UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

Departamento de Ciências Naturais Campus Dom Bosco,
Praça Dom Helvécio, 74 – Fábricas, São João del-Rei – MG
CEP 36301-160 Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br

Estudo das Propriedades Eletrocrômicas do MoO_3 obtido via Sol-Gel por Troca Iônica

PAULO HENRIQUE DA SILVA

OURO BRANCO

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

Departamento de Ciências Naturais Campus Dom Bosco,
Praça Dom Helvécio, 74 – Fábricas, São João del-Rei – MG
CEP 36301-160 Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br

PAULO HENRIQUE DA SILVA

Estudo das Propriedades Eletrocrômicas do MoO_3 obtido via Sol-Gel por Troca Iônica

Exame de Defesa de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora:
Profª. Drª. Elídia Maria Guerra

OURO BRANCO
2025

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

da Silva, Paulo Henrique.
d586e Estudo das Propriedades Eletrocrômicas do MoO3 obtido via Sol-Gel por Troca Iônica / Paulo Henrique da Silva ; orientadora Elídia Maria Guerra. -- Ouro Branco, 2025.
79 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais - Doutorado) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2025.

1. Eletrocromismo. 2. Óxido de molibdênio. 3. Sol gel. I. Guerra, Elídia Maria , orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
Departamento de Ciências Naturais
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –
Fábricas, São João del-Rei – MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufsj.edu.br

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

A Tese **"Estudo das Propriedades Eletrocrômicas do MoO_3 obtido via Sol-Gel por Troca Iônica",** elaborada por **Paulo Henrique da Silva** e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

DOUTOR EM QUÍMICA

gov.br Documento assinado digitalmente
JULIO CESAR JOSE DA SILVA
Data: 17/11/2025 17:05:49-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

gov.br Documento assinado digitalmente
ROGERIO DE OLIVEIRA
Data: 18/11/2025 11:15:46-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

gov.br Documento assinado digitalmente
VICTOR AUGUSTO ARAUJO DE FREITAS
Data: 19/11/2025 13:36:40-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

gov.br Documento assinado digitalmente
DANE TADEU CESTAROLLI
Data: 19/11/2025 17:00:51-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

gov.br Documento assinado digitalmente
ELIDIA MARIA GUERRA
Data: 19/11/2025 16:57:28-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus nossa força suprema maior do universo e a Jesus, Mestre e Governador do planeta Terra. Aos amigos espirituais que sempre me impulsionaram nos momentos em que faltaram forças para seguir no propósito ao qual me foi confiado. Agradeço, imensamente, à minha orientadora, Doutora Elídia, que além de me orientar nesse trabalho me concedeu sua amizade onde dividimos muitos assuntos e experiências durante todo o tempo do doutorado e daqui para a frente. Agradeço aos meus pais por ter me trazido à vida e a todos os ensinamentos fundamentais e primordiais para que eu chegasse até aqui, esse título também é de vocês. Um agradecimento especial aos amigos que fiz no Grupo de Pesquisa em Materiais Híbridos e Inorgânicos (GPMHI), em especial à Larissa Toledo e Patrícia Gonçalves, e que vou levar comigo em diante, parte desse sucesso também se deve a vocês. Um agradecimento em especial à minha grande amiga Elizangela Texeira que a área acadêmica me deu desde a graduação e que pudemos compartilhar muitos momentos de dor e de vitória juntos. Agradeço às equipes dos laboratórios de análise instrumental e de Engenharia Química (LEQUI) da UFSJ Campus Alto Paraopeba pelo apoio e suporte. E por fim, agradeço aos amigos, familiares e a todos que torceram e torcem pelo meu sucesso. Muito obrigado!

RESUMO

Os óxidos de metais de transição (TMO) têm atraído bastante atenção devido à sua estrutura eletrônica para formação de diversos óxidos com características eletrocrômicas. Em especial o MoO_3 se destaca por apresentar uma ampla variação no seu estado de oxidação (+2 a +6) e propriedades eletrocrômicas de interesse para utilização em dispositivos eletrônicos. Neste trabalho o MoO_3 foi obtido através da síntese sol-gel por troca iônica, utilizando uma solução contendo molibdato de sódio sendo esta percolada em uma coluna de troca catiônica. Foram preparadas soluções em diferentes pH e em diferentes concentrações: pH = 2, 4 e 5; e concentrações: 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 e 0,50 mol.L^{-1}. As amostras de MoO_3 obtidas foram depositadas em um substrato de tereftalato de polietileno (PET) e óxido de índio dopado com estanho (ITO), posteriormente caracterizados utilizando as técnicas de difratometria de raios-X (DRX), análises ópticas e eletroquímicas através das técnicas de espectrofotometria na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) e voltametria cíclica (VC). A partir dos difratogramas foram observadas a presença de duas fases polimórficas do MoO_3: a fase estável α-MoO_3 na sua forma ortorrômbica e a fase metaestável h-MoO_3 que corresponde à sua estrutura hexagonal. As análises ópticas mostraram perfis de absorbância característicos para o MoO_3 na faixa analisada entre 300 e 800nm. A partir do método de Tauc foram obtidos os valores da energia de *band gap* com valores entre 2,58 e 3,99 eV, e que foram úteis na avaliação da transferência de elétrons entre as bandas de condução e valência entre oxigênio e molibdênio. A variação de pH e da concentração na síntese do MoO_3 demonstrou haver influência nas respostas eletroquímicas, na estrutura e na propriedade eletrocrômica do material, sendo que alguns filmes mudaram de cor opticamente irreversíveis, durante os testes eletroquímicos acoplados com UV-vis, outras duas amostras apresentaram mudança de cor opticamente reversíveis, e os demais filmes finos não mudaram de cor, demonstrando que a mudança de pH do meio na síntese, assim como a concentração, altera significativamente a estrutura do material modificando sua propriedade óptica e eletrocrômica.

Palavras-chave*: eletrocromismo; óxido de molibdênio, sol-gel*

ABSTRACT

Transition metal oxides (TMOs) have attracted considerable attention due to their electronic structure, which enables the formation of various oxides with electrochromic properties. Among them, MoO_3 stands out for its wide range of oxidation states (+2 to +6) and electrochromic characteristics of interest for use in electronic devices. In this study, MoO_3 was synthesized via sol-gel ion exchange, using a solution containing sodium molybdate that was percolated through a cation exchange column. Solutions were prepared at different pH levels and concentrations: pH = 2, 4, and 5; and concentrations of 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, and 0.50 $mol \cdot L^{-1}$. The resulting MoO_3 samples were deposited onto polyethylene terephthalate (PET) substrates and indium tin oxide (ITO), and subsequently characterized using X-ray diffraction (XRD), optical and electrochemical analyses through ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometry and cyclic voltammetry (CV). The diffractograms revealed the presence of two polymorphic phases of MoO_3: the stable orthorhombic α-MoO_3 phase and the metastable hexagonal h-MoO_3 phase. Optical analyses showed characteristic absorbance profiles for MoO_3 in the range of 300 to 800 nm. Using the Tauc method, band gap energy values ranging from 2.58 to 3.99 eV were obtained, which were useful for evaluating electron transfer between the conduction and valence bands of oxygen and molybdenum. Variations in pH and concentration during MoO_3 synthesis influenced the electrochemical responses, structure, and electrochromic properties of the material. Some films exhibited optically irreversible color changes during electrochemical tests coupled with UV-Vis, while two samples showed optically reversible color changes, and the remaining thin films did not change color. These results demonstrate that changes in synthesis pH and concentration significantly affect the material's structure, thereby modifying its optical and electrochromic properties.

Keywords: *electrochromism; molybdenum oxide, sol-gel*

LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS

A	Constante relacionada ao parâmetro de banda
ACN	Acetonitrila
AVC	Antes da Voltametria cíclica
CE	Contraeletrodo
DRX	Difratometria de Raios X
DVC	Depois da Voltametria cíclica
e^-	Elétron
EC	Eletrocrômicos
DEC	Dispositivos Eletrocrômicos
Eg	Energia de *band gap*
h	Constante de Plank
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
LED	Diodo Emissor de Luz
n	Fator de potência
PET	Tereftalato de Polietileno
RE	Eletrodo de Referência
TMO	Óxido de Metal de Transição
UV-Vis	Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível
VC	Voltametria cíclica
WE	Eletrodo de Trabalho
α	Coeficiente de absorção
ν	Frequência do fóton

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – MoO_3 – unidade octaédrica formada pelo molibdênio hexacoordenado átomo por seis átomos de oxigênio. 8
Figura 2 – Estrutura do α-MoO_3 – esferas maiores átomos de Mo e esferas menores átomos de O 9
Figura 3 – Modelo octaédrico do monoclínico β-MoO_3 9
Figura 4 – MoO_3 hexagonal (h-MoO_3). a) estrutura h-MoO_3 com íons de metais alcalinos (IMA) na estrutura em túnel. B) Estrutura h-MoO_3 em perspectiva 3D com íons de metais alcalinos (em azul) na estrutura em túnel dessa forma do óxido de molibdênio. 10
Figura 5 – (A) Filme fino de óxido de TMO depositado sobre um substrato revestido com uma camada condutora incolor (TC). (B) Esquema de eletrodos em uma célula eletroquímica, onde C é o contraeletrodo; R, eletrodo de referência; I, corrente; U, potencial constante; W, eletrodo de trabalho. 14
Figura 6 – Molibdato de sódio diidratado Merck (precursor) 16
Figura 7 – a) Coluna de troca catiônica preenchida com resina catiônica de hidrogênio Dowex 50WX8 em bureta de vidro. b) Resina de troca catiônica Dowex 50WX hidrogen form 50 – 100 mesh marca Sigma-Aldrich. 16
Figura 8 – PET/ITO depositado com MoO_3 sintetizado via sol-gel por troca iônica em uma área de deposição aproximada de 1,0cm². 18
Figura 9 - Fluxograma do processo de preparação dos filmes finos de MoO_3 obtidos via sol-gel por troca iônica. 19
Figura 10 – Difratogramas dos MoO_3 sintetizados via sol-gel por troca iônica em pH = 2, pH = 4 pH = 5 nas concentrações (a) 0,05 mol.L^{-1}, (b) 0,10 mol.L^{-1}, (c) 0,20 mol.L^{-1}, (d) 0,30 mol.L^{-1}, (e) 0,40 mol.L^{-1} e (f) 0,50 mol.L^{-1}. 26
Figura 11 – Espectros de UV-vis para as amostras sintetizadas em pH=2, pH=4 e pH=5 e em seis faixas de concentração de MoO_3 antes da voltametria cíclica (AVC) e depois da voltametria cíclica (DVC) 33
Figura 12 – Energias de band-gap obtidas através do método de Tauc para amostras de MoO_3, antes da voltametria cíclica (AVC) e depois da voltametria cíclica (DVC) em 3 faixas de pH e 6 faixas de concentração. 36

Figura 13 – Comprimentos e ângulos de ligação no octaedro de MoO_3 e os poliedros distorcidos em decorrência da vacância de oxigênio na estrutura nos oxigênios O1, O2 e O3. 38

Figura 14 - Voltamograma cíclico para a amostra em pH2_005. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 42

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos para as amostras pH2_010 e pH4_010 Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 44

Figura 16 – Estruturas possíveis para o ácido molíbdico. 45

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para as amostras pH2_020, pH4_020 e pH5_020. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 46

Figura 18 - Voltamograma cíclico para a amostra pH5_050. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 47

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos para as amostras pH4_005, pH5_005, pH5_010, pH_030 e pH5_040. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1}. 49

Figura 20 – Voltametria cíclica para as amostras pH2_030, pH2_050, pH4_040 e pH4_050. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. 53

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos para as amostras pH2_040 e pH4_030 Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. a) voltamograma em escala real e b) voltamograma em escala ampliada para região anódica e catódica. 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de síntese do MoO_3..... 15

Tabela 2 – Cotações e valores para reagentes e insumos utilizados na síntese do MoO_3 via sol-gel por troca iônica..... 22

Tabela 3 – Tamanho dos cristalitos de MoO_3 sintetizados via sol-gel por troca iônica em três faixas de pH e seis faixas de concentração. 28

Tabela 4 – Mudança de cor dos filmes finos de MoO_3 preparados via sol gel por troca iônica em diferentes concentrações e pH, antes da voltametria cíclica (AVC) e depois da voltametria cíclica (DVC)..... 31

SUMÁRIO

1. Introdução 1
2. Objetivos 2
2.1. Objetivos Gerais 2
2.2. Objetivos Específicos 2
3. Revisão Bibliográfica 2
3.1. Materiais eletrocrômicos 2
3.2.1. Aplicação em displays informativos 3
3.2.2. Aplicação em janelas Inteligentes (*Smart Windows*) 4
3.2.3. Aplicação na indústria automotiva 5
3.2.4. Aplicação em instrumentos ópticos 5
3.2.5. Aplicação em biotecnologia 6
3.3. Óxidos de metais de transição (TMO) 6
3.4. Trióxido de Molibdênio – MoO_3 7
3.5. Método Sol-Gel 11
3.5.1. Método Sol-Gel por troca iônica 12
3.6. Métodos ópticos e eletroquímicos de análises 12
4. Materiais e Métodos 14
4.1. Síntese do MoO_3 via sol-gel por troca iônica 14
4.1. Caracterização dos filmes finos de MoO_3 22
4.1.1. Difratometria de raios X (DRX) 23
4.1.2. Estudo óptico através da espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) 23
5. Resultados e Discussões 24
5.1. Difratometria de raios X 24
5.2. Testes ópticos e eletroquímicos 30

5.2.1. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-vis) 32

5.2.1.1. Energias de *band gap* 34

5.2.2.1. Amostras com transição óptica (incolor/azul) sem reversibilidade óptica 41

5.2.2.2. Amostras, inicialmente, na cor azul e que não sofreram reversibilidade óptica após processo eletroquímico. 47

5.2.2.1. Amostras sem transição e reversibilidade óptica (incolor) 51

5.2.2.1. Amostras com transição óptica (incolor/azul) e que apresentaram reversibilidade óptica 53

6. Conclusão 56

7. Referências Bibliográficas 57

1. Introdução

Com o aumento global do consumo de energia, pesquisadores em todo o mundo têm buscado abordagens inovadoras para desenvolver dispositivos que ofereçam eficiência energética de forma sustentável. Nesse contexto, os dispositivos eletrocrômicos vêm despertando considerável interesse devido ao seu uso em aplicações como janelas inteligentes, que podem ser ajustadas com base na intensidade da luz solar, reduzindo o consumo de energia em até 40%.

Os dispositivos eletrocrômicos (DEC) apresentam características vantajosas, como mudança de cor, operação em baixa tensão e transparência no espectro visível. Os filmes finos eletrocrômicos (EC), geralmente, são compostos por estruturas em múltiplas camadas, formadas por um substrato condutivo, uma camada eletrocrômica, uma camada de armazenamento de íons e uma camada com contraeletrodo. O efeito eletrocrômico nesses filmes ocorre devido às reações redox reversíveis provenientes de óxidos metálicos ou polímeros condutivos. O eletrocromismo é um processo induzido pela inserção ou retirada de cargas, provocado por uma tensão elétrica, que altera as propriedades ópticas do material (Yaseen et al., 2023).

Vários óxidos de metais de transição exibem propriedades eletrocrômicas, sendo o MoO_3 especialmente atrativo para pesquisadores devido aos seus diferentes estados de oxidação. Os materiais eletrocrômicos (EC) têm se destacado em diversas áreas de aplicação, como dispositivos eletrocrômicos, displays, espelhos de refletância variável, sensores de gás, entre outros. Os filmes finos de MoO_3 apresentam características vantajosas, como boa estabilidade eletroquímica, baixo custo, diversidade de métodos de síntese e excelente estabilidade cíclica, tornando-os promissores para aplicações tecnológicas sustentáveis (Lee et al., 2019).

Neste contexto, os estudos voltados para EC, especialmente utilizando o MoO_3 obtido por síntese sol-gel convencional, vêm sendo conduzidos de forma gradativa e têm ganhado significativa atenção nos últimos anos. Assim, neste trabalho, foi realizada a síntese do MoO_3 via sol-gel por troca iônica, bem como a caracterização estrutural, eletroquímica e óptica dos materiais obtidos, visando possíveis aplicações em dispositivos eletrocrômicos.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Realizar a síntese de MoO_3 via método sol-gel por troca iônica , variando pH e concentração, seguida de caracterização estrutural e eletroquímica para avaliar sua propriedade eletrocrômica em função das mudanças estruturais.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades estruturais e eletrocrômicas do MoO_3 sintetizado pelo método sol-gel por troca iônica (rota inédita);
- Investigar o efeito do pH e da concentração na formação das fases do MoO_3;
- Verificar o potencial de aplicação do material em dispositivos de exibição e janelas inteligentes.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Materiais eletrocrômicos

Materiais eletrocrômicos são classificados como aqueles que apresentam mudanças em suas propriedades ópticas (como a cor) em resposta à aplicação de um potencial elétrico. O eletrocromismo representa uma forma mais abrangente de estudo dos materiais cromogênicos, os quais sofrem alterações ópticas em função de perturbações externas (Timothy, 2004).

Esse fenômeno tem sido amplamente estudado e aplicado em diversos dispositivos eletrônicos de exibição, como displays de LED, além de janelas inteligentes (*smart windows*). Uma das aplicações mais relevantes dos óxidos de metais de transição (TMO) está justamente nas janelas inteligentes, propostas como solução para o gerenciamento energético em edificações, automóveis e aeronaves. As janelas inteligentes tornaram-se parte integrante da arquitetura moderna, sendo uma tecnologia promissora para a gestão eficiente da energia em ambientes internos. Além disso, o nível de conforto térmico e visual também

é um fator relevante. A natureza dinâmica da energia e da luz visível disponíveis na Terra, aliada às variações sazonais do clima, exige soluções adaptáveis — como janelas com propriedades ajustáveis — que respondam às necessidades específicas de cada estação e horário do dia (Fransaer et al., 2015).

Assim, espera-se que os óxidos de metais de transição (TMO) desempenhem um papel relevante nesse contexto e na gestão energética, devido ao seu comportamento óptico dinâmico proporcionado pelo fenômeno do eletrocromismo (EC). Atualmente, os esforços de pesquisa e desenvolvimento estão concentrados no aprimoramento de janelas inteligentes baseadas em TMO. Embora essas janelas eletrocrômicas já sejam uma realidade, inclusive em escala comercial, melhorias em sua eficiência óptica ainda representam um desafio importante a ser considerado para o avanço e consolidação dessa tecnologia (Ashrit, 2017).

Os materiais que mudam de cor quando íons são inseridos ou extraídos de sua estrutura são classificados como eletrocrômicos. Quando as propriedades ópticas de um óxido de metal de transição (TMO) se alteram após um tratamento térmico, esses materiais são denominados termocrômicos. Já quando a mudança de cor ocorre em resposta a uma fonte de irradiação, são classificados como fotocrômicos. Diversos estudos têm sido propostos para explicar essas propriedades cromogênicas, sendo os modelos de inserção e desinserção de íons/elétrons em filmes finos de TMO, em células eletroquímicas, os mais amplamente aceitos (Martín et al., 2018).

Além de serem amplamente utilizados em janelas inteligentes, os materiais eletrocrômicos também podem ser aplicados em diversas outras tecnologias, como painéis de exibição, setor automotivo, sistemas de armazenamento de energia e setor aeroespacial (Yaseen et al., 2023).

3.2. Aplicações

3.2.1. Aplicação em displays informativos

Os displays informativos são geralmente utilizados em locais com grande fluxo de pessoas, como estações ferroviárias, painéis de trânsito, aeroportos, etc., onde as pessoas estão movimento e assim a informação pode ser

simplesmente observada de qualquer ângulo. Outros estudos também estão em andamento para aplicação em relógio digital e na televisão. Basicamente, o funcionamento destes displays está envolvido com as reações redox que acontecem nos materiais aplicados a estes painéis, onde há dois mecanismos envolvidos. Um dos mecanismos é a coloração catódica, no qual um material incolor passa para um estado colorido após sua redução eletroquímica e posteriormente volta ao seu estado incolor após sua reoxidação eletroquímica. Outro mecanismo é a coloração anódica, onde se utiliza um material eletrocrômico incolor e que passa ao seu estado colorido quando oxidado eletroquimicamente e vice e versa. As principais desvantagens estão desses materiais aplicados está no tempo de resposta óptico e na necessidade de alta confiabilidade das cores ou em uma grande quantidade de ciclos ópticos, que precisam ser melhor investigados. Uma velocidade de resposta eletrocrômica mais rápida, uma boa estabilidade e um bom contraste óptico estão entre as vantagens que um material eletrocrômico deva oferecer. Isto serve de base para o desenvolvimento de displays multicoloridos de pixels eletrocrômicos. (Österholm et al., 2022) (Xu, Xiuhui; Webster, 2014).

3.2.2. Aplicação em janelas Inteligentes (*Smart Windows*)

As janelas inteligentes é uma das aplicações de dispositivos eletrocrômicos mais utilizadas no mercado que proporciona conforto térmico ao controlar a extensão da luz e da energia solar em estruturas onde são reguladas a absorção do calor solar afim de minimizar o consumo de energia causados pelos aparelhos de ar-condicionado e aquecedores (J. Svensson; C. G. Granqvist, 2023). Além do mais a tecnologia é utilizada, também, em automóveis, trens e aeronaves para evitar o ofuscamento provocado pela luz. As janelas inteligentes devem ter um tempo de reversibilidade óptica em segundos ou no máximo alguns minutos e um tempo de vida útil prolongado. Nas janelas inteligentes uma fina camada do material eletrocrômico é aplicada entre as paredes do vidro que irá responder eletroquimicamente através de corrente elétrica onde o a oxidação e redução do material se dá através da injeção de íons na sua estrutura (Yaseen et al., 2023).

3.2.3. Aplicação na indústria automotiva

Muitos automóveis já apresentam em seus retrovisores a tecnologia eletrocrômica e que permite aos condutores fazerem ajustes na tonalidade dos espelhos para minimizar, por exemplo, o brilho causado por faróis de veículos que se encontram atrás desses veículos. Isto melhora a capacidade e o conforto dos motoristas ao dirigirem a noite. Além disso, as películas eletrocrômicas podem ser usadas em faróis com escurecimento automático para alterar a intensidade e direção do feixe de luz de acordo com o tráfego e condições de iluminação do ambiente. A tecnologia pode ser aplicada, também, em tetos solares e janelas dos automóveis. O mecanismo de mudança de cor para essa aplicação é basicamente os mecanismos já relatados para aplicações em display informativos e janelas inteligentes, onde o material eletrocrômico é submetido à uma reação redox reversível com mudança na coloração. Aqui, vale ressaltar que alguns veículos utilizam materiais fotocrômicos, que mudam de cor a partir da absorção de uma fonte de luz (Malik et al., 2019) (Gillaspie, Dane T.; Tenent, Robert C.; Dillon, 2010) (Akkurt et al., 2020).

3.2.4. Aplicação em instrumentos ópticos

Os materiais eletrocrômicos, através de reações eletroquímicas de oxidação e redução, podem ser integrados em lentes de óculos, filtros de câmeras, alterando a cor das lentes de acordo com o desejado ou em condições ambientais permitidas. Os materiais eletrocrômicos, também, podem ser aplicados como filtros ópticos em instrumentação analítica como, por exemplo, na microscopia de fluorescência onde os filtros podem ser ajustados para permitir, com seletividade, certos comprimentos de onda para geração de imagens de interesse. Podem, também, controlar o grau e intensidade da luz que incide em câmeras para fins fotográficos. Podem, ainda, ser aplicados em lentes ópticas de telescópios para calibrar a entrada de luz solar no sistema (Marks et al., 2016) (Hein et al., 2019) (Gu et al., 2022) (Kang, Joo-Hee; Paek, Seung-Min; Hwang, Seong-Ju; Choy, 2008).

3.2.5. Aplicação em biotecnologia

Os filmes finos eletrocrômicos podem ser utilizados de diversas maneiras a fim de melhorar ou facilitar diversos processos biotecnológicos. Podem ser aplicados a biossensores para detecção de biomoléculas especificas em sistemas por sua capacidade de mudança de cor quando alguma molécula adere à sua superfície (Kraft, 2019). Substratos revestidos com filmes finos eletrocrômicos podem ser utilizados para monitoramento em tempo real de culturas celulares, a mudança de cor do filme, através de reações redox com inserção de íons em meio eletrolítico, pode indicar variações na viabilidade celular, crescimento celular ou disfunção na atividade metabólica de determinado organismo. Além disso, os filmes finos preparados, podem ser integrados à dispositivos de administração de medicamentos para indicar de forma visual que a liberação da medicação pode provocar variação na cor do meio indicados por produtos químicos liberados e específicos para o transporte de medicamentos (Krukiewicz et al., 2016). Outra aplicação seria a incorporação destes filmes em substratos para regular a intensidade de exposição de luz nas células. O s filmes finos, também, podem ser utilizados para monitorar atividades fisiológicas, como por exemplo alguma cicatrização que a partir de um indicador eletrocrômico pode exibir visualmente sobre o andamento do seu estado (Alfonso et al., 2020).

3.3. Óxidos de metais de transição (TMO)

Os óxidos de metais de transição (TMO) são muito atraentes devido à sua estrutura eletrônica do metal envolvido e sua ligação com o oxigênio. Os orbitais *"d"* parcialmente preenchidos do metal de transição e que formam os TMO são determinantes para sua estabilidade em seus múltiplos estados de oxidação (Walia et al., 2013). E são esses múltiplos estados de oxidação dos TMO que os levam a mudanças drásticas e reversíveis em suas propriedades elétricas e consequentemente ópticas através do fornecimento de pequenas energias de ativação seja na forma de calor, luz, corrente elétrica, pressão e outras mais. Para estudar o comportamento dos TMO é de extrema importância compreender sua estrutura de rede, que engloba as ligações químicas entre as espécies

envolvidas quanto a estrutura de rede do material propriamente dita (Ashrit, 2017).

Os TMO são formados pela troca de carga entre os átomos de metais de transição e átomos de oxigênio devido à diferença de eletronegatividade entres essas duas espécies químicas. Ao perder elétrons nos orbitais *"d"* para o oxigênio os metais de transição formam diversos óxidos com diferentes estados de oxidação. Devido a essa troca de elétrons ligações são formadas e a essas ligações pode se associar às diversas estruturas e fases dos TMO. As ligações químicas acontecem nas camadas de valência dos átomos de acordo com os orbitais atômicos *s, p, d e f.* Segundo a Teoria do Orbital Molecular (TOM), a sobreposição dos orbitais cria bandas de energia que explicam a condutividade e as propriedades ópticas dos TMO, moduladas pelo estado de oxidação e pela presença de vacâncias. No geral, os elementos com subníveis d parcialmente preenchidos são classificados como elementos de transição. As camadas mais externas destes elementos são formadas por subníveis *s* preenchidos e subníveis *d* incompletos. Os orbitais *d* incompletos dos elementos de transição, proporcionam aos TMO uma boa condutividade térmica, elétrica e que pode atribuir a esses materiais propriedades ópticas, de acordo com seu estado de oxidação, e que sejam de interesse comercial (Nandagudi et al., 2022) (Gupta et al., 2021) (Ashrit, 2017).

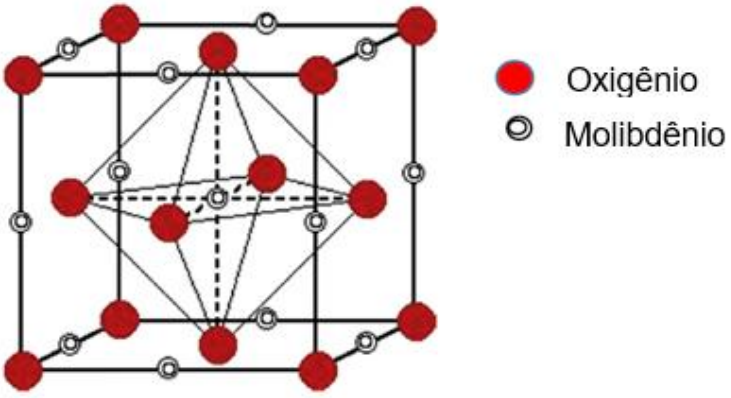
Atualmente, os TMO vêm se destacando cada vez mais na comunidade científica por suas aplicações eletroquímica e pelas propriedades redox que alguns materiais como pentóxido de vanádio e óxido de molibdênio entregam para usos científicos e industriais. Por apresentar diferentes estados de oxidação (+2 a +6) o MoO_3 se torna um material bastante atraente e promissor, com alta estabilidade, alta eficiência de coloração (Dixit & Madhuri, 2021)

3.4. Trióxido de Molibdênio – MoO_3

MoO_3 é um TMO que pode apresentar mudança de coloração eletrocrômica e fotocrômica eficientes o que o torna bastante atraente para aplicações em dispositivos eletrocrômicos e fotocrômicos. Sua estrutura é formada por um átomo de molibdênio hexacoordenado por seis átomos de

oxigênio, formando unidades octaédricas, de acordo com a Figura 1 (Manno et al., 2002) (Allogho & Ashrit, 2012) (Shi et al., 2012).

Figura 1 – MoO_3 – unidade octaédrica formada pelo molibdênio hexacoordenado átomo por seis átomos de oxigênio.

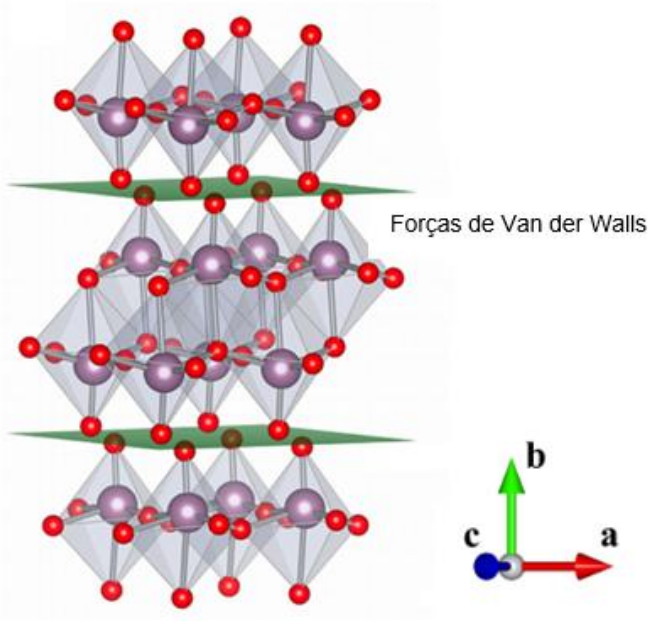


Fonte: (Ashrit, 2017). Adaptado.

Há três estruturas polimórficas importantes para o MoO_3: a estrutura ortorrômbica (α-MoO_3), a estrutura monoclínica metaestável (β-MoO_3) e a estrutura hexagonal (h-MoO_3). As estruturas se diferem uma das outras a partir de como as unidades octaédricas básicas se unem e se apresentam no espaço. O α-MoO_3 é composto por uma cadeia dupla de unidades octaédricas MoO_6 com arestas compartilhadas ao longo do plano ab, conforme Figura 2. Essas cadeias formam uma estrutura em ziguezague vistas ao longo do eixo c. As cadeias duplas são mantidas por forças covalentes ao longo das direções a e c pelas arestas das unidades octaédricas (Yao et al., 2012) (Zhou et al., 2015).

Na direção b as cadeias duplas são formadas por forças de van der Waals, conferindo uma estrutura em camadas, conforme Figura 2.

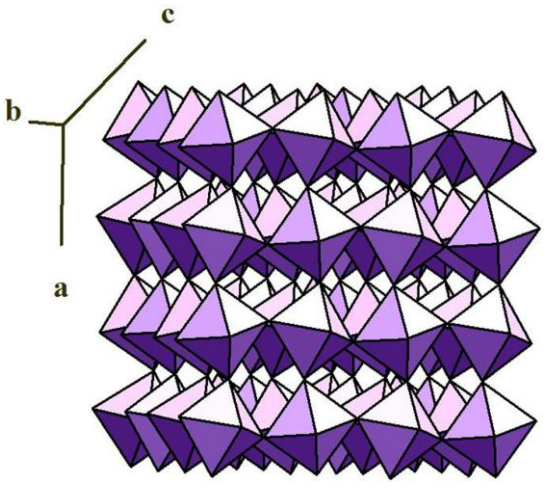
Figura 2 – Estrutura do α-MoO_3 – esferas maiores átomos de Mo e esferas menores átomos de O



Fonte: (Ding et al., 2012). Adaptado.

A estrutura cristalina do β-MoO3 se assemelha muito com a do WO_3, no qual as unidades octaédricas MoO_6 são mantidas juntas pelos átomos de oxigênio que compartilham vértices na direção c e pelas unidades octaédricas que compartilham arestas na direção a, como mostra a Figura 3 (Ashrit, 2017; Lunk & Hartl, 2017).

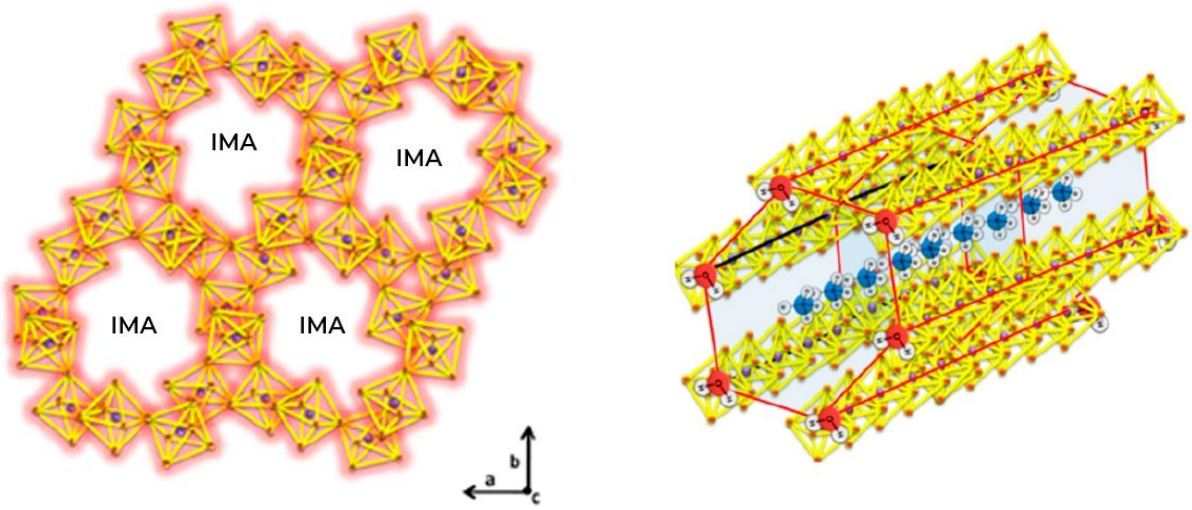
Figura 3 – Modelo octaédrico do monoclínico β-MoO_3



Fonte: (Lunk & Hartl, 2017)

Outra forma metaestável do óxido de molibdênio é a estrutura hexagonal h-MoO_3, Figura 4, composta por unidades hexagonais em uma de unidades octaédricas de MoO_6, formadas por átomos de O que compartilham vértices na direção c. Essa conexão entre os átomos de O nos vértices adjacentes e que ligam as unidades MoO_6 corresponde a uma geometria hexagonal em túnel no qual podem ser inseridos íons de metais alcalinos (Chithambararaj et al., 2016; Jain et al., 2021).

Figura 4 – MoO_3 hexagonal (h-MoO_3). a) estrutura h-MoO_3 com íons de metais alcalinos (IMA) na estrutura em túnel. B) Estrutura h-MoO_3 em perspectiva 3D com íons de metais alcalinos (em azul) na estrutura em túnel dessa forma do óxido de molibdênio.



Fonte: (Chithambararaj et al., 2016). Adaptado.

A estrutura em tunelamento torna o h-MoO_3 um material bastante atraente permitindo uma química de intercalação versátil com interessantes propriedades químicas, eletroquímicas, eletrônicas e catalíticas. A fase é geralmente constituída pela estrutura $(A_2O)x{\cdot}MoO_3{\cdot}(H_2O)y$, onde A é um metal alcalino ou o íon amônio, x e y dependem da síntese desse TMO e tratamento subsequente (Ashrit, 2017; Chithambararaj et al., 2016; Lunk & Hartl, 2017).

Zheng et al., 2007, Ramana et al., 2009, Chithambararaj et al., 2016, realizaram preparos do h-MoO3 em seus trabalhos através de rotas tais como

precipitação química, hidrotérmica, a baixa temperatura com sínteses bem-sucedidas, porém, ainda, a síntese do h-MoO3 têm sido limitada quando comparada, por exemplo, com as sínteses do α-MoO3 (Hu et al., 2015).

3.5. Método Sol-Gel

O processo sol-gel baseia-se na hidrólise e condensação de precursores, realizada em condições amenas. Neste método, cujo nome se origina como uma forma abreviada combinada de solução e gel, uma solução precursora molecular é usada para obter o gel por meio do processo químico subsequente (Badilescu & Ashrit, 2003).

Atualmente são utilizadas duas formas químicas para formar a estrutura sol-gel: a rota metal-orgânica, utilizando alcóxidos metálicos em solventes orgânicos e a rota inorgânica, utilizando sais metálicos (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) em soluções aquosas. Precursores mistos inorgânicos e orgânicos também podem ser usados para fabricar materiais híbridos. Alcóxidos de metais de transição em soluções alcoólicas oferecem diversas vantagens como precursores de camadas eletrocrômicas. Eles apresentam boa umectação do vidro e filmes multicomponentes podem ser facilmente obtidos pela mistura de vários alcóxidos no mesmo solvente. No entanto, eles podem ser bastante caros e altamente reativos. Em contrapartida, os precursores aquosos são mais apropriados para aplicações industriais e muitos artigos relatam a síntese sol-gel a partir de soluções aquosas de metais de transição como mais utilizada (Ashrit, 2017; Jittiarporn et al., 2017; Livage & Ganguli, 2001).

Algumas técnicas para obtenção do MoO_3 voltadas ao eletrocromismo foram relatadas por alguns autores através do método sol-gel. Em seu trabalho Dixit & Madhuri (2021), aplicaram a técnica de deposição por laser pulsado para obter filmes finos de MoO_3, onde o óxido puro de MoO_3 é moído e processado com álcool polivinílico para no final ser depositado em substrato revestidos com ITO através de feixes de laser pulsado. Em outro trabalho, Chithambararaj et al (2016) relatam a técnica hidrotérmica através do método sol-gel para obtenção do MoO_3 por meio do heptamolibdato de amônio como precursor.

3.5.1. Método Sol-Gel por troca iônica

O método proposto neste trabalho, até o presente momento não descrito na literatura científica para a síntese do trióxido de molibdênio (MoO_3), fundamenta-se na utilização do molibdato de sódio como precursor químico. A metodologia emprega uma coluna de troca iônica catiônica na forma hidrogenada, a qual promove a conversão do molibdato de sódio em ácido molíbdico, intermediário essencial para a subsequente etapa de condensação térmica, que culmina na formação do MoO_3 em sua forma pura. Trata-se de uma abordagem sintética caracterizada por sua simplicidade operacional, elevada eficiência e baixo consumo de reagentes e equipamentos, o que a torna uma alternativa atrativa do ponto de vista ambiental e econômico.

Neste contexto, o método sol-gel mediado por troca iônica é introduzido como uma rota inovadora e promissora para a obtenção do MoO_3, especialmente voltada para aplicações eletrocrômicas. A originalidade da proposta reside no fato de que, embora o método sol-gel seja amplamente conhecido e aplicado na síntese de diversos óxidos metálicos, sua aplicação específica para a obtenção do MoO_3 a partir de molibdato de sódio por meio de troca iônica ainda não havia sido explorada. Além disso, a versatilidade do processo permite o controle morfológico e estrutural do material obtido, o que é particularmente relevante para o desempenho em dispositivos eletrocrômicos, nos quais a reversibilidade e a estabilidade das mudanças ópticas dependem fortemente da qualidade do óxido sintetizado.

3.6. Métodos ópticos e eletroquímicos de análises

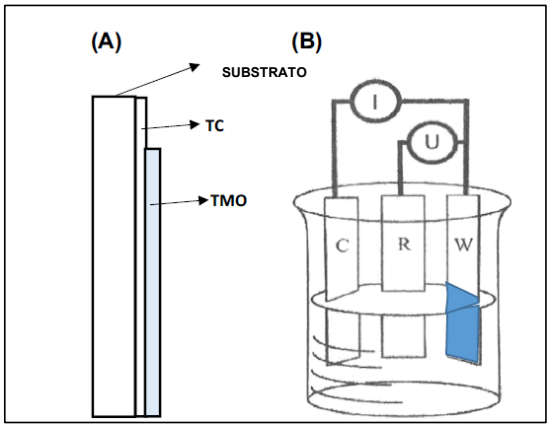
Geralmente os óxidos de metal de transição (TMO) são depositados em substratos, tal como o substrato de óxido de índio e estanho (ITO). Esse substrato com o TMO é submerso em célula eletroquímica. A amostra em estudo forma o eletrodo de trabalho da célula eletroquímica (WE), justaposto a um contraeletrodo (CE) e a um eletrodo de referência (RE). Contraeletrodos de platina, lítio ou carbono e eletrodos de referência como o de calomelano, lítio ou Ag/AgCl são mais comumente usados nessas células eletroquímicas. Para a

inserção dos íons lítio, por exemplo, é utilizada uma solução de perclorato de lítio como eletrólito. Sob a ação de um campo elétrico com polaridade negativa, gerado por uma tensão aplicada, no eletrodo de trabalho, os íons lítio migram em direção a este eletrodo e são inseridos no filme fino de TMO para provocar a reação de oxidação no material e, consequentemente, a coloração do filme eletrocrômico. Após a inversão de polaridade os íons são extraídos dos respectivos eletrodos e devolvidos à solução, provocando a redução do material e consequentemente a mudança na cor do filme de TMO ocorre novamente. Esse método eletroquímico de inserção/retirada de íons no material permite o estudo do comportamento eletroquímico do filme de TMO de interesse (Ashrit, 2017).

Um dos testes eletroquímicos mais comuns é a voltametria cíclica (VC). Na VC o potencial aumenta e diminui entre dois valores extremos de voltagem em diferentes taxas de varredura (mV/s). Junto à variação cíclica de potencial, a corrente relacionada à oxidação/redução do eletrodo com inserção e retirada dos íons pode ser acompanhada nos braços positivo e negativo do potencial. A taxa de varredura apropriada ao circuito fechado da curva corrente – voltagem deve ser escolhida para que a quantidade de carga inserida seja quase igual a carga extraída, pois taxas de varredura fora do ideal levam a ciclos corrente/voltagem abertos, o que indica um desequilíbrio entre as cargas inseridas e extraídas, o que leva a uma cinética irreversível e ao acúmulo de cargas nos eletrodos do TMO (Nakajima, et al., 2012) (Yoon-Chae et al., 2005) (Ashrit, 2017).

As análises voltamétricas, normalmente, são conduzidas utilizando um sistema potenciostato/galvanostato, equipamento padrão para estudos eletroquímicos em filmes finos. A configuração experimental é montada conforme ilustrado na Figura 5, envolvendo uma célula eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de trabalho (filme de MoO_3 depositado sobre PET/ITO), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo auxiliar (platina). Essa configuração permite o controle preciso do potencial aplicado e a medição da corrente resultante, possibilitando a investigação dos processos redox e da resposta eletrocrômica dos filmes.

Figura 5 – (A) Filme fino de óxido de TMO depositado sobre um substrato revestido com uma camada condutora incolor (TC). (B) Esquema de eletrodos em uma célula eletroquímica, onde C é o contraeletrodo; R, eletrodo de referência; I, corrente; U, potencial constante; W, eletrodo de trabalho.



Fonte: (Ashrit, 2017). Adaptado.

Os filmes de MoO_3 foram avaliados em muitos ciclos para testar a eficiência óptica da amostra em consequência da inserção e extração de íons.

4. Materiais e Métodos

4.1. Síntese do MoO_3 via sol-gel por troca iônica

Neste trabalho, o trióxido de molibdênio (MoO_3) foi sintetizado a partir do molibdato de sódio (Na_2MoO_4), empregando-se a rota sol-gel mediada por troca iônica, conforme descrito nas etapas experimentais a seguir. A metodologia consistiu na preparação de soluções aquosas de molibdato de sódio em diferentes concentrações, as quais foram cuidadosamente percoladas por uma coluna preenchida com resina de troca catiônica na forma hidrogenada. Durante esse processo, o pH das soluções foi ajustado de acordo com as condições experimentais previamente estabelecidas, conforme detalhado na Tabela 1, de modo a favorecer a conversão do ânion molibdato em ácido molíbdico (H_2MoO_4), intermediário essencial para a formação do óxido metálico.

A utilização da resina catiônica promoveu a substituição dos íons sódio por íons hidrogênio, viabilizando a formação do precursor ácido em meio aquoso. Essa etapa é fundamental para garantir a eficiência do processo de condensação

subsequente, que resulta na obtenção do MoO_3 com características estruturais adequadas para aplicações tecnológicas, especialmente na área de dispositivos eletrocrômicos.

Optou-se pela utilização de faixas de pH ácidas durante o processo, uma vez que, a formação do trióxido de molibdênio (MoO_3) por meio da conversão de molibdato de sódio em ácido molíbdico é fortemente dependente das condições ácido-base do meio reacional. Em soluções alcalinas, os íons molibdato MoO_4^{-2} permanecem estáveis e solúveis, formando complexos que não favorecem a precipitação do óxido metálico. Já em meio ácido, ocorre a protonação desses ânions, levando à formação de espécies como o ácido molíbdico H_2MoO_4, que são instáveis e propensas à condensação térmica, resultando na formação de MoO_3 sólido (Pupo, 2019).

Tabela 1 – Condições de síntese do MoO_3

pH	**Concentração (mol.L^{-1})**					
2,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
4,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
5,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50

Para cada amostra experimental, foi realizada a pesagem precisa do molibdato de sódio diidratado, marca Merck (Figura 6), em sua respectiva concentração previamente determinada. O sal foi então dissolvido em água deionizada sob agitação constante até completa solubilização, garantindo a homogeneidade da solução. Em seguida, a solução obtida foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL, cujo volume foi completado com água deionizada até a marca de aferição, assegurando a padronização das amostras. Após o preparo, as soluções foram novamente agitadas para garantir a uniformidade e, posteriormente, reservadas para as etapas subsequentes do processo de troca iônica.

Figura 6 – Molibdato de sódio diidratado Merck (precursor)

Fonte: Autor

A preparação da coluna de troca catiônica foi realizada utilizando uma bureta de 50 mL como suporte físico para acomodação da resina. No interior da bureta, foi cuidadosamente adicionada a resina de troca catiônica na forma hidrogenada, até atingir o volume aproximado de 35 mL, conforme indicado pela escala volumétrica do equipamento, Figura 7. O empacotamento da resina foi feito de modo a evitar a formação de canais preferenciais, garantindo uma distribuição homogênea do fluxo durante o processo de percolação.

Em seguida, foi realizada a percolação de uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração específica determinada para cada amostra, conforme descrito na Tabela 1. Essa etapa teve como finalidade o ajuste do pH da coluna de acordo com a síntese desejada.

Figura 7 – a) Coluna de troca catiônica preenchida com resina catiônica de hidrogênio Dowex 50WX8 em bureta de vidro. b) Resina de troca catiônica Dowex 50WX hidrogen form 50 – 100 mesh marca Sigma-Aldrich.

Fonte: Autor

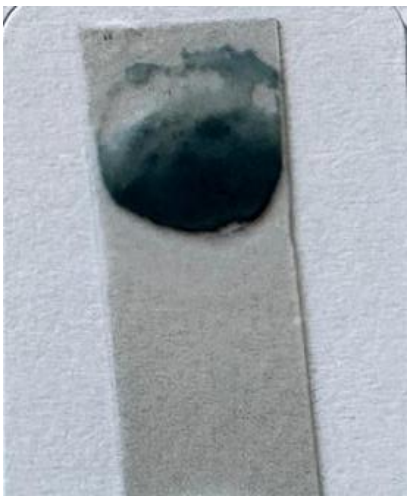
A solução de molibdato de sódio preparada em diferentes concentrações para cada condição de síntese foi, então, percolada através da coluna de troca catiônica previamente ajustada ao pH correspondente, conforme ilustrado na Figura 7. Esse processo permitiu a substituição dos íons sódio presentes na solução por íons hidrogênio, promovendo a formação da espécie ácida de molibdato necessária para a continuidade da síntese por troca iônica. A solução eluída foi coletada em béquer limpo, devidamente armazenada e identificada de acordo com sua condição experimental, garantindo rastreabilidade e controle das variáveis envolvidas no processo.

Os filmes finos de trióxido de molibdênio (MoO_3) foram obtidos por deposição direta das soluções finais sobre substratos de politereftalato de etileno (PET) recobertos com óxido de índio e estanho (ITO), Figura 8, em uma área específica aproximada de 1,0 cm². Após a aplicação, os filmes foram mantidos à temperatura ambiente, em dessecador, para promover a secagem controlada do material e evitar contaminações ambientais. Esse procedimento permitiu a formação de camadas homogêneas e aderentes, adequadas para posterior caracterização óptica e eletroquímica.

A síntese do MoO_3 foi realizada em seis diferentes concentrações e sob três variações de pH, conforme descrito na Tabela 1, com o objetivo de investigar possíveis alterações estruturais induzidas por essas variáveis. A avaliação da propriedade eletrocrômica dos filmes foi conduzida em função dessas mudanças estruturais, buscando compreender a relação entre os parâmetros de síntese e o desempenho funcional do material. Essa abordagem permitiu correlacionar a morfologia, a cristalinidade e a resposta óptica dos filmes com as condições químicas empregadas durante a preparação.

A partir dessas combinações de concentração e pH, foram obtidas 18 amostras do MoO_3 para avaliação estrutural, bem como, a sua propriedade eletrocrômica.

Figura 8 – PET/ITO depositado com MoO_3 sintetizado via sol-gel por troca iônica em uma área de deposição aproximada de 1,0cm².



Fonte: Autor

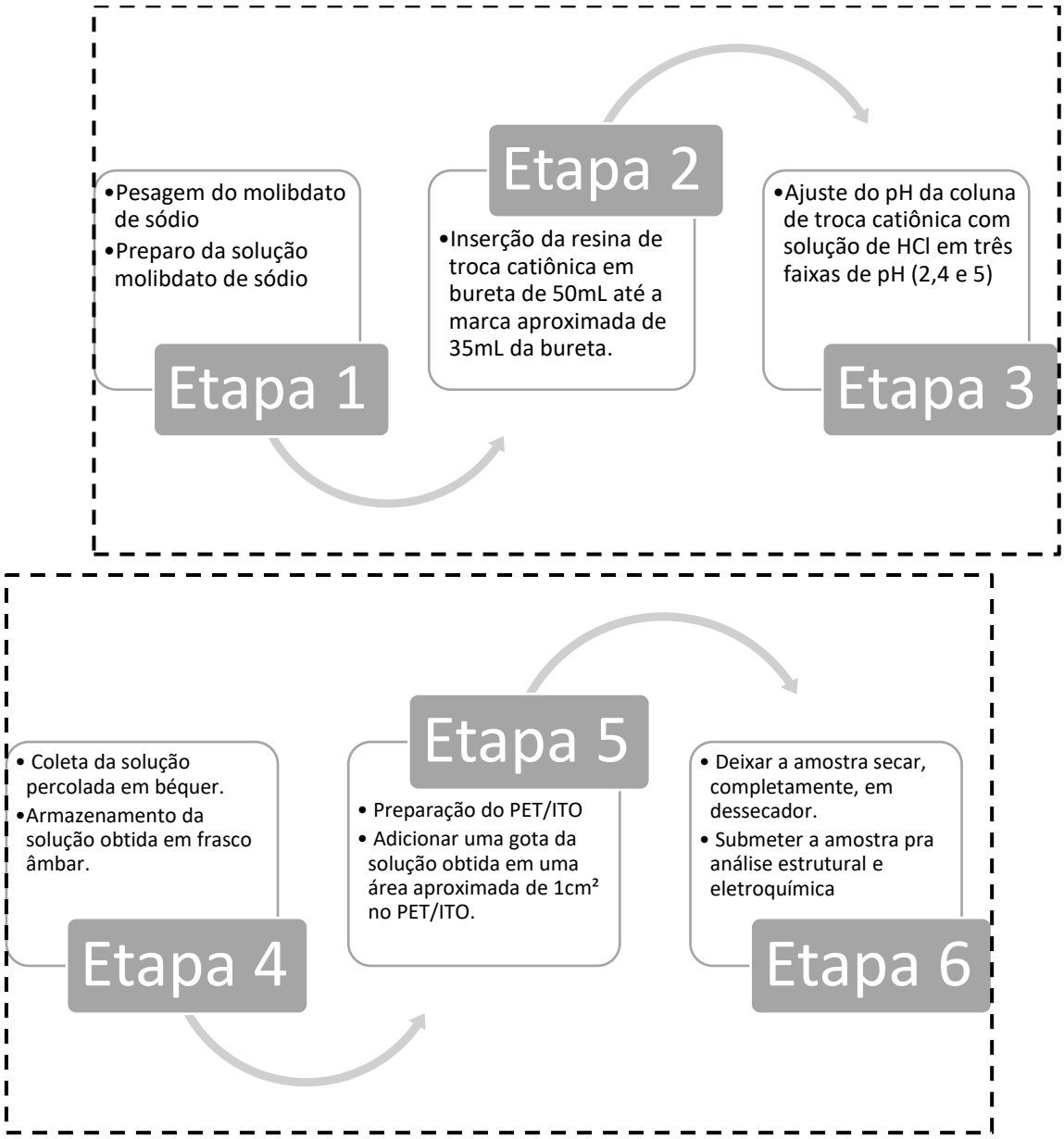
A seguir, apresenta-se o fluxograma esquemático do processo de preparação dos filmes finos de trióxido de molibdênio (MoO_3), Figura 9, sintetizados por meio do método sol-gel assistido por troca iônica. O diagrama ilustra, de forma sequencial e sistematizada, as principais etapas envolvidas na síntese, desde o preparo das soluções precursoras até a deposição final dos filmes sobre os substratos condutores.

A reação simplificada para obtenção do MoO_3 a partir do processo sol-gel por troca iônica está descrita nas **Equação 1** e Equação 2, onde estão descritas as protonações do íon molibdato através de suas constantes de equilíbrio para formação do ácido molíbdico e posterior formação de unidades octaédricas de molibdênio MoO_6 (condensação) (Ferraudi, 1975).

$$MoO_4^{-2} + H^+ \overset{K_1}{\leftrightarrow} HMoO_4^- \qquad \textbf{Equação 1}$$

$$HMoO_4^- + H^+ + 2H_2O \overset{K_2}{\leftrightarrow} Mo(OH)_6 \qquad \textbf{Equação 2}$$

Figura 9 - Fluxograma do processo de preparação dos filmes finos de MoO_3 obtidos via sol-gel por troca iônica.



Fonte: Autor

A resina de troca catiônica utilizada no processo de síntese foi submetida a um procedimento de regeneração antes de cada experimento, com o objetivo de garantir sua plena capacidade de troca iônica e a reprodutibilidade dos resultados. A regeneração foi conduzida de forma criteriosa, considerando as variáveis experimentais específicas de cada amostra, tais como o pH e a concentração da solução precursora de molibdato de sódio. Essa etapa é fundamental para assegurar que a resina esteja completamente convertida para

a forma hidrogenada, condição necessária para a eficiente substituição dos íons sódio presentes na solução precursora.

A seguir, descrevem-se as etapas adotadas no processo de regeneração da resina de troca catiônica:

- **Lavagem inicial da resina:** A resina foi lavada com água deionizada para remoção de impurezas superficiais e resíduos de sínteses anteriores.
- **Percolação de solução ácida:** Foi percolada uma solução de ácido clorídrico (HCl/1:1), conforme especificado para cada amostra com o objetivo de substituir os cátions residuais por íons hidrogênio, regenerando a funcionalidade da resina.
- **Lavagem pós-regeneração:** Após a percolação do ácido, a resina foi novamente lavada com água deionizada até que o efluente apresentasse pH neutro, assegurando a remoção do excesso de ácido e a estabilização da coluna.
- **Condicionamento final:** A resina regenerada foi mantida em repouso com água deionizada até o momento de sua utilização, evitando a desidratação e preservando sua atividade iônica.

4.1.1. Estudo e estimativa dos custos dos regentes e insumos utilizados na técnica sol-gel por troca iônica para obtenção do MoO_3

A técnica de síntese de MoO_3 por sol-gel assistida por troca iônica, conforme empregada neste estudo, apresenta vantagens significativas em termos de viabilidade econômica e operacional. O processo é conduzido inteiramente em condições ambientes de temperatura e pressão, utilizando poucos reagentes, como molibdato de sódio, ácido clorídrico e resina de troca catiônica, e dispensando o uso de equipamentos sofisticados. A resina, embora seja o insumo de maior valor agregado, pode ser regenerada e reutilizada diversas vezes, o que reforça o excelente custo-benefício da metodologia.

Em contraste, Dixit & Madhuri, (2021) relatam uma abordagem mais complexa para obtenção de MoO_3 via sol-gel, que envolve o uso de MoO_3 puro como precursor, álcool polivinílico como agente ligante, e etapas de prensagem

sob alta pressão para formação de pellets. A deposição do material sobre substrato é realizada por meio de um sistema de laser pulsado, exigindo infraestrutura laboratorial avançada e maior consumo energético.

De forma semelhante, Krüger et al., (2024) descrevem um método sol-gel voltado para aplicações eletroquímicas, utilizando MoO_3 puro, peróxido de hidrogênio (30% vol), metoxietanol como solvente orgânico, e equipamentos de agitação controlada. A deposição dos filmes finos é feita por técnica de imersão, em que substratos de vidro com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) são submersos na solução precursora para formação da película. Embora eficaz, esse método demanda reagentes mais caros e maior controle de parâmetros físico-químicos, o que eleva o custo operacional e limita sua aplicabilidade em ambientes com infraestrutura reduzida.

Portanto, a técnica desenvolvida neste trabalho se mostra altamente atrativa para aplicações em escala laboratorial e educacional, além de ser promissora para projetos de baixo custo voltados à pesquisa em materiais eletrocrômicos.

Na Tabela 2 são apresentados os valores estimados dos reagentes e insumos empregados na preparação dos filmes finos de trióxido de molibdênio (MoO_3) por meio da técnica sol-gel assistida por troca iônica. Os custos foram calculados com base em preços médios de mercado para pequenas quantidades laboratoriais, considerando a viabilidade econômica e a possibilidade de reutilização de determinados insumos, como a resina de troca catiônica.

7

Tabela 2 – Cotações e valores para reagentes e insumos utilizados na síntese do MoO_3 via sol-gel por troca iônica.

Reagente/Insumo/ Equipamento	Fabricante	Valor (R$)	Referência
Molibdato de sódio diidratado PA	Synth	795,20/kg	Site Synth. Disponível em: https://www.lojasynth.com/reagentes-analiticosmaterias-primas/reagentes-analiticosmaterias-primas/molibdato-de-sodio-2h2o-p-a?parceiro=2827&gad_source=1&gclid=Cj0KCQiA19e8BhCVARIsALpFMgFRNyTD7aATxDuOSArNiKUYzKIo-gMv33XMuv7kC6-Z-A03QJeknQwaAuz2EALw_wcB&variant_id=308312. Acesso em 11/2024
Resina de troca catiônica de hidrogênio Dowex 50W X8 / 50 – 100 mesh	Sigma Aldrich	2876,00/100g	Site Sigma Aldrich. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/44509. Acesso em 11/2024.
Ácido Clorídrico 37%	Sigma Aldrich	305,00/500mL	Site Sigma Aldrich. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigald/258148. Acesso em 11/2024.
PET/ITO	Sigma Aldrich	2739,50/m²	Site Sigma Aldrich. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/639303#product-documentation. Acesso em 11/2024.

4.1. Caracterização dos filmes finos de MoO_3

Os óxidos de molibdênio obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e análise eletroquímica através da voltametria cíclica.

4.1.1. Difratometria de raios X (DRX)

Nas análises por DRX foram verificadas as estruturas do MoO_3 obtido via sol-gel por troca iônica. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei – Campus Alto Paraopeba, no difratômetro da marca RIGAKU (Miniflex 600) com tubo de Cu e filtro de níquel operando com radiação CuKα. A velocidade de análise do goniômetro foi de $2°(2\theta).min^{-1}$, com variação de ângulo entre 5° a 90°(2θ).

4.1.2. Estudo óptico através da espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)

As análises por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foram realizadas na Universidade Federal de São João del Rei – Campus Alto Paraopeba, no Laboratório de Química Analítica, em um espectrômetro UV-VIS (Shimadzu UV 2700) com dados coletados no modo reflectância entre 300 e 800nm.

4.1.3. Estudo eletroquímico através da voltametria cíclica (VC)

Neste trabalho, os estudos eletroquímicos utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) foram conduzidos em duas etapas distintas, com o objetivo de avaliar a influência do processo redox nas propriedades ópticas e eletroquímicas dos filmes finos de MoO_3 sintetizados. Na primeira etapa, cada amostra foi submetida a um único ciclo de VC, realizado antes e depois das análises espectroscópicas na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Essa abordagem permitiu investigar de forma pontual as alterações induzidas pela inserção e desinserção de íons lítio ($Li^+/LiClO_4$) na estrutura do MoO_3, correlacionando os efeitos eletroquímicos com as variações na absorção óptica.

Na segunda etapa, foi realizada uma ciclagem eletroquímica mais abrangente, na qual as amostras foram submetidas a 20 ciclos consecutivos de voltametria cíclica. Essa fase teve como objetivo aprofundar a análise da estabilidade eletroquímica dos filmes, bem como identificar possíveis efeitos

acumulativos sobre a estrutura eletrônica e a resposta óptica do material. A comparação entre os dois momentos permitiu avaliar a reversibilidade do processo redox, a durabilidade funcional dos filmes e a influência da ciclagem prolongada nas propriedades do MoO_3.

As análises foram realizadas na Universidade Federal de São João del Rei – Campus Alto Paraopeba, no Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos Inorgânicos, em um Potenciostato/Galvanostato da marca μAUTOLAB Tipo III, configurado a uma taxa de $50mV.s^{-1}$ em uma faixa potencial de varredura entre (-0,3V a +1,3V), programado para 20 ciclos redox. A célula eletroquímica foi montada utilizando três eletrodos: um de referência (eletrodo de Ag/AgCl), um contraeletrodo de platina e um eletrodo de trabalho de PET/ITO que serviu de suporte para depositar o óxido de molibdênio. O meio eletrolítico foi composto por uma solução de perclorato de lítio em acetonitrila.

5. Resultados e Discussões

5.1. Difratometria de raios X

Os resultados obtidos por difração de raios X (DRX) evidenciaram a formação de diferentes estruturas cristalinas para o trióxido de molibdênio (MoO_3), em função da variação do pH e da concentração do meio reacional. Foram identificadas tanto fases cristalinas — caracterizadas por picos estreitos e de alta intensidade — quanto fases amorfas, indicadas por halos largos e de baixa intensidade, conforme ilustrado na Figura 10.

Em algumas amostras, observou-se a coexistência de mais de uma fase cristalina do MoO_3, notadamente a fase ortorrômbica estável (α-MoO_3) e a fase hexagonal metaestável (h-MoO_3). A predominância de material amorfo foi verificada em todas as concentrações de síntese realizadas sob pH = 5, com destaque para um pico amplo e de maior intensidade na faixa entre 2θ = 25° e 30°, típico de materiais com baixa ordem estrutural.

De modo geral, de acordo com a Figura 10, os padrões de difração obtidos para as fases ortorrômbica e hexagonal do óxido de molibdênio estão de acordo com literatura e com o banco de dados JCPDS 21-0569 e JCPDS 05-0508 (Chithambararaj et al., 2016; Hu et al., 2015; Zhang et al., 2011).

Na Figura 10 (a), para todas as faixas de pH, observa-se formação da fase α-MoO_3 quanto para h-MoO_3. A medida que em decresce a faixa de pH há

diminuição dos picos para fase α-MoO_3 com formação da fase h-MoO_3 e, também maior cristalinidade do material foi exibida com a diminuição do pH, sendo que em pH = 5 foi onde o material se apresentou na sua fase amorfa com halo mais intenso na faixa entre 25 – 30°.

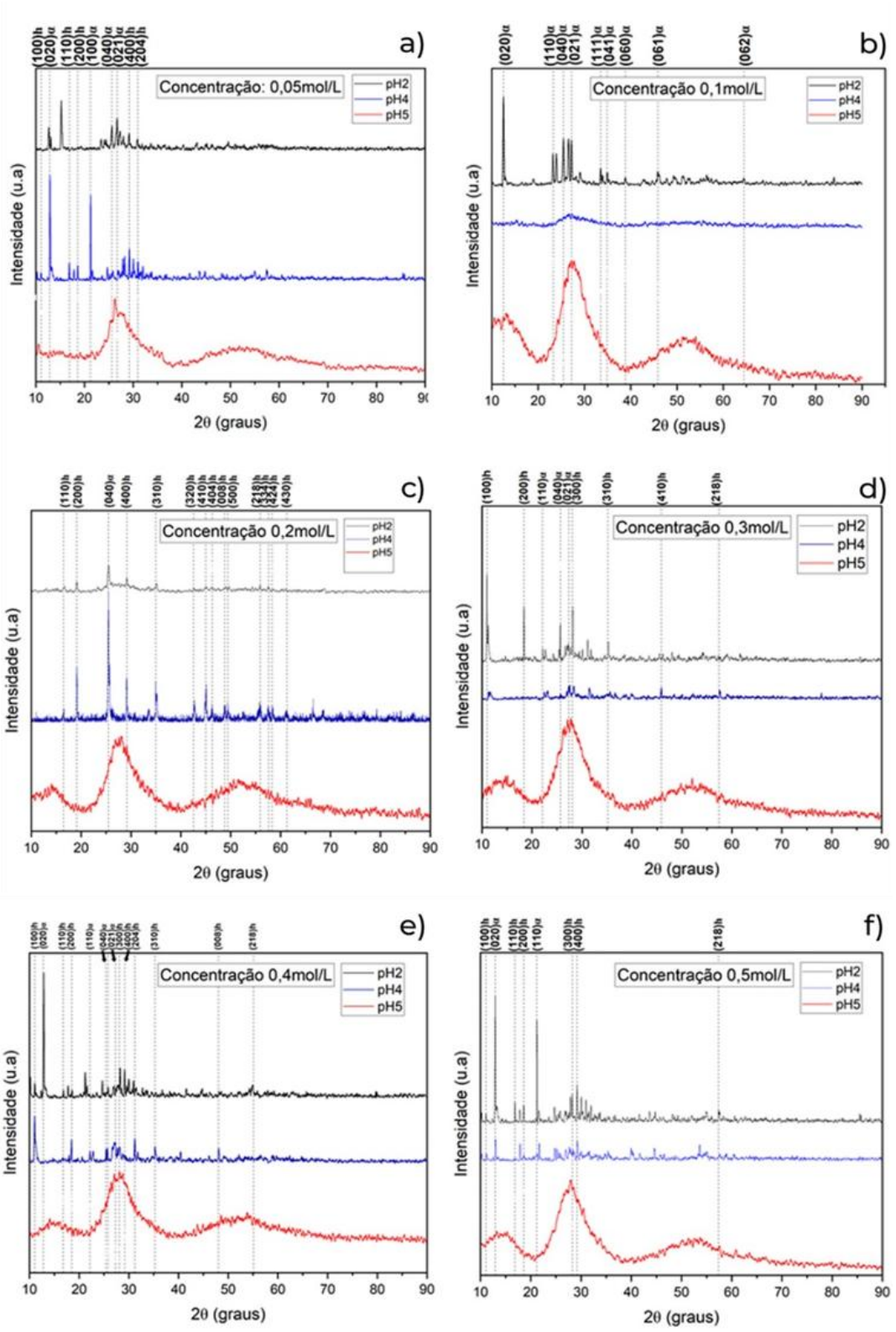
Observou-se uma predominância da estrutura mais estável do óxido de molibdênio, α-MoO_3, Figura 10 (b), na síntese do MoO_3 com concentração de 0,10 mol·L^{-1}. Verifica-se que, com a diminuição do pH, o material apresentou maior cristalinidade, evidenciada por picos intensos, estreitos e bem definidos da fase α-MoO_3. Em pH = 2, foram exibidos picos estreitos e intensos, característicos de materiais cristalinos, com destaque para o pico de maior intensidade na direção cristalográfica (020).

Para essas amostras, conforme observado na Figura 10 (b), não houve formação de outras fases do MoO_3, apenas da fase mais estável do óxido, indicando que, na síntese com concentração de 0,10 mol·L^{-1}, o pH influenciou diretamente na estrutura do MoO_3, especialmente na organização da rede cristalina, revelando um material mais cristalino em pH = 2.

Para as amostras preparadas com concentração de 0,20 mol·L^{-1} (Figura 10 c), o MoO_3 obtido em pH = 4 apresentou-se como o material mais cristalino, com picos definidos e intensos. A fase metaestável hexagonal do óxido de molibdênio, h-MoO_3, foi predominante, com picos coincidentes nas amostras sintetizadas em pH = 2 e pH = 4, sendo mais intensos em pH = 4. O difratograma da amostra em pH = 5 voltou a indicar uma condição amorfa para o material formado. No entanto, o pico observado na amostra em pH = 5 com concentração de 0,10 mol·L^{-1} (Figura 10 b) encontra-se levemente deslocado em relação ao da amostra em pH = 5 com concentração de 0,20 mol·L^{-1} (Figura 10 c), o que pode indicar a presença da fase estável ortorrômbica do óxido de molibdênio. Isso se justifica pela formação dessa fase nas amostras de pH = 2 e pH = 4, na direção (040)α, sugerindo que o α-MoO_3 pode estar depositado na superfície do material amorfo em pH = 5.

O difratograma das amostras preparadas com concentração de 0,30 mol·L^{-1} (Figura 10 d) demonstrou que a diminuição do pH na síntese do MoO_3 favorece a formação de um material mais cristalino, evidenciado por picos intensos e estreitos.

Figura 10 – Difratogramas dos MoO_3 sintetizados via sol-gel por troca iônica em pH = 2, pH = 4 pH = 5 nas concentrações (a) 0,05 mol.L^{-1}, (b) 0,10 mol.L^{-1}, (c) 0,20 mol.L^{-1}, (d) 0,30 mol.L^{-1}, (e) 0,40 mol.L^{-1} e (f) 0,50 mol.L^{-1}.



O difratograma das amostras preparadas com concentração de 0,30 mol·L⁻¹ (Figura 10 d) demonstrou que a diminuição do pH na síntese do MoO_3 favorece a formação de um material mais cristalino, evidenciado por picos intensos e estreitos. Nessa concentração, observou-se aumento na intensidade dos picos com a redução do pH, tanto para a fase ortorrômbica quanto para a fase hexagonal do MoO_3, sendo esta última predominante. Em pH = 2, destacou-se um pico mais intenso e bem definido na direção cristalográfica (100), característico da fase hexagonal.

Na síntese do MoO_3 com concentração de 0,40 mol·L⁻¹ em pH = 2 (Figura 10 e), houve maior formação da fase hexagonal do óxido de molibdênio, embora os picos observados tenham sido menos intensos em comparação ao pico do plano (020), típico da estrutura ortorrômbica. Verifica-se que, à medida que o pH diminui, o material se torna mais cristalino, com picos mais estreitos e definidos. Em pH = 2, foi formado um pico intenso relacionado à fase ortorrômbica do MoO_3, não observado na amostra em pH = 4 com a mesma concentração. Em pH = 4, há um pico intenso da fase hexagonal na direção (100), que se apresenta menos intenso em pH = 2, sugerindo que a diminuição do pH favorece a formação da fase mais estável, ortorrômbica, do MoO_3.

Em pH = 5, na concentração de 0,40 mol·L⁻¹, o material manteve sua característica amorfa, com picos mais intensos nas direções (021)α, (300)h e (400)h, indicando a deposição das fases ortorrômbica e hexagonal na matriz amorfa do material (Rojas et al., 2018).

Comportamento semelhante foi observado nas amostras sintetizadas com concentração de 0,50 mol·L⁻¹ (Figura 10 f). Em pH = 2, o material apresentou picos intensos, estreitos e bem definidos, evidenciando estrutura cristalina com predominância da fase ortorrômbica α-MoO_3 em relação à fase hexagonal h-MoO_3, também presente nessa faixa de pH. Em pH = 4, observou-se maior homogeneidade entre as fases, com intensidades de pico mais equilibradas. Já em pH = 5, o material voltou a apresentar caráter amorfo, embora tenha exibido direções cristalográficas associadas à estrutura h-MoO_3 no pico de maior intensidade, indicando maior deposição dessa fase na matriz amorfa.

Portanto, para a concentração de 0,50 mol·L⁻¹, é importante destacar que a fase ortorrômbica do MoO_3 se forma com maior clareza à medida que o pH do

meio é reduzido, sendo evidente sua cristalização em pH = 2, conforme o difratograma da Figura 10 (f).

5.1.1. Tamanho dos cristalitos

A partir de dados extraídos dos difratogramas foi possível calcular o tamanho dos cristalitos formados na síntese do MoO_3 através da equação de Debye-Scherrer, Equação 3 (Patil et al., 2024).

$$d = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \qquad \textbf{Equação 3}$$

Onde: k = fator de forma; λ = comprimento de onda da radiação CuKα; β = largura a meia altura do pico de maior intensidade da amostra; θ = ângulo de difração em graus. Neste trabalho foi considerado k = 0,9 que corresponde a uma geometria esférica dos cristais. λ = 0,15406nm correspondente à radiação do CuKα. Na Tabela 3 estão apresentados os valores dos tamanhos dos cristalitos para as amostras de MoO_3 sintetizadas via sol-gel por troca iônica.

Tabela 3 – Tamanho dos cristalitos de MoO_3 sintetizados via sol-gel por troca iônica em três faixas de pH e seis faixas de concentração.

Concentração [mol.L^{-1}]	Ângulo 2θ		Tamanho dos cristalitos (nm)	
	pH=2	pH=4	pH=2	pH=4
0,05	15,24336	12,92087	**36,08617**	**57,02407**
0,10	12,54024	27,319081	**34,78909**	**24,77432**
0,20	25,5392	25,48978	**21,43621**	**29,02075**
0,30	10,95796	27,66219	**54,27974**	**62,93473**
0,40	12,86000	11,05807	**55,49479**	**37,33824**
0,50	12,92087	12,98000	**57,02610**	**42,30438**

A relação entre o pH da síntese e o tamanho dos cristalitos de trióxido de molibdênio obtido via método sol-gel por troca iônica é um fator determinante para o controle morfológico e funcional do material. Estudos indicam que o aumento do pH durante a síntese promove a formação de cristalitos menores, devido à alteração na taxa de hidrólise e condensação dos precursores metálicos, o que afeta diretamente a cinética de cristalização (V. Gerbreders Marina Krasovska, 2020). Essa observação sugere que um ambiente com pH mais alto durante o processo sol-gel promove a formação de cristais de MoO_3 menores. A redução mais significativa no tamanho dos cristalitos ocorre em pH mais alto, indicando um efeito pronunciado na cinética de cristalização (Saravanan et al., 2011).

Segundo Gerbreders e Krasovska (2020), há uma tendência clara de redução no tamanho dos cristalitos com o aumento do pH. Essa condição favorece a formação de núcleos menores e mais numerosos, o que resulta em partículas de menor dimensão. No entanto, em pH 5, as amostras apresentaram estrutura amorfa em todas as faixas de concentração testadas, impossibilitando o cálculo do tamanho dos cristalitos por difração de raios X (DRX), como também relatado por (Saravanan et al., 2011).

Moreno (2014) também observou que a formação da fase cristalina do MoO_3 por sol-gel só ocorre após tratamento térmico acima de 800 °C, sendo que em condições de pH elevado e temperatura ambiente predominam estruturas amorfas. Bernardes (2014), ao estudar óxidos binários do tipo SiO_2 – MoO_3, reforçou que o ambiente ácido ou básico influencia diretamente a estrutura interna dos materiais, afetando a distribuição de tamanho e a cristalinidade dos óxidos obtidos.

Esses resultados reforçam a importância do controle do pH como variável essencial na engenharia de materiais obtidos por sol-gel, especialmente quando se busca aplicações eletrocrômicas, catalíticas ou fotônicas, nas quais a morfologia e a cristalinidade influenciam diretamente o desempenho funcional

5.2. Testes ópticos e eletroquímicos

Após a síntese dos filmes finos de trióxido de molibdênio, foi realizada uma análise espectrofotométrica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) com o objetivo de caracterizar as propriedades ópticas do material, tanto antes quanto após a aplicação de ciclos voltamétricos. Inicialmente, a técnica de voltametria cíclica foi aplicada em um único ciclo, com a finalidade de investigar as alterações eletroquímicas induzidas e sua influência nas características de absorção óptica dos filmes. Essa abordagem permitiu avaliar a resposta do material à inserção e extração de cargas, fenômeno diretamente relacionado ao seu comportamento eletrocrômico. A técnica do UV-Vis é uma ferramenta poderosa para elucidar a estrutura eletrônica e as transições ópticas em materiais semicondutores como o MoO_3, fornecendo informações cruciais sobre sua banda proibida, a presença de defeitos de rede e a interação da luz com o material (Dřínek et al., 2020).

A técnica do UV-Vis é amplamente reconhecida como uma ferramenta poderosa para a elucidação da estrutura eletrônica e das transições ópticas em materiais semicondutores, como o MoO_3. Por meio dessa técnica, é possível obter informações cruciais sobre a largura da banda proibida (band gap), a presença de defeitos estruturais e a interação da luz com os estados eletrônicos do material. Estudos recentes, como o de Krüger et al. (2024), demonstram que a aplicação de ciclos voltamétricos pode alterar significativamente a transmitância óptica dos filmes de MoO_3, modificando sua banda proibida e revelando estados intermediários associados à inserção de íons durante os processos redox. Os autores observaram que, após a aplicação de ciclos eletroquímicos, os filmes apresentaram variações na transmitância entre os estados colorido e descolorido, com valores típicos de 73% e 59%, respectivamente, além de uma banda proibida estimada entre 3,64 e 3,70 eV.

Esses resultados reforçam a relevância da caracterização óptica combinada à análise eletroquímica para o entendimento do comportamento funcional de filmes finos de MoO_3, especialmente em aplicações voltadas a dispositivos eletrocrômicos e sensores ópticos.

As mudanças de cor observadas nas amostras sintetizadas, conforme detalhado na Tabela 4, fornecem uma avaliação qualitativa da resposta do material às condições ambientais variáveis. As observações a olho nu dos filmes finos de MoO_3 revelaram alterações em três faixas distintas de pH, cada uma testada em seis níveis de concentração diferentes.

Durante as análises de voltametria cíclica nos filmes finos foram revelados quatro comportamentos de mudança de cor. Algumas amostras mudaram do incolor para o azul e a mudança de cor foi irreversível, algumas amostras não mudaram de cor, outras amostras já se apresentavam com a coloração azul e não mudaram de cor e outras amostras mudaram de cor do transparente para o azul e essa mudança de cor foi reversível.

Tabela 4 – Mudança de cor dos filmes finos de MoO_3 preparados via sol gel por troca iônica em diferentes concentrações e pH, antes da voltametria cíclica (AVC) e depois da voltametria cíclica (DVC).

	pH = 2		**pH = 4**		**pH = 5**	
	AVC	**DVC**	**AVC**	**DVC**	**AVC**	**DVC**
Síntese a 0,05 mol.L^{-1}	Incolor	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul
	Transição óptica irreversível		Transição óptica irreversível		Transição óptica irreversível	
	Nomenclatura: pH2_005		Nomenclatura: pH4_005		Nomenclatura: pH5_005	
Síntese a 0,10 mol.L^{-1}	Incolor	Azul	Incolor	Azul	Azul	Azul
	Transição óptica irreversível		Transição óptica irreversível		Transição óptica irreversível	
	Nomenclatura: pH2_010		Nomenclatura: pH4_010		Nomenclatura: pH5_010	
Síntese a 0,20 mol.L^{-1}	Incolor	Azul	Incolor	Azul	Incolor	Azul
	Transição óptica irreversível		Transição óptica irreversível		Transição óptica irreversível	
	Nomenclatura: pH2_020		Nomenclatura: pH4_020		Nomenclatura: pH5_020	
Síntese a 0,30 mol.L^{-1}	Incolor	Incolor	Incolor	Azul	Azul	Azul
	Transição óptica irreversível		Transição óptica reversível		Transição óptica irreversível	
	Nomenclatura: pH2_030		Nomenclatura: pH4_030		Nomenclatura: pH5_030	
Síntese a 0,40 mol.L^{-1}	Incolor	Azul	Incolor	Incolor	Azul	Azul
	Transição óptica reversível		Transição óptica irreversível		Transição óptica irreversível	
	Nomenclatura: pH2_040		Nomenclatura: pH4_040		Nomenclatura: pH5_040	
Síntese a 0,50 mol.L^{-1}	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor	Azul
	Transição óptica irreversível		Transição óptica irreversível		Transição óptica irreversível	
	Nomenclatura: pH2_050		Nomenclatura: pH4_050		Nomenclatura: pH5_050	

Em todas as amostras que apresentaram mudança de cor, durante a varredura eletroquímica, somente duas amostras apresentaram reversibilidade óptica (pH4_030 e pH2_040).

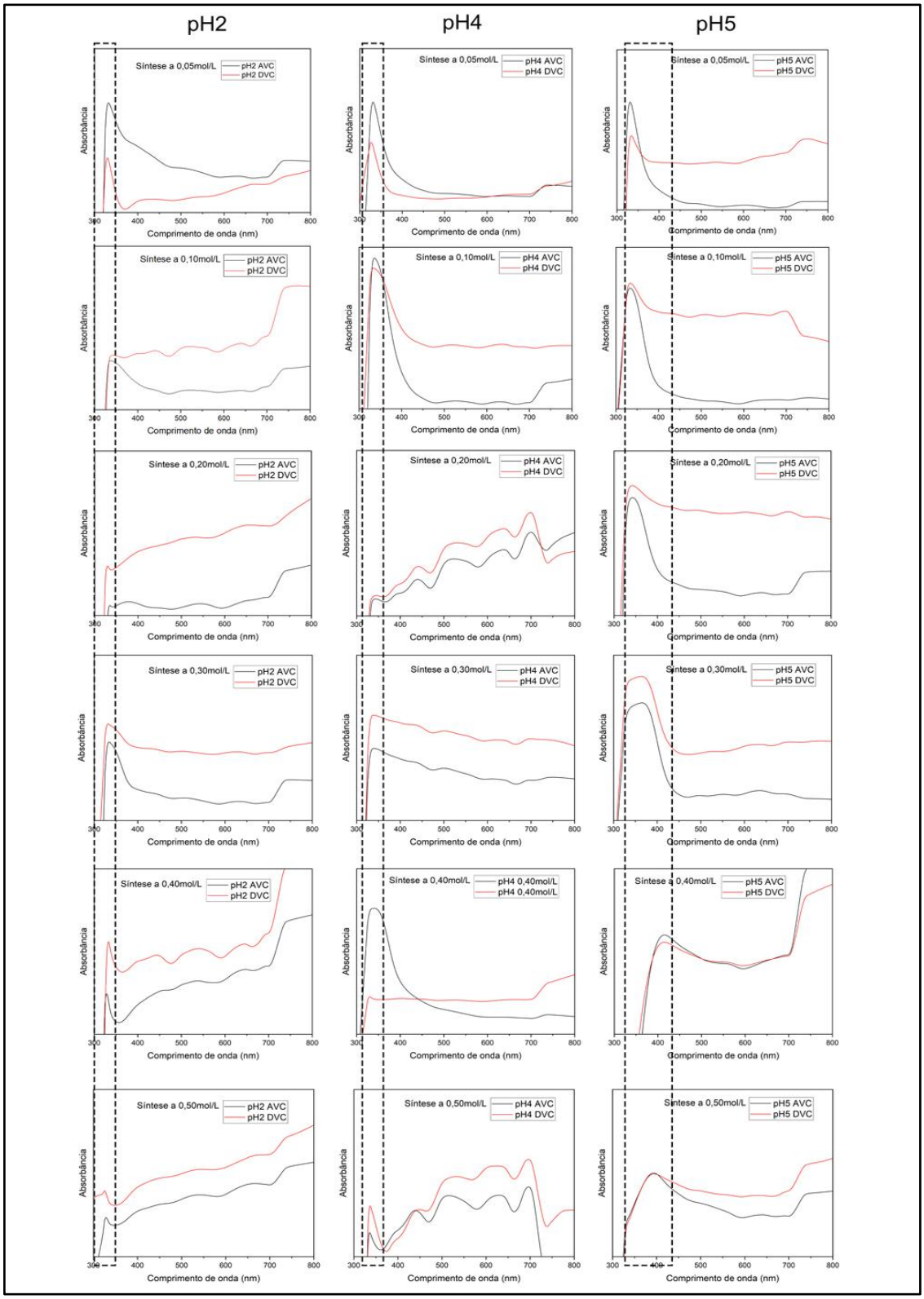
Diante destas situações, a discussão foi dividida da seguinte forma: algumas caracterizações foram discutidas conjuntamente com todas as amostras sintetizadas, e outros resultados foram divididos e discutidos em grupos, conforme observação das mudanças de cores apresentadas pelos filmes finos de MoO_3.

5.2.1. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

As análises de UV-vis das amostras de MoO_3, Figura 11, revelam uma tendência de absorção na região do ultravioleta, especificamente entre 300 e 400 nm, um fenômeno intrinsecamente ligado à reação redox das espécies de molibdênio, alternando entre os estados de oxidação Mo^{6+} e Mo^{5+}. Esta absorção característica é atribuída à transferência de carga que ocorre da banda de valência, predominantemente composta por orbitais *2p* do oxigênio, para a banda de condução, influenciada pelos orbitais *4d* do molibdênio. A energia necessária para esta transição é afetada pela diferença de energia entre as bandas, que por sua vez é determinada pela estrutura eletrônica e pela química do material (Fattakhova et al., 2021; Sen et al., 2021). Estudos, como o de Afify et al. (2012) demonstram que as transições entre os estados de oxidação do molibdênio são sensíveis às condições de síntese, incluindo temperatura e pH, e que essas transições podem ser deconvoluídas em sub-bandas distintas, evidenciando a complexidade da resposta óptica do MoO_3.

A posição das bandas de absorção, cruciais para identificar as espécies de MoO_3, demonstrou uma sensibilidade notável às variações no pH de síntese, exibindo um deslocamento para comprimentos de onda mais longos com o aumento do pH, indicando uma modulação nas propriedades eletrônicas do material. Surpreendentemente, a concentração de MoO_3 durante a síntese exerceu uma influência mínima nos comprimentos de onda de absorção característicos, sugerindo que as propriedades eletrônicas do MoO_3 são mais suscetíveis às alterações no ambiente químico ditadas pelo pH do que pela quantidade de matéria presente (Manuja et al., 2018).

Figura 11 – Espectros de UV-vis para as amostras sintetizadas em pH=2, pH=4 e pH=5 e em seis faixas de concentração de MoO_3 antes da voltametria cíclica (AVC) e depois da voltametria cíclica (DVC)



Esse comportamento é consistente com os achados Kalyan et al. (2025), que investigaram filmes finos de α-MoO_3 sintetizados por evaporação em proximidade e observaram uma banda proibida ajustável em torno de 3,7 eV. Os autores demonstraram que a resposta óptica dos filmes é fortemente modulada por parâmetros de crescimento, como temperatura de deposição e taxa de evaporação, bem como pelo ambiente químico durante a síntese. Essa modulação afeta diretamente a estrutura eletrônica do material, influenciando a posição das bandas de absorção e a densidade de estados disponíveis para transições ópticas. Tais resultados corroboram a sensibilidade do MoO_3 às variações de pH observadas neste trabalho, reforçando a hipótese de que o ambiente químico exerce papel determinante na configuração eletrônica e nas propriedades ópticas do material.

5.2.1.1. Energias de *band gap*

Os espectros de absorbância medidos nas amostras não permitem determinar diretamente as posições de condução e valência das amostras de MoO_3, mas permitem o cálculo da energia do *band gap* óptico que representa, por sua vez, a diferença de energia entre a valência e a banda de condução (Al-Alotaibi et al., 2021).

As energias de *band gap,* para as amostras sintetizadas neste trabalho foram determinadas usando a relação de Tauc, de acordo com Equação 4.

$$(\alpha h\nu)^{2} = A(h\nu - Eg)^{n} \qquad \textbf{Equação 4}$$

Onde: *α* = coeficiente de absorção; *hv* = energia do fóton; *A* = constante relacionada ao parâmetro da banda; *Eg* = energia de *band gap*; *n* = fator de potência do modo de transição dos fótons que é ½ ou 2 para transições permitidas diretas e indiretas, respectivamente. Neste trabalho foi usado n = ½ para transições permitidas diretas correspondente ao MoO_3 (Al-Alotaibi et al., 2021).

A Figura 12 apresenta os resultados obtidos por meio da aplicação do método de Tauc, utilizado para a determinação das energias de banda proibida

(*band gap*) das amostras de trióxido de molibdênio sintetizadas. Essa análise foi conduzida com o objetivo de investigar possíveis alterações nas propriedades eletrônicas do material antes e após a aplicação de ciclos eletroquímicos por voltametria cíclica (VC). A técnica de VC foi empregada em um único ciclo inicial, visando avaliar a influência do processo redox sobre a estrutura eletrônica do MoO_3, uma vez que esse processo está diretamente relacionado ao comportamento eletrocrômico e à condutividade elétrica do material.

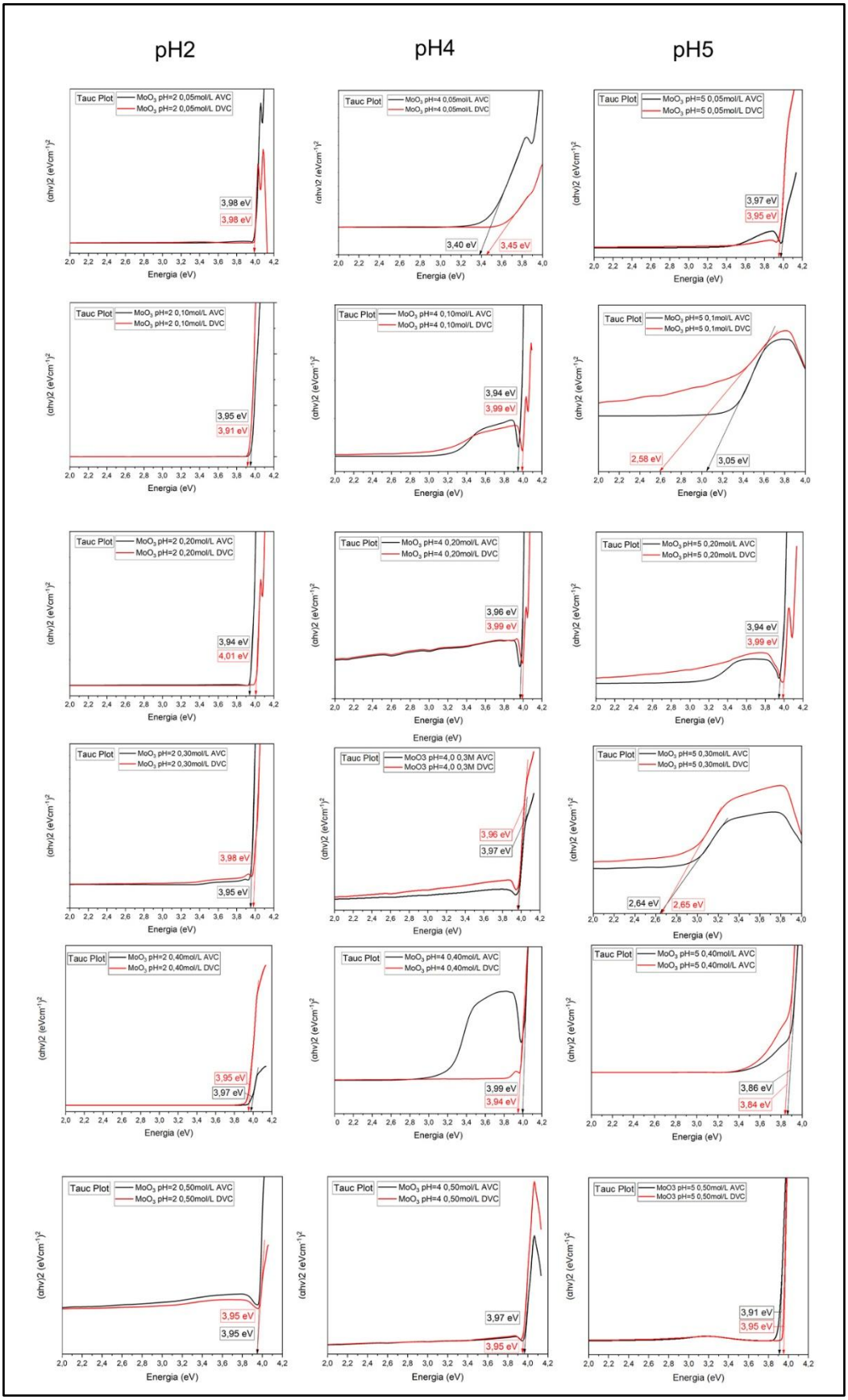
O método sol-gel por troca iônica utilizado na síntese resultou em um efeito óptico claramente observável, evidenciado pelas transições eletrônicas detectadas na região UV-Vis. No entanto, os valores de energia de band gap determinados pelas curvas de Tauc mostraram-se muito semelhantes antes e depois da ciclagem eletroquímica, indicando que o processo redox não promoveu alterações significativas na estrutura eletrônica global do material.

Essa estabilidade pode ser atribuída à natureza reversível da inserção e retirada de íons lítio (Li^+), provenientes do eletrólito $LiClO_4$, durante os ciclos eletroquímicos. A reversibilidade do processo sugere que os íons interagem com o MoO_3 de forma não destrutiva, preservando sua estrutura cristalina e impedindo modificações substanciais na largura da banda proibida.

Esses resultados apontam para a robustez estrutural do MoO_3 frente a processos redox moderados, especialmente quando os íons intercalados não promovem distorções permanentes na rede cristalina. Tal comportamento é desejável em aplicações eletrocrômicas, nas quais a estabilidade óptica e eletrônica do material é essencial para garantir a durabilidade e a eficiência dos dispositivos.

Para as amostras pH2_005, pH2_010, pH2_020, pH4_010, pH4_020, pH5_020 e pH5_050, que apresentaram mudança de coloração de incolor para azul durante o processo eletroquímico por voltametria cíclica (VC), observou-se um comportamento óptico caracterizado como irreversível. Apesar dessa alteração visual, as análises espectroscópicas indicaram que não ocorreram variações expressivas nas energias de banda proibida (band gap) antes e após o processo de ciclagem eletroquímica.

Figura 12 – Energias de band-gap obtidas através do método de Tauc para amostras de MoO_3, antes da voltametria cíclica (AVC) e depois da voltametria cíclica (DVC) em 3 faixas de pH e 6 faixas de concentração.



Esse resultado sugere que, embora o processo redox tenha promovido modificações perceptíveis na aparência dos filmes e atribuídas à inserção de íons lítio (Li^+), provenientes do eletrólito $LiClO_4$, tais alterações não foram suficientes para modificar significativamente a estrutura eletrônica do MoO_3 em nível de banda proibida.

Curiosamente, algumas amostras apresentaram coloração azul mesmo antes de serem submetidas ao processo redox por voltametria cíclica (VC), evidenciando a presença prévia da espécie Mo^{5+}. Essa característica foi claramente observada nas amostras MoO_3 pH4_005, pH5_005, pH5_010, pH5_030 e pH5_040. A coloração azul é atribuída à formação de cátions Mo^{5+}, cuja origem está relacionada à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do MoO_3. A estrutura eletrônica do α-MoO_3 ortorrômbico é altamente sensível a variações estequiométricas, e a ausência de átomos de oxigênio leva à redução parcial do Mo^{6+} para Mo^{5+}, com consequente ocupação parcial do orbital *4d*, anteriormente vazio. Essa modificação eletrônica confere propriedades ópticas distintas ao material, como a absorção na faixa visível que resulta na tonalidade azul.

Além disso, tais defeitos cristalinos podem impactar negativamente o processo de transferência de elétrons, reduzindo a eficiência eletroquímica do material. A persistência da coloração azul antes e após o processo eletroquímico reforça a hipótese de que os defeitos de rede, especialmente as vacâncias de oxigênio, são intrínsecos à estrutura das amostras e não exclusivamente induzidos pela ciclagem redox. Esses achados estão em consonância com os resultados reportados por Inzani et al. (2016), que destacam a influência das vacâncias de oxigênio na modulação das propriedades ópticas e eletrônicas do MoO_3.

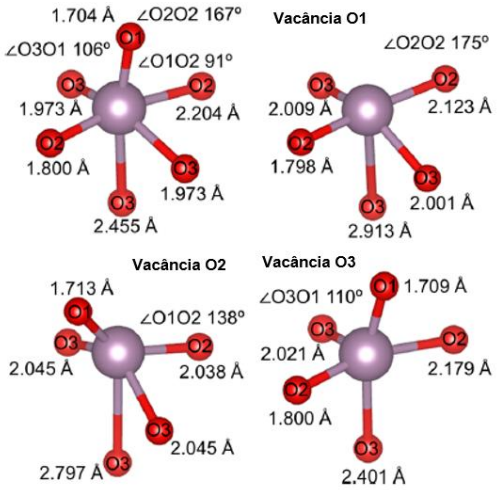
As vacâncias de oxigênio observadas nas amostras analisadas foram formadas em ambientes com baixos níveis de oxigênio, o que é compatível com os valores de energia de banda proibida (band gap) determinados experimentalmente, os quais variaram entre 2,58 e 3,97 eV. Em contraste, amostras sintetizadas em atmosferas ricas em oxigênio tendem a apresentar valores de band gap significativamente mais elevados, frequentemente superiores a 6,0 eV, conforme relatado por Inzani et al. (2016). Essa diferença

evidencia a influência direta da estequiometria do oxigênio na estrutura eletrônica do MoO_3.

Conforme ilustrado na Figura 13, existem diferentes possibilidades de ocorrência para vacâncias de oxigênio no interior do octaedro [MoO_6], e essas vacâncias podem surgir em posições distintas, afetando de maneira variável a geometria local. Segundo Inzani et al. (2016), a ausência de átomos de oxigênio provoca distorções na estrutura octaédrica, com variações nos ângulos de ligação e nas distâncias Mo–O, dependendo da posição da vacância. Essas distorções estruturais resultam na formação de estados eletrônicos intermediários dentro da banda proibida, reduzindo efetivamente o valor do band gap.

Além disso, a presença de vacâncias está associada à redução parcial do molibdênio de Mo^{6+} para Mo^{5+}, o que contribui para a modificação das propriedades ópticas e eletrônicas do material. À medida que o molibdênio é reduzido, as vacâncias tendem a ser eliminadas, promovendo uma reorganização estrutural que visa minimizar a energia livre do sistema. Essas transformações são fundamentais para a estabilização do material, especialmente em aplicações eletrocrômicas, onde a reversibilidade e a integridade estrutural são essenciais para o desempenho funcional dos filmes de MoO_3 (Inzani et al., 2016)(Inzani et al., 2016).

Figura 13 – Comprimentos e ângulos de ligação no octaedro de MoO_3 e os poliedros distorcidos em decorrência da vacância de oxigênio na estrutura nos oxigênios O1, O2 e O3.



Fonte: (Inzani et al., 2016)**.** Adaptado.

A variação observada nos valores da energia de banda proibida (band gap) pode ser explorada de forma mais aprofundada para compreender a relação entre as condições de síntese, a estrutura cristalina e as propriedades ópticas dos materiais à base de MoO_3. Os valores de band gap determinados para a amostra MoO_3 pH5_010, antes e após o processo de voltametria cíclica (VC), indicaram que a transferência de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução na ligação Mo–O foi afetada pela ciclagem eletroquímica. Essa interferência pode estar associada à ocupação parcial do orbital *4d* do molibdênio, cuja estabilidade é influenciada por alterações estruturais decorrentes da presença de vacâncias de oxigênio, moduladas pelas variações de pH e concentração durante a síntese (Ijeh et al., 2020; Inzani et al., 2016).

Adicionalmente, para a amostra MoO_3 pH5_010, foi observada uma mudança na intensidade da coloração azul durante o processo eletroquímico, o que reforça a hipótese de redução parcial do Mo^{6+} para Mo^{5+}. Essa amostra apresentou exclusivamente a fase ortorrômbica do óxido de molibdênio (α-MoO_3), o que pode indicar maior propensão à redução do metal e subsequente alteração óptica, mesmo na presença de defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio (Manuja et al., 2022).

Outro aspecto relevante é a influência da forma e da fase cristalina do material sobre a posição dos níveis de energia HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Essas variações estruturais afetam diretamente o pico de absorção óptica e, consequentemente, os valores de band gap. Vacâncias de oxigênio, em particular, são responsáveis pela criação de níveis de energia localizados próximos à banda de condução, contribuindo para a redução da energia de band gap e para a modulação da resposta óptica do material (Sanakousar et al., 2023).

A partir da absorbância do MoO_3 obtida nas amostras pH2_040 e pH4_030, os valores de *band gap* formados por transições diretas foram determinados e são mostrados na Figura 12. Essas amostras exibiram uma mudança reversível na cor durante o processo eletroquímico, acompanhada de uma pequena variação de energia. Consequentemente, essas mudanças, após vários ciclos de carga/descarga levaram a mudanças estruturais reversíveis na estrutura do MoO_3 (Ijeh et al., 2020). O pequeno deslocamento observado nos

valores de energia do *band gap*, variando de 3,95 a 3,97 eV, indica que não houve necessidade de grande gradiente de energia entre a transferência de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução da ligação no octaedro entre a ligação Mo–O após submeter esses filmes finos à voltametria cíclica. Este resultado sugere que a estrutura do MoO_3 foi capaz de acomodar as mudanças estruturais reversíveis sem grandes interrupções na estrutura eletrônica. A natureza reversível das mudanças estruturais no MoO_3 durante o ciclo eletroquímico destaca o potencial do material para aplicações em dispositivos eletrocrômicos e sistemas de armazenamento de energia, onde a capacidade de sofrer transformações estruturais reversíveis é crucial (Al-Alotaibi et al., 2021; Fattakhova et al., 2021).

A investigação da estabilidade óptica e estrutural de filmes finos de MoO_3 sintetizados sob distintas condições de pH e concentração revela um comportamento notável em relação à sua resposta eletrocrômica e composição de fases. Filmes de MoO_3 obtidos para pH2_030 e pH2_050, assim como aqueles preparados em pH4_040 pH4_050, exibiram uma notável resistência a alterações ópticas significativas durante os ciclos de voltametria cíclica, mantendo-se transparentes antes e após a aplicação do estímulo elétrico. Esta observação sugere uma robustez intrínseca da estrutura eletrônica desses filmes sob as condições aplicadas, o que pode ser atribuído à estabilidade das ligações Mo–O e a limitada capacidade de formação de centros de cor ou defeitos que alterariam a transmitância na região visível do espectro eletromagnético. A manutenção da transparência, mesmo sob condições de voltametria cíclica, denota uma supressão de processos de inserção/extração iônica que poderiam levar à formação de espécies reduzidas de molibdênio (Mo^{5+} ou Mo^{4+}) que absorvem luz visível (Dřínek et al., 2020; Jyothi & Ravichandran, 2020).

Os valores de *band gap* destes filmes não tiveram mudanças significativas nas energias antes e depois da VC, variando entre 3,94 e 3,99 eV. Importante ressaltar, que para estes filmes de MoO_3, a partir de seus difratogramas na Figura 10 pode observar a formação de duas fases do óxido de molibdênio, α-MoO_3 e h-MoO_3, com maior predominância na estrutura para a fase h-MoO_3 indicando que as transformações estruturais nesses materiais inferiram em sua atividade óptica significativamente.

5.2.2. Voltametria Cíclica

Os resultados de voltametria cíclica foram organizados em quatro categorias, conforme o perfil óptico dos filmes finos de MoO_3.

5.2.2.1. Amostras com transição óptica (incolor/azul) sem reversibilidade óptica

A amostra pH2_005 apresentou um comportamento eletroquímico singular, exibindo uma transição cromática marcante de um estado incolor para uma tonalidade azul, induzida pela aplicação de um potencial elétrico variando de -0,30 V a 1,30 V. No entanto, essa mudança de cor revelou uma irreversibilidade óptica intrigante, indicando que o material não retornou à sua coloração original após a remoção do potencial aplicado, o que evidencia uma alteração permanente em suas propriedades ópticas.

Essa característica de irreversibilidade óptica levanta questões fundamentais sobre a natureza das transformações estruturais e eletrônicas ocorridas no material durante o processo eletroquímico, sugerindo a possível formação de novas espécies ou fases termodinamicamente estáveis nas condições experimentais.

O perfil do voltamograma cíclico da amostra pH2_005, ilustrado na Figura 15, revelou a presença de picos anódico e catódico, localizados nas faixas de potencial de -0,3 a 0,2 V e de 0,9 a 1,3 V, respectivamente, os quais estão intrinsecamente relacionados às reações redox do molibdênio.

A densidade de corrente apresentou valores positivos mesmo em potenciais negativos, indicando um processo de oxidação que se intensifica progressivamente até atingir um pico máximo, correspondente à oxidação completa do material. A manutenção da densidade de corrente em valores positivos durante a varredura anódica sugere a ocorrência de processos de transferência de carga eficientes, bem como a formação de espécies oxidadas estáveis na superfície do eletrodo.

A reversibilidade do potencial resultou na manifestação de um pico catódico, sinalizando a redução do material, com densidades de correntes

negativas em potenciais positivos, corroborando a natureza redox do processo. (Maria Gonçalves, 2024).

A reação de redução/oxidação do MoO_3, representada pela Equação 5, desempenha um papel crucial no comportamento eletroquímico observado na amostra pH2_005. As propriedades eletroquímicas apresentadas pelo material, aliadas à mudança de cor irreversível, sugerem a ocorrência de modificações estruturais que estabilizam a forma oxidada do molibdênio, impedindo sua reversão ao estado original após a remoção do estímulo elétrico.

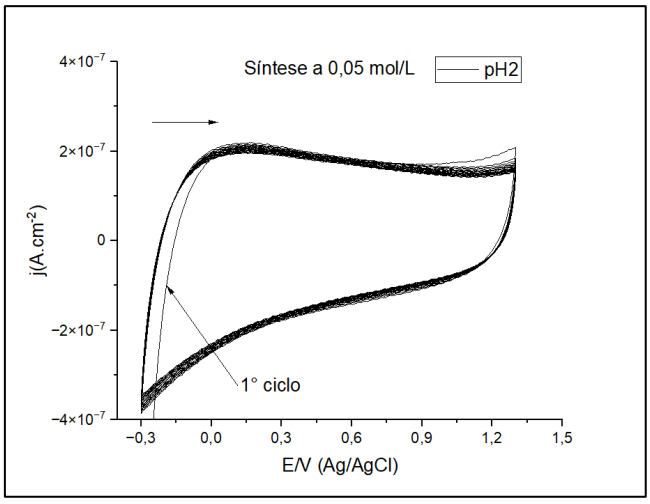
É plausível que a formação de óxidos de molibdênio com diferentes estados de oxidação, ou ainda a incorporação de íons no retículo cristalino do material, contribuam significativamente para a irreversibilidade óptica observada.

A amostra pH2_005 Figura 14, portanto, representa um material com atividade eletroquímica notável, exibindo uma mudança de cor induzida por potencial elétrico, mas com uma característica de irreversibilidade óptica que a distingue de outros materiais eletrocrômicos. A compreensão dos mecanismos que regem essa irreversibilidade óptica exige uma investigação aprofundada das propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas do material, bem como a identificação das espécies químicas formadas durante o processo eletroquímico.

$$\underset{\text{(Incolor)}}{MoO_3} + xLi^{+1} \leftrightarrow \underset{\text{(Colorido)}}{Li_xMoO_3}$$

Equação 5

Figura 14 - Voltamograma cíclico para a amostra em pH2_005. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



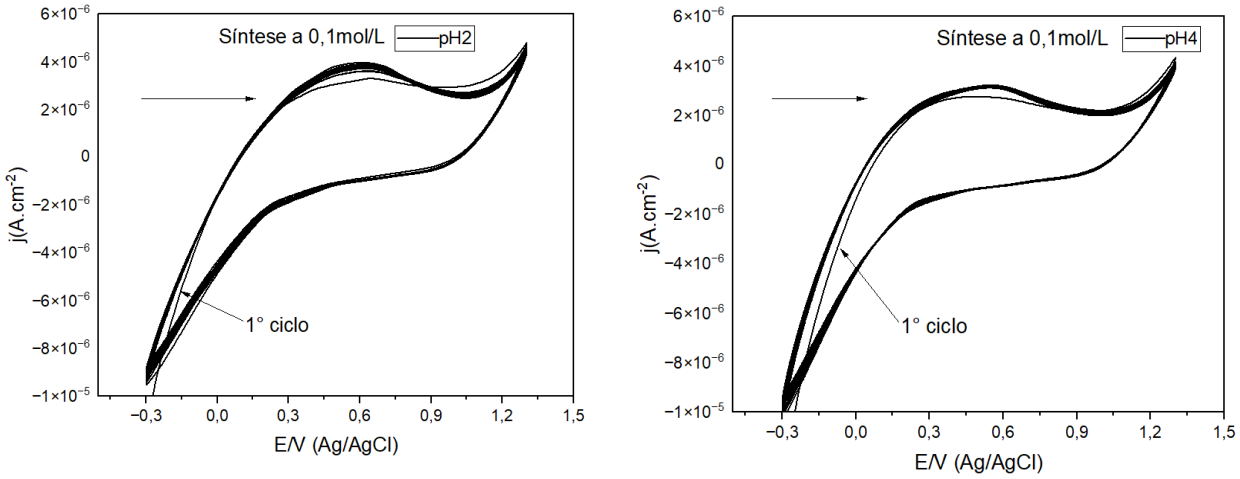
As amostras pH2_010 e pH4_010 apresentaram mudança de cor, com transição óptica irreversível, do incolor para a cor azul.

A partir dos voltamogramas cíclicos das amostras pH2_010 e pH4_010, ilustrados na Figura 15, foram observados picos anódicos e catódicos nas mesmas regiões de varredura: entre 0,3 – 0,9 V para a região anódica e entre 0,9 – 1,2 V para a região catódica. Nessas amostras, o potencial aplicado foi positivo para valores positivos de densidade de corrente elétrica, sendo que o valor máximo corresponde à oxidação das espécies de molibdênio presentes no óxido. Nas amostras pH2_010 e pH4_010, destaca-se a formação predominante da fase ortorrômbica, considerada a estrutura mais estável do óxido de molibdênio (α-MoO_3), conforme evidenciado pelos difratogramas da Figura 10 b), sendo que a amostra pH2_010 demonstrou ser um material mais cristalino com picos mais estreitos e definidos apresentados no difratograma na Figura 10 b). A amostra pH2_010, em particular, apresentou maior cristalinidade, com picos mais estreitos e definidos no difratograma.

Comparando as correntes de pico, a amostra pH2_010 demonstrou maior inserção de cargas na estrutura do material, evidenciada pela maior densidade de corrente em relação à amostra pH4_010. Isso indica que a cristalinidade superior da amostra pH2_010 favorece a transferência de carga e a cinética das reações redox, otimizando o processo de oxidação do molibdênio e a inserção/dessorção de íons na estrutura do material.

Nos difratogramas exibidos na Figura 10 (c), observa-se a formação predominante do óxido de molibdênio em sua estrutura hexagonal (h-MoO_3) em todas as faixas de pH utilizadas na síntese das amostras pH2_020, pH4_020 e pH5_020. A fase h-MoO_3 é formada a partir do intermediário ácido molíbdico, o qual, durante a síntese via sol-gel por troca iônica, é gerado a partir do precursor molibdato de sódio.

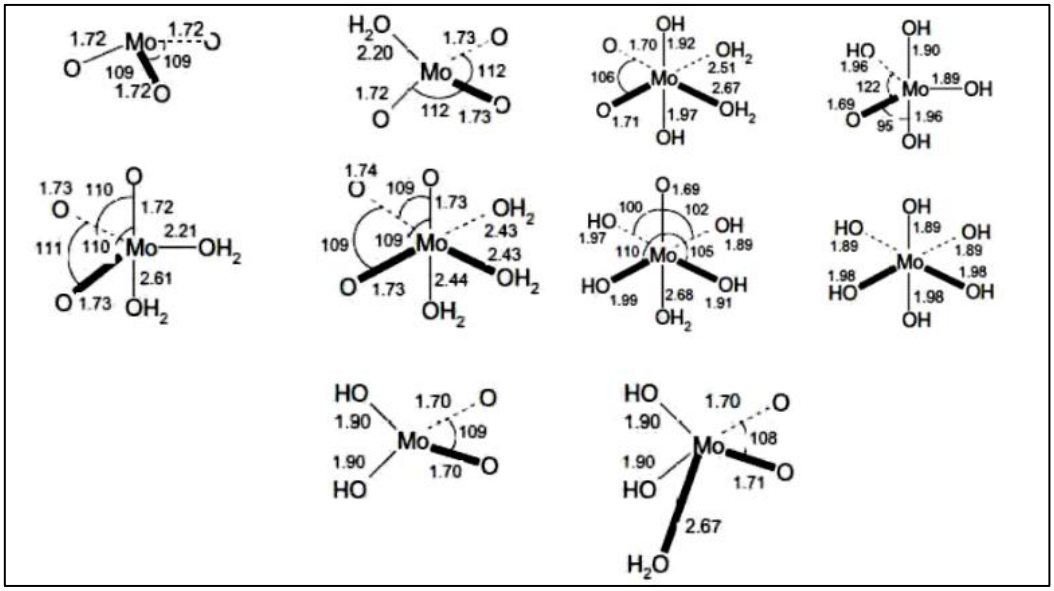
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos para as amostras pH2_010 e pH4_010 Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



A molécula de ácido molíbdico pode assumir diversas estruturas em soluções diluídas, conforme ilustrado na Figura 16, e essas variações estruturais influenciam diretamente na formação dos diferentes polimorfos do óxido de molibdênio. A natureza da espécie formada em solução, bem como as condições de síntese, como pH e concentração, desempenha papel fundamental na definição da fase cristalina predominante do MoO_3 obtido. (Rocha, 2012).

Segundo, Hu *et al*. 2015, a síntese do h-MoO_3 é geralmente considerada difícil e bastante limitada. Nesse sentido, a rota de síntese adotada neste trabalho, baseada na variação do pH e da concentração da solução, utilizando o método sol-gel por troca iônica, apresenta-se como uma alternativa viável e de fácil execução para a obtenção do h-MoO_3, possibilitando sua aplicação em diferentes contextos tecnológicos.

Figura 16 – Estruturas possíveis para o ácido molíbdico.



Fonte: (Rocha, 2012). Adaptado.

A partir dos voltamogramas cíclicos das amostras em pH2_020, pH4_020 e pH5_020, Figura 17, foram observados picos anódicos e catódicos na faixa de varredura entre -0,3 e 1,3 V. As amostras pH2_020 e pH4_020 apresentaram maiores valores de corrente de pico e, consequentemente, maior área de varredura, o que indica uma maior inserção de carga na estrutura do material. Esse comportamento está correlacionado aos resultados obtidos por difração de raios X (DRX), apresentados na Figura 10 c), que evidenciam a predominância de direções cristalográficas associadas à fase hexagonal do óxido de molibdênio (h-MoO_3). Essa fase é caracterizada por uma estrutura em túneis, a qual proporciona um maior número de sítios ativos disponíveis para inserção e retirada de íons, favorecendo a eficiência eletroquímica do material (Chithambararaj et al., 2016; Jain et al., 2021; Lunk & Hartl, 2017).

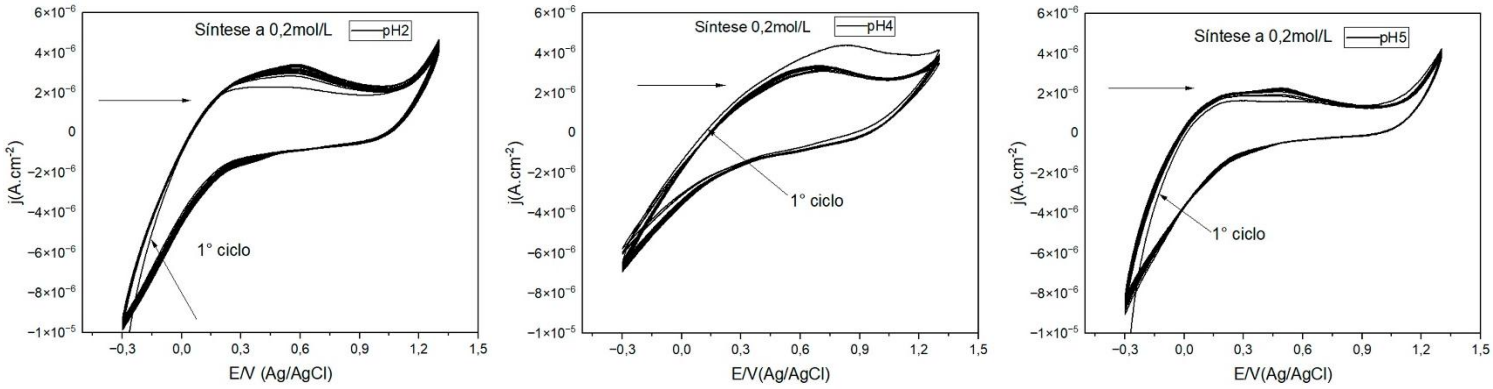
A amostra pH5_020 apresentou a menor corrente de pico entre as amostras analisadas e exibiu mais de um pico anódico, o que indica a presença de múltiplos estados de oxidação do molibdênio. Destaca-se que, conforme o difratograma apresentado na Figura 10 c), essa amostra demonstrou características de um material amorfo. A região de maior intensidade de pico sugere a coexistência de fases do óxido de molibdênio, especificamente h-MoO_3

e α-MoO_3, indicando que, mesmo em condição amorfa, há indícios de formação parcial dessas estruturas cristalinas.

Vale ressaltar que, embora as amostras pH2_010, pH4_010, pH2_020, pH4_020 e pH5_020 tenham apresentado predominância da formação da estrutura hexagonal do óxido de molibdênio (h-MoO_3), os picos de maior intensidade nas análises por difração de raios X (DRX), conforme ilustrado na Figura 10 c), foram atribuídos à formação da estrutura ortorrômbica (α-MoO_3).

Este resultado sugere que, embora a fase hexagonal possa prevalecer em termos quantitativos, a cristalinidade e a ordem estrutural da fase ortorrômbica são significativamente mais pronunciadas, resultando em sinais de difração de raios X mais intensos (Shally Bhatia, 2015). Este comportamento pode ser atribuído às diferenças intrínsecas nas redes cristalinas de ambas as fases, onde a estrutura ortorrômbica (α-MoO_3) tende a formar domínios cristalinos maiores e mais organizados (De Melo et al., 2019).

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para as amostras pH2_020, pH4_020 e pH5_020. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.

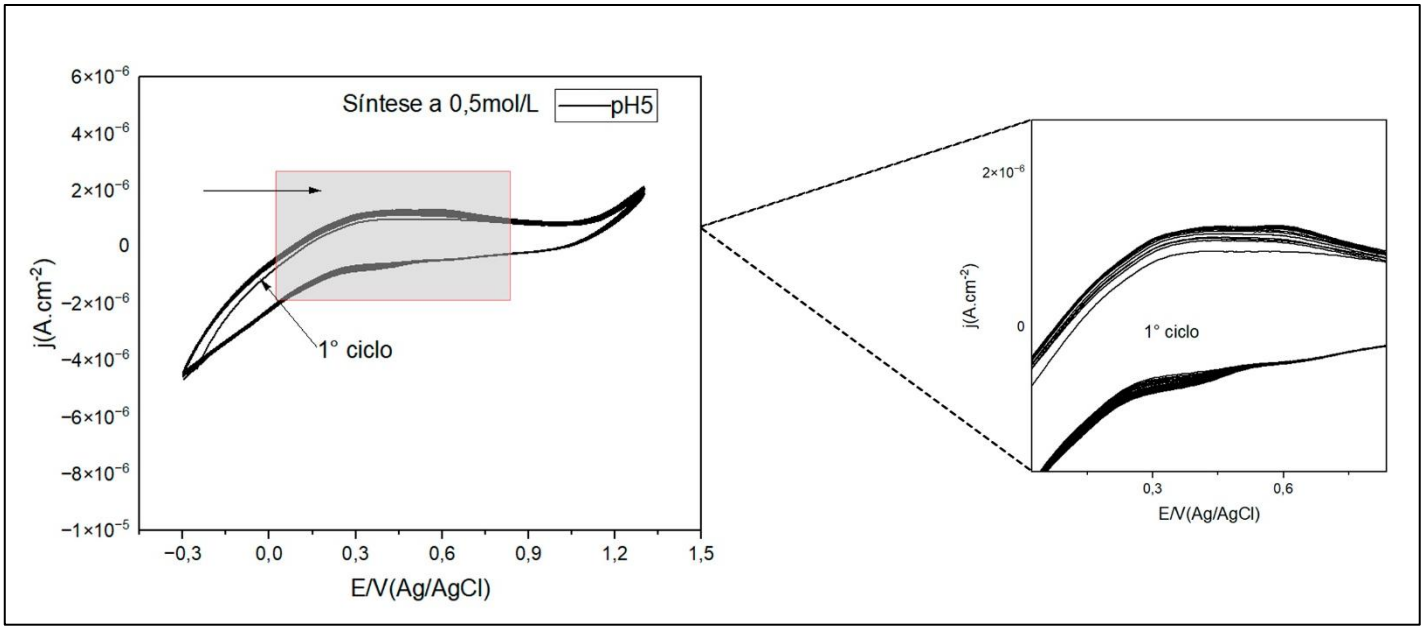


A amostra pH5_050 apresentou uma mudança de cor do estado incolor para azul, caracterizada por uma transição óptica irreversível. A partir dos difratogramas mostrados na Figura 10 (c) observou-se a predominância da fase hexagonal do óxido de molibdênio (h-MoO_3) em sua estrutura. É importante destacar que, apesar dessa predominância, o difratograma da amostra pH5_050 revela características de um material amorfo, com a região de maior intensidade de pico associada às direções cristalográficas (300) e (400) da estrutura h-MoO_3.

A partir do voltamograma cíclico para a amostra pH5_050, apresentado na Figura 18, foram observados dois picos anódicos, indicando a ocorrência de múltiplos estados de oxidação do MoO_3. Os picos anódicos e catódicos mais estreitos, como os registrados, geralmente refletem uma cinética rápida de inserção e retirada de carga interfacial, característica essencial para aplicações em dispositivos eletroquímicos voltados ao armazenamento de energia.

De acordo com os dados de difração de raios X (Figura 10 (f)), foi identificada a formação das estruturas α-MoO_3 e h-MoO_3, com predominância da fase hexagonal (h-MoO_3) inserida em uma matriz amorfa. Essa configuração estrutural favorece a presença de túneis e sítios ativos, contribuindo para a eficiência dos processos redox e a capacidade de armazenamento eletroquímico.

Figura 18 - Voltamograma cíclico para a amostra pH5_050. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.2.2.2. Amostras, inicialmente, na cor azul e que não sofreram reversibilidade óptica após processo eletroquímico.

Um fato relevante a ser observado é que algumas amostras de MoO_3 já apresentavam coloração azul antes de serem submetidas à voltametria cíclica

— tonalidade característica da espécie Mo^{5+} — como claramente verificado na amostra pH4_005, bem como nas amostras pH5_005, pH5_010, pH5_030 e pH5_040.

Esse fenômeno está relacionado à estrutura eletrônica do trióxido de molibdênio ortorrômbico (α-MoO_3), que é altamente sensível a alterações estequiométricas com o oxigênio. A presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do MoO_3 favorece a formação de cátions Mo^{5+}, cuja coloração azul decorre da ocupação parcial do orbital 4d por elétrons, dentro da banda proibida (band gap), anteriormente vazia. Essa modificação eletrônica confere ao material propriedades ópticas distintas. Além disso, tais defeitos cristalinos podem comprometer a eficiência do processo de transferência eletrônica, impactando diretamente o desempenho eletroquímico do material em aplicações tecnológicas (Inzani et al., 2016).

Alternativamente, a inalterabilidade de cor destas amostras pode indicar uma estabilidade intrínseca na matriz dos materiais que impede a intercalação de íons, ou que as condições eletroquímicas aplicadas não foram suficientes para superar a barreira energética de uma transição de fase (Cd, Zanrosso; P, Roussos; Ma, 2018).

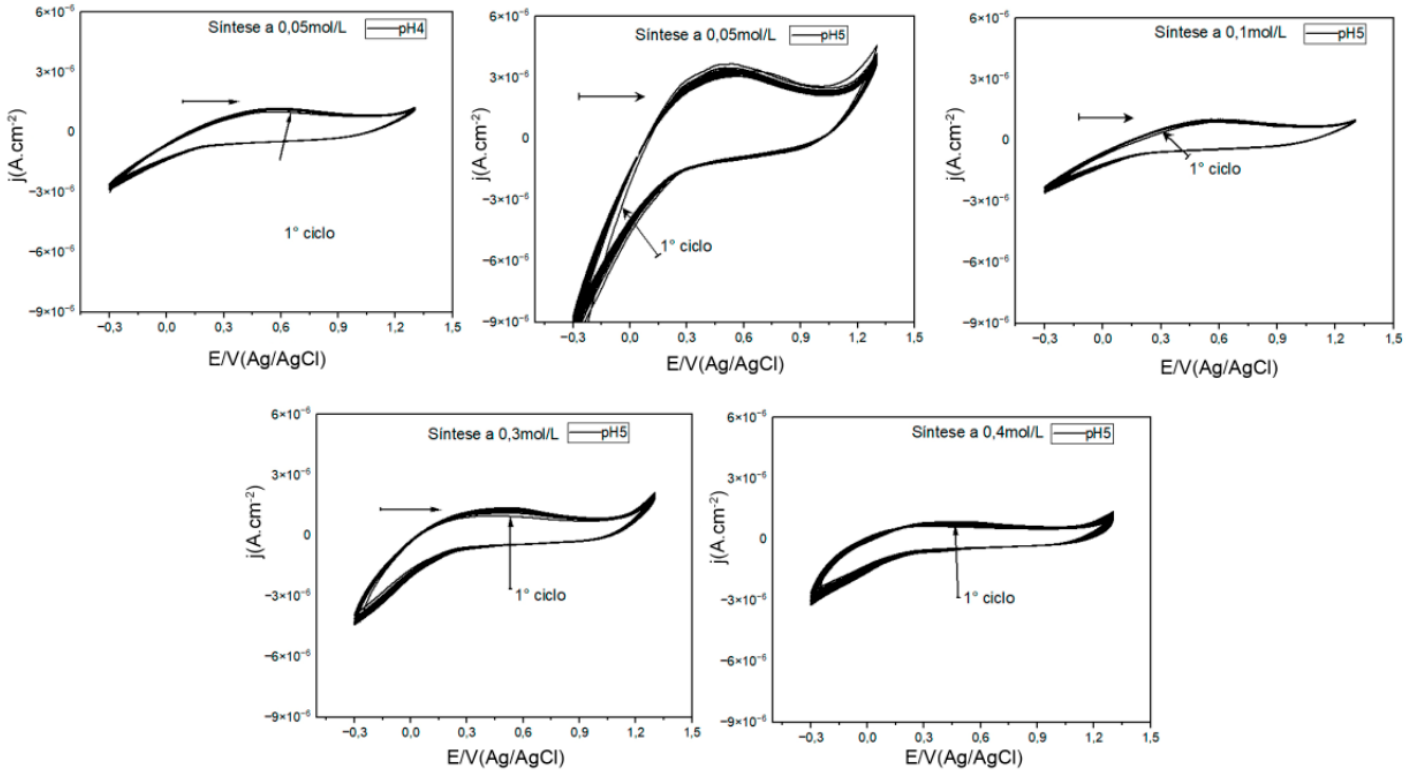
O MoO_3 formado na amostra pH4_005 revelou picos de maior intensidade no difratograma, Figura 10 (a), atribuídos à fase ortorrômbica do óxido de molibdênio (α-MoO_3). Da mesma forma, as amostras pH5_010, pH5_030 e pH5_040, embora apresentem características de estrutura amorfa, exibiram picos de maior intensidade em regiões compatíveis com a presença da fase ortorrômbica do MoO_3 na matriz desses materiais.

Esse comportamento foi observado em amostras sintetizadas em ambientes com pH mais elevado, quando comparado à síntese realizada em pH = 2. Tal diferença pode indicar a influência da concentração de oxigênio no meio reacional durante a síntese, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura dos materiais. Essas vacâncias, por sua vez, estão associadas à geração de defeitos estruturais e à presença de espécies Mo^{5+}, que impactam diretamente nas propriedades ópticas e eletroquímicas dos materiais.

A partir dos voltamogramas cíclicos das amostras pH4_005, pH5_005, pH5_010, pH5_030 e pH5_040, apresentados na Figura 19, foram observados picos catódicos e anódicos na faixa de varredura entre -0,3 e 1,3 V, atribuídos aos processos redox envolvendo os estados de oxidação Mo(VI), Mo(V) e Mo(IV). Esses picos correspondem às reações de oxidação/redução do molibdênio (Mo^{6+}/Mo^{5+} e Mo^{6+}/Mo^{4+}), resultantes da intercalação de íons Li^{+}, provenientes da solução de perclorato de lítio, nos sítios ativos da matriz do material (Adewinbi et al., 2021; Sharma et al., 2020).

A amostra pH5_005 destacou-se por apresentar valores de corrente superiores, indicando maior inserção de carga na estrutura do material. A identificação clara desses picos redox é fundamental para compreender o comportamento eletroquímico dos óxidos de molibdênio, que são amplamente reconhecidos por sua capacidade de sofrer variações no estado de oxidação quando expostos a estímulos externos (Hermerschmidt et al., 2017).

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos para as amostras pH4_005, pH5_005, pH5_010, pH_030 e pH5_040. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1}.



É importante destacar que a amostra pH5_010 apresentou uma sutil mudança na intensidade da coloração azul do filme após ser submetida à voltametria cíclica. De acordo com os espectros de UV-Vis da amostra pH5_010, Figura 11, observam-se bandas mais estreitas e acentuadas após o processo eletroquímico, localizadas próximas a 450 nm, 500 nm, 600 nm e 700 nm, em comparação aos espectros obtidos antes da voltametria cíclica. Esse comportamento pode estar relacionado à sobreposição de cores na amostra, decorrente da presença simultânea de diferentes espécies de oxidação do molibdênio.

Os valores de absorbância observados estão diretamente associados à frequência e ao comprimento de onda das espécies oxidadas e reduzidas do molibdênio, conforme descrito pela Equação 4. Além disso, os valores de band gap ajustados para a amostra pH5_010, Figura 12, indicam uma alteração significativa nas propriedades eletrônicas do material. Isso sugere que as vacâncias de oxigênio, formadas durante a síntese e posteriormente modificadas pela voltametria cíclica, desempenham um papel crítico na modulação do espaçamento energético, influenciando diretamente a estabilidade do material. Essas alterações são consequência das condições de síntese, que afetam a densidade de defeitos estruturais e, por extensão, o comportamento óptico e eletroquímico do MoO_3 (Ijeh et al., 2020; Inzani et al., 2016).

Ainda analisando os resultados de *band gap*, Figura 12, para as amostras pH4_005, pH5_005, pH5_010, pH5_030 e pH5_040, em conjunto com suas respectivas estruturas cristalinas identificadas por DRX (Figura 10), observa-se que, ao comparar as amostras pH4_005 e pH5_005, há picos de maior intensidade na região entre 25° e 30° para a amostra pH5_005, os quais correspondem à fase ortorrômbica (α-MoO_3), considerada a mais estável do material. A amostra pH4_005 também apresenta picos intensos relacionados à mesma fase ortorrômbica.

Nas amostras pH5_030 e pH5_040, os difratogramas revelam a presença das fases α-MoO_3 e h-MoO_3 nos picos de maior intensidade. No entanto, esses materiais exibem comportamento semelhante quanto às variações discretas na energia de band gap antes e depois da voltametria cíclica, diferentemente da amostra pH5_010. Esta última apresentou alteração perceptível na intensidade da coloração azul durante a voltametria cíclica, acompanhada por variações

significativas nos valores de band gap calculados antes e depois do processo eletroquímico.

Esse comportamento sugere uma possível adaptação entre as bandas de condução e valência no material pH5_010, influenciada pelas vacâncias de oxigênio e pelas mudanças estruturais induzidas pelas condições de síntese e pelo estímulo elétrico (Manuja et al., 2022).

Na amostra pH5_010, conforme evidenciado pelo difratograma apresentado na Figura 10 (b), observam-se picos de maior intensidade associados à fase ortorrômbica do óxido de molibdênio (α-MoO_3), considerada a mais estável entre os polimorfos do MoO_3. Essa predominância estrutural pode indicar uma maior propensão à redução do molibdênio, favorecendo a consequente mudança de cor do material — mesmo quando este apresenta defeitos em sua rede cristalina, como as vacâncias de oxigênio.

Essas vacâncias, conforme relatado por Inzani *et al.* (2016), têm papel fundamental na modulação das propriedades eletrônicas do α-MoO_3, uma vez que permitem a formação de espécies Mo^{5+}, responsáveis pela coloração azul característica. Portanto, a presença simultânea de estrutura ordenada e defeitos estruturais pode contribuir para a resposta óptica observada na amostra pH5_010, especialmente sob estímulo eletroquímico.

5.2.2.1. Amostras sem transição e reversibilidade óptica (incolor)

Sob as condições experimentais deste trabalho, as amostras pH2_030, pH2_050, pH4_040 e pH4_050 não apresentaram mudanças de cor, mantendo-se incolores mesmo após serem submetidas aos ciclos voltamétricos. A ausência de alteração visual na coloração é um forte indicativo da estabilidade intrínseca desses materiais, embora análises espectrofotométricas possam revelar variações sutis não perceptíveis a olho nu.

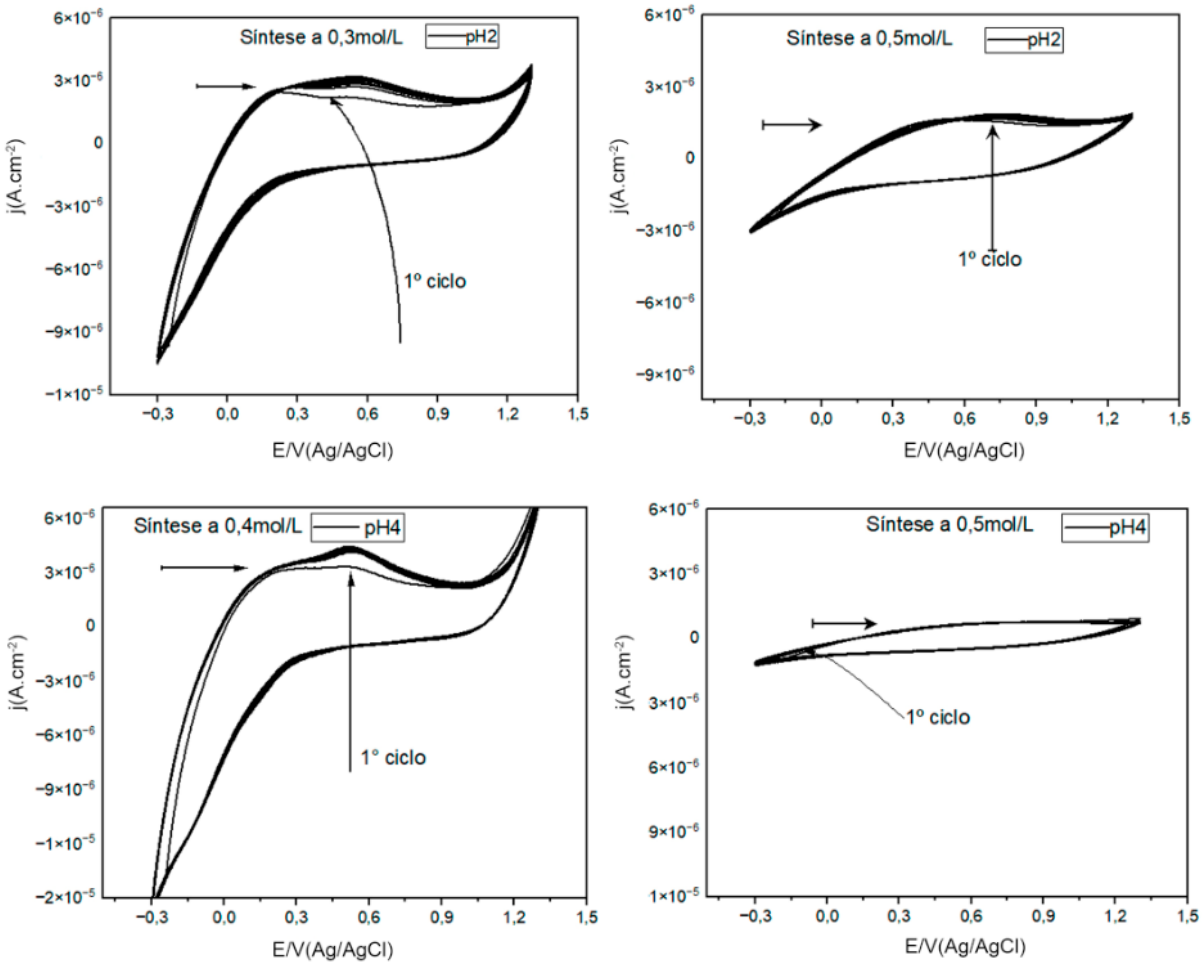
Essa resiliência frente à mudança de cor pode estar relacionada à composição específica dos filmes e ao método de processamento adotado — neste caso, a técnica sol-gel por troca iônica — que influencia diretamente a estrutura e a distribuição de defeitos nos materiais (Cd, Zanrosso; P, Roussos; Ma, 2018; Sakiroff et al., 2022).

As amostras pH2_030, pH2_050, pH4_040 e pH4_050 de acordo com seus voltamogramas cíclicos, Figura 20, apresentaram picos catódicos e anódicos, entre -0,3 e 1,3 V, com maior inserção de carga, de acordo com suas densidades de carga, nas amostras pH2_030 e pH4_040, que apresentaram, a partir de seus difratogramas, Figura 10, maior formação para a estrutura hexagonal do MoO_3, estrutura da qual a inserção/retirada de cargas pode ser maior por apresentar uma estrutura com maior área específica, devido a estrutura em túneis, com sítios ativos mais disponíveis em relação aos outros polimorfos do óxido de molibdênio (Jain et al., 2021).

As amostras pH2_030, pH2_050, pH4_040 e pH4_050, conforme os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 20, principalmente nas amostras em pH2_030 e pH4_040 na faixa de potencial entre -0,3 e 1,3 V e onde são mais evidentes esses picos, correspondem a dois processos de oxidação do molibdênio – Mo(V) para Mo(VI) e Mo(IV) para Mo(V). A amostra pH4_050 não exibiu picos catódicos e anódicos evidentes. As amostras pH2_050 e pH4_050 foram as amostras onde foi observado menor inserção de carga devido aos valores da corrente de pico apresentados, Figura 20. O aumento do pH na síntese, de 2 para 4, para a mesma concentração de síntese (0,50 $mol.L^{-1}$) mudou o perfil eletroquímico dos materiais em termos da quantidade de carga (corrente) no mecanismo de inserção/retirada no material, o que pode indicar mudança na estrutura dos materiais causada pela mudança de pH do meio (Adewinbi et al., 2021).

Contudo, não houve uma variação expressiva no valor da corrente de pico das curvas de VC dentre as amostras pH2_030, pH2_050, pH4_040 e pH4_050, Figura 20, tal fato está relacionado à difusão das espécies ativas em direção à superfície do eletrodo. As concentrações para a síntese do óxido de molibdênio influenciam no fenômeno da difusão, e de acordo com a concentração de trabalho tem-se um acúmulo das espécies entre a interface do eletrodo e do filme fino onde está depositado o material (Patil et al., 2024).

Figura 20 – Voltametria cíclica para as amostras pH2_030, pH2_050, pH4_040 e pH4_050. Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN.



5.2.2.1. Amostras com transição óptica (incolor/azul) e que apresentaram reversibilidade óptica

As amostras pH2_040 e pH4_030 apresentaram mudança de cor do estado incolor para azul, acompanhada de reversibilidade óptica. A partir dos difratogramas dessas amostras Figura 10 (d) e 10 (e), foi possível observar a formação de materiais polimorfos, com presença simultânea das fases ortorrômbica (α-MoO_3) e hexagonal (h-MoO_3).

Para a amostra pH2_040, especificamente, o difratograma (Figura 10 (d)) revelou picos estreitos e bem definidos, característicos de um material com alto grau de cristalinidade. Dentre esses, o pico correspondente à direção cristalográfica (020) apresentou maior intensidade em relação aos demais,

indicando uma orientação preferencial da estrutura cristalina nessa direção (Roy & Ghosh, 2024).

A amostra pH4_030 apresentou picos de menor intensidade e não exibiu pico correspondente à direção cristalográfica (020), quando comparada à amostra pH2_040. Esse contraste reforça, mais uma vez, que as variações de pH e de concentração do meio reacional, conforme a rota de síntese proposta neste trabalho, influenciam diretamente na estrutura cristalina do MoO_3 formado. Tais alterações afetam não apenas o grau de cristalinidade, mas também a predominância de determinadas fases polimórficas, evidenciando o papel crítico das condições de síntese na estrutura do material.

A análise detalhada dos voltamogramas cíclicos obtidos para as amostras pH2_040 e pH4_030, apresentados na Figura 21, revela a presença de picos anódicos e catódicos distintos no intervalo de potencial entre -0,3 V e 1,3 V, indicando a ocorrência de processos de oxidação e redução de espécies eletroativas presentes nas amostras. A identificação precisa e a caracterização desses picos são fundamentais para a elucidação dos mecanismos de transferência de carga e das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito.

Ao examinar com atenção a Figura 21, especialmente a região onde os picos anódicos se destacam, observa-se que ambas as amostras, pH2_040 e pH4_030, apresentam dois picos anódicos em potenciais próximos de 0,1 V e 0,5 V. Esses picos sugerem a presença de múltiplos estados de oxidação do molibdênio, possivelmente associados às transições entre Mo^{6+}/Mo^{5+} e Mo^{5+}/Mo^{4+}, reforçando a complexidade dos processos redox envolvidos e a influência da estrutura cristalina e das vacâncias de oxigênio na dinâmica eletroquímica dos materiais.

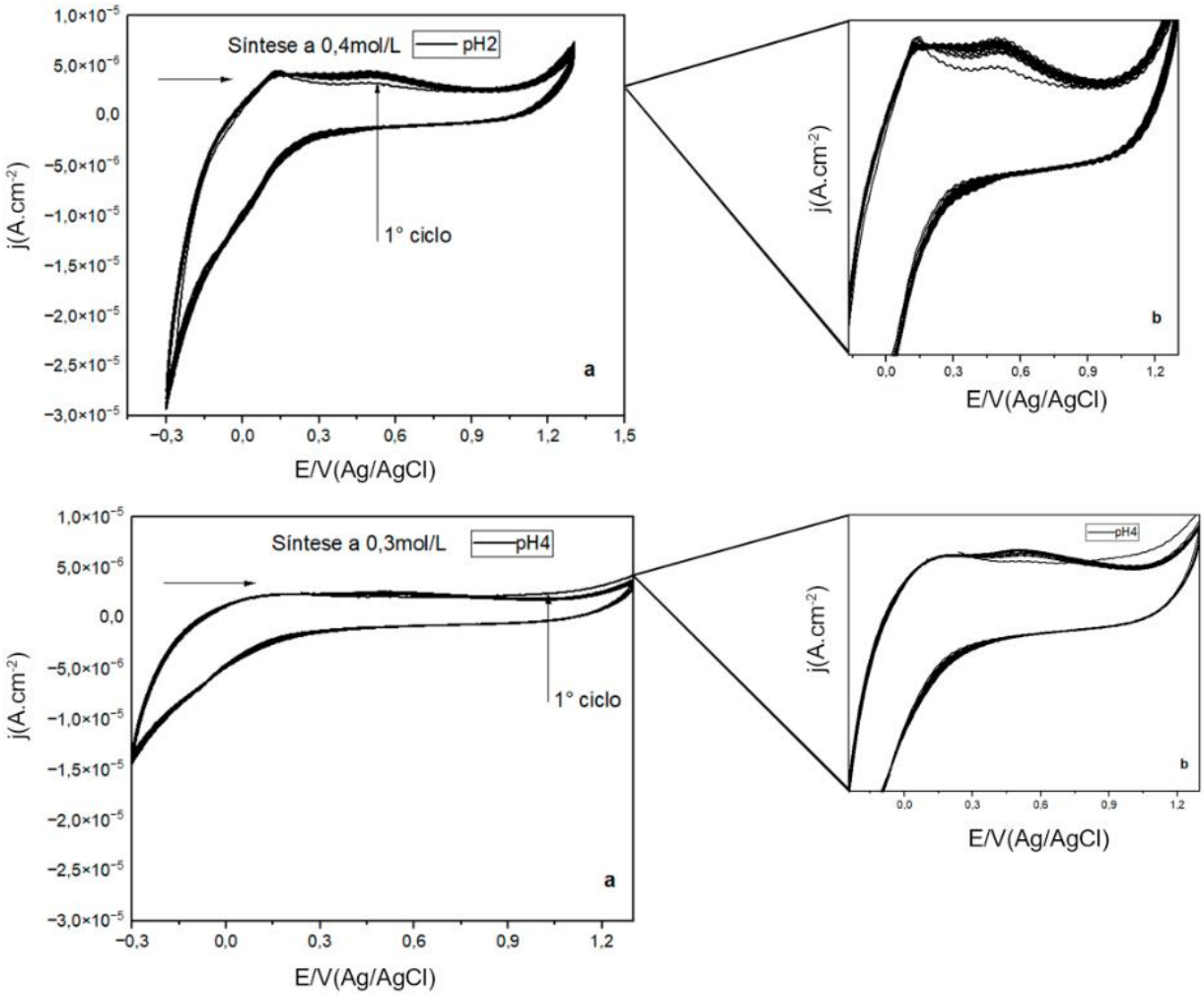
Os picos catódicos e anódicos observados nas amostras pH2_040 e pH4_030 correspondem às transições redox das espécies Mo^{6+}/Mo^{5+} e Mo^{6+}/Mo^{4+}, sendo os principais responsáveis pelos sinais eletroquímicos registrados. Essas transições fornecem informações cruciais sobre o comportamento eletroativo dos materiais em estudo.

A amostra pH2_040 apresentou uma corrente de pico significativamente superior ($4,6 \times 10^{-6}$ A) em relação à amostra pH4_030, cuja corrente de pico foi de $2,69 \times 10^{-6}$ A. Essa diferença indica uma maior disponibilidade de sítios ativos

na estrutura da amostra pH2_040, o que implica em maior capacidade de participação em reações eletroquímicas.

A magnitude da corrente de pico está diretamente relacionada à quantidade de carga envolvida na estrutura do material e à interface com a superfície do eletrodo. Esses fatores modulam as propriedades eletroquímicas distintas entre as amostras analisadas, refletindo o impacto das condições de síntese na eficiência dos processos redox (Duhme-Klair et al., 2003; Nwanya et al., 2017).

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos para as amostras pH2_040 e pH4_030 Varredura em 20 ciclos a 50mV.s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$/ACN. a) voltamograma em escala real e b) voltamograma em escala ampliada para região anódica e catódica.



A reação de transformação do trióxido de molibdênio (MoO_3) em $LiMoO_3$, representada pela equação ($MoO_3 + Li^{+1} \leftrightarrow LiMoO_3$), envolvendo um elétron, é um processo fundamental em diversas aplicações eletroquímicas e de armazenamento de energia. Trata-se de um fenômeno complexo, impulsionado pela intercalação de íons lítio na estrutura cristalina do MoO_3.

O MoO_3, em sua forma pura, apresenta uma estrutura lamelar incolor, na qual as camadas de óxido de molibdênio são mantidas unidas por forças de van der Waals relativamente fracas. Essa característica estrutural facilita a inserção de espécies iônicas entre as camadas. Durante o processo de intercalação, os íons Li^+ — provenientes de eletrólitos como o perclorato de lítio — migram para os espaços interlamelares do MoO_3, promovendo a formação da fase $LiMoO_3$.

Essa nova fase apresenta coloração distinta, resultado de alterações na estrutura eletrônica do material, especialmente na ocupação dos orbitais d do molibdênio, o que modifica suas propriedades ópticas e eletrônicas. A reversibilidade e a eficiência desse processo são determinantes para o desempenho de dispositivos como baterias de íons de lítio e sistemas eletrocrômicos. (Han et al., 2021)

6. Conclusão

A síntese de MoO_3 via sol-gel com troca iônica mostrou-se eficaz na obtenção de diferentes fases polimórficas, partindo do molibdato de sódio e passando pelo ácido molíbdico, que atua como direcionador estrutural. As variações de pH e concentração influenciaram diretamente a estrutura cristalina, permitindo a formação seletiva das fases ortorrômbica (α-MoO_3) e hexagonal (h-MoO_3), conforme identificado por DRX.

O controle das condições experimentais, especialmente da disponibilidade de oxigênio, foi essencial para evitar defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio, que impactam as propriedades eletrônicas e ópticas do material. Essas vacâncias, associadas à presença de Mo^{5+}, explicam a coloração azul observada em alguns filmes antes mesmo da ciclagem eletroquímica.

As análises ópticas e eletroquímicas revelaram que apenas algumas amostras, como pH2_040 e pH4_030, apresentaram reversibilidade óptica, caracterizando comportamento eletrocrômico. A maioria, no entanto, exibiu

transição irreversível de cor ou apenas sinais eletroquímicos sem mudança cromática, sendo mais adequadas como materiais cromogênicos.

No geral, a síntese sol-gel por troca iônica, empregando diferentes faixas de pH e concentrações de molibdato de sódio, apresentou-se como uma via promissora para a obtenção controlada de fases ortorrômbicas e hexagonais do óxido de molibdênio, contudo, é mandatório reconhecer que o processo de síntese exerce influência substancial na microestrutura e, consequentemente, nas propriedades eletroquímicas e ópticas do material resultante, formando em sua maioria óxido de molibdênio que não pode ser classificado como material eletrocrômico e sim como material cromogênico, mas que podem ser aplicados, por exemplo, como sensores eletroquímicos.

7. Referências Bibliográficas

Adewinbi, S. A., Taleatu, B. A., Busari, R. A., Maphiri, V. M., Oyedotun, K. O., & Manyala, N. (2021a). Synthesis and electrochemical characterization of pseudocapacitive α-MoO3 thin film as transparent electrode material in optoelectronic and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics*, *264*(March), 124468. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124468

Adewinbi, S. A., Taleatu, B. A., Busari, R. A., Maphiri, V. M., Oyedotun, K. O., & Manyala, N. (2021b). Synthesis and electrochemical characterization of pseudocapacitive α-MoO3 thin film as transparent electrode material in optoelectronic and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics*, *264*(February), 124468. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124468

Afify, H. H., Hassana, S. A., Abouelsayed, A., Demiana, S. E., Zayed, H. A., Division, P., & Division, P. (2012). *Ultraviolet and Visible State of the Molybdenum Oxide MoO3 thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis Technique*. *35*, 55–63.

Akkurt, N., Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Özgür, M., Demirkol, U., Olkun, A., & Korkmaz, Ş. (2020). Investigation of TiO2 thin films as a cathodic material for electrochromic display devices. *Journal of Materials Science:*

Materials in Electronics, *31*(12), 9568–9578. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03499-0

Al-Alotaibi, A. L., Altamimi, N., Howsawi, E., Elsayed, K. A., Massoudi, I., & Ramadan, A. E. (2021). Synthesis and Characterization of MoO3 for Photocatalytic Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, *31*(5), 2017–2029. https://doi.org/10.1007/s10904-021-01939-w

Alfonso, F. S., Zhou, Y., Liu, E., McGuire, A. F., Yang, Y., Kantarci, H., Li, D., Copenhaver, E., Bradley Zuchero, J., Müller, H., & Cui, B. (2020). Label-free optical detection of bioelectric potentials using electrochromic thin films. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *117*(29), 17260–17268. https://doi.org/10.1073/pnas.2002352117

Allogho, G. G., & Ashrit, P. V. (2012). Wettability and photochromic behaviour of Molybdenum oxide thin films. *Thin Solid Films*, *520*(6), 2326–2330. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.09.068

Ashrit, P. (2017). Transition Metal Oxide Thin Film-Based Chromogenics and Devices. In *Elsevier*.

Badilescu, S., & Ashrit, P. V. (2003). Study of sol-gel prepared nanostructured WO3 thin films and composites for electrochromic applications. *Solid State Ionics*, *158*(1–2), 187–197. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00764-6

BERNARDES, A. A. (2014). *Encapsulamento de metalocenos em óxidos binários tipo SiO_2–MoO_3 por sol-gel não-hidrolítico* [UFRGS]. https://lume.ufrgs.br/handle/10183/117613

Cd, Zanrosso; P, Roussos; Ma, L. (2018). *PREPARAÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS PARA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA*.

Chithambararaj, A., Rajeswari Yogamalar, N., & Bose, A. C. (2016). Hydrothermally Synthesized h-MoO3 and α-MoO3 Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport. *Crystal Growth and Design*, *16*(4), 1984–1995. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01571

De Melo, O., Torres-Costa, V., Climent-Font, A., Galán, P., Ruediger, A., Sánchez, M., Calvo-Mola, C., Santana, G., & Torres-Costa, V. (2019). Optical and electrical properties of MoO2 and MoO3 thin films prepared from the chemically driven isothermal close space vapor transport technique.

Journal of Physics Condensed Matter, *31*(29). https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab18e2

Ding, H., Ray, K. G., Ozolins, V., & Asta, M. (2012). Structural and vibrational properties of α-MoO 3 from van der Waals corrected density functional theory calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *85*(1). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.012104

Dixit, D., & Madhuri, K. V. (2021). Electrochromism in MoO3 nanostructured thin films. *Superlattices and Microstructures*, *156*(April). https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.106936

Dřínek, V., Yatskiv, R., Klementová, M., Fajgar, R., Jandová, V., Koštejn, M., Mikysek, P., Grym, J., & Kupčík, J. (2020). Spectroscopic properties of nanostructured molybdenum oxysulfide deposits fabricated by MoO3 evaporation in H2S. *Materials Letters*, *275*, 1–4. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128075

Duhme-Klair, A. K., De Alwis, D. C. L., & Schultz, F. A. (2003). Electrochemistry of molybdenum(VI)-catecholamide siderophore complexes in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta*, *351*(1), 150–158. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00210-X

Fattakhova, Z. A., Vovkotrub, E. G., & Zakharova, G. S. (2021). Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of α-MoO3. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, *66*(1), 35–41. https://doi.org/10.1134/S0036023621010022

Ferraudi, G. J. (1975). *Coordination Number of Molybdenum(VI) in Monomeric Molybdic Acid*. *14*(12), 3136–3137.

Fransaer, J., Vereecken, P. M., & Oskam, G. (2015). *Semiconductors, Metal Oxides, and Composites: Metallization and Electrodeposition of Thin Films and Nanostructures* (Vol. 25, Issue 27). https://www.google.co.in/books/edition/Semiconductors_Metal_Oxides_and_Composit/iYnT3zBNVAoC?hl=en&gbpv=1&dq=G.+Oskam,+P.M.+Vereecken,+X.+Shao,+J.+Fransaer+(Eds.),+Semiconductors,+Metal+Oxides+and+Composites:+Metallization+and+Electrodeposition+of+Thin+Fi

GERBREDERS, V.; KRASOVSKA, M. (2020). Sol-gel synthesis and characterization of MoO_3 nanostructures. - *Materials Science and Engineering*, *v.45*, 112–118.

Gillaspie, Dane T.; Tenent, Robert C.; Dillon, A. C. (2010). Metal-oxide films for

electrochromic applications: present technology and future directions. *Journal of Materials Chemistry*. https://doi.org/10.1039/C0JM00604A

Gu, C., Jia, A. B., Zhang, Y. M., & Zhang, S. X. A. (2022). Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chemical Reviews*, *122*(18), 14679–14721. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055

Gupta, P., Saleem, M., Kaurav, N., & Dixit, R. C. (2021). Synthesis, structure and electrical properties of Ti4+and Zr4+doped MoO3transition metal oxide. *Materials Today: Proceedings*, *74*, 302–306. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.244

Han, Q., Wang, R., Zhu, H., Wan, M., & Mai, Y. (2021). The preparation and investigation of all thin film electrochromic devices based on reactively sputtered MoO3 thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *126*(January), 105686. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105686

Hein, A., Kortz, C., & Oesterschulze, E. (2019). Tunable graduated filters based on electrochromic materials for spatial image control. *Scientific Reports*, *9*(1), 1–9. https://doi.org/10.1038/s41598-019-52080-1

Hermerschmidt, F., Savva, A., Georgiou, E., Tuladhar, S. M., Durrant, J. R., McCulloch, I., Bradley, D. D. C., Brabec, C. J., Nelson, J., & Choulis, S. A. (2017). Influence of the Hole Transporting Layer on the Thermal Stability of Inverted Organic Photovoltaics Using Accelerated-Heat Lifetime Protocols. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *9*(16), 14136–14144. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01183

Hu, H., Deng, C., Xu, J., Zhang, K., & Sun, M. (2015). Metastable h-MoO3 and stable α-MoO3 microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity. *Journal of Experimental Nanoscience*, *10*(17), 1336–1346. https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1012654

Ijeh, R. O., Nwanya, A. C., Nkele, A. C., Madiba, I. G., Bashir, A. K. H., Ekwealor, A. B. C., Osuji, R. U., Maaza, M., & Ezema, F. (2020). Optical, electrical and magnetic properties of copper doped electrodeposited MoO3 thin films. *Ceramics International*, *46*(8), 10820–10828. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.093

Inzani, K., Grande, T., Vullum-Bruer, F., & Selbach, S. M. (2016). A van der Waals

Density Functional Study of MoO3 and Its Oxygen Vacancies. *Journal of Physical Chemistry C*, *120*(16), 8959–8968. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00585

J. S. E. M. Svensson; C. G. Granqvist. (2023). Modulated transmittance and reflectance in crystalline electrochromic WO3 films: Theoretical limits. *Applied Physics Letters*, *45*. https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.95415

Jain, V. M., Shah, D. V, Patel, K. K., & Doshi, Y. (2021). Surfactant free synthesis and characterization of α-MoO 3 nanoplates: A feasibility study to remove methylene blue from aqueous medium . *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *1126*(1), 012052. https://doi.org/10.1088/1757-899x/1126/1/012052

Jittiarporn, P., Badilescu, S., Al Sawafta, M. N., Sikong, L., & Truong, V. Van. (2017). Electrochromic properties of sol–gel prepared hybrid transition metal oxides – A short review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, *2*(3), 286–300. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.08.005

Jyothi, N. S., & Ravichandran, K. (2020). Optimum pH for effective dye degradation: Mo, Mn, Co and Cu doped ZnO photocatalysts in thin film form. *Ceramics International*, *46*(14), 23289–23292. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.076

Kalyan, K., Janga, S., Abzal, S. M., Maiti, P., & Gupta, D. K. (2025). Growth of molybdenum oxide (α - MoO 3) layers through proximity evaporation : studying electronic properties and photo - responsivity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *36*(12), 1–13. https://doi.org/10.1007/s10854-025-14784-1

Kang, Joo-Hee; Paek, Seung-Min; Hwang, Seong-Ju; Choy, J.-H. (2008). Optical iris application of electrochromic thin films. *Electrochemistry Communications*, *10*(11), 1785–1787. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.09.013

Kraft, A. (2019). Electrochromism: a fascinating branch of electrochemistry. *ChemTexts*, *5*(1), 1–18. https://doi.org/10.1007/s40828-018-0076-x

Krüger, L. U., Schneider, E. V., Lemos, R. M. J., Rodrigues, M. P., Cholant, C. M., Flores, W. H., Gündel, A., Pawlicka, A., & Avellaneda, C. O. (2024). Electrochemical study of MoO3 and MoO3:Li+ thin films: the influence of lithium ions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *35*(28),

1–14. https://doi.org/10.1007/s10854-024-13558-5

Krukiewicz, K., Zawisza, P., Herman, A. P., Turczyn, R., Boncel, S., & Zak, J. K. (2016). An electrically controlled drug delivery system based on conducting poly(3,4-ethylenedioxypyrrole) matrix. *Bioelectrochemistry*, *108*, 13–20. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2015.11.002

Lee, C. T., Han, S., Zhao, Y. X., Hung, Y. C., Hsu, T. H., Hsieh, H. Y., & Weng, K. W. (2019). Synthesis and electrochromic properties of molybdenum oxide films. *Surface and Coatings Technology*, *363*(November 2018), 426–429. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.028

Livage, J., & Ganguli, D. (2001). Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *68*(3–4), 365–381. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00369-X

Lunk, H. J., & Hartl, H. (2017). Discovery, properties and applications of molybdenum and its compounds. *ChemTexts*, *3*(3), 1–23. https://doi.org/10.1007/s40828-017-0048-6

Malik, G., Mourya, S., Hirpara, J. G., & Chandra, R. (2019). Surface modification of sputter deposited γ-WO3 thin film for scaled electrochromic behaviour. *Surface and Coatings Technology*, *375*(April), 708–714. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.08.008

Manno, D., Di Giulio, M., Serra, A., Siciliano, T., & Micocci, G. (2002). Physical properties of sputtered molybdenum oxide thin films suitable for gas sensing applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *35*(3), 228–233. https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/3/310

Manuja, M., Sarath Krishnan, V., & Jose, G. (2018). Molybdenum Disulphide Nanoparticles Synthesis Using a Low Temperature Hydrothermal Method and Characterization. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *360*(1), 2–7. https://doi.org/10.1088/1757-899X/360/1/012015

Manuja, M., Thomas, T., Jose, J., & Jose, G. (2022). Structural changes and band gap tailoring on α-MoO3 by exfoliation techniques. *Materials Today: Proceedings*, *62*, 5283–5286. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.363

Maria Gonçalves, P. (2024). *SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DO WO3, OG E DO COMPÓSITO WO3/OG*.

Marks, Z. D., Glugla, D., Friedlein, J. T., Shaheen, S. E., McLeod, R. R., Kahook, M. Y., & Nair, D. P. (2016). Switchable diffractive optics using patterned

PEDOT:PSS based electrochromic thin-films. *Organic Electronics*, *37*, 271–279. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.07.004

Martín, V. C. S., Morales-Luna, M., García-Tinoco, P. E., Pérez-González, M., Arvizu, M. A., Crotte-Ledesma, H., Ponce-Mosso, M., & Tomás, S. A. (2018). Chromogenic MoO3 thin films: thermo-, photo-, and electrochromic response to working pressure variation in rf reactive magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *29*(18), 15486–15495. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9101-5

Moreno, G. M. (2014). SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS SILICATOS BINÁRIOS SiO2-MoO3 OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL. In *Dissertação*.

Nakajima, R.;Yamada, Y;Komastsu, T;Murashiro, K;Saji, T;Hoshino, K. (2012). Electrochromic properties of ITO nanoparticles/viologen composite film electrodes. *RCS Advances*, *2*, 4377–4381. https://doi.org/10.1039/C2RA01090A

Nandagudi, A., Nagarajarao, S. H., Santosh, M. S., Basavaraja, B. M., Malode, S. J., Mascarenhas, R. J., & Shetti, N. P. (2022). Hydrothermal synthesis of transition metal oxides, transition metal oxide/carbonaceous material nanocomposites for supercapacitor applications. *Materials Today Sustainability*, *19*, 100214. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100214

Nwanya, A. C., Awada, C., Obi, D., Raju, K., Ozoemena, K. I., Osuji, R. U., Ruediger, A., Maaza, M., Rosei, F., & Ezema, F. I. (2017). Nanoporous copper-cobalt mixed oxide nanorod bundles as high performance pseudocapacitive electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *787*, 24–35. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.01.031

Österholm, A. M., Nhon, L., Shen, D. E., Dejneka, A. M., Tomlinson, A. L., & Reynolds, J. R. (2022). Conquering residual light absorption in the transmissive states of organic electrochromic materials. *Materials Horizons*, *9*(1), 252–260. https://doi.org/10.1039/d1mh01136g

Patil, A. R., Desai, R. S., Kamble, G. U., Tawade, A. K., Sharma, K. K. K., Kim, J. H., & Dalavi, D. S. (2024). Synthesis, analysis, and characterizations of microspherical MoO3 thin films for energy storage. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *35*(8), 1–13. https://doi.org/10.1007/s10854-024-12361-6

Pupo, M. M. (2019). SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ANODOS DE ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS PARA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS. *Tese Doutorado*.

Ramana, C. V., Atuchin, V. V., Troitskaia, I. B., Gromilov, S. A., Kostrovsky, V. G., & Saupe, G. B. (2009). Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide (MoO3). *Solid State Communications*, *149*(1–2), 6–9. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.10.036

Rocha, F. S. P. (2012). *Efeito fotocrômico em ORMOSIL´s dopados com Molibdênio preparados por síntese de Sol-Gel*. 206.

Rojas, S., Roble, M., Morales-Ferreiro, J. O., & Diaz-Droguett, D. E. (2018). Comparative study on the hydrogen storage capacity of crystalline and amorphous nanomaterials of MoO3: effect of a catalytic Pd capping. *Ionics*, *24*(10), 3101–3111. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2508-4

Roy, D., & Ghosh, M. (2024). Cyclic voltammetry–based ethylene sensing in solid-state electrochemistry with an electroactive biopolymer/MoO3 composite membrane. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *28*(1), 283–295. https://doi.org/10.1007/s10008-023-05669-6

Sakiroff, L. M., Chennell, P., Yessaad, M., Pereira, B., Bouattour, Y., & Sautou, V. (2022). Evaluation of color changes during stability studies using spectrophotometric chromaticity measurements versus visual examination. *Scientific Reports*, *12*(1), 1–9. https://doi.org/10.1038/s41598-022-13025-3

Sanakousar, F. M., Vidyasagar, C. C., Shikandar, S., Jiménez-Pérez, V. M., Mounesh, Viswanath, C. C., & Prakash, K. (2023). Thermal decomposition synthesis of cylindrical rod-like MoO3and irregular sphere-like Ag2MoO4nanocrystals for accelerating photocatalytic degradation of industrial reactive dyes and biosensing application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(2). https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109371

Saravanan, R. S. S., Pukazhselvan, D., & Mahadevan, C. K. (2011). Investigation on the synthesis and quantum confinement effects of pure and Mn2+ added Zn(1−x)CdxS nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, *509*(10), 4065–4072. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.198

Sen, S. K., Jalil, M. A., Hossain, M., Manir, M. S., Hoque, K., Islam, M. A., & Hossain, M. N. (2021). Silver incorporated α-MoO3 nanoplates to nanorods: Exploring the effects of doping on structural, morphological and optical

properties. *Materials Today Communications*, *27*(May), 102404. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102404

Shally Bhatia, A. K. (2015). Structural and optical properties of molybdenum trioxide thin films. In *Miscellaneous*. https://doi.org/10.1063/1.4917961

Sharma, R., Jha, R., Sarkar, A., Sharma, A. K., Sharma, D., Bhushan, M., & Bhardwaj, R. (2020). Controlled growth of α-MoO3 nanostructures with enhanced optical and electrochemical properties without capping agents. *Ceramics International*, *46*(14), 23084–23097. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.085

Shi, G., Franzke, T., Sánchez, M. D., Xia, W., Weis, F., Seipenbusch, M., Kasper, G., & Muhler, M. (2012). Thin-film β-MoO 3 Supported on α-Fe 2O 3 as a Shell-Core Catalyst for the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde. *ChemCatChem*, *4*(6), 760–765. https://doi.org/10.1002/cctc.201200127

Timothy, J. S. (2004). *Crystals That Flow Classic Papers from the History of Liquid Crystals* (1ª). https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9780203022658

V. Gerbreders Marina Krasovska, Ē. S. A. G. I. M. E. T. A. O. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change. In *Miscellaneous* (Vol. 22, Issue 8, p. 1346). https://doi.org/10.1039/C9CE01556F

Walia, S., Balendhran, S., Nili, H., Zhuiykov, S., Rosengarten, G., Wang, Q. H., Bhaskaran, M., Sriram, S., Strano, M. S., & Kalantar-zadeh, K. (2013). Transition metal oxides - Thermoelectric properties. *Progress in Materials Science*, *58*(8), 1443–1489. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.06.003

Xu, Xiuhui; Webster, R. D. (2014). Primary coloured electrochromism of aromatic oxygen and sulfur diesters. *RSC Advances*, *4*. https://doi.org/10.1039/C4RA02523G

Yao, D. Di, Ou, J. Z., Latham, K., Zhuiykov, S., O'Mullane, A. P., & Kalantar-Zadeh, K. (2012). Electrodeposited α- And β-phase MoO 3 films and investigation of their gasochromic properties. *Crystal Growth and Design*, *12*(4), 1865–1870. https://doi.org/10.1021/cg201500b

Yaseen, M., Khattak, M. A. K., Khan, A., Bibi, S., Bououdina, M., Usman, M., Khan, N. A., Pirzado, A. A. A., Abumousa, R. A., & Humayun, M. (2023). State-of-the-art electrochromic thin films devices, fabrication techniques and

applications: a review. *Nanocomposites*, *10*(1), 1–40. https://doi.org/10.1080/20550324.2023.2291619

Yoon-Chae. (2005). Polymer-Laminated Electrochromic Devices Composed of WO3 and Ni„OH…2 on Glass and PET Substrates. *Journal of Electrochemical Society*, *2*(152), H201–H204.

Zhang, C. C., Zheng, L., Zhang, Z. M., Dai, R. C., Wang, Z. P., Zhang, J. W., & Ding, Z. J. (2011). Raman studies of hexagonal MoO 3 at high pressure. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, *248*(5), 1119–1122. https://doi.org/10.1002/pssb.201000633

Zheng, Huagui; Song, Jimei; Ni, Xiaomin; Gao, L. (2007). Zheng H. Synthesis of metastable h-MoO3 by simple chemical precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, *102*(2–3), 245–248. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.12.011

Zhou, Jianbin; Lin, Ning; Wang, Liangbiao; Zhang, Kailong; Zhu, Yongchun; Qian, Y. (2015). Synthesis of hexagonal MoO3 nanorods and a study of their electrochemical performance as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*(14). https://doi.org/10.1039/C5TA00516G