

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Giovana dos Santos Teixeira

Síntese e caracterização de fases polimórficas do trióxido de molibdênio (MoO_3) e suas propriedades eletrocromáticas e de sensor de gás

Araraquara
2022

Giovana dos Santos Teixeira

Síntese e caracterização de fases polimórficas do trióxido de molibdênio (MoO_3) e suas propriedades eletrocromáticas e de sensor de gás

Trabalho de conclusão de curso apresentado a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): Marcelo Ornaghi Orlandi.
Coorientador(a): Anderson André Felix.

Araraquara
2022

T266s Teixeira, Giovana dos Santos

 Síntese e caracterização de fases polimórficas do trióxido de molibdênio (MoO₃) e suas propriedades eletrocromáticas e de sensor de gás / Giovana dos Santos Teixeira. -- Araraquara, 2023

 63 f. : il.

 Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

 Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

 Coorientador: Anderson André Felix

 1. Molibdênio. 2. Polimorfismo (Cristalografia). 3. Microondas. 4. Sensores. 5. Cores - Análise. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Giovana dos Santos Teixeira

Síntese e caracterização de fases polimórficas do trióxido de molibdênio (MoO_3) e suas propriedades eletrocromicas e de sensor de gás

Trabalho de conclusão de curso apresentado a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 13 de janeiro de 2023.

Banca examinadora

Marcelo Ornaghi
Orlandi:2525455584
0

Assinado de forma digital por
Marcelo Ornaghi
Orlandi:25254555840
Dados: 2023.01.26 09:54:04 -03'00'

Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Documento assinado digitalmente
 ERICA REGINA FILLETTI NASCIMENTO
Data: 24/01/2023 17:51:53-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Érica Regina Filletti Nascimento

 Assinado de forma digital por Jorge
Manuel Vieira Capela:04902689863
Dados: 2023.01.24 22:17:19 -03'00'

Prof. Dr. Jorge Manuel Vieira Capela

Aos meus avós maternos Gertrudes e José Pedro,
meu primeiro e mais profundo amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades e persistir.

A minha família, que foi meu suporte e meu incentivo em toda a jornada acadêmica.

Aos meus irmãos Fellipy e Gabrielly, que são o maior motivo dessa conquista.

Ao meu companheiro de vida Gustavo, que me transborda de amor, me encoraja todos os dias e é meu porto seguro nos momentos difíceis.

Ao meu amigo-irmão Lucas, que esteve comigo em todos os “perrengues” da vida universitária e me apresentou o verdadeiro significado da palavra amizade.

Ao meu coorientador Anderson André Felix, pelo imensurável aprendizado prático e técnico, paciência nas correções, disponibilidade, compreensão, direcionamento pessoal e profissional e confiança.

Ao técnico Diego Luiz Tita, pelas tardes descontraídas acompanhadas de incontáveis imagens de MEV e todo o conhecimento cristalográfico compartilhado.

Ao grupo de pesquisa Laboratório Interdisciplinar de Nanoestruturas e Semicondutores (LINSE), que foi peça fundamental para confecção desse trabalho.

Ao meu orientador Marcelo Ornaghi Orlandi, pela orientação, constante suporte, apoio e confiança.

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” de Araraquara, em especial ao Instituto de Química, e todo o seu corpo docente, equipe administrativa e demais funcionários, que ajudaram a tornar possível o meu sonho de ser Engenheira Química.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pela bolsa concedida no programa de Iniciação Científica e Tecnológica (PIBIC), o que possibilitou a dedicação e contato a vida acadêmica.

RESUMO

Este trabalho apresentará um estudo do crescimento de micro- e nanoestruturas semicondutoras do trióxido de molibdênio (MoO_3) com diferentes morfologias e dimensões sintetizadas via método hidrotérmico assistido por micro-onda, bem como a análise de sua aplicação como sensor de gás e material eletrocromico. Um estudo sistemático dos parâmetros de síntese foi realizado para compreensão e controle do crescimento de diferentes fases polimórficas do MoO_3 . A análise estrutural por Difração de Raio-X (DRX) revelou a formação de duas fases nas amostras sintetizadas: α - MoO_3 e h- MoO_3 . Os resultados de DRX junto ao seu refinamento estrutural indicam que a temperatura e o tempo de síntese influenciam na proporção de existência de cada fase. Estudos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelam ainda a possibilidade da recristalização da fase h- MoO_3 na fase α - MoO_3 à medida que a temperatura e o tempo de síntese aumentam. Também foi observado que a temperatura apresenta grande influência na obtenção da fase α - MoO_3 , enquanto a concentração da solução-base é determinante na síntese da fase h- MoO_3 . Além disso, um estudo foi realizado visando determinar as condições otimizadas para o crescimento de filmes nanoestruturados da fase α - MoO_3 diretamente sobre substratos (*on chip growth*) dos dispositivos. A análise MEV revelou a formação de filmes nanoestruturados com morfologias distintas, mas todos baseados em nanofibras α - MoO_3 , dependendo da camada semente e do tempo de tratamento hidrotermal. O desempenho eletrocromico da fase α - MoO_3 foi analisado através de medidas eletroquímicas, as quais revelaram a significativa influência de parâmetros como potencial aplicado, taxa de varredura, nº de ciclos e íon envolvido no desempenho eletrocromico das nanofibras α - MoO_3 . A resposta como sensor de gás para diferentes analitos foi estudada para as fases α - MoO_3 e h- MoO_3 revelando que ambas as fases apresentam um bom sinal do sensor, alta seletividade e reprodutibilidade para diferentes gases.

Palavras-chave: Molibdênio; polimorfismo; hidrotermal; sensor; eletrocromismo.

ABSTRACT

This work presents a growth study of the micro- and nanostructures of semiconductor molybdenum trioxide (MoO_3) with different morphologies and dimensions synthesized via microwave-assisted hydrothermal method, as well as the analysis of their application as gas sensor and electrochromic material. A systematic study of synthesis parameters was carried out to understand and control the growth of different polymorphic phases of MoO_3 . Structural X-Ray Diffraction (XRD) analysis revealed the formation of two phases in the synthesized samples: α - MoO_3 and h- MoO_3 . The XRD results combined with structural refinement indicate that temperature and time of synthesis influence the proportion of obtained phase. Scanning Electron Microscopy (SEM) studies also reveal the recrystallization of the h- MoO_3 phase in the α - MoO_3 phase as a function of the temperature and time synthesis. It was also observed that temperature has great influence on the formation of α - MoO_3 phase, while the concentration of the precursor solution is determinant factor to synthesize the h- MoO_3 phase. Furthermore, a study was carried out to determine the optimized conditions for the growing of nanostructured α - MoO_3 films directly on the substrates (on chip growth) of the devices. SEM analysis revealed the formation of nanostructured films with distinct morphologies, but all based on α - MoO_3 nanofibers, depending on the seed layer and hydrothermal treatment time. The electrochromic performance of the α - MoO_3 phase was analyzed through electrochemical measurements, which revealed the significant influence of parameters such as applied potential, scan rate, number of cycles and ion involved on the electrochromic performance of α - MoO_3 nanofibers. Finally, the gas sensing response for different analytes was studied for the α - MoO_3 and h- MoO_3 phases revealing that both phases exhibit good sensor signal, high selectivity and reproducibility for different gases.

Keywords: Molybdenum; polymorphism; hydrothermal; sensor; electrochromism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina do octaedro MoO_6	16
Figura 2 - Estrutura cristalina da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ elucidando a (a)ligação em ziguezague ao longo do plano e a (b)classificação dos átomos de oxigênio.	17
Figura 3 - Estrutura cristalina da fase $\beta\text{-MoO}_3$	17
Figura 4 - Estrutura cristalina da fase $\varepsilon\text{-MoO}_3$	18
Figura 5 - Estrutura cristalina da fase $h\text{-MoO}_3$ elucidando a (a) ligação ao longo do eixo c e (b)formação de túneis ao longo deste eixo	18
Figura 6- Configuração de um dispositivo eletrocromico genérico	22
Figura 7 - Configuração de um dispositivo sensor químico resistivo.	25
Figura 8 - Difratoogramas de raio-X das amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas em função da temperatura de síntese.....	37
Figura 9 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra obtida a temperatura de 175°C	38
Figura 10 - MEV de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas em função da temperatura de síntese: a) 125°C , b) 150°C e c) 175°C	39
Figura 11 - Difratoogramas de raio-X de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação de tempo de síntese	40
Figura 12 - MEV de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas em função do tempo de síntese: a)1 min, b)10 min c)30 min e d)60 min.	42
Figura 13 - Difratoogramas de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação de concentração de solução-base	43
Figura 14 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra obtida a partir da solução-base de concentração de $0,05\text{ mol.L}^{-1}$	44
Figura 15 - MEV de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação da concentração da solução base: a) $0,05\text{ mol.L}^{-1}$, b) $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ e c) $1,0\text{ mol.L}^{-1}$	45
Figura 16 - MEV de amostras de fase $\alpha\text{-MoO}_3$ obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação da taxa de aquecimento: a) $5^\circ.\text{min}^{-1}$, b) $10^\circ.\text{min}^{-1}$, c) $25^\circ.\text{min}^{-1}$ e d) $50^\circ.\text{min}^{-1}$	46
Figura 17 - MEV de amostras de fase $h\text{-MoO}_3$ obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação da taxa de aquecimento: a) $5^\circ.\text{min}^{-1}$, b) $10^\circ.\text{min}^{-1}$, c) $25^\circ.\text{min}^{-1}$ e d) $50^\circ.\text{min}^{-1}$	47

Figura 18 - Distribuição do comprimento da morfologia referente à fase (a) α -MoO ₃ e (b) h-MoO ₃	47
Figura 19 - Espectros (a) padrão da literatura e (b) da amostra correspondente a fase α -MoO ₃	48
Figura 20 - Espectros (a) padrão da literatura e (b) da amostra correspondente a fase h-MoO ₃	48
Figura 21 Imagens de MEV da amostra obtida com solução precursora da camada semente preparada com 1,00g de H ₂ MoO ₄ em 5 mL de H ₂ O ₂ e tratamento MAH à 175°C por 10 min, sendo a) região com nanofibras α -MoO ₃ orientadas verticalmente e b) região com ouriços α -MoO ₃ depositados sobre o filme	50
Figura 22 - Imagens de MEV da amostra obtida com a) solução precursora da camada semente preparada com 0,50g de H ₂ MoO ₄ em 5 mL de H ₂ O ₂ e tratamento MAH à 175°C por 10 min e b) solução precursora da camada semente preparada com 0,25g de H ₂ MoO ₄ em 5 mL de H ₂ O ₂ e tratamento MAH à 175°C por 10 min.....	51
Figura 23 Imagens de MEV da a) camada semente e da b) amostra obtida com solução precursora preparada com 0,25g de H ₂ MoO ₄ em 5 mL de H ₂ O ₂ e tratamento MAH à 175°C por 1 min e inset com Difratoograma de raio-X e refinamento estrutural pelo método de Rietveld do filme otimizado	52
Figura 24 - Medidas eletroquímicas em função do potencial aplicado.....	53
Figura 25 - Medidas eletroquímicas em função do potencial aplicado.....	54
Figura 26 - Medidas eletroquímicas em função do nº de ciclos consecutivos, sendo a)1 ciclo, b)10 ciclos e c)100 ciclos.....	54
Figura 27 - Medidas eletroquímicas em função da solução eletrolítica	55
Figura 28 - Sinal do sensor em função da temperatura para diferentes concentrações utilizando o método a) M1 e b) M2	56
Figura 29 - a) Sinal do sensor em função de diferentes concentrações utilizando o método M1 e M2 e b) Reprodutibilidade do método M2	57
Figura 30 - Sinal completo do sensor em função da concentração de NO ₂ com T _{operação} de 250°C e método M2.....	57
Figura 31 - a) Resposta de detecção transiente de acetona e b) resistência em estado estacionário e sinal do sensor h-MoO ₃ (sensor 1) em função da concentração a 200°C.	58
Figura 32 - a) Seletividade do sensor h-MoO ₃ (sensor 1) à acetona em relação a NO ₂ , CO e H ₂ a 6, 20 e 35 ppm, respectivamente, em uma temperatura de operação de	

200°C e inset com Gráfico polar do sinal do sensor de acetona contra gases interferentes.....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de síntese estudados para obtenção de pós da fase MoO ₃ via método hidrotérmico assistido por micro-ondas.	31
Tabela 2 - Parâmetros de qualidade e quantidades relativas de fase (QRF) do refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as amostras sintetizadas em função da temperatura de síntese	38
Tabela 3 - Parâmetros de qualidade e quantidades relativas de fase (QRF) do refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as amostras sintetizadas em função do tempo de síntese	41
Tabela 4 - Parâmetros de qualidade, quantidades relativas de fase (QRF) do refinamento estrutural pelo método de Rietveld e razões H ⁺ /Mo ⁺⁶ para as amostras sintetizadas em função da temperatura de síntese	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVD	Deposição física por vapor
CVD	Deposição química por vapor
SFL	Síntese em fase líquida
MH	Método hidrotérmico
MAH	Método hidrotérmico assistido por micro-ondas
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (camada condutora)
DRX	Difração de Raio-X
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PC	Carbonato de propileno
QFR	Quantidades relativas de fase
M1	Método de crescimento <i>on-chip</i>
M2	Método de crescimento isolado seguido de deposição

LISTA DE SÍMBOLOS

Mo	Molibdênio
MoO ₂	Dióxido de molibdênio
MoO ₃	Trióxido de molibdênio
eV	Unidade de medida de energia - elétron-volt
α-MoO ₃	Fase alpha do trióxido de molibdênio
β-MoO ₃	Fase beta do trióxido de molibdênio
ε-MoO ₃	Fase épsilon do trióxido de molibdênio
h-MoO ₃	Fase hexagonal do trióxido de molibdênio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ⁺	Próton
Li ⁺	Íon lítio
H ₂	Hidrogênio
CO	Monóxido de carbono
CH ₄	Metano
NO _x	Óxidos de nitrogênio
Ti	Titânio
NH ₃	Amônia
H ₂ MoO ₄	Ácido molibdico
HNO ₃	Ácido nítrico
LiClO ₄	Perclorato de lítio
Mo ⁺⁶	Íon molibdênio
a, b, c	Parâmetros de rede da célula unitária
α, β; γ	Ângulos da célula unitária
μm	Micrômetro
mV	Milivolts
±	Mais ou menos
Na ⁺	Íon sódio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Trióxido de molibdênio.....	15
1.1.1 Síntese.....	18
1.1.2 Aplicações.....	21
1.1.2.1 ELETROCROMISMO.....	21
1.1.2.2 SENSORIAMENTO DE GÁS.....	24
1.1.2.3 Aplicações das fases polimórficas do MoO ₃	27
2 OBJETIVOS.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Síntese.....	30
3.1.1 Síntese dos pós.....	30
3.1.2 Síntese dos filmes.....	31
3.1.2.1 Fase α-MoO ₃	31
3.1.2.1.1 Dispositivo para teste eletrocromico.....	32
3.1.2.1.2 Dispositivo para teste como sensor de gás.....	33
3.1.2.2 Fase h-MoO ₃	33
3.2 Caracterizações.....	34
3.2.1 Caracterizações estruturais e morfológicas.....	34
3.2.2 Medidas eletrocromicas.....	35
3.2.3 Medidas sensoras.....	35
4 RESULTADOS.....	36
4.1 Estudo sistemático para formação monofásica de MoO ₃	36
4.2 Aplicação.....	49
4.2.1 Eletrocromismo.....	49
4.2.1.1 Obtenção dos dispositivos eletrocromicos da fase α-MoO ₃	49
4.2.1.2 Aplicação dos dispositivos eletrocromicos da fase α-MoO ₃	52
4.2.2 Sensor de gás.....	55
4.2.2.1 Estudo da performance da fase α-MoO ₃	55
4.2.2.2 Estudo da performance da fase h-MoO ₃	58
5 CONCLUSÃO.....	60
6 REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

O cenário mundial moderno tem necessidade de uma evolução tecnológica cada vez mais acentuada e contínua. Conseqüentemente, um importante ramo na ciência de materiais tem sido objeto de inúmeras pesquisas: os nanomateriais.¹ Os materiais que constituem esse grupo apresentam variadas morfologias com dimensões na ordem de 1 a 100 nanômetros. Estes materiais podem ser classificados como 0D (dimensão zero), caso suas três dimensões pertençam a escala nanométrica; 1D (unidimensional), caso duas dimensões pertençam a escala nanométrica ou 2D (bidimensional) caso uma dimensão pertença a escala nanométrica.² Óxidos de metais de transição são alguns dos nanomateriais que apresentam grande potencial de aplicação tecnológica, dado que existem em variadas formas cristalográficas e com diferentes estequiometrias.³ Dentre os óxidos pertencentes a esta classe cuja síntese, caracterização e controle de morfologias têm chamado a atenção da comunidade científica, destacam-se os óxidos de molibdênio.⁴

As várias aplicações dos óxidos de molibdênio em áreas como sensoriamento de gás, catálise e eletrocromismo devido suas propriedades únicas, os caracterizam como alguns dos óxidos mais adaptáveis e funcionais conhecidos atualmente.⁴ Estes óxidos são encontrados em diferentes estequiometrias e já foram sintetizados em variadas morfologias, tais como nanopartículas, nanorods, nanofitas e nanoplacas.⁵ Os óxidos de molibdênio se apresentam sob as formas estequiométricas MoO_2 e MoO_3 e não estequiométrica MoO_{3-x} ($2 < x < 3$), através da introdução de defeitos de oxigênio que, conseqüentemente, variam o estado de oxidação do íon Mo. O MoO_2 constitui um semimetal com band gap reduzido em comparação aos das demais estequiometrias de forma MoO_{3-x} ($2 < x < 3$), os quais apresentam um comportamento semicondutor. O MoO_3 caracteriza-se por ser um semicondutor do tipo-n com band gap superior a 2,7 eV e se difere dos demais óxidos de molibdênio pela capacidade única de polimorfismo.⁴

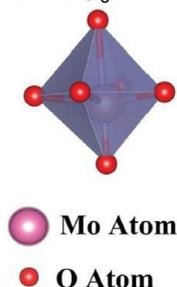
1.1 Trióxido de molibdênio

O trióxido de molibdênio, de forma molecular MoO_3 , é um importante óxido multifuncional que apresenta estruturas polimórficas com propriedades físico-químicas únicas. O polimorfismo ocorre quando os íons que constituem o composto

em questão apresentam a habilidade de alterar seu arranjo no poliedro de coordenação e originar estruturas cristalinas diferentes em um mesmo ambiente químico. Assim, o MoO_3 pode ser sintetizado em diferentes fases cristalinas dependendo do método de síntese empregado e dos parâmetros de síntese deste, o que o torna um material de alta versatilidade e potencial.^{4,6}

Este polimorfo pode ser encontrado em quatro diferentes organizações cristalinas estabelecidas a partir de diferentes disposições de cadeias de octaedros MoO_6 (Figura 1). As fases polimórficas conhecidas são a fase $\alpha\text{-MoO}_3$, que é a termodinamicamente mais estável, e as fases $\beta\text{-MoO}_3$, $\varepsilon\text{-MoO}_3$ e $h\text{-MoO}_3$, que são metaestáveis e, conseqüentemente, passíveis de transição para a fase $\alpha\text{-MoO}_3$ quando submetidas a tratamento térmico específico.^{4,6}

Figura 1 - Estrutura cristalina do octaedro MoO_6 .

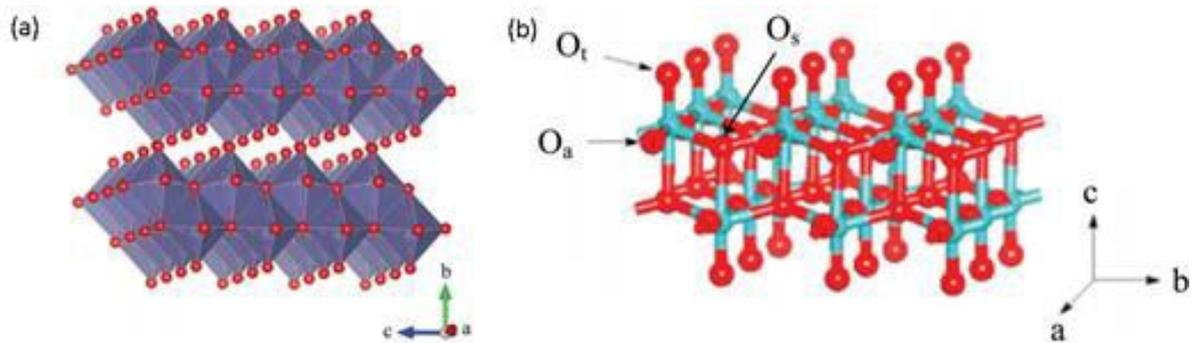


Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al, 2017.⁴

A fase $\alpha\text{-MoO}_3$, pertencente ao grupo espacial $P6_3/m$, apresenta sistema cristalino ortorrômbico composto por duplas camadas paralelas ao plano, constituídas de octaedros MoO_6 distorcidos e ligados em ziguezague ao longo do plano (Figura 2-a). As camadas se conectam através de forças de Van der Waals, enquanto seus octaedros internos o fazem por ligações covalentes e iônicas, resultando numa possível criação de morfologias bidimensionais e/ou lamelares.^{4,6}

Esta disposição faz com que haja ligações Mo-O com variados comprimentos (de 1,67 Å a 2,33 Å) e as propriedades da ligação sejam influenciadas, visto que aquelas com maior comprimento apresentam caráter iônico elevado, enquanto para as mais curtas, o caráter covalente é pronunciado. Do mesmo modo, há diferenciação dos átomos de oxigênio conforme sua coordenação (Figura 2-b), podendo ser classificados como O_t (terminais), caso estejam ligados a um átomo de Mo; O_a (assimétricos), ligados a dois átomos de Mo ou O_s (simetricamente ligados); ligados a três átomos de Mo.^{4,6}

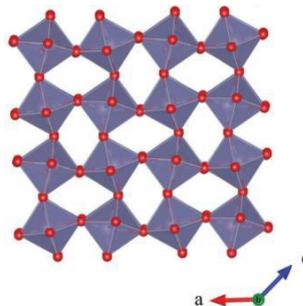
Figura 2 - Estrutura cristalina da fase α - MoO_3 elucidando a (a) ligação em ziguezague ao longo do plano e a (b) classificação dos átomos de oxigênio.



Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al, 2017.⁴

A fase β - MoO_3 se caracteriza por um sistema cristalino monoclinico semelhante à organização de perovskita (ABO_3) (Figura 3), se diferenciando pela ausência do átomo A ao centro da célula unitária. Nesta estrutura cristalina, pertencente ao grupo espacial $\text{P2}_1\text{c}$, os octaedros de MoO_6 se conectam pelos vértices nas três dimensões e originam um cubo distorcido, de forma que não há a formação de planos como verificado na fase α - MoO_3 . Ademais, ao submeter a fase monoclinica β - MoO_3 a tratamentos térmicos com temperatura superior a 350°C , sua transição para a fase α - MoO_3 é relatada.^{4,6}

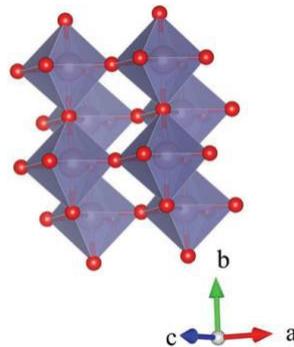
Figura 3 - Estrutura cristalina da fase β - MoO_3 .



Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al, 2017.⁴

A fase ε - MoO_3 , com grupo espacial $\text{P2}_1\text{m}$, apresenta estrutura cristalina monoclinica (Figura 4) e sua sequência de empilhamento das camadas de octaedros de MoO_6 a diferencia da fase α - MoO_3 , dado que ocorre uma mudança de *aba* (orto) para *aaa* (mono). Também é conhecida como fase de alta pressão MoO_3 -II, dado que foi inicialmente sintetizada por McCarron et al. ao submeter a fase α - MoO_3 a tratamentos térmicos com temperatura de 700°C e pressão de 60 Kbar.^{4,6}

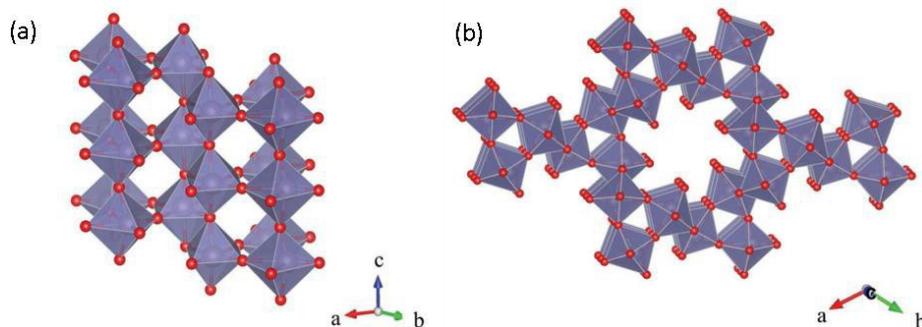
Figura 4 - Estrutura cristalina da fase ϵ -MoO₃.



Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al, 2017.⁴

A fase h-MoO₃ tem estrutura cristalina hexagonal que é composta por cadeias de octaedros de MoO₆ em ziguezague, similares àqueles verificados na fase α -MoO₃, ligados pelo vértice ao longo do eixo c (Figura 5-a). Este tipo de conexão característico da fase h-MoO₃ origina sua estrutura hexagonal com um amplo túnel unidimensional (Figura 5-b) ao longo do eixo de conexão.^{4,6}

Figura 5 - Estrutura cristalina da fase h-MoO₃ elucidando a (a) ligação ao longo do eixo c e (b) formação de túneis ao longo deste eixo.



Fonte: Adaptado de Castro, I. A. et al, 2017.⁴

1.1.1 Síntese

A obtenção das fases polimórficas do MoO₃ é relatada por diferentes métodos de síntese. Dentre as sínteses realizadas na fase de vapor, tem-se a deposição física por vapor (*physical vapor deposition* - PVD) e a deposição química por vapor (*chemical vapor deposition* - CVD) como métodos de formação de MoO₃. A PVD envolve a condensação de um material vaporizado, geralmente MoO₃, em um substrato-alvo, enquanto a CVD é baseada na decomposição térmica de um precursor volátil de um sal de Mo.⁴ A fase ortorrômbica do MoO₃ foi sintetizada a partir de técnicas de PVD tais como a de Sputtering, muito utilizada em escala industrial tendo em vista sua

elevada estabilidade e controle, e através da evaporação térmica, utilizada para síntese de MoO_3 altamente cristalino. Ademais, também é observada a formação de variadas fases e morfologias a partir da evaporação térmica no intervalo de temperatura base de 400-600°C. A partir da CVD, que requer menos energia quando comparada a PVD, foi relatada a síntese da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ e da fase monoclinica da estequiometria MoO_2 através da manipulação de parâmetros de deposição, como a temperatura base.⁴

As sínteses em fase líquida (SFL) de MoO_3 , por sua vez, têm sido objeto de diversas pesquisas, visto que este conjunto de métodos não requer equipamentos complexos ou elevados níveis energéticos e oferece alto controle sobre as morfologias obtidas. Contudo, a formação de óxidos de Mo hidratados neste tipo de síntese é recorrente, o que torna necessário o pós-cozimento ao fim da síntese.⁴ Além disso, a temperatura crítica de transição de fases do MoO_3 em SFL é reportada na literatura, sendo que a fase monoclinica é formada para temperaturas precipitantes inferiores a 350°C, enquanto a fase ortorrômbica ocorre em temperaturas iguais ou superiores a 350°C.⁷

O método sol-gel, uma das técnicas de SFL, é um processo iniciado com a reação entre precursores moleculares e formação de nanoaglomerados (“sol”), os quais acabam por formar redes (“gel”), em que o pós-cozimento é aplicado para controle da estequiometria e fase cristalina obtida.⁴ Além disso, é demonstrado na literatura que parâmetros de síntese, tais como solventes e agentes precursores utilizados e razões molares aplicadas, tem influência direta na obtenção de diferentes morfologias da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ e suas dimensões.⁸

Com objetivo de moldar as morfologias de óxidos de molibdênio em SFL, a técnica de modelagem e adição de tensoativos pode ser utilizada.⁴⁴ É relatado na literatura, por exemplo, um processo biomodelo no qual microfítas da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ foram sintetizadas com orientação preferencial a partir da utilização do bagaço de cana-de-açúcar como modelo.⁹

As fases polimórficas do MoO_3 também podem ser sintetizadas a partir da deposição eletroquímica, um processo de revestimento promissor versátil utilizado pela indústria eletrônica visto que origina filmes finos, homogêneos e cristalinos.⁴ Também foi demonstrada a eletrodeposição das fases $\alpha\text{-MoO}_3$ e $\beta\text{-MoO}_3$ a partir da manipulação de parâmetros da eletrodeposição.¹⁰ Ademais, nanofolhas bidimensionais da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ são sintetizadas com técnicas de esfoliação devido à

fácil clivagem de sua estrutural cristalina organizada em planos conectados por forças de Van der Waals.⁴

O método hidrotérmico (MH), por sua vez, é uma técnica de SFL bastante aplicada à formação direta de óxidos metálicos. Neste método, parâmetros de síntese, como escolha e concentração de solventes e agentes mineralizantes, e parâmetros térmicos, como tempo de reação e temperatura precipitante, desempenham papéis significativos no controle da composição química, fase cristalina, morfologia e uniformidade dos produtos formados.^{4,11} Este controle se deve à nucleação seguida do crescimento de nanopartículas característico do método que também descarta a necessidade de purificação pós-síntese.⁹ A influência dos solventes na obtenção das fases cristalinas do MoO₃ também é reportada, dado que com emprego de água ou etanol, a fase h-MoO₃ é formada, enquanto que ao utilizar o heptano, a síntese da fase α-MoO₃ é verificada.¹² Em sínteses hidrotermais de MoO₃, comumente molibdatos de amônio são utilizados como agentes mineralizantes e meios ácidos concentrados empregados com a adição ou ausência de sais, tensoativos ou oxidantes, como o H₂O₂.⁴

Contudo, o MH convencional demanda longos períodos de síntese, pois depende uma fonte de calor externa que resulta em uma transferência de energia para o meio reacional ineficiente, originando gradientes de temperatura e aquecimento não uniforme. A fim de sanar tais desvantagens, o MH convencional tem sido substituído pelo MH assistido por micro-ondas, o qual é caracterizado por demandar pequenos períodos de síntese e fornecer rendimentos elevados, visto que sua fonte de calor é interna e, dessa forma, seu aquecimento ocorre de forma mais uniforme.¹¹ Ademais, este método foi aplicado para síntese de nanofitas unidimensionais da fase ortorrômbica de MoO₃ a partir de ácido molibdico e peróxido de hidrogênio com adição de ácido nítrico. O estudo confirmou que o MH assistido por micro-ondas apresenta vantagens do ponto de vista energético e condições menos violentas quando comparado ao MH convencional para formação de MoO₃.¹³ Dessa forma, este método será empregado neste projeto visando a compreensão e controle de síntese de nanoestruturas de MoO₃ frente ao MH assistido por micro-ondas.

1.1.2 Aplicações

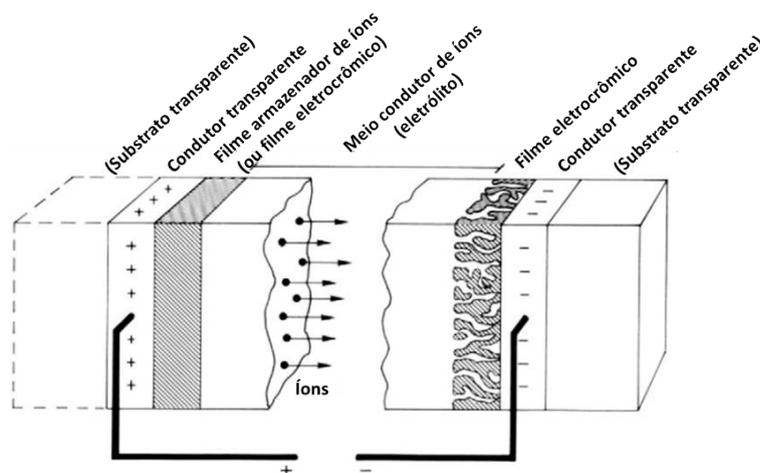
1.1.2.1 Eletrocromismo

Considerando a situação precária atual em relação ao aumento do uso de energia e efeitos associados ao clima mundial, verifica-se a grande importância do aumento da eficiência energética.¹⁴ Nesse sentido, o estudo e desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos se faz fundamental, dado que estes podem proporcionar economia de energia (janelas inteligentes - “*smart windows*”) e outros benefícios (espelhos automotivos antirreflexo, sensores, monitores ópticos).¹⁴

O eletrocromismo se trata de uma propriedade que possibilita que determinados materiais alterem suas propriedades ópticas (reflectância, transmitância e absorvância) através da alteração ou incorporação de determinada cor como resultado da inserção/retirada de íons em resposta a um estímulo elétrico (corrente ou diferença de potencial).¹⁵ O eletrocromismo se origina da capacidade em exibir mais de um estado redox com espectros de absorção distintos na região do UV/Visível e, conseqüentemente, cores diferentes. Tal fenômeno ocorre em função da excitação eletrônica interna de energia suficiente ou da transferência de carga óptica na qual diferentes estados redox estão disponíveis.^{14,15}

O dispositivo eletrocromico genérico é composto por cinco camadas sobrepostas em um único substrato transparente ou posicionadas entre dois substratos transparentes. No caso de dispositivos com dois substratos transparentes, há a presença de uma camada condutora transparente e o filme eletrocromico em ambos substratos, os quais se encontram separados por um eletrólito (Figura 6).¹⁵

Figura 6- Configuração de um dispositivo electrocrômico genérico.



Fonte: Adaptado de Granqvist, C. G., 2014.¹⁴

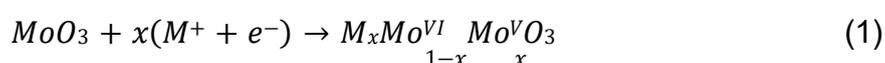
O transporte de íons ocorre mais facilmente para íons pequenos, ou seja, de baixo raio atômico, tais como prótons (H^+) ou íons lítio (Li^+), que são empregados na maioria dos dispositivos electrocrômicos práticos. Os íons são inseridos/removidos do dispositivo electrocrômico por meio da aplicação de um campo elétrico entre o eletrodo condutor contendo o filme electrocrômico e a solução eletrolítica, dado que a tensão necessária é de, normalmente, no máximo 1,0 V apenas.¹⁴

De forma geral, apenas materiais que apresentem mudanças de cor perceptíveis ao ser humano são considerados electrocrômicos – luz com reflectância ou absorvância na região do visível. Contudo, existem estudos que investigam materiais electrocrômicos multiespectrais, com modulação na região do infravermelho e microondas por exemplo.¹⁵

Os materiais electrocrômicos podem ser classificados de inúmeras maneiras, sendo que entre elas há a classificação de acordo com a solubilidade apresentada pelo material em cada estado redox.¹⁵ Considerando determinada solução eletrolítica, o material é classificado como tipo I caso seja solúvel na solução em ambos os estados redox, como tipo II caso seja solúvel em apenas um estado redox, e tipo III caso não seja solúvel em nenhum estado redox.¹⁶ Dentre os materiais classificados como tipo III, são encontrados alguns óxidos metálicos de transição.

Os óxidos metálicos também podem ser classificados de acordo com o estado redox que corresponde ao estado colorido, isto é, aqueles que apresentam o estado

de redução como estado colorido são nomeados catódicos, e aqueles com estado de oxidação colorido, são ditos anódicos.¹⁵ Entre os óxidos de metais de transição electrocrômicos, temos os óxidos de cromo, cobalto, molibdênio, tungstênio, níquel, etc, sendo que a forma colorida da maioria deles se encontra na faixa do azul ou cinza ao preto e é verificada no estado reduzido.¹⁴ Estudos reportam a preparação de filmes de MoO_3 por deposição química de vapor, técnicas de química úmida e eletrodeposição. Além disso, óxidos mistos de molibdênio combinado à titânio, vanádio, nióbio ou cério, têm sido objeto de estudo de pesquisas recentes.¹⁴ O MoO_3 está entre os óxidos metálicos com mudança electrocrômica mais intensa, a qual é descrita pelo mecanismo conforme Equação 1.¹⁵



Onde seu estado oxidado apresenta, normalmente, coloração branca, classificado como estado incolor e seu estado reduzido coloração azul escura, dito como estado colorido.¹⁵

O número de materiais que apresentam propriedades electrocrômicas é elevado, contudo apenas aqueles com desempenho electrocrômico favoráveis são potencialmente úteis. O desempenho electrocrômico é função de uma série de fatores, tais como relação de contraste, eficiência de coloração, eficiência de apagamento, ciclo de vida e tempo de resposta, sendo que tais parâmetros dependem da aplicação desejada.¹⁵

A relação de contraste refere-se a razão entre a transmitância do material electrocrômico em seu estado incolor e em seu estado colorido. A eficiência de coloração, por sua vez, está relacionada a proporção de mudança de absorvância do material em relação a carga injetada por unidade de área de eletrodo, enquanto que a eficiência de apagamento indica a fração do material em seu estado colorido capaz de retornar electroquimicamente ao estado incolor. Já o ciclo de vida corresponde a quantidade de ciclos (coloração – apagamento) que o material electrocrômico é capaz de desempenhar sem que haja degradação significativa. Alguns materiais apresentam memória óptica, fenômeno que consiste na persistência da coloração durante o estado incolor, o que é resultado de íons que foram inseridos na rede cristalina do material e não são retirados na transição para o estado oposto, fazendo com que a alteração óptica não seja mais percebida. Por fim, o tempo de resposta se trata do tempo

necessário para que o estado colorido ou o estado incolor sejam de fato verificados.^{14,15}

A aplicação de óxidos metálicos em dispositivos eletrocromicos é feita através de sua deposição em um substrato condutor como uma camada fina e uniforme – filme. Tais filmes finos podem ser amorfos ou policristalinos, de forma que a morfologia encontrada é função do modo de preparação do filme. Entre as técnicas de deposição, temos a deposição química de vapor, eletrodeposição, técnicas de sol-gel, entre outras.¹⁵ Um dos obstáculos encontrados na aplicação eletrocromica refere-se à necessidade de filmes eletrocromicos homogêneos e com nanoporosidade bem desenvolvida, de forma que a produção de tais películas finas pode ocorrer de modos não padronizados.¹⁵ Outro ponto a ser analisado reside na escolha do eletrólito empregado no dispositivo eletrocromico, dado que sua operação é similar à de células eletroquímicas recarregáveis, cujo estado de carga é manifestado como absorção óptica. Nesse sentido, o eletrólito deve apresentar, concomitantemente, boa mobilidade de íons e condutividade elétrica baixa, além de alta durabilidade sob irradiação solar.¹⁴

A durabilidade do ciclo de longo prazo também é de interesse em dispositivos eletrocromicos, o que, na maioria das vezes, requer estratégias adequadas para controle de tensão e corrente. Por fim, a capacidade de fabricação em larga escala também é um requisito a ser analisado no desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos para aplicações comerciais.¹⁴

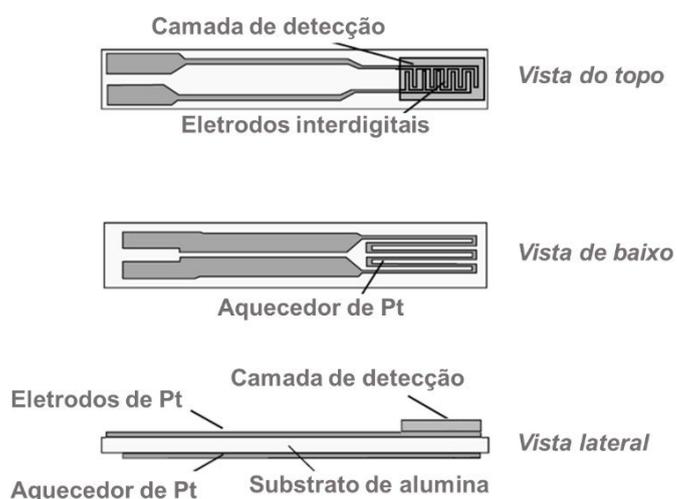
1.1.2.2 Sensoriamento de gás

O sensoriamento de gás é observado em variadas aplicações, podendo visar tanto a saúde humana, como no diagnóstico de doenças via análise respiratória por exemplo, como o controle e proteção ambiental, como na supervisão da emissão de gases tóxicos em grandes centros urbanos.¹⁷ Ademais, a necessidade de desenvolvimento contínuo de dispositivos que sejam mais eficazes e baratos impulsiona a miniaturização dos sensores de gás convencionais, além da pesquisa e aplicação de materiais que tenham potencial como nanosensores.¹⁸

Um sensor de gás é, basicamente, um dispositivo que traz informações a respeito da atmosfera na qual está inserido através de interações com as espécies químicas ali presentes. Estas interações alteram, de forma reversível, alguma

propriedade físico-química do material que constitui o sensor. Assim, a alteração é traduzida num sinal elétrico que será lido e processado posteriormente.¹⁹ Dentre os principais grupos de sensores de gás empregados, existem os sensores químico resistivos (*Chemoresistive Sensors*), nos quais a propriedade físico-química alterada é a resistência elétrica e a interação se dá pela adsorção/dessorção do gás na superfície do sensor.²⁰ Os sensores químico resistivos se destacam entre os demais sensores de gás por fornecerem alta precisão, baixo custo e pela fácil integração em dispositivos eletroeletrônicos. De forma geral, este sensor é constituído por um substrato isolante contendo uma camada de detecção em contato com eletrodos metálicos em uma das faces e um elemento que promove aquecimento, controlado por um sistema externo, na outra face (Figura 7).^{11,17}

Figura 7 - Configuração de um dispositivo sensor químico resistivo.



Fonte: Adaptado de Fierro, J. L. G, 2016.¹⁹

Propriedades como alta razão superfície-volume, elevada atividade de reação de superfície e forte capacidade de adsorção presentes nos óxidos de metais semicondutores, fazem com que estes sejam amplamente utilizados em sensores de gás, em sensores químico resistivos principalmente, na detecção de gases redutores e oxidantes.²¹

A detecção de gás observada nestes sensores é resultado dos efeitos da interação gás-sólido na condutividade elétrica da superfície do óxido semiconductor (camada de detecção).¹¹ O mecanismo pelo qual a detecção ocorre se inicia pela

adsorção física das moléculas de gás na superfície da camada de detecção por interações dipolo. Posteriormente, ocorre a adsorção química destas moléculas de gás, o que leva a alteração do nível de Fermi do óxido metálico e, conseqüente, alteração na densidade de portadores de carga na superfície do material, modificando a resistência do material.²⁰

Considerando semicondutores do tipo-n, a quimiossorção de moléculas de gás redutor, induz uma camada de acumulação próxima à superfície (maior densidade de elétrons) levando à diminuição da resistência elétrica. A quimiossorção de gases oxidantes, por sua vez, provoca a formação de uma camada de depleção em semicondutores do tipo-n, aumentando as barreiras potenciais e, por conseqüência, a resistência elétrica do material. Assim, óxidos de metais semicondutores do tipo-n em presença de gases redutores, tais como H₂, CO e CH₄, sofrem uma diminuição em sua resistência, enquanto que a presença de gases oxidantes, como NO_x, resultam no aumento. No caso de semicondutores do tipo-p, é verificado o efeito inverso ao do tipo-n com raciocínio análogo.²⁰

É possível afirmar, portanto, que a resposta geral de os sensores químico resistivos é determinada, entre outros parâmetros, pela natureza e concentração de gás analito, temperatura, dado que esta tem influência direta no processo de quimiossorção, e a natureza da camada de detecção.¹⁷ Além das características semicondutoras do material presente na camada de detecção, as propriedades morfológicas superficiais também afetam a atividade sensora.²⁰

A reatividade química de nanomateriais é afetada, sobretudo, pela relação superfície-volume da morfologia, dado que a fração de átomos na superfície aumenta conforme a relação superfície-volume aumenta. Neste sentido, nanopartículas com maior relação superfície-volume tendem a ser mais reativas e sensíveis ao gás. Assim, a análise de parâmetros característicos da morfologia da camada de detecção de um sensor, tais como estrutura cristalina e seus ângulos, formato das faces e tamanho, é fundamental. Contudo, essa análise deve ser feita em nanossistemas com morfologia similar, uniforme e com estabilidade superficial, isto é, com controle morfológico prévio a fim de que alterações morfológicas não ocorram durante o sensoriamento, por exemplo.²⁰

O desempenho dos dispositivos sensores é avaliado quantitativamente através de propriedades do sensor, tais como o sinal do sensor, a sensibilidade e a seletividade. O sinal do sensor é expresso pela razão entre a resistência do sensor

previamente à exposição ao gás analito e a resistência após a exposição, correspondendo, assim, à mudança na resposta do sensor. A sensibilidade, por sua vez, representa a influência da concentração do gás analito no sinal medido, enquanto a seletividade indica se um sensor pode responder especificamente a um grupo de gases, isto é, se a presença de outros gases além do analito interfere na precisão do sinal do sensor.¹⁷

Além disso, após a exposição ao gás analito, o dispositivo sensor requer determinado tempo para apresentar uma resposta estável e este tempo é denominado tempo de resposta, ao passo que o tempo de recuperação refere-se ao período que o sensor leva para retornar ao seu estado prévio à exposição quando o gás analito é recolhido. Outros parâmetros utilizados para análise do funcionamento do sensor são o limite de detecção mais baixa e a estabilidade a longo prazo. O limite de detecção indica a menor concentração de gás analito que o sensor pode detectar, enquanto a estabilidade a longo prazo descreve a “validade” da resposta do sensor após longos períodos em função de um possível envelhecimento da camada de detecção. Assim, o aperfeiçoamento de características como sensibilidade, seletividade e resposta de sensor em materiais com potencial de aplicação nesta área é primordial para produção de um sensor estável, com sinal uniforme e reprodutível.¹⁷

1.1.2.3 Aplicações das fases polimórficas do MoO₃

Variadas são as aplicações do trióxido de molibdênio conhecidas atualmente. Estudos reportam que fase ortorrômbica do MoO₃ é passível de aplicação em fotocatalise, dado que esta fase possui band gap com energia inferior a 3,0 eV. Entretanto, para aplicações específicas desta área, a fase β -MoO₃ apresentou propriedades catalíticas superiores a fase α -MoO₃ devido efeitos morfológicos. As vantagens devido ao band gap da fase α -MoO₃ não se restringem a fotocatalise, tal característica também confere a esta fase considerável potencial de implementação em sensores óticos com respostas na região ultravioleta.⁴ Ademais foi verificado que a organização em camadas desta fase permite a otimização de sua resposta ótica.²²

Já para aplicações em eletrocatalise, óxidos de molibdênio não estequiométricos, isto é, deficientes de oxigênio, são reportados como portadores de resposta catalítica superior à da fase estequiométrica completa α -MoO₃. Este fato decorre do favorecimento da adsorção de moléculas de água que atuam como

receptores de elétrons e, dessa forma, diminuem a barreira energética das reações de evolução do oxigênio essenciais nesta aplicação, otimizando-as. Assim como em eletrocatalise, a utilização de óxidos de molibdênio não estequiométricos na construção de transistores para aplicação em dispositivos eletrônicos é superior que a da fase α - MoO_3 estequiométrica. Neste caso, a partir da redução da fase α - MoO_3 , os óxidos não estequiométricos semicondutores são formados, apresentando valores de mobilidade transportadora que excedem os característicos da forma estequiométrica.⁴

A estrutura cristalina da fase α - MoO_3 construída em camadas também confere propriedades vantajosas de intercalabilidade passíveis de utilização na confecção de baterias. A alta capacidade de intercalar íons como Li^+ deste arranjo cristalino permite a produção de baterias de molibdênio e lítio altamente condutores em processos de carga e descarga, princípio chave desta aplicação. Além disso, uma grande variedade de nanomorfologias do MoO_3 foram relatados como materiais promissores para aplicação em pseudocapacitores, devido à alta relação superfície-área-volume que maximiza a capacidade de armazenamento de carga.⁴

Além disso, o eletrocromismo deste polimorfo pode ser utilizado na construção de janelas inteligentes e, conseqüente, economia de energia. As propriedades fotocromáticas e aplicações eletrocromáticas das fases polimórficas β - MoO_3 , h - MoO_3 e amorfas do MoO_3 têm sido investigadas, contudo a fase α - MoO_3 permanece como fase promissora nesta aplicação devido sua estrutura cristalina característica construída em planos.⁴

O MoO_3 também é relatado como material promissor na área de sensoriamento de gás baseado em óptica e sensores químicos. As fases ortorrômbica e monoclinica deste polimorfo foram avaliadas na área de sensoriamento do gás H_2 em baixas temperaturas, sendo que o melhor desempenho foi verificado para a fase α - MoO_3 .¹² Também é reportado que filmes de MoO_3 modificados com Ti são altamente sensíveis ao gás NH_3 a 425°C e que sua sensibilidade diminui à medida que a espessura do filme diminui.²³ Além disso, os óxidos metálicos semicondutores também apresentam uma aplicação promissora no diagnóstico não invasivo de diabetes, visto que o diagnóstico pode ocorrer pela detecção do biomarcador do gás acetona no hálito humano.²⁴ Em sensores químicos, as propriedades íon-seletivas da fase α - MoO_3 foram investigadas para detecção de cátions de metais alcalinos. Uma detecção estável e o melhor desempenho da fase foram observados para temperaturas

superiores àquelas utilizadas em eletrodos convencionais, fazendo deste material um candidato promissor em categorias específicas do sensoriamento químico, como no monitoramento ambiental de gases tóxicos.²⁵

Nesse sentido, tendo em vista que o MoO_3 é um material semicondutor do tipo-n bastante versátil e multifuncional, verifica-se a possibilidade inata de ser aplicado em diversas áreas.³ Além disso, com a síntese e caracterização das fases polimórficas α - e h - MoO_3 pelo método MAH prevista, o controle morfológico permitirá um estudo e melhoria deste óxido na área de sensoriamento de gás e eletrocromismo.

2 OBJETIVOS

A primeira fase do projeto de pesquisa teve por objetivo a estabilização dos parâmetros de síntese visando a obtenção das diferentes fases polimórficas do MoO_3 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, bem como sua caracterização estrutural e morfológica. Já a segunda teve como objetivo geral a realização de um estudo sistemático do desempenho como sensor de gás e janela eletrocromica exibido pelas estruturas semicondutoras de MoO_3 sintetizadas pelo método MAH. Baseado nestas premissas, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- (1) Sintetizar nanoestruturas com diferentes morfologias e dimensões.
- (2) Caracterizar e identificar a estrutura cristalina e morfologia das nanoestruturas obtidas.
- (3) Realizar um estudo sistemático dos parâmetros de síntese de forma a determinar sua influência na obtenção e crescimento das fases polimórficas.
- (4) Otimização da preparação dos dispositivos sensores e eletrocromicos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.
- (5) Investigar o desempenho dos materiais obtidos como sensor de gás em diferentes condições de temperatura de operação e concentração de gases oxidantes e redutores.
- (6) Estudar as propriedades eletrocromicas destas estruturas em diferentes eletrólitos e concentrações.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A apresentação dos materiais e métodos utilizados no projeto será feita nesta seção, a qual está dividida em duas etapas. A primeira é dedicada a síntese, onde

serão expostos os materiais e métodos utilizados para a síntese dos pós monofásicos e no crescimento das fases visando obtenção de filmes para aplicação sensora e eletrocromica. A segunda etapa é focada na caracterização das fases polimórficas do MoO_3 , onde estarão descritos os materiais e métodos empregados tanto na caracterização estrutural e morfológica, quanto as medidas utilizadas para avaliar as propriedades de sensor de gás e eletrocromismo.

3.1 Síntese

3.1.1 Síntese dos pós

Um estudo sistemático foi realizado a fim de identificar os fatores determinantes na obtenção de diferentes fases polimórficas e morfologias do MoO_3 via método hidrotérmico assistido por micro-ondas. O controle fino dos parâmetros de tratamento térmico, tais como o tempo e a temperatura de síntese e taxa de aquecimento, e a concentração da solução-base permitiu a obtenção de pós monofásicos e com morfologias bem definidas. As soluções-base utilizadas no processo de hidrotermalização por micro-ondas foram preparadas pela dissolução de 1,00 g de ácido molibdico (sal precursor: H_2MoO_4) em 100 ml de solução aquosa de ácido nítrico (agente mineralizante: HNO_3 – 65%). A solução resultante, de cor amarelada clara e sem a presença de precipitados, foi transferida para uma autoclave de teflon para realização do tratamento térmico assistido por micro-ondas, utilizando um aparato emissor de micro-ondas em uma frequência de 2,45 GHz e potência de 800 W. As concentrações das soluções-base e os parâmetros de tratamento térmico utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de síntese estudados para obtenção de pós da fase MoO₃ via método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Parâmetros variados	Parâmetros fixos				
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Concentração da solução-base (mol.L ⁻¹)	Volume das soluções base [H ₂ O-HNO ₃] (mL)
Temperatura	100	10	10	1,0	90,0-10,0
	125				
	150				
	175				
Tempo	150	1	10	1,0	90,0-10,0
		10			
		30			
		60			
Taxa de aquecimento	125	1	5	0,05	99,5-0,5
			10		
			25		
			50		
Concentração da solução-base	125	1	10	0,05	99,5-0,5
				0,1	99,0-1,0
				1,0	90,0-10,0
				3,0	70,0-30,0

As soluções, em que ocorreu a formação de material após o tratamento térmico assistido por micro-ondas, foram centrifugadas a 10000 rpm por 15 min para coleta dos pós precipitados. Pós de cor branca foram coletados e lavados em água deionizada diversas vezes e secos em estufa a 80°C por 24 h.

3.1.2 Síntese dos filmes

Os materiais e métodos utilizados nesta seção serão apresentados para cada fase e para cada aplicação individualmente, tendo em vista a particularidade dos parâmetros envolvidos.

3.1.2.1 Fase α-MoO₃

O crescimento das nanoestruturas da fase α-MoO₃ foi realizado por meio de dois métodos, dado que no primeiro, o crescimento das nanoestruturas foi feito

diretamente sobre o substrato (M1) e o segundo através do crescimento seguido da deposição (M2). O M1 foi dividido em duas etapas, sendo elas a otimização do crescimento da camada semente através do método *sol-gel* e crescimento das nanofibras da fase α - MoO_3 via método MAH. Tal método foi realizado visando a aplicação eletrocromica e sensora das nanoestruturas obtidas. Já o M2 foi realizado através do crescimento das nanoestruturas também via método MAH seguido da deposição por *drop-casting* visando apenas a aplicação sensora.

3.1.2.1.1 Dispositivo para teste eletrocromico

Uma série de testes foi realizada a fim de identificar as melhores condições para obtenção de uma camada semente densa e bem aderida capaz de induzir o crescimento de nanofibras da fase α - MoO_3 . As soluções precursoras foram preparadas pela dissolução de 0,25 – 1,00g de ácido molibdico H_2MoO_4 em 5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sob agitação constante à 50°C durante 20 min. A solução resultante, de cor amarelada clara e sem a presença de precipitados, foi depositada em um substrato de FTO/vidro por *spin coating* a 4000 rpm por 30s e tratada a 500°C por 10 min em forno convencional.

Os filmes obtidos na primeira etapa foram então submetidos a tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, utilizando um aparato emissor de microondas em uma frequência de 2,45 GHz e potência de 800 W. Os filmes foram alocados em uma autoclave de teflon para realização do tratamento térmico assistido por microondas e submersos na solução otimizada na etapa anterior do projeto para o crescimento de nanofibras de α - MoO_3 . Tal solução utilizada no processo de hidrotermalização por microondas foi preparada pela dissolução de 1,00g do sal precursor H_2MoO_4 em 100mL de solução aquosa de ácido nítrico 1M (HNO_3 – 65%). Os filmes foram tratados a 175°C por diferentes tempos (1 – 10 min), condições estas que também foram verificadas na etapa anterior do projeto como viáveis para o crescimento das nanofibras de α - MoO_3 , além do tempo ter sido identificado como fator influente no crescimento de tais nanoestruturas.

3.1.2.1.2 Dispositivo para teste como sensor de gás

A aplicação sensora foi realizada utilizando dois métodos como mencionado anteriormente:

M1 – Com base nos testes realizados na aplicação eletrocromica, a solução precursora utilizada neste caso foi preparada a partir da dissolução de 0,25g de H_2MoO_4 em 5 mL de H_2O_2 sob agitação constante à 100°C durante 2h. A solução resultante, de cor amarelada intensa e sem a presença de precipitados, foi depositada em um substrato de alumina por *spin coating* a 4000 rpm por 30s e tratada a 500°C por 10 min em forno convencional. Os filmes obtidos foram submetidos a tratamento hidrotérmico assistido por microondas a 175°C por 1 min utilizando o mesmo aparato e demais condições descritas no item anterior para o crescimento das nanofibras $\alpha\text{-MoO}_3$ e constituição da camada de detecção do dispositivo sensor.

M2 – As nanoestruturas $\alpha\text{-MoO}_3$ obtidas pelo segundo método e analisadas na aplicação sensora também foram preparadas via método MAH sob condições otimizadas na primeira etapa do projeto. As nanofibras $\alpha\text{-MoO}_3$ foram sintetizadas, essencialmente, a partir de solução precursora constituída 1,0 g de H_2MoO_4 em 100mL de solução aquosa de HNO_3 1,0M, a qual foi aquecida em um sistema de micro-ondas (2,45 GHz / 800 W) a 175°C por 10 min a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A camada de detecção porosa foi depositada pelo método de *drop-casting* usando uma suspensão de isopropanol de nanofibras $\alpha\text{-MoO}_3$ em uma razão de 0,5 mg de pó/150 μL de isopropanol.

3.1.2.2 Fase h-MoO₃

Os microbastões h-MoO₃ avaliados somente na aplicação sensora foram preparados via método MAH sob condições otimizadas na primeira etapa do projeto. As microestruturas h-MoO₃ foram sintetizadas, essencialmente, a partir de solução precursora constituída 1,0 g de H_2MoO_4 em 100mL de solução aquosa de HNO_3 0,05M, a qual foi aquecida em um sistema de micro-ondas (2,45 GHz / 800 W) a 125°C por 1 min a uma taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$. A camada de detecção porosa foi depositada pelo método de *drop-casting* usando uma suspensão de isopropanol de microbastões h-MoO₃ em uma razão de 5 mg de pó/ 100 μL de isopropanol.

3.2 Caracterizações

3.2.1 Caracterizações estruturais e morfológicas

Informações acerca da estrutura cristalina tanto dos pós quanto dos filmes foram obtidas utilizando-se a técnica de difração de raios-X (DRX) (BRUKER, modelo D8 Advance ECO). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5 a 90°, com um passo de 0,02° a uma taxa de 0,1°.s⁻¹. A identificação qualitativa dos difratogramas foi realizada pela comparação de cartas cristalográficas padrões provenientes do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizando-se o software *Search-match*. Além disso, foram realizadas análises quantitativas através do refinamento estrutural empregando o método de Rietveld, para o qual utilizou-se o software *TOPAS-Academic*. Os arquivos de informações cristalográficas (*CIF files*) foram adquiridos das bases de dados cristalográficas *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, para a fase α -MoO₃ (#152314), e *Crystallography Open Database (COD)*, para a fase h-MoO₃ (#4030706).

Visando uma identificação pontual das diferentes fases e morfologias obtidas nos pós sintetizados, medidas de Espectroscopia Raman foram feitas utilizando um espectrômetro Raman (HORIBA JOBIN YVON, modelo Lab RAM HR) acoplado a um microscópio confocal e câmera digital que permitiram obter espectros de pontos ou regiões de amostras heterogêneas, ou seja, micro-análises. O equipamento utilizado em tais medidas era equipado com *laser* de comprimento de onda de 632,8 nm e os espectros coletados foram obtidos na região de 50 a 1100 cm⁻¹ à temperatura ambiente.

A morfologia dos pós obtidos foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (JEOL, modelo 7500), operando em uma tensão de 2,00 kV e utilizando detectores de elétrons secundários. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico, sonificadas por 10 minutos e depositadas em substratos de silício. Tais substratos foram fixos em porta amostras com uma fita de carbono condutor e uma camada condutora de carbono foi depositada sobre a superfície do substrato a fim de minimizar efeitos de carregamento durante a obtenção das imagens. Além disso, uma análise das dimensões das morfologias dos pós monofásicos foi realizada a partir das imagens de MEV, nas quais determinou-se a distribuição de comprimentos das estruturas obtidas utilizando-se o software *ImageJ*.

A morfologia dos filmes obtidos também foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução operando sob as mesmas condições citadas anteriormente. Neste caso, os filmes não tiveram tratamento prévio, apenas foram fixos em porta amostras com uma fita de carbono condutor.

3.2.2 Medidas eletrocrômicas

Um estudo sistemático foi realizado a fim de verificar o desempenho eletrocrômico da fase α - MoO_3 obtida via método hidrotérmico assistido por microondas. As medidas eletrocrômicas foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho, foi empregado o dispositivo preparado na configuração filme α - MoO_3 /FTO/vidro e como contra eletrodo e eletrodo de referência, o eletrodo de folha de platina (Pt) e o eletrodo de Ag/AgCl, respectivamente.

A princípio, para verificar a influência de parâmetros eletrocrômicos no desempenho do material, as medidas eletrocrômicas foram realizadas utilizando uma solução eletrolítica de LiClO_4 /carbonato de propileno 1M (Li/PC) em função de diferentes potenciais (0,1 – 1,00V), taxas de varredura (0,01 – 0,10 V/s), quantidade de ciclos (1 – 100 ciclos). Posteriormente, com objetivo de analisar a interferência da solução eletrolítica no desempenho do dispositivo, foram selecionados os parâmetros ótimos anteriormente analisados e aplicados para diferentes soluções eletrolíticas, sendo elas uma solução aquosa de ácido sulfúrico 0,1M ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) e solução aquosa de sulfato de sódio 0,1M ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$), além da solução de Li/PC 0,1M.

3.2.3 Medidas sensoras

As medidas de detecção de gás foram realizadas utilizando uma câmara hermeticamente fechada de aço inoxidável com uma entrada e uma saída para gases e um sistema de medidas utilizando-se dispositivos sensores planares e autoaquecidos (“*self-heating system*”). O dispositivo era composto de eletrodos com interdigitais de Pt (conjunto de “*fingers*” de Pt de 300 μm espaçados de 300 μm cada) em substratos isolantes de alumina em que a camada de detecção porosa foi depositada conforme descrito para cada fase polimórfica. Os aquecedores são trilhas metálicas na parte traseira do substrato de alumina e a temperatura é controlada pela

corrente no elemento aquecedor usando uma fonte de alimentação externa (DLM40-15, Sorensen, AMETEK, Berwyn, PA, EUA).

A resistência dos dispositivos foi monitorada ao longo do tempo em um sistema multicanal usando uma unidade de troca de aquisição de dados (34972A, Keysight, Santa Rosa, CA, EUA) sob exposição cíclica entre a linha de base do ar e os gases analitos pré-misturados em ar seco a 100 – 300°C para a fase α -MoO₃ e 200°C para a fase h-MoO₃. A taxa de fluxo de gás total (gás analito mais ar sintético seco) foi mantida em 2 – 100 ppm para a fase α -MoO₃ e 100 sccm para a fase h-MoO₃ (controlador de fluxo de gás GV50A, MKS, Andover, MA, EUA).

O sinal do sensor (S) foi definido como $R_0 / R_{\text{gás}}$ para gases redutores e $R_{\text{gás}} / R_0$ para gases oxidantes, o tempo de resposta/recuperação foi considerado o tempo necessário para atingir 90% do sinal de estado estacionário final e a seletividade para a fase α -MoO₃ foi estimada como $S_{NO_2} / S_{\text{interferente}}$. e para a fase h-MoO₃ como $S_{\text{acetona}} / S_{\text{interferente}}$. Dois dispositivos foram testados para verificar a reprodutibilidade da resposta de detecção da fase α -MoO₃ para NO₂ e da fase h-MoO₃ para a acetona.

4 RESULTADOS

A exposição dos resultados do projeto será feita nesta seção, junto à análise deste com base nas técnicas de caracterização empregadas. A seção está dividida em duas etapas. A primeira é dedicada a síntese e a segunda à aplicação das fases polimórficas do MoO₃.

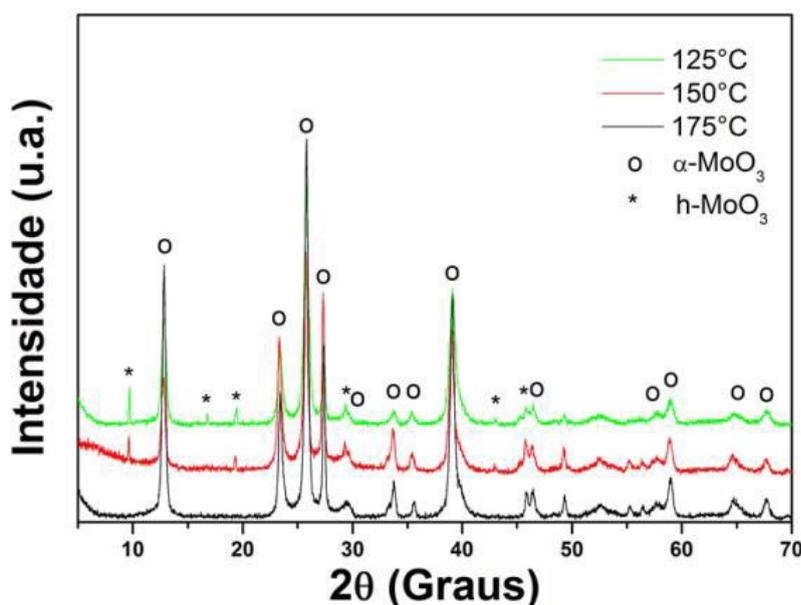
4.1 Estudo sistemático para formação monofásica de MoO₃

Parâmetros de tratamento térmico bem como a concentração da solução base são comumente reportados na literatura como determinantes na obtenção de óxidos semicondutores via método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Assim, os efeitos da temperatura e tempo de síntese, taxa de aquecimento e a concentração da solução base na obtenção das fases polimórficas do MoO₃ foram sistematicamente investigados nesta fase do projeto de pesquisa.

Um primeiro estudo foi realizado em função da temperatura de síntese, mantendo-se fixos o tempo de síntese de 10 min, a concentração da solução-base de

1,0 mol.L⁻¹ e a taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A estrutura cristalina dos pós obtidos foi analisada por Difração de Raio-X (DRX). A Figura 8 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras sintetizadas em função da temperatura de síntese. A identificação qualitativa revelou a correspondência dos difratogramas com duas cartas cristalográficas referentes à duas fases polimórficas do MoO₃: a fase α -MoO₃ (JCPDS #05-508) e a fase h-MoO₃ (JCPDS #21-569). Estes resultados indicam a coexistência das fases polimórficas α -MoO₃ e h-MoO₃ nas amostras sintetizadas até 150 °C e a formação monofásica da fase α -MoO₃ à 175°C. Vale ressaltar que na síntese realizada à 100 °C não houve a precipitação de material.

Figura 8 - Difratogramas de raio-X das amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas em função da temperatura de síntese.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Os resultados de DRX mostram ainda que a intensidade relativa dos picos relacionados a fase h-MoO₃ diminui com o aumento da temperatura de síntese, até seu completo desaparecimento para a amostra sintetizada à 175 °C, indicando uma diminuição da quantidade de fase hexagonal formada para altas temperaturas de síntese. Refinamentos estruturais pelo método de Rietveld foram realizados a fim de avaliar quantitativamente a variação da quantidade de fases polimórficas em função da temperatura de síntese. Os resultados dos parâmetros de qualidade do refinamento estrutural e as quantidades relativas de fases estão apresentados na Tabela 2.

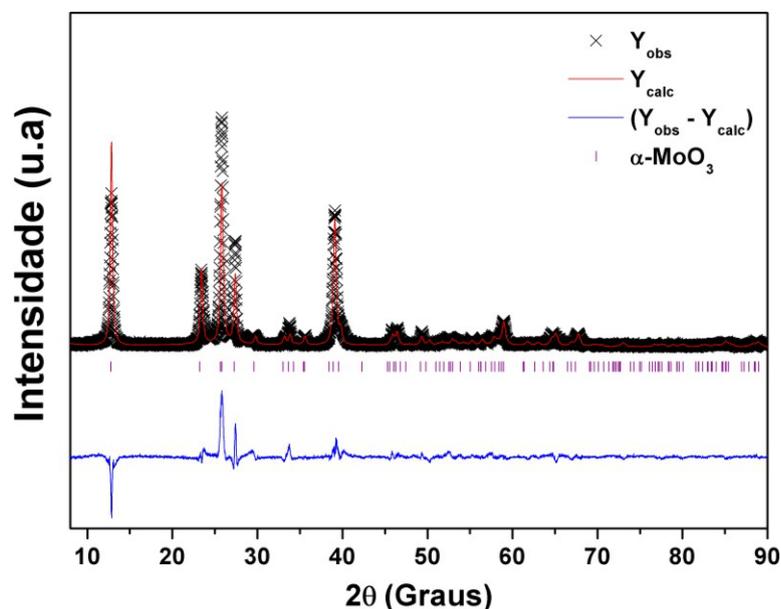
Tabela 2 - Parâmetros de qualidade e quantidades relativas de fase (QRF) do refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as amostras sintetizadas em função da temperatura de síntese.

	QFR		R_{Bragg}		R_{wp}	χ^2	
	h-MoO ₃	α -MoO ₃	h-MoO ₃	α -MoO ₃			
	Temperatura (°C)	125	15,1 (6)	84,8(6)			13,63
	150	13,5 (8)	86,5 (8)	11,63	11,40	17,61	2,33
	175	0	100,0	-	11,53	18,26	2,36

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Observando a Tabela 2, vê-se que as duas fases do MoO₃ identificadas previamente existem em diferentes proporções para temperaturas de 125°C e 150°C, enquanto a formação monofásica da fase α -MoO₃ ocorre à 175°C. Além disso, nota-se que a quantidade de fase relativa (QFR) referente à fase h-MoO₃ diminui à medida que a temperatura de síntese aumenta até a temperatura de 175°C na qual a QFR referente à fase h-MoO₃ é nula. Assim, afere-se que a formação da fase α -MoO₃ é favorecida em altas temperaturas de síntese.

Figura 9 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra obtida a temperatura de 175°C.

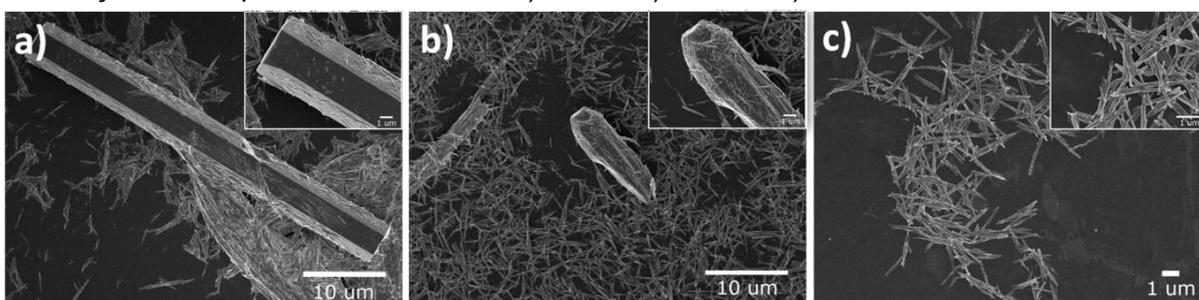


Fonte: Elaborado pela autora (2022).

O refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra obtida a temperatura de 175°C, na qual houve formação monofásica da fase α -MoO₃, é apresentado na Figura 9. A cristalização da fase α -MoO₃ obtida ocorre no sistema

ortorrômbico de grupo espacial $Pbnm$ e os parâmetros de rede da célula unitária estimados são $a=3,9519(7)$, $b=13.820(2)$ e $c=3.6935(7)$, e os ângulos entre os eixos iguais a $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

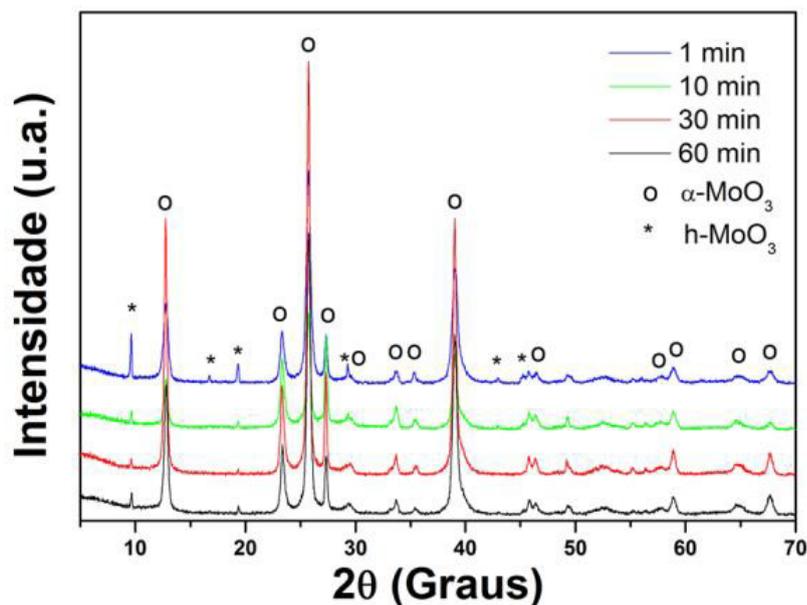
Figura 10 - MEV de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas em função da temperatura de síntese: a)125°C, b)150°C e c)175°C.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A Figura 10 ilustra os resultados morfológicos da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) referentes ao estudo da temperatura de síntese. Estes resultados revelam a existência de duas morfologias diferentes bem definidas que correspondem às duas fases de MoO_3 identificadas na análise estrutural. Na amostra sintetizada a temperatura de 175°C (ver Figura 10-c), em que há formação monofásica da fase $\alpha-MoO_3$, verifica-se a existência de apenas uma morfologia das duas encontradas nas demais amostras, semelhante a nanofibras. Dessa forma, as nanofibras são identificadas como a morfologia característica da fase $\alpha-MoO_3$ e os microrods sextavados como característicos da fase $h-MoO_3$. As nanofibras são classificadas como estruturas unidimensionais, visto que duas de suas dimensões (largura e comprimento) pertencem a escala nanométrica, enquanto os microrods apresentam dimensões pertencentes à escala micrométrica e possuem estrutura sextavada compacta e lisa.

Figura 11 - Difratogramas de raio-X de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação de tempo de síntese.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A influência do tempo de síntese na obtenção do MoO_3 foi o segundo parâmetro de tratamento térmico estudado, mantendo fixos a temperatura de síntese de 150°C , a concentração da solução base de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os difratogramas obtidos para as amostras formadas em função do tempo de síntese estão apresentados na Figura 11. Os resultados de DRX revelam a existência das duas fases verificadas nas amostras obtidas com a variação da temperatura de síntese e que a intensidade relativa dos picos principais referentes à fase α - MoO_3 aumenta para maiores tempos de síntese.

Os resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld estão apresentados na Tabela 3. Com base nestes resultados, foi possível confirmar uma tendência de aumento da QFR referente à fase α - MoO_3 em longos períodos de síntese. Portanto, afere-se que o tempo de síntese também influencia na proporção de existência das duas fases e que maiores tempos de síntese favorecem a formação da fase α - MoO_3 .

Tabela 3 - Parâmetros de qualidade e quantidades relativas de fase (QRF) do refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as amostras sintetizadas em função do tempo de síntese.

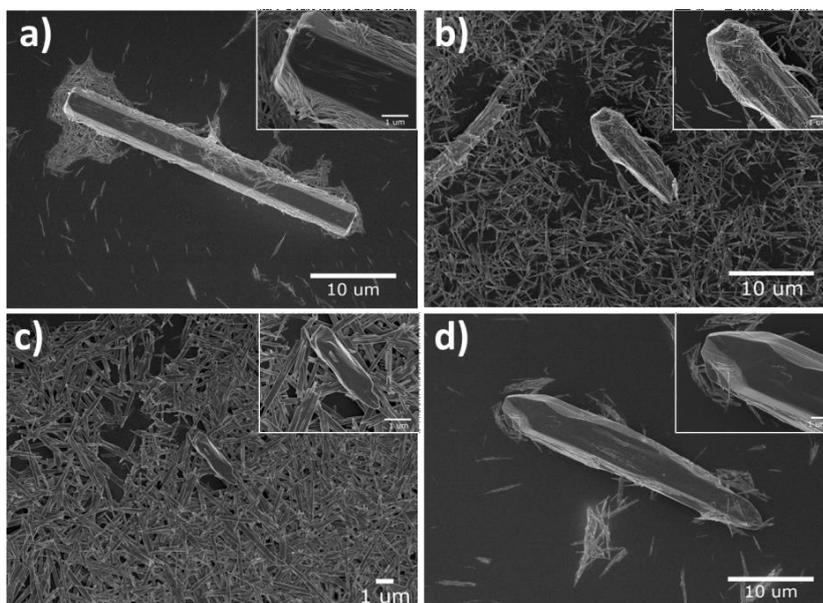
		QFR		R_{Bragg}		R_{wp}	χ^2
		h-MoO ₃	α -MoO ₃	h-MoO ₃	α -MoO ₃		
Tempo (min)	1	17,1 (7)	82,9 (7)	7,42	12,09	17,17	2,36
	10	13,4 (8)	86,6 (8)	11,24	11,65	17,68	2,34
	30	12 (3)	88 (3)	10,15	16,54	20,57	3,1
	60	10,4 (3)	89,6 (3)	15,05	18,79	22,19	3,15

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

As imagens de MEV das amostras obtidas em função do tempo de síntese, ilustradas na Figura 12, revelaram as mesmas morfologias observadas no estudo da temperatura de síntese. Dessa maneira, a identificação de cada morfologia como característica de uma das fases encontradas pela análise estrutural foi reforçada. Ademais, observou-se que os microrods característicos da fase h-MoO₃ perdem seu caráter sextavado e uniforme à medida que a temperatura (ver Figura 10-b) e o tempo de síntese (Figura 12) aumentam. Neste sentido, como a aparente deformação dos microrods ocorre em conjunto ao crescimento da QFR referente à fase α -MoO₃, acredita-se que altas temperaturas e longos períodos de síntese resultam numa possível recristalização da fase h-MoO₃ na fase α -MoO₃.

Tendo em vista que os estudos em função da temperatura e tempo de síntese levaram a otimização das condições de síntese para a obtenção apenas da fase α -MoO₃ monofásica, os estudos seguintes tiveram por objetivo analisar como se obter a formação monofásica da fase h-MoO₃. Assim, foi realizado um teste no qual a solução submetida ao tratamento térmico era resultado da dissolução do sal precursor (H₂MoO₄) em 100mL de água. Em tal tentativa de síntese com ausência de íons H⁺, não foi observada precipitação de material, comprovando a atuação do íon H⁺ como agente mineralizante. Assim, como a fase h-MoO₃ é favorecida em menores tempos e temperaturas de síntese, um estudo do efeito da concentração da solução base foi realizado fixando-se o tempo de 1 min e temperatura de 125°C, e uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

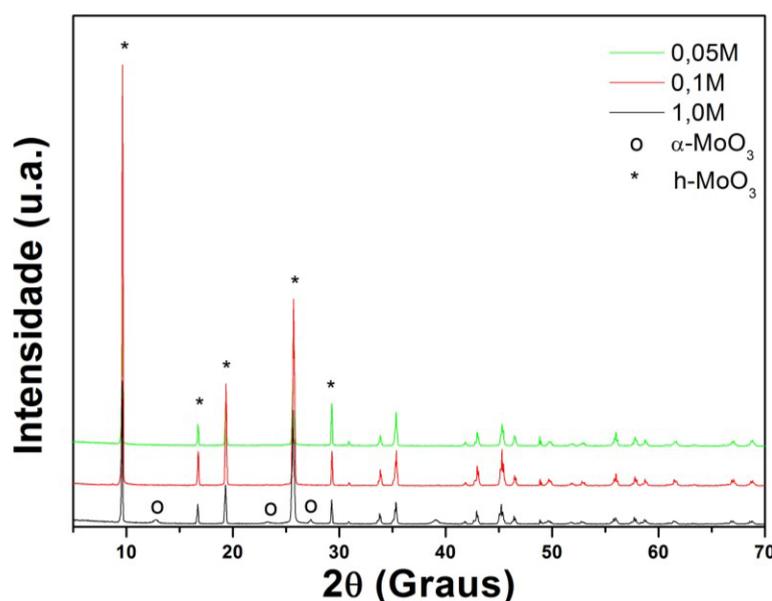
Figura 12 - MEV de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas em função do tempo de síntese: a)1 min, b)10 min c)30 min e d)60 min.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A Figura 13 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras sintetizadas em função da concentração da solução-base. A análise estrutural identificou as duas fases polimórficas encontradas nas amostras sintetizadas nos estudos anteriores. Mas neste caso, os resultados de DRX indicam que a intensidade relativa dos picos principais referentes à fase h-MoO₃ aumenta conforme a concentração da solução-base diminui, sendo que os picos referentes à fase α-MoO₃ só são observados na amostra sintetizada a partir da solução-base de concentração de 1,0 mol.L⁻¹.

Figura 13 - Difratogramas de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação de concentração de solução-base.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A análise quantitativa feita através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, apresentada na Tabela 4, revela que a QFR referente à fase h-MoO₃ aumenta expressivamente com a diminuição da concentração da solução-base. Ademais, a formação monofásica da fase h-MoO₃ foi alcançada com a menor concentração de solução-base avaliada. Além disso, uma vez que a concentração da solução-base aparenta desempenhar papel significativo na obtenção das fases polimórficas do MoO₃ e que o íon H⁺ atua como agente mineralizante, acredita-se que a razão H⁺/Mo⁺⁶ presente no meio reacional represente a relação entre tais fatores. Assim, menores razões H⁺/Mo⁺⁶ implicam no favorecimento da formação da fase h-MoO₃.

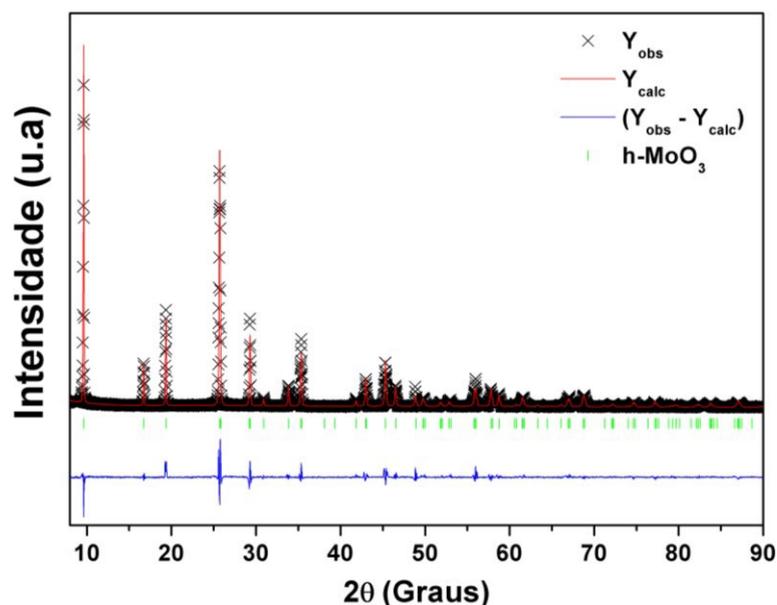
Tabela 4 - Parâmetros de qualidade, quantidades relativas de fase (QFR) do refinamento estrutural pelo método de Rietveld e razões H⁺/Mo⁺⁶ para as amostras sintetizadas em função da temperatura de síntese.

	Razão H ⁺ /Mo ⁺⁶	QFR		R _{Bragg}		R _{wp}	χ ²
		h-MoO ₃	α-MoO ₃	h-MoO ₃	α-MoO ₃		
Concentração (mol.L ⁻¹)	0,05	100	0	5,19	-	13,98	2,02
	0,1	99,5 (3)	0,5 (3)	5,03	6,09	17,67	2,82
	1	78,9 (5)	21,1 (5)	5,99	4,44	15,59	2,23

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A Figura 14 ilustra o refinamento estrutural da amostra obtida a partir da solução-base de concentração $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em que houve formação monofásica da fase h-MoO₃. Verificou-se que a fase h-MoO₃ se cristaliza no sistema hexagonal e grupo espacial P6₃m. Os parâmetros de rede da célula unitária são $a=b=10.5740(2)$ e $c=3.7228(1)$ e os ângulos entre os eixos iguais a $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$.

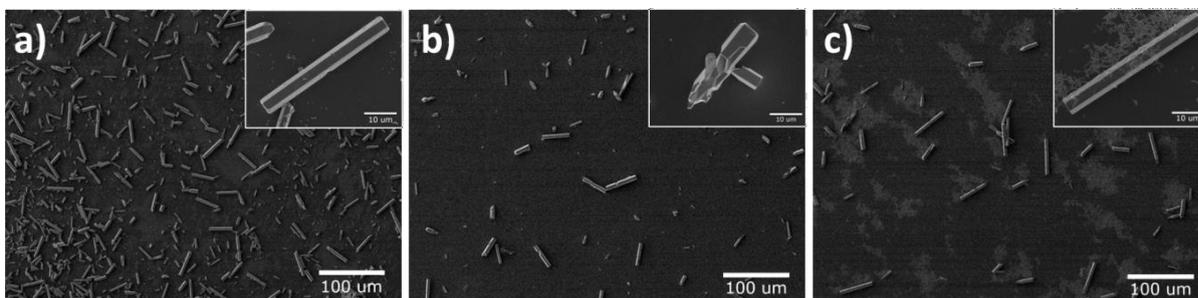
Figura 14 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra obtida a partir da solução-base de concentração de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

As imagens de MEV das amostras obtidas em função da concentração da solução-base estão apresentadas na Figura 15. Os resultados indicam que a presença de nanofibras é somente observada na amostra obtida a partir da solução-base de concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto nas outras duas amostras são observadas somente os microrods sextavados característicos da fase hexagonal. Este resultados confirmam, portanto, que as morfologias de nanofibras e microrods são referentes às fase $\alpha\text{-MoO}_3$ e h-MoO₃, respectivamente.

Figura 15 - MEV de amostras obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação da concentração da solução base: a) 0,05 mol.L⁻¹ , b) 0,1 mol.L⁻¹ e c) 1,0 mol.L⁻¹.

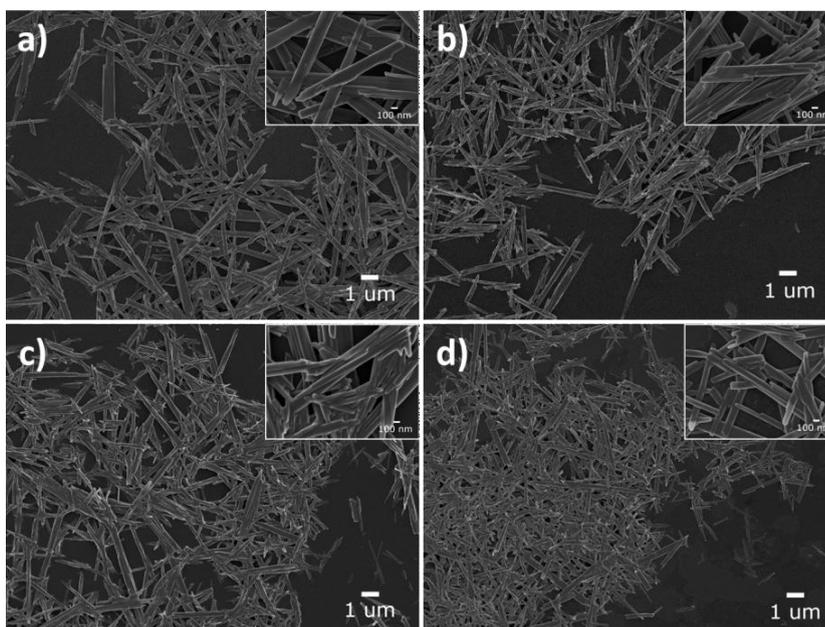


Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Assim, considerando que as condições de síntese para obtenção tanto a fase α -MoO₃ quanto a fase h-MoO₃ monofásicas foram estabelecidas, um estudo em função da taxa de aquecimento foi realizado para verificar a influência deste parâmetro nas morfologias obtidas para ambas as fases. Dessa forma, o efeito da taxa de aquecimento foi verificado primeiramente na fase α -MoO₃, mantendo fixos a temperatura de 175°C, tempo de síntese de 10 min e concentração de solução-base de 1,0 mol.L⁻¹, condições condizentes à sua formação monofásica.

A Figura 16 ilustra os resultados morfológicos das amostras obtidas em função da taxa de aquecimento. Tais resultados da análise por MEV revelam que as nanofibras não apresentam alteração significativa com a variação da taxa de aquecimento, permanecendo similar em todas as taxas avaliadas. Desse modo, acredita-se que a formação e uniformidade da fase α -MoO₃ independem da taxa de aquecimento na qual a síntese ocorre.

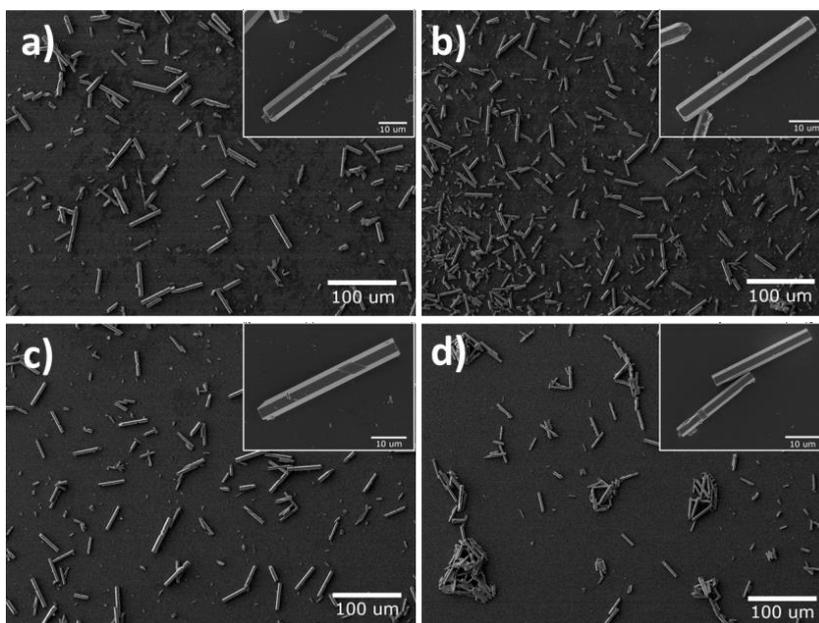
Figura 16 - MEV de amostras de fase α -MoO₃ obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação da taxa de aquecimento: a) 5°.min⁻¹, b) 10°.min⁻¹, c) 25°.min⁻¹ e d) 50°.min⁻¹.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Em seguida, o efeito da taxa de aquecimento foi verificado na fase h-MoO₃, tendo fixos a temperatura de 125°C, tempo de síntese de 1 min e concentração de solução base de 0,05 mol.L⁻¹, condições referentes à formação monofásica da fase. As imagens de MEV das amostras obtidas em função da taxa de aquecimento estão apresentadas na Figura 17. Com base nelas, observou-se que os microrods característicos da fase h-MoO₃ sintetizados a maior taxa apresentam uma menor quantidade de defeitos e maior uniformidade em relação aos formados sob a menor taxa. Dessa forma, verifica-se que a taxa de aquecimento é um fator que pode influenciar na uniformidade da morfologia característica da fase h-MoO₃.

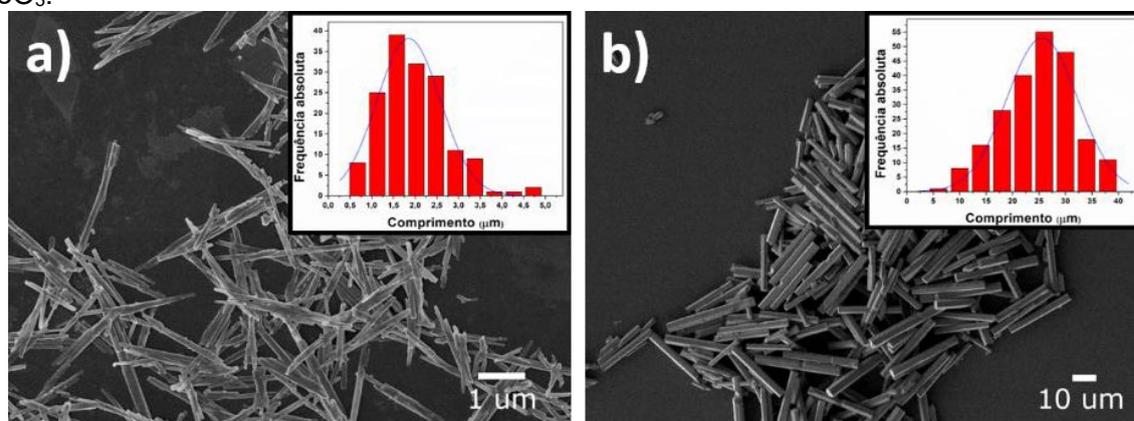
Figura 17 - MEV de amostras de fase h-MoO₃ obtidas por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas com a variação da taxa de aquecimento: a) 5°.min⁻¹, b) 10°.min⁻¹, c) 25°.min⁻¹ e d) 50°.min⁻¹.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Ademais, a distribuição de comprimento das morfologias de cada fase em seu estado monofásico foi determinada. As nanofibras, expostas na Figura 18-a, correspondentes a fase α -MoO₃, apresentam comprimento modal de $1,85 \pm 0,05 \mu\text{m}$ com distribuição monomodal. Os microrods, expostos na Figura 16-b, característicos da fase h-MoO₃, possuem comprimento modal de $25,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$, também com distribuição monomodal.

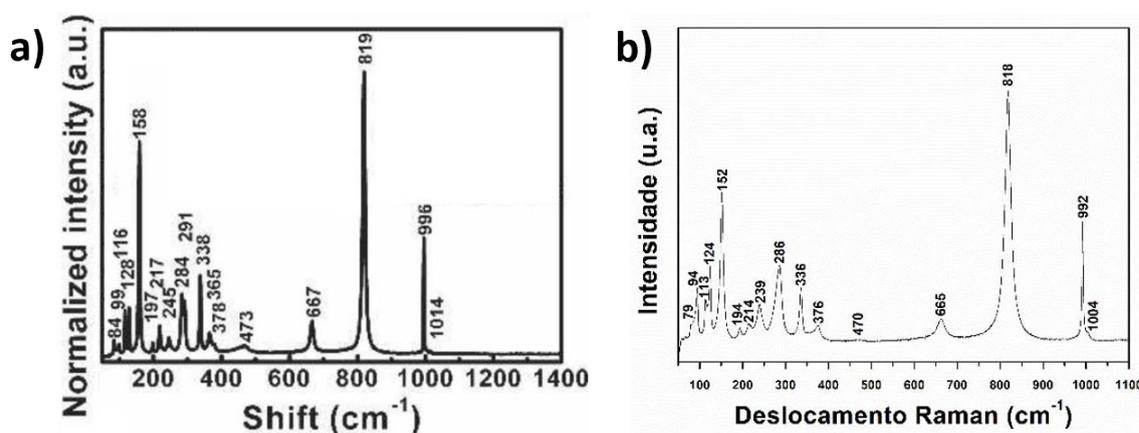
Figura 18 - Distribuição do comprimento da morfologia referente à fase (a) α -MoO₃ e (b) h-MoO₃.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

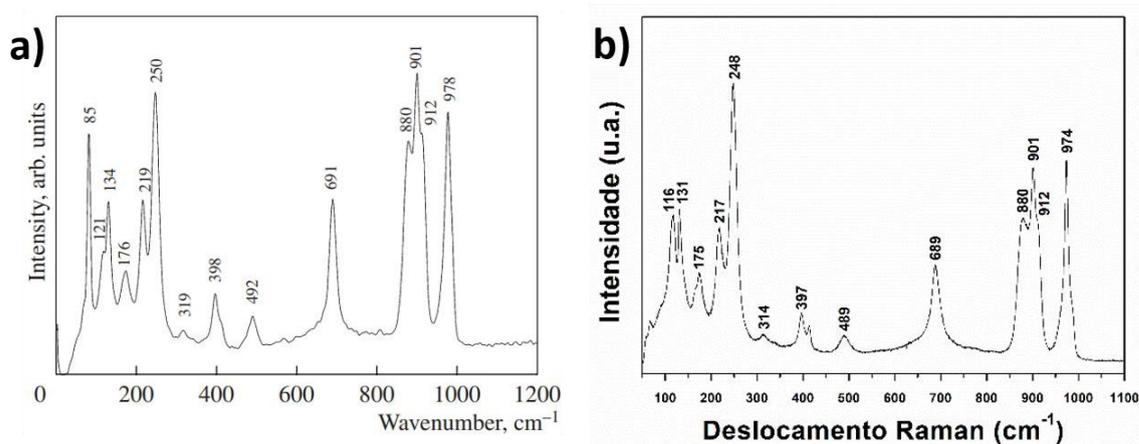
Além disso, para confirmar a correspondência entre as morfologias encontradas nas amostras sintetizadas e as fases identificadas pela análise estrutural, a técnica de espectroscopia Raman foi empregada. Para tal, espectros Raman das amostras em que houve formação monofásica de cada fase foram retirados e comparados com seus respectivos, espectro modelo da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ ²⁶ e da fase h-MoO_3 ²⁷, conforme ilustrado nas Figuras 19 e 20, respectivamente. A partir dessa comparação, verificou-se que os principais modos vibracionais dos espectros modelos e os das amostras são correspondentes, comprovando a obtenção da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ na forma de nanofibras e da fase h-MoO_3 na forma de microrods sextavados.

Figura 19 - Espectros (a) padrão da literatura e (b) da amostra correspondente a fase $\alpha\text{-MoO}_3$.



Fonte: (a) Adaptado de W.G. Chu et al., 2007.²⁶ (b) Elaborado pela autora (2022).

Figura 20 - Espectros (a) padrão da literatura e (b) da amostra correspondente a fase h-MoO_3 .



Fonte: Adaptado de ATUCHIN et al., 2008.²⁷ (b) Elaborado pela autora (2022).

4.2 Aplicação

A exposição dos resultados da caracterização eletrocromica e sensora das fases polimórficas do MoO_3 obtidas será realizada nesta seção, junto à análise desta com base nas técnicas de caracterização empregadas. A seção está dividida em duas etapas. A primeira é dedicada a avaliação das propriedades eletrocromicas, trazendo um estudo para obtenção de dispositivos eletrocromicos da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ e análise dos parâmetros eletrocromicos de modo a otimizar o desempenho. A segunda consistirá no estudo das propriedades de sensor de gás das fases $\alpha\text{-MoO}_3$ e $h\text{-MoO}_3$, sendo que para a fase $\alpha\text{-MoO}_3$ foi realizada a comparação de performance sensora dos dois métodos de síntese empregados.

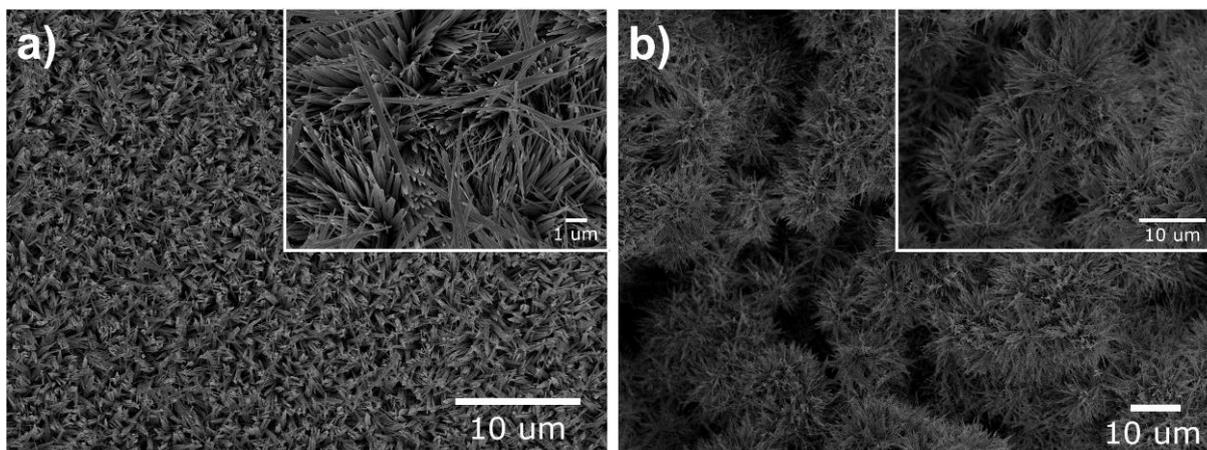
4.2.1 Eletrocromismo

4.2.1.1 Obtenção dos dispositivos eletrocromicos da fase $\alpha\text{-MoO}_3$

A camada semente é comumente reportada na literatura como determinante na obtenção de filmes com elevada adesão ao substrato. Além disso, parâmetros de tratamento térmico, como tempo, apresentam influência direta na obtenção da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ e sua morfologia, como verificado na primeira etapa deste projeto. Dessa forma, a concentração da solução precursora da camada semente e o tempo de tratamento hidrotermal assistido por microondas foram sistematicamente analisados nesta fase do projeto de pesquisa.

Um primeiro teste foi realizado para verificar a influência da concentração da solução precursora na camada semente, no qual foi empregado 1,00g de H_2MoO_4 e 5 ml de H_2O_2 para a solução precursora e um tratamento MAH à 175°C por 10 min. Os resultados morfológicos da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para esta amostra seguem apresentados na Figura 21. Estes resultados revelam a existência de duas regiões distintas bem definidas, sendo uma caracterizada por apresentar morfologias semelhantes a nanofibras $\alpha\text{-MoO}_3$ orientadas verticalmente (Figura 21-a) e a outra constituída por espécies de ouriços formados por nanofibras $\alpha\text{-MoO}_3$ depositados sobre o filme (Figura 21-b).

Figura 21 - Imagens de MEV da amostra obtida com solução precursora da camada semente preparada com 1,00g de H_2MoO_4 em 5 mL de H_2O_2 e tratamento MAH à $175^\circ C$ por 10 min, sendo a) região com nanofibras $\alpha-MoO_3$ orientadas verticalmente e b) região com ouriços $\alpha-MoO_3$ depositados sobre o filme.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Tendo em vista que a aplicação electrocrômica é otimizada por filmes com transição óptica mais pronunciada, morfologias menos densas são indicadas. Nesse sentido, dado a morfologia de ouriços traz menor transparência ao filme electrocrômico em relação as nanofibras orientadas verticalmente, busca-se a obtenção de um filme homogêneo e constituído, em sua maioria, por tais nanofibras, de forma a otimizar a aplicação electrocrômica da fase polimórfica. Ademais, como foi verificado que a camada semente apresenta de fato influência direta na obtenção da morfologia da fase obtida, o parâmetro alterado a seguir é a concentração de sua solução precursora. A fim de maximizar a obtenção das nanofibras, busca-se obter uma camada semente menos espessa a partir de uma solução precursora menos concentrada.

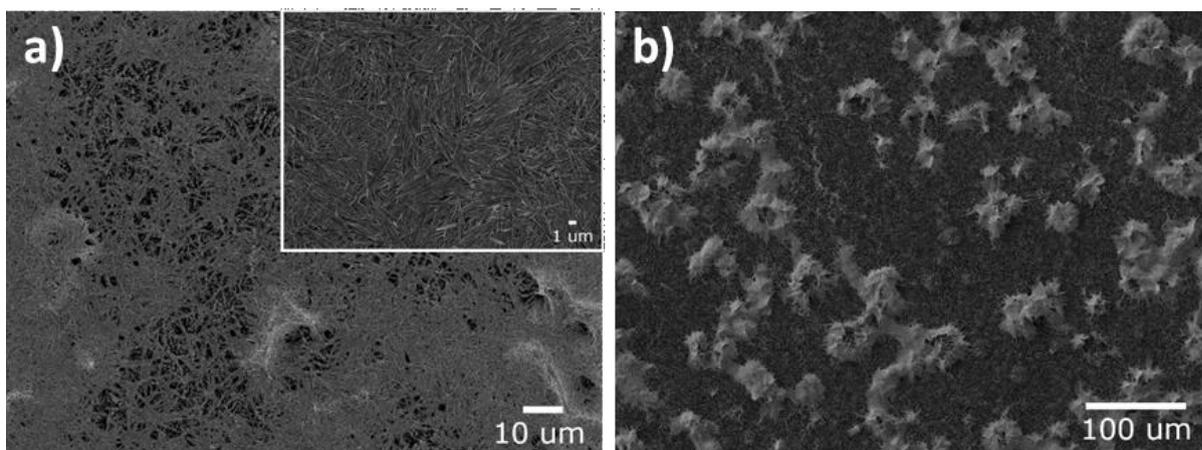
Nesse sentido, um segundo teste é realizado, utilizando 0,50g de H_2MoO_4 e 5 ml de H_2O_2 para a solução precursora da camada semente, mantendo as mesmas condições do tratamento MAH. As imagens de MEV da amostra obtida seguem ilustradas na Figura 22-a. Os resultados indicam uma menor formação das morfologias de ouriços embora sejam verificadas nanofibras depositadas horizontalmente sobre o filme, além das nanofibras orientadas verticalmente por baixo destas últimas.

Considerando que a aplicação prevista pede que o filme esteja bem aderido ao substrato, não se dispersando ao entrar em contato com a solução eletrolítica, uma morfologia que atenda tais requisitos é desejada. Dessa forma, como as nanofibras

orientadas verticalmente constituem um filme de maior adesão ao substrato em relação as depositadas horizontalmente, outro teste é realizado visando a maximização das nanofibras orientadas verticalmente.

O terceiro teste é realizado alterando, mais uma vez, a concentração da solução precursora da camada semente, no qual é empregado 0,25g de H_2MoO_4 e 5ml de H_2O_2 para a solução precursora da camada semente, mantendo o tratamento MAH idêntico aos anteriores. A Figura 22-b apresenta os resultados morfológicos obtidos por MEV da amostra em questão. Os resultados indicam uma menor formação das morfologias de nanofibras depositadas horizontalmente sobre o filme junto as nanofibras orientadas verticalmente.

Figura 22 - Imagens de MEV da amostra obtida com a) solução precursora da camada semente preparada com 0,50g de H_2MoO_4 em 5 mL de H_2O_2 e tratamento MAH à 175°C por 10 min e b) solução precursora da camada semente preparada com 0,25g de H_2MoO_4 em 5 mL de H_2O_2 e tratamento MAH à 175°C por 10 min.

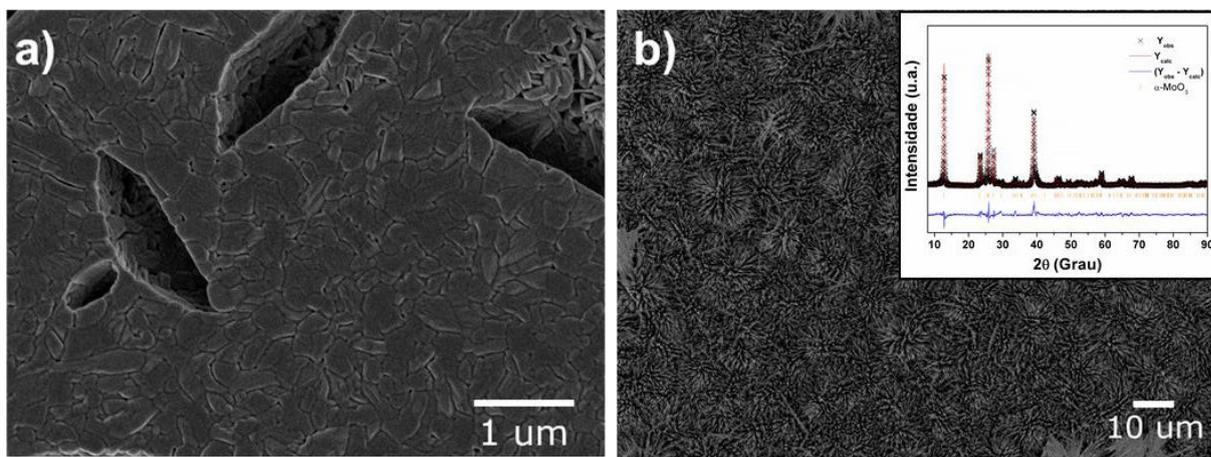


Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Com objetivo de minimizar ainda mais as nanofibras depositadas horizontalmente, o tempo de tratamento MAH foi reduzido com base em sua influência na obtenção das morfologias observada na primeira etapa deste projeto. Dessa forma, outro teste foi realizado mantendo 0,25g de H_2MoO_4 e 5 ml de H_2O_2 para a solução precursora, mas um tratamento MAH à 175°C por apenas 1 min. As imagens de MEV desta amostra e sua camada semente são ilustradas na Figura 23. Os resultados morfológicos obtidos revelam a formação de uma camada semente densa (Figura 23-a) e de um filme constituído, em sua maioria, por nanofibras orientadas verticalmente como era almejado (Figura 23-b). Verifica-se, portanto, que baixas concentrações da

solução precursora da camada semente somado ao tratamento MAH em curtos tempos induzem o crescimento de nanofibras α -MoO₃ verticalmente orientadas.

Figura 23 - Imagens de MEV da a) camada semente e da b) amostra obtida com solução precursora preparada com 0,25g de H₂MoO₄ em 5 mL de H₂O₂ e tratamento MAH à 175°C por 1 min e inset com Difratoograma de raio-X e refinamento estrutural pelo método de Rietveld do filme otimizado.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

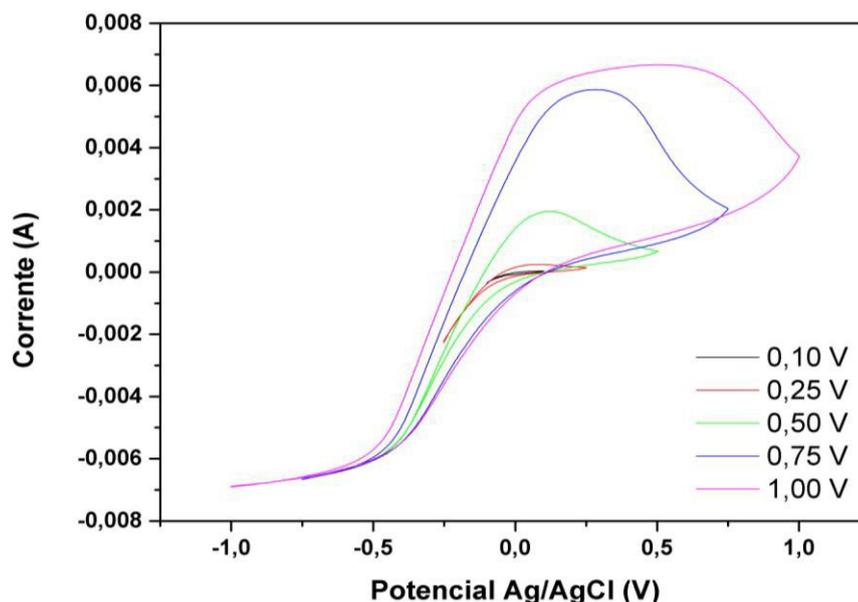
A estrutura cristalina do filme otimizado foi analisada por Difração de Raio-X (DRX) a fim de confirmar que o filme era constituído apenas pela fase α -MoO₃ embora as condições de síntese já fossem as otimizadas para obtenção de tal fase. O inset da Figura 23-b apresenta o difratograma obtido para a amostra junto ao seu refinamento estrutural pelo método de Rietveld. A identificação qualitativa revelou a correspondência do difratograma com a carta cristalográfica referente à fase polimórfica α -MoO₃ (JCPDS #05-508) e a análise quantitativa que a amostra era constituída unicamente por tal fase.

4.2.1.2 Aplicação dos dispositivos eletrocromicos da fase α -MoO₃

Um estudo sistemático dos parâmetros eletrocromicos da fase α -MoO₃ foi realizado buscando-se verificar parâmetros como potencial aplicado, taxa de varredura, quantidade de ciclos e solução eletrolítica na resposta eletrocromica dos filmes otimizados. O primeiro estudo foi realizado em função do potencial aplicado, mantendo-se fixas a taxa de varredura de 10 mV/s e a quantidade de 1 ciclo. As medidas eletroquímicas em função do potencial aplicado são apresentadas na Figura 24. Os resultados eletrocromicos mostraram picos de redução e oxidação associados a inserção e remoção, respectivamente, de íons na rede cristalina do material, os

quais estão associados a modulação da densidade ótica (cor do filme) que passa de incolor em potenciais positivos para azul escuro em potenciais negativos. Além disso, verificou-se um potencial efeito de memória indicado pela alteração do comportamento dos picos de oxidação para potenciais aplicados superiores a $\pm 0,50\text{V}$, de forma o potencial escolhido como mais eficaz para o filme estudado foi o de $\pm 0,50\text{V}$.

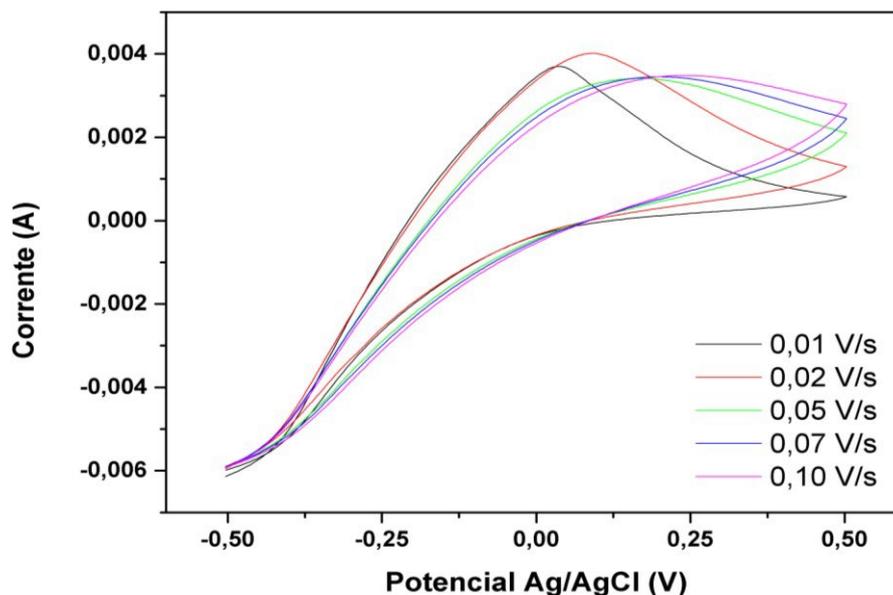
Figura 24 - Medidas eletroquímicas em função do potencial aplicado.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A influência da taxa de varredura no desempenho electrocrômico do filme foi o segundo parâmetro avaliado, mantendo fixos o potencial aplicado $\pm 0,50\text{V}$ e a quantidade de 1 ciclo. A Figura 25 ilustra as medidas eletroquímicas obtidas em função da taxa de varredura. Os resultados electrocrômicos indicam que quanto menor a taxa de varredura aplicada maior é a área da curva e, conseqüentemente, maior a quantidade de íons envolvidos no processo. Dessa forma, é preferível trabalhar com taxas de varredura mais altas, 100mV/s , a fim de minimizar o potencial efeito de memória verificado anteriormente.

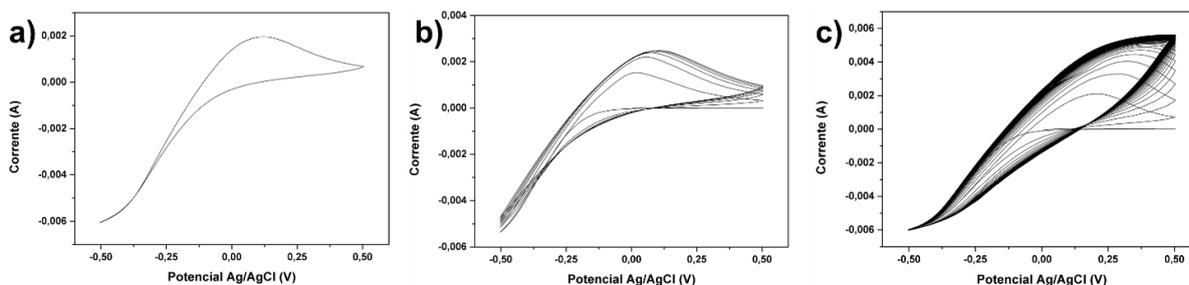
Figura 25 - Medidas eletroquímicas em função do potencial aplicado.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

O terceiro parâmetro a ser analisado foi o de número de ciclos realizados consecutivamente, mantendo fixos o potencial aplicado de $\pm 0,50V$ e uma taxa de varredura de $100mV/s$. As medidas eletroquímicas obtidas em função da taxa de varredura seguem apresentadas na Figura 26. Os resultados electrocrômicos revelam um efeito de memória pronunciado para um nº elevado de ciclos consecutivos, dado que na análise de 100 ciclos a amostra deixa de apresentar alteração de modulação da densidade ótica. Isso ocorre, pois a quantidade de íons que são inseridos e removidos efetivamente da rede cristalina do material passa a ser nula, o que é observado pela não alteração da área da curva após cerca de 15 ciclos.

Figura 26 - Medidas eletroquímicas em função do nº de ciclos consecutivos, sendo a) 1 ciclo, b) 10 ciclos e c) 100 ciclos.

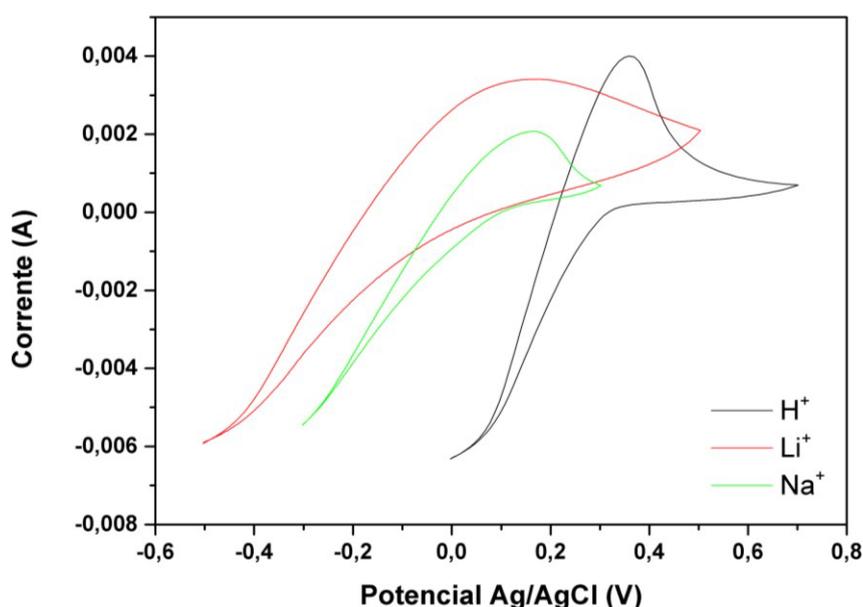


Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Por fim, a influência da solução eletrolítica foi o último parâmetro analisado, mantendo fixos o potencial aplicado de $\pm 0,50V$, uma taxa de varredura de $100mV/s$ e

a quantidade de 1 ciclo. As medidas eletroquímicas em função da solução eletrolítica estão apresentadas na Figura 27. Os resultados electrocrômicos revelaram que a janela de potencial electrocrômico é dependente da solução eletrolítica e que o efeito de memória ocorre mais rapidamente quanto maior for o íon inserido na rede cristalina da fase α -MoO₃, ou seja, para a solução com íons H⁺ o efeito de memória ocorre depois de muitos ciclos enquanto para solução com íons Na⁺ o efeito de memória praticamente suprime a modulação ótica imediatamente após o primeiro ciclo.

Figura 27 - Medidas eletroquímicas em função da solução eletrolítica.



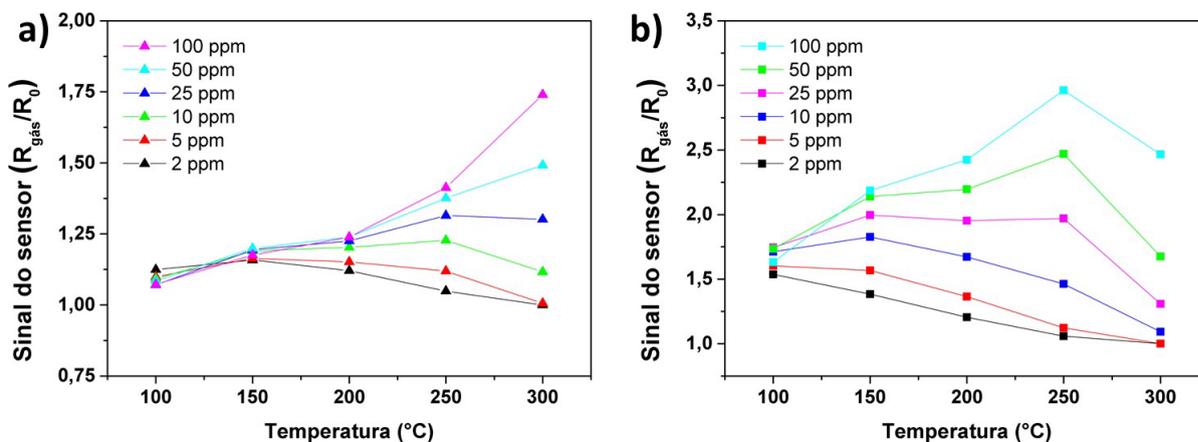
Fonte: Elaborado pela autora (2022).

4.2.2 Sensor de gás

4.2.2.1 Estudo da performance da fase α -MoO₃

A princípio, sabendo que a fase α -MoO₃ é termodinamicamente estável, sua resposta de detecção de NO₂ foi avaliada em diferentes temperaturas e concentrações para os dois métodos utilizados. Vale lembrar que o método M1 consiste no crescimento *on-chip* por duas etapas e M2 no crescimento das nanoestruturas também via método MAH seguido da deposição por *drop-casting*. Considerando estes dois métodos empregados, o sinal do sensor obtido na análise em função da temperatura para todas as concentrações analisadas consta na Figura 28.

Figura 28 - Sinal do sensor em função da temperatura para diferentes concentrações utilizando o método a) M1 e b) M2.



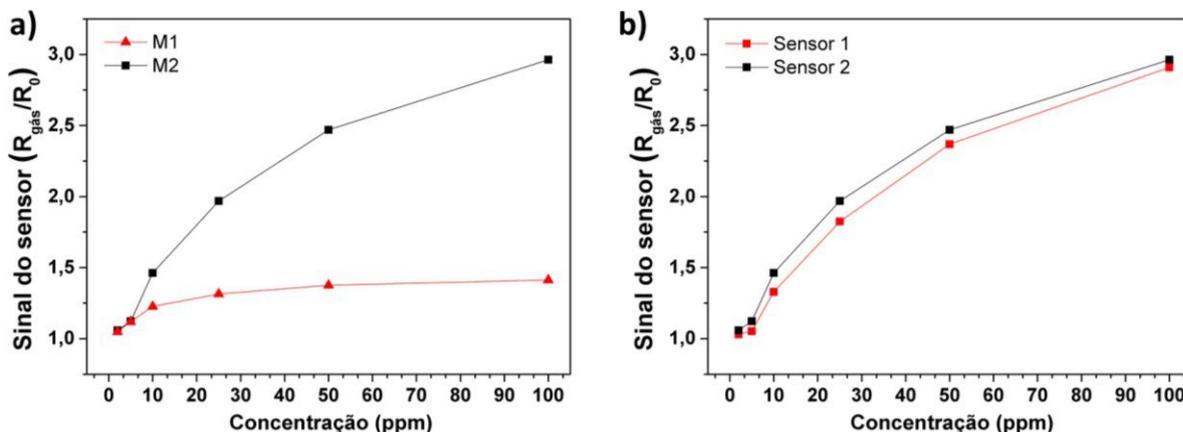
Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A partir dos resultados obtidos, observa-se um aumento do sinal do sensor para ambos os métodos empregados e maior parte das concentrações analisadas na temperatura de 250°C. Para temperaturas maiores ou inferior a 250°C, verifica-se uma queda do sinal do sensor em algumas concentrações avaliadas. Dessa forma, conclui-se que a temperatura de operação ótima a ser utilizada é a de 250°C.

Posteriormente, os dois métodos empregados foram comparados empregando a temperatura ótima encontrada. O sinal do sensor em função do tempo e, indiretamente, das concentrações avaliadas para os dois métodos comparados é apresentado na Figura 29-a. Com base em tais resultados, é possível verificar que o método M2 apresenta melhor resposta sensora, tendo em vista que a partir da concentração de 10 ppm, o sinal do sensor feito empregando M2 foi sempre superior ao sinal do sensor feito empregando M1.

Além disso, a reprodutibilidade da performance sensora do método M2 foi verificada a partir da análise do sinal de dois sensores feitos utilizando tal método. Os resultados da análise constam na Figura 29-b e demonstram que o método apresenta considerável reprodutibilidade, dado que ambos os sensores avaliados exibiram sinais similares para todas as concentrações avaliadas.

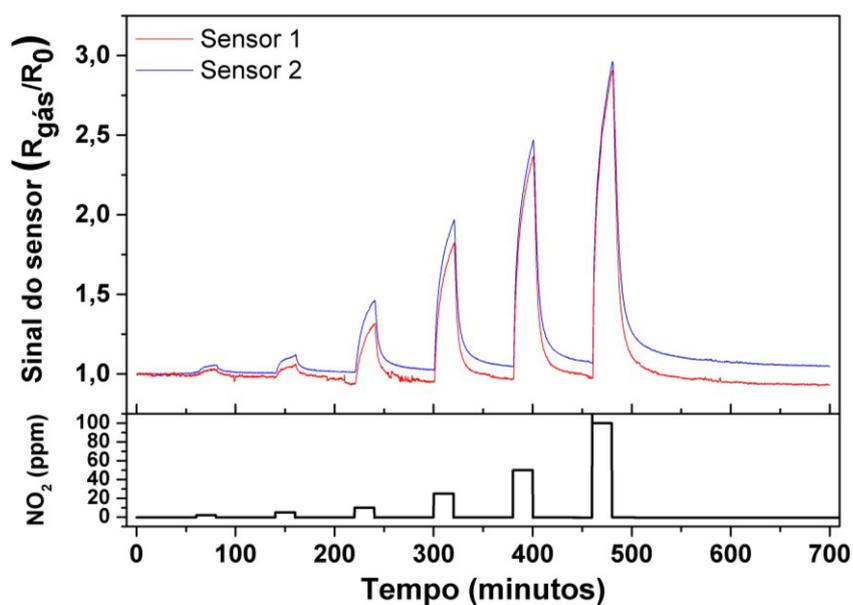
Figura 29 - a) Sinal do sensor em função de diferentes concentrações utilizando o método M1 e M2 e b) Reprodutibilidade do método M2.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

O sinal completo do sensor em função da concentração de NO_2 empregando a temperatura ótima de operação e método M2 é apresentado na Figura 30. A seletividade do sensor $\alpha\text{-MoO}_3$ para NO_2 foi analisada contra H_2 , CO , C_2H_2 e C_2H_4 como gases interferentes com concentração de 100ppm. Para todos os interferentes, o sinal do sensor foi igual a 1, isto é, não houve resposta sensora, constatando uma seletividade alta do sensor $\alpha\text{-MoO}_3$ para NO_2 .

Figura 30 - Sinal completo do sensor em função da concentração de NO_2 com $T_{\text{operação}}$ de 250°C e método M2.

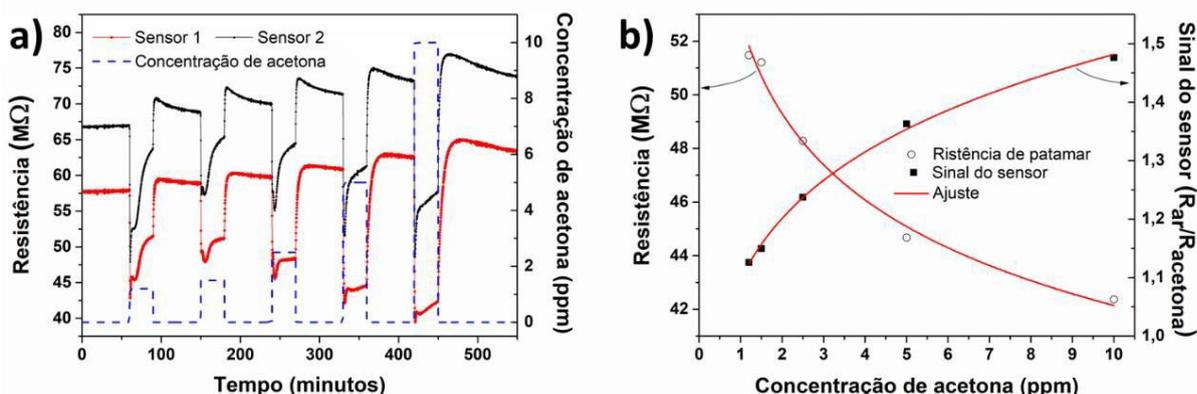


Fonte: Elaborado pela autora (2022).

4.2.2.2 Estudo da performance da fase h-MoO₃

Considerando que a fase h-MoO₃ é uma fase termodinamicamente instável e com base em literatura anterior^{28,29,30}, a resposta de detecção de acetona foi realizada em uma temperatura de operação de 200°C em diferentes concentrações. Os resultados da análise sensora são apresentados na Figura 31-a. Como esperado, para semicondutores do tipo n, houve a diminuição da resistência do sensor h-MoO₃ na presença de acetona, exibindo resposta reversível até os níveis de exposição mais baixos (1,25 ppm) com similar detecção de resposta para ambos os sensores testados.

Figura 31 - a) Resposta de detecção transiente de acetona e b) resistência em estado estacionário e sinal do sensor h-MoO₃ (sensor 1) em função da concentração a 200°C.



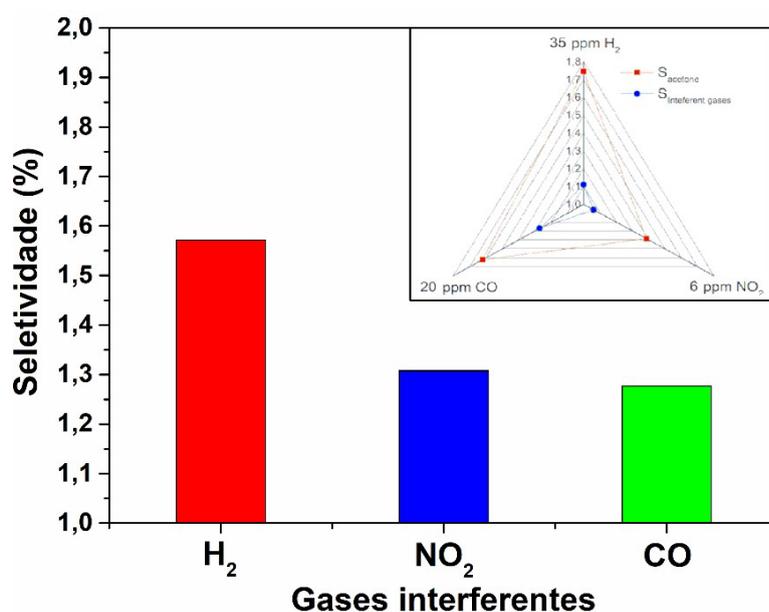
Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Os microrods h-MoO₃ também apresentam velocidade de adsorção/dessorção mais rápida com tempos de resposta e recuperação de cerca de 10 s e 120 s em 1,25 ppm, respectivamente, atingindo até 60 se 500 s a 10 ppm. Além disso, em estado estacionário, a resistência diminuiu e o sinal do sensor aumentou (Figura 31-b), sinais de até aproximadamente 1,5 a 10 ppm, seguindo uma dependência da concentração de acetona conforme a lei de potência.³¹ Estes resultados mostram um bom desempenho dos sensores h-MoO₃ para detectar acetona na faixa de concentração desejável para diagnóstico de diabetes.^{32,33}

Os microbastões de MoO₃ mostram sinais de sensor comparáveis a TiO₂ e Co₄O₃ e velocidade de adsorção/dessorção similar a sensores SnO₂ e WO₃ em uma temperatura operacional mais baixa. A seletividade dos sensores h-MoO₃ para acetona foi verificada contra NO₂, H₂ e CO como gases interferentes, conforme mostrado na Figura 32. O sinal do sensor (inset Figura 32) revelou que os microrods

h-MoO₃ exibem os maiores valores de sinal do sensor de acetona em relação a todos gases interferentes em diferentes concentrações, exibindo uma seletividade para acetona de cerca de 1,55 para H₂ e 1,30 para NO₂ e CO, ou seja, um sinal do sensor para acetona 55% maior em comparação com H₂ e 30% em relação ao NO₂ e CO.

Figura 32 - a) Seletividade do sensor h-MoO₃ (sensor 1) à acetona em relação a NO₂, CO e H₂ a 6, 20 e 35 ppm, respectivamente, em uma temperatura de operação de 200°C e inset com Gráfico polar do sinal do sensor de acetona contra gases interferentes.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Recentemente, foi demonstrado que o desempenho de detecção na fase α -MoO₃ pode ser alcançado pela modulação do plano específico da superfície exposta.³⁴ Portanto, é razoável supor que o desempenho de detecção de acetona aprimorado dos microrods h-MoO₃ pode estar relacionado a uma sensibilização química favorecida da adsorção/dessorção de reações acetona-oxigênio, conforme declarado nas equações apresentadas anteriormente, devido ao plano cristalográfico bem definido exposto na superfície dos microrods, que está relacionado ao plano da família {100} na fase hexagonal. Além disso, esse efeito morfológico também pode estar contribuindo para a formação inicial alta diminuição na resistência geral do sensor quando o dispositivo é exposto a concentrações de acetona.

5 CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos na primeira etapa do trabalho, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas apresenta-se como uma rota viável para a preparação de diferentes fases polimórficas do MoO_3 , sendo um processo de síntese rápido à baixas temperaturas. Acredita-se também que a razão entre os íons $\text{H}^+ / \text{Mo}^{+6}$ em solução seja o fator determinante na obtenção das diferentes fases polimórficas do MoO_3 . Além disso, foi verificado que a formação da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ é favorecida em sínteses com maiores temperaturas e longos períodos, enquanto a fase h-MoO_3 é predominante em sínteses com menores temperaturas e pequenos períodos. Ademais, a taxa de aquecimento apresentou papel significativo na regularidade da fase h-MoO_3 , mas nenhuma influência no crescimento da fase $\alpha\text{-MoO}_3$.

Já em relação aos resultados obtidos na segunda etapa, verificou-se que o crescimento *on-chip* por duas etapas é uma rota viável para preparação de dispositivos eletrocromicos baseados na fase $\alpha\text{-MoO}_3$. Além disso, foi possível obter as condições eletrocromicas otimizadas de tal fase, sendo elas um potencial aplicado de $\pm 0,5 \text{ V}$ a uma taxa de 100 mV/s , empregando Li^+ como íon de trabalho. Também foi observada a influência dos parâmetros eletrocromicos analisados na inserção/retirada de íons e, conseqüentemente, na modulação ótica do dispositivo. O efeito de memória também foi influenciado pelo potencial aplicado, taxa de varredura, nº de ciclos e, sobretudo, pela solução eletrolítica, sendo que o efeito foi maximizado com o aumento potencial, taxa, nº de ciclos e raio atômico do íon envolvido.

O estudo da performance sensora da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ para detecção de NO_2 revelaram que tais nanofibras apresentam um bom sinal do sensor com reprodutibilidade considerável. Além disso, também foi verificada uma resposta rápida e alta seletividade a diferentes gases interferentes. Já para a fase h-MoO_3 , os testes de detecção de acetona mostraram que os microrods exibem um bom sinal do sensor, resposta rápida, alta seletividade a diferentes gases interferentes e limite inferior de detecção reduzido. O mecanismo de detecção foi discutido considerando a contribuição da morfologia bem facetada dos microrods para o desempenho aprimorado de detecção de acetona da fase h-MoO_3 . Esta fase metaestável é uma candidata promissora como camada sensora em sensores quimiorresistivos de gás aplicados à detecção de acetona.

6 REFERÊNCIAS

- ¹ Zanetti-Ramos, B. G., Creczynski-Pasa, T. B. Nanotechnology development: world-wide and national investments, *Rev. Bras. Farm.*, 89(2): 95-101, 2008.
- ² Nunes, D., Pimentel, A., Gonçalves A., Pereira, S., Branquinho, R., Barquinha, P., Fortunato, E., Martins, R. Metal oxide nanostructures for sensor applications. *Semicond. Sci. Technol.* 34 043001, 2019.
- ³ Zarbin, A. J. G. Química De (Nano)Materiais. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 6, 1469-1479, 2007.
- ⁴ Castro, I.A., Datta, R.S., Ou, J.Z., Castellanos-Gomez, A., Sriram, S., Daeneke, T., Kalantar-zadeh, K. Molybdenum Oxides - From Fundamentals to Functionality. *Advanced Materials*, 29, 1-31, 2017.
- ⁵ Song, Y., Zhao, Y., Huang, Z., Zhao, J. Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h-MoO₃, α-MoO₃.H₂O and h-/α-MoO₃ composites) and their photochromic properties study. *Journal of Alloys and Compounds* 693, 1290-1296, 2017.
- ⁶ Silveira, J. V., Propriedades vibracionais de nanotubos e nanobastões de óxido de Molibdênio. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, 2010.
- ⁷ D. D. Yao, J. Z. Ou, K. Latham, S. Zhuiykov, A. P. O'Mullane, R. G. Egdell, D. S. L. Law, *J. Phys. Chem. C*, 114, 4636, 2010.
- ⁸ Cong, S., Sugahara, T., Wei, T., Jiu, J., Hirose, Y., Nagao, S., Sukanuma, K. Growth and Extension of One-Step Sol-Gel Derived Molybdenum Trioxide Nanorods via Controlling Citric Acid Decomposition Rate. *Cryst. Growth Des.* 15, 4536-4542, 2015.
- ⁹ Yan, D., Luo, X., Zhang, H., Zhu, C., Chen, L., Chen, G., Xu, H., Yu, A. Ultrafine MoO₃ nanoparticles embedded in porous carbon nanofibers as anodes for high-performance lithium-ion batterie. *J. Alloys Compd.* 688, Part A, 481, 2016.
- ¹⁰ Yao, D. D., Ou, J. Z., Latham, K., Zhuiykov, S., O'Mullane, A. P., Kalantar-zadeh, K. Electrodeposited α- and β-Phase MoO₃ Films and Investigation of Their Gasochromic Properties. *Cryst. Growth Des.* 12, 2012.
- ¹¹ Mirzaei, A., Neri, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. *Sensors and Actuators B* 237, 749–775, 2016.
- ¹² Chithambararaj, A., Rajeswari Yogamalar, N. Chandra Bose, A. Hydrothermally Synthesized h-MoO₃ and α-MoO₃ Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport. *Cryst. Growth Des.* 16, 4, 1984–1995, 2016.
- ¹³ Wang, L., Zhang, X., Ying, M., Yang, M., Yanxing, Q. Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of one-dimensional MoO₃ nanobelts. *Materials Letters* 164, 623–626, 2016.
- ¹⁴ Granqvist, C. G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films – Elsevier* 564, 1, 2014.

-
- ¹⁵ Mortimer, R. J. Electrochromic Materials. *Annual Review of Materials Research* 41, 241, 2011.
- ¹⁶ Chang, I. F., Gilbert, B. L., Sun, T. I. Electrochemichromic systems for display applications. *J. Electrochem.Soc.* 122, 955, 1975.
- ¹⁷ Felix, A. A., Suman, P. H., Orlandi, M. O. Chapter 4 - Methods for characterization and evaluation of chemoresistive nanosensors, In *Micro and Nano Technologies, Nanosensors for Smart Cities*, Elsevier, 63-83. 2020.
- ¹⁸ X. Zhou, S. Lee, Z. Xu, J. Yoon, Recent progress on the development of chemosensors for gases, *Chem. Rev.* 115, 7944, 2015.
- ¹⁹ Fierro, J. L. G. *Metal Oxide Chemistry and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- ²⁰ G. Neri, First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors, *Chemosensors* 3, 1, 2015.
- ²¹ Gurlo, A. Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ case studies. *The Royal Society Of Chemistry: Nanoscale* 3, 154, 2011.
- ²² Molina-Mendoza, A. J., Lado, J. L., Island, J. O., Niño, M. A., Aballe, L., Foerster, M., Bruno, F. Y., López-Moreno, A., Vaquero-Garzon, L., J. van der Zant, H. S., Rubio-Bollinger, G., Agraït, N., Pérez, E. M., Fernández-Rossier, J., Castellanos-Gomez, A. Centimeter-Scale Synthesis of Ultrathin Layered MoO₃ by van der Waals Epitaxy. *Chem. Mater.* 28, 4042-4051, 2016.
- ²³ Imawan, C., Solzbacher, F., Steffes, H., Obermeier, E. Gas-sensing characteristics of modified-MoO₃ thin films using Ti-overlayers for NH₃ gas sensors, *Sens. Actuators B: Chem.* 64 (1–3) 193–197, 2000.
- ²⁴ Masikini, M.; Chowdhury, M.; Nemraoui, O. Review—Metal Oxides: Application in Exhaled Breath Acetone Chemiresistive Sensors. *J. Electrochem. Soc.* 167, 037537, 2020.
- ²⁵ Zakharova, G. S., Podval'naya, N. V. Bifunctional potentiometric sensor based on MoO₃ nanorods. *J. Anal. Chem.* 68, 50-56, 2013.
- ²⁶ Chu, W. G., Zhang, L. N., Wang, H. F., Han, Z. H., Han, D., Li, Q. Q., Fan, S. S. Direct thermal oxidation evaporation growth, structure, and optical properties of single-crystalline nanobelts of molybdenum trioxide. *J. Mater. Res.*, Vol. 22, No. 6, 2007.
- ²⁷ Atuchin, V. V., Gavrilova, T. A., Kostrovsky, V. G., Pokrovsky, L. D., Troitskaia, I. B. Morphology and Structure of Hexagonal MoO₃ Nanorods. *Inorganic Materials*, Vol. 44, No. 6, 2008.
- ²⁸ Santos, G.T.; Felix, A.A.;Orlandi, M.O. Ultrafast growth of h-MoO₃ microrods and its

acetone sensing performance. *Surfaces* 4, 9, 2021.

²⁹ Suman, P.H.; Felix, A.A.; Tuller, H.L.; Varela, J.A.; Orlandi, M.O. Comparative gas sensor response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ nanobelts to NO₂ and potential interferents. *Sensors Actuators B Chem.* 208, 122, 2015.

³⁰ Suman, P.H.; Felix, A.A.; Tuller, H.L.; Varela, J.A.; Orlandi, M.O. Giant Chemo-Resistance of SnO disk-like structures. *Sensors Actuators B Chem.* 186, 103, 2013.

³¹ Gurlo, A.; Barsan, N.; Weimar, U. Gas sensors based on semiconducting metal oxides. In *Metal Oxides: Chemistry and Application*; Fierro, J.L.G., Ed.; CRC Press: Boca Raton, pp. 683–738, 2005.

³² Choi, S.-J.; Lee, I.; Jang, B.-H.; Youn, D.-Y.; Ryu, W.-H.; Park, C.O.; Kim, I.-D. Selective Diagnosis of Diabetes Using Pt-Functionalized WO₃ Hemitube Networks As a Sensing Layer of Acetone in Exhaled Breath. *Anal. Chem.* 85, 1792, 2013.

³³ Righettoni, M.; Tricoli, A.; Pratsinis, S.E. Si:WO₃ Sensors for Highly Selective Detection of Acetone for Easy Diagnosis of Diabetes by Breath Analysis. *Anal. Chem.* 82, 3581, 2010.

³⁴ Felix, A.A.; Silva, R.A.; Orlandi, M.O. Layered α -MoO₃ nanoplates for gas sensing applications. *CrystEngComm*, 22, 4640, 2020.