

NANOESTRUTURAS PLASMONICAS E SEMICONDUTORES 2D APLICADOS EM PROCESSOS DE CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR

Matheus Santos Dias (IC) e Camila Marchetti Maroneze (Orientadora)

Apoio: PIBIC CNPq

RESUMO

Com o crescente aumento da preocupação com um consumo de energia mais renovável visando a diminuição das emissões de gases poluentes na atmosfera, busca-se alternativas mais limpas aos principais agentes da poluição nas cidades devido as pressões governamentais e populacionais. Dentre as principais fontes de poluição, encontra-se o setor de geração de energia que tem como opções sustentáveis, a geração a partir de fontes eólicas e solares. Os nanomateriais mostram-se como opções promissoras para estes cenários. Este trabalho apresenta o estudo do crescimento controlado de nanopartículas de ouro na superfície de nanofolhas de dissulfeto de molibdênio (MoS_2), usando como facilitador, a adição de moléculas orgânicas funcionalizantes ao MoS_2 . A exfoliação do MoS_2 foi feita usando o n-butil lítio como agente intercalante em um meio de hexano, sob aquecimento. A funcionalização foi feita pela adição dos agentes funcionalizantes à suspensão de MoS_2 em meio aquoso sob agitação. Por fim, o crescimento das nanopartículas de ouro ocorreu após a adição do precursor de ouro sobre o MoS_2 funcionalizado, seguido da adição do agente redutor, sob agitação. Os materiais sintetizados foram morfologicamente caracterizados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e Espectrofotometria UV-Vis-NIR, identificando suas propriedades fotocatalíticas visando futuras aplicações em dispositivos de conversão de energia solar.

Palavras-chave: Nanomateriais. Energia Solar. Nanopartículas.

ABSTRACT

With the growing concern about more renewable energy consumption aimed at reducing emissions of pollutant gases in the atmosphere, cleaner alternatives are being sought to the main agents of pollution in cities due to government and population pressures. Among the main sources of pollution is the power generation sector, which has sustainable options as generation from wind and solar as resources. Nanomaterials are promising options for these scenarios. This work presents the study of the controlled growth of gold nanoparticles on the surface of molybdenum disulfide (MoS_2) nanoforms, using as a facilitator the addition of functionalizing organic molecules to MoS_2 . The exfoliation of MoS_2 was carried using n-butyllithium as intercalating agents in a hexane medium under heating. Functionalization was carried by adding the functionalizing agents to the suspension of MoS_2 in aqueous medium under stirring. Finally, the growth of gold nanoparticles occurred after the addition of gold precursor over the functionalized MoS_2 followed by the addition of the reducing agent under stirring. The synthesized materials were morphologically characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman spectroscopy and UV-Vis-NIR Spectrophotometry techniques, identifying its photocatalytic properties, aiming future applications in solar energy conversion devices.

Keywords: Nanomaterials, Solar Energy, Nanoparticles.

1. INTRODUÇÃO

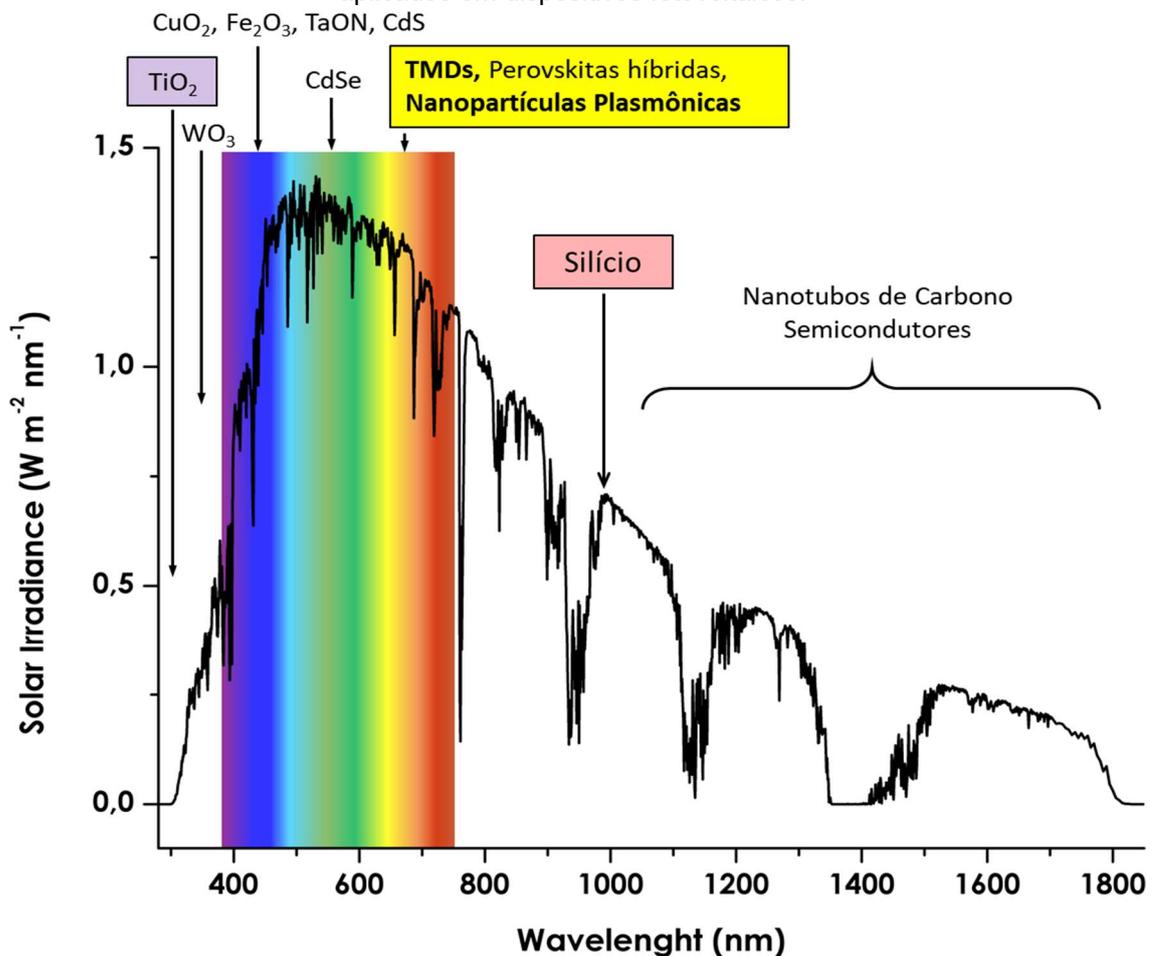
Uma quantidade significativa do total de energia consumida pelo homem hoje é proveniente de combustíveis fósseis como carvão, óleo e gás natural, que são fontes não renováveis, possuem reservas finitas e cuja utilização está relacionada a sérios problemas ambientais (DRESSELHAUS, M.S.; THOMAS, 2001). No caso específico do setor de transportes, 80% da energia consumida provém de combustíveis fósseis (THE WORLD BANK, 2018). A queima desses combustíveis implica em altas taxas de emissão de poluentes na atmosfera, como dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de enxofre (SO_2), que afetam diretamente a qualidade de vida nas cidades e provocam mudanças climáticas globais (BIROL, 2017). Estes fatos associados com a altíssima demanda energética de uma sociedade em crescente desenvolvimento trouxeram grandes desafios para todos os setores envolvidos nos processos de conversão e armazenamento de energia, e tornaram-se assim um tópico imprescindível para um desenvolvimento mais sustentável que não leve a um colapso do atual sistema. Uma das fontes de energia sustentável mais promissoras para superar esses obstáculos é a energia solar.

A constante de incidência de radiação solar sobre a terra (quantidade de energia por unidade de tempo e área) é de 1366 W m^{-2} , ou seja, a face da Terra voltada para o sol recebe uma energia de $3,48 \times 10^{17}$ Joules a cada segundo (J/s ou W). Devido à absorção da atmosfera, reflexão e outros fatores, a energia que de fato chega na superfície terrestre é de $1,74 \times 10^{17}$ J/s (NASA SCIENCE, 2018). Portanto, no período de uma hora, a quantidade de energia que atinge a superfície da terra é de $6,3 \times 10^{20}$ J. Isso representa quase duas vezes mais que o consumo mundial de energia total em todo o ano de 2015 ($3,9 \times 10^{20}$ J) (IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY), 2017).

Atualmente, apenas cerca de 1% da energia consumida no mundo provém de radiação solar (WORLD ENERGY COUNCIL, 2017). Essa energia solar normalmente é convertida para energia elétrica por células fotovoltaicas (PVs, do inglês *PhotoVoltaics*). Um dos motivos para essa baixa popularidade é o elevado preço das PVs, que deriva do seu custo de produção. Uma PV leva em sua composição, materiais como o silício (Si), que demanda tratamentos especiais como purificação, cristalização e dopagem. A eficiência da célula, está diretamente relacionada ao grau de pureza e cristalinidade do Si (ZHAO et al., 1998). O custo médio de energia proveniente de PVs é de US\$ 140/MWh, valor muito alto se comparado aos US\$40/MWh de energia termoelétrica, ou US\$ 30/MWh para energia de fontes nucleares (IER, 2016). Além disso, a eficiência média das PVs disponíveis no mercado atualmente fica na faixa de 18% (ENERGYSAGE, 2018). Por isso, o desenvolvimento de materiais mais econômicos e eficientes para a conversão de energia solar tem sido um tema cada vez mais relevante.

A utilização de nanomateriais em dispositivos para conversão de energia solar tem se mostrado uma ferramenta chave para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência. Nanomateriais possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (10^{-9} m), e a redução no tamanho resulta em propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas advindas de efeitos de superfície e de confinamento quântico. Nanopartículas de metais nobres, como o ouro, são muito interessantes devido a intensa absorção da radiação eletromagnética em comprimentos de onda específicos (**Figura 1**) (DANIEL; ASTRUC, 2004).

Figura 1 – Espectro de radiação solar e as regiões de absorção de alguns dos principais materiais aplicados em dispositivos fotovoltaicos.



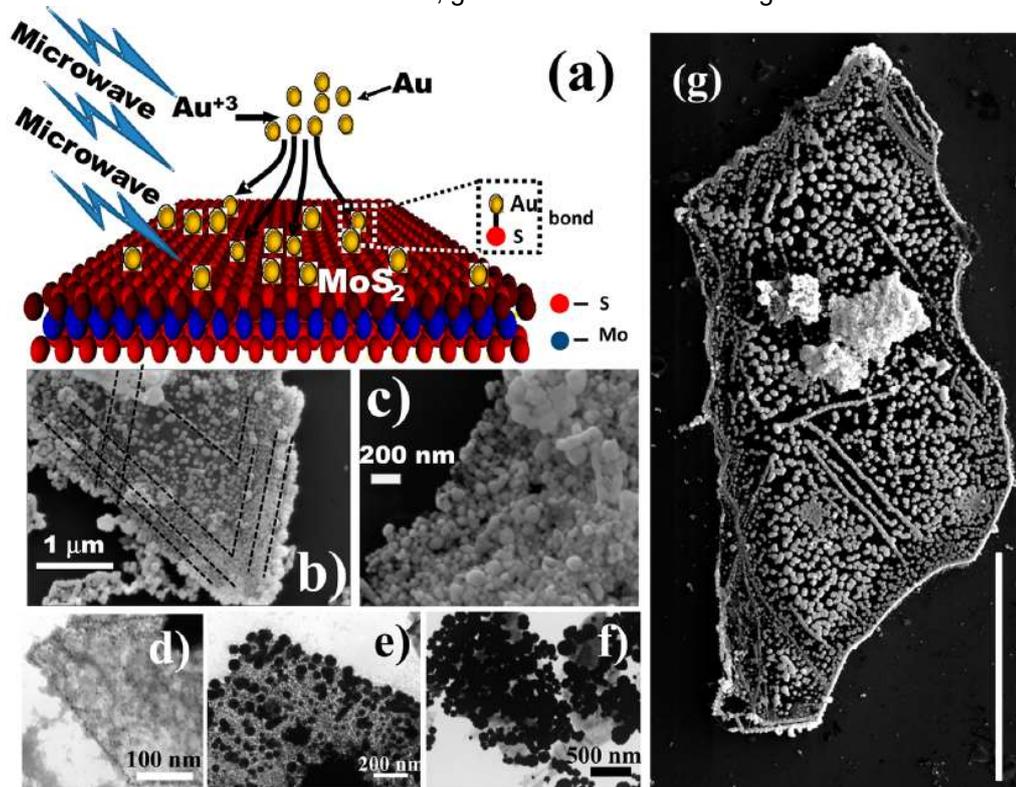
Dicalcogenetos de metais de transição bidimensionais, como o MoS₂ e WSe₂ também apresentam elevado potencial para aplicações em dispositivos fotovoltaicos devido às propriedades optoeletrônicas únicas, elevada absorção na região do visível, baixo custo de produção, tempo de vida longo e alta flexibilidade (WI et al., 2014). A combinação de nanopartículas de ouro (AuNPs) com dicalcogenetos de metais de transição tem se mostrado uma excelente alternativa para melhorar a eficiência na absorção da luz solar e desenvolver dispositivos mais eficientes. A incorporação de uma pequena quantidade de ouro na superfície

do MoS₂ já é suficiente para gerar um grande aumento na absorção da luz, eliminando os problemas de alto custo das AuNPs (CHOUDHARY et al., 2018). Além disso, efeitos sinérgicos podem surgir, resultando em sistemas com propriedades diferenciadas e desempenho superior aos já existentes.

O objetivo desse projeto foi estudar as propriedades do dissulfeto de molibdênio, das nanopartículas de ouro e da combinação dos dois materiais, analisando suas propriedades morfológicas, ópticas e catalíticas, a fim de dimensionar os materiais para aplicações em dispositivos fotovoltaicos e fotocatalíticos.

Sabe-se que a interação entre ouro e enxofre é muito intensa, tal efeito pode favorecer o crescimento de partículas de AuNPs na camada superior de átomos de enxofre no MoS₂. Porém, devido à alta interação, esse crescimento ocorre de maneira desorganizada, como já descrito na literatura e evidenciada na **figura 2**, a seguir(ref). e essa perda no controle da morfologia das partículas causa grandes variações nas propriedades ópticas das mesmas. A solução escolhida para esse problema, foi realizar uma funcionalização com moléculas orgânicas nas folhas do MoS₂, quem pudessem se interpor entre os átomos de enxofre e ouro durante a adição do precursor e assim, estabilizar o crescimento das partículas.

Figura 2 – A adição do precursor de ouro na superfície do MoS₂, os átomos se depositam descontroladamente, gerando estruturas heterogêneas



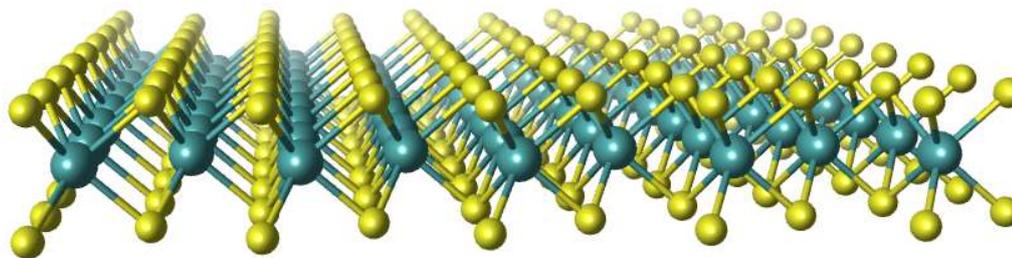
Fonte - SREEPRASAD et al., 2013

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2)

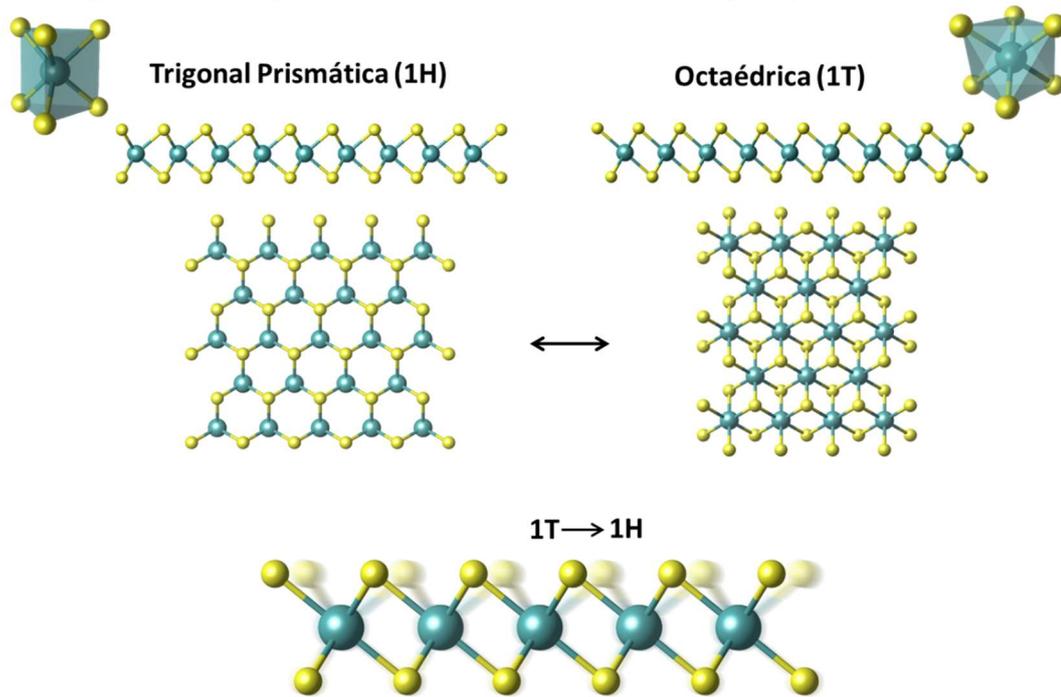
Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *Transition Metal Dicalcogenides*) são compostos lamelares naturalmente encontrados na natureza e têm atraído muita atenção devido às suas propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas únicas (HIRSCH; HAUKE, 2017; MAK et al., 2010). São formados por camadas do tipo MX_2 , consistindo de um plano atômico de um metal de transição (M) entre dois planos de um calcogênio (X) em um arranjo trigonal prismático (**Figura 3**) (HIRSCH; HAUKE, 2017). Alguns exemplos de TMDs são: WSe_2 , WS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , e o que é mais explorado atualmente dentre estes, o dissulfeto de molibdênio, ou MoS_2 .

Figura 3 – Ilustração esquemática MoS_2 .



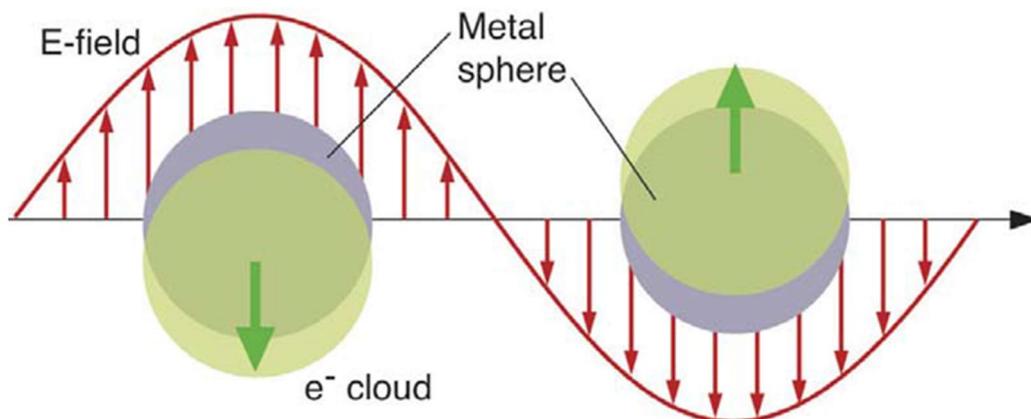
O MoS_2 é encontrado em dois tipos principais de estruturas, representando a fase do material, que pode ser semicondutora (1H), onde os átomos de enxofre formam uma estrutura trigonal prismática em relação aos átomos de molibdênio. Há também a fase metálica (1T) do material onde se observa uma estrutura cristalina octaédrica, a diferença entre tais estruturas é mostrada na **figura 4**. É encontrado na natureza em sua forma bulk como um minério, chamado molibdenita, que pode ser mecanicamente exfoliado para se isolar as camadas do material. Porém, o MoS_2 2D também pode ser obtido a partir de rotas químicas ou físicas, o que permite ao processo de obtenção do nanomaterial ser escalável e eficiente. (CHHOWALLA et al., 2013)

Monocamadas de MoS_2 , que serão utilizadas nesse projeto, por si só, possuem forte absorção óptica na região do visível, o que tem um grande potencial para aplicação em energia solar, uma vez que a maior intensidade de radiação solar se encontra nessa região do espectro (MAK et al., 2010). Recentemente, demonstrou-se que a incorporação de monocamadas de MoS_2 em dispositivos de silício pode melhorar consideravelmente o desempenho de células solares (TSAI et al., 2014).

Figura 4 – Ilustração das estruturas referentes às duas principais fases do MoS₂.

2.2 Nanoestruturas Plasmônicas e SPR

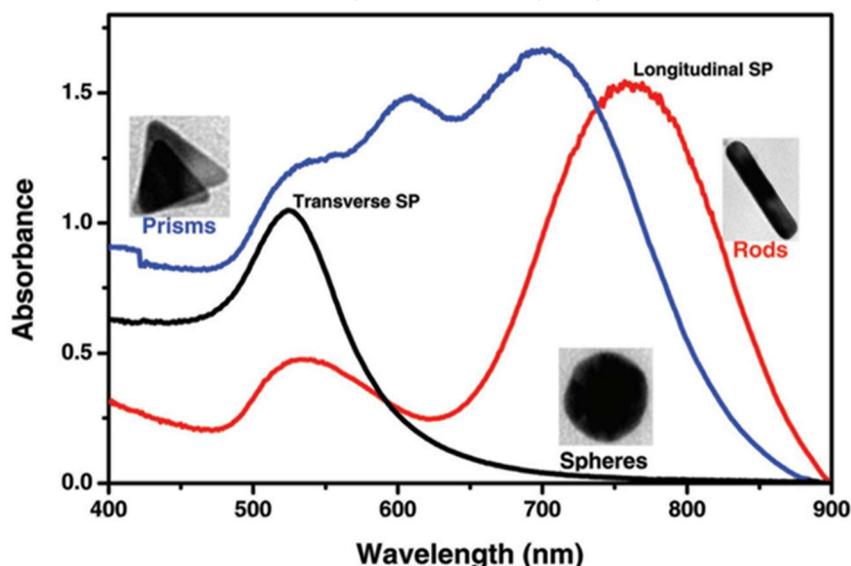
Nanopartículas plasmônicas diferem de outros tipos de nanoplateformas devido à ressonância plasmônica de superfície (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*) (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011). Brevemente, quando uma nanopartícula de um metal nobre, como ouro ou prata, é exposta ao campo eletromagnético oscilante da luz, seus elétrons da banda de condução sofrem uma oscilação coerente e coletiva em ressonância com a frequência de luz (**Figura 5**), o que resulta em um aumento da absorção e espalhamento naquele comprimento de onda (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011).

Figura 5 – Ilustração do efeito de Ressonância Plasmônica de Superfície

Fonte: (PRASHANT K. JAIN, IVAN H. EL-SAYED, 2007)

A intensidade e o comprimento de onda de absorção da banda SPR dependem de vários fatores que afetam a densidade da carga de elétrons na superfície das nanopartículas, como tamanho de partícula, forma, tipo de metal, estrutura, composição e constante dielétrica do meio circundante (DANIEL; ASTRUC, 2004). A versatilidade e a possibilidade de projetar sistemas com as propriedades ópticas desejadas manipulando a composição, a forma e o tamanho – como mostrado na **figura 6** – permitem o uso de nanoestruturas plasmônicas para uma ampla gama de aplicações. Por exemplo, as nanoestruturas plasmônicas de metais nobres, principalmente prata e ouro, tem mostrado elevado potencial no campo da fotocatalise para a conversão direta de energia solar em energia química (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011). As nanopartículas plasmônicas também têm sido incorporadas em dispositivos de células solares, onde aumentam a absorção de luz solar, e, conseqüentemente, a conversão de energia solar em eletricidade. Por exemplo, demonstrou-se um aumento da absorção óptica e fotocorrente em células solares de película fina de silício pela incorporação de nanopartículas de prata e ouro (STUART; HALL, 1996).

Figura 6 – Diferentes nanoestruturas de ouro mostram bandas de absorção características. Tais características se devem as direções das oscilações plasmônicas nas AuNPs.



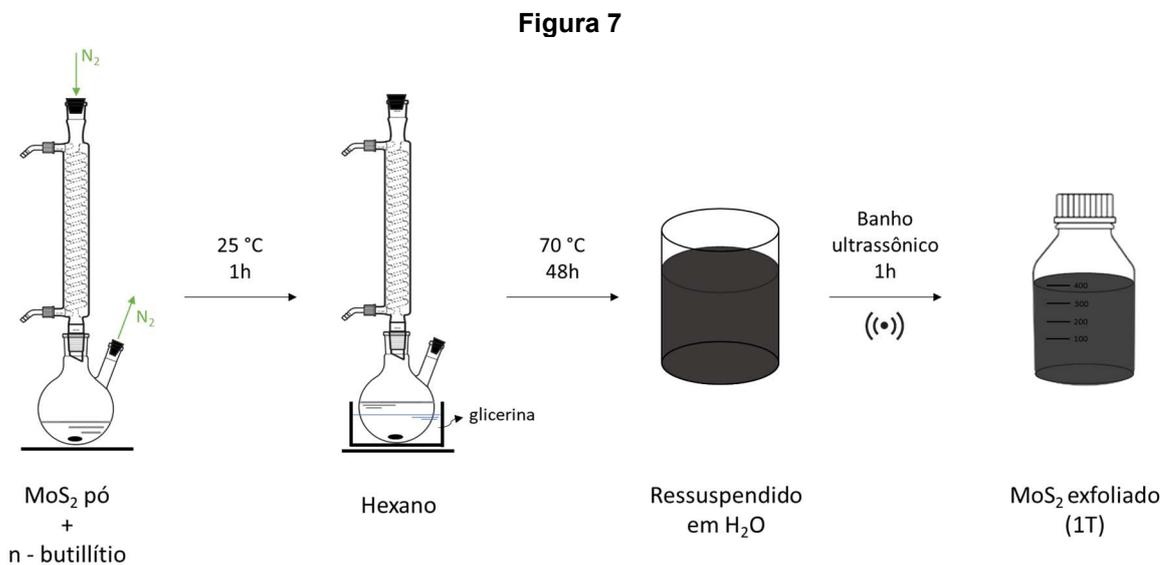
Fonte: (ATTIA et al., 2015)

3. METODOLOGIA

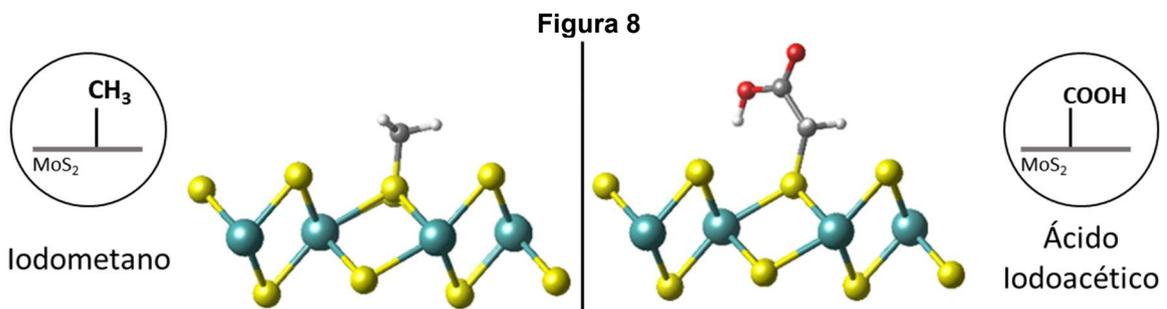
3.1 Síntese e funcionalização do dissulfeto de molibdênio

A esfoliação química do MoS₂ foi realizada por meio da intercalação de n-butillítio de acordo com o descrito na literatura (JOENSEN; FRINDT; MORRISON, 1986; VOIRY et al., 2015). Este procedimento tem sido extensivamente realizado e demonstrado, visto que é um material de elevado interesse para várias aplicações. O MoS₂ em pó seco foi misturado com uma

solução de n-butillítio ($1,6 \text{ mol L}^{-1}$ em hexano) em um sistema fechado com fluxo de argônio, seguido da adição de hexano. Então, o sistema foi aquecido e deixado em refluxo por 48 horas. Após esse período, o material já intercalado foi lavado em hexano por centrifugação (2000 rpm, 5 min) para remover o excesso de n-butillítio e em seguida foi seco, então o pó contendo o MoS_2 intercalado foi ressuspenso em água ultrapura que foi purgada com nitrogênio para retirar os gases adsorvidos na água. A esfoliação é realizada em banho ultrassônico por 1 hora. Por fim, o material exfoliado passou por um processo de diálise por 5 dias, para remoção de lítio residual e outras impurezas da síntese. O processo de exfoliação do MoS_2 é ilustrado na **figura 7**, a seguir:

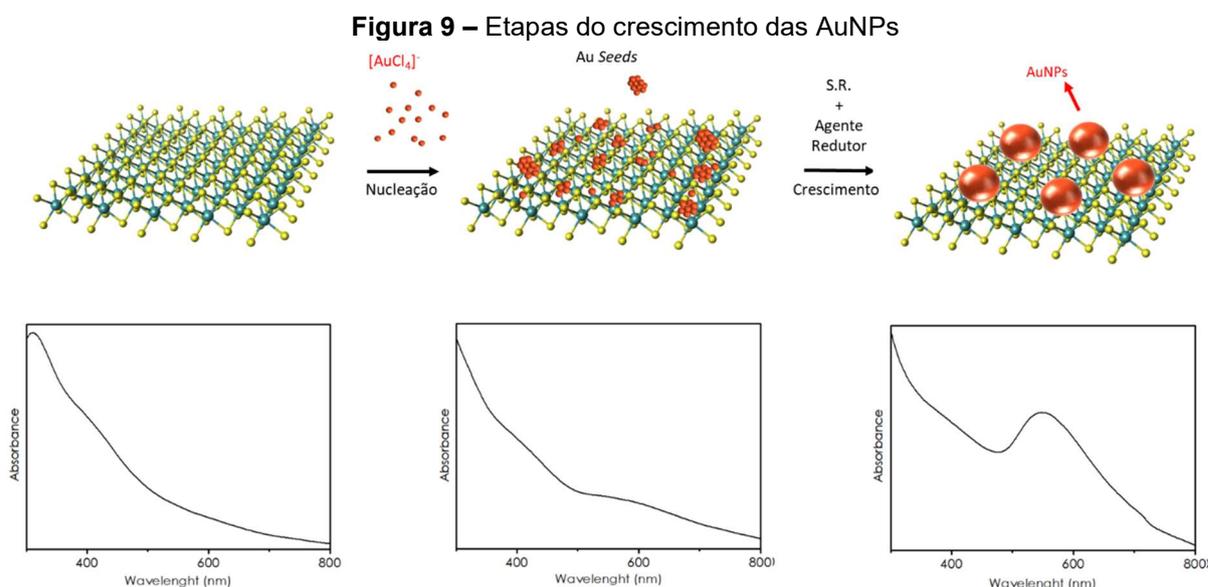


Após alguns testes, os agentes funcionalizantes escolhidos foram o Iodometano (ICH_3) e o Ácido Iodoacético (ICH_2COOH). O processo de funcionalização consiste em adicionar o reagente à uma suspensão aquosa de MoS_2 e manter sob agitação por 5 dias. Após esse período, o material funcionalizado passa por um processo de lavagem por centrifugação, para remover parcelas onde não ocorreu a reação. A **figura 8** mostra uma representação do MoS_2 e os grupos funcionais à sua superfície.



3.2 Crescimento das nanopartículas de ouro

Para o crescimento das AuNPs na superfície do MoS₂, uma estratégia simples foi utilizada. Inicialmente, foram adicionadas às suspensões de MoS₂ puro, MoS₂/CH₃ e MoS₂/COOH um pequeno volume do precursor de ouro, uma solução de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) 1% por 15 minutos. Durante essa etapa, devido à baixa quantidade de ouro adicionada, formam-se pequenos núcleos de ouro sobre o MoS₂, também chamadas de *seeds*. Após isso, foi adicionada uma solução de HAuCl₄ diluído com carbonato de potássio (K₂CO₃) chamada solução de recobrimento (S.R.), que auxiliada pela adição de um agente redutor (Formaldeído), servira para cobrir as *seeds* já ancoradas ao MoS₂ pela redução do ouro sobre elas, formando assim as AuNPs resultantes. Na **figura 9**, é representado as etapas de crescimento das nanopartículas, bem como um espectro de absorção apresentado por cada etapa.



3.3 Caracterizações dos materiais obtidos

Para avaliar as propriedades ópticas e morfológicas dos materiais sintetizados, foram usadas as técnicas de:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Que consiste em uma varredura de um feixe de elétrons na superfície do material depositado sobre um substrato de ouro, e os sinais da interação do feixe com o material são captados por sensores e utilizados para gerar imagens de alta resolução das folhas isoladas de MoS₂ e das partículas de ouro ancoradas às suas superfícies.
- Espectroscopia nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR). Uma suspensão dos materiais foi adicionada à uma cubeta de

quartzo de faces polidas e foi incidida por ela um laser em uma varredura de comprimentos de onda variando de 190 a 900 nm, e foi levantada uma curva de absorbância em função do comprimento de onda incidido sobre o material.

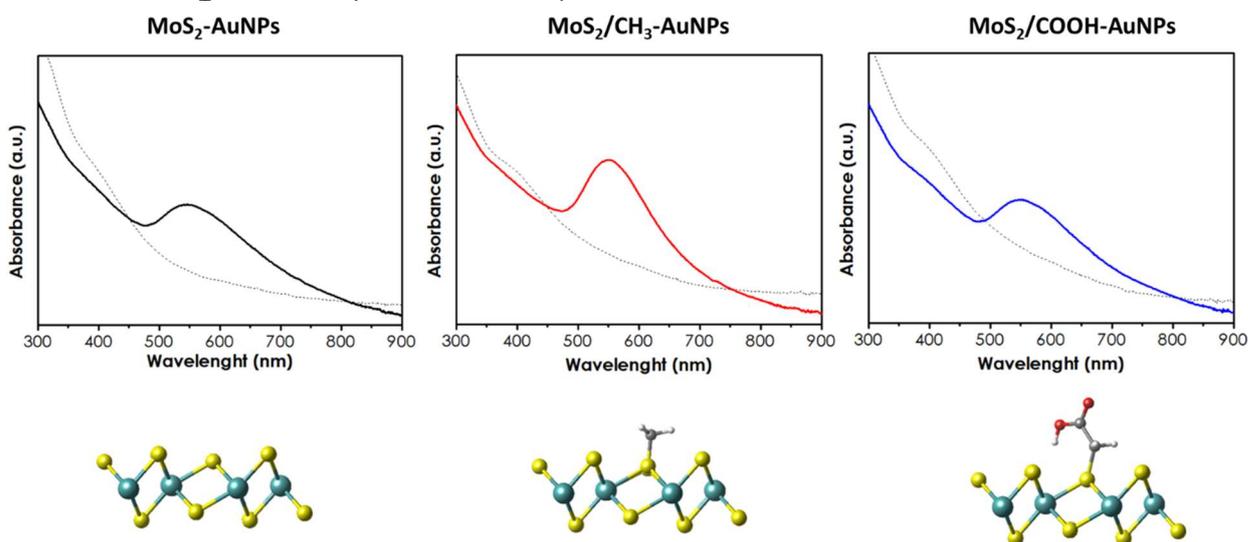
- Espectroscopia Raman. Técnica muito precisa para se obter informações estruturais sobre o material, onde um laser de 523 nm é incidido sobre a amostra e essa luz sofre um espalhamento inelástico que gera um espectro de bandas características para cada material.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações estruturais

Pelos espectros UV-Vis-NIR (**Figura 12**), pode-se perceber que o crescimento ocorreu de maneira diferente para cada material. Em ambas as amostras, pode-se perceber uma intensa banda de absorção em aproximadamente 550 nm. Esta pode ser interpretada como a banda plasmônica de partículas 0D de ouro, o que evidencia que houve o crescimento das AuNPs na superfície do MoS₂. As bandas plasmônicas dos sistemas MoS₂-AuNPs e MoS₂/COOH-AuNPs apresentam um formato mais aberto enquanto para o MoS₂/CH₃-AuNPs, a banda de absorção é mais estreita que as outras, o que pode ser observado na literatura como uma banda relativa a partículas esféricas de ouro (vide figura 6).

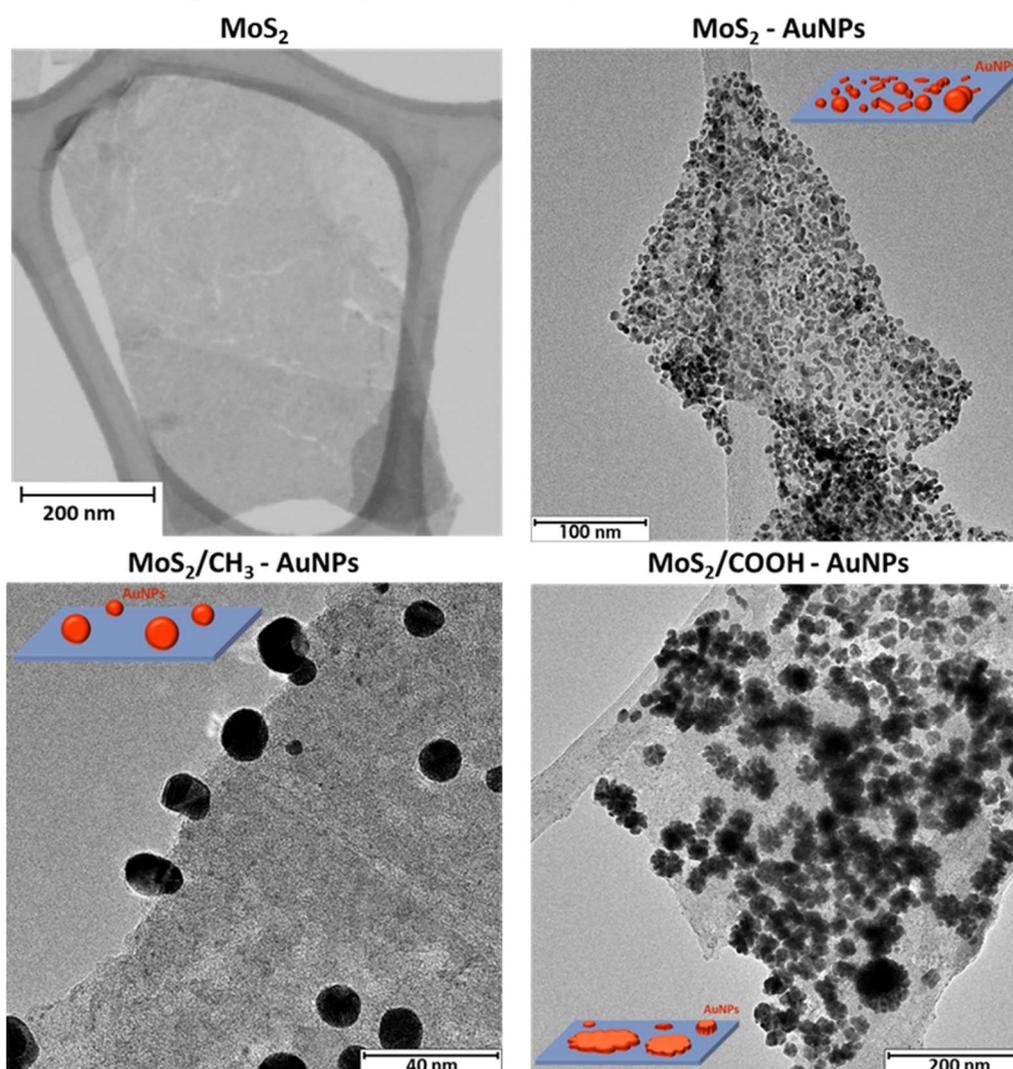
Figura 12 – Espectros de absorção UV-Vis-NIR dos materiais sintetizados



A partir das análises de Microscopia eletrônica de Varredura dos materiais obtidos (**Figura 13**), pode-se concluir que se obteve um material de monocamadas. Percebe-se também que as folhas de MoS₂ possuem uma grande quantidade de defeitos gerados durante a síntese devido à presença do lítio. As imagens do material após o crescimento das AuNPs mostram que o mesmo ocorreu de forma satisfatória. Conforme o já descrito na literatura, o

ouro depositado sobre o material não funcionalizado teve seu crescimento de forma descontrolada, gerando muitos aglomerados sobre o MoS_2 , as partículas também apresentam tamanhos e formas altamente heterogêneos, porém, a dispersão das partículas ocorre sobre toda a superfície das folhas de MoS_2 . Para os materiais funcionalizados, nota-se uma mudança no crescimento das nanoestruturas. A funcionalização com o grupo metano induz um formato mais esférico às nanopartículas. Observa-se também uma maior homogeneidade no tamanho e forma das partículas. Por fim, o material funcionalizado com a grupo carboxílico (COOH) apresenta um crescimento das partículas em um formato mais anisotrópico e planar. A distribuição das partículas também ocorre de modo mais aglomerado e heterogêneo. Tais resultados já haviam sido indicados pelas análises de espectrofotometria UV-Vis-NIR, pelos formatos das bandas para cada material.

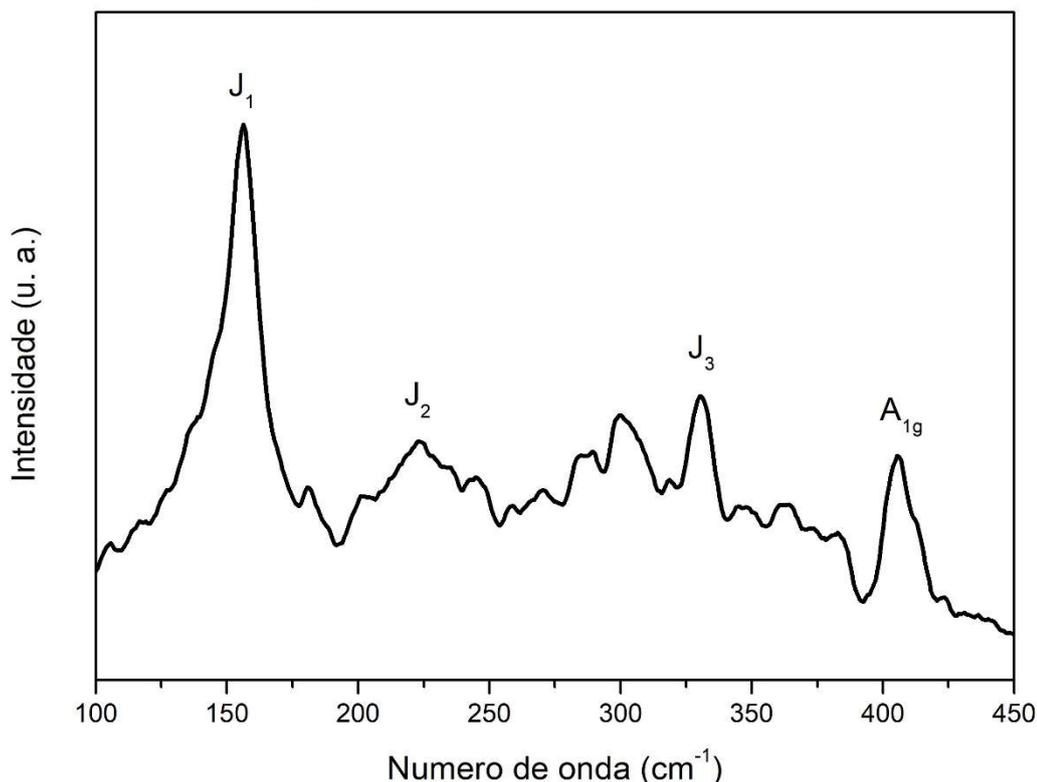
Figura 13 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura



A espectroscopia Raman permite identificar a fase em que o material se encontra por meio das bandas características para cada uma das fases. Naturalmente, o MoS_2 *bulk* apresenta somente duas bandas características, a E_{2g} em aproximadamente 380 cm^{-1} ,

relacionada ao estiramento fora do plano e a banda A_{1g} em aproximadamente 409 cm^{-1} , atribuída ao estiramento no plano do MoS_2 . Quando em escala nanométrica, tais bandas são atribuídas à fase semicondutora (1H). Já a fase metálica (1T) não possui a banda E_{2g} e apresenta três novos modos denominados de J_1 ($\sim 156\text{ cm}^{-1}$), J_2 ($\sim 226\text{ cm}^{-1}$) e J_3 ($\sim 333\text{ cm}^{-1}$) provenientes da menor simetria da estrutura octaédrica em relação a estrutura trigonal prismática.

Figura 14 – Espectro Raman do MoS_2 exfoliado



Como visto na **Figura 14**, o material obtido neste trabalho encontra-se na fase metálica, evidenciado pela presença dos modos J_1 , J_2 e J_3 .

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das caracterizações ópticas e estruturais, nota-se primariamente que o crescimento das nanopartículas de ouro sobre as nanofolhas de MoS_2 pode ser controlado pela adição de um agente funcionalizante ao sistema. Percebe-se também que a combinação do MoS_2 com nanoestruturas plasmônicas leva a um aumento na absorção de luz do sistema podendo, com pequenos ajustes na morfologia das partículas cobrir uma grande região do espectro eletromagnético. Conclui-se que a combinação de MoS_2 com nanoestruturas plasmônicas possui um grande potencial para diversas aplicações que vão desde dispositivos fotocatalíticos até sensores.

6. REFERÊNCIAS

ATTIA, Y. A. et al. Photostability of gold nanoparticles with different shapes: the role of Ag clusters. **Nanoscale**, p. 11273–11279, 2015.

BIROL, F. CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2017 - Highlights. **International Energy Agency**, v. 1, p. 1–162, 2017.

CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature**, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.

CHOUDHARY, N. et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenide hybrid materials for energy applications. **Nano Today**, 2018.

DANIEL, M. C. M.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 293–346, 2004.

DRESSELHAUS, M.S.; THOMAS, I. . Alternative energy technologies. **Nature**, v. 414, n. November, p. 332–337, 2001.

ENERGYSAGE. **What are the most efficient solar panels on the market?** Disponível em: <<https://news.energysage.com/what-are-the-most-efficient-solar-panels-on-the-market/>>. Acesso em: 19 mar. 2018.

HIRSCH, A.; HAUKE, F. Post-Graphene 2D Chemistry: The Emerging Field of Molybdenum Disulfide and Black Phosphorus Functionalization. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 0, n. 0, 2017.

IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY). World energy balances: An Overview of Global Trends. p. 21, 2017.

IER (INSTITUTE FOR ENERGY RESEARCH). **The Levelized Cost of Electricity from Existing Generation Sources**. [s.l: s.n.].

JOENSEN, P.; FRINDT, R. F.; MORRISON, S. R. Single-layer MoS₂. **Materials Research Bulletin**, v. 21, n. 4, p. 457–461, 1986.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nature Materials**, v. 10, n. 12, p. 911–921, 2011.

LUO, P. et al. Doping engineering and functionalization of two-dimensional metal chalcogenides. **Nanoscale Horizons**, 2018.

MAK, K. F. et al. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 13, p. 2–5, 2010.

NASA SCIENCE. **The Inconstant Sun**. Disponível em: <https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2003/17jan_solcon>. Acesso em: 19 mar. 2018.

PRASHANT K. JAIN, IVAN H. EL-SAYED, M. A. E.-S. Au nanoparticles target cancer. **Nano Today**, 2007.

SREEPRASAD, T. S. et al. Controlled, Defect-Guided, Metal-Nanoparticle Incorporation onto MoS₂ via Chemical and Microwave Routes: Electrical, Thermal, and Structural Properties. **Nano Letters**, 2013.

STUART, H. R.; HALL, D. G. Absorption enhancement in silicon-on-insulator waveguides using metal island films. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 16, p. 2327–2329, 1996.

THE WORLD BANK. **Fossil fuel energy consumption**. Disponível em: <https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.COMM.FO.ZS?view=chart&year_high_desc=false>. Acesso em: 19 mar. 2018.

TSAI, M.-L. et al. Monolayer MoS₂ Heterojunction Solar Cells. **ACS Nano**, v. 8, n. 8, p. 8317–8322, 2014.

VOIRY, D. et al. Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering. **Nature Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 45–49, 2015.

VOIRY, D. et al. Low-dimensional catalysts for hydrogen evolution and CO₂ reduction. **Nature Reviews**, 2018.

WI, S. et al. Enhancement of Photovoltaic Response in Multilayer MoS₂ Induced by Plasma Doping. **ACS Nano**, v. 8, n. 5, p. 5270–5281, 2014.

WORLD ENERGY COUNCIL. **Energy Resources, Solar**. Disponível em: <<https://www.worldenergy.org/data/resources/resource/solar/>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

ZHANG, H.-X. et al. Boosting electrocatalytic hydrogen evolution by plasmon-driven hot-electron excitation. **Nanoscale**, v. 10, n. 5, p. 2236–2241, 2018.

ZHAO, J. et al. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 14, p. 1991–1993, 5 out. 1998.

Contatos: theeus.santos@gmail.com e camilamaronze@mackenzie.br