

**Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**



**Instituto de Química**



**Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES**

**Luciana Lima Vieira**

**Síntese de Materiais Nanoestruturados de  
MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) com Alta Pureza de Fase e  
Morfologia**

**Dissertação apresentada no Instituto de Química  
da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção  
do título de mestre em Química (Área de concentração:  
Química Inorgânica)**

**Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

**Campinas, SP  
Setembro/2008**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP**

V673s      Vieira, Luciana Lima.  
             Síntese de materiais nanoestruturados de  $MS_2$  (M = Mo,  
             W) com alta pureza de fase e morfologia / Luciana Lima  
             Vieira. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Nanotubos inorgânicos. 2. Nanobastões. 3. Sulfeto de  
molibdênio. 4. Sulfeto de tungstênio. I. Alves, Oswaldo Luiz.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.  
III. Título.

**Título em inglês:** Synthesis of  $MS_2$  (M = Mo, W) nanostructured materials with high purity of phase and morphology

**Palavras-chaves em inglês:** Nanorods, Inorganic nanotubes, Molybdenum sulfide, Tungsten sulfide

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Inorgânica

**Banca examinadora:** Oswaldo Luiz Alves (orientador), Lisandro Pavie Cardoso (IFGW-UNICAMP), Celso Ulisses Davanzo (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 02/09/2008

Dedico esta dissertação  
aos meus familiares  
aos amigos que muito ajudaram nessa trajetória  
à conspiração do universo para que eu aqui chegasse

## Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Oswaldo Luiz Alves, pela oportunidade e orientação.

Ao Dr. Odair Pastor Ferreira pelas discussões e incomensuráveis contribuições no decorrer do trabalho.

Aos amigos de laboratório: Carol, Natália, Larissa Garça, José Mateus Pepeca Neto, Flávio Prestinho, Diego, Raphael, Rafaella, Felipe, Vítor, Arthur Tatu, Leilinha, Paulo e Ali, pelo excelente ambiente de trabalho, pelo companheirismo e discussões tanto científicas quanto de descontração.

À Carolina Martins Rodrigues e Flávio Henrique de Oliveira, pela obtenção de difratogramas de raios-X. À Carol, também pela amizade e prestatividade em todos os momentos.

À Dr<sup>a</sup>. Carla Veríssimo, pela obtenção de imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e pelas boas risadas ao microscópio.

Ao Dr. Carlos Alberto Leite, pela obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

A todos os funcionários do IQ que ajudaram durante este trabalho, em especial ao vidreiro Marcos pela construção e reparos dos lavadores de gás e aos técnicos: Rachel e Daniel, pela ajuda na obtenção dos dados apresentados nesta dissertação

Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, pela receptividade e auxílio nas medidas de espectroscopia Raman.

À FAPESP, pela bolsa concedida.

Ao Serviço de Apoio ao Estudante (SAE) da Unicamp, pelos auxílios.

Aos amigos que fiz na Unicamp, em especial ao Gilbertinho, Tati e Maurício.

Ao Lucas, Alice e Maria José por serem minha família em Campinas. Em especial ao Lucas, por ser o meu companheiro e amigo de todas as horas e por ter ouvido pacientemente eu falar de “reações e fornos” durante todo esse tempo, além do total apoio nas minhas decisões.

Ao Santiago Fernandes, o Tiago, onde tudo começou, por ser um anjo da guarda. Nunca vou conseguir retribuir o suficiente pelo “empurrão” que você me deu.

Aos parentes, tias, tios, primos e agregados que contribuíram com a torcida pelo meu sucesso. Ao Ivaneil por ser além de primo, um grande amigo.

À minha mãe Nadir, minha irmã Vanessa, e meus avós Jacob e Luiza, pelo amor incondicional.

---

## Curriculum Vitae

### **Dados Pessoais:**

**Nome:** Luciana Lima Vieira

**Email:** luvieira@iqm.unicamp.br ou grandelu@gmail.com

### **Formação acadêmica:**

- **Mestrado em Química**

**Período:** Março/2006 – Agosto/2008.

**Área:** Química Inorgânica

**Instituição:** Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP

**Título:** Síntese de Materiais Nanoestruturados de  $MS_2$  (M = Mo e W) com Alta Pureza de Fase e Morfologia

**Orientador:** Oswaldo Luiz Alves

- **Licenciatura em Química**

**Período:** Março/2002 – Julho/2008.

**Instituição:** Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP

- **Bacharelado em Química**

**Período:** Março/2002 – Dez/2005.

**Instituição:** Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP

### **Participações em congressos:**

- Vieira, L. L., Dias Neto, J. M.; Ferreira, O. P., Alves, O. L. “*Preparação de Nanobastões de Óxido de Tungstênio Utilizando  $WCl_6$  como Precursor*”, 31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia SP.

- Vieira, L. L., Ferreira, O. P., Alves, O. L. “*Preparação de Nanobastões de Óxido de Molibdênio*”, 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia SP.
- Vieira, L. L., Ferreira, O. P., Alves, O. L. “*Preparação de Nanobastões de Óxido de Tungstênio*”, 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia S
- Vieira, L. L.; Paulino, I. S., Felisberti, M. I. “*Efeito de Catalisadores Residuais na Estabilidade de Polietilenos de Alta Densidade*”, XIII Congresso Interno de Iniciação Científica, 2005, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP
- Vieira, L. L.; Paulino, I. S., Felisberti, M. I. “*Efeito de Catalisadores Residuais na Degradação Térmica e Foto-Oxidativa de Polietilenos de Alta Densidade*”, 28º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia - SP.

### **Outras atividades:**

- **Participação em escola:**

Evento: Primeira escola de Nanociência e Nanotecnologia

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Período: 31 de Julho a 04 de Agosto de 2006

- **Auxiliar Didático:**

Participação no Programa Estágio Docente (PED) na disciplina de Química Orgânica e Inorgânica Experimental (QG650) para o curso de Química, Instituto de Química - UNICAMP

Período: Agosto a Dezembro de 2007

Participação no Programa Auxiliar Didático (PAD) nas disciplinas de Química Geral para Engenharia Civil (QG102) e Biologia (QG107), Instituto de Química - UNICAMP

Período: Março a Julho de 2004

## Resumo

Esta dissertação visa à obtenção de nanoestruturas de sulfeto de molibdênio e sulfeto de tungstênio partindo dos respectivos óxidos com morfologia de nanobastões. Os óxidos precursores foram preparados via rota hidrotérmica ( $\text{MoO}_3$  e  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ) e via rota térmica ( $\text{WO}_3$ ). Os sulfetos foram preparados a partir da reação sólido-gás dos óxidos em atmosfera de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Os nanobastões de óxido de molibdênio foram preparados através do tratamento hidrotérmico do  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em solução aquosa de ácido acético a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 7 dias. Os nanobastões de  $\text{MoO}_3$  com diâmetro médio de 150 nm foram submetidos à atmosfera de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{H}_2$  5% /  $\text{N}_2$  95% a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , obtendo-se como produto nanobastões de sulfeto de molibdênio.

Nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  foram preparados pelo tratamento hidrotérmico do ácido tungstíco ( $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) na presença de sulfato de sódio (0-30 g) e possuem diâmetro de 5-15 nm. Foi observado que o sulfato de sódio possui um papel importante como direcionador de fase e morfologia do óxido de tungstênio. A sulfidização dos nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  foi realizada na presença e na ausência de atmosfera redutora. Em ambos os casos foram obtidos como produto  $\text{WS}_2$  com morfologia de nanobastões e/ou nanopartículas. Por ser uma fase parcialmente reduzida, não foi necessária a presença de gás hidrogênio para a preparação de nanoestruturas de  $\text{WS}_2$  através desta rota.

Nanobastões de  $\text{WO}_3$  triclinico foram obtidos através do tratamento térmico de óxido de tungstênio não cristalino (proveniente da reação entre  $\text{WCl}_6$  e metanol) em atmosfera de nitrogênio a  $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Os nanobastões foram sulfidizados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{H}_2\text{S}$  obtendo-se como produto nanotubos de  $\text{WS}_2$  com diâmetro entre 20 e 180 nm. Tal rota se mostrou eficiente quanto ao rendimento morfológico, e também interessante na medida que temos um número menor de etapas de síntese envolvidas na obtenção da morfologia e fase desejada.

Também foram feitos experimentos de sulfidização alternativa para óxidos de molibdênio e tungstênio sobre condições hidrotérmicas. Tais reações foram realizadas em

---

meio aquoso e utilizando agentes sulfidizantes (compostos que podem gerar  $H_2S$  ou íons  $S^{2-}$ ), tais como enxofre, tioacetamida e tiouréia. A sulfidização do óxido de molibdênio foi efetiva, formando sulfeto de molibdênio. Os sulfetos apresentam uma interessante mudança de morfologia do agregado dependendo do tipo de preparação de amostras para microscopia eletrônica, apresentando-se na forma de flores quando a preparação é feita através do tratamento da suspensão aquosa do sólido em ultrassom. A sulfidização alternativa do óxido de tungstênio, por sua vez, não foi efetiva, uma vez que não produz sulfeto de tungstênio, mas apenas a redução parcial do óxido. Porém, nanoestruturas unidimensionais de  $W_{18}O_{49}$  são formadas quando este óxido é submetido a tratamento térmico sob atmosfera inerte. Este óxido mostrou-se bastante interessante para as reações de sulfidização em  $H_2S$ , uma vez que também pode ser utilizado para a preparação de nanoestruturas cilíndricas de  $WS_2$ .

---

## Abstract

The main of this Dissertation is the preparation of nanostructured WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> from a template reaction with the respective nanorods oxides.

Molybdenum oxide nanorods with diameters around 100 nm and microscale lengths were prepared from MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O via a one step solvothermal reaction. The formation of MoO<sub>3</sub> rods proceeds in acidic media at 180 °C. The oxide was converted in quantitative yield to MoS<sub>2</sub> nanorods by H<sub>2</sub>S in a reducing atmosphere. TEM and SEM analysis reveals that the rod-like morphology of the oxide precursor is preserved during the H<sub>2</sub>S treatment.

Monoclinic W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanorods of 5–15 nm in diameter have been synthesised by a low temperature hydrothermal route using sodium sulfate as structural and morphological modifier. The important role of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt in the synthesis has been demonstrated. These nanorods were found suitable as a precursor for the synthesis of nanostructured WS<sub>2</sub> by reducing them with H<sub>2</sub>S at 800 °C for 30 min. This reaction can work out without a reducing atmosphere.

The morphological and structural features of WS<sub>2</sub> nanotubes, generated from WO<sub>3</sub> nanorods, by an *in situ* heating process, have been studied. The nanorods were prepared by a simple annealing method of a low-crystalline tungsten oxide (from a sol-gel reaction between WCl<sub>6</sub> and methanol) at 600-1000 °C.

Finally, an alternative route to molybdenum and tungsten sulfide by solution chemical reactions was also explored. The reaction was carried out from the respective oxides and sulfurization reagents such as S, CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> and CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> through hydrothermal method. MoS<sub>2</sub> nanostructures including flower-like particles have been synthesized. The hydrothermal reaction with tungsten has not produced WS<sub>2</sub> but W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanorods after thermal annealing. These oxides were converted in nanostructured WS<sub>2</sub> by solid-gas reaction in H<sub>2</sub>S atmosphere at 800°C.

# ÍNDICE

Lista de Figuras.....	xvi
Lista de Tabelas.....	xx
Abreviaturas, siglas e símbolos.....	xxi
<b>1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 ESTUDO DE MATERIAIS EM NANOESCALA .....	1
1.2 NANOTUBOS INORGÂNICOS .....	2
1.2.1 Nanotubos de $WS_2$ e $MoS_2$ .....	3
1.2.2 Nanobastões de Óxidos de Tungstênio e Molibdênio .....	8
<b>2 - OBJETIVOS .....</b>	<b>11</b>
2.1 OBJETIVO GERAL: .....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS: .....	11
<b>3 - PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>12</b>
3.1 NANOASTÕES DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO .....	12
3.1.1 Preparação dos Nanobastões de Óxido de Tungstênio via Método Hidrotérmico.....	12
3.1.2 Preparação de nanobastões de $WO_3$ a partir de $WCl_6$ .....	14
3.2 NANOASTÕES DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO .....	14
3.2.1 Preparação do Precursor Ácido Molíbdico ( $MoO_3 \cdot 2H_2O$ ) .....	14
3.2.2 Preparação dos Nanobastões de $MoO_3$ .....	15
3.3 NANOESTRUTURAS DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO E SULFETO DE TUNGSTÊNIO.....	15
3.3.1 Sulfidizações de Nanobastões de $MO_x$ ( $M = Mo, W$ ) em atmosfera de $H_2S$ .....	15
3.3.2 Sulfidizações Alternativas de Óxidos de Molibdênio e Tungstênio .....	18
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	19
3.4.1 Difractometria de Raios X.....	19
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	19
3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) .....	19

---

3.4.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura com feixe de íons acoplado (FIB)</i> .....	20
3.4.5	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	20
3.4.6	<i>Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	20
3.4.7	<i>Análises térmicas: análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)</i> .....	20
<b>4</b>	<b>- RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>21</b>
4.1	PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E SULFIDIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO.....	21
4.1.1	<i>Nanobastões de <math>W_{18}O_{49}</math> via método hidrotérmico</i> .....	21
4.1.2	<i>Sulfidização do óxido de tungstênio preparado por rota hidrotérmica</i> .....	38
4.1.3	<i>Nanobastões de <math>WO_3</math> via <math>WCl_6</math></i> .....	44
4.1.4	<i>Sulfidização do óxido de tungstênio preparado por rota térmica</i> .....	52
4.2	NANOBASTÕES DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO.....	58
4.2.1	<i>Nanobastões de Óxido de Molibdênio</i> .....	58
4.2.2	<i>Sulfidizações de Nanobastões de <math>MoO_3</math> em atmosfera de <math>H_2S</math></i> .....	70
4.3	SULFIDIZAÇÕES ALTERNATIVAS SOB TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.....	75
4.3.1	<i>Sulfidização do Óxido de Molibdênio</i> .....	75
4.3.2	<i>Sulfidização do Óxido de Tungstênio</i> .....	80
<b>5</b>	<b>- CONCLUSÕES</b> .....	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>- TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>- BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>90</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE LIGAÇÕES ERRÁTICAS (BOLINHAS VERMELHAS CIRCULADAS EM BRANCO) EM UMA CAMADA DE GRAFITE (GRAFENO) DE TAMANHO NANOMÉTRICO. (B) REPRESENTAÇÃO DA ELIMINAÇÃO DE LIGAÇÕES ERRÁTICAS ATRAVÉS DO FECHAMENTO DA ESTRUTURA.	3
FIGURA 1.2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA LAMELAR DO GRAFITE E DO $WS_2$	4
FIGURA 1.3: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO GERAL PARA A FORMAÇÃO DE NANOTUBOS E FULERENOS INORGÂNICOS VIA REAÇÃO GÁS-SÓLIDO.	6
FIGURA 3.1: FOTO DO SISTEMA MONTADO PARA A PRECIPITAÇÃO DO ÁCIDO TÚNGSTICO ( $H_2WO_4$ ).	13
FIGURA 3.2: FOTO DAS AUTOCLAVES COM RECIPIENTE DE TEFLON UTILIZADAS NOS EXPERIMENTOS COM CAPACIDADE PARA A) 90 E B) 45 mL	13
FIGURA 3.3: FOTO DO SISTEMA MONTADO PARA REAÇÃO GÁS-SÓLIDO: (1) MEDIDORES DE FLUXO E MISTURADOR DE GÁS; (2 E 3) CONEXÕES EM AÇO-TEFLON-QUARTZO PARA ENTRADA E SAÍDA DOS GASES DO FORNO, RESPECTIVAMENTE; (4) LAVADORES DE GÁS E (5) SAÍDA DOS GÁSES.	16
FIGURA 3.4: DETALHE DOS LAVADORES DE GÁS PARA ABSORÇÃO DO $H_2S$ EXCEDENTE CONTENDO SOLUÇÕES DE (1) $Zn(NO_3)_2$ , (2) $NaOH$ E (3) $Zn(NO_3)_2$	16
FIGURA 4.1: DRX DOS ÓXIDOS PREPARADOS EM AUTOCLAVE DE A) 45 E B) 90 mL	22
FIGURA 4.2: IMAGENS SEM DOS $W_{18}O_{49}$ PREPARADOS EM AUTOCLAVE DE: A) 45 mL E B) 90 mL	23
FIGURA 4.3: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM: A) 0, B) 5, C) 10, D) 20 E E) 30 G DE $Na_2SO_4$ .	24
FIGURA 4.4: DRX DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM: A) 0, B) 5, C) 10, D) 20 E E) 30 G DE $Na_2SO_4$ .	25
FIGURA 4.5: ESTRUTURA CRISTALINA DAS FASES: A) $W_{18}O_{49}$ MONOCLÍNICO, B) $WO_3$ HEXAGONAL E C) $WO_3$ MONOCLÍNICO. AS ESFERAS ROXAS E VERMELHAS CORRESPONDEM AOS ÁTOMOS DE W E O, RESPECTIVAMENTE. AS ESFERAS BRANCAS DA ESTRUTURA B CORRESPONDEM AOS ÁTOMOS DE Na.	25
FIGURA 4.6: IMAGENS TEM DOS NANOBASTÕES DE $W_{18}O_{49}$ PREPARADOS A $180^\circ C$ POR 16 HORAS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE $Na_2SO_4$ : A) 10 G, B) 0 G E C) 30 G. D) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DA REGIÃO MOSTRADA NA IMAGEM A.	26
FIGURA 4.7: ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM: A) 0, B) 5, C) 10, D) 20 E E) 30 G DE $Na_2SO_4$ .	28
FIGURA 4.8: ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM: A) 0, B) 5, C) 10, D) 20 E E) 30 G DE $Na_2SO_4$ . AS BANDAS MARCADAS EM * CORRESPONDEM ÀS VIBRAÇÕES DO SULFATO DE SÓDIO RESIDUAL.	29

---

FIGURA 4.9: A) CURVAS TG E B) CURVAS DTA DOS ÓXIDOS: A) $WO_3$ PREPARADO SEM SULFATO E B) $W_{18}O_{49}$ PREPARADO COM 20 G DE $Na_2SO_4$ .....	30
FIGURA 4.10: IMAGENS SEM DOS NANOBASTÕES DE $W_{18}O_{49}$ APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A $1000^\circ C$ .....	31
FIGURA 4.11: DRX DOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO PREPARADO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO: A) 0, B) 4, C) 8, D) 16 E E) 7 DIAS. ....	32
FIGURA 4.12: IMAGENS SEM DOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO PREPARADOS COM 20G DE $Na_2SO_4$ COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO: A) SEM TRATAMENTO HIDROTÉRMICO, B) 4 H E C) 8 H. ....	33
FIGURA 4.13: IMAGENS SEM DOS NANOBASTÕES DE $W_{18}O_{49}$ PREPARADOS COM 20G DE $Na_2SO_4$ COM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO: A) 16 H, B) 32 H, C) 64 H E D) 7 DIAS ....	34
FIGURA 4.14: DRX DAS AMOSTRAS PREPARADAS EM MEIOS: A) HCL (PH 1), B) HCL COM LAVAGEM DO $WO_3 \cdot nH_2O$ (PH 3) E C) UTILIZANDO $H_2SO_4$ (PH 2).....	35
FIGURA 4.15: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS PREPARADAS EM MEIOS: A) HCL (PH 1), B) HCL COM LAVAGEM DO $WO_3 \cdot nH_2O$ (PH 3) E C) UTILIZANDO $H_2SO_4$ (PH 2) ....	36
FIGURA 4.16: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS PREPARADAS UTILIZANDO 20 G DOS SAIS: A) $Li_2SO_4$ B) $Na_2SO_4$ C) $K_2SO_4$ .....	37
FIGURA 4.17: ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS PREPARADAS UTILIZANDO 20 G DOS SAIS: A) $Li_2SO_4$ B) $Na_2SO_4$ C) $K_2SO_4$ .....	38
FIGURA 4.18: IMAGENS FE-SEM DOS PRODUTOS DE SULFIDIZAÇÃO DOS NANOBASTÕES PREPARADOS COM: A) 10, B) 20 E C) 30 G DE $Na_2SO_4$ .....	39
FIGURA 4.19:IMAGENS TEM DOS PRODUTOS DE SULFIDIZAÇÃO DOS NANOBASTÕES PREPARADOS COM A) 10 E B) 20 DE $Na_2SO_4$ . ....	40
FIGURA 4.20: A) DRX E B) ESPECTROS RAMAN DOS PRODUTOS DE SULFIDIZAÇÃO DOS NANOBASTÕES PREPARADOS COM A) 10, B) 20 E C) 30 G DE $Na_2SO_4$ .....	41
FIGURA 4.21: A) DRX E B) RAMAN DOS SULFETOS PREPARADOS: A) NA PRESENÇA E B) NA AUSÊNCIA DE GÁS HIDROGÊNIO. ....	42
FIGURA 4.22: IMAGENS FE-SEM DOS SULFETOS PREPARADOS: A) NA PRESENÇA E B) NA AUSÊNCIA DE GÁS HIDROGÊNIO. ....	42
FIGURA 4.23: IMAGENS SEM: A) DO PRODUTO DA REAÇÃO ENTRE $WCl_6$ E METANOL; E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A $1000^\circ C$ EM: B) NITROGÊNIO E C) AR SINTÉTICO.....	44
FIGURA 4.24: A) DRX DA AMOSTRA RECÉM PREPARADA E B-F) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A: B) 200, C) 400, D) 600, E) 800 E F) $1000^\circ C$ DURANTE 1 HORA. ....	45

---

FIGURA 4.25: A) ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA RECÉM-PREPARADA E B-F) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A: B) 200, C) 400, D) 600, E) 800 E F) 1000°C DURANTE 1 HORA.....	46
FIGURA 4.26: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A: A) 200, B) 400, C) 600, D) 800 E E) 1000 °C DURANTE 1 HORA.....	47
FIGURA 4.27: IMAGENS FE-SEM DOS ÓXIDOS TRATADOS TERMICAMENTE A: A) 200 E B) 400 °C DURANTE 1 HORA.....	47
FIGURA 4.28: IMAGENS FE-SEM DE DIFERENTES REGIÕES DOS ÓXIDOS TRATADOS TERMICAMENTE A 600 °C DURANTE 1 HORA EM A) MENOR E B) MAIOR MAGNIFICAÇÃO.....	48
FIGURA 4.29: IMAGENS FE-SEM DOS ÓXIDOS TRATADOS TERMICAMENTE A 800 °C DURANTE 1 HORA EM A) MENOR, B) MAIOR MAGNIFICAÇÃO E C) UM NANOBASTÃO ISOLADO DE 5MM DE COMPRIMENTO. D) ÓXIDO AQUECIDO A 1000 °C.....	49
FIGURA 4.30: IMAGENS TEM DOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A: A) 600, B) E C) 800, D) E E) 1000 °C DURANTE 1 HORA.....	50
FIGURA 4.31: DRX DOS SULFETOS DE TUNGSTÊNIO PREPARADOS A PARTIR DE NANOBASTÕES DE WO <sub>3</sub> A: A) 600 E B) 800 °C. O PICO MARCADO (*) CORRESPONDE À FASE WO <sub>3</sub> .....	53
FIGURA 4.32: ESPECTROS RAMAN DOS SULFETOS DE TUNGSTÊNIO PREPARADOS A PARTIR DE NANOBASTÕES DE WO <sub>3</sub> A: A) 600 E B) 800 °C. A BANDA MARCADA (*) CORRESPONDE À FASE WO <sub>3</sub> .....	54
FIGURA 4.33: IMAGENS FE-SEM DOS SULFETOS DE TUNGSTÊNIO PREPARADOS A PARTIR DE NANOBASTÕES DE WO <sub>3</sub> A: A) 600 °C, B) E A 800 °C. EM MENOR E C) EM MAIOR MAGNIFICAÇÃO.....	55
FIGURA 4.34: IMAGENS TEM DO SULFETO DE TUNGSTÊNIO PREPARADO A 800 °C EM A) MENOR E B) MAIOR MAGNIFICAÇÃO.....	56
FIGURA 4.35: A) DRX E B) REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO PRECURSOR MoO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O.....	59
FIGURA 4.36: A) ESPECTRO NO INFRAVERMELHO E B) ESPECTRO RAMAN DO PRECURSOR MoO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O.....	59
FIGURA 4.37: TG/DTA DO MoO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O.....	61
FIGURA 4.38: IMAGENS SEM DO PRECURSOR MoO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O.....	61
FIGURA 4.39: IMAGENS SEM DOS NANOBASTÕES PREPARADOS EM AUTOCLAVE DE 45 mL EM A) BAIXA E B) ALTA MAGNIFICAÇÃO.....	62
FIGURA 4.40: IMAGENS SEM DOS NANOBASTÕES PREPARADOS EM AUTOCLAVE DE 90 mL EM A) BAIXA E B) ALTA MAGNIFICAÇÃO.....	63
FIGURA 4.41: IMAGENS TEM DOS NANOBASTÕES PREPARADOS EM AUTOCLAVE DE 45 mL.....	63
FIGURA 4.42: IMAGEM FE-SEM DOS NANOBASTÕES DE MoO <sub>3</sub> PREPARADOS EM AUTOCLAVE DE 45 mL.....	64

---

FIGURA 4.43: A) DRX DOS PRODUTOS PREPARADOS EM AUTOCLAVE DE: A) 45 mL E B) 90 mL E B) REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO $\text{MoO}_3$ ORTORRÔMBICO VISTO A PARTIR DO EIXO C. AS ESFERAS ROSAS REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE MOLIBDÊNIO E AS VERMELHAS OS DE OXIGÊNIO .....	65
FIGURA 4.44: ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DOS NANOBASTÕES DE $\text{MoO}_3$ PREPARADOS EM AUTOCLAVE DE: A) 90 mL E B) 45 mL.....	66
FIGURA 4.45: ESPECTRO RAMAN DOS NANOBASTÕES DE $\text{MoO}_3$ PREPARADOS EM AUTOCLAVE DE: A) 45 mL E B) 90 mL.....	66
FIGURA 4.46: TG (–) / DTA (–) DOS NANOBASTÕES OBTIDOS EM AUTOCLAVE DE A) 45 mL E B) 90 mL .....	68
FIGURA 4.47: DRX DO $\text{MoS}_2$ PREPARADO A PARTIR DE NANOBASTÕES DE $\text{MoO}_3$ .....	71
FIGURA 4.48: ESPECTRO RAMAN DO $\text{MoS}_2$ PREPARADO A PARTIR DE NANOBASTÕES DE $\text{MoO}_3$ .....	72
FIGURA 4.49: A) IMAGENS SEM E B) FE-SEM DOS SULFETOS PREPARADOS A PARTIR DE NANOBASTÕES DE $\text{MoO}_3$ A 800 °C. ....	73
FIGURA 4.50: IMAGENS TEM EM A) MENOR E B) MAIOR MAGNIFICAÇÃO DOS NANOBASTÕES DE $\text{MoS}_2$ PREPARADOS A PARTIR DE NANOBASTÕES DE $\text{MoO}_3$ A 800 °C. C) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DOS NANOBASTÕES.....	73
FIGURA 4.51: A) DRX DOS PRODUTOS DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICOS OBTIDOS COM DIFERENTES AGENTES SULFIDIZANTES: A) $\text{Mo1}$ , B) $\text{Mo2}$ , C) $\text{Mo3}$ , D) $\text{Mo4}$ E E) $\text{Mo5}$ E B) PRODUTOS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1000 °C. (* = PICOS CORRESPONDENTES AO $\text{MoO}_2$ ).....	76
FIGURA 4.52: IMAGENS SEM DOS PRODUTOS DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO OBTIDOS COM DIFERENTES AGENTES SULFIDIZANTES, UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS: A) UTILIZANDO PÓ SOB FITA DE CARBONO. B) UTILIZANDO UMA SUSPENSÃO DO PÓ EM ÁLCOOL ISOPROPÍLICO. C) AMOSTRAS APÓS AQUECIMENTO A 1000 °C.....	77
FIGURA 4.53: IMAGENS SEM: DO ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO NA FORMA DE NANOBASTÕES, B) APÓS TRATAMENTO HIDROTÉRMICO UTILIZANDO TIOURÉIA C) E ENXOFRE. ....	79
FIGURA 4.54: DRX DO PRODUTO DA REAÇÃO HIDROTÉRMICA: A) ANTES E B) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1000 °C. ....	80
FIGURA 4.55: IMAGENS SEM DO PRODUTO DA REAÇÃO HIDROTÉRMICA: A) ANTES E B) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1000 °C. C) IMAGEM FE-SEM DO ÓXIDO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. ....	81
FIGURA 4.56: IMAGENS TEM DO PRODUTO DA REAÇÃO HIDROTÉRMICA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1000°C: A) EM MENOR E B) EM MAIOR MAGNIFICAÇÃO. ....	82
FIGURA 4.57: ESPECTROS RAMAN DOS ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO A) ANTES E B) DEPOIS DO TRATAMENTO TÉRMICO A 1000 °C.....	82

---

FIGURA 4.58: ESPECTRO RAMAN DO PRODUTO DE SULFIDIZAÇÃO DOS NANOBASTÕES DE $W_{18}O_{49}$ .....	83
FIGURA 4.59: IMAGEM SEM DO PRODUTO DE SULFIDIZAÇÃO DOS NANOBASTÕES DE $W_{18}O_{49}$ EM A) MENOR E B) MAIOR MAGNIFICAÇÃO. ....	84

---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS SULFIDIZAÇÕES DOS ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO E TUNGSTÊNIO EM ATMOSFERA DE H <sub>2</sub> S.....	18
TABELA 4.1: ATRIBUIÇÃO-TENTATIVA PARA AS BANDAS DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN DO PRECURSOR MOO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O. <sup>166</sup> .....	60
TABELA 4.2: ATRIBUIÇÃO-TENTATIVA DAS BANDAS DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN DOS NANOBASTÕES DE MOO <sub>3</sub> <sup>(166,169,)</sup> .....	67
TABELA 4.3: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS SULFIDIZAÇÕES ALTERNATIVAS DE ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO E TUNGSTÊNIO.....	75

---

## ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\lambda$  = comprimento de onda

$2\theta$  = dobro do ângulo definido por raios X difratados por planos cristalinos

$^{\circ}\text{C}$  = graus Celsius

$\text{cm}^{-1}$  = número de onda

DRX = difratograma de raios X

DTA = análise termodiferencial

eV = elétron volt

FE-SEM = microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

FIB = Focused Ion Beam (Microscópio Eletrônico com Feixe de Íons Acoplado)

FTIR = infravermelho com transformada de Fourier

ICSD = Inorganic Crystal Structure Database

JCPDS = sigla de Joint Committee on Powder Diffraction Standards

JCPDF = sigla de Joint Committee on Powder Diffraction File

$K_{\alpha}$  = linha de emissão de radiação monocromática na região de raios X

L = litro ( $10^{-3} \text{ m}^3$ )

m = metro

$\mu\text{m}$  = micrometro ( $10^{-6}$  metro)

nm = nanômetro ( $10^{-9}$  metro)

NT = nanotubo

NB = nanobastão/nanoplaca

PA = para análise

TGA = análise termogravimétrica

u.a. = unidades arbitrárias

% = porcentagem

SEM = microscopia eletrônica de varredura

TEM = microscopia eletrônica de transmissão

# 1 - Introdução

## 1.1 Estudo de materiais em nanoescala

Na Química de Materiais tradicional, pouco se pensava na importância das dimensões físicas de um sistema, salvo quando o tamanho das partículas afetava a reatividade de um composto ou, quando em sistemas bidimensionais, havia o interesse de intercalar ou, o interesse de propiciar a interação de moléculas na região interlamelar. Este tipo de preocupação foi pouco a pouco mudando, à medida que se percebeu a importância do tamanho, da topologia, dos defeitos, da morfologia e da textura dos materiais como condicionantes de suas propriedades químicas e físicas.

A Química do Estado Sólido também tem se preocupado com as implicações de tamanho e forma das partículas nas propriedades dos sólidos. No limite, o entendimento destas inter-relações tornaria possível a preparação racional de nanopartículas de maneira que se poderia prever e projetar suas propriedades e, desta forma, promover uma melhora em sua performance quando aplicadas nas mais diferentes áreas.

Deste modo, materiais em nanoescala com morfologias tais como nanofios, nanobastões, nanofibras, nanotubos, têm despertado grande interesse devido à sua importância em pesquisas de base científica e aplicações de grande potencial tecnológico. Acredita-se que materiais com estas características possam vir a ter um papel importante como componentes interconectores e funcionais na fabricação de aparelhos eletrônicos e optoeletrônicos em nanoescala<sup>1</sup>.

A importância de se obter materiais em nanoescala não é simplesmente a sua miniaturização, mas sim, a possibilidade de se obter propriedades intermediárias entre átomos e o sólido estendido<sup>2,3</sup>.

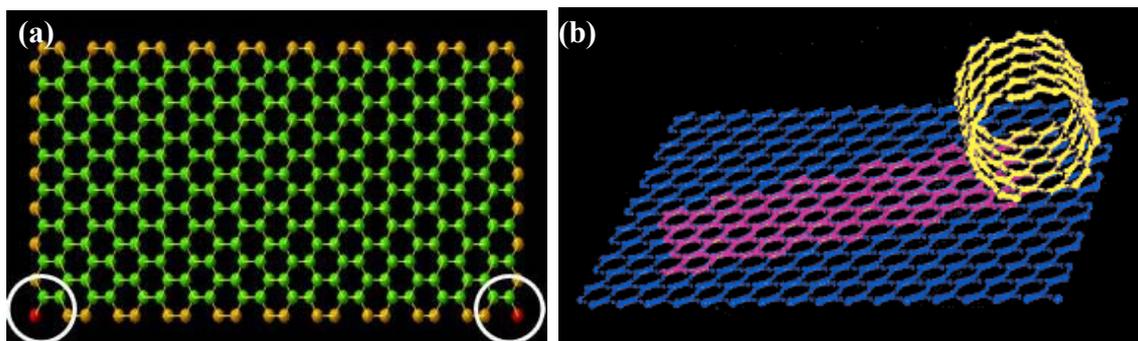
É importante lembrar que o estudo de partículas em escala nanométrica dispersas em líquidos, data de dois séculos atrás. Podemos citar, por exemplo, os trabalhos desenvolvidos por Faraday, nos anos próximos a 1850, quando obteve soluções coloidais de nanopartículas metálicas com diversas colorações devido a diferentes tamanhos das partículas. Algumas suspensões preparadas por ele ainda podem ser vistas no Museu de Londres permanecendo estáveis por quase 150 anos<sup>1</sup>.

É impossível negar a relevância das nanopartículas, associada à tecnologia e ciência em nanoescala, e, sobretudo, seus impactos marcantes no desenvolvimento não só da Química, como também, da Física e Ciência dos Materiais.

## 1.2 Nanotubos inorgânicos

A determinação da estrutura do  $C_{60}$  por Smalley e col.<sup>4</sup> em 1985, e dos nanotubos de carbono por Iijima<sup>5</sup>, em 1991, levou ao renascimento da pesquisa em química e física de *nanoclusters* de carbono, principalmente, devido ao grande espectro de potenciais aplicações.

Do ponto de vista estrutural, o grafite (estrutura bidimensional, 2D) seria o precursor dos nanotubos de carbono (estrutura unidimensional, 1D). A força dirigente para a formação de nanoestruturas fechadas de carbono seria a instabilidade de uma camada de grafite (grafeno) gerada pela alta energia das ligações erráticas (*dangling bonds*) em átomos periféricos (Figura 1.1a, ligações erráticas representadas por bolinhas vermelhas circuladas em branco), quando este possui tamanho de poucos nanômetros. Na ausência de átomos que poderiam completar a ligação como, por exemplo, oxigênio, nitrogênio ou hidrogênio, a eliminação das ligações erráticas, para a minimização da energia, seria alcançada pelo fechamento da estrutura, iniciando, assim, a formação de um cilindro (Figura 1.1b).



**Figura 1.1:** (a) Representação esquemática de ligações erráticas (bolinhas vermelhas circuladas em branco) em uma camada de grafite (grafeno) de tamanho nanométrico. (b) Representação da eliminação de ligações erráticas através do fechamento da estrutura.

Em um primeiro momento, acreditou-se que tais compostos nanoestruturados fossem estruturas limitadas aos sistemas constituídos de carbono, porém, diversos compostos inorgânicos lamelares possuem estruturas comparáveis à estrutura do grafite, sendo os dicalcogenetos metálicos  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Hf}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) exemplos importantes de precursores na preparação de nanotubos inorgânicos. Em tais compostos, os átomos estão covalentemente ligados formando camadas bidimensionais estabilizadas por interações de Van der Waals.<sup>6</sup>

Além dos sulfetos de metais de transição, outros tipos de nanotubos inorgânicos têm sido preparados empregando diferentes metodologias, tais como: óxidos de metais de transição ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), haletos de metais de transição ( $\text{NiCl}_2$ ), metais ( $\text{Au}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fé}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Bi}$ ) e compostos à base de boro e silício ( $\text{BN}$ ,  $\text{BCN}$ ,  $\text{Si}$ ).<sup>7</sup>

Ao longo desta Dissertação serão comentados com mais detalhes os nanotubos e nanobastões de óxidos e sulfetos de molibdênio e tungstênio, do ponto de vista da preparação, da caracterização e do entendimento dos seus mecanismos de formação, dado serem estes os materiais de interesse nesta Dissertação.

### 1.2.1 Nanotubos de $\text{WS}_2$ e $\text{MoS}_2$

Os dicalcogenetos metálicos são semicondutores de estrutura lamelar, nos quais lamelas formadas por dois planos de átomos de enxofre são alternadas com um plano de átomos do metal (sanduíche), na qual o metal encontra-se numa coordenação trigonal

prismática. Por analogia à estrutura do grafite (Figura 1.2), observou-se que poliedros fechados também poderiam ser estáveis para estes compostos.

Tenne e col.<sup>8,9,10</sup> foram os primeiros pesquisadores a demonstrar que dicalcogenetos de W e Mo eram capazes de formar nanotubos e fulerenos inorgânicos. Cada lamela, ou mais precisamente, cada camada cristalográfica é fechada em uma *quasi* esfera ou em um tubo. As fracas forças de van der Waals entre as lamelas e as fortes ligações covalentes intralamelares são condições necessárias para a formação destas nanopartículas.

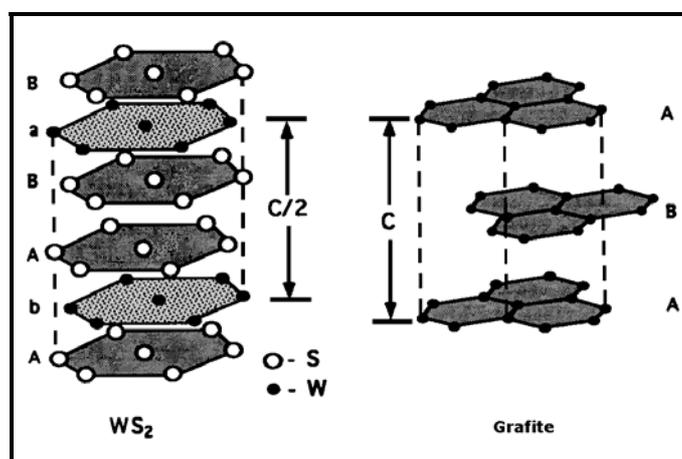


Figura 1.2: Representação esquemática da estrutura lamelar do grafite e do  $WS_2$

Em analogia à morfologia dos compostos de carbono, os sulfetos de metais de transição com estruturas fechadas são chamados de *fulerenos inorgânicos*. Há três tipos principais de nanopartículas relacionadas aos fulerenos de carbono: fulerenos ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , etc.), nanotubos e nanopartícula tipo cebola (*onion-like*)<sup>11</sup>.

Acredita-se que a formação de poliedros fechados é uma propriedade genérica de compostos com estrutura lamelar anisotrópica (2D). Na formação do *nanocluster* de um composto bidimensional, as bordas prismáticas possuiriam átomos com ligações erráticas (*dangling bonds*), sendo que estas teriam energia suficiente para desestabilizar a estrutura planar. Um modo de aniquilar tais ligações seria através de reações com o ambiente, por exemplo, com moléculas de água ou oxigênio. Contudo, na ausência destas espécies químicas a aniquilação das ligações erráticas pode ser conseguida pela formação de *nanoclusters* fechados<sup>12</sup>.

Neste contexto, surge a preocupação em controlar o tamanho, morfologia e topologia das partículas e, de como tais características poderão afetar as propriedades dos materiais, até então, considerados "conhecidos". Há desta maneira, uma grande oportunidade para estudar a fascinante relação estrutura-propriedade, entendendo por estrutura não somente o edifício cristalino, cela unitária, mas tudo o que está relacionado à morfologia, topologia e defeitos.

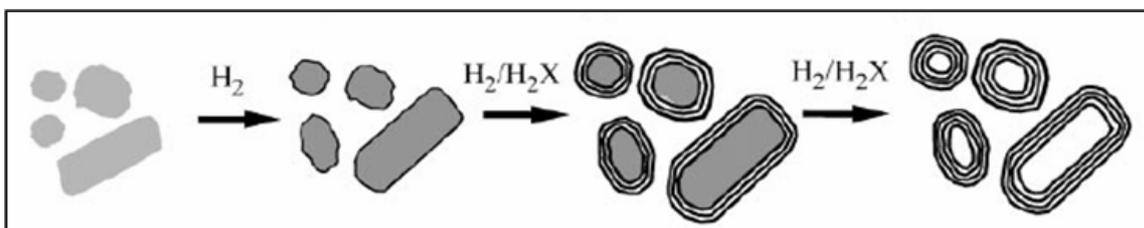
### 1.2.1.1 Métodos de síntese de nanotubos de WS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>

Fulerenos de carbono são obtidos por várias técnicas, incluindo ablação por laser, descarga por arco elétrico ou aquecimento resistivo de um alvo de carbono. A síntese de tais estruturas implica que planos atômicos muito pequenos de carbono sejam obtidos e a instabilidade gerada pelas ligações erráticas periféricas (*dangling bonds*) levam ao fechamento da estrutura. Em analogia, nanopartículas de MoS<sub>2</sub> com estrutura "tipo cebola" e nanotubos foram obtidas através da irradiação com feixe de elétrons<sup>13-14</sup> e aquecimento (*via corrente elétrica*)<sup>15</sup> de MoS<sub>2</sub> *bulk*. Ablação por laser<sup>16-17</sup> e descarga por arco elétrico<sup>18</sup> também foram utilizadas para obter fulerenos inorgânicos de MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub>. Tais métodos são descritos como métodos físicos de obtenção de fulerenos inorgânicos, uma vez que não exploram reações químicas.

Nanotubos inorgânicos também podem ser obtidos por métodos químicos. Tais métodos exploram reações químicas para o crescimento das nanopartículas. As primeiras sínteses de WS<sub>2</sub><sup>8</sup> e MoS<sub>2</sub><sup>9</sup> foram baseadas na reação de H<sub>2</sub>S com os respectivos óxidos metálicos, em atmosfera redutora, numa temperatura entre 800 e 900 °C. Tal método é o mais explorado para a obtenção de nanotubos inorgânicos de sulfetos de metais de transição.

Para a síntese de nanotubos e/ou partículas com estrutura tipo cebola (*onion-like*) de MoS<sub>2</sub>, foram utilizadas reações na fase gasosa, uma vez que óxido de molibdênio acima de 700 °C, em condições redutoras, pode sublimar<sup>9,19</sup>. Num procedimento típico, o MoO<sub>3</sub> foi aquecido em uma atmosfera de N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, na qual o MoO<sub>3</sub> foi reduzido para um sub-óxido (MoO<sub>3-x</sub>). Em seguida, este foi submetido a uma reação com o H<sub>2</sub>S. O mecanismo<sup>19-20</sup> e cinética<sup>21</sup> de formação destas nanopartículas também tem sido discutido.

Para a síntese de nanotubos e/ou nanopartículas com estrutura tipo cebola de  $WS_2$ , foram empregadas reações sólido-gás<sup>8,19</sup>, uma vez que  $WO_3$  não é volátil sob as condições de síntese. O pó de  $WO_3$  comercial foi aquecido em atmosfera redutora ( $N_2 + H_2$ ) e, posteriormente, submetido a uma reação com  $H_2S$ . Porém, os nanotubos obtidos não apresentaram uniformidade de tamanho e diâmetro. Partículas tipo *onions* também foram observadas juntamente com os nanotubos. Tais morfologias foram obtidas porque o óxido precursor exerce um efeito *template* sobre as partículas de  $WS_2$ . Para contornar tal situação, Tenne e col.<sup>22</sup> usaram um óxido de tungstênio precursor que já possuía a morfologia de um nanobastão (*needlelike*), no lugar de  $WO_3$  *quasi*-esférico. Para obter óxidos precursores com tal morfologia, tungstênio metálico foi evaporado de um filamento a 1600 °C e colocado em contato com vapor água. As partículas assim obtidas foram deixadas em atmosfera redutora contendo  $H_2S$ , levando à formação de nanotubos de  $WS_2$ . Nanotubos são formados nesse processo devido a um mecanismo de reação no qual a substituição do O, do óxido, pelo S, do  $H_2S$ , é realizado de fora para dentro na nanopartícula precursora, há também, uma redução de tamanho da cela unitária do  $WO_3$  para  $WS_2$ , formando um vazio no centro da partícula (Figura 2).



**Figura 1.3:** Representação esquemática do mecanismo geral para a formação de nanotubos e fulerenos inorgânicos via reação gás-sólido.<sup>23</sup>

Os nanotubos e *onions* de sulfeto de tungstênio e molibdênio, obtidos através de óxidos precursores, podem apresentar-se preenchidos com os respectivos óxidos ou metais<sup>23,24</sup>. A transformação de  $MO_3$  ( $M = Mo, W$ ) para  $MS_2$ , ocorre devido à redução do centro do óxido e pela substituição do O por S na superfície das partículas precursoras. A primeira camada de sulfeto forma-se rapidamente e impede a fusão das nanopartículas, o que levaria aos sulfetos *bulk* (sólido estendido). O  $H_2S$  difunde-se de fora para dentro da nanopartícula através das camadas mais externas via defeitos. Logo, a substituição incompleta do O por

S, ou um tempo elevado de contato com o agente redutor, leva ao encapsulamento do óxido metálico ou do metal, respectivamente.<sup>23,25</sup>

Kroto e col.<sup>26-27</sup> obtiveram nanotubos de WS<sub>2</sub> fazendo uma reação *in situ* entre um óxido precursor com morfologia tipo agulha (obtido pela reação de vapor de tungstênio com uma lâmina SiO<sub>2</sub><sup>28</sup>) e H<sub>2</sub>S, sem o emprego de atmosfera redutora.

Nanotubos de MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) também têm sido preparados pelos métodos de transporte químico de vapor<sup>29-30</sup>, de ativação,<sup>14</sup> via *template*<sup>31,32,33</sup>, decomposição térmica de precursor *single source*<sup>34,35</sup>, além de outros métodos, por exemplo, via rota hidrotérmica para a síntese de nanotubos de MoS<sub>2</sub><sup>36</sup> e WS<sub>2</sub><sup>37,38,39</sup> e solvotérmica para obtenção de MoS<sub>2</sub><sup>40-41</sup>. Os métodos hidro(solvo)térmicos são interessantes na preparação de nanotubos pois permitem a obtenção destas nanopartículas à baixas temperaturas.

Recentemente, as propriedades e aplicações dos nanotubos inorgânicos de WS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> têm sido bastante estudadas. Um dos grandes potenciais aplicações para os nanotubos de sulfetos metálicos é como lubrificantes sólidos, uma vez que os calcogenetos de Mo e W são amplamente utilizados como lubrificantes.<sup>42</sup> Tem sido observado que nanopartículas de WS<sub>2</sub> apresentam melhores propriedades tribológicas e atuam como melhores lubrificantes se comparados ao sólido estendido em todos os aspectos: fricção, desgaste e tempo de vida.<sup>43,44,45</sup> As propriedades tribológicas de WS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> (sólido estendido) podem ser atribuídas às forças fracas de Van der Waals entre as lamelas, nos quais permitem um fácil deslizamento de uma camada sobre a outra. O mecanismo que permite que nanotubos e fulerenos inorgânicos de MS<sub>2</sub> (M = Mo e W) apresentem melhor desempenho, vem do fato que as propriedades tribológicas surgem devido ao deslizamento de um cilindro sobre outro. Nanotubos também foram utilizados como “ponteira” (*tips*) para microscópios de varredura por sonda (AFM)<sup>46</sup>, para a estocagem eletroquímica de hidrogênio<sup>47</sup> e baterias de lítio.<sup>48</sup>

Nesta Dissertação, foi explorada a preparação de nanoestruturas unidimensionais (nanotubos ou nanobastões) de MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) através da reação gás-sólido em atmosfera de H<sub>2</sub>S com seus respectivos óxidos MO<sub>x</sub> (M = Mo, W). A primeira etapa do trabalho focaliza a preparação de óxidos precursores com morfologia de nanobastões para, posteriormente, serem utilizados na preparação de nanotubos ou nanobastões de WS<sub>2</sub> e

MoS<sub>2</sub>. Como os óxidos precursores podem influenciar o rendimento morfológico (fulerenos ou nanotubos) do sulfeto final, devido ao efeito *template* do óxido precursor, o que foi observado por Tenne e col.<sup>22</sup>, pretendemos obter alta pureza de morfologia no sulfeto final, resultante da pureza morfológica do óxido precursor. A reação gás-sólido foi escolhida para manter a morfologia do óxido no sulfeto. A contribuição do nosso Trabalho está na obtenção dos óxidos precursores via método hidrotérmico/solvotérmico e elevado rendimento morfológico na preparação dos nanoestruturas de sulfetos, visto que o precursor já possui morfologia unidimensional.

Em adição, também exploramos a preparação de sulfetos de molibdênio e tungstênio por rota hidrotérmica, para avaliar a morfologia dos sulfetos preparados por este método, assim como avaliar a obtenção de nanoestruturas de sulfetos com morfologias não-usuais.

## 1.2.2 Nanobastões de Óxidos de Tungstênio e Molibdênio

Nanotubos inorgânicos são materiais promissores devido às suas propriedades únicas, porém, em muitos casos como em óxidos de metais de transição, a formação de tubo pode competir com a formação de nanobastões (*nanorods*). Nanobastões são um pouco menos versáteis que os nanotubos por possuírem volume interno totalmente preenchido, porém eles possuem outras vantagens, tais como a elevada estabilidade térmica.<sup>49</sup> São denominados nanobastões todas as nanoestruturas inorgânicas anisotrópicas que possuem o interior preenchido, ao contrário de tubos que possuem uma cavidade interna.

Nanobastões de óxidos de tungstênio (WO<sub>3-x</sub>, x ≥ 0) têm sido amplamente estudados devido às suas diversas aplicações, tais como em janelas eletrocromáticas, dispositivos eletrônicos, emissão de campo e em fotocatalise.<sup>50,51,52,53</sup> Em particular, a fabricação de nanoestruturas unidimensionais (1D) de W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> (ou WO<sub>2.72</sub>) monoclinico é de grande interesse devido à sua estrutura e defeitos não usuais, além de suas propriedades promissoras quando apresenta tamanho nanométrico.<sup>28,54,55,56,57,58,59</sup> O W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> é considerado um dos intermediários na preparação de nanotubos de WS<sub>2</sub>, quando tais nanopartículas são preparadas através de reação gás-sólido em atmosfera redutora.<sup>22,60</sup>

A maior parte dos métodos de síntese de nanoestruturas 1D de W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> são limitados a métodos empregando altas temperaturas, tais como processos em fase gasosa ou gás-

sólido.<sup>28,53-57</sup> Nesse Projeto, nosso interesse limita-se ao uso de métodos de baixas temperaturas, tais como métodos hidrotérmicos e solvotérmicos. Esses por sua vez têm sido descritos na literatura Internacional como “*wet chemical reactions*” ou métodos úmidos, visto que geralmente são executados em meio aquoso.<sup>58,59,61,62,63,64</sup> Dentre os métodos estudados, escolheu-se um no qual a preparação de nanobastões fosse sob condições hidrotérmicas, e o rendimento de nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  fosse elevado. Tal método de preparação foi reportado por Lou e col.,<sup>61</sup> onde o  $WO_3 \cdot nH_2O$ , recém preparado, é tratado hidrotermicamente na presença de sulfato de sódio. O sal de sódio tem um papel fundamental como direcionador de morfologia, favorecendo a formação de nanoestruturas 1D.

Sabe-se que aditivos solúveis podem ser empregados como direcionadores de morfologia, controlando o processo de crescimento do cristal. A utilização de sais inorgânicos como direcionadores de morfologia, tem sido bastante explorado na literatura.<sup>65,66,67</sup> Tais sais alteram a força iônica do meio e podem também adsorver em um plano cristalográfico específico do cristal, favorecendo o crescimento em uma determinada direção. Um exemplo clássico desse efeito é a mudança de forma da calcita ( $CaCO_3$ ), de romboédrico para placas na presença de íons  $Li^+$ . Esses íons adsorvem especificamente no plano (001), inibindo o crescimento dessas faces.<sup>68,69</sup> Nesta Dissertação é explorado o efeito do sulfato de sódio no crescimento anisotrópico de nanobastões de  $W_{18}O_{49}$ , uma vez que é desejado um rígido controle de morfologia.

Os análogos aos óxidos de tungstênio, óxidos de molibdênio têm sido bastante estudados, devido suas propriedades e aplicações tais como em catálise,<sup>70,71</sup> sensores químicos<sup>72</sup> e cátodos para baterias recarregáveis<sup>73,74,75</sup>. Trióxido de molibdênio com morfologia de nanobastões e nanofitas tem sido utilizados como templates para deposição de óxidos metálicos<sup>76,77,78,79</sup> e em emissão de campo<sup>80</sup>, respectivamente.

Óxidos de molibdênio em nanoescala, têm sido preparados por métodos físicos<sup>81,82,83,84,85</sup> e por métodos tipo *templates*.<sup>86,87,88</sup> O  $MoO_3$  pode assumir muitas morfologias e, não só a rota sintética com novas estruturas é importante, mas também o controle de morfologia ou a “química da forma”<sup>68,69</sup>. Por exemplo, foram fabricados nanoesferas, nanobastões e *nanobelts* por diferentes processos de acidificação sob condições

hidrotérmicas.<sup>89,90</sup> Na presença de um direcionador de estrutura, tais como templates orgânicos ou sais inorgânicos, nanoestruturas com diferentes morfologias são formadas.<sup>91,92,93,94</sup> Porém, o uso de métodos mais brandos são mais atrativos, por exemplo, a síntese hidrotérmica/solvotérmica.

Dentre os métodos de síntese descritos na literatura, um que se mostrou muito eficiente foi a fabricação de fibras sub-micrométricas em apenas uma etapa em meio ácido ou neutro a partir do  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>95,96</sup> Visto que o rendimento morfológico é elevado e a pureza de fase do produto é bastante alta, este método foi escolhido neste Projeto para a produção de precursores com morfologia de nanobastões de óxidos de molibdênio, os quais foram posteriormente utilizados em reações de sulfidização, assim como os óxidos de tungstênio.

## 2 - Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral:

Desenvolvimento de rotas de preparação de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> com alta pureza de fase e morfologia.

### 2.2 Objetivos específicos:

- i) Preparar óxidos de molibdênio e tungstênio com morfologia de nanobastões, utilizando rotas de baixo custo de energia, tais como rotas hidrotérmicas e térmicas.
- ii) Utilizar reações sólido-gás em atmosfera de H<sub>2</sub>S para a preparação de nanotubos de MS<sub>2</sub> (M = Mo e W) a partir dos nanobastões de MO<sub>x</sub> (M = Mo e W).
- iii) Utilizar métodos alternativos de sulfidização dos óxidos de molibdênio e tungstênio, sob baixas temperaturas.
- iv) Caracterização físico-química de todos os sistemas formados.

## 3 - Parte Experimental

### 3.1 Nanobastões de Óxido de Tungstênio

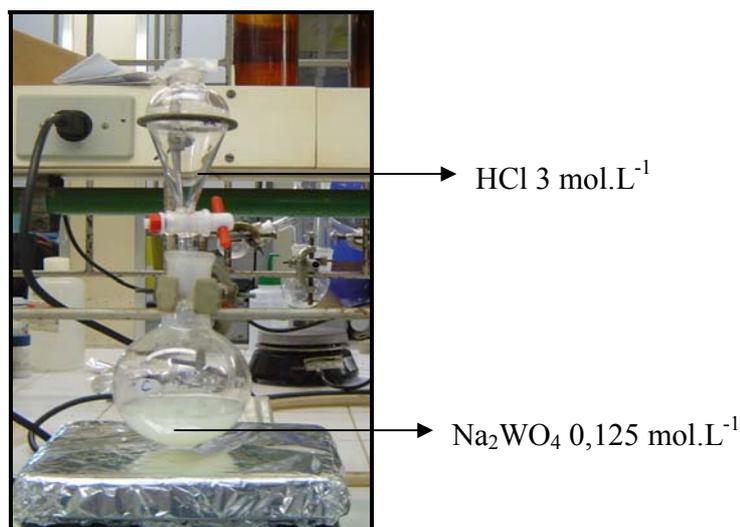
Os óxidos de tungstênio foram preparados via método hidrotérmico, a partir do  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e via método térmico, onde foi utilizado como precursor o  $\text{WCl}_6$ .

#### 3.1.1 Preparação dos Nanobastões de Óxido de Tungstênio via Método Hidrotérmico

A preparação dos nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  foi realizada a partir de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (Fluka, 99%), utilizando como dirigente estrutural o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Vetec, 99%) em solução aquosa.

Para a preparação dos nanobastões de óxido de tungstênio, gotejou-se lentamente 30 mL de  $\text{HCl}$   $3,00 \text{ mol.L}^{-1}$  em uma solução de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$  com mesmo volume. Observou-se a formação de um precipitado amarelo, provavelmente  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . O sistema montado para tal preparação é mostrado na Figura 3.1.

A mistura reacional foi agitada por 15 minutos e o precipitado foi isolado por centrifugação a 3000 rpm durante 5 minutos. Imediatamente, após a centrifugação, descartou-se o sobrenadante e sobre o resíduo sólido foram adicionados 60 mL de água deionizada e de 0 a 30 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 2 horas, quando então foi transferida para um recipiente de Teflon com 90 mL de capacidade, colocado dentro de uma autoclave de aço-inox e aquecida a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  por 16 horas.



**Figura 3.1:** Foto do sistema montado para a precipitação do ácido túngstico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>).

O produto final do tratamento hidrotérmico foi isolado por centrifugação e lavado com água deionizada até resultado negativo para sulfato (realizado com solução aquosa de Ba<sup>2+</sup> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) e uma vez com álcool. A secagem foi feita sob vácuo.

Uma segunda preparação do óxido foi realizada utilizando ácido sulfúrico como ácido precipitante, o mesmo procedimento acima foi seguido, porém ao invés de HCl utilizou-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,0 mol.L<sup>-1</sup>.

Para avaliar o efeito do volume da autoclave, o mesmo procedimento acima foi seguido, com as mesmas proporções de reagentes, porém utilizando autoclave com capacidade de 45 mL, como mostrada na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Foto das autoclaves com recipiente de Teflon utilizadas nos experimentos com capacidade para a) 90 e b) 45 mL

### 3.1.1.1 Preparação de nanobastões de $\text{WO}_3$ a partir de $\text{WCl}_6$

Em 90 mL uma solução aquosa de metanol (2:1, metanol:água), sob agitação, foi adicionado 0,3 mmol de  $\text{WCl}_6$ . Imediatamente, foi observada a formação de um precipitado, o qual foi separado por centrifugação e seco a vácuo. Este produto foi submetido a tratamento térmico a 200-1000°C sob fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup> de nitrogênio ou ar sintético durante 1 hora.

## 3.2 Nanobastões de Óxido de Molibdênio

Os nanobastões de óxido de molibdênio foram preparados a partir do ácido molíbdico ( $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) previamente preparado em laboratório, de acordo com o procedimento descrito por Patzke e col.<sup>95</sup>

### 3.2.1 Preparação do Precursor Ácido Molíbdico ( $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

A preparação do precursor  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi realizada via precipitação, a partir de uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, P.A.) e  $\text{HClO}_4$  (LAFAN, P.A.), conforme descrito por Cruywagen.<sup>97</sup>

Em um procedimento típico, uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,6 mol.L<sup>-1</sup> foi lentamente adicionada em um volume igual de  $\text{HClO}_4$  6 mol.L<sup>-1</sup>, sob agitação, resultando em uma solução translúcida. A adição rápida de molibdato pode resultar em precipitação do  $\text{MoO}_3$  branco, o qual pode ser redissolvido por agitação vigorosa.

Após a adição completa da solução de molibdato de sódio ao de ácido perclórico, a solução resultante foi deixada em repouso durante 4 semanas em um béquer de polietileno (para evitar contaminação com silicatos) à temperatura ambiente. Após 2-3 semanas de repouso, foi observado a formação de cristais amarelos e após 4 semanas a cristalização foi praticamente completa.

O sólido amarelo foi isolado por filtração em funil de placa porosa (porosidade 4), lavado com água deionizada e seco ao ar em temperatura ambiente. O rendimento foi de 82%.

### 3.2.2 Preparação dos Nanobastões de MoO<sub>3</sub>

Os nanobastões de MoO<sub>3</sub> foram preparados adicionando 310 mg de ácido molíbdico, 0,7 mL de ácido acético glacial (Chemco, 99,7 %) e 1,8 mL de água deionizada em um recipiente de Teflon com capacidade de 40 mL (Figura 3.2 b). Tal recipiente foi fechado e transferido para uma autoclave de aço-inox. A mesma foi aquecida a 180 °C durante 7 dias.

O sólido azul foi separado por filtração em membrana hidrofílica (Millipore), lavado com água deionizada, etanol (Synth, P.A.), éter etílico (Vetec, P.A.) e seco a temperatura ambiente.

O rendimento foi de 93 %.

Para analisar efeito do volume da autoclave, o procedimento acima descrito foi realizado utilizando as mesmas proporções de volume dos reagentes para uma autoclave com capacidade de 90 mL (1,6 mL de ácido acético e 4,4 mL de água deionizada com 700 mg de MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O).

## 3.3 Nanoestruturas de Sulfeto de Molibdênio e Sulfeto de Tungstênio

### 3.3.1 Sulfidizações de Nanobastões de MO<sub>x</sub> (M = Mo, W) em atmosfera de H<sub>2</sub>S

Os óxidos de tungstênio e molibdênio utilizados para esses experimentos foram preparados previamente, como descritos nos itens 3.1 e 3.2, respectivamente.

Para a preparação dos sulfetos de tungstênio e molibdênio a partir dos respectivos óxidos, foi necessária a construção de uma linha de trabalho para reações sólido-gás (Figura 3.3), uma vez que foram utilizados os gases ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S, White Martins, 99,99%) e hidrogênio (H<sub>2</sub>, White Martins, 5 % H<sub>2</sub> / 95 % N<sub>2</sub>) como reagentes, sendo que o H<sub>2</sub>S é um gás corrosivo e altamente tóxico e o H<sub>2</sub> por sua vez é altamente inflamável.



**Figura 3.3:** Foto do sistema montado para reação gás-sólido: (1) Medidores de fluxo e misturador de gás; (2 e 3) Conexões em aço-teflon-quartzo para entrada e saída dos gases do forno, respectivamente; (4) lavadores de gás e (5) saída dos gases.



**Figura 3.4:** Detalhe dos lavadores de gás para absorção do  $H_2S$  excedente contendo soluções de (1)  $Zn(NO_3)_2$ , (2)  $NaOH$  e (3)  $Zn(NO_3)_2$

A linha montada (Figura 3.3) é composta de um cilindro de  $H_2S$  e um cilindro de uma mistura  $H_2$  5% /  $N_2$  95% com reguladores de pressão contendo diafragmas em aço inox (não mostrados). Os gases são levados através de cânulas de aço inox ao controlador de fluxo (1) com fluxômetros específicos para o gás  $H_2S$  e para o gás  $H_2$ , onde é feita uma mistura desses gases com base nos fluxos individuais. As conexões de entrada e saída dos gases no forno (2 e 3) entre a cânula de inox e o tubo de quartzo foi realizado utilizando um

conector de teflon, construída sob medida para este sistema. O reator é composto de um forno tubular contendo um tubo de quartzo de 3 cm de diâmetro. Na extremidade oposta do tubo de quartzo **(3)** os gases são levados aos 3 lavadores de gás em série **(4)** contendo soluções de  $Zn(NO_3)_2$  alternadas com solução de NaOH (Figura 3.4) para absorver o  $H_2S$  excedente. Após o tratamento do sulfeto de hidrogênio, os gases são conduzidos através de uma mangueira **(5)** para a parte superior da capela. Os lavadores de gás foram equipados com vidro poroso para aumentar a superfície de contato do gás com a solução e a neutralização ser mais eficiente.

A sulfidização dos óxidos de molibdênio e tungstênio foi feita dispersando cuidadosamente o sólido do precursor em uma barca de quartzo. Esta foi transferida para o forno tubular e deixada sob fluxo de  $H_2S$  e  $H_2$  5 %/  $N_2$  95 % a uma determinada temperatura. A mistura dos gases foi realizada utilizando um misturador de gás, como mostrado na Figura 3.3 **(1)**, onde os fluxos de  $H_2S$  e de  $H_2$  5%/  $N_2$  95% ou somente  $N_2$  foram controlados individualmente. Os detalhes experimentais das reações são apresentados na Tabela 3.1 para as reações com óxido de tungstênio e molibdênio. Em todas as reações foi feito rampa de temperatura, onde esta aumentou com uma taxa de 30 °C/min. Durante a rampa foi mantido o fluxo de  $H_2S$  e de  $H_2$  para impedir a coalescência do material.

**Tabela 3.1:** Condições experimentais das sulfidizações dos óxidos de molibdênio e tungstênio em atmosfera de H<sub>2</sub>S.

Amostra	Precursor		Fluxo de H <sub>2</sub> S (mL.min <sup>-1</sup> )	Fluxo de H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo de reação (minutos)
MoS 1	MoO <sub>3</sub> (nanobastões)		6	96	800	30
WS 1	Nanobastões de W <sub>18</sub> O <sub>49</sub> preparado por método hidrotérmico utilizando diferentes quantidades de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	10g	6	96	800	30
WS 2		20g	6	96	800	30
WS 3		30g	6	96	800	30
WS 4		20g	6	96	850	30
WS 5		20g	6	Somente N <sub>2</sub> : 96	850	30
WS 6	WO <sub>3</sub> Nanobastões		6	96	600	30
WS 7	preparados a partir de WCl <sub>6</sub>		6	96	800	30
WS 8	Nanobastões de W <sub>18</sub> O <sub>49</sub> preparado por método hidrotérmico utilizando S e N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (item 3.3.2)		6	Somente N <sub>2</sub> : 96	850	30

### 3.3.2 Sulfidizações Alternativas de Óxidos de Molibdênio e Tungstênio

As reações foram feitas utilizando uma suspensão aquosa de 1 mmol do material de partida. Como agentes sulfidizantes foram utilizados o enxofre, a tiouréia ou a tioacetamida, que foram adicionados à suspensão. A hidrazina foi utilizada como agente redutor em uma proporção de 2:1 em relação ao material de partida, e em 4:1 quando o agente sulfidizante utilizado foi o enxofre. A mistura foi então transferida para uma autoclave de 45 mL e mantida em condições especificadas Tabela 4.3 (Resultados e Discussões). Os produtos foram filtrados em membrana hidrofílica; lavados com água deionizada, etanol e éter etílico, respectivamente, e secos à temperatura ambiente. Os

produtos da reação hidrotérmica foram submetidos à tratamento térmico a 1000 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub> (100 mL.min<sup>-1</sup>).

### 3.4 Métodos de Caracterização

#### 3.4.1 Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, operando em modo varredura com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), gerada a 40 kV e corrente de 30 mA. Para as medidas utilizou-se a fenda divergente de 0,5°, fenda de coleta 0,3 mm e velocidade de varredura de 1° min<sup>-1</sup> em 2 $\theta$ . O equipamento foi calibrado com silício policristalino.

#### 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas usando um microscópio Jeol JSM-6360LV. Para a obtenção das imagens, as amostras foram preparadas utilizando os seguintes procedimentos: i) os pós como sintetizados foram depositados em fita adesiva de carbono sobre porta-amostra de latão e ii) os pós foram suspensos em álcool isopropílico por meio de ultrassom. As suspensões foram depositadas diretamente na superfície previamente limpa de um porta-amostra de latão. Em ambos os casos, as amostras foram recobertas com carbono e/ou liga ouro-paládio utilizando um equipamento Bal-Tec 020. As imagens foram obtidas utilizando elétrons secundários (SEI).

#### 3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão, de campo claro, foram obtidas usando um microscópio Carl Zeiss CEM-902, operando com 80 kV. Para a preparação das amostras, os sólidos nanoestruturados foram suspensos em água deionizada por meio de ultrassom. A suspensão formada foi gotejada sobre um porta-amostra (“grade”) de cobre, no qual continha um filme de parlódio estabilizado com carbono, e deixado secar a temperatura ambiente.

### **3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura com feixe de íons acoplado (FIB)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo foram obtidas usando um microscópio FIB, NOVA 200 Nanolab. Para a preparação das amostras, os sólidos nanoestruturados foram suspensos em álcool isopropílico por meio de ultrassom. A suspensão formada foi gotejada sobre porta-amostra de silício e deixado secar a temperatura ambiente.

### **3.4.5 Espectroscopia Raman**

Para a obtenção dos espectros Raman foi utilizado um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope, acoplado a um microscópio óptico com resolução de 1,5  $\mu\text{m}$  e laser He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ), com potência variável.

### **3.4.6 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Na obtenção dos espectros no infravermelho, foi utilizado o equipamento ABB Bomem MB-series, modelo FTLA2000-102. Para a obtenção dos espectros na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos no modo transmissão, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  utilizando-se de 16 a 64 acumulações.

### **3.4.7 Análises térmicas: análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)**

Análises térmicas TGA/DTA (simultâneas) foram obtidas em um equipamento TA, modelo SDTQ600, utilizando cadinho de platina, fluxo de nitrogênio ou ar sintético (100  $\text{mL min}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

## 4 - Resultados e Discussões

### 4.1 Preparação, caracterização e sulfidização de óxidos de tungstênio

Os óxidos de tungstênio foram preparados via método hidrotérmico e via método térmico. Ambos os óxidos foram sulfidizados em atmosfera de  $H_2S$ . A discussão de cada sistema será abordada separadamente, na seqüência: nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  via método hidrotérmico, sulfidização dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$ , nanobastões de  $WO_3$  via método térmico e sulfidização dos nanobastões de  $WO_3$ .

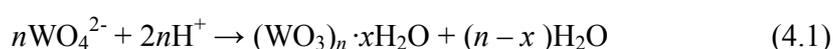
#### 4.1.1 Nanobastões de $W_{18}O_{49}$ via método hidrotérmico

O  $W_{18}O_{49}$  monoclinico é um dos sub-óxidos de tungstênio, e o número de oxidação médio do metal neste composto é de +5,44. A preparação dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  pelo método hidrotérmico foi descrito por Lou e col,<sup>61</sup> onde o ácido túngstico ( $WO_3 \cdot nH_2O$ ), recém preparado, é submetido às condições hidrotérmicas em solução de sulfato de sódio.

O ácido túngstico é um composto amarelo, de estrutura lamelar e de composição  $WO_3 \cdot nH_2O$  ( $n = 2, 1$  ou  $1/3$ ). Ele pode assumir diferentes arranjos cristalinos<sup>98,99,100</sup> e é utilizado como precursor para síntese de  $WO_3$  por meio de desidratação. A preparação do  $WO_3 \cdot nH_2O$  e sua identificação por DRX são conhecidas pelo trabalho realizado por Freedman.<sup>101</sup> Por outro lado, a estrutura do ácido túngstico assim como dos seus vários estados de hidratação tem sido comparado à estrutura do seu análogo, o ácido molibídico.<sup>102</sup> Devido a essa analogia, todos os compostos hidratados de ácido túngstico são considerados como constituídos por camadas bidimensionais de octaedros de  $WO_6$  conectados através de

ligações de hidrogênio realizadas por moléculas de água presentes no espaço interlamelar. Sabe-se também que as propriedades do precipitado contendo água interlamelar, podem ser controladas pelo pH da solução,<sup>103</sup> e que a morfologia e estrutura do ácido podem ser afetadas pelo efeito de lavagem do mesmo.<sup>104</sup>

Íons  $\text{WO}_4^{2-}$  são estáveis em soluções alcalinas, porém, ao diminuir o pH, outras espécies são formadas pela sua condensação. Em pH 7-4, são formados íons de paratungstato  $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$  e  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{4}]^{6-}$ , enquanto em pH 4-1 são formadas as espécies de ácido tungstico  $(\text{WO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , de acordo com a equação abaixo:



#### 4.1.1.1 Efeito do volume da autoclave sobre a morfologia do produto

Para verificar o efeito do volume da autoclave sobre a morfologia e fase do produto final, o tratamento hidrotérmico foi realizado em autoclaves de 45 e 90 mL, mantendo as mesmas proporções de preenchimento da autoclave (66% do volume total) e concentração dos reagentes.

Tanto em autoclave de 45 mL, quanto em autoclave de 90 mL as fases formadas foram a mesma,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  monoclinico (JCPDF n°. 05-0392), (Figura 4.1), porém, as amostras diferem quanto à morfologia (Figura 4.2). Em autoclave de 45 mL apenas nanopartículas irregulares foram formadas, enquanto que em autoclave de 90 mL, observou-se a formação de nanobastões, o que indica que a razão de aspecto do reator é um fator fundamental na formação desse tipo de nanoestruturas.

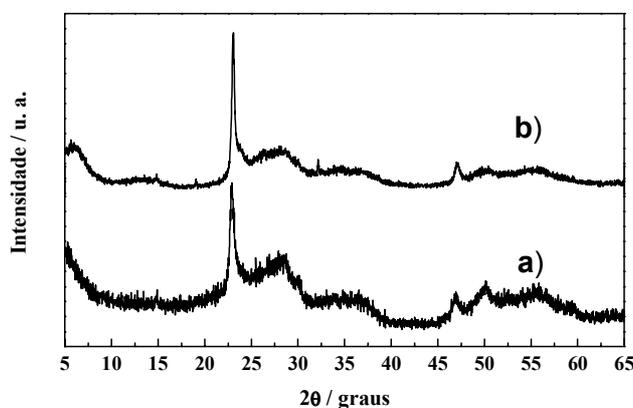
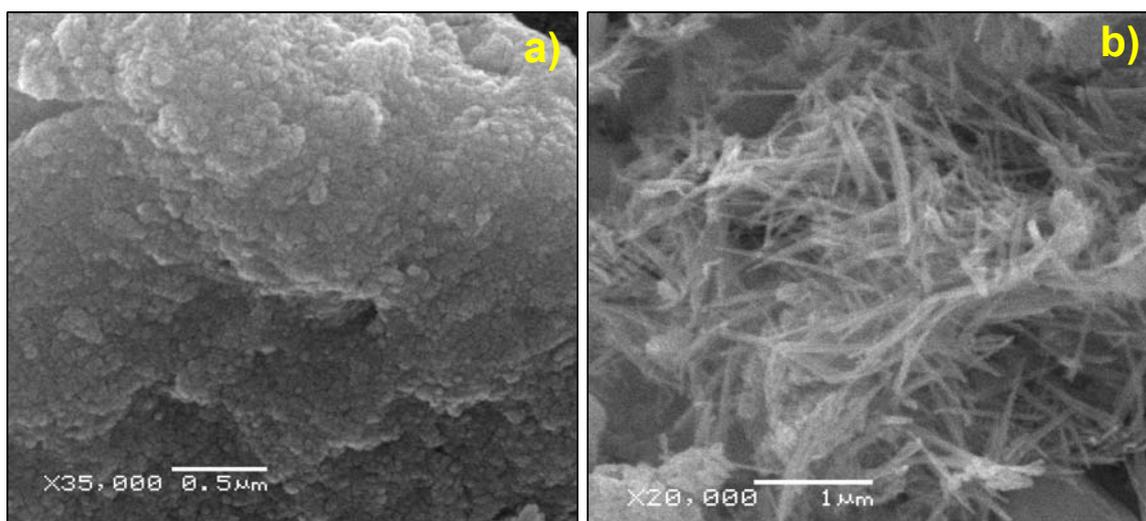


Figura 4.1: DRX dos óxidos preparados em autoclave de a) 45 e b) 90 mL



**Figura 4.2:** Imagens SEM dos W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> preparados em autoclave de: a) 45 mL e b) 90 mL

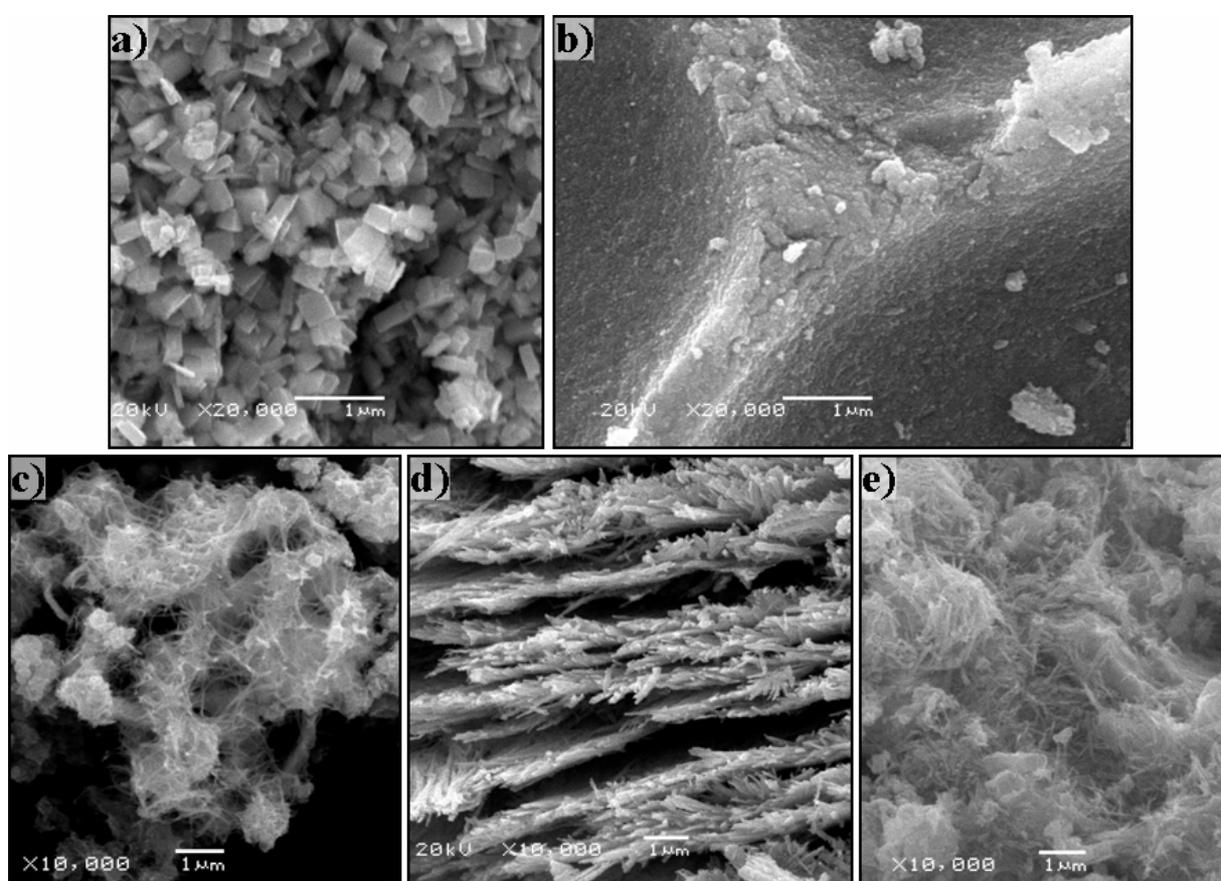
Como no processo de formação das nanoestruturas de WS<sub>2</sub>, a morfologia do óxido precursor é um fator determinante, agindo como um *template*, é possível que as nanopartículas de W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> esféricas, levem a nanopartículas esféricas de WS<sub>2</sub> ou mesmo fullerenos inorgânicos de WS<sub>2</sub>. Pode-se, assim, ter um método de obtenção de partículas com controle de morfologia dependendo do tipo do precursor utilizado.

#### 4.1.1.2 Efeito da concentração de sulfato de sódio

Depois da avaliação que o volume da autoclave era uma variável importante para a formação dos bastões, e que estes eram formados somente em autoclave de 90 mL, o efeito da concentração de sulfato de sódio foi estudado, uma vez que o mesmo tem um efeito importante nessa reação como direcionador de fase e morfologia.<sup>61</sup>

Para estudar o efeito de concentração do Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizou-se a autoclave de 90 mL preenchida com 66 % do seu volume total e empregou-se uma temperatura de 180°C por 16 horas. Como os bastões da Figura 4.2 b foram obtidos em uma solução com 30g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 60mL H<sub>2</sub>O, estudou-se qual seria a concentração crítica do sal de sulfato para a formação desses bastões, assim como o efeito da ausência do mesmo. As quantidades adicionadas foram: 0, 5, 10, 20 e 30 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> imediatamente após a precipitação do precursor WO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O.

Observou-se um efeito da concentração de sulfato no direcionamento das morfologias (Figura 4.3) e fases dos produtos (Figura 4.4). Na ausência de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apenas  $\text{WO}_3$  monoclinico foi formado (JCPDF n°. 43-1035) com morfologia de placas. Com a adição de 5 g de sulfato a fase resultante foi  $\text{WO}_3$  hexagonal (JCPDF n°. 33-1387)<sup>98-99</sup> com morfologia de nanopartículas apresentando formas irregulares. A partir de 10 g de sulfato, a fase formada é  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  monoclinico (JCPDF n°. 05-0392)<sup>28,54,59</sup> com morfologia predominante de nanobastões. A representação da estrutura cristalina das diferentes fases obtidas é apresentada na Figura 4.5.



**Figura 4.3:** Imagens SEM das amostras preparadas com: a) 0, b) 5, c) 10, d) 20 e e) 30 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Os difratogramas de raios X dos nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  possuem picos largos e de baixa intensidade (Figura 4.4 c a e), juntamente com picos finos e de maior intensidade relativa. Tal perfil de difração é consistente com nanomateriais, possuindo uma direção preferencial de crescimento<sup>2,49,105,106,107</sup>. Os picos de difração em  $(0\ k\ 0)$  são mais intensos

e estreitos se comparados com os outros picos, o que indica que nesse material há um crescimento preferencial na direção [010].

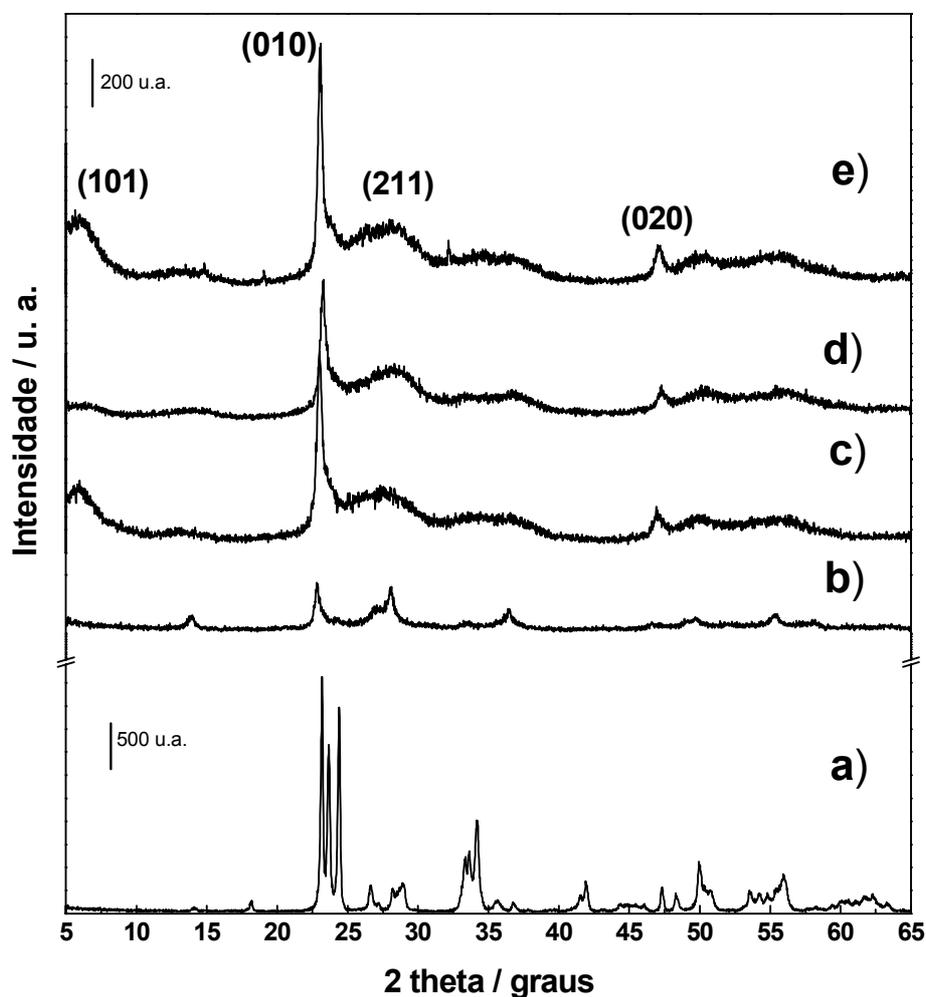


Figura 4.4: DRX das amostras preparadas com: a) 0, b) 5, c) 10, d) 20 e e) 30 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

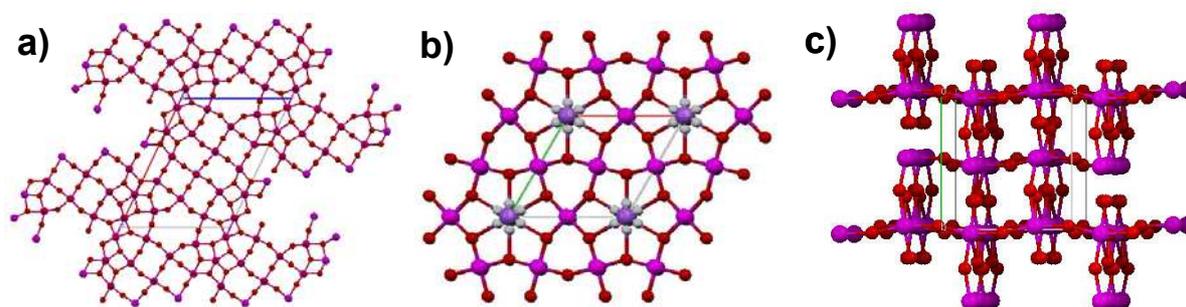
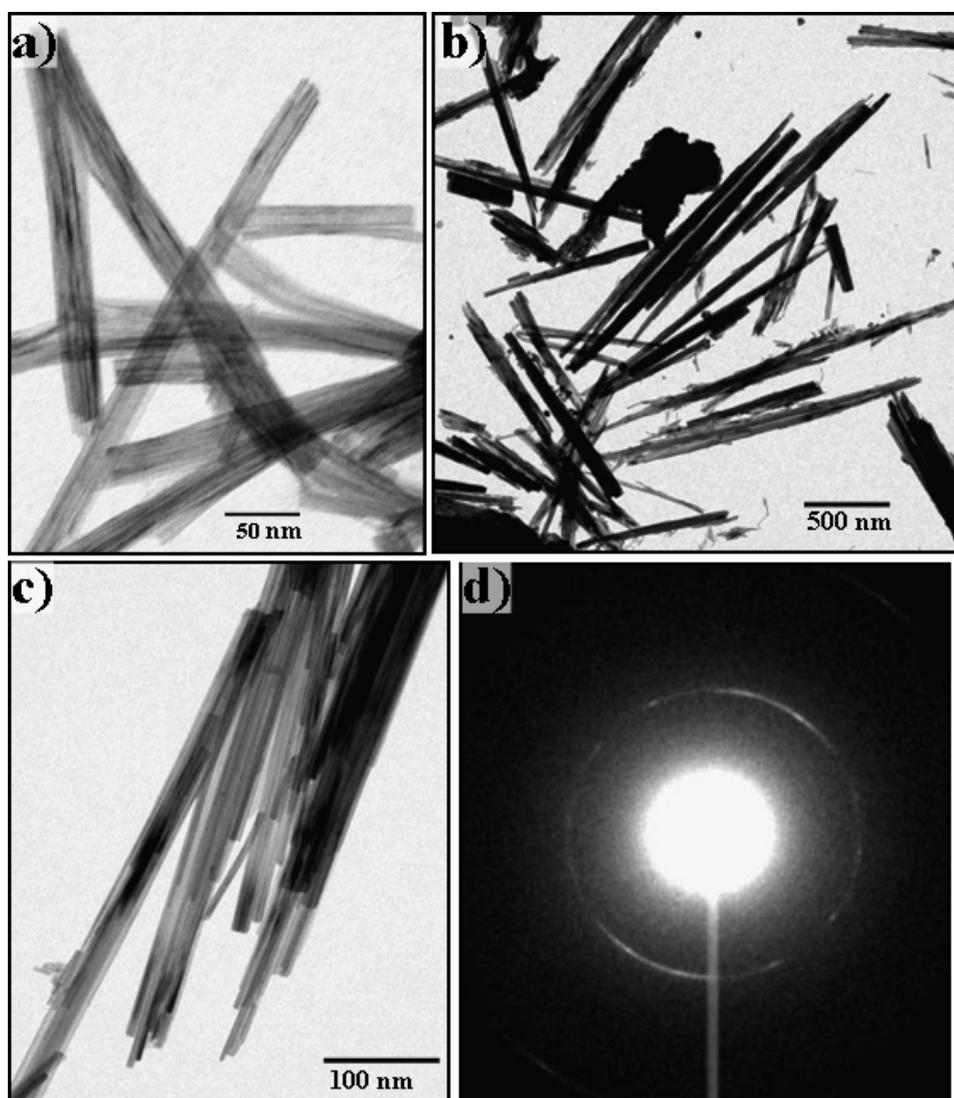


Figura 4.5: Estrutura cristalina das fases: a)  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  monoclinico, b)  $\text{WO}_3$  hexagonal e c)  $\text{WO}_3$  monoclinico. As esferas roxas e vermelhas correspondem aos átomos de W e O, respectivamente. As esferas brancas da estrutura b correspondem aos átomos de Na.

A Figura 4.6 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  preparados com diferentes quantidades de sulfato de sódio. As imagens TEM indicam que os nanobastões possuem diâmetro médio de 5-15 nm e comprimento superior a 100 nm. Contudo, devido ao seu pequeno diâmetro, os bastões tendem a formar agregados paralelos, dificultando as medidas de diâmetro médio dessas nanopartículas.

Medidas de difração de elétrons dos nanobastões (Figura 4.6 d) mostram regiões de intensidade mais forte, confirmando os difratogramas de raios X, que indicam crescimento preferencial nesses compostos.<sup>59</sup>

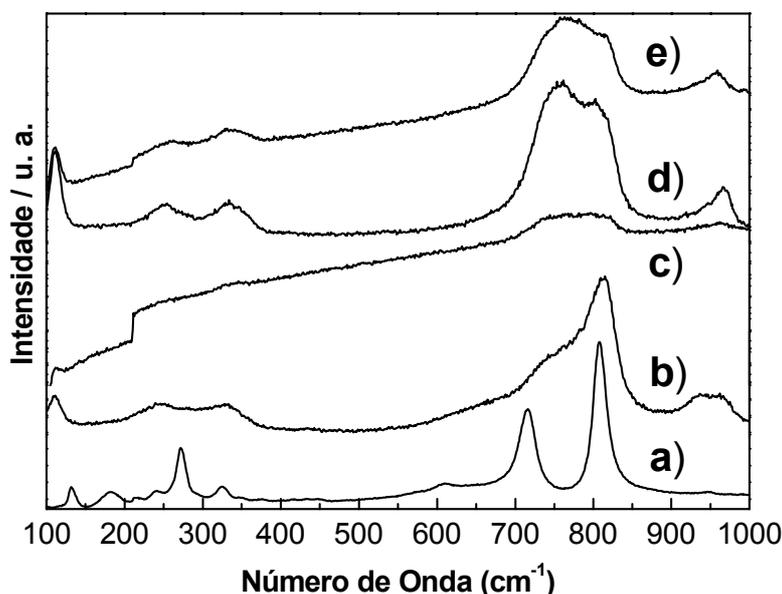


**Figura 4.6:** Imagens TEM dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  preparados a 180°C por 16 horas com diferentes quantidades de  $Na_2SO_4$ : a) 10 g, b) 0 g e c) 30 g. d) Difração de elétrons da região mostrada na imagem a.

O sulfato de sódio tem um efeito fundamental no controle do crescimento unidimensional das partículas, assim como na formação de uma fase sub-estequiométrica, uma vez que na ausência de sulfato são formadas nanoplacas de  $\text{WO}_3$ , como também observado por Gu e col.<sup>63</sup> Quando uma pequena quantidade de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é adicionada (5 g), este induz à formação de  $\text{WO}_3$  hexagonal (h- $\text{WO}_3$ ). Os íons sódio presentes nesta situação podem agir estabilizando os túneis hexagonais e triangulares do h- $\text{WO}_3$  viabilizando a formação desse composto, assim como estes íons podem penetrar no edifício cristalino formando bronzes do tipo  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . Os resultados observados neste trabalho são concordantes com os resultados apresentados por Gu e col,<sup>108</sup> porém, tais autores utilizaram  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ao invés de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A partir de 10 g de sulfato de sódio, este começa a ter um efeito direcionador na morfologia e na fase sub-estequiométrica, formando nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ . O mecanismo de atuação do sulfato de sódio no crescimento anisotrópico dessas nanopartículas ainda não é claramente entendido, porém, especula-se que esse efeito ocorre devido à adsorção dos íons em uma superfície específica do cristal inibindo o crescimento dessas faces por diminuição da sua energia superficial. Outros tipos de sais inorgânicos já foram testados com esse sistema, por exemplo,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ <sup>61,108,109,110</sup>, porém apenas sais de sulfato formam nanoestruturas unidimensionais,<sup>109,110</sup> o que leva a concluir que são os íons sulfato que devem ser adsorvidos na superfície do cristal, direcionando o crescimento preferencial e a morfologia do produto.

Para analisar a estrutura dos compostos preparados foram feitas análises de espectroscopia Raman (Figura 4.7). Devido aos estudos empregando a fase pura de sub-óxidos de tungstênio serem recentes, poucos estudos envolvendo espectroscopia Raman de nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  são encontrados na literatura<sup>58,111,112,113</sup>. Adicionalmente, visto que o  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  pode facilmente ser oxidado a  $\text{WO}_3$  por efeito térmico causado pelo laser, alguns espectros mostrados na literatura correspondem a fases já oxidadas,<sup>58,111</sup>. A temperatura local da amostra de nanopartículas pode atingir centenas de graus Celsius quando irradiada pelo laser durante a obtenção dos espectros, causando mudanças espectrais devido a ocorrência de transições de fase. Tal efeito é particularmente pronunciado em materiais nanoestruturados, devido à sua reduzida condutividade térmica ocasionada pela redução de tamanho.<sup>113</sup>



**Figura 4.7:** Espectros Raman das amostras preparadas com: a) 0, b) 5, c) 10, d) 20 e e) 30 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Comparado aos sub-óxidos de tungstênio, existem vários estudos de espectroscopia Raman envolvendo  $\text{WO}_3$ , incluindo suas transições de fase <sup>114,115,116,117,118,119</sup>. Variando-se da temperatura ambiente à temperatura de fusão, as transições de fase do  $\text{WO}_3$  em ordem de aumento da temperatura são: monoclinico (fase  $\epsilon$ )  $\rightarrow$  triclinico (fase  $\delta$ )  $\rightarrow$  monoclinico (fase  $\gamma$ )  $\rightarrow$  ortorrômbico (fase  $\beta$ )  $\rightarrow$  tetragonal (fase  $\alpha$ ). <sup>115,119,120</sup>

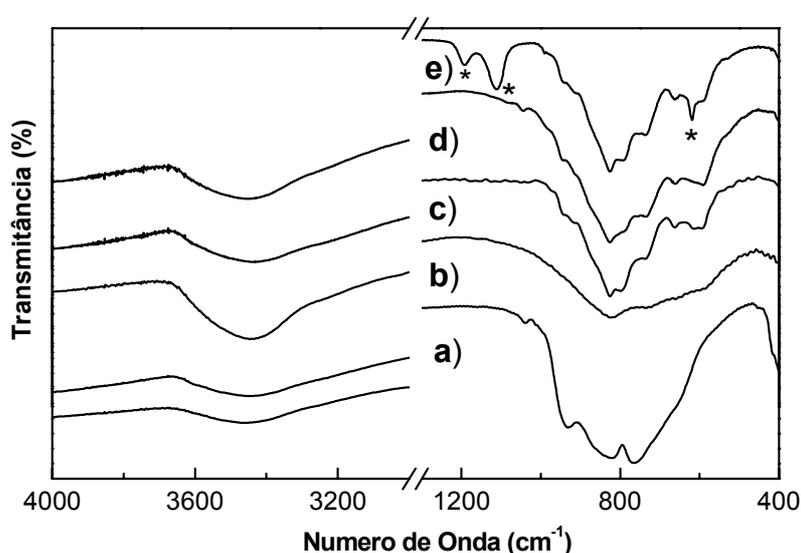
Para que os espectros estudados fossem intrínsecos do  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  e não de suas espécies oxidadas, a potência do laser foi aumentada gradualmente até ser observada a oxidação da amostra. Para uma melhor comparação dos espectros, foi escolhido um filtro de redução de potência que não permitisse a oxidação do material, sendo que todas as amostras foram feitas segundo esse protocolo.

Observa-se na Figura 4.7 que os espectros Raman *c*, *d* e *e* são realmente do  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  monoclinico, devido às duas bandas largas em 200 - 400  $\text{cm}^{-1}$  e em 600 - 900  $\text{cm}^{-1}$ , visto que a estrutura de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  possui vários comprimentos de ligação W-O-W, o que resulta em bandas alargadas e pouco definidas. <sup>112</sup>

Por outro lado, as amostras preparadas na ausência de sulfato de sódio e com a adição de 5 g do mesmo (Figura 4.7 a e b, respectivamente) apresentam espectros bem distintos do  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ . A amostra preparada na ausência de sulfato, apresenta espectro característico da

fase  $\gamma$ - $\text{WO}_3$ , onde a banda em  $132\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração W-O-W, enquanto as bandas em  $271$  e  $325\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações O-W-O. Em números de onda mais altos, as bandas em  $715$  e  $808\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos W-O.<sup>113</sup> Observando o efeito da adição de sulfato nos espectros Raman, parece haver uma evolução de fases, onde a amostra preparada com 5 g de sulfato é um intermediário entre o  $\text{WO}_3$  e o  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  monoclinico, podendo até mesmo conter uma mistura das duas fases.

Os espectros de infravermelho dos óxidos de tungstênio na região de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  são apresentados na Figura 4.8.



**Figura 4.8:** Espectros no Infravermelho das amostras preparadas com: a) 0, b) 5, c) 10, d) 20 e e) 30 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . As bandas marcadas em \* correspondem às vibrações do sulfato de sódio residual.

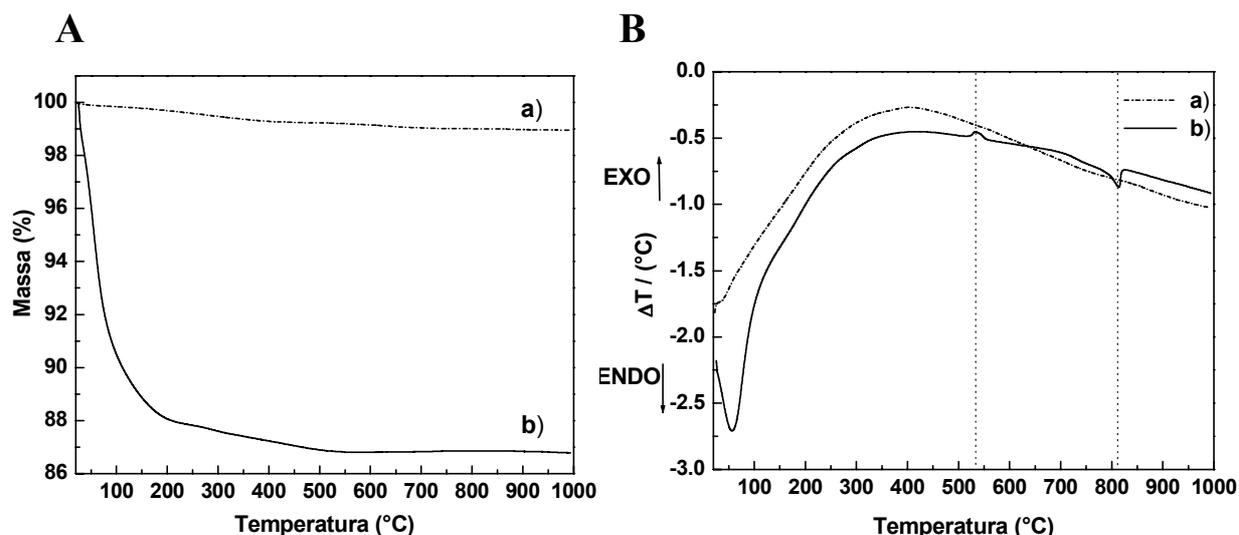
Todos os espectros indicam que há água adsorvida nos materiais devido à absorção larga na região de  $3480\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento OH em água, e confirmada pela banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação H-O-H. Na região de  $900 - 500\text{ cm}^{-1}$  as vibrações correspondem às ligações W-O-W, como no  $\text{WO}_3$ , com máximo em  $830\text{ cm}^{-1}$ . A banda fraca em  $950\text{ cm}^{-1}$  está relacionada às vibrações W=O terminais.<sup>121</sup> As amostras com morfologias diferentes, apresentam diferentes absorções na região  $600-1000\text{ cm}^{-1}$ , isso devido esses compostos serem provenientes de diferentes fases, com diferentes tipos de ligação W-O. Nogueira e col.<sup>121</sup> fizeram uma correlação entre o espectro de infravermelho e morfologia do  $\text{WO}_3$ , porém, nesse caso, essa comparação não é pertinente por tratar-se de diferentes fases. No espectro do  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  preparado com 30 g de sulfato (Figura 4.8 e) duas bandas diferentes dos demais compostos são observadas em  $1250-1050$  e em  $615\text{ cm}^{-1}$ . Tais

bandas são referentes ao sulfato de sódio residual que não foi totalmente removido por lavagem.

A partir dos espectros infravermelhos, observou-se que a amostra preparada com 20 g de sulfato (Figura 4.8 d) possui maior pureza de composição que as outras amostras de nanobastões. Como as fases dos nanobastões são as mesmas, assim como o rendimento morfológico, a amostra preparada com 20 g de sulfato de sódio foi utilizada para os estudos de análise térmica. Para comparação, esse estudo também foi feito com a amostra preparada na ausência de sulfato (branco).

O estudo do comportamento térmico dos nanobastões se faz importante, devido às reações posteriores em que estes serão utilizados. Como as reações de sulfidização serão realizadas em meio de  $H_2S$ ,  $N_2$  e  $H_2$ , o estudo térmico foi feito utilizando  $N_2$  como gás de arraste.

As Figura 4.9 A e B mostram as curvas TG e DTA dos dois compostos.



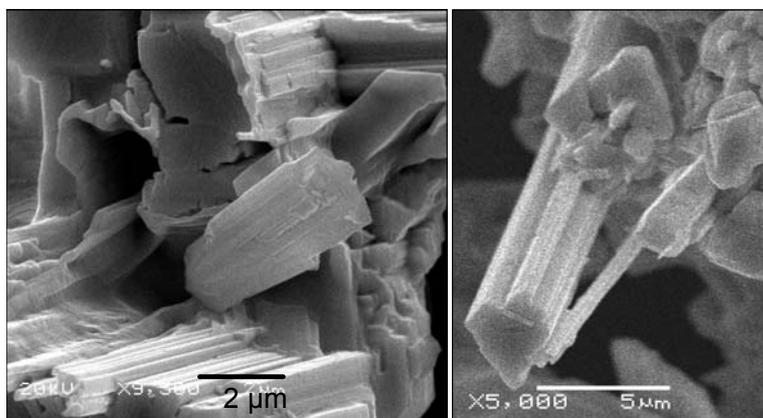
**Figura 4.9:** A) Curvas TG e B) Curvas DTA dos óxidos: a)  $WO_3$  preparado sem sulfato e b)  $W_{18}O_{49}$  preparado com 20 g de  $Na_2SO_4$ .

Para os nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  observa-se dois eventos térmicos na curva TG (Figura 4.9 A-b). O primeiro evento, no intervalo da temperatura ambiente a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , com perda de massa de 9,1 %, corresponde à água de cristalização e/ou água de adsorção no composto. Tal observação é concordante com os espectros no infravermelho, no qual apresentam uma banda na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação  $\delta(\text{HOH})$ . Após este evento, no

intervalo de 200 a 500 °C, há somente a perda de 1,4 % de massa, que está relacionada, provavelmente, à perda de hidroxila da superfície, o que também explica a banda em 3480  $\text{cm}^{-1}$  no espectro no infravermelho, atribuída ao estiramento ( $-\text{OH}$ ), uma vez que a reação hidrotérmica é feita em meio aquoso, o que pode gerar grupos hidroxilas na superfície dos nanobastões. Para a curva TG do  $\text{WO}_3$  preparado na ausência de sulfato (Figura 4.9 A-a), a perda de massa é relativamente pequena, porém, há perda de água de adsorção até 150 °C, correspondendo a aproximadamente 1 % da massa inicial, o que indica que o material é bastante puro.

Analisando as curvas DTA das duas amostras, observa-se que para o  $\text{WO}_3$  (Figura 4.9 B-a) não há picos endotérmicos ou exotérmicos, o que não significa que não tenham ocorrido transições de fase, pois o perfil da curva indica calor trocado, contudo, a sensibilidade do aparelho não é suficiente para medir as trocas de calor destes eventos. Para os nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  há um pico endotérmico em 533 e outro exotérmico em 815 °C, o que pode estar relacionado à transição de fase  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  para  $\text{WO}_3$ . O  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  é um óxido de valência mista e, por ser uma fase reduzida, pode facilmente ser oxidado a  $\text{WO}_3$  por impurezas do  $\text{N}_2$ , tais como umidade, por exemplo.

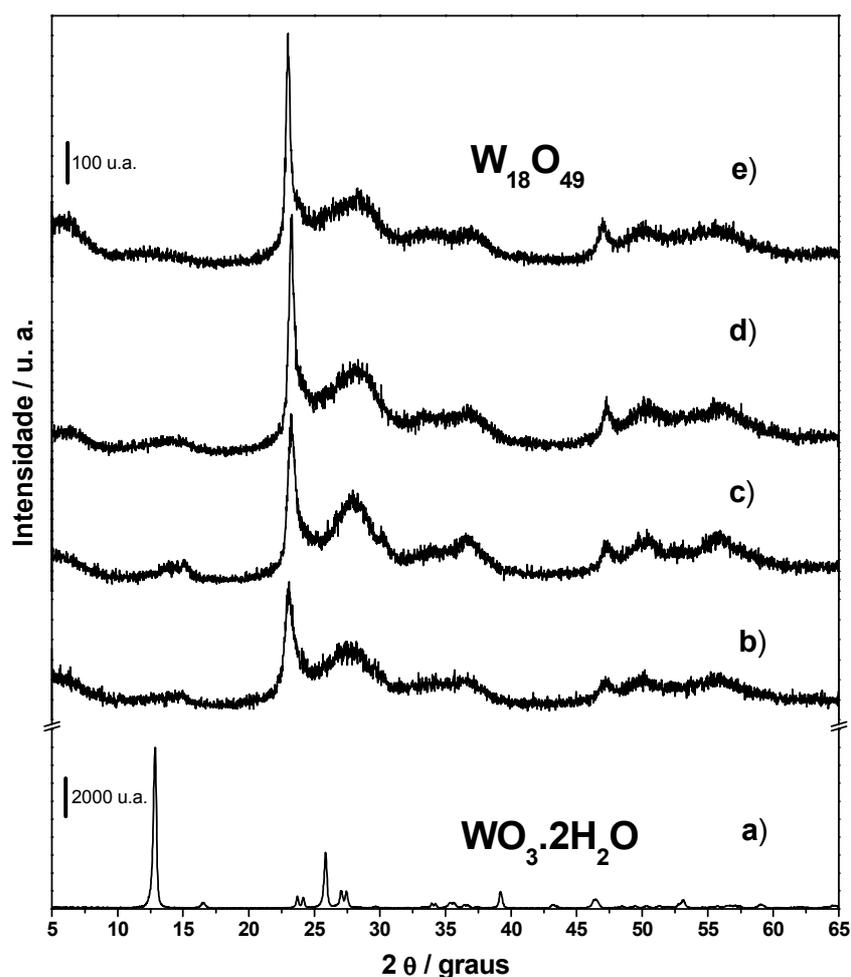
Considerando que as reações de sulfidização serão feitas sob altas temperaturas, e a morfologia do óxido precursor é determinante para a formação dos nanotubos de  $\text{WS}_2$ , imagens SEM dos nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  foram feitas após o aquecimento a 1000 °C (Figura 4.10). Observa-se que a esta temperatura há um colapso dos bastões com formação de placas. Todavia, como o fluxo de  $\text{H}_2\text{S}$  será mantido durante o aquecimento do óxido, a primeira camada de sulfeto formada deverá impedir o crescimento das nanopartículas.



**Figura 4.10:** Imagens SEM dos nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  após tratamento térmico a 1000°C.

### 4.1.1.3 Aspectos Cinéticos da Formação dos Nanobastões de $W_{18}O_{49}$

Para avaliar a cinética de formação dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$ , diferentes tempos foram utilizados nos tratamentos hidrotérmicos. A temperatura utilizada foi de 180 °C e utilizou-se 20 g de  $Na_2SO_4$  em todos os experimentos. A Figura 4.11 mostra o difratograma de raios X dessas amostras.

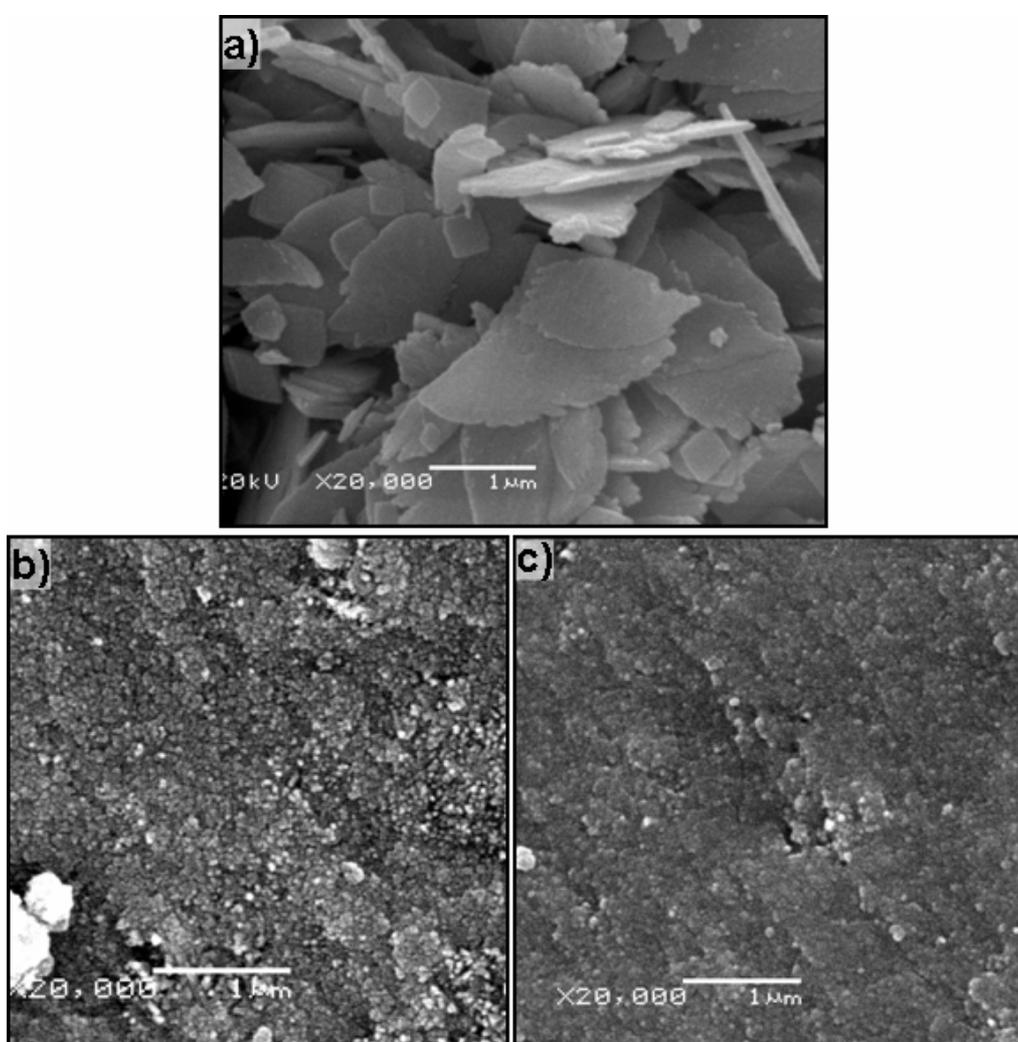


**Figura 4.11:** DRX dos óxidos de tungstênio preparado em função do tempo de tratamento hidrotérmico: a) 0, b) 4, c) 8, d) 16 horas e e) 7 dias.

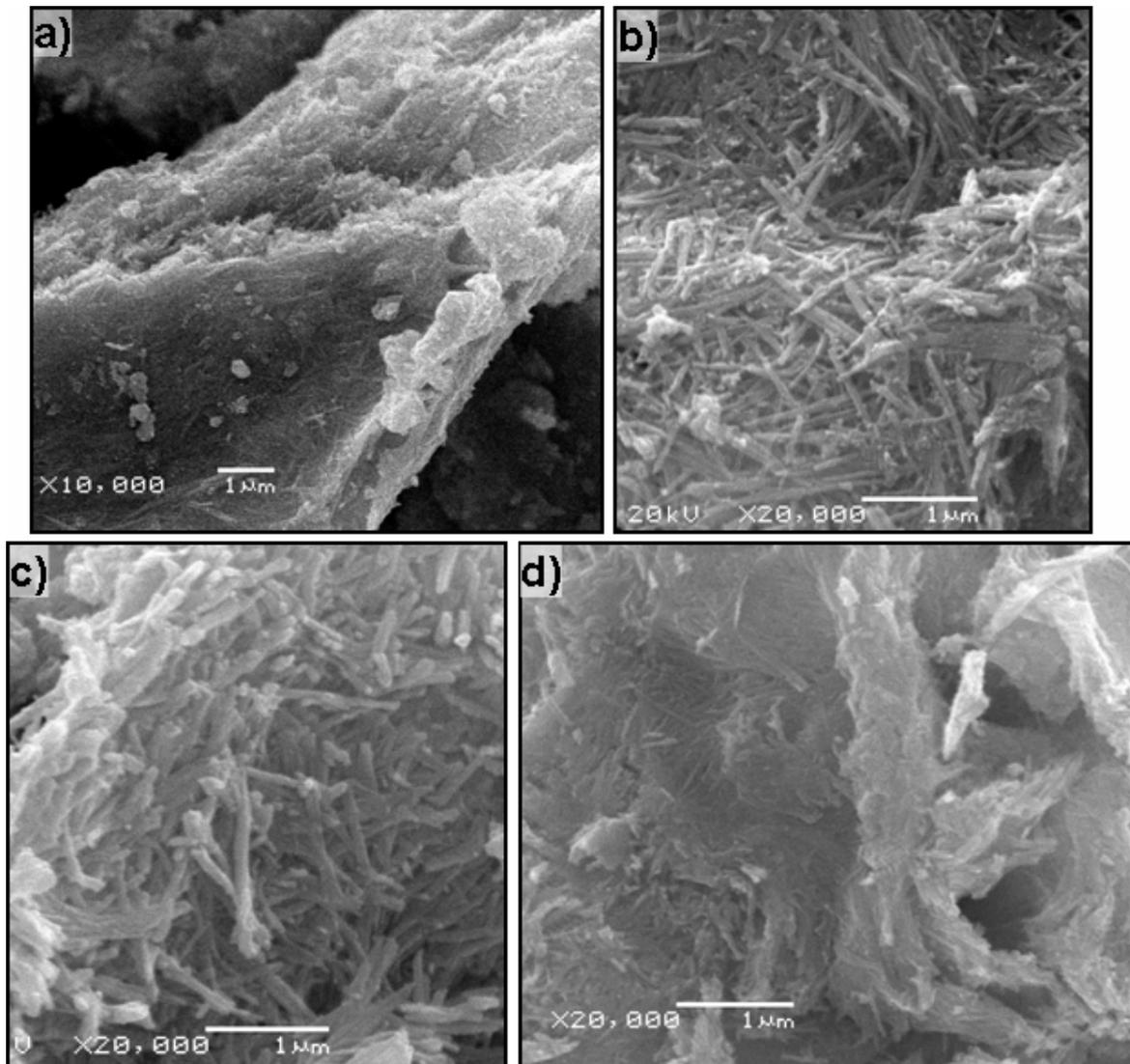
A amostra preparada sem tratamento hidrotérmico (branco) possui fase  $H_2WO_4 \cdot H_2O$  (JCPDF 18-420) ou  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , mesmo após tratamento com sulfato (agitação em meio aquoso durante 2 horas). Como podemos observar pela imagem SEM (Figura 4.12 a), este composto mostra-se com morfologia de placas de espessuras bastante finas.

A partir de 4 horas e até sete dias de tratamento hidrotérmico a 180 °C, a fase formada é predominantemente  $W_{18}O_{49}$  monoclinico (JCPDF 05-0392).

A morfologia do composto após o tratamento hidrotérmico apresenta-se tal como nanopartículas de formas irregulares até 8 horas de tratamento (Figura 4.12 *b* e *c*), com a fase  $W_{18}O_{49}$  presente. Após 16 horas de tratamento hidrotérmico, a morfologia predominante é de nanobastões, com rendimento morfológico elevado, como pode ser observado na Figura 4.13. Contudo, após sete dias de tratamento hidrotérmico (Figura 4.13 *d*) os bastões parecem estar bastante agregados, ou mesmo colapsados.



**Figura 4.12:** Imagens SEM dos óxidos de tungstênio preparados com 20g de  $Na_2SO_4$  com diferentes tempos de reação: a) sem tratamento hidrotérmico, b) 4 h e c) 8 h.



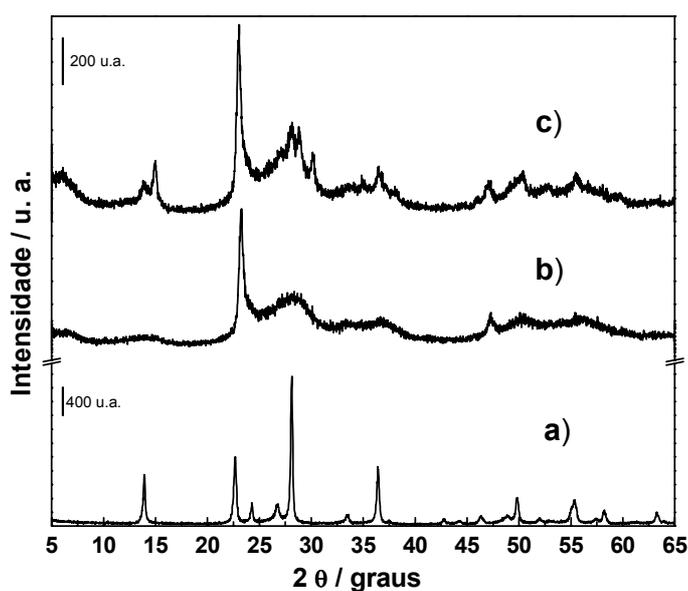
**Figura 4.13:** Imagens SEM dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  preparados com 20g de  $Na_2SO_4$  com diferentes tempos de reação: a) 16 h, b) 32 h, c) 64 h e d) 7 dias

A mudança de morfologia e fase, mesmo nas primeiras horas de tratamento hidrotérmico, indicam que a determinação da fase  $W_{18}O_{49}$  só ocorre após o aquecimento sob pressão, e não no momento de agitação do ácido tungstico com o sulfato de sódio. Nesta etapa a fase ainda é do ácido hidratado  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , mesmo após tratamento com o sal. Observou-se, também, que o tempo crítico para a formação dessas nanoestruturas é de 16 horas. Após esse período, não se observa mudança morfológica significativa.

#### 4.1.1.4 Efeito do pH

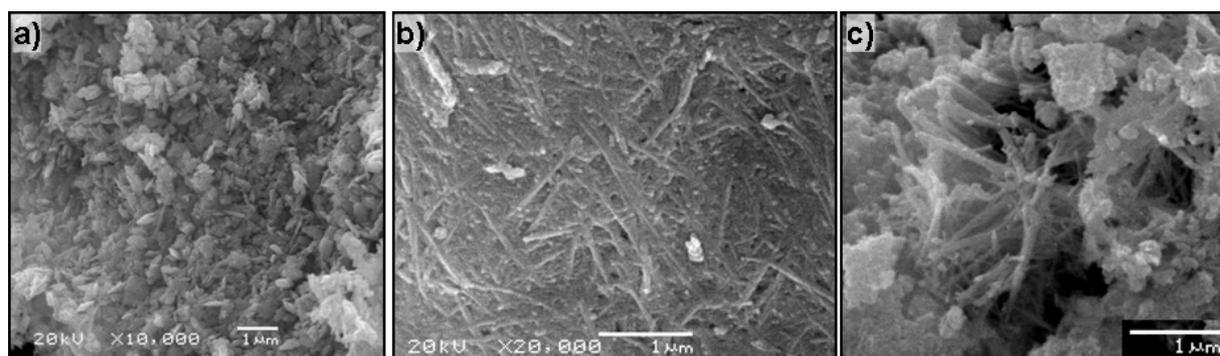
Durante as reações, observou-se que a formação dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  é bastante sensível ao pH do meio. Para observar o efeito da lavagem do  $WO_3 \cdot nH_2O$  obtido na reação de  $Na_2WO_4$  com HCl, duas reações foram realizadas. Uma utilizando o precursor lavado e outra sem a lavagem do ácido. Uma terceira reação foi feita, porém neste caso utilizando-se  $H_2SO_4$  como fonte de  $H^+$  para a obtenção do  $WO_3 \cdot nH_2O$ . Nessa terceira, todos os outros parâmetros foram mantidos, tais como, lavagem do precursor, volume da autoclave (90 mL), tempo e temperatura (16 h a 180 °C). Para todas as reações manteve-se a quantidade de  $Na_2SO_4$  fixa em 20g.

A Figura 4.14 e a Figura 4.15 mostram, respectivamente, os difratogramas e as imagens SEM dos produtos formados. Essas amostras tiveram os pHs medidos antes de serem levadas ao tratamento hidrotérmico.



**Figura 4.14:** DRX das amostras preparadas em meios: a) HCl (pH 1), b) HCl com lavagem do  $WO_3 \cdot nH_2O$  (pH 3) e c) utilizando  $H_2SO_4$  (pH 2)

Observa-se que o pH do meio antes do tratamento hidrotérmico é um fator muito importante na formação dessas nanoestruturas, como também observado por Gu e col.<sup>110</sup> Em pH 1, a fase formada é  $WO_3$  hexagonal (Figura 4.14 a) com morfologia de nanopartículas irregulares (Figura 4.15 a), porém ao lavar o  $WO_3 \cdot nH_2O$ , o pH aumenta para 3 e a formação dos nanobastões com fase de  $W_{18}O_{49}$  é favorecida.



**Figura 4.15:** Imagens SEM das amostras preparadas em meios: a) HCl (pH 1), b) HCl com lavagem do  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (pH 3) e c) utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 2)

Balázsi e col.<sup>104</sup> explicam que o estado de hidratação do ácido túngstico, assim como a própria morfologia do mesmo, pode ser alterado pelo processo de lavagem. Essa mudança seria um efeito da diminuição da concentração de íons sódio provenientes do reagente de partida  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , ou, somente pela diminuição do pH. Segundo este trabalho, após a primeira lavagem do  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  é formada uma fase intermediária e não usual, denominada fase C, que se trata de uma estrutura com vacâncias.

Em outro estudo, o efeito do sódio residual foi apontado como o responsável pela formação da fase hexagonal do trióxido de tungstênio a partir do  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>122</sup> o que pode justificar a formação dessa fase em pH menor, quando a amostra não é lavada.

No sistema aqui apresentado, a diminuição da concentração de íons sódio após a lavagem, não seria um fator tão importante para o ácido precursor, visto que uma grande quantidade de sulfato de sódio é imediatamente adicionada após a centrifugação do mesmo. A variável em questão seria, neste caso, o pH do meio.

Outra hipótese é que, apesar de existirem vários estados de hidratação do  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pode ser que apenas um deles seja o precursor para a fase  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , nessas condições experimentais. E, sob esse aspecto, tanto a lavagem quanto a adição de sulfato são fatores fundamentais. Uma vez formada essa fase (que pode ser a fase C descrita por Balázsi e col.<sup>104</sup>), os íons sulfato agem sobre ela direcionando a morfologia e a fase do produto final.

Como o ácido túngstico deve ser utilizado imediatamente após a sua preparação, não foi possível a caracterização do mesmo. Experimentos foram feitos no laboratório onde o  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  foi isolado e utilizado para essa reação somente após um intervalo de tempo (24

h). Nesse caso a fase resultante é  $\text{WO}_3$  hexagonal, o que dá fortes indícios de que a indução da fase do produto hidrotérmico se dá ainda na formação dos cristais de  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

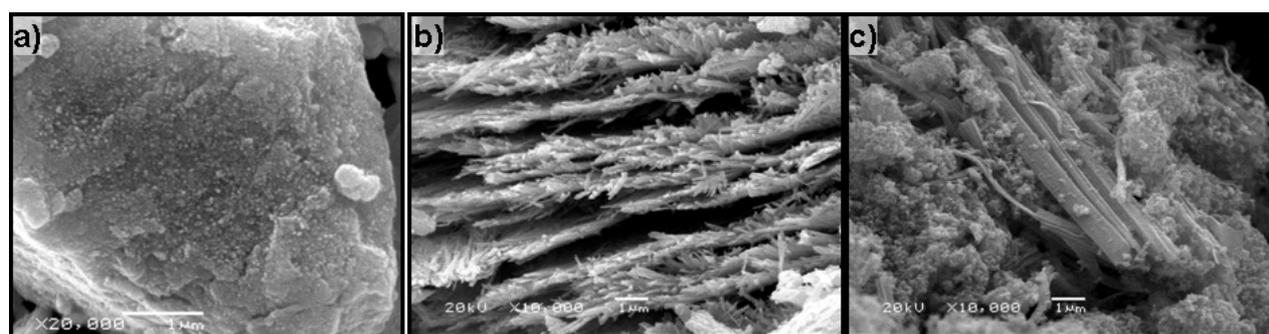
No experimento utilizando ácido sulfúrico na precipitação do ácido túngstico, observou-se que o ácido utilizado na precipitação do precursor não é um fator determinante da fase e morfologia. Nesse caso, não há íons cloretos residuais do HCl, o que mostra que estes não tem influência na determinação de fase e morfologia desses compostos. Porém, como o pH é um pouco mais baixo (aproximadamente 2) no meio reacional durante o tratamento hidrotérmico, uma mistura de morfologia é observada, tanto de nanobastões quanto nanopartículas de forma irregular, com fase  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ .

Como o pH mostra-se um fator extremamente importante na formação dessas nanoestruturas, é importante que haja um controle deste parâmetro para direcionar a morfologia e fase desejadas.

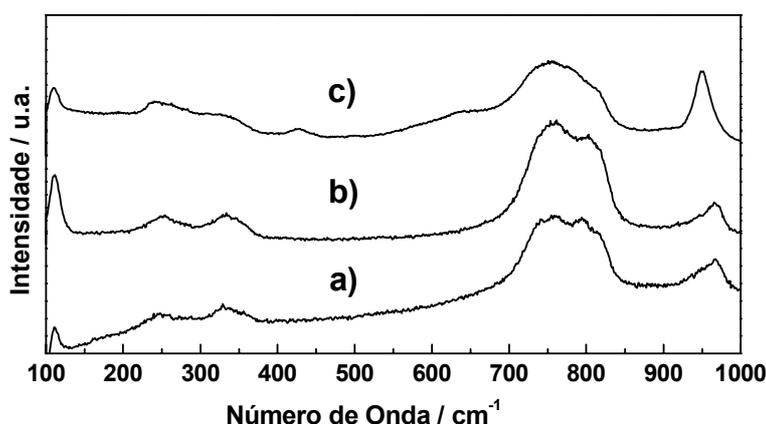
#### 4.1.1.5 Efeito do cátion na formação de nanobastões de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$

Para avaliar o efeito do cátion do sal de sulfato na formação dos nanobastões, foram realizados experimentos utilizando 20 g de  $\text{M}_2\text{SO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Todas as reações foram feitas sob as mesmas condições: tratamento hidrotérmico a  $180^\circ\text{C}$  por 16 horas.

As imagens SEM e os espectros Raman dos produtos formados encontram-se na Figura 4.16 e Figura 4.17, respectivamente.



**Figura 4.16:** Imagens SEM das amostras preparadas utilizando 20 g dos sais: a)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  c)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 4.17:** Espectros Raman das amostras preparadas utilizando 20 g dos sais: a)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  c)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Através das imagens SEM da Figura 4.16, observa-se que o cátion metálico possui um papel fundamental na determinação da morfologia do sólido formado, uma vez que na presença de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  são formadas apenas nanopartículas esféricas agregadas. Utilizando o sulfato de sódio são formados nanobastões, porém, ao utilizar o sal  $\text{K}_2\text{SO}_4$  é observada a formação de nanofitas, juntamente com a presença de nanopartículas esféricas. Isso indica que o cátion metálico possui um papel no mecanismo de formação da morfologia do óxido.

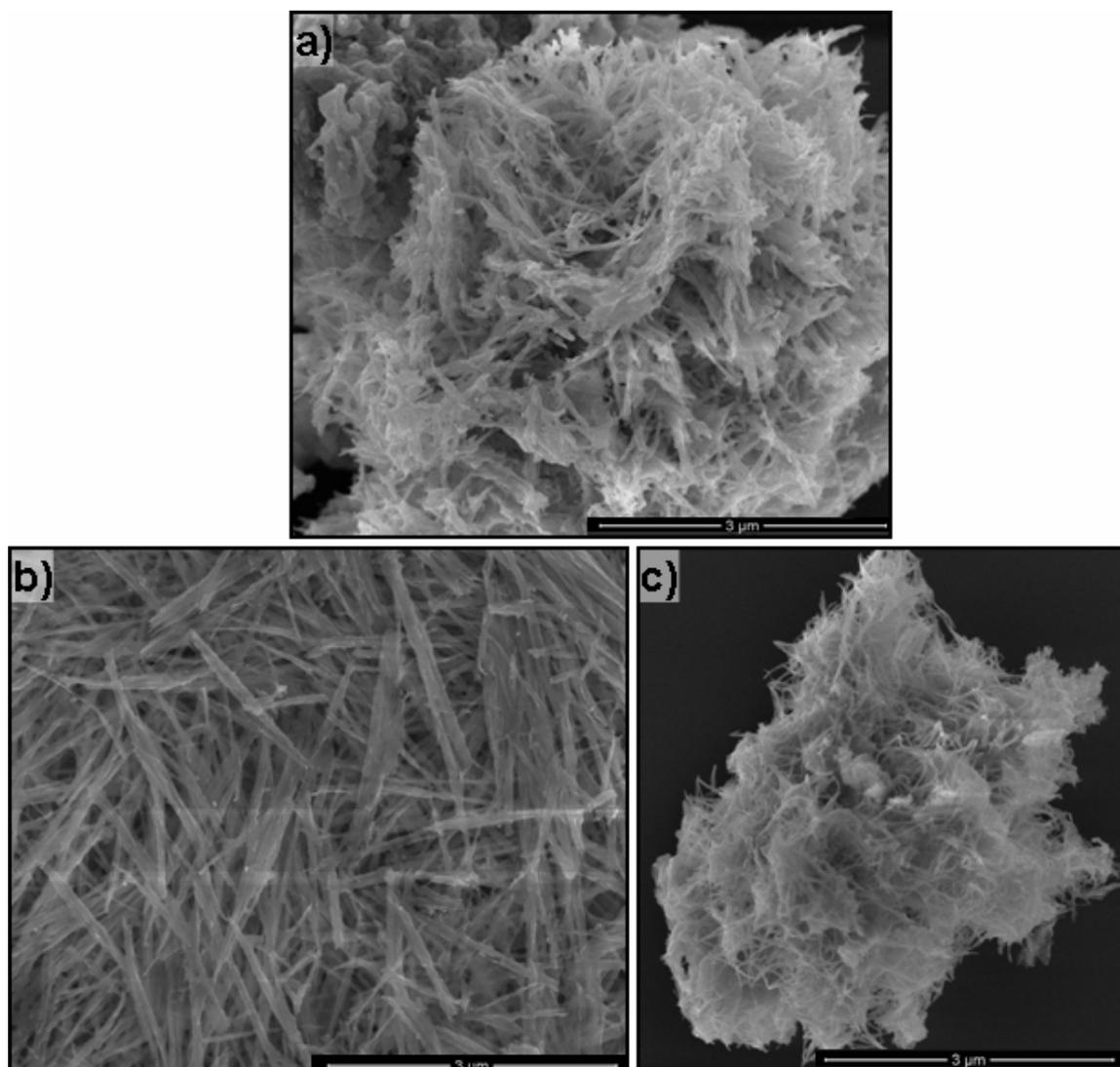
Os espectros Raman mostram bandas características do  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  monoclinico (entre  $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$  e  $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ), independente do sal utilizado (Figura 4.17), o que sugere que o cátion não interfere na formação da fase, ou seja, a determinação da fase formada pode ser atribuída aos ânions de sulfato.

#### 4.1.2 Sulfidização do óxido de tungstênio preparado por rota hidrotérmica

Os óxidos de tungstênio preparados via rota hidrotérmica, em meio aquoso e na presença de excesso de sulfato de sódio (10 a 30 g), foram submetidos à uma atmosfera de  $\text{H}_2\text{S}$  sob temperaturas de  $800-850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para os experimentos de sulfidização foram utilizados os nanobastões preparados com 10, 20 e 30 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Figura 4.6).

As reações com nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  foram feitas na presença e na ausência de gás hidrogênio. Os nanobastões preparados com 10, 20 e 30g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foram sulfidizados utilizando atmosfera de hidrogênio.

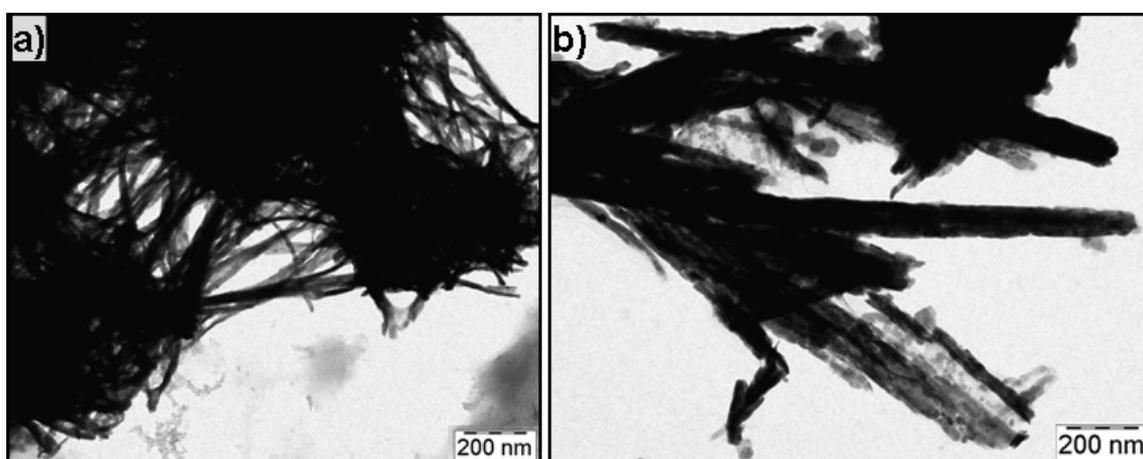
A Figura 4.18 mostra as imagens FE-SEM dos produtos de sulfidização. Observa-se que a morfologia foi mantida e as amostras apresentam-se como nanoestruturas de formas cilíndricas, com alto rendimento morfológico.



**Figura 4.18:** Imagens FE-SEM dos produtos de sulfidização dos nanobastões preparados com: a) 10, b) 20 e c) 30 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

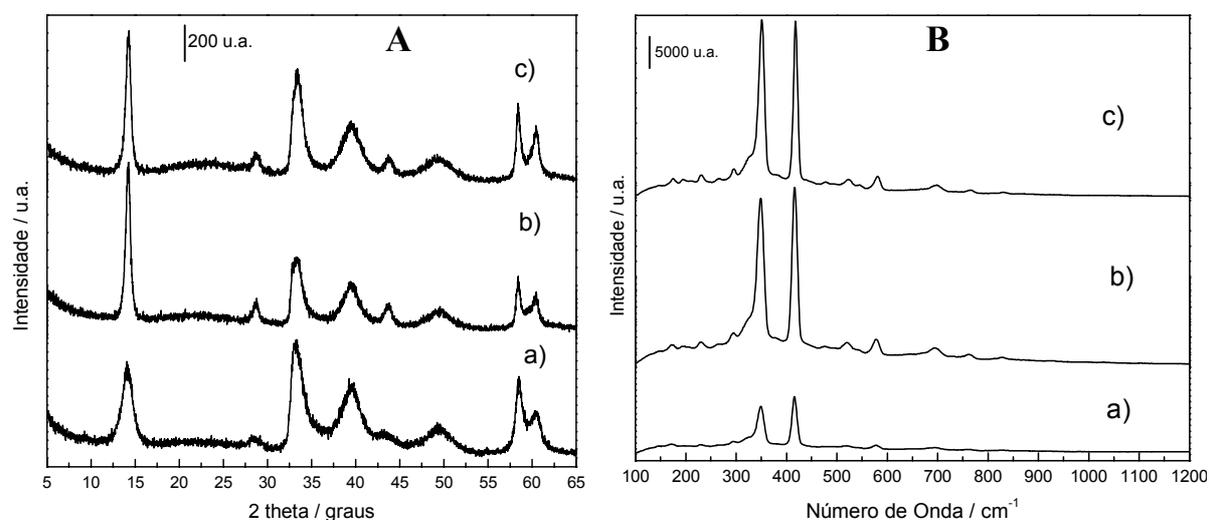
Imagens TEM apresentadas na Figura 4.19 mostram que como produto de sulfidização do precursor preparado com 10g de sulfato de sódio, são formados nanobastões de sulfeto de tungstênio. Os nanobastões apresentam diâmetro médio de 15 nm, medidos a partir das imagens TEM. Assim como o óxido precursor, os produtos sulfidizados encontram-se bastante agregados, o que é compreensível devido à sua elevada razão de aspecto. Por outro lado, as imagens TEM dos sulfetos preparados a partir de

nanobastões (20 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) mostram que há a presença de nanopartículas juntamente com nanobastões de  $\text{WS}_2$ . Os nanobastões encontram-se bastante danificados, diferentemente do que foi observado por microscopia eletrônica de varredura. É possível que no processo de preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão os nanobastões sejam danificados, pois eles são submetidos a aproximadamente 10 minutos de ultrassom. Este efeito já foi observado anteriormente em imagens SEM, no qual a morfologia das nanoestruturas foi alterada, ocorrendo quebras dos nanobastões em nanopartículas menores. Outra hipótese é que devido à seção transversal dos nanobastões ser muito pequena, não foi possível a formação de nanotubos de sulfeto, e os nanobastões tenham se quebrado na forma de nanopartículas.



**Figura 4.19:**Imagens TEM dos produtos de sulfidização dos nanobastões preparados com a) 10 e b) 20 de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Os difratogramas de raios X dos produtos sulfidizados são apresentados na Figura 4.20-A. Em todas as sínteses realizadas o produto formado é  $2\text{H-WS}_2$  (ICSD 202366). Não são observados picos referentes ao óxido, o que indica que a troca de oxigênio por enxofre foi completa. A Figura 4.20-B mostra os espectros Raman dos sulfetos formados, onde se observam as bandas características do  $\text{WS}_2$  em  $350$  e  $415\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{E}_{2g}^1$  e  $\text{A}_{1g}$ ). Vale ressaltar que não foram observadas bandas referentes ao óxido de tungstênio (entre  $200 - 400\text{ cm}^{-1}$  e  $600 - 900\text{ cm}^{-1}$ ).

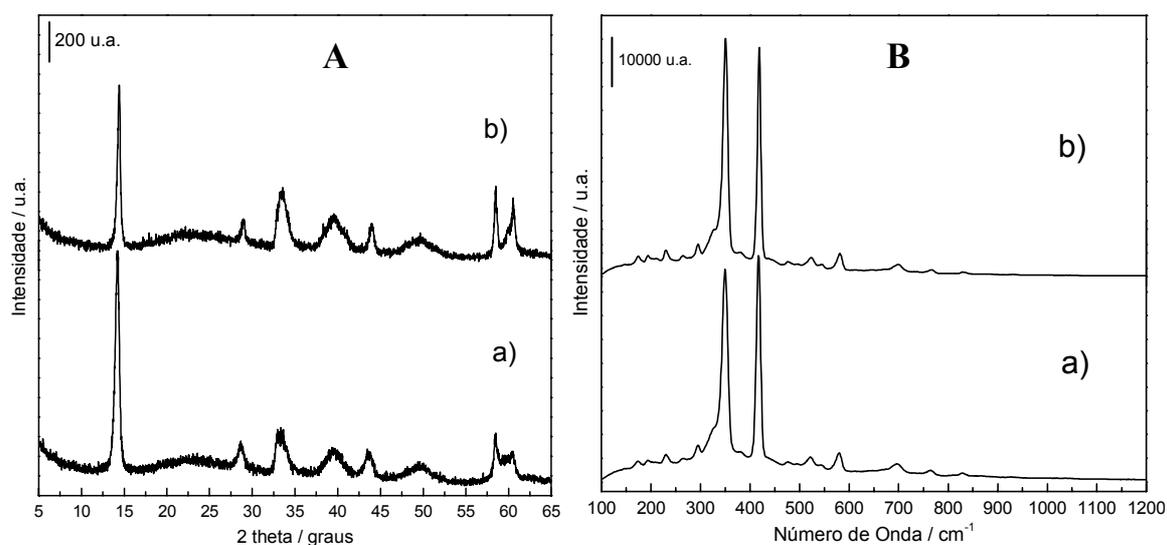


**Figura 4.20:** A) DRX e B) Espectros Raman dos produtos de sulfidização dos nanobastões preparados com a) 10, b) 20 e c) 30 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Na preparação em larga escala de nanoestruturas de  $\text{WS}_2$ ,<sup>8,9</sup> nanopartículas de  $\text{WO}_3$  são primeiramente reduzidas através do  $\text{H}_2$  presente na mistura de gases (geralmente  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ). Conforme o processo de sulfidização continua, a composição do material avança na série homóloga  $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$  até chegar à fase  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  e ser lentamente transformada em  $\text{WS}_2$ .<sup>123</sup> Uma vez que o  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  é um intermediário para a preparação de nanoestruturas de  $\text{WS}_2$ ,<sup>112</sup> este último poderia ser obtido diretamente da reação do  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  com o  $\text{H}_2\text{S}$ , sem a necessidade de uma atmosfera redutora.

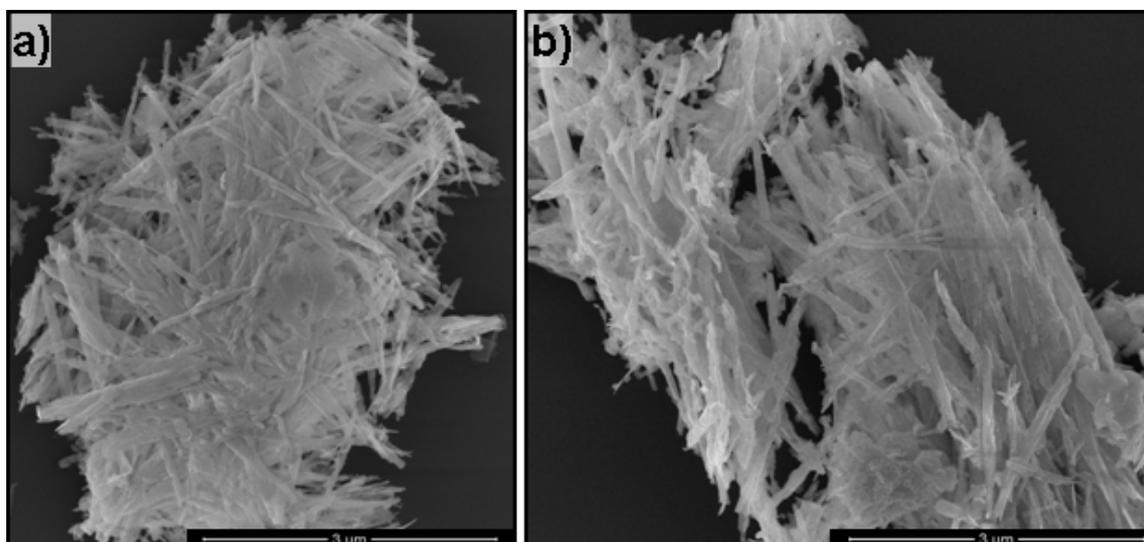
Para a sulfidização na ausência de gás redutor, foram utilizados os nanobastões preparados com 20 g de sulfato de sódio. As sulfidizações foram realizadas em atmosfera de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{N}_2$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Os difratogramas de raios X das amostras preparadas na presença e na ausência de atmosfera redutora encontram-se na Figura 4.21 A. Observa-se que mesmo na ausência de hidrogênio a fase formada é  $2\text{H-WS}_2$  (ICSD 202366) e não há picos referentes ao  $\text{WO}_3$  ou  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , o que indica que a sulfidização foi completa e que quando usamos este precursor não é necessária a presença de  $\text{H}_2$ .

Os espectros Raman da Figura 4.21 B mostram as bandas características do sulfeto de tungstênio em  $350$  e em  $418\text{ cm}^{-1}$ . Na região entre  $200 - 400\text{ cm}^{-1}$  e  $600 - 900\text{ cm}^{-1}$  não são observadas as banda relacionadas às vibrações do óxido de tungstênio, confirmando a completa sulfidização, como já mostrada por DRX.



**Figura 4.21:** A) DRX e B) Raman dos sulfetos preparados: a) na presença e b) na ausência de gás hidrogênio.

As imagens FE-SEM dos sulfetos formados são apresentadas na Figura 4.22. A morfologia dos nanobastões é mantida em ambos os casos, mostrando que esta rota é favorável para a preparação de nanoestruturas de sulfeto de tungstênio na ausência de atmosfera redutora.



**Figura 4.22:** Imagens FE-SEM dos sulfetos preparados: a) na presença e b) na ausência de gás hidrogênio.

Therese e col.<sup>37</sup> prepararam nanobastões de  $\text{WO}_3$  hexagonal via tratamento hidrotérmico e este foi sulfidizado na ausência de atmosfera redutora a 850 °C. Os autores atribuem que o tratamento térmico em atmosfera de Argônio, prévio à sulfidização,

proporciona a formação de defeitos na estrutura dos nanobastões, permitindo a troca de oxigênio por enxofre sem a presença de um agente redutor. No caso descrito nesta Dissertação, foi mantido o fluxo de gases ( $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{N}_2$ ) durante a rampa de aquecimento, para evitar o crescimento do óxido em partículas maiores.

Zhu e col obtiveram nanotubos de  $\text{WS}_2$  através da reação de nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  em atmosfera de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Os nanotubos, no entanto, possuem impurezas de tungstênio metálico, proveniente do precursor usado na preparação dos óxidos.<sup>26,27,28</sup>

O mecanismo de conversão do óxido de tungstênio em sulfeto é bem estabelecido na literatura.<sup>21,23,124</sup> Tal mecanismo envolve primeiramente a reação do  $\text{H}_2\text{S}$  com a superfície do óxido, formando a primeira camada de  $\text{WS}_2$ . Após esta etapa a reação ocorre de fora para dentro da partícula, até a total conversão do óxido em sulfeto através da difusão do gás  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>19</sup>

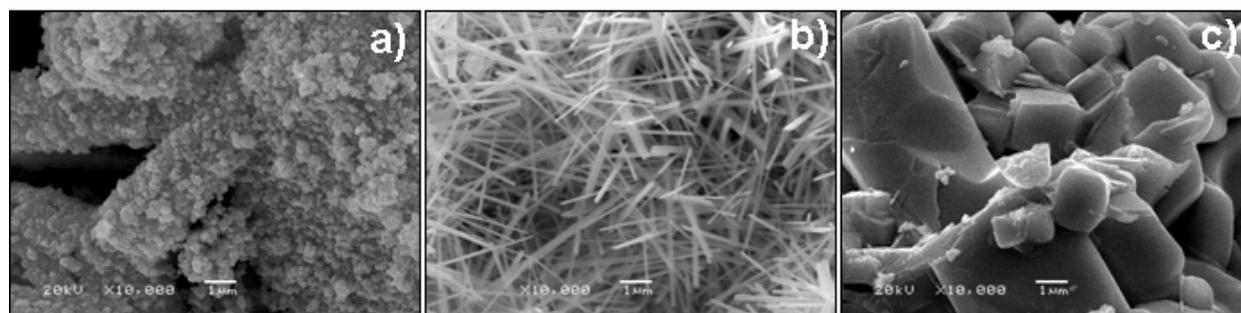
De acordo com os resultados aqui apresentados, acreditamos que a conversão dos nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  em nanobastões de  $\text{WS}_2$  ocorre pelo mecanismo de conversão óxido-sulfeto descrito por Tenne e col.<sup>19,124</sup> Vale ressaltar que, no caso do  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , por ser uma fase parcialmente reduzida, não foi necessária a presença de uma atmosfera redutora.

Desta forma, a nossa contribuição para este sistema configura-se em dois pontos: a preparação do precursor via método hidrotérmico com fase parcialmente reduzida e a subsequente sulfidização do mesmo na ausência de atmosfera redutora.

### 4.1.3 Nanobastões de $\text{WO}_3$ via $\text{WCl}_6$

Os nanobastões de óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) via  $\text{WCl}_6$  foram preparados via hidrólise de  $\text{WCl}_6$  em metanol. A Figura 4.23-a mostra a imagem SEM do produto da hidrólise do  $\text{WCl}_6$  em metanol. Após separação e secagem, o produto da reação sol-gel foi submetido a tratamento térmico a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos em atmosfera de nitrogênio e em ar sintético, ambos com fluxo de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figura 4.23 b e c).

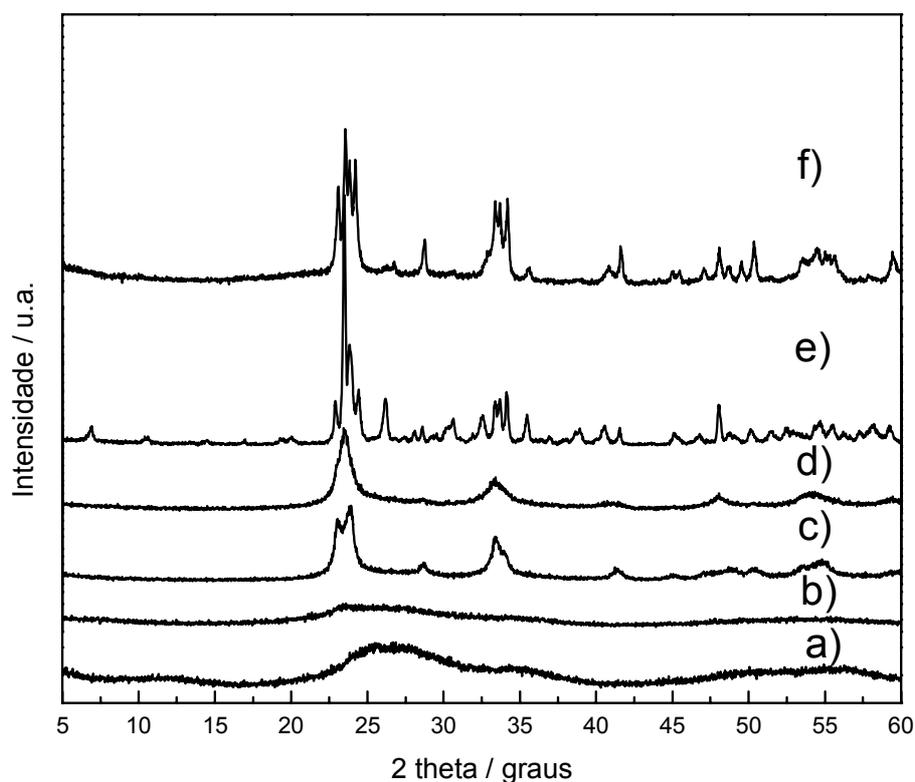
Observa-se uma mudança significativa da morfologia durante o processo, resultando na formação de nanobastões de óxido de tungstênio quando o aquecimento é feito em atmosfera inerte. O mesmo não ocorre quando o gás utilizado é ar sintético, o que pode ser devido à presença de uma atmosfera oxidante.



**Figura 4.23:** Imagens SEM: a) do produto da reação entre  $\text{WCl}_6$  e metanol; e após o tratamento térmico a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  em: b) Nitrogênio e c) Ar Sintético.

Uma vez que os nanobastões são formados somente em atmosfera de  $\text{N}_2$ , um estudo da formação dessas nanoestruturas em função da temperatura foi realizado, de forma a avaliar não somente a evolução de morfologia, mas também a evolução de fase.

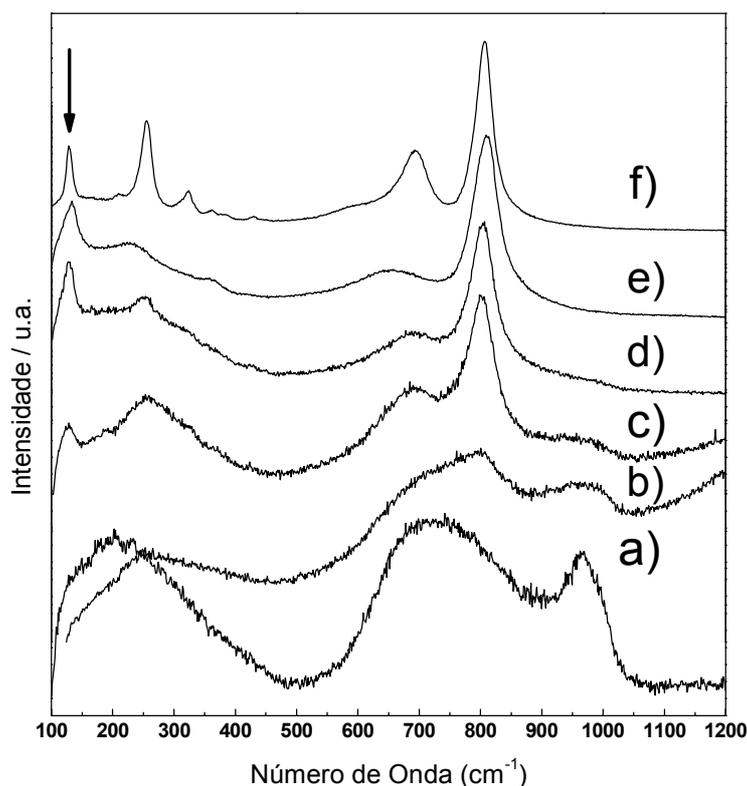
O difratograma de raios X da amostra recém-preparada e após tratamento térmico na faixa de  $200$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  durante 1 hora, são apresentados na Figura 4.24.



**Figura 4.24:** a) DRX da amostra recém preparada e b-f) após tratamento térmico a: b) 200, c) 400, d) 600, e) 800 e f) 1000°C durante 1 hora.

O estudo por DRX do material proveniente do tratamento térmico mostra que a fase obtida após aquecimento a 1000°C é o WO<sub>3</sub> triclinico. Pode-se observar pelo difratograma a presença do óxido de tungstênio não cristalino no produto recém-preparado e mesmo após tratamento a 200 °C (Figura 4.24 a e b, respectivamente). Quando a temperatura é aumentada de 400 °C a 600 °C observa-se picos referentes ao óxido de tungstênio (Figura 4.24 c e d). A partir de 800 °C observa-se uma melhor definição dos picos de DRX, onde estes podem ser indexados ao WO<sub>3</sub> triclinico (ICSD n° 1620, Figura 4.24 e, f).

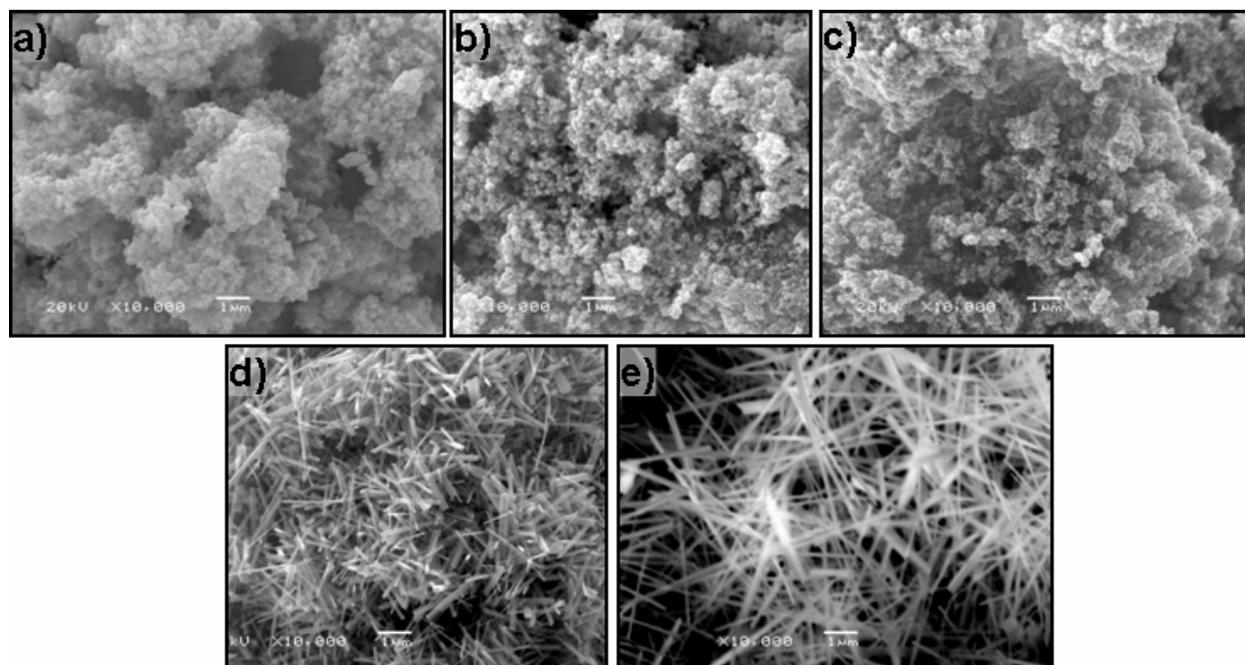
Para avaliar o efeito deste tratamento térmico na ordem à curta distância, os óxidos de tungstênio foram estudados por espectroscopia Raman. Os espectros Raman dos óxidos são apresentados na Figura 4.25.



**Figura 4.25:** a) Espectro Raman da amostra recém-preparada e b-f) após tratamento térmico a: b) 200, c) 400, d) 600, e) 800 e f) 1000°C durante 1 hora.

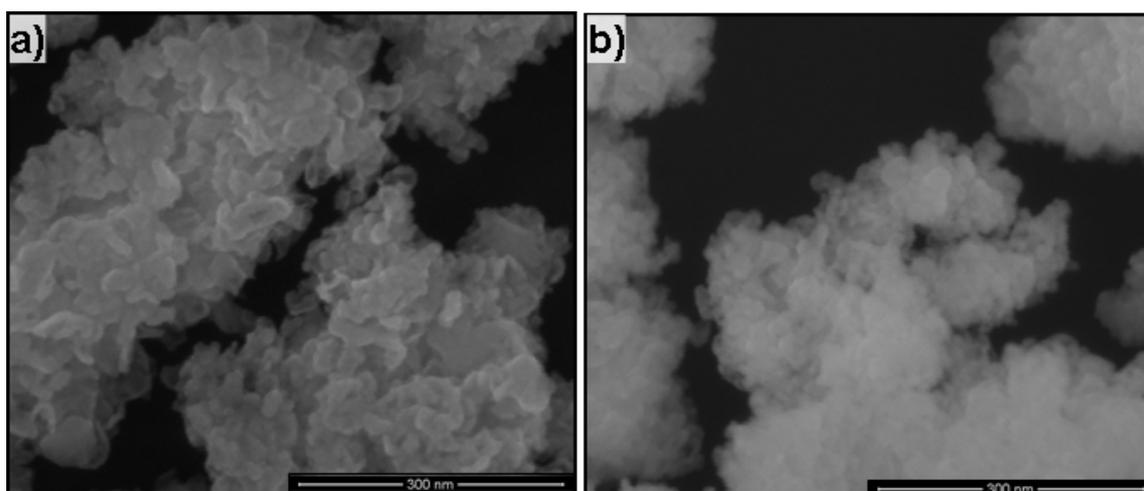
Observa-se que a amostra recém preparada e a amostra tratada termicamente a 200 °C apresentam bandas largas e pouco definidas. A 400 °C ocorre uma melhor definição das bandas, o que é concomitante com a aparição de picos definidos no DRX. Com o aumento da temperatura, as bandas entre 200-400 cm<sup>-1</sup> e 600 - 900 cm<sup>-1</sup> tornam-se mais definidas e o espectro torna-se característico do WO<sub>3</sub> triclinico. A partir de 400 °C já se observa a banda em 127 cm<sup>-1</sup>, referente aos fônons, que são modos coletivos da vibração de rede. Essa banda aumenta de intensidade com o aumento da temperatura, o que indica uma maior organização do material com o aumento de temperatura. O aumento da intensidade dos fônons é concomitante com a definição dos picos de DRX, o que confirma a organização do material e mostra que apesar das técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman medirem ordem à longa e à curta distância, respectivamente, elas apresentam uma grande complementaridade.

A evolução da morfologia durante o tratamento térmico é apresentada na Figura 4.26 por imagens SEM. Para um estudo mais aprofundado da morfologia do material, foram feitas imagens utilizando *FE-SEM*.



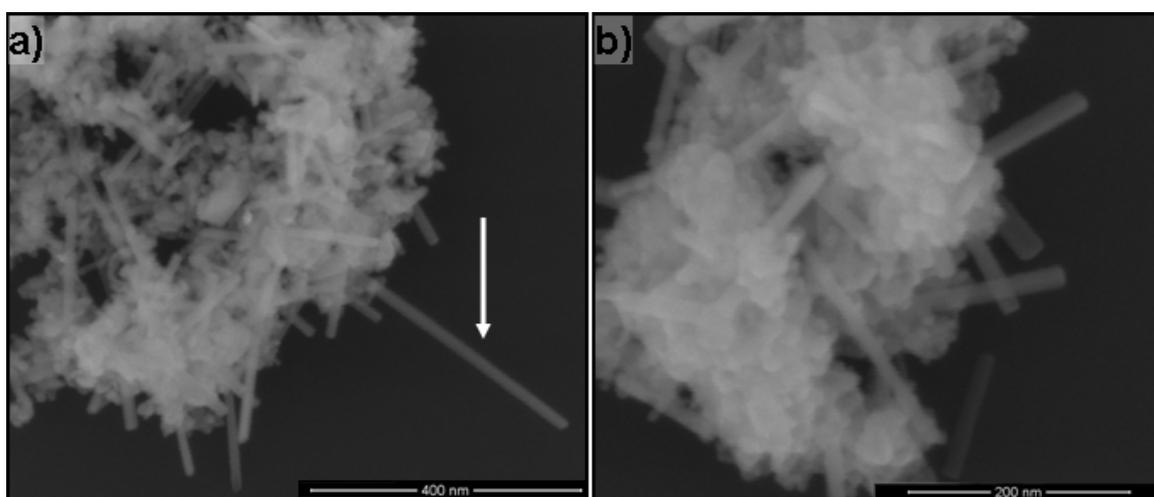
**Figura 4.26:** Imagens SEM das amostras após tratamento térmico a: a) 200, b) 400, c) 600, d) 800 e e) 1000 °C durante 1 hora.

O tratamento térmico a 200 e 400 °C não causa efeito pronunciado sobre a morfologia, o que pode ser observado em maiores detalhes na Figura 4.27.



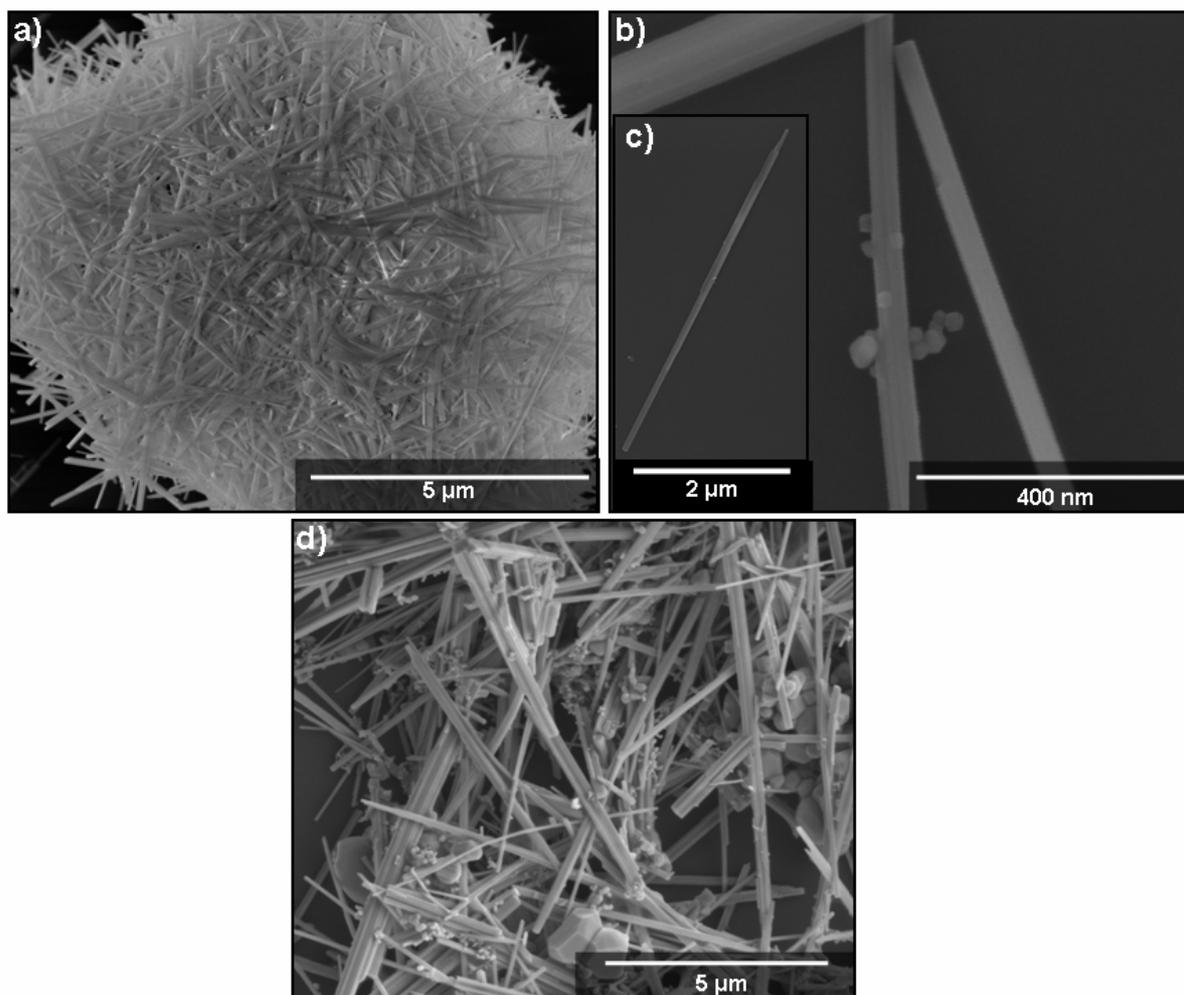
**Figura 4.27:** Imagens FE-SEM dos óxidos tratados termicamente a: a) 200 e b) 400 °C durante 1 hora.

Comparando as imagens SEM e FE-SEM, observamos que o início da formação de nanobastões se dá por volta de 600 °C, região de temperatura na qual os nanobastões embora em pequeno comprimento, já podem ser observados, juntamente com a presença de nanopartículas de formas irregulares, o que indica a formação dos nanobastões a partir destas nanopartículas. A imagem da Figura 4.28 a) mostra alguns nanobastões que saem da superfície da partícula e observa-se a presença de alguns que iniciaram o processo de crescimento unidimensional (marcado com uma seta).



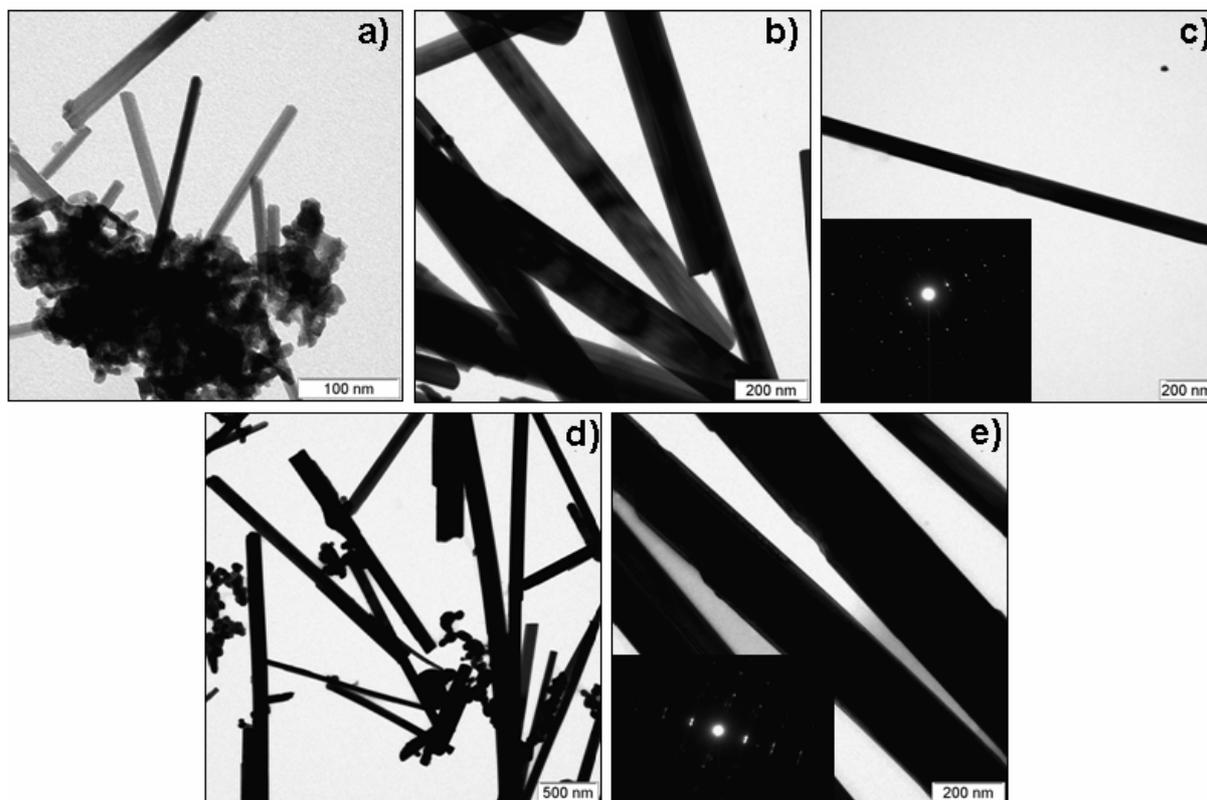
**Figura 4.28:** Imagens FE-SEM de diferentes regiões dos óxidos tratados termicamente a 600 °C durante 1 hora em a) menor e b) maior magnificação.

Com o aumento da temperatura para 800 °C, a mudança de morfologia de nanopartículas de formas irregulares para nanobastões é completa e não são observadas alterações significativas a 1000 °C (Figura 4.29). Observam-se, ainda, a presença de nanopartículas, porém em menor proporção, localizadas sobre a superfície dos nanobastões, o que sugere que o mecanismo de formação dessas nanoestruturas passa pela agregação das nanopartículas e difusão das mesmas, formando assim os nanobastões. Os nanobastões podem ter comprimentos da ordem de microns, como pode ser observado na Figura 4.29 c. Pode-se afirmar, também, que o aumento da temperatura favorece o crescimento destas nanoestruturas em seu comprimento.



**Figura 4.29:** Imagens FE-SEM dos óxidos tratados termicamente a 800 °C durante 1 hora em a) menor, b) maior magnificação e c) um nanobastão isolado de 5μm de comprimento. d) óxido aquecido a 1000 °C.

Os diâmetros dos nanobastões foram medidos através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, apresentadas na Figura 4.30. As amostras tratadas a 600 °C apresentam diâmetro médio de 13 nm. Com o aumento da temperatura para 800 °C, o diâmetro médio é de 80 nm e a 1000 °C o diâmetro dos nanobastões são, em média, de 100 nm, o que indica que não só há um aumento no seu comprimento, como também no diâmetro, conforme o aumento de temperatura. Todavia, a distribuição de diâmetros nos nanobastões não é uniforme, tendo-se um desvio padrão bastante elevado. Essa mudança de diâmetro dos óxidos com o aumento da temperatura de aquecimento torna-se interessante, uma vez que estes nanobastões podem ser utilizados em reações de sulfidização em atmosfera de H<sub>2</sub>S para a síntese de nanotubos de WS<sub>2</sub>, e a morfologia destes, por sua vez, pode ser controlada, via morfologia do óxido inicial.



**Figura 4.30:** Imagens TEM dos óxidos de tungstênio após tratamento térmico a: a) 600, b) e c) 800, d) e e) 1000 °C durante 1 hora.

Recentemente, nanobastões de  $\text{WO}_3$  ou  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  foram sintetizados via métodos sol-gel utilizando  $\text{WCl}_6$ <sup>64,125,126,127,128</sup> ou  $\text{W}(\text{CO})_6$ <sup>129</sup> como precursores e diferentes álcoois como reagentes.

Parkin e col.<sup>125-127</sup> obtiveram óxido de tungstênio através da técnica de deposição química de vapor à pressão atmosférica (APCVD), reagindo o  $\text{WCl}_6$  com diferentes álcoois (metanol, etanol, 2-propanol, 2-metil-2propanol) e água a 625°C. Foi observado que a reação de metanol e etanol com  $\text{WCl}_6$  gera óxidos com morfologia de nanofios (*nanowires*), os quais possuem pronunciada atividade fotocatalítica<sup>125</sup> e promissoras aplicações como sensores de gás.<sup>126,127</sup>

Polleux e col.<sup>64,128,130</sup> desenvolveram um método de síntese sol-gel para a preparação de nanopartículas de óxido de tungstênio através da reação de  $\text{WCl}_6$  com álcool benzílico. Após 48 horas de reação sol-gel a 100-200°C, foi observado a presença de nanobastões de diâmetro de 1,3 nm. Os autores sugerem que o álcool age na organização e crescimento das nanopartículas.<sup>131</sup>

Sun e col.<sup>132</sup> prepararam nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  através do tratamento solvotérmico de  $WCl_6$  em ciclohexanol e estudaram seu comportamento com a temperatura.

A descrição destes métodos oferecem algumas sugestões para o mecanismo de formação dos nanobastões de  $WO_3$ , porém, em todos os casos descritos, os produtos da reação sol-gel já possuem morfologia de nanobastões. No entanto, em nosso caso, a amostra recém-preparada apresenta morfologia de nanopartículas irregulares e a morfologia de nanobastões só é obtida após tratamento térmico em atmosfera inerte, o que indica um mecanismo diferenciado para a formação dessas nanoestruturas.

Vários métodos baseados em tratamentos térmicos<sup>56,133,134,135,136,137</sup> e em crescimento em fase gasosa<sup>28,53,138,139,140,141,142</sup> têm sido descritos para a preparação de nanobastões de óxido de tungstênio. A maior parte dos tratamentos térmicos partem de precursores como o tungstênio metálico.<sup>34-44</sup> e necessitam de temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$  para a formação dos nanobastões<sup>134</sup> ou a presença de catalisadores.<sup>56</sup> Uma vez que o mecanismo de formação dos nanobastões envolve a vaporização do tungstênio e oxidação do mesmo, outros precursores, que não somente W podem ser utilizados para a preparação de nanopartículas de óxidos de tungstênio. Filmes de  $W_2N$  foram utilizados como precursores de nanobastões de fase  $W_{18}O_{49}$ , através de tratamento térmico (*annealing*).<sup>133</sup> Em nosso método, o precursor para os nanobastões é um sub-óxido não-cristalino de tungstênio.

Gillet e col.<sup>138</sup> prepararam nanobastões a partir de óxido de tungstênio em fase de vapor. Porém, neste caso, suspeita-se que a presença de átomos de potássio na superfície do substrato, onde os nanobastões são depositados, são os responsáveis pela morfologia final. Os autores sugerem que a primeira fase formada é  $K_xWO_3$ , e esta direciona o crescimento do óxido na forma de nanobastões.

Os resultados obtidos nesta Dissertação sugerem um mecanismo de aglomeração e difusão das nanopartículas. Apesar da temperatura de reação ( $600-1000^\circ\text{C}$ ) ser abaixo da temperatura de fusão do óxido de tungstênio ( $1470^\circ\text{C}$ ), já foi observado que a evaporação do  $WO_3$  pode acontecer a temperaturas menores, por volta de  $550^\circ\text{C}$ .<sup>138</sup> Portanto, o  $WO_3$  sólido pode fazer transição para a fase de vapor e após um determinado ponto de saturação, ocorre nucleação do óxido e crescimento preferencial em relação a um eixo cristalográfico,

o que induz à morfologia unidimensional de nanobastões. As partículas menores são incorporadas aos bastões, favorecendo o crescimento dos mesmos.

Ainda, dos resultados obtidos neste sistema, temos que a utilização de atmosfera de nitrogênio durante o tratamento térmico mostrou-se de extrema importância na produção das nanoestruturas, pois quando se utilizou atmosfera de ar sintético, não foi observada a presença de nanobastões. O efeito da presença de oxigênio para a formação de nanobastões de óxido de tungstênio também foi estudado por Chen,<sup>143</sup> onde um filme de W foi aquecido a 700-850 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Os autores controlaram a morfologia do óxido (diâmetro e comprimento dos nanobastões) com a concentração de oxigênio no sistema. No caso descrito nesta Dissertação, foi evitada a presença de oxigênio para a formação de nanoestruturas unidimensionais.

#### 4.1.4 Sulfidização do óxido de tungstênio preparado por rota térmica

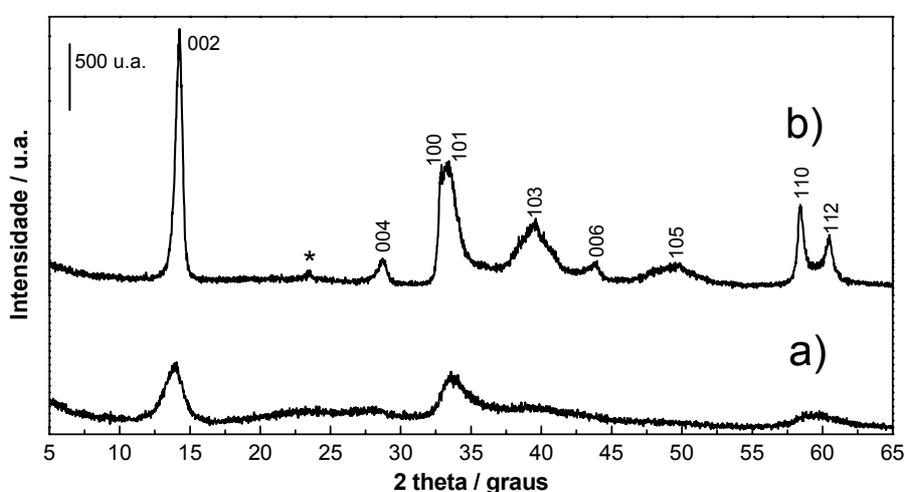
Através desta rota de preparação de nanobastões de óxido de tungstênio, pode-se inserir uma segunda etapa que é a inserção de H<sub>2</sub>S no sistema. Desta forma, é possível fazer o crescimento de nanobastões de WO<sub>3</sub> e sua sulfidização para WS<sub>2</sub> *in situ*. Através do efeito *template* do óxido precursor, descrito anteriormente no sistema de nanobastões de W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>, espera-se que a morfologia do precursor (nanobastões de WO<sub>3</sub>) seja mantida durante a sulfidização e o produto final da reação seja nanobastões ou mesmo nanotubos de WS<sub>2</sub>.

Um exemplo de crescimento de nanobastões e sulfidização *in situ*, foi o sistema descrito Zhu e col.,<sup>28</sup> onde o óxido de tungstênio com morfologia tipo agulha e de fase W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> foi preparado pela reação de vapor de tungstênio com uma lâmina de SiO<sub>2</sub> a 1600 °C. Adicionando H<sub>2</sub>S no sistema,<sup>26-27</sup> obtiveram nanotubos de WS<sub>2</sub> através da reação com o óxido precursor. No entanto, a fase obtida nesta Dissertação pelo tratamento térmico do óxido de tungstênio é WO<sub>3</sub> triclinico, e, não sendo esta uma fase sub-estequiométrica, faz-se necessária a presença de uma atmosfera redutora para que a reação do óxido com o gás sulfídrico possa ocorrer.

Utilizando o forno tubular, a amostra de óxido de tungstênio não-cristalino, preparado a partir de WCl<sub>6</sub>, foi aquecida e tratada a 600 e 800 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub> para a formação

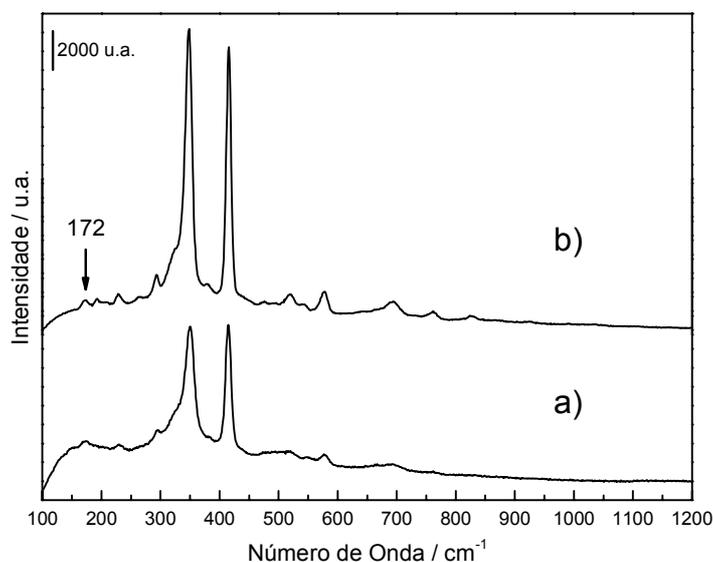
dos nanobastões. Após 10 minutos de aquecimento, o fluxo de gás foi modificado para uma mistura de  $H_2$ ,  $N_2$  e  $H_2S$ , na proporção de 5:90:6 e mantido por 30 minutos.

O difratograma de raios X dos produtos da reação sólido-gás a 600 e 800 °C são apresentados na Figura 4.31. Observa-se que a fase formada em ambos os casos é  $WS_2$  (ICSD 56014). A amostra preparada a 800 °C apresenta resíduo de  $WO_3$ , o que indica tempo insuficiente para completa sulfidização do óxido. Esta também apresenta maior cristalinidade e definição dos picos, se comparada à amostra preparada a 600 °C.



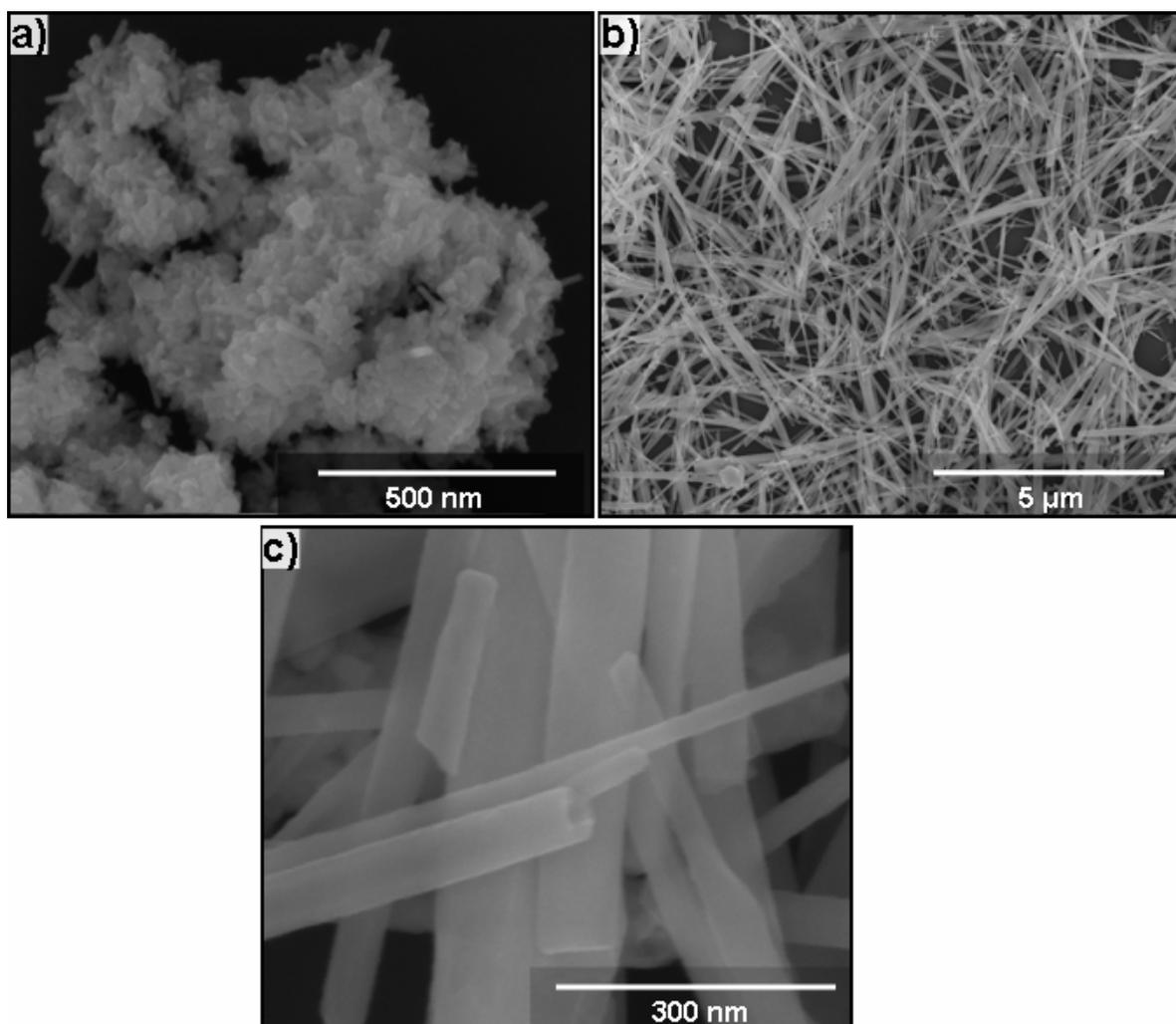
**Figura 4.31:** DRX dos sulfetos de tungstênio preparados a partir de nanobastões de  $WO_3$  a) 600 e b) 800 °C. O pico marcado (\*) corresponde à fase  $WO_3$ .

O espectro Raman dos sulfetos de tungstênio é apresentado na Figura 4.32. São observadas duas bandas, em  $348$  e  $415\text{ cm}^{-1}$ , as quais coincidem com os deslocamentos atribuídos ao  $2H-WS_2$  bulk,<sup>144</sup> assim como com os de nanopartículas de  $WS_2$ .<sup>145,146</sup> O deslocamento situado em aproximadamente  $350\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo  $E_{2g}$  para a vibração dos átomos W-S no plano  $x$ - $y$  e a banda em  $415\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo  $A_{1g}$  para a vibração de dois átomos de S ao longo do eixo  $z$  na célula unitária.<sup>147</sup> Em adição, há também uma banda em  $172\text{ cm}^{-1}$  de maior intensidade relativa comparados ao sólido estendido de  $WS_2$ , o que é característico para os espectros Raman de nanotubos de sulfeto de tungstênio.<sup>148-149</sup>



**Figura 4.32:** Espectros Raman dos sulfetos de tungstênio preparados a partir de nanobastões de  $\text{WO}_3$  a) 600 e b) 800 °C.

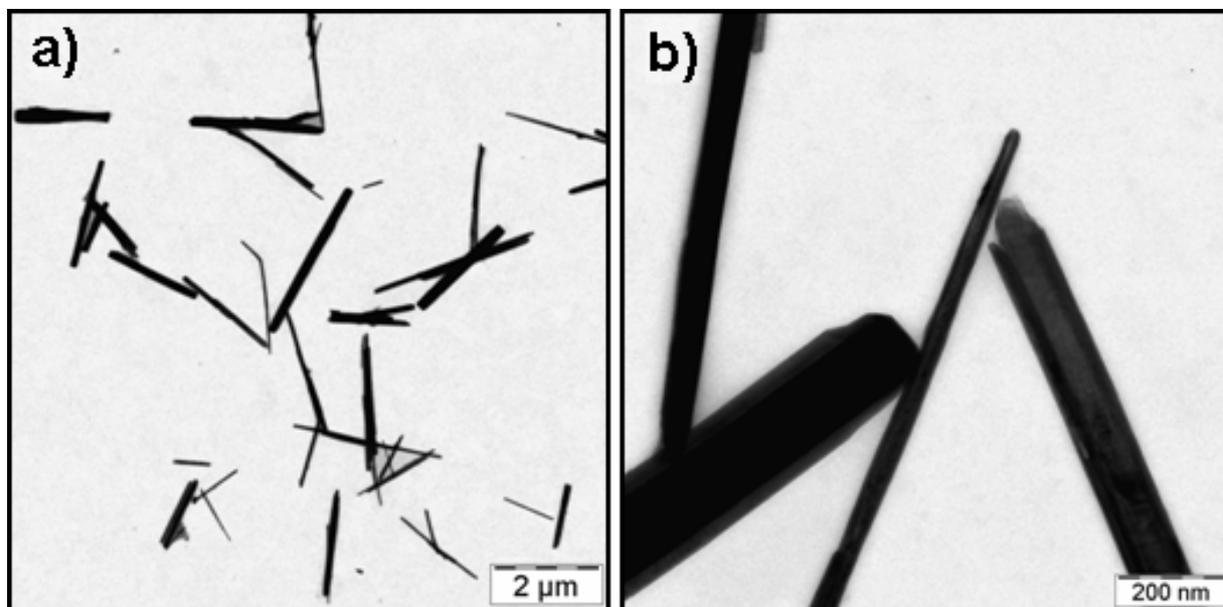
A Figura 4.33 mostra as imagens FE-SEM dos sulfetos formados. À temperatura de 600 °C, o produto formado consiste em uma mistura de nanopartículas e nanoestruturas de formas cilíndricas de  $\text{WS}_2$  (Figura 4.33 a), morfologia que já era apresentada no óxido preparado a esta temperatura. A 800 °C, quando a formação de morfologia de nanobastões é completa, observa-se que esta morfologia é mantida no sulfeto, com alto rendimento morfológico (Figura 4.33 b). A imagem FE-SEM de maior magnificação (Figura 4.33 c) mostra que há a presença de nanotubos de ponta aberta (*open-ended*), indicando que houve conversão de nanobastões a nanotubos, uma vez que esta morfologia não estava presente no óxido precursor.



**Figura 4.33:** Imagens FE-SEM dos sulfetos de tungstênio preparados a partir de nanobastões de  $\text{WO}_3$  a: a) 600 °C, b) e a 800 °C. em menor e c) em maior magnificação.

Imagens TEM apresentadas na Figura 4.34, do sulfeto preparado a 800 °C complementam as medidas de FE-SEM, mostrando que há a presença tanto de nanobastões quanto de nanotubos. O diâmetro dos nanotubos varia entre 20 e 180 nm. Enquanto os nanotubos que possuem 20-50 nm de diâmetro são cilíndricos (possuem seção transversal circular), os mais espessos (com aproximadamente 100 nm de diâmetro) possuem seção retangular e achatada. Os nanotubos que estão completamente sulfidizados exibem o interior vazio, já alguns possuem o interior preenchido com contraste diferente da superfície, o que pode ser devido a presença de óxido de tungstênio não sulfidizado.<sup>23</sup> O comprimento destas nanoestruturas varia entre 400 nm até alguns microns. Não é observada a presença de nanopartículas de formas esféricas, o que mostra que há uma pureza

morfológica em relação à dimensionalidade, pois só obtivemos nanopartículas unidimensionais.



**Figura 4.34:** Imagens TEM do sulfeto de tungstênio preparado a 800 °C em a) menor e b) maior magnificação.

Este método de crescimento de nanobastões com subsequente sulfidização do mesmo ainda não foi descrito na literatura. Li e col.<sup>60</sup> desenvolveram uma rota de preparação de nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  a partir de fulerenos de  $WS_2$ . Os nanobastões são formados após tratamento térmico dos fulerenos inorgânicos a 1000 °C em atmosfera de ar sintético. Posteriormente, o óxido formado é sulfidizado em atmosfera de  $H_2S$ . No método por nós desenvolvido, a 800 °C a mudança de morfologia é completa, com formação da fase  $WO_3$ . O precursor para a preparação dos nanobastões utilizados também difere, por ser  $WO_3$  de baixa cristalinidade.

É importante mencionar que este método de crescimento de nanobastões de óxido de tungstênio por rota térmica e subsequente sulfidização dos mesmos produz sulfetos de maior pureza morfológica, em relação aos sulfetos obtidos a partir do  $W_{18}O_{49}$ . Provavelmente, o diâmetro dos nanobastões precursores seja um fator preponderante para a formação das nanoestruturas unidimensionais. Como o diâmetro dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  é bastante inferior (5-15 nm) em comparação aos nanobastões de  $WO_3$  (50-150 nm), a seção transversal do último pode ser mais favorável à formação de nanotubos. Há

também o fator relacionado ao fato dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  apresentarem-se na forma de agregados, o que não é favorável à formação de nanotubos, uma vez que torna-se mais difícil a formação da primeira camada sulfidizada. A fase inicial ( $WO_3$  ou  $W_{18}O_{49}$ ) somente influencia a utilização ou não de uma atmosfera redutora.

Deve ser destacado os nanotubos de sulfeto de tungstênio foram obtidos sem a utilização de nenhum direcionador de morfologia tais como surfactantes ou aditivos, o que faz com que o produto possua alta pureza e, portanto, nenhuma etapa de purificação é necessária. Os sulfetos possuem também alta pureza de morfologia, o que torna desnecessária a etapa de purificação para isolar os nanotubos<sup>150</sup>. Estes compostos, com tais características, possuem potenciais aplicações como ponteiros (*tips*) de microscópios de força atômica,<sup>46</sup> para a fabricação de nanocompósitos,<sup>151</sup> assim como na área de lubrificantes sólidos,<sup>42</sup> como já fora colocado anteriormente.

## 4.2 Nanobastões de Sulfeto de Molibdênio

Os nanobastões de sulfeto de molibdênio foram preparados a partir da reação sólido-gás com o óxido, na forma de nanobastões, previamente preparado. A descrição deste sistema será feita em etapas: nanobastões de óxido de molibdênio e nanobastões de sulfeto de molibdênio.

### 4.2.1 Nanobastões de Óxido de Molibdênio

#### 4.2.1.1 Preparação e caracterização do precursor $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A preparação dos nanobastões de trióxido de molibdênio foi feita utilizando como precursor o óxido de molibdênio dihidratado ( $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), um dos compostos denominados de ácidos molíbdicos, o qual é um material de baixo custo, de fácil preparação em grande escala e estável ao ar e umidade. O  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é um composto amarelo, de estrutura lamelar, análogo ao  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  utilizado na preparação dos nanobastões de óxido de tungstênio. O  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi preparado previamente em laboratório, de acordo com o trabalho de Cruywagen.<sup>97</sup> A formação do ácido é baseada na reação de troca iônica entre o molibdato de sódio e o ácido perclórico:



O padrão de difração observado (Figura 4.35 A) pode ser indexado ao  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  monoclinico, apresentando grupo espacial P2/m (ICSD 24039)<sup>152</sup>. O pico mais intenso no difratograma é atribuído ao plano (010). A presença deste pico indica que o empilhamento das lamelas ocorre na direção [010], ocorrendo crescimento preferencial nesta direção, dado ser um composto lamelar, como pode ser visto na Figura 4.35 B.

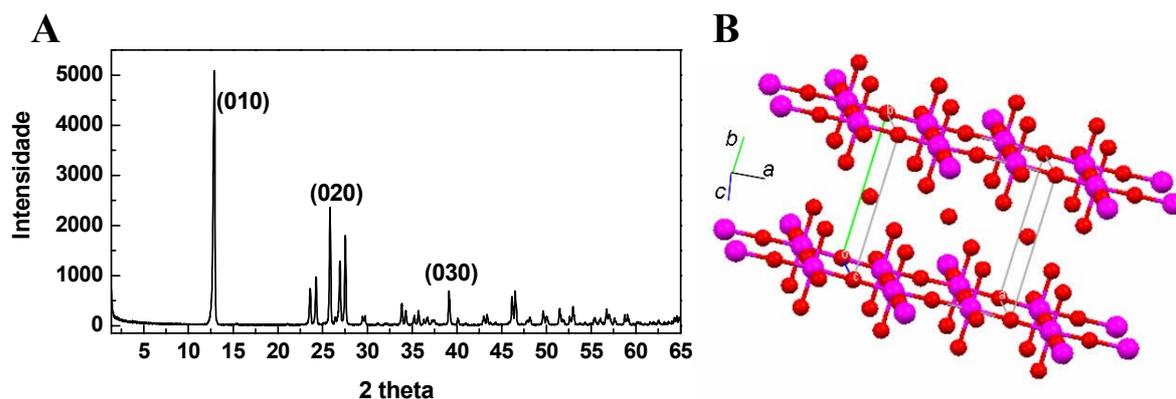


Figura 4.35: A) DRX e B) Representação estrutural do precursor MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Apesar do padrão de difração dar uma descrição precisa do composto, não é possível atribuir todas as suas vibrações no espectro infravermelho. O espectro mostrado na Figura 4.36 A indica que há 3 tipos ligação de hidrogênio, gerando 3 bandas de absorção em 3158, 3399 e 3510 cm<sup>-1</sup>. Vibrações associadas à deformação  $\delta$  (OH<sub>2</sub>) dão origem a uma banda em 1616 cm<sup>-1</sup>.<sup>153</sup>

De acordo com dados estruturais (ver Figura 4.35 B), há quatro tipos de ligações terminais Mo=O na cela unitária, com diferentes comprimentos de ligação. No espectro infravermelho (Figura 4.36 A) observa-se a correlação entre número de onda e distância, visto que as ligações mais curtas correspondem a bandas de mais alta frequência em 967 cm<sup>-1</sup> e as mais longas geram um dubleto em número de onda menores. As absorções intensas em 756 e em 665 cm<sup>-1</sup> no espectro de infravermelho e em 771, 729 e 627 cm<sup>-1</sup> no espectro Raman (Figura 4.36 B) caracterizam os estiramentos do oxigênio equatoriais das unidades O-Mo<sub>2</sub>. As atribuições tentativas são apresentadas na Tabela 4.1.

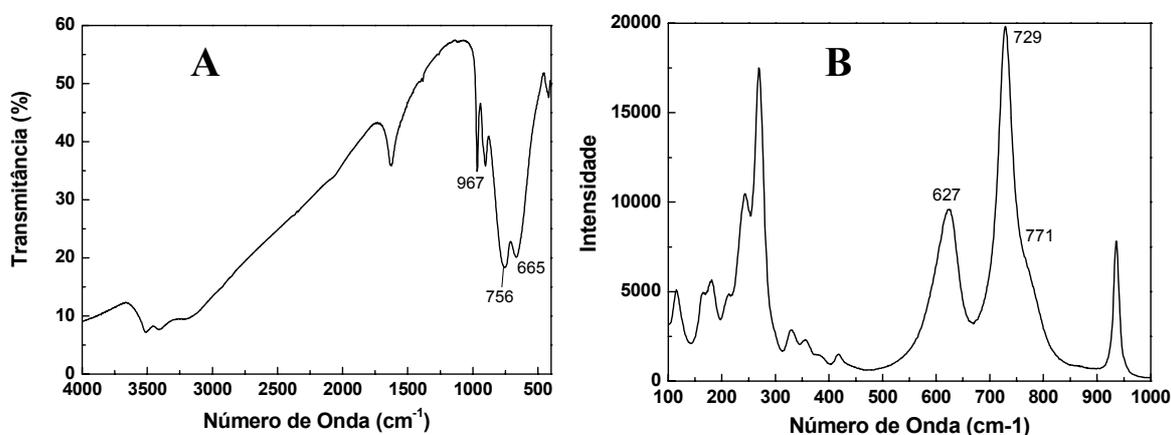


Figura 4.36: A) Espectro no infravermelho e B) Espectro Raman do precursor MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.

**Tabela 4.1:** Atribuição-tentativa para as bandas dos espectros infravermelho e Raman do precursor  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>153</sup>

Composto	Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição-Tentativa
$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>(153)</sup>	934	967	v (O=Mo)
		922	
		904	
		771	v (Mo-O-Mo)
		729	
		627	
		418	Modos de Deformação
		386	
		353	
		347	
	331	333	v (Mo-OH <sub>2</sub> )

As curvas TG e DTA para o  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  são apresentadas na Figura 4.37. Tais medidas foram realizadas para analisar a decomposição térmica do óxido dihidratado em atmosfera inerte (nitrogênio).

A decomposição térmica do  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ocorre em três etapas distintas. A primeira, no intervalo de temperatura de 30 a 94 °C, com perda de massa de 10,3 % e um pico endotérmico com máximo em 87 °C na curva DTA; a segunda no intervalo de 94 a 167 °C, com perda de 9 % da massa e um pico também endotérmico com máximo em 163 °C. Tais eventos estão associados com a eliminação da água da estrutural do  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (Eq. 4.3 e 4.4).

No terceiro evento, é observada uma grande perda de massa que se inicia em 700 °C. A curva de DTA apresenta um pico estreito e endotérmico em 797 °C. Tais eventos são atribuídos à fusão e volatilização do  $\text{MoO}_3$  e, após este evento, toda a massa de  $\text{MoO}_3$  é eliminada.

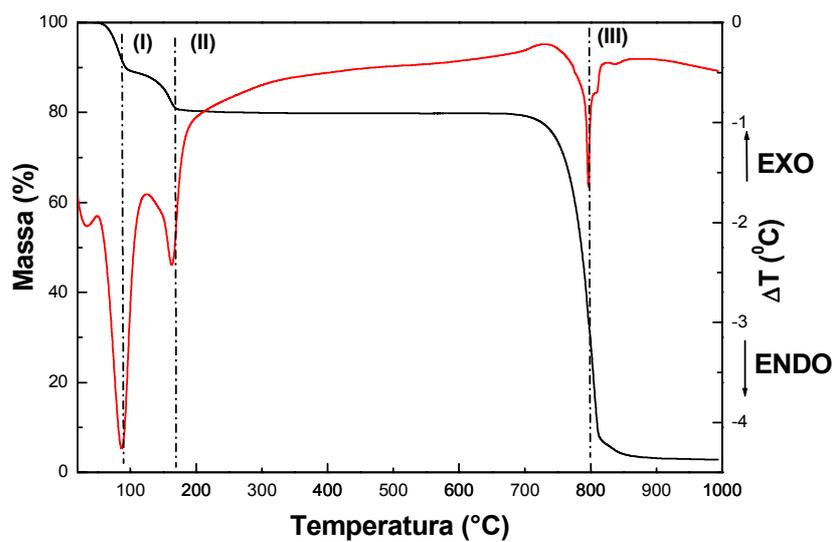
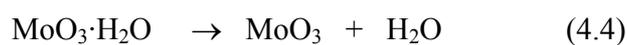


Figura 4.37: TG/DTA do  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



A morfologia do precursor apresenta-se na forma de placas micrométricas, como pode ser visto na Figura 4.38:

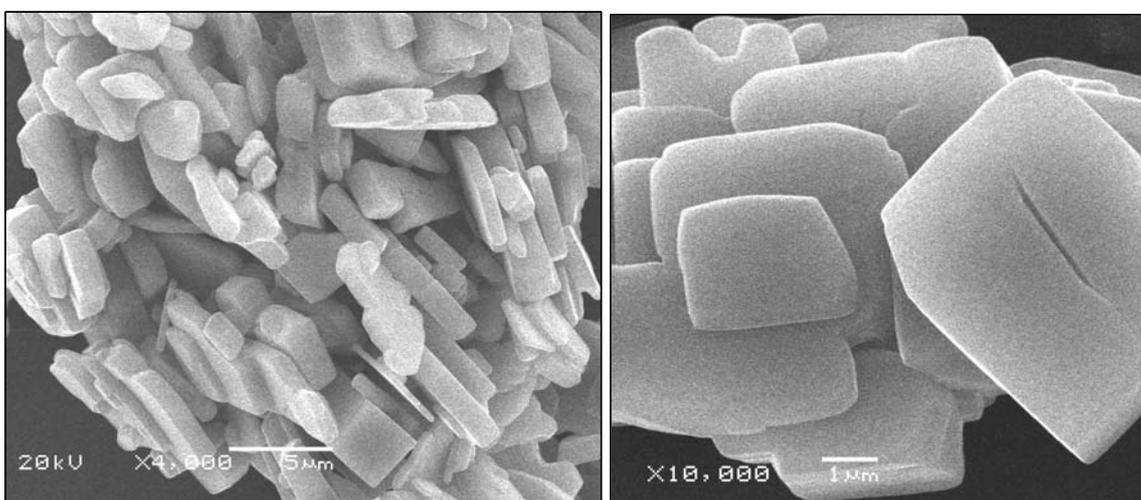


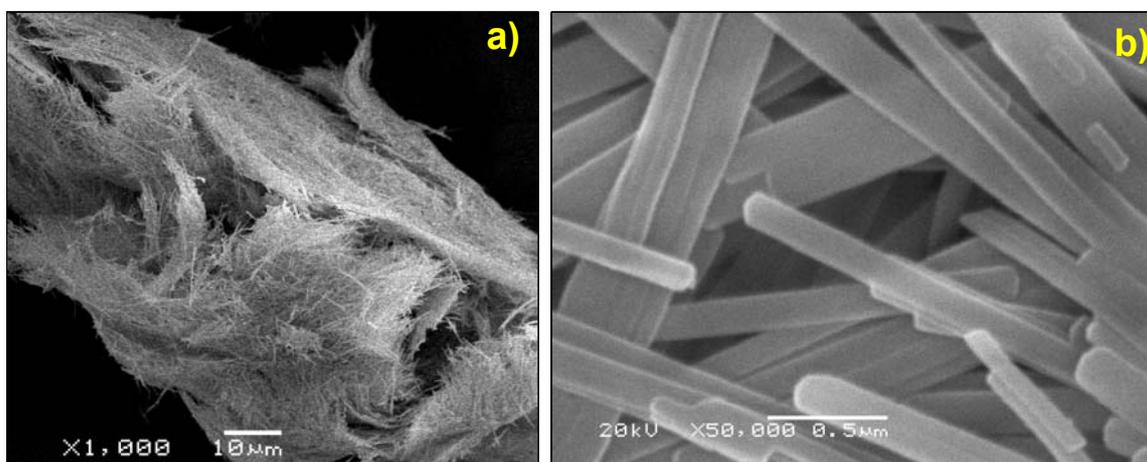
Figura 4.38: Imagens SEM do precursor  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 4.2.1.2 Preparação de Nanobastões de MoO<sub>3</sub>

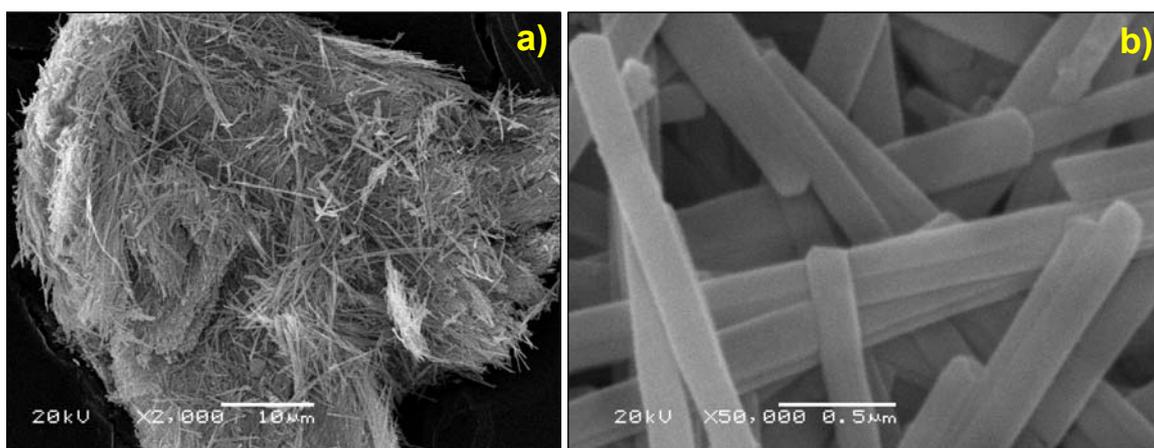
A preparação dos nanobastões de MoO<sub>3</sub> foi feita de acordo com o procedimento descrito por Patzke e col.,<sup>95</sup> onde o MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O é submetido a um tratamento hidrotérmico em meio ácido na ausência de *templates* ou aditivos.

Como o precursor para a preparação dos nanobastões de óxidos de molibdênio é análogo ao precursor de tungstênio (via tratamento hidrotérmico), os experimentos foram feitos em autoclave de 45 e 90 mL para verificar o efeito da pressão autogênica sob a formação do produto.

Apesar do volume da autoclave ser fundamental na formação dos nanobastões de óxido de tungstênio, esse efeito não é observado no caso do o óxido de molibdênio, visto que independentemente do volume da autoclave, são formados nanobastões com elevado rendimento morfológico (Figura 4.39 e Figura 4.40). Os nanobastões têm diâmetro médio de 150 nm e comprimentos da ordem de microns (3-8 μm), medidos a partir de imagens TEM (Figura 4.41).



**Figura 4.39:** Imagens SEM dos nanobastões preparados em autoclave de 45 mL em a) baixa e b) alta magnificação.

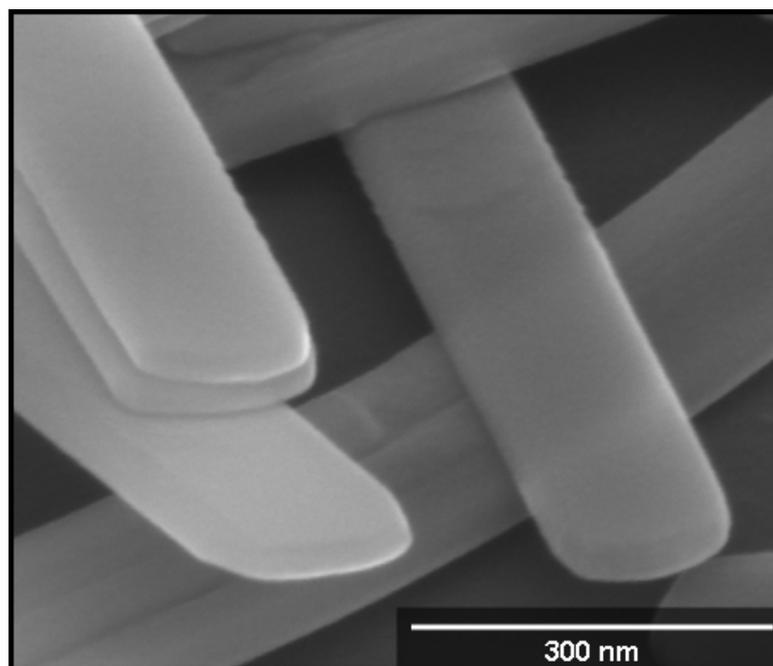


**Figura 4.40:** Imagens SEM dos nanobastões preparados em autoclave de 90 mL em a) baixa e b) alta magnificação.



**Figura 4.41:** Imagens TEM dos nanobastões preparados em autoclave de 45 mL.

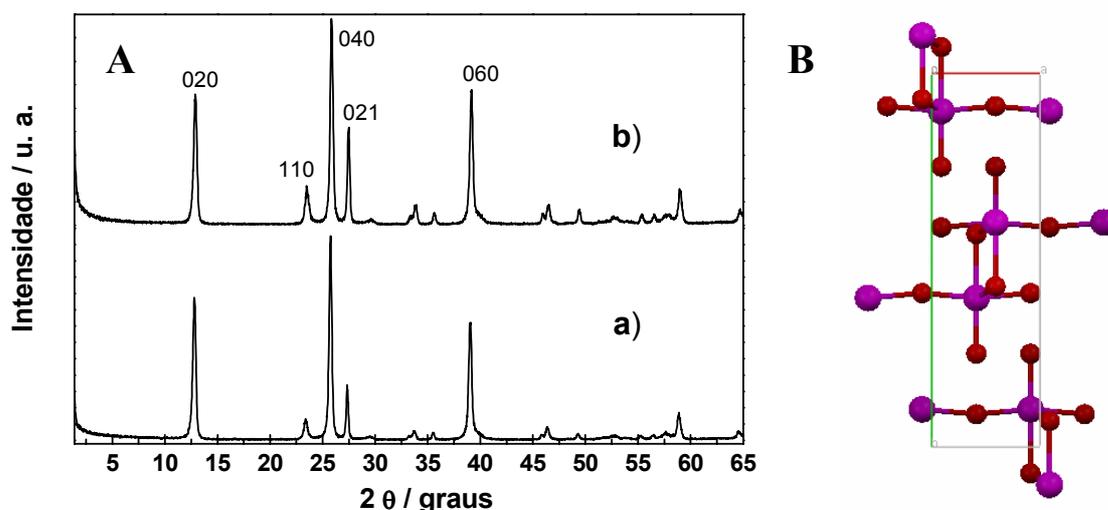
Imagens FE-SEM (Figura 4.42), mostram que os nanobastões possuem seção transversal retangular e achatada, assemelhando-se a “palitos de sorvete”.



**Figura 4.42:** Imagem FE-SEM dos nanobastões de MoO<sub>3</sub> preparados em autoclave de 45 mL.

A estrutura dos nanobastões foi determinada por análises de DRX, FTIR e Raman. Estudou-se, também, o comportamento térmico do material por análise termogravimétrica e diferencial (TG/DTA), visto que estes compostos serão utilizados como precursores em posteriores reações de sulfidização, visando a obtenção de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>.

Os difratogramas de raios X das duas amostras preparadas são apresentados na Figura 4.43 A. Na Figura 4.43 B é apresentado o arranjo atômico para o MoO<sub>3</sub> ortorrômbico. Todos os picos podem ser indexados ao  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (sistema ortorrômbico, grupo espacial *Pbnm*, ICSD n°. 36167). Comparado ao difratograma da base de dados ICSD n°. 36167, a intensidade mais forte dos picos de reflexão em  $(0\ k\ 0)$ , com  $k = 2, 4, 6$ , indica crescimento anisotrópico desses compostos, revelando que o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> tem orientação preferencial na direção  $[010]$ .<sup>89</sup> Observa-se também alta pureza do produto, visto que não são identificados picos de outras fases.



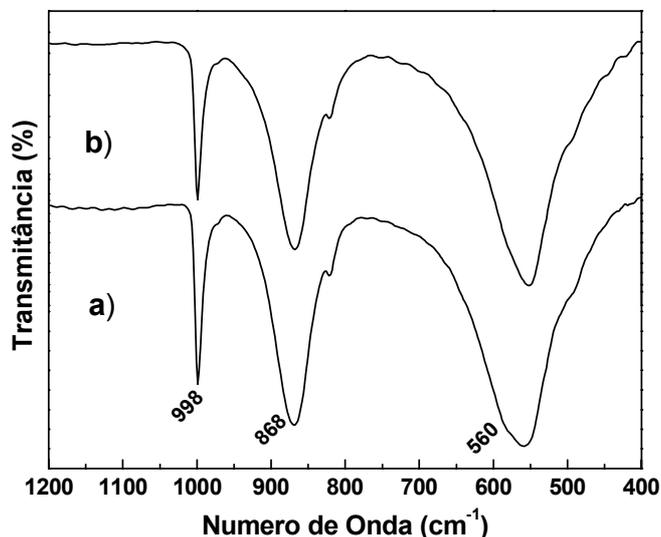
**Figura 4.43:** A) DRX dos produtos preparados em autoclave de: a) 45 mL e b) 90 mL e B) Representação estrutural do MoO<sub>3</sub> ortorrômbico visto a partir do eixo c. As esferas rosas representam os átomos de molibdênio e as vermelhas os de oxigênio

O óxido de molibdênio MoO<sub>3</sub> com estrutura ortorrômbica e grupo espacial  $D_{2h}^{16}(Pbnm)$  como mostrado na Figura 4.43 B possui estrutura lamelar característica de óxidos metálicos construída por duas camadas de tetraedros de MoO<sub>4</sub> formando cadeias ao longo do eixo *c*.<sup>154</sup> Esses compostos são bastante utilizados como catalisador para vários tipos de aplicações.<sup>155</sup> A atividade e seletividade catalítica desses materiais dependem do tipo de plano cristalográfico que está exposto à superfície. Daí, o crescimento em um plano preferencial ser de extrema importância para sua aplicação, como por exemplo, em catálise.

Para investigar a ordem à curta distância, foram feitas medidas de espectroscopia infravermelho (Figura 4.44) e Raman (Figura 4.45).

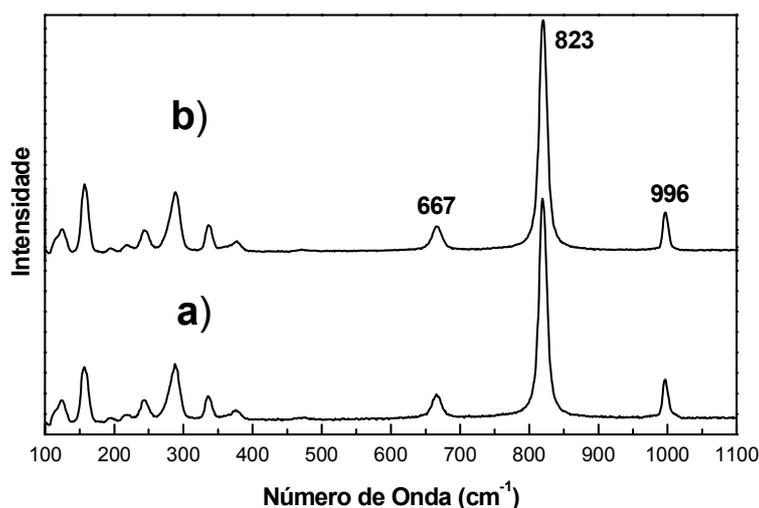
Como o átomo de molibdênio é aproximadamente seis vezes mais pesado que o átomo de oxigênio, as vibrações do sistema, como um todo, são consideradas como sendo as vibrações dos átomos de oxigênio. A estrutura do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> pode ser também descrita como sendo construída de octaedros de MoO<sub>6</sub> bastante distorcidos com comprimentos de ligação Mo-O variando entre 167 a 233 pm, o que leva à diferenciação dos átomos de oxigênio dependendo de sua simetria local, ou seja, suas posições não-equivalentes.<sup>154</sup> Os átomos de oxigênio são divididos entre os terminais Mo=O (1), os ligados a dois átomos do metal Mo<sub>2</sub>-O (2) e os oxigênios ligados a 3 átomos do metal Mo<sub>3</sub>-O (3). Na Figura 4.44 a banda em 998 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento simétrico  $\nu$  Mo=O(1). A banda em 868 cm<sup>-1</sup>

pode ser atribuída à vibração do oxigênio de ponte Mo-O-Mo, e a banda mais larga em  $550\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com os átomos de oxigênio ligados a 3 átomos metálicos.<sup>154</sup>



**Figura 4.44:** Espectros no Infravermelho dos nanobastões de  $\text{MoO}_3$  preparados em autoclave de: a) 90 mL e b) 45 mL.

A Figura 4.45 mostra os espectros de Raman dos nanobastões de  $\text{MoO}_3$  preparados em autoclaves de volumes diferentes. Tais espectros apresentam bandas características e de elevada intensidade referente à estrutura do  $\text{MoO}_3$  ortorrômbico.<sup>156</sup> A atribuição-tentativa para cada uma das bandas é mostrada na Tabela 4.2.



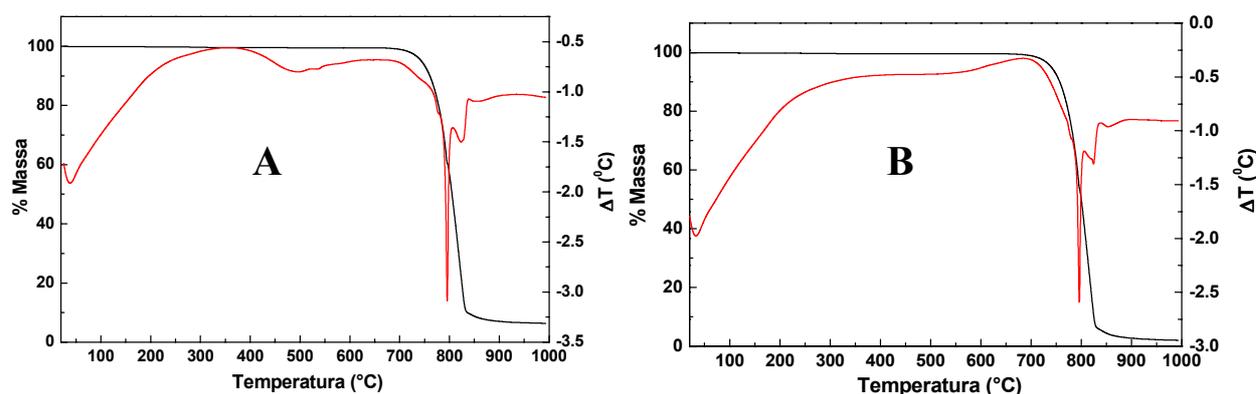
**Figura 4.45:** Espectro Raman dos nanobastões de  $\text{MoO}_3$  preparados em autoclave de: a) 45 mL e b) 90 mL.

**Tabela 4.2:** Atribuição-tentativa das bandas dos espectros infravermelho e Raman dos nanobastões de MoO<sub>3</sub> (153,156,157,158).

Infravermelho (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Simetria	Atribuição-Tentativa
999			v (O=Mo)
	996	A <sub>g</sub>	
870			v (O-Mo <sub>2</sub> )
	823	B <sub>1g</sub>	
560			v (O-Mo <sub>3</sub> )
	667	B <sub>2g</sub> , B <sub>3g</sub>	
	473	A <sub>g</sub>	v (O-Mo-O)
	380	B <sub>1g</sub>	δ (O-Mo-O)
	334	A <sub>g</sub> , B <sub>1g</sub>	δ (O-Mo-O)
	287	B <sub>2g</sub>	δ (O=Mo=O)
	244	B <sub>3g</sub>	τ (O=Mo=O)
	216	A <sub>g</sub>	Rotação rígida MoO <sub>4</sub>
	195	B <sub>2g</sub>	τ (O=Mo=O)
	159	A <sub>g</sub> /B <sub>1g</sub>	Modo de cadeia translacional rígido MoO <sub>4</sub>
	124	B <sub>3g</sub>	Modo de cadeia translacional rígido MoO <sub>4</sub>

As distâncias das ligações Mo-O ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *b* (167 e 173 pm) são mais curtas que no eixo *c* (195 pm), assim as bandas em 996 (Mo=O) e 823 cm<sup>-1</sup> (Mo-O-Mo) podem ser atribuídas a essas ligações, respectivamente, enquanto que a banda em 667 cm<sup>-1</sup> é atribuída a um oxigênio em ponte, fracamente ligado a 3 átomos de molibdênio.<sup>159</sup>

Para avaliar a estabilidade térmica dos nanobastões, foram feitas análises de TG/DTA (Figura 4.46) para as duas amostras preparadas.



**Figura 4.46:** TG (—) / DTA (—) dos nanobastões obtidos em autoclave de A) 45 mL e B) 90 mL

Observa-se, através das curvas de TG, uma grande estabilidade térmica do material, porém o DTA apresenta alguns eventos até 700 °C. A curva de DTA apresenta um pico endotérmico estreito em 795 °C, o que corresponde à sublimação do  $\text{MoO}_3$ . Após este evento toda a massa do óxido é volatilizada até 850 °C. Vale a pena comentar que os compostos apresentados não possuem água de adsorção, visto que não é observada perda de massa até 100 °C, o que é fundamental para as reações posteriores de sulfidização, onde a água adsorvida poderia prejudicar a difusão do  $\text{H}_2\text{S}$  gasoso.

Therese e col.<sup>160</sup> realizaram a sulfidização de  $\text{MoO}_3$  (ortorrômbico) em atmosfera de  $\text{Ar} / \text{H}_2\text{S}$  a 800 °C, obtendo uma mistura de nanotubos e fulerenos de  $\text{MoS}_2$ . Observou-se que: partículas com formas esféricas originavam fulerenos, enquanto partículas com morfologia de bastões formavam nanotubos, ou seja, a morfologia do composto inicial está intimamente conectada à morfologia do composto final. Como observamos elevado rendimento em nanobastões de óxidos, avaliou-se que poderíamos obter nanobastões ou nanotubos de sulfetos com alta pureza morfológica.

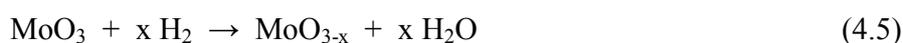
O procedimento sintético da transformação do  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em nanobastões de  $\text{MoO}_3$  é concebido, portanto, através do tratamento hidrotérmico do precursor, com uma pequena quantidade de solvente, de preferência ácido, resultando na formação quantitativa de  $\text{MoO}_3$  com morfologia fibrosa. O progresso dessa reação pode ser monitorado até mesmo opticamente, uma vez que o ácido molíbdico amarelo, após o tratamento hidrotérmico, torna-se azul devido à redução parcial do Mo no  $\text{MoO}_3$ . Após a lavagem do ácido com água e a secagem ao ar, o produto torna-se puro, sem água adsorvida, como observado através das análises termogravimétricas, previamente discutidas.

O  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é um material lamelar constituído por octaedros de  $[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})]$  conectado por infinitas camadas intercaladas por moléculas de água<sup>161</sup> ligadas de diferentes modos.<sup>162</sup> A remoção da água ocorreria via mecanismo topotático, quando o  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é aquecido a 125 °C em ar sintético.<sup>162,163</sup> Um estudo detalhado dos parâmetros experimentais para a formação dos nanobastões de  $\text{MoO}_3$  foi feito por Patzke e col.<sup>95,96</sup> no qual propuseram que a formação das nanoestruturas de  $\text{MoO}_3$  baseiam-se em um mecanismo envolvendo dissolução e precipitação do precursor, sem a formação de intermediários.

## 4.2.2 Sulfidizações de Nanobastões de MoO<sub>3</sub> em atmosfera de H<sub>2</sub>S

O sulfeto de molibdênio (IV) é um semicondutor, que geralmente cristaliza em uma estrutura hexagonal lamelar, composta de átomos de Mo entre camadas de enxofre. Cada átomo de Mo é covalentemente ligado a seis átomos de enxofre em um ambiente de coordenação trigonal prismático. Porém, átomos periféricos de Mo e S, que são abundantes em regime nanométrico, fazem somente quatro e duas ligações, respectivamente, fazendo que estas nanoestruturas sejam instáveis na forma planar. No entanto, através da formação de nanoestruturas tubulares ou esféricas, os átomos periféricos podem ser estabilizados. Esta hipótese tem sido comprovada tanto experimentalmente quanto teoricamente.<sup>164,165</sup>

Como descrito na Introdução, a síntese de nanoestruturas de sulfeto de molibdênio foi descrita primeiramente por Tenne e col.,<sup>9</sup> onde o óxido de molibdênio é convertido a sulfeto através de uma reação em fase gasosa, utilizando H<sub>2</sub>S em uma atmosfera redutora de H<sub>2</sub>. De acordo com o modelo proposto, o óxido precursor reage com o H<sub>2</sub>S, formando a primeira camada de sulfeto ao redor da nanopartícula, o que impede o crescimento desta. Rapidamente ocorre a difusão do hidrogênio dentro da nanopartícula, causando a redução parcial do óxido. Em um segundo estágio, ocorre a difusão do H<sub>2</sub>S, o qual lentamente converte o óxido a sulfeto.<sup>21</sup> O produto final desta reação são nanotubos e fulerenos inorgânicos. A reação de conversão do MoO<sub>3</sub> em MoS<sub>2</sub> utilizando H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub> é dada pelas equações abaixo:

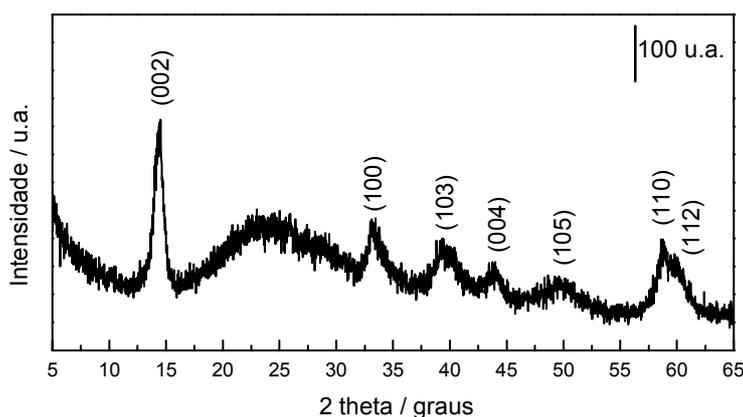


Em nossa estratégia, utilizamos a rota descrita por Tenne, porém utilizando óxidos de molibdênio com morfologia de nanobastões e dessa forma tirando partido do efeito *template* do óxido precursor, já conhecido para o óxido de tungstênio.<sup>124</sup> Pretendíamos com este método realizar a síntese de nanoestruturas de óxido de molibdênio com alta pureza de morfologia.

Os nanobastões de sulfeto de molibdênio foram preparados através da reação sólido-gás a 800 °C utilizando o óxido de molibdênio com morfologia de nanobastões (preparado

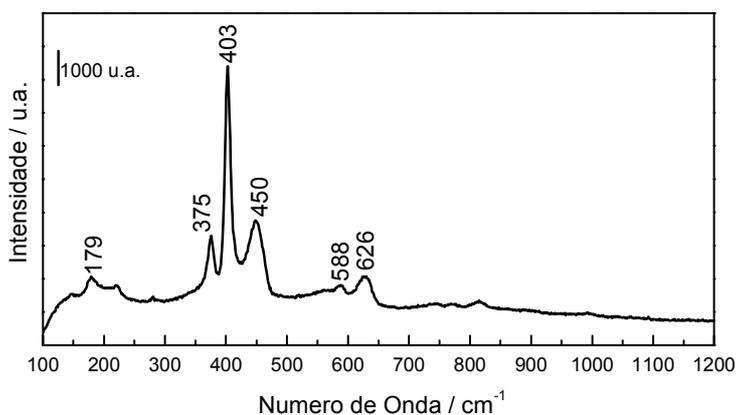
em autoclave de 45 mL) como precursor em uma atmosfera redutora e na presença de  $\text{H}_2\text{S}$ . Na Figura 4.39 foi apresentada a imagem SEM do óxido precursor utilizado. Apesar da temperatura de reação ser maior que a temperatura de sublimação do  $\text{MoO}_3$  ( $795\text{ }^\circ\text{C}$ ), o fluxo de gases foi mantido durante a rampa de aquecimento do óxido ( $30\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ), desta forma, o óxido é convertido a sulfeto durante o aquecimento, e este último não é volátil a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . É possível que o óxido seja volatilizado a esta temperatura, mas a formação da primeira camada de sulfeto é imediata,<sup>19</sup> impedindo além da sublimação do óxido, o colapso dos nanobastões em partículas maiores.

O difratograma de raios X do produto da reação sólido- gás é apresentado na Figura 4.47. Observa-se picos característicos da fase 2H (sistema hexagonal, grupo espacial  $P6_3/mmc$ , ICSD 24000) do  $\text{MoS}_2$  e ausência de picos referentes ao óxido de molibdênio (VI ou IV), indicando que a sulfidização foi completa.



**Figura 4.47:** DRX do  $\text{MoS}_2$  preparado a partir de nanobastões de  $\text{MoO}_3$

Em adição à caracterização por DRX, foram feitas medidas de espectroscopia Raman (Figura 4.48). No espectro encontramos as bandas referentes ao  $\text{MoS}_2$ , as quais são observadas em  $179\text{ (A}_{1g}\text{)}$ ,  $375\text{ (E}_{2g}\text{)}$ ,  $403\text{ (A}_{1g}\text{)}$ ,  $450$ ,  $588\text{ (E}^1_{2g}\text{)}$  e  $626\text{ cm}^{-1}\text{ (A}_{1g}\text{)}$ . Os espectros Raman dos sulfetos obtidos estão de acordo com os espectros obtidos por Tenne e col.<sup>166</sup> para nanopartículas de  $\text{MoS}_2$ .



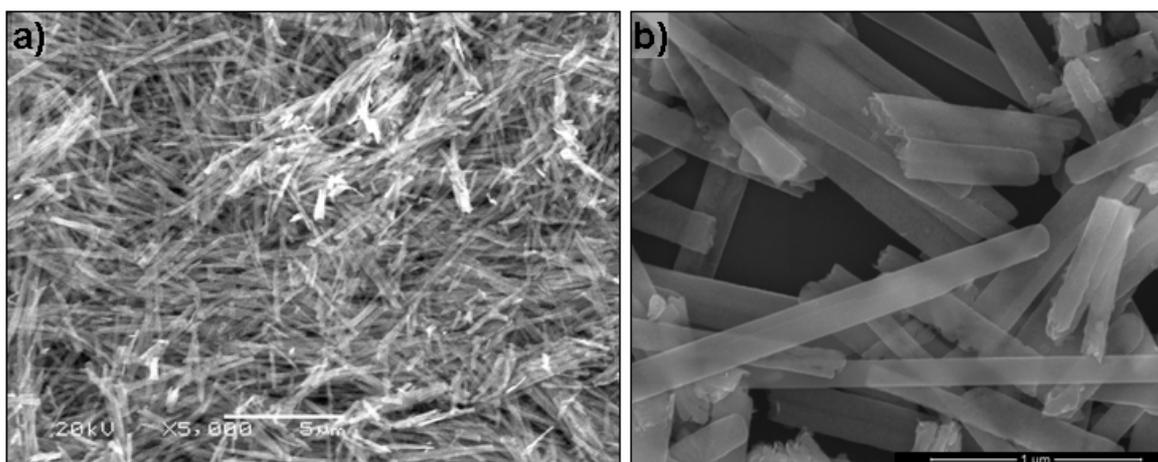
**Figura 4.48:** Espectro Raman do MoS<sub>2</sub> preparado a partir de nanobastões de MoO<sub>3</sub>.

A morfologia do sulfeto formado via reação gás-sólido foi estudada através de microscopia eletrônica de varredura (SEM e FE-SEM) e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

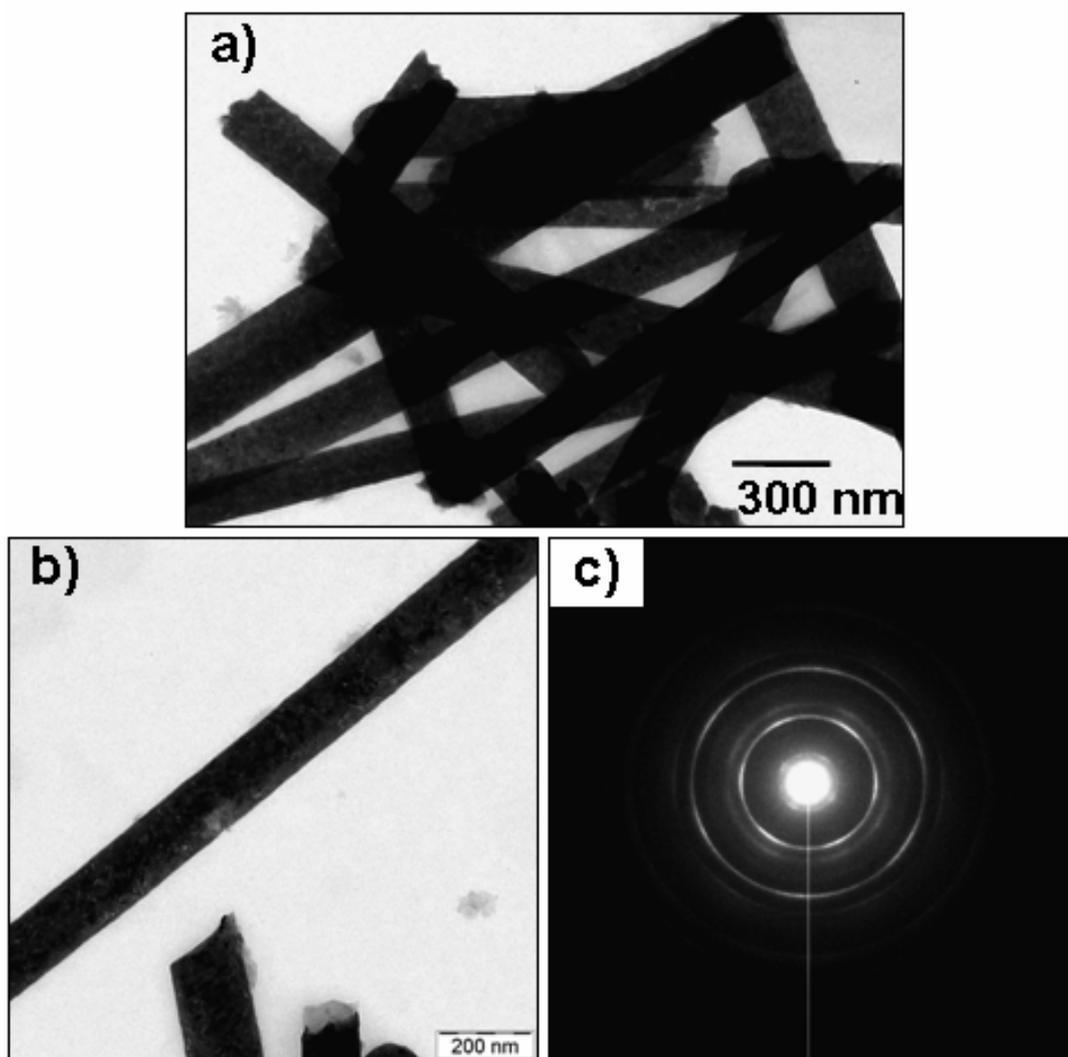
A Figura 4.49 mostra as imagens SEM e FE-SEM sulfeto de molibdênio preparado a partir de nanobastões de MoO<sub>3</sub> a 800 °C. Observa-se que há manutenção da morfologia do óxido inicial. Alguns nanobastões mais curtos parecem ter sido originados dos longos, que podem ter sido quebrados durante o processo de preparação de amostras. Os nanobastões de MoO<sub>3</sub>, como mostrados na Figura 4.41, têm diâmetro médio de 150 nm e comprimentos da ordem de microns (3-8 μm). As imagens TEM, apresentadas na Figura 4.50 a e b, indicam que os nanobastões de MoS<sub>2</sub> possuem diâmetro médio de 150 nm e comprimento da ordem de microns, o que sugere que o óxido serviu como *template* para a morfologia final do sulfeto.

Medidas de difração de elétrons dos nanobastões de MoS<sub>2</sub> (Figura 4.50 c) mostram regiões de intensidade mais forte, que indicam que o material é cristalino.

Diferentemente dos sulfetos obtidos por Tenne,<sup>9</sup> o qual obteve uma mistura de fulerenos e nanotubos de MoS<sub>2</sub>, nós obtivemos nanobastões de sulfetos de molibdênio com alta pureza de morfologia. Haja vista que o óxido de molibdênio precursor não possui seção transversal circular (são achatados) não houve a conversão para nanotubos, mas para nanobastões de MoS<sub>2</sub>.



**Figura 4.49:** a) Imagens SEM e b) FE-SEM dos sulfetos preparados a partir de nanobastões de  $\text{MoO}_3$  a 800 °C.



**Figura 4.50:** Imagens TEM em a) menor e b) maior magnificação dos nanobastões de  $\text{MoS}_2$  preparados a partir de nanobastões de  $\text{MoO}_3$  a 800 °C. c) Difração de Elétrons dos nanobastões.

Cai e col.<sup>167</sup> prepararam nanofitas (*nanobelts*) de MoO<sub>3</sub> similares aos aqui obtidos, porém por evaporação térmica de molibdênio metálico. As nanofitas foram misturadas a S e tratadas termicamente, sendo obtidas micropartículas de MoS<sub>2</sub>. Similarmente, Li e col.<sup>168</sup> obtiveram nanotubos de MoS<sub>2</sub> pelo tratamento térmico a 850 °C de nanofitas de MoO<sub>3</sub> misturadas a S, sem a presença de qualquer agente redutor. Os autores sugerem que o enxofre pode agir como agente redutor e sulfidizante, e o mecanismo passa pelo enrolamento das nanofitas para a produção de nanotubos.

Camacho-Bragado e col.<sup>169,170</sup> realizaram a sulfidização com H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub> de óxido de molibdênio na forma de nanobastões preparado via tratamento hidrotérmico e bastante similares aos aqui obtidos. Porém, devido às baixas temperaturas de reação sólido-gás (450 °C) a morfologia do sulfeto final não é mantida e somente nanoplacas e nanofios de MoS<sub>2</sub> são formados, sendo que o interior destes contém MoO<sub>2</sub>. Nesta Dissertação, a morfologia do óxido é mantida, mudando-se completamente a fase do produto final.

Estes resultados nos permitem afirmar que nanobastões de MoS<sub>2</sub> podem ser formados a partir de nanobastões de MoO<sub>3</sub>, utilizando-se do efeito *template* que o óxido precursor pode exercer sobre a morfologia do produto de sulfidização. Nosso rendimento em morfologia foi bem maior que todos aqueles descritos na literatura.

### 4.3 Sulfidizações Alternativas sob Tratamento Hidrotérmico

Experimentos de sulfidização de óxidos de tungstênio e molibdênio foram realizados em meio aquoso, utilizando agentes sulfidizantes (compostos que pudessem gerar H<sub>2</sub>S ou íons S<sup>2-</sup>), tais como enxofre, tioacetamida ou tiouréia, sob tratamento hidrotérmico. Estas reações foram realizadas com o intuito de encontrar rotas alternativas de sulfidização de óxidos, as quais não fossem necessárias fazer uso de reações sólido-gás e temperaturas elevadas. As condições experimentais das reações realizadas são apresentadas na Tabela 4.3

**Tabela 4.3:** Condições experimentais das sulfidizações alternativas de óxidos de molibdênio e tungstênio.

Amostra	Material de Partida	Agente Sulfidizante	Temperatura (°C)	Tempo de reação (horas)	Tratamento térmico (°C)	Produto
Mo 1	MoO <sub>3</sub> ( <i>bulk</i> )	Enxofre	180	10	1000	MoS <sub>2</sub>
Mo 2	MoO <sub>3</sub> (nanobastões)	Enxofre	180	10	1000	MoS <sub>2</sub>
Mo 3	MoO <sub>3</sub> ( <i>bulk</i> )	Tioacetamida	180	10	1000	MoS <sub>2</sub>
Mo 4	MoO <sub>3</sub> ( <i>bulk</i> )	Tioacetamida	180	72	1000	MoS <sub>2</sub>
Mo 5	MoO <sub>3</sub> (nanobastões)	Tiouréia	180	60	_____*	MoS <sub>2</sub>
W 1	WO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Enxofre	180	16	1000	W <sub>18</sub> O <sub>49</sub>

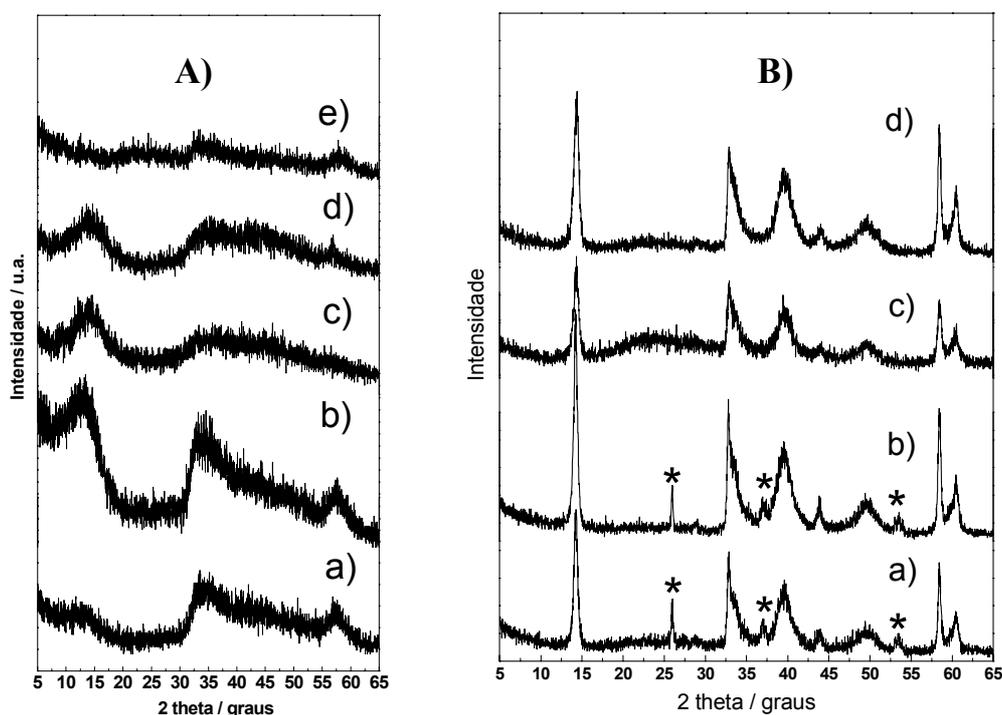
\* O rendimento da reação foi muito baixo, não permitindo que a amostra pudesse ser utilizada em reações posteriores.

#### 4.3.1 Sulfidização do Óxido de Molibdênio

A reação em meio aquoso utilizando um agente sulfidizante, dá-se em duas etapas: primeiro a redução do molibdênio VI para IV, com subsequente reação do Mo (IV) com o S<sup>2-</sup> formado *in situ*, de acordo com as equações a seguir:



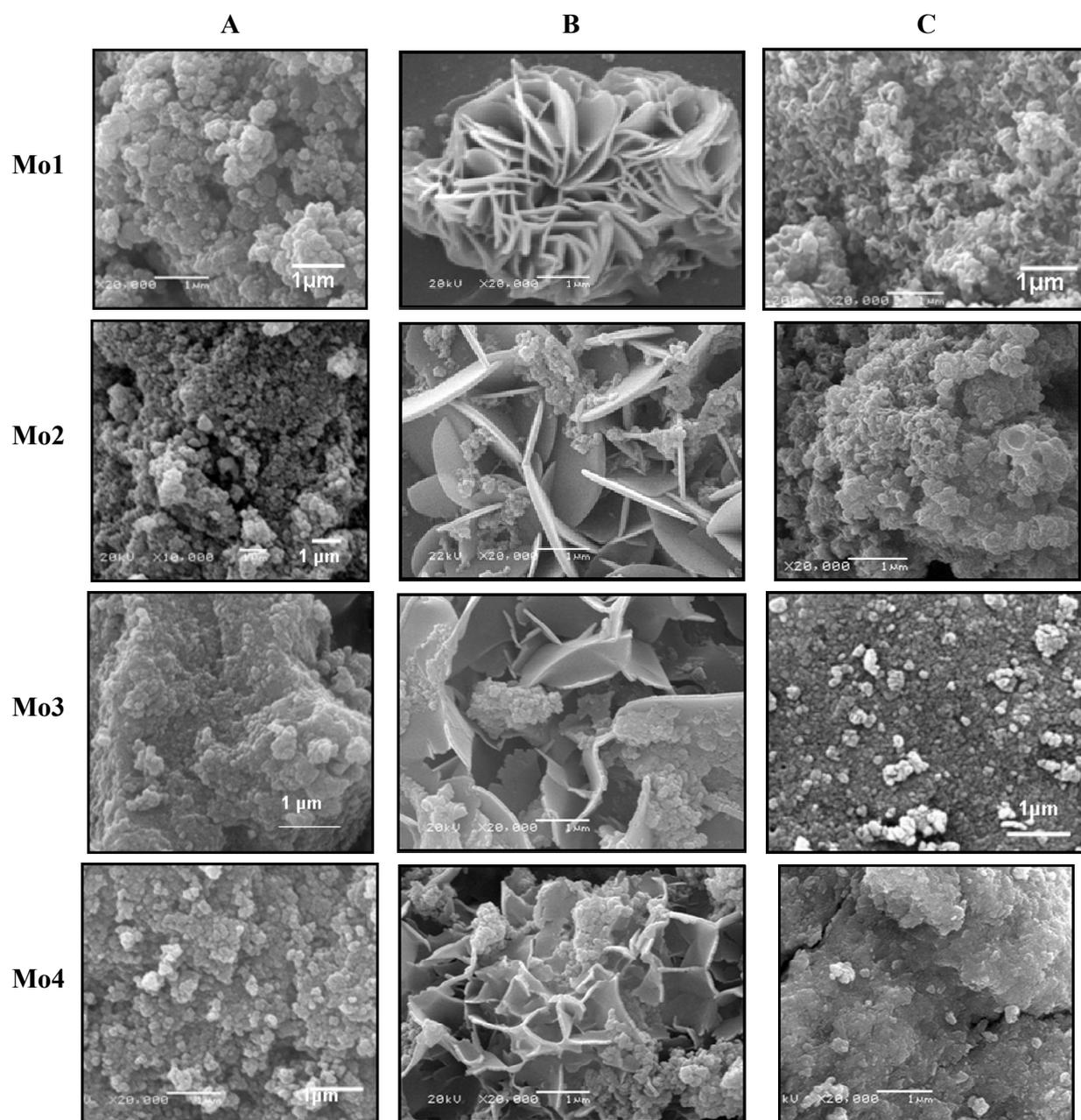
Os DRX dos produtos obtidos com diferentes agentes sulfidizantes são apresentados nas Figura 4.51 A e B. Logo após o tratamento hidrotérmico, os produtos formados apresentam picos característicos de MoS<sub>2</sub> de baixa cristalinidade, porém, após o tratamento térmico a 1000 °C, a estrutura se organiza aumentando sua cristalinidade. São observados picos característicos de MoS<sub>2</sub> hexagonal (ICSD n° 24000), com a estrutura da molibdenita. Nos sulfetos preparados com enxofre (Mo1 e 2) são observados picos correspondentes ao MoO<sub>2</sub> ( $2\theta = 26^\circ, 36,9^\circ$  e  $53,6^\circ$ ), indicando que a sulfidização do óxido não foi completa.



**Figura 4.51:** A) DRX dos produtos de tratamento hidrotérmicos obtidos com diferentes agentes sulfidizantes: a) Mo1, b) Mo2, c) Mo3, d) Mo4 e e) Mo5 e B) produtos após tratamento térmico a 1000 °C. (\* = picos correspondentes ao MoO<sub>2</sub>)

As imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico recém-preparados e após aquecimento a 1000 °C são apresentados na Figura 4.52. Observa-se um claro efeito das condições de preparação das amostras, na obtenção das imagens SEM, sobre a morfologia dos agregados. Quando a preparação da amostra é feita através do pó sob fita de carbono, as partículas de MoS<sub>2</sub> apresentam-se, em geral, na forma de partículas aglomeradas. Por outro lado, quando a preparação de amostras é feita através de uma suspensão em água deionizada, o material se apresenta na forma de placas, o que mostra que houve uma auto-organização da amostra, a qual pode ter ocorrido pelo efeito do ultrassom e/ou de sua

secagem. Tal tipo de morfologia, na forma de placas, ou mesmo na forma de flores, são semelhantes a alguns resultados descritos na literatura para compostos de sulfeto de molibdênio,<sup>171,172,173,174,175</sup> porém, obtidos por diferentes rotas de preparação.



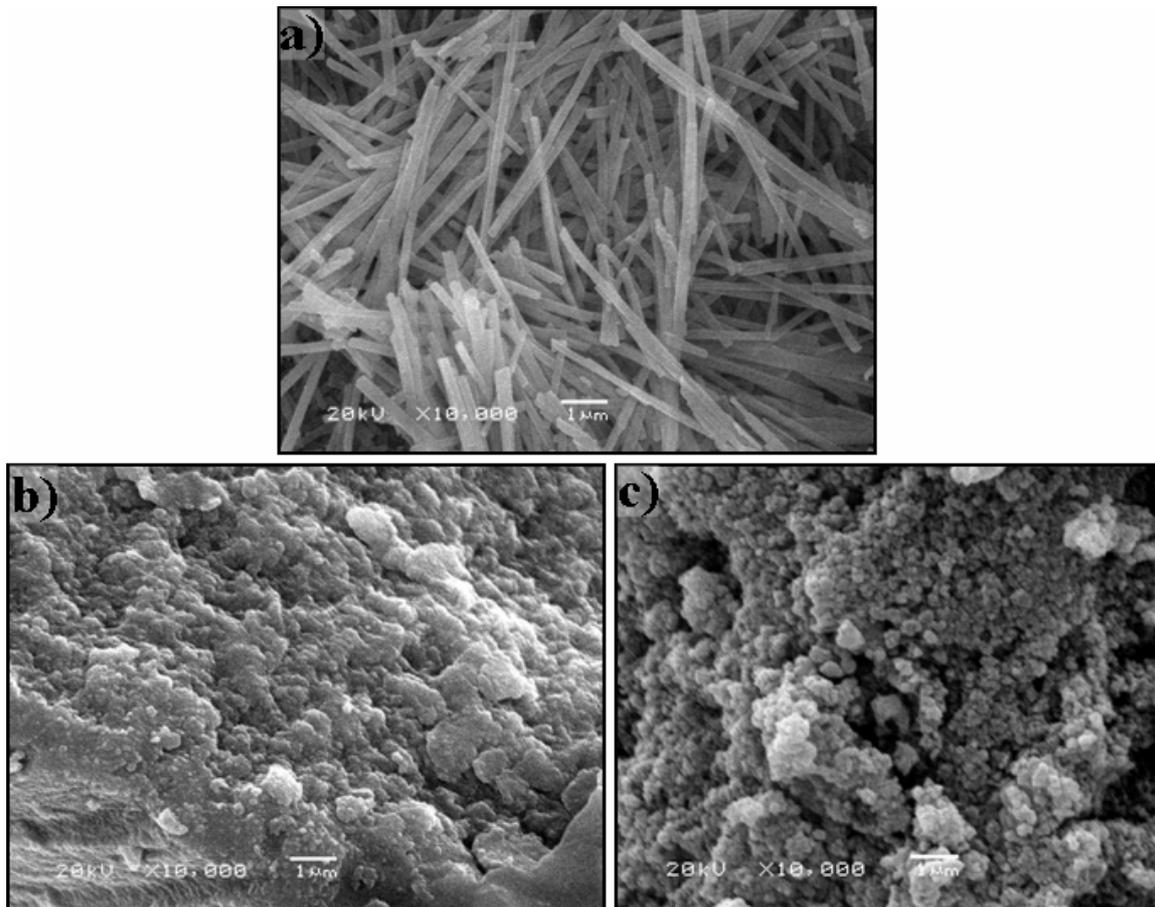
**Figura 4.52:** Imagens SEM dos produtos de tratamento hidrotérmico obtidos com diferentes agentes sulfidizantes, utilizando diferentes métodos de preparação de amostras: A) utilizando pó sob fita de carbono. B) utilizando uma suspensão do pó em álcool isopropílico. C) Amostras após aquecimento a 1000 °C.

Métodos hidro/solvotérmicos são bastante atrativos para a preparação de sulfeto de molibdênio. Reações solvotérmicas foram descritas para a preparação de MoS<sub>2</sub> através da reação de óxido de molibdênio<sup>176</sup> ou molibdato de amônio<sup>40,177</sup> com enxofre, em um meio redutor de hidrazina e utilizando piridina como solvente<sup>176-177</sup> ou em meio aquoso,<sup>40</sup> onde foram obtidas nanopartículas de sulfeto.

Li e col<sup>178</sup> obtiveram sulfeto de molibdênio via método hidrotérmico, utilizando como precursores Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> e uma série de agentes sulfidizantes (CS<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>, CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, e KSCN) em meio ácido. Nenhum tipo de agente redutor foi utilizado e nanopartículas foram obtidas. Os autores sugerem um mecanismo de oxidação-redução (redox).

Sulfidizações utilizando KSCN como agente sulfidizante em condições hidrotérmicas também foram descritos, sendo obtido MoS<sub>2</sub> com morfologia de flores, ou nanoplacas.<sup>36,41</sup> Acredita-se que os gases formados durante a reação hidrotérmica (tais como NH<sub>3</sub> ou CO<sub>2</sub>), possam adsorver entre as camadas do sulfeto, estabilizando-as e prevenindo a coalescência,<sup>177</sup> uma vez que a pressão na autoclave é bastante elevada. O fato marcante, no entanto, em nosso caso, é que as placas, ou flores, só são formadas após tratamento em ultrassom, em meio aquoso.

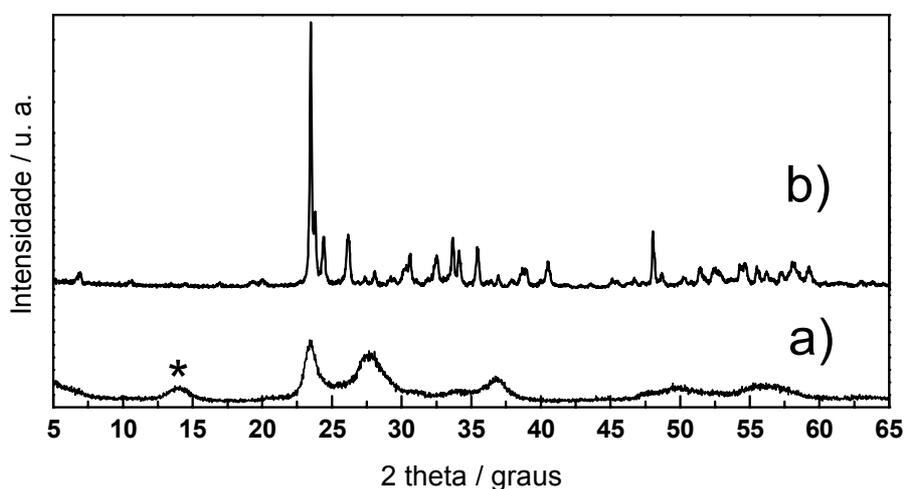
Na sulfidização com enxofre (Mo2) e com tiouréia (Mo5) foram utilizados como precursores o óxido de molibdênio na forma de nanobastões. Observa-se que após o tratamento hidrotérmico houve perda de morfologia (Figura 4.53), o que sugere que o mecanismo de formação desses compostos passe pela etapa de dissolução do óxido e precipitação do sulfeto, ou amadurecimento (*ripening*) de Ostwald. Devido à essa dissolução, não é interessante utilizar o precursor na forma de nanobastões, pois a morfologia não é mantida após o tratamento hidrotérmico, porém, por este método, podem ser utilizados surfactantes ou aditivos, que podem vir direcionar a morfologia do sulfeto final.



**Figura 4.53:** Imagens SEM: do óxido de molibdênio na forma de nanobastões, b) após tratamento hidrotérmico utilizando tiouréia c) e enxofre.

### 4.3.2 Sulfidização do Óxido de Tungstênio

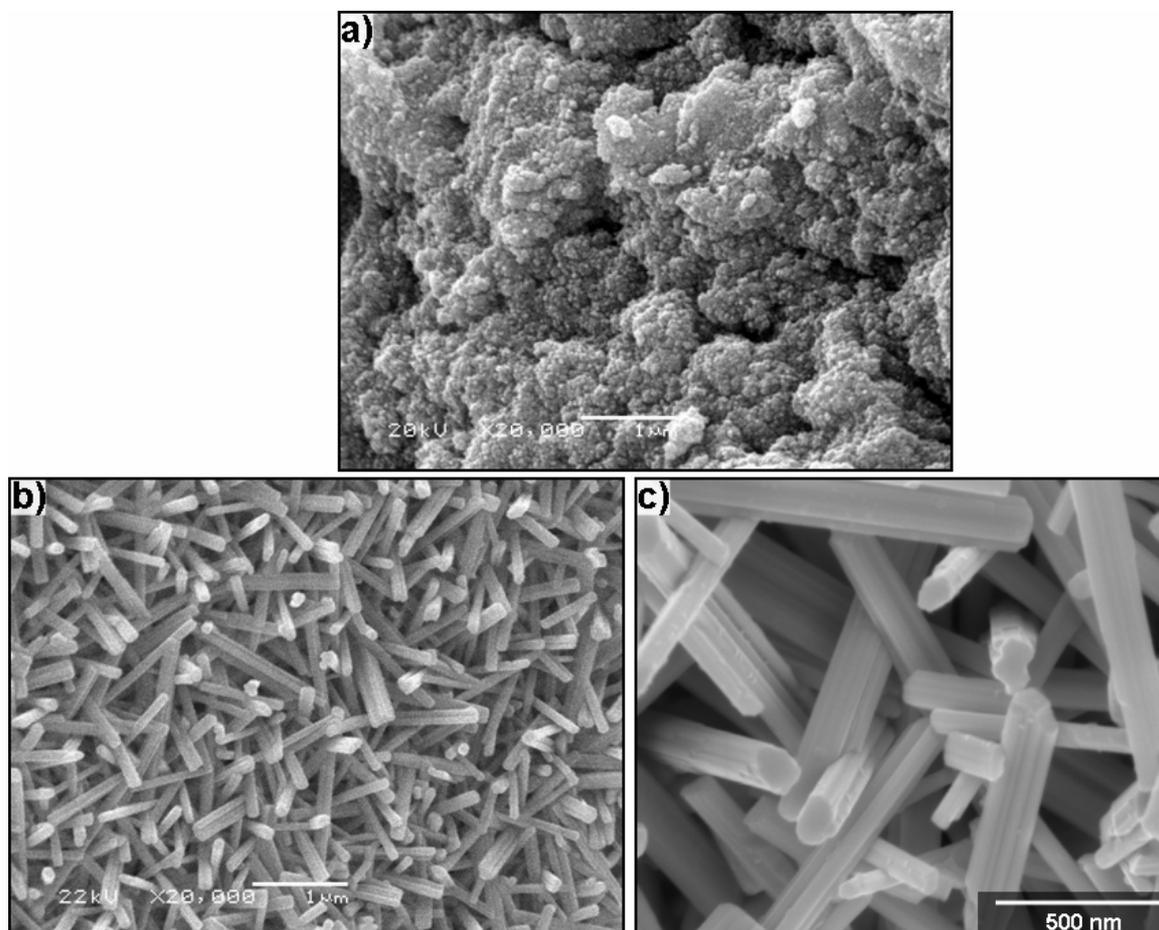
A reação do óxido de tungstênio foi feita em meio aquoso, levemente ácido, utilizando como precursor a espécie  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  previamente preparada. Utilizou-se enxofre como agente sulfidizante e hidrazina como agente redutor tanto para o tungstênio (VI) quanto para o S, o que resultaria na formação de sulfeto de tungstênio, de acordo com as equações abaixo. Porém, reações laterais ocorreram nesse sistema, obtendo-se como produto do tratamento hidrotérmico óxido de tungstênio parcialmente reduzido ( $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ) e com baixa cristalinidade (Figura 4.54 a). Somente uma pequena quantidade de  $\text{WS}_2$  é obtida, de acordo com o pico em  $2\theta=14^\circ$  indicado no difratograma (\*). Após tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ , a cristalinidade do material aumenta e todos os picos de difração podem ser indexados ao  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  monoclinico (ICSD 15254).



**Figura 4.54:** DRX do produto da reação hidrotérmica: a) antes e b) após tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$ .

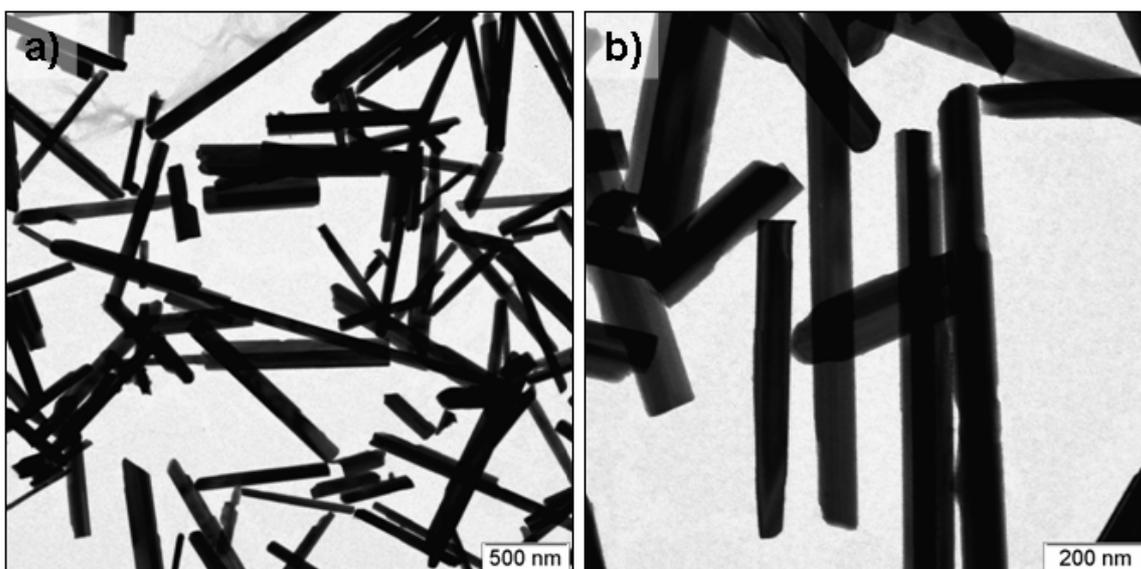
A Figura 4.55 mostra as imagens SEM do óxido de tungstênio antes e depois do tratamento térmico. Observa-se que ocorre uma drástica mudança de morfologia durante o aquecimento da amostra, assim como ocorre nos óxidos preparados com  $\text{WCl}_6$ , também sob

o efeito de temperatura. A imagem FE-SEM (Figura 4.55 c) mostra que os nanobastões já estão em processo de coalescência, o que pode ser devido às altas temperaturas em que estes foram submetidos.



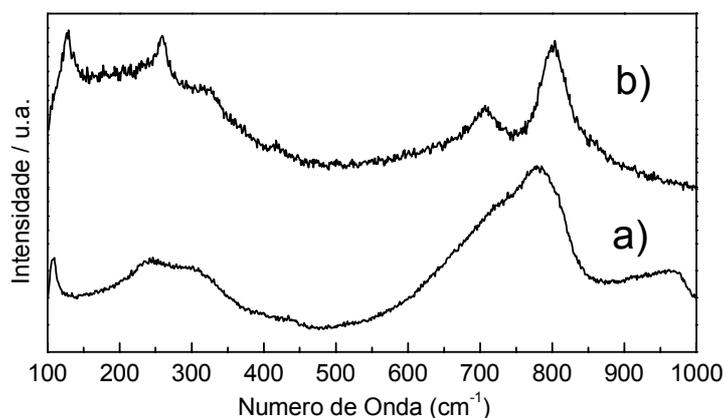
**Figura 4.55:** Imagens SEM do produto da reação hidrotérmica: a) antes e b) após tratamento térmico a 1000 °C. c) Imagem FE-SEM do óxido após tratamento térmico.

A Figura 4.56 mostra as imagens TEM do óxido de tungstênio após o tratamento térmico a 1000 °C. Estas imagens indicam que os nanobastões possuem diâmetro médio de 60 nm e comprimento superior a 500 nm, além de apresentarem elevado rendimento morfológico.



**Figura 4.56:** Imagens TEM do produto da reação hidrotérmica após tratamento térmico a 1000°C: a) em menor e b) em maior magnificação.

O espectro Raman do óxido de tungstênio é apresentado na Figura 4.57.



**Figura 4.57:** Espectros Raman dos óxidos de tungstênio a) antes e b) depois do tratamento térmico a 1000 °C.

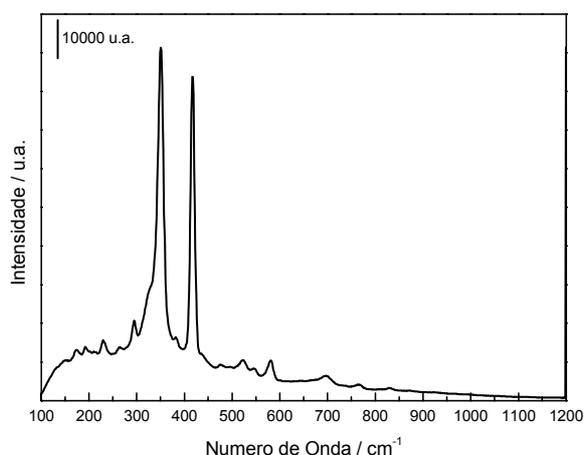
As vibrações nas regiões de 200 - 400  $\text{cm}^{-1}$  e em 600 - 900  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem aos estiramentos W-O-W do  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  monoclinico. Observa-se que há um aumento na definição das bandas com o tratamento térmico, devido à maior organização do material com o aumento da temperatura.

Apesar do mecanismo de reação ainda não estar claro, sabe-se que nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  podem ser formados através do mecanismo sólido-vapor, em que ocorre a aglomeração e posterior difusão das partículas sob altas temperaturas, levando a esse tipo

de nanoestrutura.<sup>60</sup> Vale comentar que uma atmosfera de  $N_2$  com ausência de umidade é importante para que o produto não seja convertido em  $WO_3$ .

Uma vez que este óxido apresenta fase parcialmente reduzida ( $W_{18}O_{49}$ ) e morfologia de nanobastões, o mesmo foi utilizado para a preparação de nanoestruturas de  $WS_2$ . Após o tratamento térmico a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $N_2$  foi adicionado  $H_2S$  no sistema, o qual foi mantido durante 30 minutos. Não foi utilizado gás hidrogênio para redução do óxido, uma vez que foi observado anteriormente (no sistema de nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  por método hidrotérmico, item 4.1.1) que uma atmosfera redutora não é necessária para esta fase parcialmente reduzida. Portanto, foi mantido somente um fluxo de  $H_2S$  e  $N_2$  na proporção 5:95.

O espectro Raman do produto após a reação sólido-gás é apresentado na Figura 4.58 e mostra bandas atribuídas ao  $WS_2$  em  $348$  e  $415\text{ cm}^{-1}$ . Não são observadas bandas referentes ao  $WO_3$  ou  $W_{18}O_{49}$ .

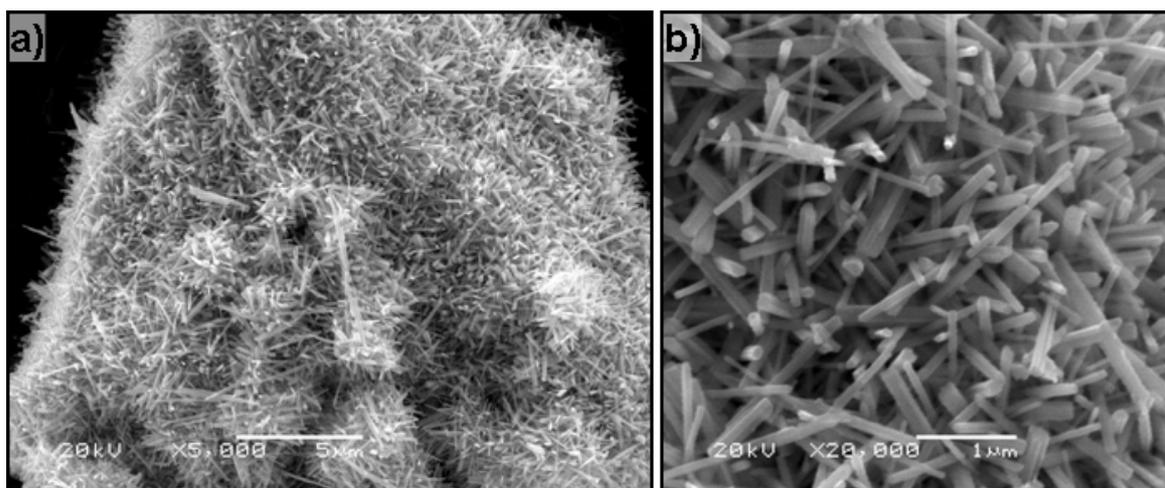


**Figura 4.58:** Espectro Raman do produto de sulfidização dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$ .

As imagens SEM do produto de sulfidização são apresentadas na Figura 4.59.

Após a reação com  $H_2S$  foram obtidas nanoestruturas de formas cilíndricas de  $WS_2$  com morfologia idêntica ao óxido. O mecanismo desta reação, assim como nos casos descritos anteriormente de sulfidização de óxidos de tungstênio, passa por duas etapas: primeiramente a formação de nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  durante o tratamento térmico, no qual foi sugerido o mecanismo de difusão de nanopartículas formando estruturas

unidimensionais. Em um segundo estágio, na presença de  $\text{H}_2\text{S}$ , a reação ocorre formando a primeira camada de  $\text{WS}_2$  na superfície da nanopartícula e conseqüente conversão do óxido a sulfeto, reação esta controlada pela difusão do gás  $\text{H}_2\text{S}$  de fora para dentro da nanopartícula. Não foi necessária a presença de atmosfera redutora para a formação da fase  $\text{WS}_2$ , uma vez que o  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  é um intermediário para a formação do sulfeto.<sup>23</sup>



**Figura 4.59:** Imagem SEM do produto de sulfidização dos nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  em a) menor e b) maior magnificação.

No processo utilizado, uma rota para a preparação de nanoestruturas de  $\text{WS}_2$  foi desenvolvida em três etapas. Na primeira, foi utilizado um método simples e de baixo custo energético para a preparação de óxido de tungstênio de baixa cristalinidade. A segunda, envolve a preparação de nanobastões de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  por método térmico e sua conseqüente sulfidização *in situ*, em atmosfera de  $\text{H}_2\text{S}$  (terceira).

Os nanobastões de óxido de tungstênio preparados por esta rota, diferem dos nanobastões preparados via  $\text{WCl}_6$  (item 4.1.3), considerando que a fase do primeiro é parcialmente reduzida ( $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ) e, neste caso, não foi necessária a presença de atmosfera redutora para a sulfidização do óxido, diferentemente da reação realizada com o  $\text{WO}_3$  (4.1.4). Contudo, os dois sistemas se assemelham devido ao mecanismo sugerido para o crescimento dos nanobastões ser o mesmo, dado que ambos são gerados por tratamento térmico e na ausência de catalisadores ou direcionadores de morfologia.

## 5 - Conclusões

Serão apresentadas as conclusões relativas à: i) nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  e sua conversão a  $WS_2$ ; ii) Nanobastões de  $WO_3$  e sua conversão a nanotubos de  $WS_2$ ; iii) nanobastões de  $MoO_3$  e sua conversão a  $MoS_2$  e iv) Sulfidização alternativa dos óxidos de molibdênio e tungstênio.

### *i) Nanobastões $W_{18}O_{49}$ e sua conversão a nanobastões de $WS_2$*

Os óxidos de tungstênio, de fase  $W_{18}O_{49}$  e com morfologia de nanobastões, foram sintetizados, através de rotas hidrotérmicas, partindo do precursor lamelar  $WO_3 \cdot nH_2O$ . Imagens SEM e TEM mostram um alto rendimento morfológico das reações.

O efeito do sulfato de sódio na formação dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$  foi estudado, assim como sua cinética de formação. Observou-se que o  $Na_2SO_4$  tem um efeito fundamental na formação da fase sub-estequiométrica e na determinação de morfologia anisotrópica, uma vez que sob as mesmas condições, na ausência de sulfato de sódio, essas nanoestruturas não são formadas.

Os nanobastões possuem água de adsorção e elevada estabilidade térmica quando na presença de  $N_2$ . No entanto, na presença de  $O_2$  pode ocorrer a formação de  $WO_3$ , o que deve ser evitado durante os tratamentos térmicos.

Os nanobastões de óxido de tungstênio obtidos por método hidrotérmico foram sulfidizados na presença e na ausência de atmosfera redutora. Como era esperado para a fase  $W_{18}O_{49}$ , não foi necessária a presença de gás hidrogênio para a sulfidização deste óxido, sendo obtidas nanoestruturas de  $WS_2$  do tipo nanobastões ou nanopartículas.

A preparação de nanobastões de  $WS_2$  a partir de nanobastões de  $W_{18}O_{49}$ , preparados pelo método hidrotérmico, é inédita, assim como a sua sulfidização na ausência de atmosfera redutora, o que dá uma contribuição para o sistema estudado.

*ii) Nanobastões de  $WO_3$  e sua conversão a nanotubos de  $WS_2$*

O tratamento térmico de óxido de tungstênio não cristalino (proveniente da reação entre  $WCl_6$  e metanol) em atmosfera de nitrogênio, mostrou-se uma forma adequada para obtenção de nanobastões óxido de tungstênio. Tal rota se mostra eficiente quanto ao rendimento morfológico, e também interessante na medida em que temos um número menor de etapas envolvidas para obtenção da morfologia desejada.

A sulfidização destes nanobastões de óxido de tungstênio (obtido por método térmico) em atmosfera de  $H_2S$  produz nanotubos de  $WS_2$ . Diferente da reação de sulfidização dos nanobastões de  $W_{18}O_{49}$ , os quais são parcialmente reduzidos, no meio reacional dos nanobastões de  $WO_3$  é necessária a presença de uma atmosfera redutora durante a reação sólido-gás. Esta rota mostrou-se bastante eficiente, haja vista que os nanobastões são gerados e sulfidizados *in situ*.

Esta rota para a preparação de nanobastões de  $WO_3$  é inédita, assim como a sua conversão em nanotubos de  $WS_2$  somente com a mudança de atmosfera (de  $N_2$  para  $H_2S$ ) *in situ*. Sendo a nossa contribuição a possibilidade da obtenção de diferentes fases e morfologias, a partir de um precursor comum, utilizando tratamento térmico em diferentes atmosferas.

*iii) Nanobastões de  $MoO_3$  e sua conversão a nanobastões de  $MoS_2$*

Os nanobastões de óxido de molibdênio foram preparados por método hidrotérmico, a partir do precursor lamelar  $MoO_3 \cdot 2H_2O$  e com alta pureza de fase e morfologia. Estes compostos apresentaram elevada estabilidade térmica e não possuem água de adsorção. Os nanobastões foram utilizados como *templates* para a produção de nanobastões de  $MoS_2$  em atmosfera de  $H_2S$  a 800 °C. Esta rota mostrou-se interessante para a preparação de nanoestruturas de  $MoS_2$ , uma vez que a morfologia do óxido é totalmente mantida no sulfeto final e o nosso rendimento em morfologia foi bem maior que todos aqueles descritos na literatura.

*iv) Sulfidizações alternativas de óxidos de molibdênio e tungstênio*

A sulfidização sob condições hidrotérmicas foi efetiva no caso do óxido de molibdênio, formando sulfeto de molibdênio. Porém, há perda de morfologia durante a reação, não sendo, portanto, interessante utilizar nanobastões como *templates* para nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> neste tipo de reação. Como houve perda de morfologia, o provável mecanismo dessa reação é o de dissolução/precipitação, o que pode ser atrativo para produção de nanoestruturas utilizando surfactantes com agentes direcionadores de morfologia.

A sulfidização alternativa do óxido de tungstênio não foi efetiva, uma vez que não produz sulfeto de tungstênio, mas apenas a redução parcial do óxido. Porém, nanoestruturas unidimensionais de W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> foram formadas quando este óxido foi submetido ao tratamento térmico sob atmosfera inerte, o que foi bastante interessante para as reações de sulfidização em atmosfera de H<sub>2</sub>S. A reação gás-sólido destes nanobastões de W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> em atmosfera de H<sub>2</sub>S e N<sub>2</sub> gera nanoestruturas unidimensionais de WS<sub>2</sub> de elevado rendimento morfológico. Uma vez que os nanobastões possuem fase parcialmente reduzida do óxido de tungstênio, não foi necessária a presença de uma atmosfera redutora, o que é vantajoso, pois elimina etapas de reação para a obtenção do sulfeto.

*v) Conclusão Geral*

A preparação de nanoestruturas de calcogenetos metálicos foi realizada com êxito a partir da reação sólido-gás entre os óxidos (de tungstênio e molibdênio) com morfologia de nanobastões e H<sub>2</sub>S. Esta reação pode gerar nanotubos e/ou nanobastões de sulfetos.

Nanobastões de óxidos metálicos foram obtidos por método hidrotérmico, o qual é uma rota simples e de baixo custo de energia. Os óxidos possuem elevada pureza de fase e morfologia.

Sulfeto de molibdênio pode ser obtido por método hidrotérmico, sendo esta uma rota promissora para a preparação de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> na presença de direcionadores de morfologia.

Os métodos de preparação descritos nesta Dissertação podem ser estendidos para a síntese de outros tipos de calcogenetos metálicos, tais como sulfeto de nióbio e sulfeto de zinco.

## 6 - **Trabalhos Futuros**

Considerando os resultados desta Dissertação, novas possibilidades podem ser avaliadas. Dentre elas, destacamos:

- i) Investigar a citotoxicidade de nanobastões e nanotubos inorgânicos;
- ii) Estudo do mecanismo de formação dos nanobastões de  $\text{WO}_3$  por método térmico;
- iii) Estudo da morfologia do  $\text{MoS}_2$  obtido por método hidrotérmico na presença de direcionadores de morfologia (surfactantes ou aditivos);
- iv) Avaliar a interação dos materiais nanoestruturados aqui obtidos, com moléculas orgânicas possuindo cadeias de diferentes tamanhos e diferentes grupos funcionais, como também com mais de um grupo funcional;
- v) Testes catalíticos com as nanoestruturas aqui obtidas, comparando os resultados com os catalisadores “*bulk*”.
- vi) Preparação de outros sistemas de calcogenetos metálicos através de reações sólido-gás, explorando o efeito *template* dos óxidos precursores.

## 7 - Bibliografía

---

1. Yuan, Z.Y.; Su, B.L.; *Colloids Surf. A*, **24**, 173 (2004).
2. Rao, C.N.R.; Kulkarni, G.U.; Thomas, P.J.; Edwards, P.P.; *Chem. Eur. J.*, **8**, 28 (2002).
3. Alves, O.L.; *Parcerias Estratégicas*, **18**, 23 (2004).
4. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C., Curl, R. F.; Smalley, R. E.; *Nature*, **318**, 162 (1985).
5. Iijima, S; *Nature*, **359**, 707 (1991).
6. Tenne, R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 5124, (2003).
7. Remskar, M. *Adv. Mater*, **16**, 1497 (2004).
8. Tenne, R.; Margulis, L.; Genut, M.; Hodes, G.; *Nature*, **360**, 444 (1992).
9. Margulis, L.; Salitra, G.; Tenne, R.; Talianker, M.; *Nature*, **365**, 113 (1993).
10. Feldman, Y.; Wasserman, E.; Srolovitz, D. J.; Tenne, R. *Science*, **267**, 222 (1995).
11. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C.; *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, vol. 110-116, Academic Press, New York, 1-6 (1996).
12. Tenne, R.; *Prog. Inorg. Chem.*, **50**, 269 (2001).
13. Yacaman, J. M.; Lorez, H.; Santiago, P.; Galvan, D. H.; Garzon, I. L.; *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 69 (1996).
14. Mackie, E. B.; Galván, D.H.; Adem, E.; Talapatra, S.; Yang, G. L.; Migone, A. D., *Adv. Mater.* **12** 495 (2000).
15. Hsu, W. K.; Chang, B. H.; Zhu, Y. Q.; Han, W. Q.; Terrones, H.; Terrones, M.; Grobert, N.; Cheetham, A. K.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10155 (2000).
16. Sen, R.; Govindaraj, A.; Suenaga, K.; Suzuki, S.; Kataura, H.; Iijima, S.; Achiba, Y., *Chem. Phys. Lett.* **340**, 242 (2001).

- 
17. Parrilla, P. A.; Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Riker, G.; Schulz, D. L.; Ginley, D. S.; Heben, M. J.; *Nature*, **397**, 114 (1999).
  18. Chhowalla, M.; Amaratunga, G. A. J.; *Nature*, **407**, 164 (2000).
  19. Feldman, Y.; Frey, G. L.; Homyonfer, M.; Lyakhovitskaya, V.; Margulis, L.; Cohen, H.; Hodes, G.; Hutchison J. L.; Tenne, R. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5362 (1996).
  20. Zak, A.; Feldman, Y.; Alperovich, V.; Rosentsveig, R.; Tenne, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11108 (2000).
  21. Feldman, Y.; Lyakhovitskaya, V.; Tenne, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4176 (1998).
  22. Rothschild, A.; Sloan, J.; Tenne, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5169 (2000).
  23. Sloan, J.; Hutchison, J. L.; Tenne, R.; Feldman, Y.; Tsirlina, T.; Homyonfer, M.; *J. Solid State Chem.*, **144**, 100 (1999).
  24. Tenne, R.; Homyonfer, M.; Feldman, Y.; *Chem. Mater.* **10**, 3225 (1998).
  25. Rothschild, A.; Popovitz-Biro, R.; Lourie, O.; Tenne, R. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8976 (2000).
  26. Zhu, Y.Q.; Hsu, W. K.; Grobert, N.; Chang, B. H.; Terrones, M.; Terrones, H.; Kroto, H. W.; Walton, D.R.M., *Chem. Mater.* **12** 1190 (2000).
  27. Zhu, Y. Q.; Hsu, W. K.; Terrones, H.; Grobert, N.; Chang, B. H.; Terrones, M.; Wei, B. Q.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; Boothroyd, C. B.; Kinloch, I.; Chen, G. Z.; Windle, A. H.; Fray, D. J. *J. Mater. Chem.* **10**, 2570 (2000).
  28. Zhu, Y. Q.; Hu, W.; Hsu, W. K.; Terrones, M.; Grobert, N.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; Terrones, H.; *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 327 (1999).
  29. Remskar, M.; Skraba, Z.; Cléton, F.; Sanjinés, R.; Lévy, F. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 351 (1996).
  30. Remskar, M.; Skraba, Z.; Regula, M.; Bollif, C.; Sanjinés, R.; Lévy, F.; *Adv. Mater.*, **10**, 246 (1998).
  31. Zelenski, C. M.; Dourhout, P. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 734 (1998).
  32. German, C. R.; Santiago, P.; Ascencio, J. A.; Pal, U.; Perez-Alvarez, M.; Rendón, L.; Mendoza, D. *J. Phys Chem B* **109**, 17488 (2005).
  33. Whitby, R. L. D.; Hsu, W. K.; Fearon, P. K.; Billingham, N. C.; Maurin, I.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; Boothroyd, C. B.; Firth, S.; Clark, R. J. H.; Collison, D., *Chem. Mater.* **14**, 2209 (2002).
  34. Nath, M.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R.; *Adv. Mater.*, **13**, 183 (2001).
  35. Ferreira, O.P. *Tese de Doutorado*, UNICAMP, (2006).
  36. Tian, Y.; He, Y.; Zhu, Y. *Chem. Lett.*, **32**, 768 (2003).

- 
37. Therese, H. A.; Li, J.; Kolb, U.; Tremel, W. *Solid State Science* **7**, 67 (2005).
38. Berntsen, N.; Gutjahr, T.; Loeffler, L.; Gomm, J. R.; Seshadri, R.; Tremel, W. *Chem. Mater.* **15**, 4498 (2003).
39. Li, Y. D.; Li, X. L.; He, R. R.; Zhu, J.; Deng, Z. X. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1411 (2002).
40. Peng, Y.; Meng, Z.; Zhong, C.; Lu, J.; Yang, Z.; Qian, Y. *Mater. Chem. Phys.*, **73**, 327 (2002).
41. Tian, Y.; He, Y.; Zhu, Y. *Mater. Chem. Phys.*, **87**, 87 (2004).
42. Rapoport, L.; Fleischer, N.; Tenne, R. *J. Mater. Chem.*, **15**, 1782 (2005).
43. Rapoport, L.; Leshchinsky, V.; Lvovsky, M.; Nepomnyashchy, O.; Volovik, Y.; Tenne, R., *Industrial Lubrication and Tribology*, **54**, 171 (2002).
44. Rapoport, L.; Bilik, T.; Feldman, Y.; Homyonfer, M.; Cohen, S. R.; Tenne, R.; *Nature*, **387**, 797 (1997).
45. Yang, H.; Liu, S.; Li, J.; Li, M.; Peng, G.; Zou, G. *Nanotechnology*, **17**, 1512 (2006).
46. Rothschild, A.; Cohen, S. R.; Tenne, R.; *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4025 (1999).
47. Chen, J.; Kuriyama, N.; Yuan, H.; Takeshita, H. T.; Sakai, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11813 (2001).
48. Dominko, R.; Arcon, D.; Mrzel, A.; Zorko, A.; Cevc, P.; Venturini, p.; Gaberscek, M.; Remskar, M.; Mihailovic, D., *Adv. Mater.*, **14**, 1531 (2002).
49. Patzke, G. R.; Krumeich, F.; Nesper, R.; *Angew. Chem., Int. Ed.*; **41**, 2446 (2002).
50. Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **60**, 201 (2000).
51. Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 10639 (2001).
52. Pfeifer, J.; Badaljan E.; Tekula-Buxbaum, P.; Kovács, T.; Geszti, O.; Tóth, A. L.; Lunk, H. J.; *J. Cryst. Growth*, **169**, 727 (1996).
53. Zhou, J.; Gong, L.; Deng, S. Z.; Chen, J.; She, J. C.; Xu, N. S.; Yang, R.; Wang, Z. L. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 223108 (2005).
54. York, A. P. E; Sloan, J.; Green, M. L. H.; *Chem. Commun.*, 269 (1999).
55. Hu, W. B.; Zhu, Y. Q. ; Hsu, W. K.; Chang, B. H.; Terrones, M.; Grobert, N.; Terrones, H.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; *Appl. Phys. A*, **70**, 231 (2000).
56. Gu, G.; Zheng, B.; Han, W. Q.; Roth, S.; Liu, J.; *Nano Lett.*, **2**, 849 (2002).
57. Hudson, M. J.; Peckett, J. W.; Harris, P.J. F.; *J. Mater. Chem.*, **13**, 445 (2002).
58. Li, X. L.; Liu, J. F.; Li, Y. D.; *Inorg. Chem.*, **42**, 921 (2003).

- 
59. Lee, K.; Seo, W. S.; Park, J. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3408 (2003).
60. Li, Y.-H.; Zhao, Y. M.; Ma, R. Z.; Zhu, Y. Q.; Fisher, N.; Jin, Y. Z.; Zhang, X. P.; *J. Phys. Chem. B*, **110**, 18191 (2006)
61. Lou, X. W.; Zeng, H. C.; *Inorg. Chem.*, **42**, 6169 (2003).
62. Seo, J. W.; Jun, Y. W.; Ko, S. J.; Cheon, J. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5389 (2005).
63. Gu, Z.; Ma, Y.; Yang, W.; Zhang, G.; Yao, J.; *Chem. Commun.*, **1**, 3597 (2005).
64. Polleux, J.; Pinna, N.; Antonietti, M.; Niederberger, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15595 (2005).
65. Siegfried, M. J.; Choi, K. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10356 (2006).
66. Stupp, S. I.; Braun, P. V.; *Science*, **277**, 1242 (1997).
67. Sun, Y. G.; Xia, Y. N.; *Science*, **298**, 2176 (2002).
68. Mann, S.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3392 (2000).
69. Ozin, G. A.; Yang, H.; Coombs, N.; *Nature*, **386**, 692 (1997).
70. Oyama, S. T.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7173 (1996).
71. Liu, H. F.; Liu, R. S.; Liew, K. Y.; Johnson, R. E.; Lunsford, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4117 (1984)
72. Galatsis, K.; Li, Y. X.; Wlodarski, W.; Comini, E.; Sberveglieri, G.; Cantalini, C.; Santucci, S.; Passacantando, M., *Sens. Actuators B*, **83**, 276 (2002).
73. Julien, C.; Nazri, G. A., *Solid State Ionics*, **68**, 111 (1994).
74. Julien, C.; Nazri, G. A.; Guesdon, J. P.; Gorenstein, A.; Khelfa, A.; Hussain, O. M., *Solid State Ionics*, **73**, 319 (1994).
75. Li, W. Y.; Cheng, F. Y.; Tao, Z. L.; Chen, J.; *J. Phys. Chem. B*, **110**, 119 (2006).
76. Yang, H. G.; Zeng, H. C.; *Chem. Mater.*, **15**, 3113 (2003).
77. Yang, H. G.; Zeng, H. C.; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 819 (2004).
78. Liu, B.; Zeng, H. C.; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5867 (2004).
79. Lou, X. W.; Zeng, H. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2697 (2003).
80. Li, Y. B.; Bando, Y.; Golberg, D.; Kurashima, K.; *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5048 (2002).
81. Zhou, J.; Xu, N. S.; Deng, S. Z.; Chen, J.; She, J. C.; Wang, Z. L.; *Adv. Mater.*, **15**, 1835 (2003).
82. Zhou, J.; Deng, S. Z.; Xu, N. S.; Chen, J.; She, J. C.; *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2653 (2003).
83. Li, Y. B.; Bando, Y. S.; *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 484 (2002).
84. Zhao, Y.; Liu, J. G.; Zhou, Y.; Zhang, Z. J.; Xu, Y. H.; Naramoto, H.; Yamamoto, S.; *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15**, L547 (2003).

- 
85. Liu, J. G.; Zhang, Z. J.; Pan, C. Y.; Zhao, Y.; Su, X.; Zhou, Y.; Yu, D. P.; *Mater. Lett.*, **58**, 3812. (2004).
86. Chen, Y. K.; Green, M. L. H.; Tsang, S. C.; *Chem. Commun.*, **21**, 2489 (1996).
87. Satishkumar, B. C.; Govindaraj, A.; Vogl, E. M.; Basumallick, L.; Rao, C. N. R.; *J. Mater. Res.*, **12**, 604 (1997).
88. Satishkumar, B. C.; Govindaraj, A.; Nath, M.; Rao, C. N. R.; *J. Mater. Chem.*, **10**, 2115 (2000).
89. Lou, X. W.; Zeng, H. C.; *Chem. Mater.*, **14**, 4781 (2002).
90. Li, X. L.; Liu, J. F.; Li, Y. D.; *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4832 (2002).
91. Niederberger, M.; Krumeich, F.; Muhr, H. J.; Müller, M.; Nesper, R.; *J. Mater. Chem.*, **11**, 1941 (2001).
92. Wang, S. T.; Zhang, Y. G.; Ma, X. C.; Wang, W. Z.; Li, X. B.; Zhang, Z. D.; Qian, Y. T.; *Solid State Commun.*, **136**, 283 (2005).
93. Xia, T.; Li, Q.; Liu, X. D.; Meng, J.; Cao, X. Q.; *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2006 (2006).
94. Song, R. Q.; Xu, A. W.; Deng, B.; Fang, Y. P.; *J. Phys. Chem. B*, **109**, 22758 (2005).
95. Patzke, G. R.; Michailovski, A.; Krumeich, F.; Nesper, R.; Grunwaldt, J. D.; Baiker, A.; *Chem. Mater.*, **16**, 1126 (2004).
96. Michailovski, A.; Krumeich, F.; Patzke, G. R.; *Helv. Chim. Acta*, **87**, 1029 (2004).
97. Cruywagen, J. J.; Heyns, B. B.; *S. Afr. J. Chem.*, **4**, 34 (1981).
98. Reis, K. P.; Ramanan, A.; Whittingham, M. S.; *Chem. Mater.*, **2**, 219 (1990).
99. Reis, K. P.; Prince, E.; Whittingham, M. S.; *Chem. Mater.*, **4**, 307 (1992).
100. Reis, K. P.; Ramanan, A.; Whittingham, M. S.; *J. Solid State Chem.*, **96**, 31 (1992).
101. Freedman, M. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3834 (1959).
102. Boudjada, N.; Rodrigez-Carvajal, J.; Anne, M.; Figlarz, M.; *J. Solid State Chem.*, **105**, 211 (1993).
103. Livage, J.; Guzman, G.; *Solid State Ionics*, **84**, 205 (1996).
104. Balázs, Cs.; Pfeifer, J.; *Solid State Ionics*, **124**, 73 (1999).
105. Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H.; *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003).
106. Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; *J. Mater. Chem.*, **11**, 2887 (2001).
107. Kovtyukhova, N. I.; Mallouk, T. E.; *Chem. Eur. J.*, **8**, 4355 (2002).
108. Gu, Z.; Ma, Y.; Zhai, T.; Gao, B.; Yang, W.; Yao, J.; *Chem. Eur. J.*, **12**, 7717 (2006).

- 
109. Gu, Z.; Zhai, T.; Gao, B.; Sheng, X.; Wang, Y.; Fu, H.; Ma, Y.; Yao, J.; *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23829 (2006).
110. Gu, Z.; Li, H.; Zhai, T.; Yang, W.; Xia, Y.; Ma, Y.; Yao, J.; *J. Solid State Chem.*, **180**, 98 (2007).
111. Xiao, Z. D., Zhang, L. D., Tian, X. K.; Fang, X. S.; *Nanotechnology*, **16**, 2647 (2005).
112. Frey, G. L.; Rothschild a., Sloan J., Rosentsveig R., Popovitz-Biro R, Tenne, R.; *J. Solid State Chem.*, **162**, 300 (2001).
113. Lu, D. Y.; Chen, J.; Zhou, J.; Deng, S. Z.; Xu, N. S.; Xu, J. B.; *J. Raman Spectrosc.*, **38**, 176 (2007).
114. Cazzanelli, E; Vinegoni, C; Mariotto, G; Kuzmin, A; Purans, J.; *Solid State Chem.*, **143**, 24 (1999).
115. Cazzanelli, E.; Vinegoni, C.; Mariotto, G.; Kuzmin, A.; Purans, J.; *Solid State Ionics.*, **123**, 67 (1999).
116. Souza, A. G.; Mendes, J.; Freire, V. N.; Ayala, A. P.; Sasaki, J. M.; Freire, P. T. C.; Melo, F. E. A.; Juliao, J. F.; Gomes, U. U.; *J. Raman Spectrosc.*, **32**, 695 (2001)
117. Souza, A. G.; Freire, P. T. C.; Pilla, O.; Ayala, A. P.; Mendes Filho, J.; Melo, F. E. A.; Freire, V. N.; Lemos, V.; *Phys. Rev. B.*, **62** 3699 (2000).
118. Boulova, M.; Rosman, N.; Bouvier, P.; Lucazeau, G.; *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 5849 (2002).
119. Boulova, M.; Lucazeau, G.; *J. Solid State Chem.*, **167**, 425 (2002).
120. Lu, D. Y.; Chen, J.; Chen, H. J.; Gong, L.; Deng, S. Z.; Xu, N. S.; Xu, J. B.; Liu, Y. L.; *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 041919 (2007).
121. Nogueira, H. I. S.; Cavaleiro, A. M. V; Rocha, J; Trindade, T; Pedrosa de Jesus, J. D.; *Mater. Res. Bull.*, **39**, 683 (2004).
122. Pfeifer, J; Balázsi, C.; Kiss, B. A.; Pécz, B.; Tóth, A. L.; *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1103 (1999).
123. Remskar, M.; Virsek, M.; Jesih, A.; *Nano Lett.*, **8**, 76 (2008).
124. Rothschild, A.; Frey, G.L.; Homyonfer, M.; Tenne, R.; Rappaport, M.; *Mat. Res. Innovat.*, **3**, 145 (1999).
125. Blackman, C.S.; Parkin, I.P.; *Chem. Mater.*, **17**, 1583 (2005).
126. Ashraf, S.; Binions, R. Blackman, C.S.; Parkin, I.P.; *Polyhedron*, **26**, 1493 (2007).
127. Ashraf, S.; Blackman, C.S.; Naisbitt, S. C.; Parkin, I.P.; *Meas. Sci. Technol.*, **19**, 025203 (2008).
128. Polleux, J.; Antonietti, M.; Niederberger, M.; *J. Mater. Chem.*, **16**, 3969 (2006).

- 
129. Ashraf, S.; Blackman, C.S.; Palgrave, R.G.; Naisbitt, S. C.; Parkin, I.P.; *J. Mater. Chem.*, **17**, 3708 (2007).
130. Polleux, J.; Gurlo, A.; Barsan, N.; Weimar, U.; Antonietti, M.; Niederberger, M.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 261(2006).
131. Pinna, N.; Niederberger, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5292 (2008).
132. Sun, S.; Zhao, Y.; Xia, Y.; Zou, Z.; Min, G.; Zhu, Y.; *Nanotechnology*, **19**, 305709 (2008).
133. Jeon, S.; Yong, K.; *Nanotechnology*, **18**, 245602 (2007).
134. Liu, Z.; Bando, Y.; Tang, C.; *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 179 (2003).
135. Hong, K.; Yiu, W.; Wu, H.; Gao, J.; Xie, M.; *Nanotechnology*, **16**, 1608 (2005).
136. Qi, H.; Wang, C.; Liu, J.; *Adv. Mater.*, **15**, 411 (2003).
137. Klinke, C.; Hannon, J. B.; Gignac, L.; Reuter, K.; Avouris, P.; *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17787 (2005).
138. Gillet, M.; Delamare, R. Gillet, E.; *Eur. Phys. J. D*, **34**, 291(2005).
139. Li, Y.; Bando, Y.; Golberg, D.; *Adv. Mater.*, **15**, 1294 (2003).
140. Liu, J.; Zhao, Y.; Zhang, Z.; *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, L453 (2003).
141. Jin, Y. Z.; Zhu, Y. Q.; Whitby, R. L. D.; Yao, N.; Ma, R.; Watts, P. C. P.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15572 (2004).
142. Zhou, J.; Ding, Y.; Deng, S. Z.; Gong, L.; Xu, N. S.; Wang, Z. L.; *Adv. Mater.*, **17**, 2107 (2005).
143. Chen, C-H; Wang, S.J.; Ko, R.M.; Kuo, Y.C.; Uang, K.M.; Chen, T.M.; Liou, B.W.; Tsai, H.Y. *Nanotechnology* **17**, 217 (2006).
144. Chen, J.M.; Wang, C.S.; *Sol. State Com.* **14**, 857 (1974).
145. Prasad, S. V.; McDevitt, N. T.; Zabinski, J. S. *Wear*, **237**, 186 (2000).
146. Yu, S. D.; Chang, L. X.; Yang, H. B.; Liu, B. B.; Hou, Y. Y.; Wang, L.; Yao, M. G.; Cui, T.; Zou, G. T.; *J. Phys.: Condens. Matter.*, **19**, 425228 (2007).
147. Virsek, M.; Jesih, A.; Milosevic, I.; Damjanovic, M.; Remskar, M.; *Surface Science*, **601**, 2868 (2007).
148. Frey, G.L.; Tenne, R.; Matthews, M.J.; Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; *J. Mater. Res.*, **13**, 9 (1998).
149. Rafailov, C. P.; Thomsen, M.; Gartsman, K.; Kaplan-Ashiri, I.; Tenne, R. *Phys. Rev. B*, **72**, 205436 (2005).
150. Rothschild, A.; Frey, G.L.; Homyonfer, M.; Tenne, R.; Rappaport, M.; *Mat. Res. Innovat.*, **3**, 145 (1999).

- 
151. Rozenberg, B.A.; Tenne, R.; *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 40 (2008).
152. Lindqvist, I.; *Acta Chem. Scand.*, **4**, 650 (1950).
153. Seguin, L.; Figlarz, M.; Cavgnat, R.; Lassègues, J. C.; *Spectrochim. Acta*, **A 5**, 1323 (1995).
154. Ding, Q. P.; Huang, H. B.; Duan, J. H.; Gong, J. F.; Yang, S. G.; Zhao, X. N.; Du, Y. W.; *J. Crystal. Growth*, **294**, 304 (2006).
155. Mestl, G.; Herzog, B.; Schlögl, R.; Knözinger, H. *Langmuir*, **11**, 3027 (1995).
156. Dieterle, M.; Weinberg, G.; Mestl, G.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 812 (2002).
157. Fang, L.; Shu, Y.; Wang, A.; Zhang, T.; *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2401 (2007).
158. Mestl, G.; Srinivasan, T. K. K.; Knözinger, H.; *Langmuir*, **11**, 3795 (1995).
159. Mestl, G.; Verbruggen, N. F. D.; Bosch, E.; Knözinger, H.; *Langmuir*, **12**, 2961 (1996).
160. Therese, H. A.; Zink, N.; Kolb, U.; Tremel, W.; *Solid State Science*, **8**, 1133 (2006).
161. Bösch, I.; Krebs, B.; *Acta Crystallogr. Sect. B*, **30**, 1795 (1974).
162. Günter, J. R.; *J. Solid State Chem.*, **5**, 354 (1972).
163. Michailovski, A.; Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A.; Kiebach, R.; Bensch, W.; Patzke, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5643 (2005).
164. Bar-Sadan, M.; Kaplan-Ashiri, I.; Tenne, R.; *Eur. Phys. J. Special Topics*, **149**, 71 (2007).
165. Enyashin, A.; Gemming, S.; Seifert, G.; *Eur. Phys. J. Special Topics*, **149**, 103 (2007).
166. Frey, G. L.; Tenne, R.; Matthews, M. J.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; *Phys. Rev. B*, **60**, 2883 (1999).
167. Cai, G.M.; Jian, K.; Chen, X.L.; Lei, M.; Wang, W.Y.; *Appl. Phys. A*, **89**, 783 (2007).
168. Li, X. L.; Li, Y. D.; *Chem. Eur. J.*, **9**, 2726 (2003).
169. Camacho-Bragado, G.A.; Jose-Yacaman, M.; *Appl. Phys. A*, **82**, 19 (2006).
170. Camacho-Bragado, G.A.; Elechiguerra, J. L.; Jose-Yacaman, M.; *Mater. Charac.*, **59**, 204 (2008).
171. Li, Y.B.; Bando, Y.; Golberg, D.; *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1692 (2003).
172. Chen, X.; Wang, X.; Wang, Z.; Yu, W.; Qian, Y.; *Mater. Chem. Phys.*, **87**, 327 (2004).
173. Ye, L.; Wu, C.; Guo, W.; Xie, Y.; *Chem. Comm.*, 4738 (2006).
174. Wei, R.; Yang, H.; Du, K.; Fu, W.; Tian, Y.; Yu, Q.; Liu, S.; Li, M.; Zou, G.; *Mater. Chem. Phys.*, **108**, 188 (2008).
175. Pol, V.G.; Pol, S.V.; George, P. P.; Gedanken, A.; *J. Mater. Sci.*, **43**, 1966 (2008).

- 
- 176.** Zhan, J.H.; Zhang, Z. D.; Qian, X.F.; Wang, C.; Xie, Y.; Qian, Y.T.; *J. Solid Stat. Chem.*, **141**, 270 (1998).
- 177.** Peng, Y.; Meng, Z.; Zhong, C.; Lu, J.; Yu, W.; Yang, Z.; Qian, Y.; *J. Solid Stat. Chem.*, **159**, 170 (2001).
- 178.** Li, X.L.; Li, Y.D.; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13893 (2004).