



Serviço Público Federal

Ministério da Educação

**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



## **SÍNTESE DE NANOFITAS DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO COM APLICAÇÃO ELETROCRÔMICA**

**EYNARA GUERRIERI DE OLIVEIRA**

Orientador: Prof. Dr. Márcio Roberto da Silva Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves

Campo Grande - MS

2019



Serviço Público Federal

Ministério da Educação

**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



## **SÍNTESE DE NANOFITAS DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO COM APLICAÇÃO ELETROCRÔMICA**

**EYNARA GUERRIERI DE OLIVEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul para obtenção do título de mestre.

Orientador:

Prof. Dr. Márcio Roberto da Silva Oliveira

Coorientador:

Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves

Campo Grande - MS

2019



**Ata de Defesa de Dissertação**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**  
**Mestrado**

Aos doze dias do mês de março do ano de dois mil e dezanove, às nove horas, no Anfiteatro do Instituto de Química/INQUI, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Marcio Roberto da Silva Oliveira (UFGD), Diogo Duarte dos Reis (UFMS) e Eduardo Ariel Ponzio (UFF), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho da aluna: EYNARA GUERRIERI DE OLIVEIRA, CPF 04587916102, Área de concentração em Física e Química de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Curso de Mestrado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "Síntese de Nanofitas de Trióxido de Molibdênio com Aplicação Eletrocromática." e orientação de Marcio Roberto da Silva Oliveira. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra à aluna que expôs sua Dissertação. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu Parecer expresso conforme segue:

**EXAMINADOR**

Dr. Marcio Roberto da Silva Oliveira (Interno)  
Dr. Caue Alves Martins (Interno) (Suplente)  
Dante Alighieri de Mello (Externo) (Suplente)  
Dr. Diogo Duarte dos Reis (Interno)  
Dr. Eduardo Ariel Ponzio (Externo)

**ASSINATURA**

ASSINATURA	AVALIAÇÃO
	Aprovada
_____	_____
	APROVADA
	Aprovada

**AVALIAÇÃO**

**RESULTADO FINAL:**

Aprovação

Aprovação com revisão

Reprovação

**OBSERVAÇÕES:**

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

Assinaturas:

Presidente da Banca Examinadora

Aluna

*Aos meus pais Elisa e Geraldo  
As minhas irmãs Eígla e Evellyn  
Aos meus sobrinhos  
Henrique e Beatriz  
Pelo amor que lhes tenho  
dedico esse trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva dele ter concedido realizar um sonho ingressando nesse mestrado. Pela saúde e força que ele me deu ao longo desses anos sendo o meu guia me ajudando a enfrentar todas as dificuldades.

À minha família maravilhosa. Aos meus pais pelo amor e apoio incondicional, pelas alegrias, pelos ensinamentos, por sempre me mostrar qual é o caminho certo, mas deixando que eu escolhesse qual seguir. Por incentivarem e me impulsionarem a ir cada vez mais longe. Tudo que alcancei até aqui é graças à dedicação e disponibilidade deles. As minhas irmãs Eígla e Evellyn e aos meus cunhados Marcos e Roy que sempre estiveram ao meu lado.

Ao meu namorado Anderson que foi um grande amigo e ajudador durante esses anos. Por sempre me apoiar e tranquilizar mesmo nos momentos que parecia nada dar certo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Márcio Roberto pela oportunidade a mim confiada em ser sua orientanda.

Ao meu inestimável coorientador Prof. Dr. Diego Alves pela grande ajuda, apoio e orientação desde os passos iniciais da pesquisa. Pelo tratamento atencioso, paciente e pelos preciosos ensinamentos. Ao Prof. Dr. Além-Mar pelas considerações e explicações dadas. Agradeço a eles pelo acolhimento e oportunidade de fazer parte das reuniões e estar presente juntamente com seu grupo de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Sílvio a quem sou grata pela atenção, amizade e generosidade de compartilhar seus conhecimentos em todas orientações. Por me apresentar a área da eletroquímica de maneira tão bem explanada. Meu respeito e admiração pela sua conduta atenciosa e prestativa.

Ao Prof. Dr. Diogo Duarte dos Reis pela afinidade, amizade e também auxílio no seu mandato como coordenador do PPGCM.

Ao Prof Dr. Gilberto Maia pela permissão em disponibilizar o acesso ao LP5.

Ao grande amigo Elias Nogueira Aguiar e ao Prof. Dr. Moacir Lacerda que me incentivaram desde o início a ingressar no Mestrado em Ciência dos Materiais. Em especial agradeço ao Elias pela sua atenção e dedicação em realizar as imagens as quais eu precisava no MEV.

Aos colegas da Química: Rogers, Bruna Aranha, Fábio Lima e Guilherme Fortunato por me estenderem a mão de uma forma admirável compartilhando as suas experiências laboratoriais. Palavras são insuficientes para agradecer-los pela prestatividade e bondade em esclarecer minhas dúvidas de modo tão gentil.

Aos colegas da Pós-graduação pela amizade em especial aos mais próximos: Douglas Freitas, Thiago Quevedo, Rafael Henrique, Douglas Dantas e Luiz Zeferino.

Aos técnicos Paulo e Flávio pelo tratamento gentil e pelas ajudas prestadas.

À secretária Flávia Baú pela sua prestatividade, ótimo atendimento e esclarecimento de todas as dúvidas quanto as formalidades e prazos do PPGCM.

Aos colegas do LNNA: Camila, Victor, Dyovanna, Lucas, Afonso, Adailton e Luiz Gomes pelos esclarecimentos de técnicas, procedimentos experimentais e dúvidas que surgiam.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento.

Porque os meus pensamentos não são os vossos pensamentos, nem os vossos caminhos os meus caminhos, diz o Senhor. Porque assim como os céus são mais altos do que a terra, assim são os meus caminhos mais altos do que os vossos caminhos, e os meus pensamentos mais altos do que os vossos pensamentos.

Isaías 55:8,9.

## RESUMO

Neste trabalho, nanofitas de trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) foram sintetizadas através de uma reação hidrotérmica usando como fonte de molibdênio o  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  juntamente com o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) no período de 20 horas à temperatura de 180 °C. A caracterização do material sintetizado foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e difração de raios X. Os resultados indicaram obtenção de nanofitas de  $\text{MoO}_3$  com comprimentos de 10 a 30  $\mu\text{m}$  e larguras variadas de 150 a 400 nm apresentando estrutura cristalina ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ). Visando a obtenção de filmes através de um método acessível e eficiente a técnica de filtração a vácuo foi utilizada. Após a síntese, o material em pó foi dispersado em água formando uma solução que permitiu a filtração por meio de uma membrana cujos poros têm 0,22  $\mu\text{m}$ , sequencialmente esta técnica permite a retenção de  $\text{MoO}_3$  sobre a superfície da membrana, em seguida, a mesma é depositada sobre substratos condutores transparentes (ITO). As propriedades electrocrômicas dos filmes de  $\text{MoO}_3$  foram estudadas intercalando / desintercalando íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Li}^+$  provenientes dos eletrólitos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno. As medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria revelaram maior contraste óptico no potencial de inserção de íons de -2 V com eletrólito na concentração de 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno. As medidas cronoamperométricas evidenciaram que os íons  $\text{Li}^+$  podem ser reversivelmente intercalados dando origem a estados ópticos escuros com a entrada de íons (redução) e estados claros com a saída de íons (oxidação).

Palavras-Chave: Nanofitas, Trióxido de Molibdênio, Eletrocromismo.

## ABSTRACT

In this work, nanobelts of molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) were synthesized through a hydrothermal reaction using as a source of molybdenum the  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  together with nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) in the period of 20 hours with a temperature of  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . The characterization of the synthesized material was performed by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The results indicated  $\text{MoO}_3$  nanobelts with a length of 10 a  $30\text{ }\mu\text{m}$  and varying widths from 150 to 400 nm, presenting orthorhombic crystal structure ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ). Aiming at obtaining films through an affordable and efficient method the present worked chose to utilize the technique of vacuum filtration. After the synthesis, the powdered material is dispersed in water to form a solution which allows filtration through a membrane whose pores are  $0.22\text{ }\mu\text{m}$ , sequentially this technique allows the retention of  $\text{MoO}_3$  on the surface of the membrane, then the deposited on transparent conductive substrates (ITO). The electrochromic properties of the  $\text{MoO}_3$  films were studied by intercalation / deintercalation of  $\text{H}^+$  and  $\text{Li}^+$  ions from the electrolytes of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{LiClO}_4$  in propylene carbonate. The measurements of cyclic voltammetry and chronoamperometry revealed greater optical contrast in the potential of insertion of  $-2\text{ V}$  ions with electrolyte in the concentration of  $1\text{ M}$  of  $\text{LiClO}_4$  in propylene carbonate. The results of chronoamperometry stated that  $\text{Li}^+$  ions can be reversibly intercalated giving rise to dark optic states with the entrance of ions (reduction) and clear states with the exit of ions (oxidation).

Keywords: Nanobelts, Molybdenum Trioxide, Electrochromism.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Materiais Cromógenos .....	3
1.1.1. Eletrocromismo.....	5
1.1.2. Dispositivos Eletrocromicos.....	8
1.2. Molibdênio.....	12
1.2.1. Trióxido de Molibdênio.....	13
1.2.2. Eletrocromismo em Filmes de Molibdênio .....	16
<b>2. OBJETIVO GERAL</b> .....	19
2.1. Objetivos específicos .....	19
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	20
3.1. Síntese Hidrotérmica de Nanofitas de MoO <sub>3</sub> .....	20
3.2. Filmes de nanofitas de MoO <sub>3</sub> .....	22
3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	23
3.4. Espectroscopia Raman .....	24
3.5. Difração de Raios X.....	24
3.6. Fotometria .....	24
3.7. Eletroquímica.....	26
3.7.1. Voltametria Cíclica.....	26
3.7.2. Cronoamperometria .....	27
3.7.3. Montagem da célula eletroquímica.....	27
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	29
4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	29
4.2. Espectroscopia Raman .....	31
4.3. Difração de Raios X.....	34

4.4. Voltametria Cíclica e Fotometria.....	35
4.5. Cronoamperometria .....	45
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>51</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>53</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Relação de gastos energéticos referentes à iluminação e refrigeração de um ambiente de janelas fotocromáticas, eletrocromáticas e termocromáticas em relação a outros tipos de vidros vendidos no mercado. Imagem adaptada.<sup>26-28</sup> ..... 5
- Figura 2.** Representação esquemática de um dispositivo eletrocromático de inserção de íons.<sup>37-38</sup> (1) vidro; (2) condutor transparente; (3) filme eletrocromático; (4) eletrólito; (5) filme de armazenamento de íons; (6) condutor transparente ..... 8
- Figura 3.** Representação esquemática de um dispositivo eletrocromático de eletrodeposição reversível: (1) vidro; (2) condutor transparente; (3) eletrólito; (4) material eletrocromático eletrodepositado e (5) condutor transparente.<sup>40</sup> ..... 8
- Figura 4.** Janela eletrocromática de aeronave, invenção patenteada pela Gentex, representando um estado extremo escurecido e um estado claro.<sup>13</sup> ..... 9
- Figura 5.** Representação esquemática de um retrovisor automotivo eletrocromático.<sup>41</sup> 10
- Figura 6.** Escritório equipado com janelas eletrocromáticas em estados completamente claros e escurecidos.<sup>43</sup> ..... 11
- Figura 7.** Lentes eletrocromáticas desenvolvidas pelo Instituto Tecnológico da Georgia (Atlanta – EUA).(A) Estado reduzido: -1,0 V e (B) Estado oxidado: +1,0 V.<sup>15-16</sup> ..... 11
- Figura 8.** Representação da estrutura básica na forma de octaedro de um metal de transição.<sup>36</sup> ..... 12
- Figura 9.** Estrutura cristalina do  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.<sup>36</sup> ..... 14
- Figura 10.** Estrutura hexagonal do h-MoO<sub>3</sub>.<sup>25</sup> ..... 15
- Figura 11.** Estrutura cristalográfica ortorrômbica do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.<sup>25</sup> ..... 15
- Figura 12.** Fluxograma simplificado de como ocorre a síntese de nanofitas de MoO<sub>3</sub>..... 22
- Figura 13.** Processo de fabricação dos filmes provenientes das nanofitas de MoO<sub>3</sub> sintetizadas por reação hidrotérmica. (a) Solução de 2 mg de material sintetizado dissolvido em 30 mL de água, (b) Filtração à vácuo da mistura utilizando uma membrana de 0,22  $\mu$ m de tamanho de poro, (c) Membrana com material depositado, (d) Filmes recortados da membrana e colocados em contato com o substrato ITO/VIDRO, (e) Esquema de “sanduíche” com os

filmes sobre os substratos. O substrato ITO/VIDRO é colocado entre duas lâminas de vidro de 14,5 cm, sobre as lâminas é pressionado o peso permitindo a junção do depósito de  $\text{MoO}_3$  sintetizado sobre o ITO, (f) Filmes concluídos. ....23

**Figura 14.** Dispositivo eletrocromico de inserção de íons. (1) Cubeta, (2) Suporte para fixação e separação dos eletrodos, (3) Eletrólito, (4) Eletrodo de trabalho (ITO/VIDRO), (5) Filme do material sintetizado, (6) Eletrodo de referência - (Ag/AgCl), (7) Contra-eletrodo (fio de platina). ....28

**Figura 15.** Imagens de MEV da amostra contendo nanofitas de  $\text{MoO}_3$ , com as magnificações: (a) 2000 X e (b) 8000 X. ....30

**Figura 16.** Espectros Raman das nanofitas de  $\text{MoO}_3$  (em azul) e do Óxido de Molibdênio Comercial (em vermelho). ....32

**Figura 17.** Difratoograma de Raio X das nanofitas sintetizadas no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) do Instituto de Física da UFMS. ....34

**Figura 18.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs. Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs. Ag/AgCl (—+), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de -1,2 V a 1,2 V em eletrólito de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com velocidade de varredura de 50  $\text{mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de 580 nm. ....36

**Figura 19.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs. Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs. Ag/AgCl (—+), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de -1,2 V a 0 V em eletrólito de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com velocidade de varredura de 50  $\text{mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de 580 nm. ....37

**Figura 20.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs. Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs. Ag/AgCl (—+), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de -1,4 V a 0 V em eletrólito de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com velocidade de varredura de 50  $\text{mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de 580 nm. ....37

**Figura 21.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs. Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs. Ag/AgCl (—+), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de -1,6 V a 0 V em eletrólito de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com velocidade de varredura de 50  $\text{mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de 580 nm. ....38

**Figura 22.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs  $Ag/AgCl$  (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs  $Ag/AgCl$  (—+), obtido a partir do filme de  $MoO_3$  com potencial aplicado de  $-1,8$  V a  $0$  V em eletrólito de  $0,1$  M de  $H_2SO_4$  com velocidade de varredura de  $50$   $mVs^{-1}$  e comprimento de onda de  $580$  nm.....39

**Figura 23.** (a) Eletrodo com superfície coberta de ITO. (b) Superfície do eletrodo danificado com retirada do ITO. ....40

**Figura 24.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs  $Ag/AgCl$  (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs  $Ag/AgCl$  (—+), obtido a partir do filme de  $MoO_3$  com potencial aplicado de  $-0,5$  V a  $0,5$  V em eletrólito de  $0,1$  M de  $LiClO_4$  em carbonato de propileno com velocidade de varredura de  $50$   $mVs^{-1}$  e comprimento de onda de  $580$  nm.....41

**Figura 25.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs.  $Ag/AgCl$  (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs  $Ag/AgCl$  (—+), obtido a partir do filme de  $MoO_3$  com potencial aplicado de  $-1$  V a  $1$  V com velocidade de varredura de  $50$   $mVs^{-1}$  e comprimento de onda de  $580$  nm. Eletrólito de  $LiClO_4$  em carbonato de propileno nas concentrações: (a)  $0,1$  M e (b)  $1$  M.....42

**Figura 26.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs.  $Ag/AgCl$  (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs  $Ag/AgCl$  (—+), obtido a partir do filme de  $MoO_3$  com potencial aplicado de  $-1,2$  V a  $1,2$  V com velocidade de varredura de  $50$   $mVs^{-1}$  e comprimento de onda de  $580$  nm. Eletrólito de  $LiClO_4$  em carbonato de propileno nas concentrações: (a)  $0,1$  M e (b)  $1$  M.....43

**Figura 27.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs.  $Ag/AgCl$  (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs.  $Ag/AgCl$  (—+), obtido a partir do filme de  $MoO_3$  com potencial aplicado de  $-2$  V a  $2$  V com velocidade de varredura de  $50$   $mVs^{-1}$  e comprimento de onda de  $580$  nm. Eletrólito de  $LiClO_4$  em carbonato de propileno nas concentrações: (a)  $0,1$  M e (b)  $1$  M.....44

**Figura 28.** (a) Potenciais x tempo aplicado para cada ciclo cronoamperométrico. Cronoamperometria (—) obtida a partir do filme de  $MoO_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) em eletrólito de  $0,1$  M de  $LiClO_4$  em carbonato de propileno pra um comprimento

de onda de 525 nm: (b) no período de 0 a 150 segundos e (c) no período de 0 a 450 segundos .....46

**Figura 29.** (a) Potenciais x tempo aplicado para cada ciclo cronoamperométrico. Cronoamperometria (—) obtida a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) em eletrólito de 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno pra um comprimento de onda de 525 nm: (b) no período de 85 a 120 segundos e (c) no período de 0 a 140 segundos. ....47

**Figura 30.** Cronoamperometria (—) obtida a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) para um comprimento de onda de 525 nm em eletrólito de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno nas concentrações: (a) 0,1 M e (b) 1 M. ....48

**Figura 31.** (a) Potenciais x tempo aplicado para cada ciclo cronoamperométrico. Cronoamperometria (—) obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) em eletrólito de 0,1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno pra um comprimento de onda de 525 nm: (b) no período de 115 a 160 segundos e (c) no período de 0 a 180 segundos. ....49

**Figura 32.** (a) Potenciais x tempo aplicado para cada ciclo cronoamperométrico. (b) Cronoamperometria (—) obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) para um comprimento de onda de 525 nm em eletrólito de 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno. ....50

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Exemplos de óxidos de metais eletrocromicos. Adaptado <sup>35-36</sup> .....	7
<b>Tabela 2.</b> Resumo dos parâmetros usados nas medidas de voltametria cíclica e fotometria...	26
<b>Tabela 3.</b> Resumo dos parâmetros usados nas medidas de cronoamperometria e fotometria.	27
<b>Tabela 4.</b> Nanofitas sintetizadas por reações hidrotermais.....	31
<b>Tabela 5.</b> Espectros Raman de $\alpha\text{-MoO}_3$ .....	33
<b>Tabela 6.</b> Valores do contraste óptico e tempo de resposta obtidos a partir dos gráficos de variação da densidade de corrente elétrica e variação de transmitância medidas simultaneamente em função do potencial.....	44

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento humano está fortemente associado ao uso da energia. Durante décadas, as fontes de energia eram abundantemente disponíveis para as necessidades humanas e o meio ambiente era considerado um grande reservatório. Hoje a realidade tem mostrado que a disponibilidade de energia, considerando as fontes não renováveis, é limitada. O uso da energia tem imposto consideráveis impactos como a emissão de gases poluentes no meio ambiente. Esses impactos colocaram a energia no centro das discussões e têm provocado novas propostas para a eficiência energética e o uso de fontes renováveis de energia. Em meio a essa situação, tornou-se essencial a conquista da qualidade de vida sem o comprometimento da integridade do planeta.<sup>1</sup>

A preocupação do impacto das grandes cidades no meio ambiente é motivo frequente de estudos, pesquisas e mobilização da sociedade. O desenvolvimento tecnológico provocou mudanças na configuração das cidades, das edificações e no modo de vida das pessoas. Para manter níveis adequados de conforto ambiental, as edificações são climatizadas e iluminadas artificialmente, aumentando-se o consumo de energia. Desde 1998, Alvarez afirmou em seu trabalho que a modalidade de energia mais consumida no país é a energia elétrica, ocupando um lugar de destaque na matriz energética brasileira.<sup>2-3</sup>

O Brasil encontra-se localizado na parte centro-oriental da América do Sul, cortado pela Linha do Equador e pelo Trópico de Capricórnio, com a maior parte de suas terras situando-se nas latitudes mais baixas do globo, o que lhe confere características de um país tropical. Temperaturas em torno dos 40°C são atingidas todos os anos no Brasil em praticamente todas as regiões, incluindo o Sul. Atualmente o ar condicionado tornou-se uma necessidade para manter o conforto térmico no interior de um ambiente. Em climas tropicais, a energia consumida pelo aquecimento, ventilação e ar condicionado podem exceder 50% do consumo energético de uma edificação. Este número é resultante principalmente ao trabalho imposto pelas tecnologias de resfriamento.<sup>4</sup>

O Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica (Procel) afirma que cerca de 70% do consumo de energia elétrica nos prédios públicos se deve ao uso dos sistemas de iluminação e climatização dessas edificações.<sup>5</sup> Após análise de dados, Rocha (2012) ressaltou

a relevância dos sistemas de climatização (44% em hospitais) e iluminação (70% em unidades de ensino e 20% em hospitais) como os principais responsáveis pelo consumo de energia elétrica em prédios públicos.<sup>6</sup>

A produtividade de um indivíduo ou de uma organização de acordo com Boyce et al. (2003) pode ser definida como a capacidade de melhorar o resultado do trabalho através do aumento na quantidade e qualidade do produto ou serviço a ser entregue. O ambiente interno, incluindo as condições de iluminação, é um dos fatores que influenciam esta produtividade. A utilização da luz natural em edificações é amplamente aceita como uma das estratégias importantes para reduzir o uso de energia. Além de seus inúmeros efeitos positivos sobre saúde, a luz do dia é um recurso natural abundante e uma fonte de luz de alta eficácia diante da grande intensidade em sua radiação solar.<sup>7</sup>

Piccolo e Simone ressaltaram a importância dos componentes de fenestração de edifícios modernos de economia de energia serem integrados por dispositivos avançados de controle solar proporcionando melhor utilização e controle da energia solar radiante. Os dispositivos tradicionais como cortinas e persianas não possuem ajustes para executar tarefas de economia de energia ou conforto visual. Além disso, muitas vezes a luz artificial se faz necessária apesar da alta disponibilidade de luz externa, constituindo uma restrição arquitetônica por comprometer a visão do ambiente externo.<sup>8</sup>

As janelas são elementos vitais no ambiente construído e têm um grande impacto no consumo de energia em espaços internos afetando os requisitos de aquecimento, resfriamento e iluminação artificial. Para Khandelwal et al. (2017) parte significativa do uso de energia está relacionada a incapacidade de controlar a entrada e saída da luz do sol através da passagem dos raios solares nos materiais transparentes que compõe as janelas, causando o superaquecimento no interior de edificações.<sup>9</sup>

Para superar essas limitações, a pesquisa em tecnologia de envidraçamento está atualmente se concentrando no desenvolvimento de janelas inteligentes ativas provenientes de materiais cromogênicos que possuem capacidade de alterar suas propriedades ópticas para a regulação dinâmica do fluxo de entrada de luz solar e calor em resposta a externa condições

meteorológicas variáveis no tempo (temperatura, intensidade da luz solar, luminância do céu, etc) ou de acordo com os requisitos de conforto visual dos ocupantes.<sup>10</sup>

Raphael (2010), em seu trabalho, descreveu a aplicação das janelas inteligentes na área da arquitetura como um benefício para a população, pois possuem o objetivo de regulação de luminosidade e calor em ambientes fechados diminuindo o consumo de energia e aparelhos de ar condicionado. Nos meses de verão, a janela eletrocromica pode minimizar a passagem dos raios ultravioleta e infravermelho diminuindo o aquecimento dos ambientes e no inverno atuar de modo inverso.<sup>11</sup>

### **1.1. Materiais Cromógenos**

Uma ampla classe de materiais opticamente ativos (janelas inteligentes<sup>12,13</sup>, retrovisores automotivos<sup>14</sup>, lentes oftalmológicas<sup>15-16</sup>, displays eletrocromicos<sup>17</sup>) vem despertando enorme interesse, especialmente aqueles com absorção, transmissão ou reflexão controláveis, devido às suas potenciais aplicações. Estes materiais chamados cromógenos são conhecidos pela capacidade de mudar suas propriedades ópticas em resposta a mudanças nas condições do meio.<sup>18</sup>

Os materiais cromógenos possuem a propriedade de mudar sua coloração de forma reversível a partir de algum estímulo físico. A propriedade de mudança de coloração do material é chamada de cromismo, e de acordo com a origem do estímulo que a ocasiona, recebe nomes característicos, tais como: fotocromismo, termocromismo ou eletrocromismo.<sup>19</sup>

O fotocromismo é definido como a alteração das propriedades de absorção óptica de um material resultante da exposição com a radiação eletromagnética. Por exemplo, os óxidos em pó de  $\text{MoO}_3$  e o  $\text{WO}_3$  possuem coloração branca e amarela respectivamente mudando para um azul escuro quando expostos à luz de energia de 3,4 eV.<sup>20</sup> Uma das aplicações utilizando materiais fotocromáticos são lentes oftálmicas como as lentes para uso em óculos de sol projetada e fabricada por Shin e Lee (2007).<sup>21-22</sup>

Quando ocorre a mudança de cor por meio da variação de temperatura temos o fenômeno de termocromismo. Se aplicados em janelas, os vidros constituídos de materiais termocrômicos podem diminuir a demanda de energia em uma construção alterando suas

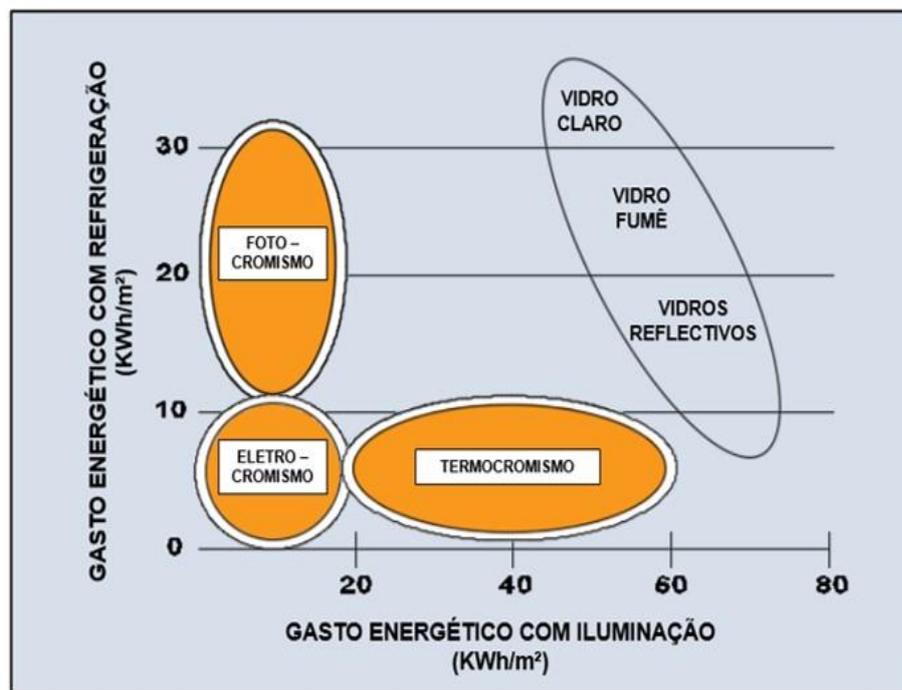
propriedades de refletância e transmissão reduzindo o ganho de energia solar indesejado.<sup>23</sup> Algumas aplicações tecnológicas são na área da segurança para aqueles que trabalham com temperaturas extremas, como em laboratórios, indústrias ou oficinas, incluindo a sinalização de máquinas ou motores. Desta forma, o aparecimento de uma cor diferente em um objeto pode alertar sobre a sua temperatura evitando assim acidentes com queimaduras.<sup>24</sup>

Oliveira et al. (2000) definiu o fenômeno do eletrocromismo como uma mudança de cor, persistente, mas reversível, que ocorre em certos materiais quando estes são submetidos a uma mudança eletroquímica. Esta mudança deverá ser reversível quando a voltagem é removida ou quando a polaridade da voltagem ou corrente é invertida. Uma característica comum deste tipo de material é que, uma vez que se torna colorido, a diferença de potencial (d.d.p.) aplicada pode ser desligada e a cor conservada, tornando o dispositivo eletrocromico mais eficiente em energia.<sup>18</sup>

Os materiais cromógenos fornecem aplicações adequadas em um conceito de “janela inteligente”, que possibilita a troca de energia através de uma janela de maneira controlável e maximiza a economia de energia. Um vidro de janela inteligente com a utilização de materiais cromógenos, pela sua própria definição, implica capacidade única de responder a um estímulo externo de forma pré-determinada e de maneira ajustável.<sup>25</sup>

Na Figura 1. são apresentadas as tecnologias cromogénas comparada aos vidros convencionais em relação aos gastos energéticos de iluminação e refrigeração. O vidro claro permite a entrada de muita luz visível e calor solar, reduzindo a necessidade de aquecimento e iluminação elétrica, entretanto ocasiona a necessidade de resfriamento no interior de uma edificação maior em relação ao vidro reflectivo. O vidro fumê e reflectivo reduz a energia de resfriamento, mas também aumenta a necessidade de iluminação. Os vidros cromógenos são vistos como mais vantajosos por apresentarem melhor desempenho em ambos os parâmetros de refrigeração e iluminação. <sup>26-28</sup>

O destaque na Figura 1. é para o vidro eletrocromico, este obtém desempenho superior com baixos gastos energéticos tanto para a iluminação elétrica quanto para o resfriamento. Já os dispositivos fotocromicos diminuem os gastos com iluminação do meio mas não apresentam economia no que se refere à refrigeração do ambiente e os termocromicos apresentam eficiência em relação aos gastos com refrigeração, mas acabam gerando um custo maior em iluminação.<sup>26-28</sup>



**Figura 1.** Relação de gastos energéticos referentes à iluminação e refrigeração de um ambiente de janelas fotocromicas, eletrocromicas e termocromicas em relação a outros tipos de vidros vendidos no mercado. Imagem adaptada.<sup>26-28</sup>

### 1.1.1. Eletrocromismo

Platt (1961) foi um dos pioneiros a discorrer sobre materiais cromógenos, ele propôs o termo eletrocromismo para a alteração dos espectros de absorção e emissão de certos corantes após a aplicação de um campo elétrico.<sup>29</sup> Os materiais podem ser considerados eletrocromicos se apresentam distintas mudanças de coloração reversíveis quando submetidos a uma reação de oxidação ou redução, sejam estas mudanças de transparente para colorido ou mesmo a mudança entre cores.<sup>30</sup>

Lampert (1984) classificou os materiais eletrocromicos em três classes gerais: (1) a dos óxidos de metais de transição, (2) a dos materiais orgânicos e (3) a dos materiais intercalados.<sup>31</sup> Outra classificação para esses materiais é baseado no mecanismo de coloração sendo dois tipos: (1) materiais de inserção de íons e (2) sistemas de eletrodeposição reversível.<sup>32</sup>

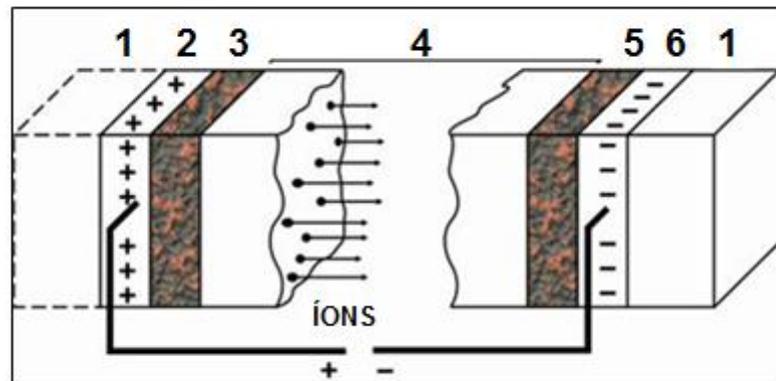
Os materiais de inserção iônica são filmes finos que mudam de cor através da inserção reversível de íons e elétrons no material como exemplos os óxidos de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) e molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ). Já os materiais de eletrodeposição reversível efetuam uma mudança de cor através do revestimento e remoção de filmes finos sobre um substrato condutor transparente, exemplos notáveis desses materiais são os viológenos e a prata.<sup>33</sup>

Os materiais eletrocromicos do tipo de inserção de íons, dentre os quais estão os óxidos de metais de transição, possuem propriedades de coloração diante da inserção de cátions, ânions, ou ambos, a qual depende do metal de transição utilizado.<sup>12,18</sup> Os materiais catódicos são coloridos durante o processo de eletrorredução, enquanto os anódicos são coloridos durante a eletro-oxidação. Quando ocorre a combinação de dois materiais um de coloração catódica e um de coloração anódica (um deles se oxida, outro reduz e seus estados coloridos e descoloridos coincidem) pode-se dizer que são materiais eletrocromicos complementares. Um exemplo para a formação desse tipo de dispositivo é a combinação de dois materiais eletrocromicos de coloração azul como o Poli(3-octiltiofeno) (POT) (coloração azul em seu estado oxidado) com a junção de um óxido de metal de transição, de coloração catódica, como o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) (coloração azul em seu estado reduzido).<sup>34</sup> A Tabela 1 apresenta exemplos dos óxidos de metais de transição mais pesquisados, suas propriedades de coloração e suas cores de transição.<sup>35-36</sup>

Classificação	Material Electrocrômico	Cores de Transição
Coloração Catódica	WO <sub>3</sub>	Transparente/Azul
	MoO <sub>3</sub>	
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	TiO <sub>2</sub>	
Coloração Anódica	NiO	Transparente/Marrom Escuro
	IrO <sub>2</sub>	Transparente/Preto
Coloração Anódica e Catódica	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cinza/Amarelo
	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amarelo/verde
	CoO <sub>x</sub>	Vermelho/Azul

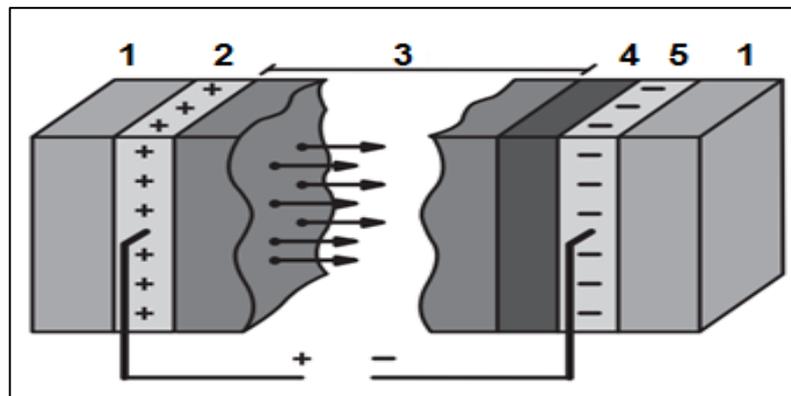
**Tabela 1.** Exemplos de óxidos de metais electrocrômicos. Adaptado <sup>35-36</sup>

Os dispositivos de inserção de íons são baseados no sistema indicado na Figura 2, onde sobre um substrato de vidro deposita-se em sequência um filme fino de condutor transparente (ITO ou FTO) e um filme de óxido electrocrômico. Neste sistema, o óxido possui um comportamento de condutor misto iônico-eletrônico, tal que se íons forem injetados por um eletrólito ou condutor iônico adjacente, um contrafluxo de elétrons é introduzido através do condutor transparente para contrabalancear estas cargas iônicas. Estes elétrons permanecerão dentro do material enquanto perdurar a concentração de íons, garantindo desta forma a variação da propriedade óptica, sem a necessidade de manutenção da diferença de potencial aplicada ao sistema. Dependendo do óxido electrocrômico utilizado, a injeção de elétrons pode aumentar ou diminuir a transparência do material à luz visível, o que caracteriza o tipo de coloração anódica ou catódica. <sup>37-38</sup>



**Figura 2.** Representação esquemática de um dispositivo eletrocromico de inserção de íons.<sup>37-38</sup>  
 (1) vidro; (2) condutor transparente; (3) filme eletrocromico; (4) eletrólito; (5) filme de armazenamento de íons; (6) condutor transparente

A configuração de um dispositivo para um sistema de eletrodeposição reversível é, basicamente, um par de eletrodos transparentes com o material eletrocromico dissolvido em um eletrólito encaixado entre eles como ilustrado na Figura 3. Este tipo de dispositivo é mais simples quando comparado ao de inserção de íons, por ser isento da necessidade de um condutor de íons e não é necessária a deposição prévia de uma película eletrocromica fina na superfície do condutor transparente.<sup>39</sup>



**Figura 3.** Representação esquemática de um dispositivo eletrocromico de eletrodeposição reversível: (1) vidro; (2) condutor transparente; (3) eletrólito; (4) material eletrocromico eletrodeposicionado e (5) condutor transparente.<sup>40</sup>

### 1.1.2. Dispositivos Eletrocromicos

A aplicação prática do fenômeno do eletrocromismo resulta nos dispositivos eletrocromicos os quais apresentam interessantes características tais como: alto contraste óptico

com contínua variação de transmitância, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta, além de ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura.<sup>12,18,40</sup>

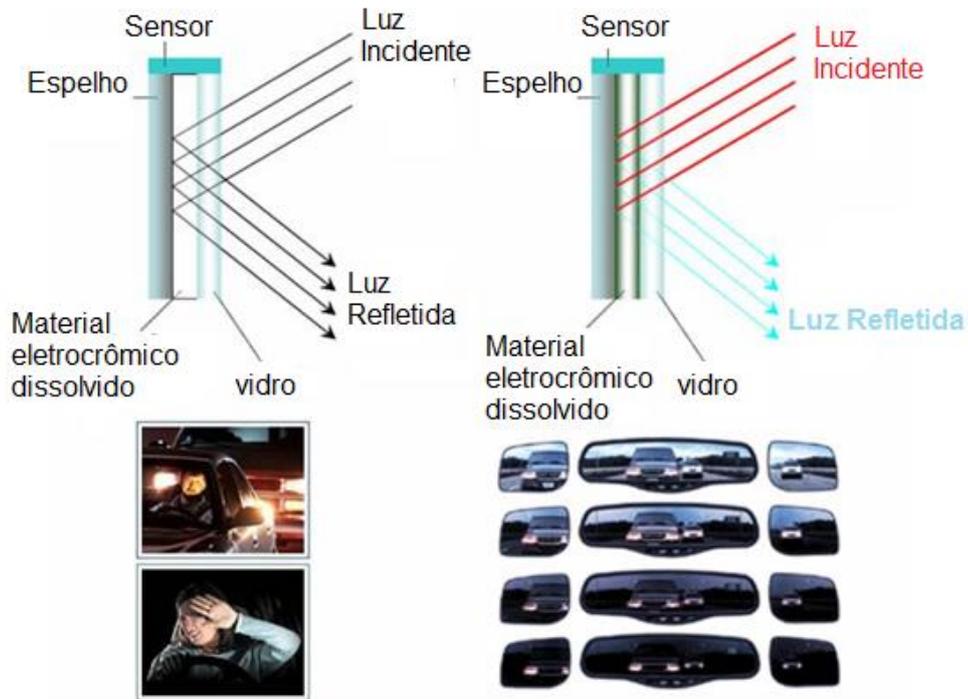
Comercialmente os dispositivos eletrocromicos são empregados em janelas inteligentes, retrovisores para veículos automotores, óculos e até mesmo em janelas de aeronaves. A Figura 4 ilustra a aplicação de um dispositivo eletrocromico usado em uma aeronave por meio de janelas interativas que permitem a substituição das cortinas convencionais por sistemas de janelas reguláveis oferecendo eficiência operacional para as companhias aéreas e um ambiente mais confortável aos passageiros que podem mudar os vidros da janela facilmente de um estado claro para um estado escuro extremo, ou para um nível intermediário através do controle por meio do toque de um botão.<sup>13</sup>



**Figura 4.** Janela eletrocromica de aeronave, invenção patenteada pela Gentex, representando um estado extremo escurecido e um estado claro.<sup>13</sup>

Os retrovisores automotivos que são produzidos com dispositivos eletrocromicos já encontraram caminho para os mercados comerciais. Alguns exemplos de empresas que possuem esses dispositivos são: Gentex Corporação<sup>13</sup> e Magna Mirrors<sup>14</sup> sendo estas fornecedoras de retrovisores para as grandes montadoras de automóveis, como a Honda, Chevrolet e Citroën. A representação esquemática de um retrovisor automotivo eletrocromico está exibida na Figura 5. Miyata (2007) esclarece que nos espelhos dos retrovisores da figura abaixo, um sensor capta as luzes de grande intensidade ocorrendo a mudança de coloração do

material eletrocrômico impedindo desta forma que o motorista receba luminosidade em excesso.<sup>12,41</sup>



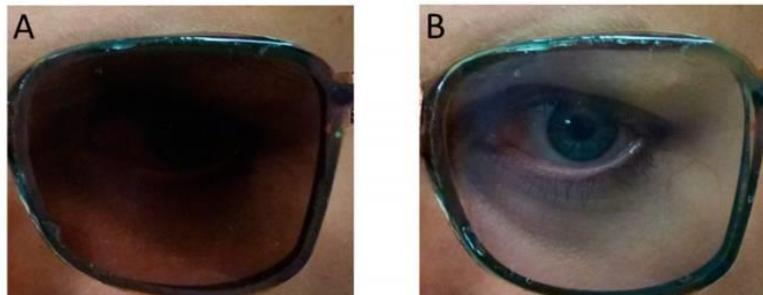
**Figura 5.** Representação esquemática de um retrovisor automotivo eletrocrômico.<sup>41</sup>

Uma das aplicações mais comuns dos dispositivos eletrocrômicos são as chamadas janelas inteligentes. Estes dispositivos têm como função principal modular ou diminuir a intensidade de transmissão luminosa em ambientes fechados, diminuindo desta forma o consumo de energia elétrica gasta com lâmpadas e ar condicionado.<sup>42</sup> A Figura 6 mostra uma instalação de janela inteligente com filme eletrocrômico laminado entre painéis de vidro. Pode ser observado através de dois painéis, que um deixa passar menos luz (do lado direito) e o outro deixa passar quase que totalmente a luz de fora do ambiente (lado esquerdo). O tempo para a alteração entre as duas condições é de aproximadamente 10 minutos.<sup>43</sup>



**Figura 6.** Escritório equipado com janelas eletrocromáticas em estados completamente claros e escurecidos.<sup>43</sup>

Anna Osterholm, do Instituto de Tecnologia da Geórgia, nos Estados Unidos criou um novo tipo de lente que alterna em segundos de um modo translúcido para um escuro típico dos óculos de sol. Ao invés de depender da iluminação externa, o próprio usuário controla a pequena corrente elétrica que induz as mudanças nas lentes, colocando os óculos no nível de escurecimento que achar mais confortável. A corrente elétrica altera a mistura de um grupo de polímeros eletrocromáticos presentes entre as duas camadas de vidro que formam a lente, a mudança de cor ocorre sob ação da aplicação do potencial  $-1,0$  V. A Figura 7. representa as lentes de óculos no estado escurecido e translúcido, nota-se que no estado escurecido a lente é suficientemente utilizável para servir como óculos de sol.<sup>15-16</sup>

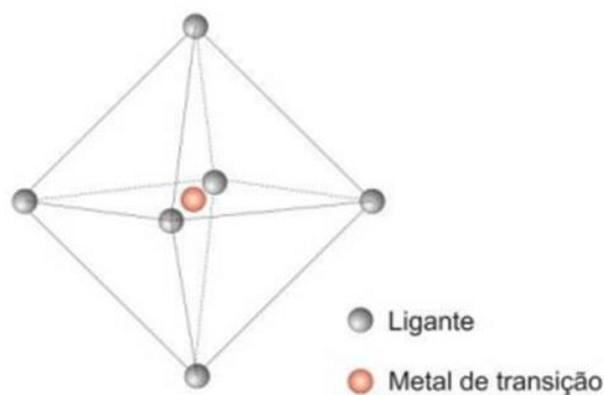


**Figura 7.** Lentes eletrocromáticas desenvolvidas pelo Instituto Tecnológico da Georgia (Atlanta – EUA). (A) Estado reduzido:  $-1,0$  V e (B) Estado oxidado:  $+1,0$  V.<sup>15-16</sup>

## 1.2. Molibdênio

Metais de transição são os elementos representados pelo bloco B da tabela periódica (grupo 3 ao 12), começando nos alcalinos terrosos (cálcio, estrôncio e bário) e se estendendo até os chamados metais nobres (cobre, ouro e prata). Nesses elementos o orbital d vai sendo gradualmente preenchido, desde os alcalinos terrosos (orbital d completamente vazio) até os metais nobres (orbital d completamente cheio). O molibdênio é um metal de transição que pertence à família VI-B da tabela periódica, tem número atômico 42 e sua configuração eletrônica é  $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$ . Sua valência está entre 2 e 6.<sup>44,45</sup> Este metal por apresentar camada interna incompleta apresenta facilidade em suas transições eletrônicas caracterizando-o como um bom doador e receptor de elétrons.<sup>46</sup>

Os óxidos de metais de transição são materiais importantes do ponto de vista tecnológico e são aplicados em muitos processos como componentes de catalisadores, matéria-prima na construção de eletrodos e fabricação de condutores. Estes óxidos exibem propriedades físico-químicas distintas, incluindo o comportamento de semicondutor tipo n, eletrocromico e armazenamento reversível de íons.<sup>47-48</sup> Os óxidos eletrocromicos são compostos por um tipo de estrutura básica na forma de octaedro conforme representada na Figura 8, com um átomo de metal de transição (Me) no centro e seis átomos de oxigênio nas pontas, praticamente equidistantes, com composição  $\text{MeO}_6$ .<sup>38</sup>



**Figura 8.** Representação da estrutura básica na forma de octaedro de um metal de transição.<sup>36</sup>

Zheng et al. (2009) considerou o óxido de molibdênio um material que apresenta ser interessante objeto de pesquisa devido as suas características em respostas múltiplas aos efeitos cromógenos do eletrocromismo, fotocromismo e termocromismo.<sup>25</sup> Na família dos óxidos de molibdênio pode-se destacar o dióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ), o pentóxido de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{O}_5$ ) e o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), onde os íons metálicos nestes óxidos têm estados de oxidação IV, V e VI, respectivamente. Estes compostos podem ser considerados como uma série que se inicia no composto  $\text{MoO}_2$  e se encerra no  $\text{MoO}_3$ , no qual o elemento metálico tem o maior número de oxidação VI.<sup>48</sup>

### 1.2.1. Trióxido de Molibdênio

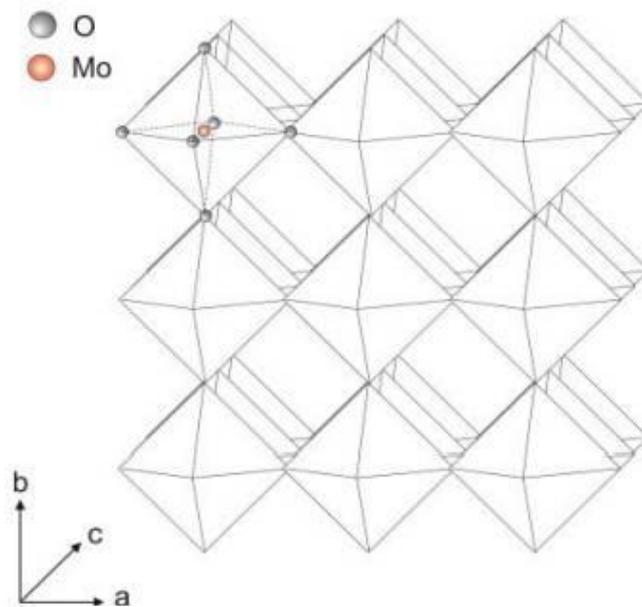
O trióxido de molibdênio é um dos óxidos de metais de transição amplamente investigado devido às suas propriedades que permitem funcionamento como um componente ativo em catalisadores<sup>49</sup>, displays<sup>50</sup>, dispositivos de imagem e detecção de gás<sup>51</sup>, janelas inteligentes<sup>52</sup> e eletrodos de baterias de íon recarregáveis<sup>53</sup>. Esse óxido é sintetizado por uma variedade de métodos. As técnicas para obtenção do  $\text{MoO}_3$  são: deposição de vapor químico (CVD), evaporação térmica, eletrodeposição, sol-gel, hidrotérmica, entre outros. Na área da nanotecnologia, a síntese hidrotérmica apresenta vantagens comparada as outras técnicas, possuindo um processamento ideal de partículas com elevado grau de pureza, alta cristalinidade, alta qualidade, monodispersa com características físicas e químicas controladas.<sup>54-56</sup>

A síntese hidrotérmica pode ser definida como um método de formação e crescimento de cristais através de reações químicas que ocorrem em um reator fechado contendo uma solução aquosa aquecida acima da sua temperatura de ebulição. Chiang e Yeh (2014) afirmaram que o método hidrotérmico permite um modo fácil de preparar nanofitas com alta cristalinidade, entretanto, existem algumas desvantagens, como o uso de autoclaves, que têm desenhos complexos e são equipamentos caros.<sup>57-58</sup>

As nanofitas como seu nome sugere são materiais com dimensões reduzidas que possuem morfologia em formato de fita sendo classificados na primeira categoria dos materiais nanoestruturados. Gleiter (2000) considera um material nanoestruturado aqueles com uma microestrutura de comprimentos característicos na ordem de alguns (tipicamente  $1 \pm 10$ )

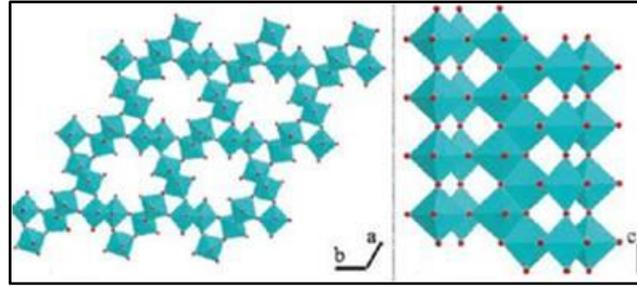
nanômetros. Comini et al. (2002) definiu nanofitas como materiais com seção transversal retangular com largura tipicamente de 200 nm em média com relações largura-espessura de até 5 a 10 milímetros.<sup>59-61</sup>

A estrutura cristalina do trióxido de molibdênio é encontrada em três diferentes fases: duas fases metaestáveis, a monoclinica ( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>) e a hexagonal (*h*-MoO<sub>3</sub>) e uma fase termodinamicamente estável a ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>). Todas essas estruturas possuem o MoO<sub>6</sub> octaedro como unidade básica. A fase cristalina,  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> é equivalente a estrutura dos óxidos de rênio (ReO<sub>3</sub>) e tungstênio (WO<sub>3</sub>) sendo constituída por uma rede de octaedros conectados através de vértices onde todos os átomos de oxigênio estão em posições duplamente coordenadas. Esta estrutura cristaliza-se com constantes de rede  $a = 7,122 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,366 \text{ \AA}$  e  $c = 5,566 \text{ \AA}$ .<sup>38,62</sup> Uma ilustração dessa estrutura pode ser vista na Figura 9.



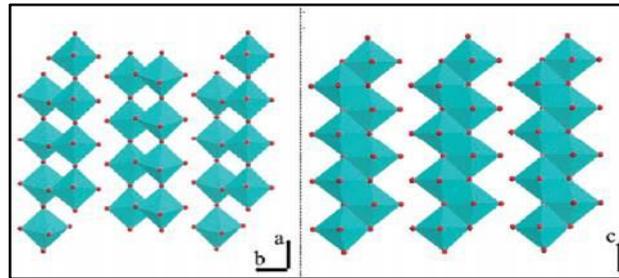
**Figura 9.** Estrutura cristalina do  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.<sup>36</sup>

A estrutura hexagonal (*h*-MoO<sub>3</sub>) é construída por cadeias de octaedros, em ziguezague conforme demonstrado na Figura 10. A fase *h*-MoO<sub>3</sub> é constituída por blocos interligados formando uma estrutura cristalina com grandes túneis unidimensionais. As suas características estruturais, devem ser tomadas em consideração pois entre esses octaedros, os túneis estendidos podem servir como locais de intercalação de íons móveis.<sup>25,63</sup>



**Figura 10.** Estrutura hexagonal do h-MoO<sub>3</sub>.<sup>25</sup>

A fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> é constituída pelo octaedro MoO<sub>6</sub>, levemente distorcido, com um átomo de molibdênio no centro e seis átomos de oxigênio nas pontas. Esta distorção resulta numa diminuição das forças de repulsão cátion-cátion e uma forte tendência em formar uma estrutura em camadas.<sup>36,64</sup> Na Figura 11 está representada a estrutura cristalina desta fase.



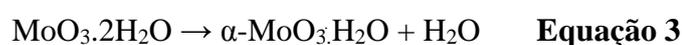
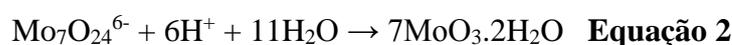
**Figura 11.** Estrutura cristalográfica ortorrômbica do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.<sup>25</sup>

O mecanismo de formação das nanofitas de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> a partir da conversão dos ânions de heptamolibdato (Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)<sup>6-</sup> sob tratamento hidrotérmico foi relatado da seguinte forma:<sup>65</sup>



Lou e Zeng (2002) afirmaram que o excesso de oxigênio deve ser removido através da combinação com prótons no meio ácido. Assim, para formação de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> existe uma forte dependência da concentração de ácido (prótons fornecidos) e tempo de reação. Os ânions Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> são obtidos pela dissolução de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O como material de partida em uma solução contendo HNO<sub>3</sub>.<sup>65</sup>

Xia et al. (2006) sugeriram o crescimento da nanoestrutura unidimensional  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> por meio de reações eletroneutras e de desidratação como na Equação 2, também relatou que o aumento da temperatura permite a perda de água como descrito nas Equações 3 e 4 a seguir:<sup>66</sup>





apresentando uma mudança de cor de transparente ( $T=80\%$ ) para azul ( $T=38\%$ ) após a aplicação de potencial -1,5 a 1,5 V com  $\lambda = 633$  nm.<sup>36</sup>

Lin et al. (2010) analisaram filmes de  $\text{MoO}_3$  depositados em substratos de vidro/ITO usando a técnica de spin-coating. A caracterização das propriedades electrocrômicas foi realizada usando a solução de 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno como eletrólito. Os filmes preparados foram relatados como transparentes, entretanto, após a inserção dos íons  $\text{Li}^+$  a transmitância dos filmes foi alterada reduzindo o seu valor. O maior estado de coloração ocorreu na variação do estado claro ( $T = 82,4\%$ ) ao estado colorido ( $T = 69,1\%$ ) com  $\lambda = 550$  nm. Assim, o dispositivo electrocrômico atinge um estado colorido quando aplicado o potencial -2,7 V e retorna ao seu estado claro quando conduzido ao potencial 2,5 V.<sup>69</sup>

Turel (2017) em sua pesquisa analisou o desempenho electrocrômico em filmes finos de  $\text{MoO}_3$  preparados por meio do método de deposição sequencial que inclui pirólise por pulverização ultrassônica (USP) e o método de evaporação térmica. As voltagens aplicadas para estas medidas foram de -2 V e 2 V com eletrólito de  $\text{LiClO}_4$ . A avaliação da estabilidade das amostras foi realizada por meio da aplicação de 4,8 segundos em cada ciclo analisando o comportamento da variação da transmitância com  $\lambda = 700$  nm. A amostra preparada pelo método USP mostrou baixa eficiência de coloração ( $16 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ ) mas alta estabilidade com variação de transmitância de 15% sendo estável ao longo dos ciclos. Em contraste, a amostra preparada por evaporação térmica apresentou eficiência de coloração  $30 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ , no entanto, foi considerado instável devido a redução da variação de transmitância entre os ciclos iniciando com 21% no 1º ciclo finalizando com 4% no 20º ciclo.<sup>70</sup>

Zheng et al. (2009) investigou o comportamento electrocrômico de nanofitas na fase metaestável de  $h\text{-MoO}_3$  preparadas por via hidrotérmica. As propriedades electrocrômicas do filme revestido com estas nanofitas foram estudadas com eletrólito de 1,0 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno. Ao aplicar uma voltagem de -1,0 V o filme exibiu imediatamente uma cor azul, aumentando a voltagem para -2,0 V uma cor saturada em azul escuro foi exibida em todo o filme. Ao aplicar uma voltagem de 2,0 V ao filme azul escuro rapidamente sua cor retornou ao estado claro inicial demonstrando um desempenho cíclico em resposta à impulsão elétrica.<sup>25</sup>

Além dos trabalhos citados anteriormente, existe uma série de pesquisas na literatura analisando as propriedades eletrocromicas em filmes de molibdênio. No entanto, pouco se encontra sobre o comportamento eletrocromico em filmes provenientes de nanofitas de  $\text{MoO}_3$ . Diante disto, neste trabalho surgiu o interesse de sintetizar esse tipo de estrutura e produzir filmes deste material verificando a sua atividade eletrocromica.

Noerochim et al. (2013) sintetizou um compósito de nanofitas de  $\text{MoO}_3$ /grafeno pelo método hidrotermal e elaborou filmes pela técnica de filtração a vácuo, na qual o material após ser filtrado fica aprisionado sobre a superfície de uma membrana porosa formando uma película que após secagem em forno poderia finalmente ser retirado da membrana e usado diretamente como eletrodo.<sup>71</sup> Zhang et al. (2015) em sua pesquisa relatou filmes de  $\text{MoS}_2$  de alta qualidade com espessuras controláveis e superfície lisa. Diante dos seus resultados, Zhang afirmou que a filtração a vácuo é um método viável para a fabricação de filmes finos e que pode ser utilizado de forma ampla na área de nanomateriais.<sup>72</sup> Usando a mesma técnica de filtração Liu et al. (2014) produziu membranas a partir de nanofios de  $\alpha\text{-MoO}_3$  posteriormente usado para a remoção de poluentes orgânicos de um efluente simulado.<sup>73</sup>

Uma membrana atua como uma barreira separando duas fases, sua principal função é segregar as espécies geralmente feito sob uma força motriz como pressão ou gradiente de concentração. Em princípio, as membranas podem realizar todos os tipos de separações que os processos convencionais, como adsorção, destilação e extração. Sua compactação, operação de baixo custo, eficiência no consumo de energia e alto rendimento permitem que este processo concorra com a eficácia dos processos convencionais de separação.<sup>74</sup> Visando a obtenção de filmes de  $\text{MoO}_3$  através de um método acessível e eficiente o presente trabalhou optou por utilizar a técnica de filtração a vácuo.

## 2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanofitas de trióxido de molibdênio e depositá-las em forma de filmes em substratos condutores transparentes (ITO) para verificação do seu comportamento eletrocromico.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Obtenção de nanofitas de  $\text{MoO}_3$  através do processo hidrotérmico;
- Caracterização da estrutura de nanofitas de  $\text{MoO}_3$ ;
- Preparo de filmes de  $\text{MoO}_3$  pela técnica de filtração a vácuo;
- Obtenção de uma variação nas propriedades ópticas do filme de  $\text{MoO}_3$  após a aplicação de determinados valores de potenciais por meio da inserção de íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Li}^+$ ;
- Estudo dos processos de oxirredução que ocorrem no sistema a partir dos dados obtidos nas voltametrias cíclicas;
- Analisar o comportamento do sistema após uma série de etapas sucessivas de inserção e extração de íons na superfície do filme de  $\text{MoO}_3$  a partir de um potencial fixo aplicado por meio dos experimentos de cronoamperometria.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, inicialmente são relatados os procedimentos experimentais descrevendo os materiais e métodos utilizados na síntese de nanofitas de trióxido de molibdênio e na deposição dos filmes sobre substratos condutores a partir da obtenção do material sintetizado. Consecutivamente são apresentadas as técnicas experimentais de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e difração de raio X utilizadas na caracterização do MoO<sub>3</sub> sintetizado.

A partir da seção 3.6. as técnicas empregadas na verificação do comportamento electrocrômico são expostas. As medidas de fotometria acopladas as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria têm os seus parâmetros descritos nas Tabelas 2 e 3 respectivamente. O dispositivo electrocrômico de inserção de íons é ilustrado na Figura 16 representado pela montagem da célula eletroquímica informando os eletrodos e eletrólitos utilizados.

#### 3.1. Síntese Hidrotérmica de Nanofitas de MoO<sub>3</sub>

O objetivo da obtenção de nanofitas no presente trabalho foi motivado pela pesquisa de Zheng et al. (2009), a qual sintetizou nanofitas com largura de 150 nm e espessura de 20-30 nm na fase metaestável (*h*-MoO<sub>3</sub>) com efeito electrocrômico e possíveis aplicações em dispositivos como janelas inteligentes e displays coloridos.<sup>25</sup>

Nesse trabalho foi adotado o método hidrotérmico proposto por Gong, Zeng e Zhang (2015) para sintetizar nanofitas de MoO<sub>3</sub>.<sup>75</sup> A síntese foi realizada no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) do Instituto de Física da UFMS utilizando os reagentes Heptamolibdato de Amônio tetrahidrato marca CRQ e Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub> 65%) marca Dinâmica Química Contemporânea e Ltda.

O Heptamolibdato de Amônio tetrahidrato [AHM, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O] foi utilizado como fonte de molibdênio. Todos os reagentes químicos (grau analítico) foram utilizados sem purificação adicional com as seguintes etapas :

1) 0,4 mmol de AHM foi dissolvido em 20 mL de água destilada com agitação contínua durante 30 minutos obtendo uma solução incolor e transparente;

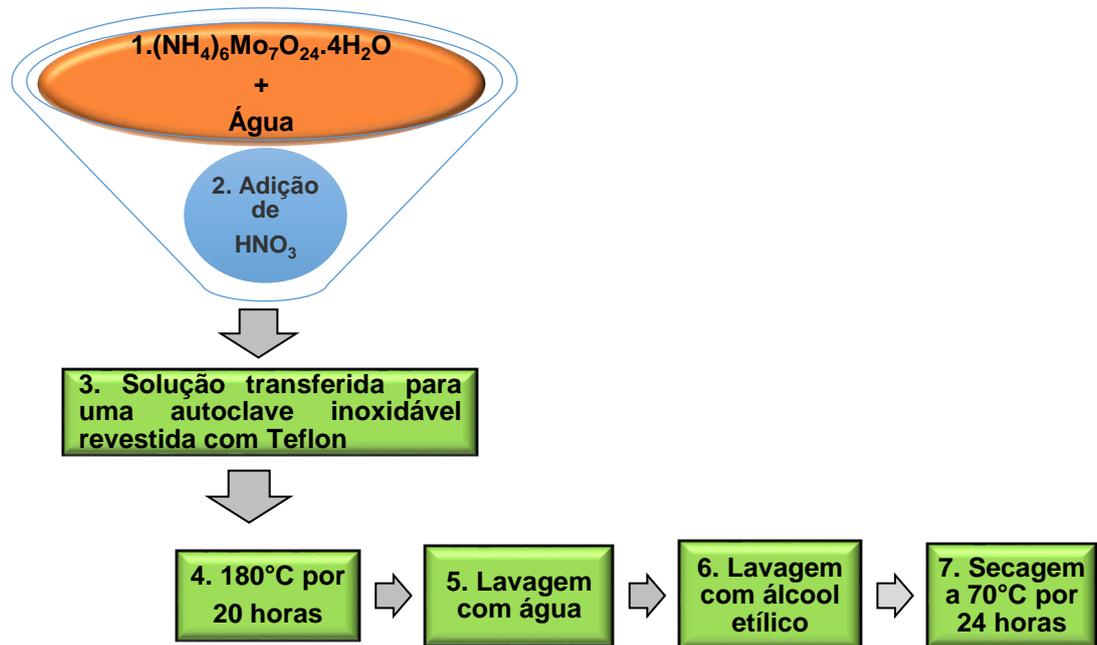
2) Adicionou-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  à solução obtida anteriormente seguido por 30 minutos de agitação contínua.

3) Após agitação, a solução obtida foi transferida para uma autoclave inoxidável revestida com Teflon (45 mL) selada e aquecida levada ao forno a temperatura de  $180^\circ \text{C}$  (Forno EDG 300010P, EDG Equipamentos e Controles Ltda., São Carlos, SP, Brasil) no período de 20 horas com velocidade de  $10^\circ \text{C}/\text{min}$ .

4) Após completar 20 horas de reação, a autoclave é retirada do forno e resfriada naturalmente à temperatura ambiente. Sequencialmente foi iniciada a etapa de recolhimento dos precipitados por meio de centrifugação. Esta etapa ocorreu por meio da retirada da solução que estava acondicionada no recipiente de teflon e transferida em tubos cilíndricos de poliestireno com 12 x 75 mm acoplados em portas tubos plásticos fixados no interior da centrífuga, seguida da centrifugação a 5000 rpm durante 15 minutos. A finalidade da utilização da centrífuga foi a separação da mistura heterogênea sólido-líquido resultante da síntese hidrotérmica. Após a primeira centrifugação obteve-se uma separação efetiva do líquido e do pó resultante da síntese. As partículas sólidas ficaram fixadas no fundo dos tubos e o líquido foi retirado.

5) Após a remoção do líquido suspenso no tubo proveniente da primeira centrifugação foi realizada a lavagem do material. Esta ocorreu por meio de 20 centrifugações com duração de 15 minutos e velocidade de 5000 rpm cada uma. As dez primeiras centrifugações foram realizadas com água destilada e as demais com álcool etílico.

6) Por fim, o produto final é resultante da secagem em estufa a  $70^\circ \text{C}$  durante 24 horas. Na Figura 12 está representado um fluxograma simplificado para melhor explicar todo o processo da síntese utilizada neste trabalho. Após a síntese, o material resultante foi caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e difração de raio X conforme resultados expostos no capítulo 4.



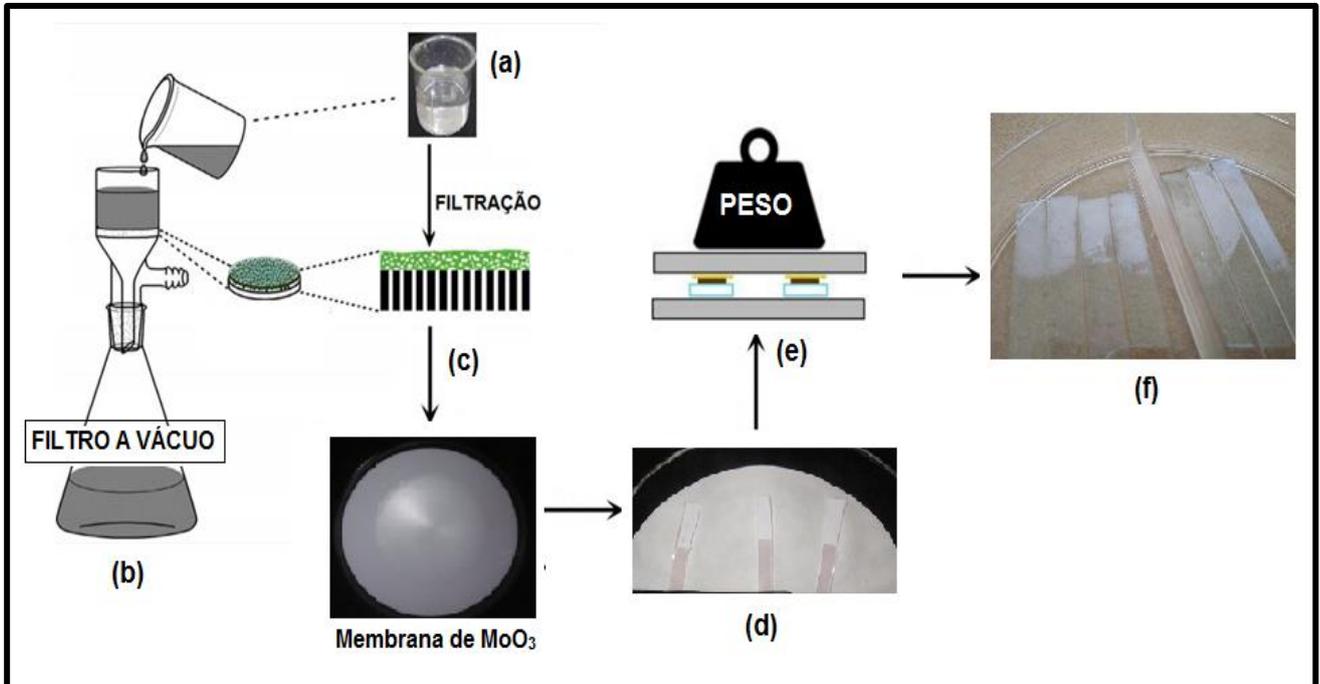
**Figura 12.** Fluxograma simplificado de como ocorre a síntese de nanofitas de  $\text{MoO}_3$ .

### 3.2. Filmes de nanofitas de $\text{MoO}_3$

A técnica de filtração a vácuo foi utilizada por meio de um funil de filtração de 300 mL com uma bomba modelo 131 tipo 2 Pot. O material procedente da síntese hidrotérmica foi pesado na quantidade de 2 mg e adicionado em 30 mL de água destilada. Em seguida a mistura foi submetida ao banho ultrassônico por 40 minutos para dissolução do material. Consecutivamente, a solução foi transferida para o funil e filtrada através de uma membrana porosa de acetato de celulose (Sartorius stedim biotech, 0,2  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro, 25 mm de diâmetro). A pressão fornecida pela bomba de vácuo permitiu que o solvente passasse pelos poros da membrana ficando apenas o material sintetizado retido na superfície da mesma.

Posteriormente à filtração, foram obtidas membranas úmidas, que foram cortadas e moldadas em formatos geométricos retangulares, de acordo com o substrato pretendido para a formação do filme. As membranas foram colocadas sobre a superfície limpa do substrato de ITO/vidro. Após aplicação direta entre a membrana e o ITO, um filtro de papel foi umedecido e depositado sobre o local e, logo acima, uma lâmina de vidro pressionando toda a região. Para manter a pressão entre as placas de vidros, uma massa de 0,87 kg foi fixada sobre o local. Sequencialmente, foi necessário esperar a secagem completa da membrana para permitir a

aderência do filme antes de sua retirada. A Figura 13 representa um esquema do processo de obtenção dos filmes de  $\text{MoO}_3$ .



**Figura 13.** Processo de fabricação dos filmes provenientes das nanofitas de  $\text{MoO}_3$  sintetizadas por reação hidrotérmica. (a) Solução de 2 mg de material sintetizado dissolvido em 30 mL de água, (b) Filtração à vácuo da mistura utilizando uma membrana de 0,22  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro, (c) Membrana com material depositado, (d) Filmes recortados da membrana e colocados em contato com o substrato ITO/VIDRO, (e) Esquema de “sanduíche” com os filmes sobre os substratos. O substrato ITO/VIDRO é colocado entre duas lâminas de vidro de 14,5 cm, sobre as lâminas é pressionado o peso permitindo a junção do depósito de  $\text{MoO}_3$  sintetizado sobre o ITO, (f) Filmes concluídos.

Fonte: Autoria própria.

### 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para a determinação da morfologia do material resultante da síntese hidrotérmica. Para a realização das imagens de MEV o material em pó foi fixado com auxílio de uma fita de carbono sobre um suporte metálico e recoberto com ouro pelo método de sputtering em equipamento da Denton Vacuum, modelo Desk III durante 3 minutos a pressão. As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca JOEL modelo JSM-6380LV do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais – MULTILAM do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

### 3.4. Espectroscopia Raman

No presente trabalho a espectroscopia Raman foi utilizada como técnica para identificar o  $\text{MoO}_3$  no material obtido após a síntese hidrotérmica. Desse modo, as medidas para essa técnica foram realizadas nas amostras em pó do material sintetizado e no óxido de molibdênio VI comercial da marca Vetec, apontando uma análise comparativa entre os dois materiais. Primeiramente sobre a base do espectrômetro as amostras são moldadas por meio da inserção do material em pó em um suporte metálico cilíndrico com diâmetro de 6,50 mm e compactadas com o auxílio de uma espátula metálica soltando-a com cinco golpes sucessivos dentro do suporte. As amostras foram verificadas por meio de um espectrômetro Raman de bancada, modelo Advantage 532 da SciAps localizado no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) do Instituto de Física da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Este trabalha com laser verde (532 nm) e é capaz de realizar medidas do tipo macro-Raman.

### 3.5. Difração de Raios X

A difração de raios X foi realizada no presente trabalho visando a obtenção da fase cristalográfica das nanofitas de  $\text{MoO}_3$  resultantes da síntese hidrotermal. Desse modo, o material em pó foi inserido no interior de um suporte metálico com diâmetro de 25 mm sendo o material em pó compactado com uma placa de vidro garantindo uma superfície plana objetivando a incidência do feixe de raios X na amostra evitando o deslocamento dos picos causado pelo efeito de rugosidade superficial.

A análise por difração de raios X foi feita no Laboratório de Metalurgia do IFMS (Instituto Federal do Mato Grosso do Sul) na cidade de Corumbá-MS, o equipamento utilizado foi um difratômetro de Raio X da marca Shimadzu, modelo XRD 6100, com fonte de radiação de cobalto ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ). As condições de aquisição para a análise do pó foi o ângulo de difração  $2\theta$  variando de  $8^\circ$  a  $80^\circ$ , passo de  $0,02$  graus e velocidade de varredura  $2^\circ/\text{min}$ .

### 3.6. Fotometria

A fotometria é o ramo da óptica que se preocupa em medir a luz, em termos de como seu brilho é percebido pelo olho humano (região visível:  $\lambda = 400$  a  $700 \text{ nm}$ ). Os métodos

fotométricos, como diz o nome, usa a luz (foto), para medir algo (métrico), geralmente a concentração de um cromóforo, isto é, um composto que tem capacidade de interagir com a luz. O advento de equipamentos capazes de quantificar a luz permitiu que a quantidade de fótons pudesse ser medida, permitindo uma quantificação precisa do material a ser analisado.<sup>76</sup>

O espectrofotômetro é um equipamento que permite medir a quantidade de luz que uma amostra absorve.<sup>76</sup> O processo de absorção se inicia quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente  $I_0$  e a radiação transmitida  $I$ . A quantidade de luz transmitida é expressa tanto em transmitância como absorbância. A transmitância ( $T$ ) é definida como:

$$T = \frac{I_0}{I} \quad \text{Equação 6}$$

A transmitância é usualmente expressa em porcentagem, multiplicando-se o quociente da equação por 100%.

Quando a luz passa através de uma solução sem absorção nenhuma, a absorbância é zero, e a transmitância percentual é 100%. No caso em que toda a luz é absorvida, a transmitância percentual é zero e a absorbância é infinita correspondendo ao total bloqueio da luz considerando uma condição ótima de escurecimento em um dispositivo eletrocromico.<sup>77-78</sup>

Rosário (2002) expõe que os materiais eletrocromicos devem possuir uma resposta óptica que possibilite alta transmitância no estado descolorido (estado claro) e alta atenuação no estado colorido sendo a transição entre estes estados reversível sob uma região bem definida de potencial. A partir das medidas de transmitância é possível determinar também a reversibilidade do sistema, visto que para que isso o valor final do processo deve ser novamente igual ao seu valor inicial.<sup>79</sup>

O contraste óptico indica a variação da transmitância apresentada pelo material a partir das diferenças entre os estados em que o dispositivo se encontra transparente e o estado em que ele se torna escuro e o tempo de resposta corresponde ao tempo em que o dispositivo demora para sair do estado transparente e ir até o estado escurecido.<sup>28</sup>

O experimento para obtenção da medida de transmitância foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul no Laboratório de Pesquisas 5 em um

espectrofotômetro HITACHI modelo U-3000. As leituras foram realizadas usando comprimentos de onda de 525 e 580 nm. O funcionamento básico deste equipamento consiste em passar um feixe de luz através da amostra e fazer a medição da intensidade da luz que atinge o detector.

### 3.7. Eletroquímica

Neste trabalho foram realizadas as medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando um equipamento Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 128N localizado no Laboratório de Pesquisas 5 do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Essas medidas foram realizadas simultaneamente às medidas espectrofotométricas.

#### 3.7.1. Voltametria Cíclica

A Tabela 2 relaciona de maneira resumida as faixas dos potenciais aplicados, o comprimento de onda adotado, a velocidade de varredura e o tipo do eletrólito para cada medida de voltametria cíclica realizada simultaneamente a fotometria. Os resultados destas técnicas são apresentados por meio de gráficos no Capítulo 4 (seção 4.4).

Técnicas Experimentais	Procedimentos	Potencial aplicado	Comprimento de onda	Velocidade de varredura	Eletrólito
Voltametria Cíclica e Fotometria	Procedimento 1	-1,2 a 1,2 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Procedimento 2	-1,2 a 1,2 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Procedimento 3	-1,4 a 0 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Procedimento 4	-1,6 a 0 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Procedimento 5	-1,8 a 0 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Procedimento 6	-0,5 a 0,5 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	0,1 M de LiClO <sub>4</sub>
	Procedimento 7	-1 a 1 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	0,1 M de LiClO <sub>4</sub>
	Procedimento 8	-1 a 1 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	1 M de LiClO <sub>4</sub>
	Procedimento 9	-1,2 a 1,2 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	0,1 M de LiClO <sub>4</sub>
	Procedimento 10	-1,2 a 1,2 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	1 M de LiClO <sub>4</sub>
	Procedimento 11	-2 a 2 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	0,1 M de LiClO <sub>4</sub>
	Procedimento 12	-2 a 2 V	580 nm	50 mVs <sup>-1</sup>	1 M de LiClO <sub>4</sub>

**Tabela 2.** Resumo dos parâmetros usados nas medidas de voltametria cíclica e fotometria.

### 3.7.2. Cronoamperometria

Como forma de determinar a ciclabilidade do sistema e o seu comportamento electrocrômico foram realizados ciclos de intercalação e desintercalação de íons  $\text{Li}^+$  no filme de  $\text{MoO}_3$  na superfície do eletrodo. Os ciclos cronoamperométricos foram feitos com o intuito de verificar a estabilidade do dispositivo registrando a densidade de corrente em função do tempo. Nos experimentos de cronoamperometria, os resultados do contraste óptico são obtidos na região do espectro correspondente a 525 nm, apontando como o comprimento de onda onde os olhos humanos apresentam maior sensibilidade.<sup>78</sup>

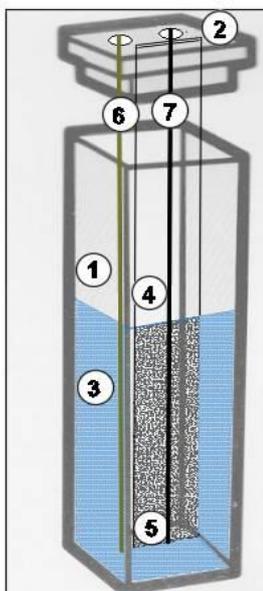
O comprimento de onda, os saltos de potencial, os respectivos intervalos de tempo e os eletrólitos usados nos experimentos de cronoamperometria são mostrados de modo resumido na Tabela 3. Os resultados destas técnicas são apresentados por meio de gráficos no Capítulo 4 (Seção 4.5).

Técnicas Experimentais	Procedimentos	Comprimento de onda	Salto de Potencial (1)	Salto de Potencial (2)	Intervalo de tempo	Eletrólito
Cronoamperometria e Fotometria	Procedimento 1	525 nm	-1 V	1 V	10 s	0,1 M de $\text{LiClO}_4$
	Procedimento 2	525 nm	-1 V	1 V	10 s	1 M de $\text{LiClO}_4$
	Procedimento 3	525 nm	-1 V	1 V	20 s	0,1 M de $\text{LiClO}_4$
	Procedimento 4	525 nm	-1 V	1 V	20 s	1 M de $\text{LiClO}_4$
	Procedimento 5	525 nm	-2 V	0 V	10 s	0,1 M de $\text{LiClO}_4$
	Procedimento 6	525 nm	-2 V	0 V	10 s	1 M de $\text{LiClO}_4$

**Tabela 3.** Resumo dos parâmetros usados nas medidas de cronoamperometria e fotometria.

### 3.7.3. Montagem da célula electroquímica

As medidas de fotometria realizadas simultaneamente as medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas em uma célula electroquímica conforme ilustrada na Figura 14. Essa célula consiste em um dispositivo de inserção de íons com três eletrodos inseridos no interior de uma cubeta sendo o eletrodo de trabalho o filme constituído do material sintetizado sobreposto ao ITO (“Indium Tin Oxide”), (Ag/AgCl) como eletrodo de referência e o contra eletrodo (fio de platina). Os eletrólitos usados foram 0,1 M de uma solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e perclorato de lítio em carbonato de propileno nas concentrações (0,1 M e 1M).



**Figura 14.** Dispositivo eletrocromico de inserção de íons. (1) Cubeta, (2) Suporte para fixação e separação dos eletrodos, (3) Eletrólito, (4) Eletrodo de trabalho (ITO/VIDRO), (5) Filme do material sintetizado, (6) Eletrodo de referência - (Ag/AgCl), (7) Contra-eletródo (fio de platina).

Fonte: Autoria Própria

### 3.8. Microscopia Óptica

As amostras a serem analisadas neste trabalho foram posicionadas sobre uma base de suporte de platina com dimensões de 18,5 x 14,5 cm e fixa com o auxílio de pinças. No presente trabalho foi realizada a microscopia óptica com o intuito de verificar se houve algum dano no substrato ITO/VIDRO do eletrodo após realização da voltametria cíclica descrita no Procedimento 5 da Tabela 2. Dado isso, foi utilizado um microscópio metalográfico Biotika B100 situado no Laboratório de Catálise e Materiais Funcionais do Instituto de Física da UFMS.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados inicialmente as imagens de microscopia eletrônica de varredura expondo a morfologia e as dimensões do material resultante da síntese hidrotérmica. Em seguida, são relacionados os espectros Raman do material sintetizado com o  $\text{MoO}_3$  comercial analisando a similaridade dos materiais através dos picos apresentados. Sequencialmente é revelado o perfil cristalino do material identificando a fase cristalográfica por meio dos picos de difração.

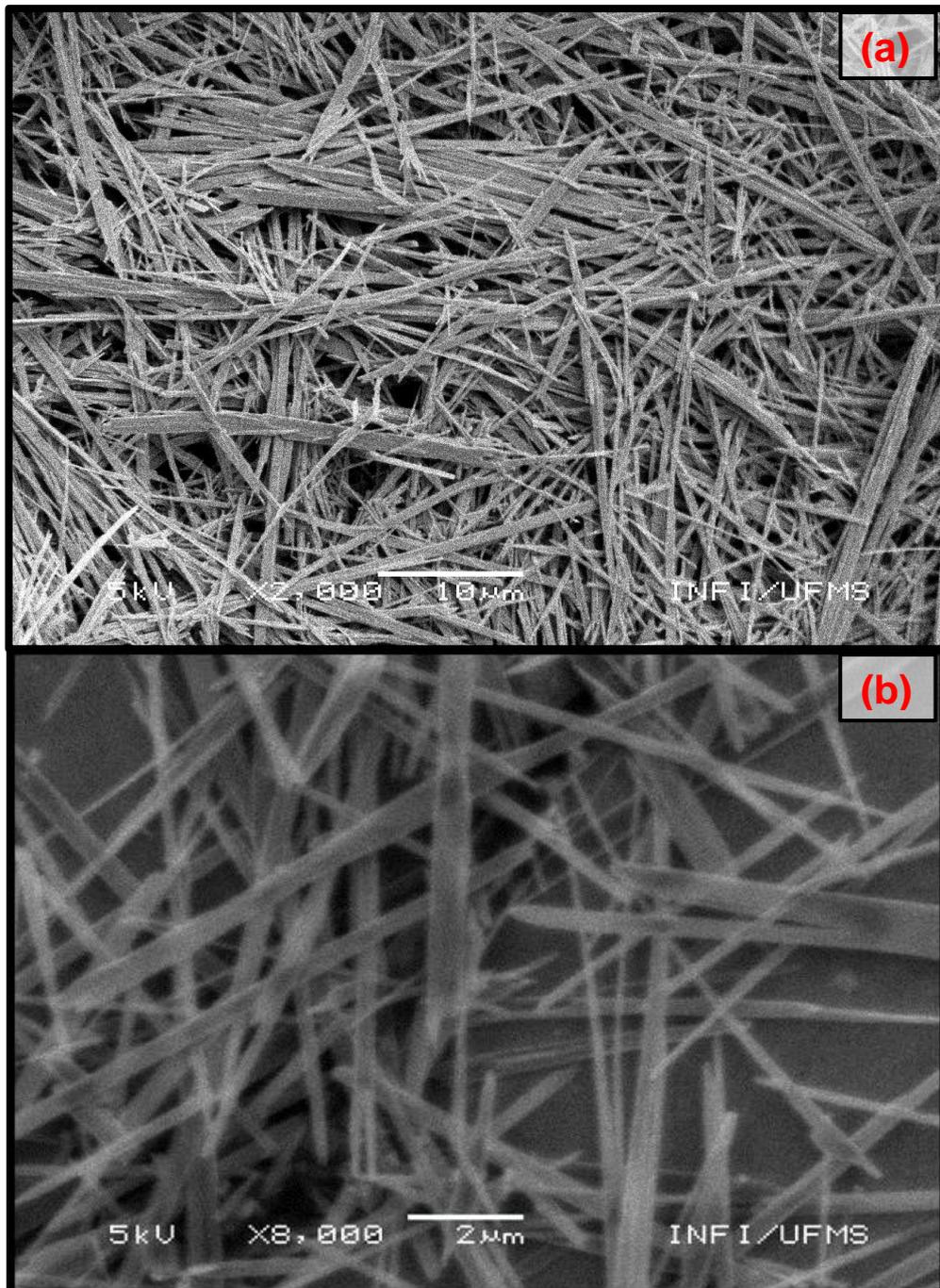
Nas seções 4.4. e 4.5. os resultados das medidas fotométricas simultâneas as medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria) são demonstrados por meio de gráficos de variação da densidade de corrente elétrica e variação de transmitância dissertando sobre o controle do contraste óptico através da aplicação de uma diferença de potencial.

### 4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização por meio da microscopia eletrônica de varredura é de grande importância pelo motivo desta técnica apresentar a morfologia geral do material. As imagens de microscopia eletrônica de varredura do material em pó sintetizado são ilustradas na Figura 15.

A Figura 15 (a) obtida pelo MEV mostra a morfologia típica da amostra, revelando que a síntese hidrotérmica resultou em um material constituído inteiramente por nanofitas. De modo mais visível, a Figura 15 (b) permite observar um material nanoestruturado composto por fibras com morfologia de seção transversal retangular indicando uma estrutura semelhante a uma fita.

Para estimar os valores das larguras, assim como determinar os comprimentos das nanofitas foi utilizado no presente trabalho um programa de análise de imagens, de nome “imageJ” verificando larguras variadas de 150 a 400 nm e comprimentos de 10 a 30  $\mu\text{m}$ . Os tamanhos encontrados foram semelhantes a largura das nanofitas obtidas por Zheng et al. (2009) e também a referência seguida de Gong, Zeng e Zhang (2015) que adquiriram nanofitas com 400 nm de largura e comprimento de 3-5  $\mu\text{m}$ .<sup>25,75</sup>



**Figura 15.** Imagens de MEV da amostra contendo nanofitas de  $\text{MoO}_3$ , com as magnificações: (a) 2000 X e (b) 8000 X.

A Tabela 4 compara alguns trabalhos de nanofitas sintetizadas por meio do método hidrotérmico relacionando o tipo da fonte de molibdênio, o tipo de ácido utilizado, a temperatura, o tempo da síntese, o comprimento e a largura das nanofitas produzidas. Nota-se que as nanofitas obtidas no presente trabalho apresentaram tamanhos correlatos aos mencionados nos últimos anos na literatura. Entre as pesquisas citadas abaixo, o menor comprimento das nanofitas foi de 2  $\mu\text{m}$  variando até 30  $\mu\text{m}$  com largura mínima de 100 nm podendo variar até 500 nm.

Pesquisadores	Ano	Fonte de Mo	Ácido	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Comprimento ( $\mu\text{m}$ )	Largura (nm)
<b>Este trabalho</b>	<b>2019</b>	<b><math>(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{HNO}_3</math></b>	<b>180</b>	<b>20</b>	<b>10 - 30</b>	<b>150 - 400</b>
Gong e Wan <sup>81</sup>	2015	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_3$	180	20	4 - 20	200-500
Ma et al. <sup>82</sup>	2015	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{HBF}_4$	180	24	2 - 5	300
Ju et al. <sup>83</sup>	2016	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl}$	160	15	4 - 7	100-250
Phuruangrat et al. <sup>84</sup>	2017	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_3$	180	20	6 - 10	200-330

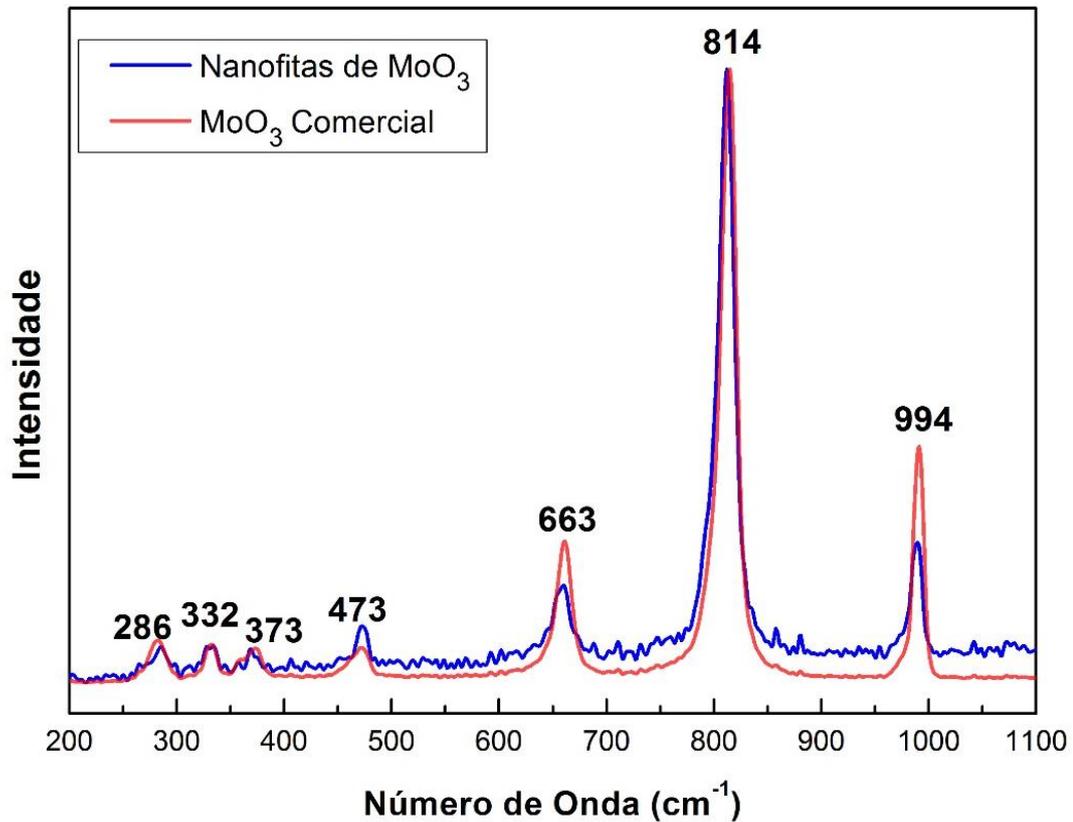
**Tabela 4.** Nanofitas sintetizadas por reações hidrotermais.

#### 4.2. Espectroscopia Raman

A Figura 16 relaciona os espectros Raman das nanofitas sintetizadas neste trabalho com os espectros do óxido de molibdênio comercial. Foram identificados os picos na região de  $286\text{ cm}^{-1}$ ,  $332\text{ cm}^{-1}$ ,  $373\text{ cm}^{-1}$ ,  $473\text{ cm}^{-1}$ ,  $663\text{ cm}^{-1}$ ,  $814\text{ cm}^{-1}$  e  $994\text{ cm}^{-1}$ . É possível observar que os dois espectros são similares quanto a quantidade, forma e posição dos picos. Assim, pode-se afirmar que o material produzido é de fato o  $\text{MoO}_3$ .

Sen e Mitra (2012) em seu trabalho por meio de um simples método hidrotérmico preparou nanofitas de  $\alpha\text{-MoO}_3$  visando o uso como cátodo para aplicação de bateria de íons de lítio. A fonte de molibdênio utilizada foi o molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) juntamente com o ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) a temperatura de  $180^\circ\text{ C}$  no período de 24 horas. Uma das caracterizações realizadas no material resultante foi por meio do espectrômetro Raman, através desta medida foi observada bandas de  $290\text{ cm}^{-1}$ ,  $337\text{ cm}^{-1}$ ,  $667\text{ cm}^{-1}$ ,  $819\text{ cm}^{-1}$  e  $995\text{ cm}^{-1}$ .

Nota-se que estes picos foram semelhantes ao da Figura 16 não apresentando apenas os valores de  $373\text{ cm}^{-1}$  e  $473\text{ cm}^{-1}$ .<sup>85</sup>



**Figura 16.** Espectros Raman das nanofitas de MoO<sub>3</sub> (em azul) e do Óxido de Molibdênio Comercial (em vermelho).

Mcevoy e Stevenson (2005) utilizaram experimentos de espectroscopia Raman em filmes finos de óxido de molibdênio depositados eletroquimicamente apresentando fase ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) e monoclinica ( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>). A fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> com picos de  $198\text{ cm}^{-1}$ ,  $245\text{ cm}^{-1}$ ,  $289\text{ cm}^{-1}$ ,  $337\text{ cm}^{-1}$ ,  $458\text{ cm}^{-1}$ ,  $666\text{ cm}^{-1}$ ,  $820\text{ cm}^{-1}$  e  $995\text{ cm}^{-1}$ , estes espectros foram similares ao da Figura 16. Em contrapartida, a fase monoclinica assemelha-se somente as bandas na ordem de  $280\text{ cm}^{-1}$ .<sup>86</sup>

Além disso, Atuchin et al. (2008)<sup>87</sup> e Troitskaia et al. (2015)<sup>88</sup> produziram MoO<sub>3</sub> na fase hexagonal e obtiveram espectros Raman das amostras em espectrômetro Bruker RFS-100 com uma resolução espectral de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Nesses trabalhos, os picos relacionam-se com bastante semelhança, diferindo apenas nos picos de  $85\text{ cm}^{-1}$  e  $912\text{ cm}^{-1}$  apresentados por Atuchin et al.

(2008) e nos picos de  $567\text{ cm}^{-1}$  e  $809\text{ cm}^{-1}$  no trabalho de Troitskaia et al. (2015). Através de uma analogia dos picos existentes na Figura 16 com os trabalhos citados nas referências 87 e 88 concluiu-se que o  $\text{MoO}_3$  proveniente do presente trabalho não possui características de fase hexagonal.

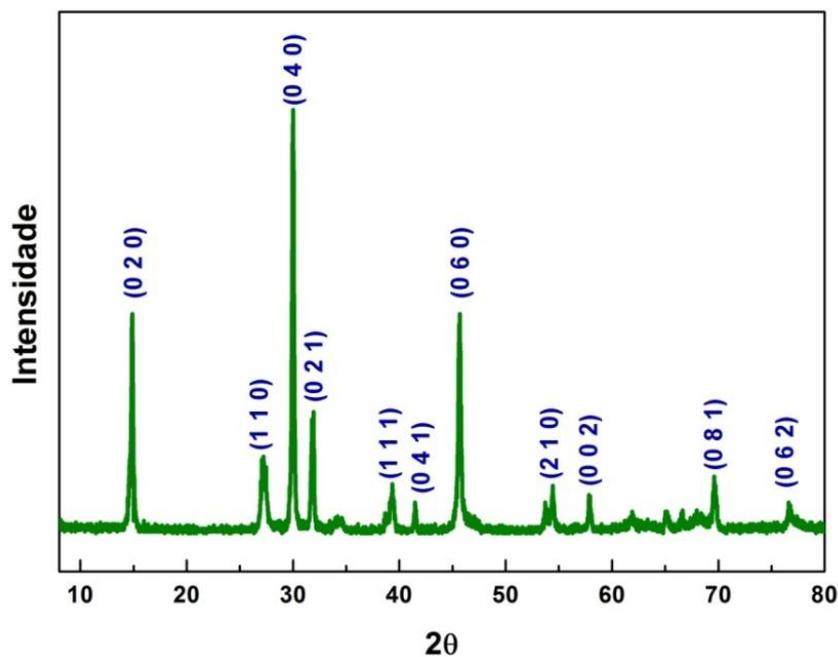
A Tabela 5 apresenta os espectros Raman de  $\alpha\text{-MoO}_3$  obtidos em vários trabalhos. São listados picos a partir de  $198\text{ cm}^{-1}$  com o intuito de melhor comparação com os espectros adquiridos no presente trabalho. Diante das bandas da fase ortorrômbica apresentadas nas referências da Tabela 5 nota-se a semelhança com os espectros deste trabalho conforme representados na Figura 16. Assim, destaca-se a paridade dos espectros da Figura 16 com os picos da fase ortorrômbica. Contudo, conclui-se que o material proveniente da síntese hidrotérmica apresenta-se como  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

Comprimento de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )							
Este trabalho	Sen e Mitra Ref. [85]	Mcevoy e Stevenson Ref. [86]	SINAIM et al. Ref. [89]	LUPAN et al. Ref. [90]	SICILIANO et al. Ref. [91]	SEGUIN et al. Ref. [92]	PATEL et al. Ref. [93]
	$\alpha\text{-MoO}_3$	$\alpha\text{-MoO}_3$	$\alpha\text{-MoO}_3$	$\alpha\text{-MoO}_3$	$\alpha\text{-MoO}_3$	$\alpha\text{-MoO}_3$	$\alpha\text{-MoO}_3$
-	-	198	-	-	-	-	-
-	-	245	-	-	-	-	-
<b>286</b>	290	289	283	280	284	286	-
-	-	-	292	-	-	291	295
<b>332</b>	337	337	338	333	336	338	340
-	-	-	365	-	365	366	-
<b>373</b>	-	-	379	375	379	380	381
<b>473</b>	-	458	471	469	-	472	482
<b>663</b>	667	666	664	662	666	666	666
<b>814</b>	819	820	816	815	819	820	820
<b>994</b>	995	995	992	991	994	996	995

**Tabela 5.** Espectros Raman de  $\alpha\text{-MoO}_3$ .  
Autoria própria

### 4.3. Difração de Raios X

A difração de Raios X foi realizada visando a obtenção do perfil cristalino das nanofitas de  $\text{MoO}_3$  resultantes da síntese hidrotermal a fim de identificar a fase cristalográfica do produto em pó. A Figura 17 apresenta o difratograma das nanofitas aqui sintetizadas. Todos os picos de difração foram identificados correspondendo a fase ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) com parâmetros de rede  $a = 3,962 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,858 \text{ \AA}$ , e  $c = 3,697 \text{ \AA}$  de acordo com banco de dados JCPDS número 05-0508.<sup>94</sup>



**Figura 17.** Difratograma de Raio X das nanofitas sintetizadas no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) do Instituto de Física da UFMS.

Alguns autores consideram a sua anisotropia como característica estrutural mais importante da fase ortorrômbica de  $\text{MoO}_3$  ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ). Nota-se que o difratograma da Figura 17 apresentam maiores intensidades nos planos da família  $(0\ k\ 0)$  com  $k = 2, 4$  e  $6$ , isto pode indicar a possibilidade de uma estrutura cristalina em camadas ou um crescimento altamente anisotrópico.<sup>95-96</sup>

Fang et al. (2007) em sua pesquisa a partir do padrão da difração de Raios X alegou que a formação de  $\alpha\text{-MoO}_3$  puro pode ser preparado quando a temperatura hidrotermal é superior a  $83,5^\circ \text{ C}$ . O Padrão de DRX de produtos sólidos preparados por 45 horas em

temperatura hidrotermal de 170°C apresentaram fortes intensidades nos picos (020), (040) e (060) assim como na Figuras 17, revelando que  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> apareceu com forte orientação preferencial de [001].<sup>97</sup>

Zheng et al. (2009) e Andrade (2015) afirmaram que devido às estruturas abertas da fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> é possível a intercalação de íons H<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>.<sup>25,36</sup> Segundo Nadimicherla, Chen e Guo (2015) essa fase com estrutura de camada única contém orifícios tetraédricos, octaédricos e canais de extensão dos quais o tamanho é adequado para inserção e extração de pequenas partículas, que podem ser usadas como locais de inclusão e canais difusores de íons. Devido à estrutura em camadas distinta e a natureza de produzir facilmente vacâncias de oxigênio, o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> torna-se um candidato ideal de materiais de eletrodo.<sup>98</sup>

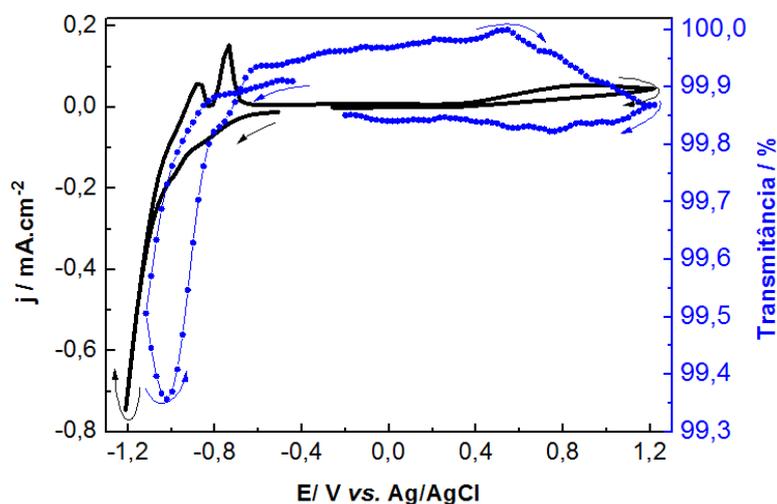
A coloração do estado transparente para o azul em dispositivos eletrocromicos a partir de eletrodos contendo filme de MoO<sub>3</sub> ocorrem por meio da inserção e extração de íons H<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>.<sup>37</sup> Sivakumar et al. concluiu que os filme  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> depositados em substratos FTO pode ser efetivamente usado para desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos eficientes. Assim, a obtenção de nanofitas de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> no presente trabalho torna-se viável para seu uso como eletrodo e análise do efeito de eletrocromismo.<sup>99</sup>

#### **4.4. Voltametria Cíclica e Fotometria**

Os gráficos de variação da densidade de corrente elétrica e variação de transmitância medidos simultaneamente em função do potencial vs Ag/AgCl aplicado estão representados nas Figuras 18 a 27. As medidas de voltametrias cíclicas foram registradas conforme os parâmetros descritos na Tabela 2.

A Figura 18 refere-se ao Procedimento 1 (Tabela 2) apresentando um voltamograma cíclico obtido para uma variação linear de potencial a partir de - 1,2 V até 1,2 V em ácido sulfúrico na concentração de 0,1 M. A voltametria cíclica teve início a partir de - 0,51 V com transmitância no valor próximo a 100% atingindo -1,2 V invertendo a varredura para 1,2 V encerrando em - 0,25 V. O maior contraste óptico ocorre no potencial -1,11 V indicando o maior estado de escurecimento do eletrodo ocasionado pela inserção de cátions H<sup>+</sup> no interior do filme de nanofitas de MoO<sub>3</sub>. Na varredura reversa em direção aos potenciais

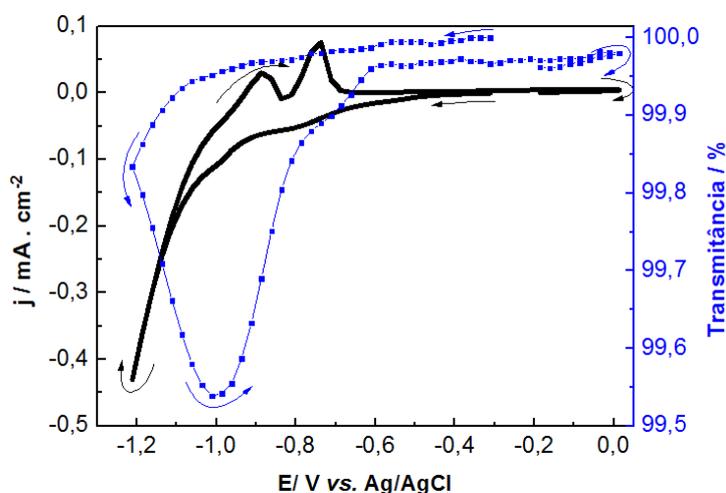
positivos a transmitância retorna ao estado claro a partir do potencial  $-0,8$  V representando a extração dos íons  $H^+$ .



**Figura 18.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs.  $Ag/AgCl$  (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs.  $Ag/AgCl$  (—•—), obtido a partir do filme de  $MoO_3$  com potencial aplicado de  $-1,2$  V a  $1,2$  V em eletrólito de  $0,1$  M de  $H_2SO_4$  com velocidade de varredura de  $50$   $mVs^{-1}$  e comprimento de onda de  $580$  nm.

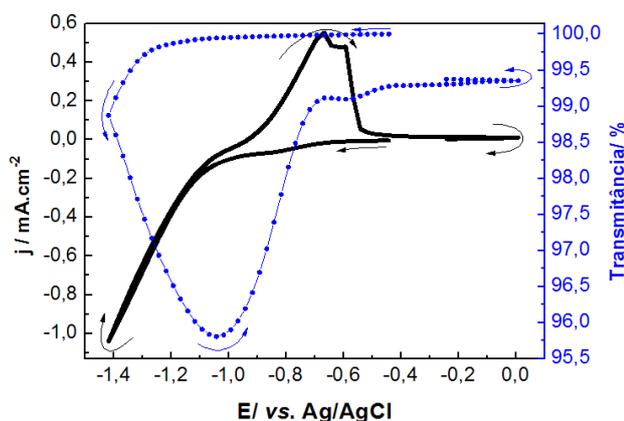
A partir do experimento de voltametria cíclica apresentado na Figura 18 procurou-se identificar os potenciais cuja resposta na variação de transmitância fosse mais intensa. Verificou-se que o pico catódico estava localizado no potencial negativo, ocasionando a alteração de coloração no filme de  $MoO_3$  do estado transparente para azul. Diante do comportamento apresentado na região acima de  $0$  V foi verificado que após o escurecimento a varredura em direção aos potenciais positivos não influencia de modo considerável no retorno do filme de  $MoO_3$  ao estado claro. Isto é, na região de potencial de  $0$  a  $1,2$  V não houve o completo clareamento, ou seja, o perfil da curva de transmitância não se interpôs. Diante disso, conforme descrito nos Procedimentos 2 a 5 (Tabela 2) foram adotados potenciais negativos maiores com potencial máximo de  $0$  V conforme representados nas Figuras 19 a 22.

O voltamograma cíclico da Figura 19 foi obtido para uma variação linear de potencial de  $-1,2$  V a  $0$  V iniciando a varredura em  $-0,31$  V com transmitância de  $100\%$ . Ao atingir o potencial  $-1,2$  V foi desencadeado o decréscimo da transmitância proveniente da inserção dos íons  $H^+$  decorrendo no processo de redução causando a coloração do filme de  $MoO_3$  na superfície do eletrodo. A maior variação de transmitância ocorreu no potencial  $-1,0$  V.



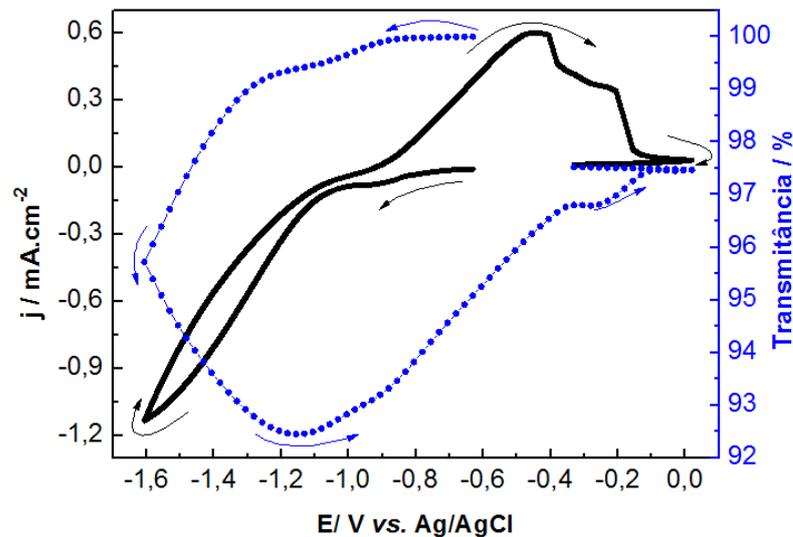
**Figura 19.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs. Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs. Ag/AgCl (—•—), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de -1,2 V a 0 V em eletrólito de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de 580 nm.

Buscando um melhor contraste óptico foram aplicados potenciais negativos maiores nas Figuras 20 a 22. A Figura 20 apresenta um perfil de densidade de corrente aplicada com potencial de -1,4 V a 0 V conforme descrito no Procedimento 3 (Tabela 2). A transmitância inicial foi de 100% iniciando a varredura em -0,44 V seguindo até o potencial -1,4 V quando começa a transição dos estados do filme de  $\text{MoO}_3$  de translúcido para colorido. O maior estado de coloração foi resultante de uma inserção gradativa dos íons  $\text{H}^+$  observado no potencial -1,0 V encerrando a varredura em -0,24 V. Nota-se que o sistema apresentou contraste óptico de 4,2% apontando valor superior sobre as medidas das Figuras 18 e 19.



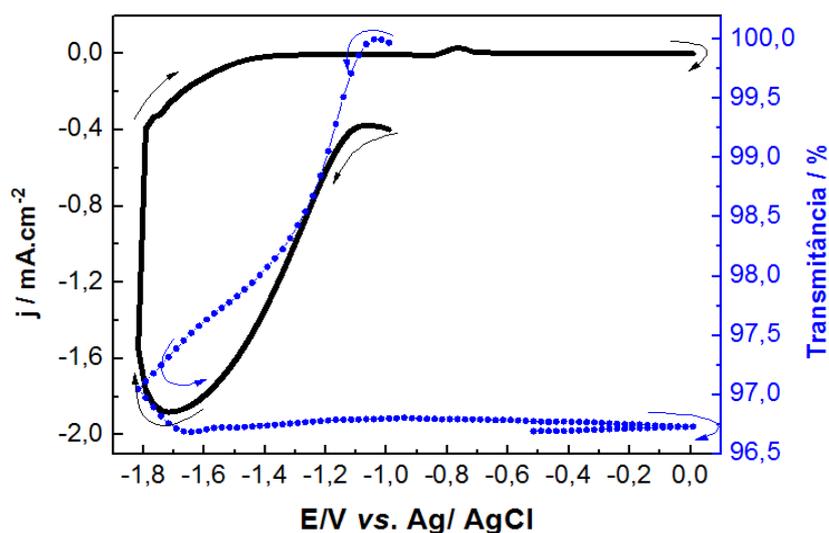
**Figura 20.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs. Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs. Ag/AgCl (—•—), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de -1,4 V a 0 V em eletrólito de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de 580 nm.

O gráfico da Figura 21 corresponde ao Procedimento 4 da Tabela 2. Pode-se observar um destaque no contraste óptico apresentando valor de 7,55%, superando as medidas das Figuras 18 a 20. A voltametria cíclica teve início em -0,62V com transmitância de 100% seguindo a varredura até -1,6 V obtendo transmitância mínima no potencial -1,15 V direcionando ao potencial máximo de 0 V encerrando a varredura em -0,33V. Observa-se que a variação linear de potencial a partir de -1,6 V permitiu uma inserção de íons progressiva ocasionando o maior estado de coloração no potencial de -1,15 V.



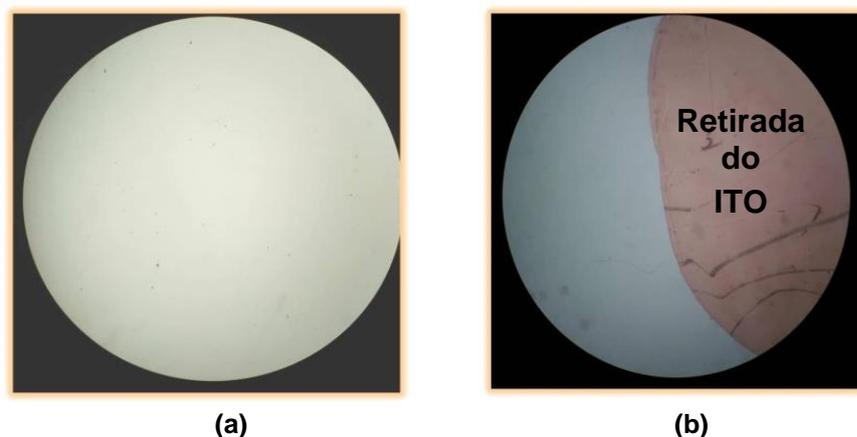
**Figura 21.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs. Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs. Ag/AgCl (—•—), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de -1,6 V a 0 V em eletrólito de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de 580 nm.

Diante das informações obtidas nas Figuras 18 a 21 foi observado que o aumento do potencial negativo se apresentou proporcional ao aumento da coloração do filme de  $\text{MoO}_3$ , constatado através da variação da transmitância. Nesse caso, foi optado pela aplicação do potencial -1,8 V a 0 V conforme Procedimento 5 (Tabela 2) representado na Figura 22.



**Figura 22.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs Ag/AgCl (—•—), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de -1,8 V a 0 V em eletrólito de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de 580 nm.

A voltametria cíclica apresentada no gráfico da Figura 22 apresentou transmitância no valor inicial de 100%, no potencial -0,99 V atingindo o potencial mínimo de -1,8 V. O maior estado de coloração ocorreu no potencial de -1,6 V., No entanto, a medida eletroquímica comportou-se de forma inesperada acarretando a dissolução do filme de  $\text{MoO}_3$  no eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e danificação da camada de ITO no eletrodo de trabalho, impossibilitando a continuação do experimento. O valor da transmitância na ordem de 96,7% foi mantido constante. A Figura 23 ilustra imagens obtidas no microscópio óptico verificando a danificação no substrato ITO/VIDRO do eletrodo. A Figura 23 (a) ilustra a superfície do eletrodo revestido com ITO. Em contrapartida, a Figura 23 (b) testifica o dano causado representado pela parte do eletrodo com coloração mais escura indicando a retirada do ITO.

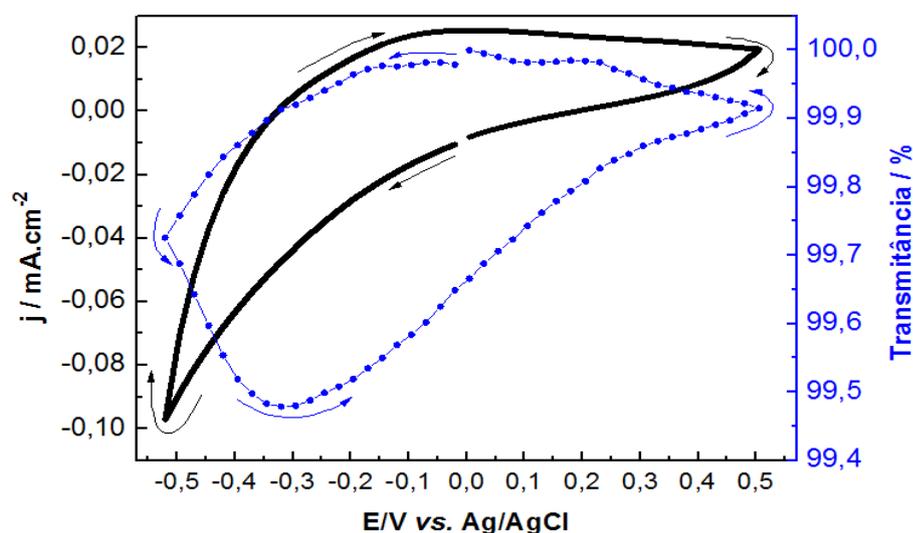


**Figura 23.** (a) Eletrodo com superfície coberta de ITO. (b) Superfície do eletrodo danificado com retirada do ITO.

O eletrólito é uma fase da eletroquímica no qual as cargas são transportadas pelo movimento de íons. A acidez ou alcalinidade dos eletrólitos podem ocasionar bolhas de gás formadas durante o teste de voltametria cíclica. O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é um ácido com grau de ionização muito elevado ( $\alpha = 61\%$ ) sendo considerado um ácido forte. A força dos ácidos está intimamente ligada à capacidade de formação de íons em água, acarretando consequentemente na condução de corrente elétrica e uma possível danificação na superfície do eletrodo conforme representado na Figura 23 (b).<sup>100</sup> Diante do exposto, o presente trabalho optou por substituir o uso do eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pelas soluções eletrolíticas de 0,1 M e 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno. Lin et al. (2010) esclareceu que a preferência em utilizar o  $\text{LiClO}_4$  é justificável pelo motivo do  $\text{Li}^+$  ser estável e não apresentar gás quando permeado na camada eletrocromática.<sup>69</sup>

A Figura 24 representa uma voltametria cíclica realizada para uma variação linear de potencial a partir de -0,5 V até 0,5 V referente ao Procedimento 6 (Tabela 2). O gráfico da densidade de corrente juntamente com a variação de transmitância evidencia que a medida que os valores de potencial se tornam mais negativos, a corrente torna-se mais negativa devido ao processo de intercalação simultânea de íons e elétrons. Os íons  $\text{Li}^+$  provenientes da solução eletrolítica de 0,1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno são inseridos na matriz do filme de óxido de molibdênio sobre o eletrodo formando o  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  (estado colorido). De modo inverso, a varredura no sentido dos potenciais positivos acarreta a desintercalação dos íons e o retorno

a colaração inicial do filme de  $\text{MoO}_3$  conforme demonstrado pela variação da transmitância localizado na região dos potenciais entre -0,1 V e 0 V quando o início e o fim do perfil da curva de transmitância praticamente se interpõem.

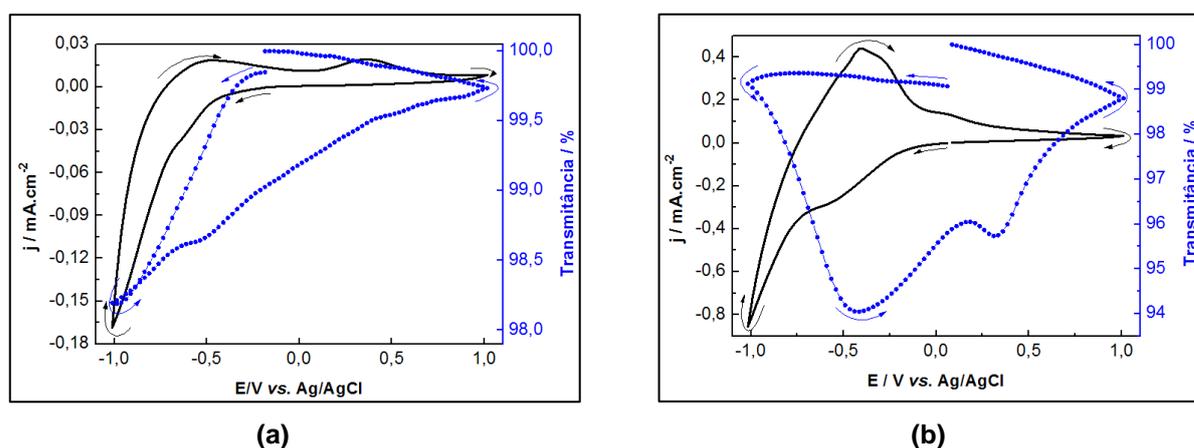


**Figura 24.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs Ag/AgCl (—•—), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de -0,5 V a 0,5 V em eletrólito de 0,1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de 580 nm.

Andrade (2015) usou como eletrólito 0,1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno.<sup>36</sup> Por outro lado, Zheng et al. (2009) e Lin. et al. (2010) usaram como solução eletrolítica 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno.<sup>25, 69</sup> Para tal, buscando uma analogia entre as duas concentrações de eletrólito foram realizadas voltametrias cíclicas simultaneamente as medidas de fotometria com as mesmas condições experimentais como relatados nos Procedimentos 7 a 12 (Tabela 2). O intuito da análise comparativa entre as concentrações de 0,1 e 1 M das soluções eletrolíticas de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno é examinar o maior contraste óptico e melhor comportamento electrocrômico.

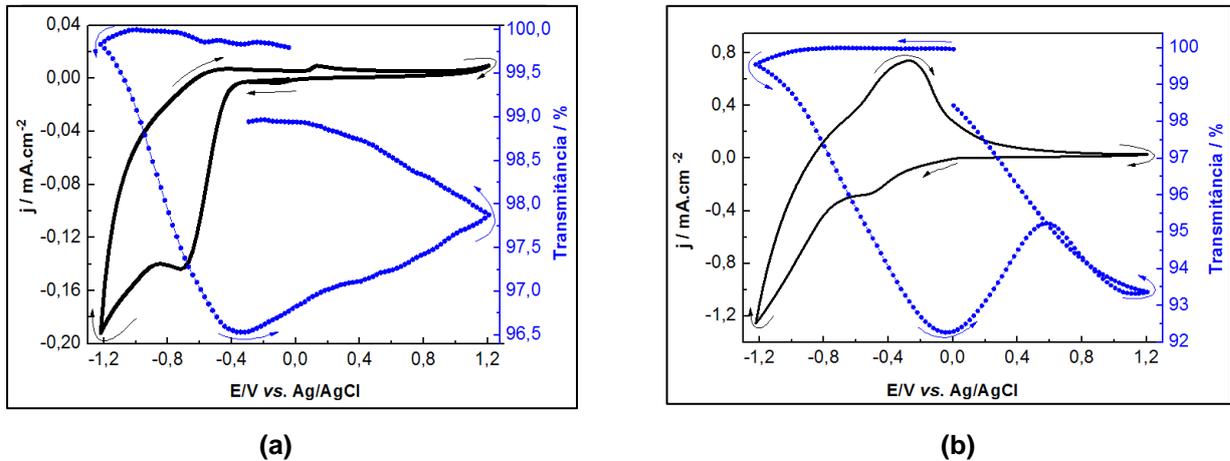
A Figura 25 (a) e (b) referem-se respectivamente aos Procedimentos 7 e 8 da Tabela 2. O início da varredura da Figura 25 (a) ocorre no potencial -0,21 V havendo um decréscimo no valor da transmitância resultante da alteração da absorção óptica indicada pelo processo de redução do filme de  $\text{MoO}_3$  provocando a mudança do estado claro para escuro. Por outro lado, a Figura 25 (b) tem início em 0,05 V indicando uma inserção gradativa dos íons  $\text{Li}^+$  justificada pelo perfil da curva de transmitância decrescer após atingir o potencial -1 V, a maior

variação de transmitância ocorre no potencial  $-0,41$  V sendo um valor superior ao da Figura 25 (a). Após atingir o estado de redução e coloração do filme de  $\text{MoO}_3$  há uma varredura em direção aos potenciais positivos e um retorno para o estado claro através da remoção dos íons  $\text{Li}^+$ .



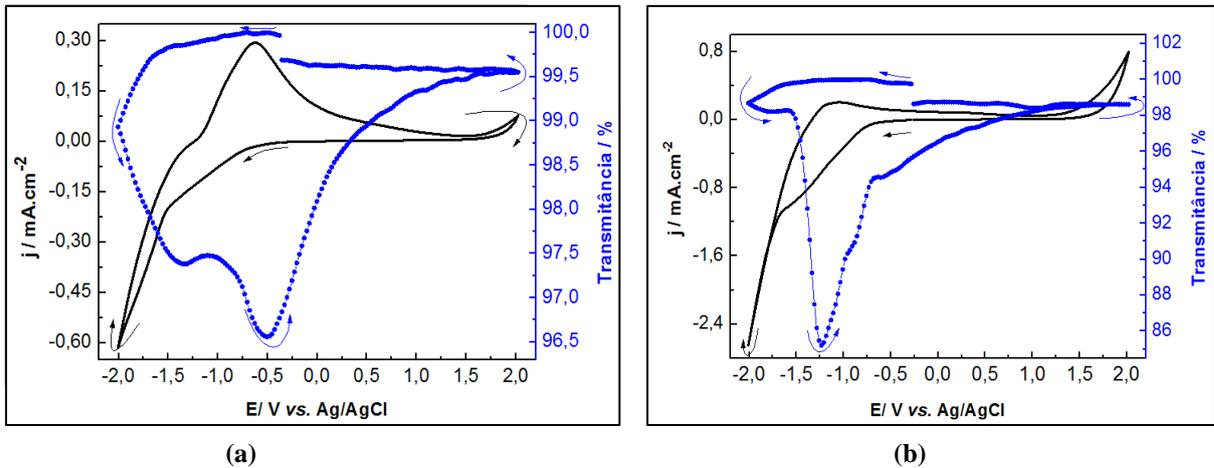
**Figura 25.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  (—•—), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de  $-1$  V a  $1$  V com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de  $580 \text{ nm}$ . Eletrólito de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno nas concentrações: (a)  $0,1$  M e (b)  $1$  M.

Os resultados dos Procedimentos 9 e 10 são mostrados na Figura 26. A voltametria cíclica da Figura 26 (a) acontece com os por meio da varredura no sentido negativo inicialmente no potencial de  $-0,09$  V com transmitância de  $100\%$  indicando o estado claro do filme de  $\text{MoO}_3$ , alcançando o potencial  $-1,2$  V observa-se a alteração com o decréscimo no valor da transmitância indicando a inserção dos íons  $\text{Li}^+$  e mudança no espectro de absorção óptica do estado claro ( $T=100\%$ ) para escurecido ( $T=96,53\%$ ). Em contrapartida, a Figura 26 (b) apresentou maior contraste óptico sendo o estado claro ( $T=100\%$ ) reduzido para escurecido ( $T=92,38\%$ ). No instante que a voltametria cíclica segue para os potenciais positivos ( $1,2$  V) ocorre a desintercalação dos íons  $\text{Li}^+$  acarretando o clareamento ao filme de  $\text{MoO}_3$ . Pode-se observar nas Figuras 26 (a) e (b) comportamentos semelhantes, apresentando uma irreversibilidade no retorno ao estado claro.



**Figura 26.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs. Ag/AgCl (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs Ag/AgCl (—+), obtido a partir do filme de MoO<sub>3</sub> com potencial aplicado de  $-1,2$  V a  $1,2$  V com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de  $580 \text{ nm}$ . Eletrólito de LiClO<sub>4</sub> em carbonato de propileno nas concentrações: (a)  $0,1 \text{ M}$  e (b)  $1 \text{ M}$ .

A Figura 27 (a) e (b) representam as voltametrias cíclicas e fotometrias concernentes aos Procedimentos 11 e 12 da Tabela 2. A varredura da Figura 27 (a) acontece no sentido negativo com início no potencial  $-0,38 \text{ V}$  ( $T=100\%$ ) seguindo até  $-2 \text{ V}$  quando ocorre a inserção dos íons  $\text{Li}^+$  no filme de MoO<sub>3</sub> consequentemente ocorre diminuição no valor da transmitância ( $T=96,55\%$ ) representando o contraste óptico no potencial  $-0,47 \text{ V}$  retornando ao estado claro através da varredura até o potencial  $2 \text{ V}$ . Apesar de seguir as mesmas condições, o voltamograma da Figura 27 (b) se apresentou com picos poucos definidos e uma corrente superior ao da Figura 27 (a). Isto acontece em decorrência do potencial atingido ser demasiadamente negativo, com densidade de corrente catódica excessiva. No entanto, a maior concentração do eletrólito indicou um contraste óptico de  $14,80\%$  no potencial  $-1,2 \text{ V}$  com variação nos valores de transmitância de  $100\%$  a  $85,20\%$ .



**Figura 27.** Perfil de  $j$  (densidade de corrente) versus  $E$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (—) e  $T$  (transmitância) x  $E$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (---), obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  com potencial aplicado de  $-2$  V a  $2$  V com velocidade de varredura de  $50$   $\text{mVs}^{-1}$  e comprimento de onda de  $580$  nm. Eletrólito de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno nas concentrações: (a)  $0,1$  M e (b)  $1$  M.

A variação de transmitância e os valores do tempo de resposta são resumidos na Tabela 6. Por meio dela, é possível observar que o eletrólito de  $1$  M  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno promove maiores valores de contraste óptico comparado com as demais soluções eletrolíticas. O tempo resposta foi maior nos Procedimentos 8 a 12 consequente confirmação da inserção gradativa dos íons  $\text{Li}^+$ . Os maiores valores de contraste óptico dos eletrólitos de  $0,1$  M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1$  e  $1$  M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno foram de:  $7,55\%$ ,  $3,47\%$  e  $14,80\%$  respectivamente.

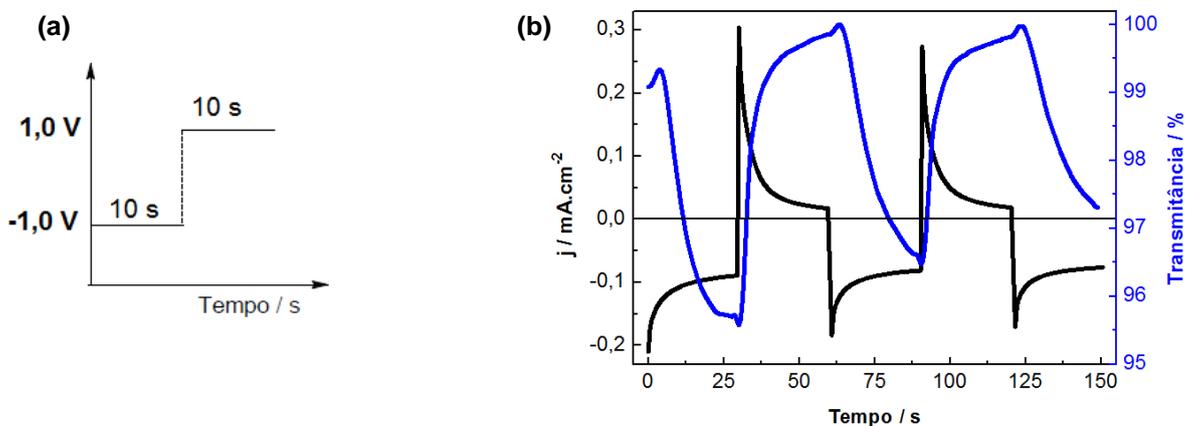
Técnicas Experimentais	Procedimentos	Figuras	Potencial aplicado	Eletrólito	Contraste óptico	Tempo de resposta
Voltametria Cíclica e Fotometria	Procedimento 1	Figura 18	$-1,2$ a $1,2$ V	$0,1$ M de $\text{H}_2\text{SO}_4$	$0,65\%$	$17$ s
	Procedimento 2	Figura 19	$-1,2$ a $0$ V	$0,1$ M de $\text{H}_2\text{SO}_4$	$0,45\%$	$22$ s
	Procedimento 3	Figura 20	$-1,4$ a $0$ V	$0,1$ M de $\text{H}_2\text{SO}_4$	$4,20\%$	$27$ s
	Procedimento 4	Figura 21	$-1,6$ a $0$ V	$0,1$ M de $\text{H}_2\text{SO}_4$	$7,55\%$	$29$ s
	Procedimento 5	Figura 22	$-1,8$ a $0$ V	$0,1$ M de $\text{H}_2\text{SO}_4$	$3,32\%$	$24$ s
	Procedimento 6	Figura 23	$-0,5$ a $0,5$ V	$0,1$ M de $\text{LiClO}_4$	$0,60\%$	$14$ s
	Procedimento 7	Figura 25 (a)	$-1$ a $1$ V	$0,1$ M de $\text{LiClO}_4$	$1,82\%$	$16$ s
	Procedimento 8	Figura 25 (b)	$-1$ a $1$ V	$1$ M de $\text{LiClO}_4$	$6\%$	$33$ s
	Procedimento 9	Figura 26 (a)	$-1,2$ a $1,2$ V	$0,1$ M de $\text{LiClO}_4$	$3,47\%$	$41$ s
	Procedimento 10	Figura 26 (b)	$-1,2$ a $1,2$ V	$1$ M de $\text{LiClO}_4$	$7,70\%$	$48$ s
	Procedimento 11	Figura 27 (a)	$-2$ a $2$ V	$0,1$ M de $\text{LiClO}_4$	$3,45\%$	$62$ s
	Procedimento 12	Figura 27 (b)	$-2$ a $2$ V	$1$ M de $\text{LiClO}_4$	$14,80\%$	$50$ s

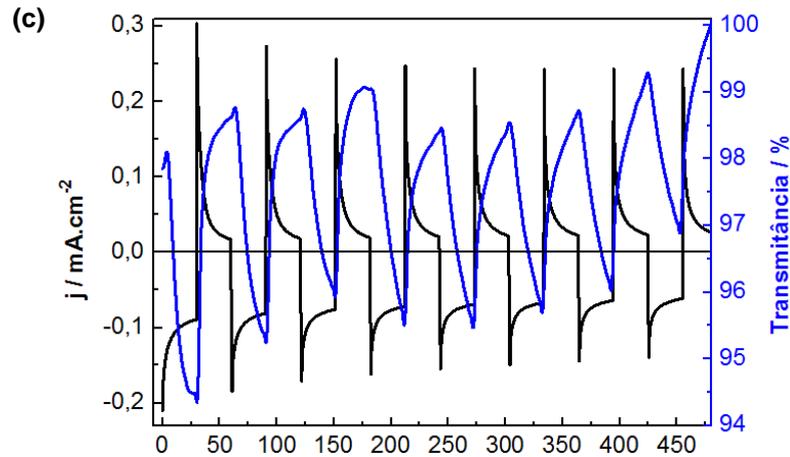
**Tabela 6.** Valores do contraste óptico e tempo de resposta obtidos a partir dos gráficos de variação da densidade de corrente elétrica e variação de transmitância medidas simultaneamente em função do potencial.

#### 4.5. Cronoamperometria

As curvas obtidas nas Figuras 28 e 29 foram realizadas conforme descritos nos Procedimentos 13 e 14 da Tabela 3. Observa-se nessas Figuras que os íons  $\text{Li}^+$  podem ser reversivelmente intercalados dando origem a estados ópticos claros com a entrada de íons (redução) e escuros com a saída de íons (oxidação). Após a aplicação do potencial  $-1,0\text{ V}$  foi observada que a corrente catódica se tornou estável com o tempo, assim como a corrente anódica no potencial  $+1,0\text{ V}$ .

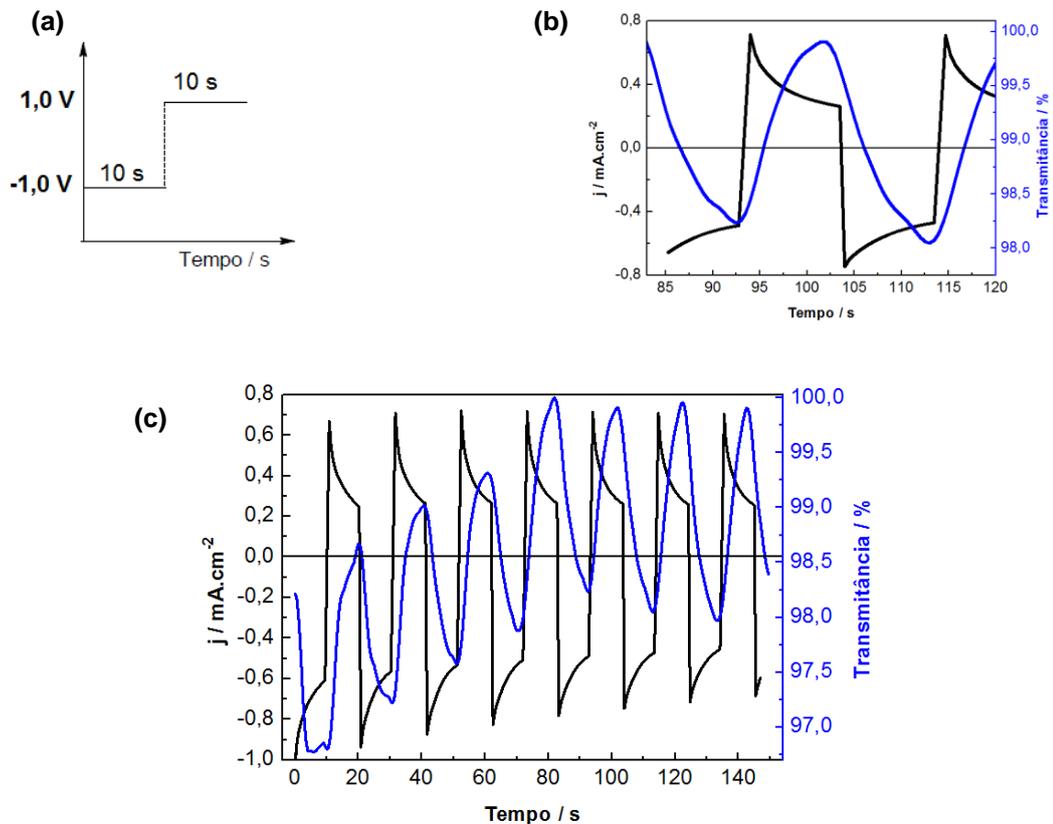
A Figura 28 (b) demonstra de forma mais evidente o comportamento da variação da transmitância e densidade de corrente no período de 0 a 150 segundos quando aplicado os potenciais  $-1,0$  e  $1,0\text{ V}$ . No tempo de 0 segundos a transmitância possui valor próximo a 100%, aplicado o potencial  $-1,0\text{ V}$  durante 10 segundos, a corrente catódica envolvida no processo proporciona a inserção dos íons  $\text{Li}^+$  no interior do filme de  $\text{MoO}_3$  resultando na alteração do espectro de absorção óptica por meio da coloração do filme e diminuição do valor da transmitância para 95,58% no tempo igual a 30 segundos. Consecutivamente, o potencial  $1,0\text{ V}$  é aplicado permitindo a remoção dos íons  $\text{Li}^+$  através do processo de oxidação representado pela corrente anódica resultando no retorno do filme ao estado claro no tempo de 64 segundos. De acordo com a aplicação dos pulsos de potenciais o processo de mudança no espectro de absorção óptica do estado transparente para escurecido ocorre de maneira sucessiva apresentando contraste óptico médio de 3% como pode ser visto na Figura 28 (c).





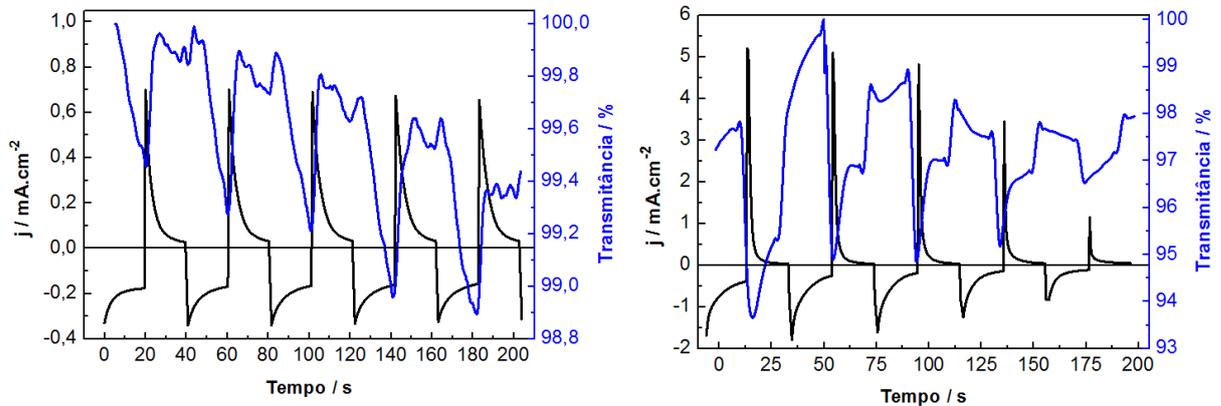
**Figura 28.** (a) Potenciais x tempo aplicado para cada ciclo cronamperométrico. Cronamperometria (—) obtida a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) em eletrólito de 0,1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno pra um comprimento de onda de 525 nm: (b) no período de 0 a 150 segundos e (c) no período de 0 a 450 segundos

Os ciclos cronamperométricos representado na Figura 29 (b) demonstram o comportamento da variação da transmitância e densidade de corrente no período de 85 a 120 segundos quando aplicado os potenciais -1,0 e 1,0 V. Esse período foi adotado objetivando a maior estabilidade no comportamento electrocrômico quanto a ciclabilidade. No tempo de 85 segundos a transmitância possui valor próximo a 100%, aplicado o potencial -1,0 V durante 10 segundos ocorre o processo de redução havendo escurecimento do filme representado pela curva de transmitância decrescendo ao valor de 98,2% no tempo de 92 segundos. Consecutivamente, o potencial 1,0 V é aplicado permitindo a remoção dos íons  $\text{Li}^+$  através do processo de oxidação havendo o clareamento do filme ao estado inicial ( $T=100\%$ ) no tempo de 102 segundos. A Figura 29 (c) representa o processo de redução e oxidação de maneira contínua com contraste óptico médio de 1,65%.



**Figura 29.** (a) Potenciais x tempo aplicado para cada ciclo cronamperométrico. Cronamperometria (—) obtida a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) em eletrólito de 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno pra um comprimento de onda de 525 nm: (b) no período de 85 a 120 segundos e (c) no período de 0 a 140 segundos.

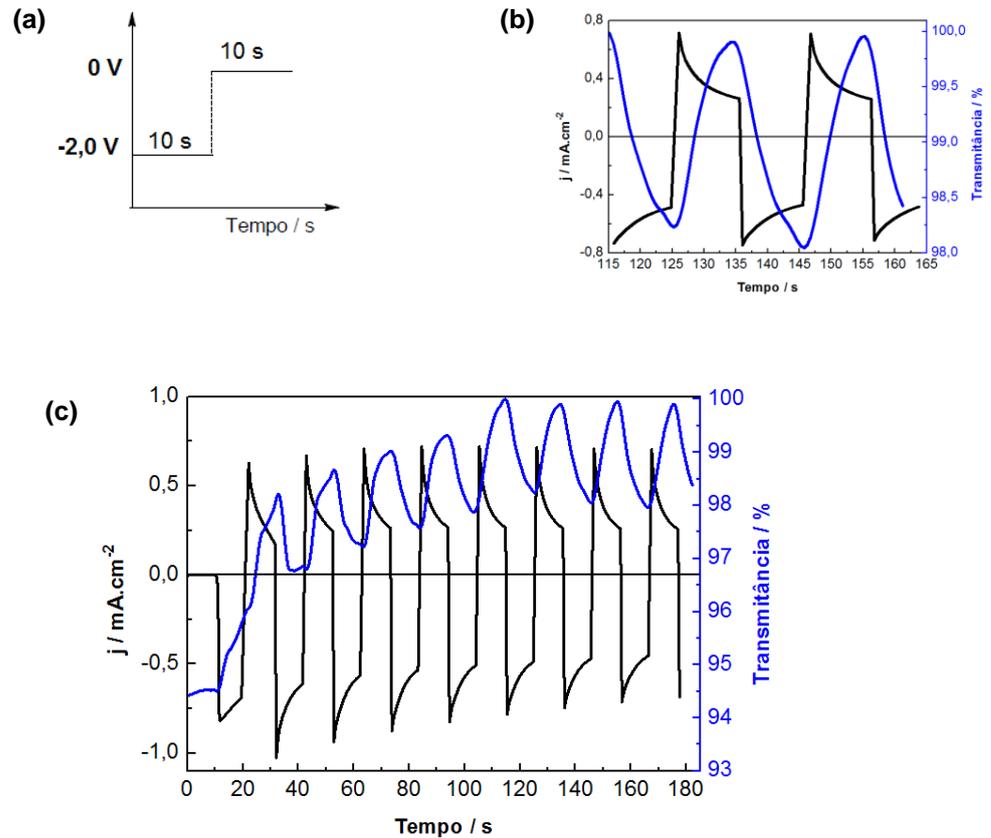
A Figura 30 representa o experimento de cronamperometria em cinco ciclos com potencial de inserção -1 V por 20 segundos e um segundo salto de potencial por mais 20 segundos conforme estão descritos nos Procedimentos 15 e 16 da Tabela 3. As duas medidas mostram um perfil de corrente bem definido indicando os processos consecutivos de oxidação e redução, entretanto, pode-se notar que o aumento da concentração do eletrólito promoveu uma instabilidade no contraste óptico. A Figura 30 (a) apresentou contraste óptico médio no valor de 0,74%, por outro lado, a Figura 30 (b) reduziu o contraste óptico de 6% (segundo ciclo) para 1,3% (último ciclo). Acredita-se que esta instabilidade nos valores do contraste óptico é indicativa da dissolução do filme de  $\text{MoO}_3$  decorrente do tempo de aplicação (20 segundos) superior ao das Figuras 28 e 29.



**Figura 30.** Cronoamperometria (—) obtida a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) para um comprimento de onda de 525 nm em eletrólito de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno nas concentrações: (a) 0,1 M e (b) 1 M.

Os ciclos cronoamperométricos no intervalo de potenciais de -2,0 e 0 V são representados na Figura 31 conforme Procedimento 17 da Tabela 3. A Figura 31 (c) ilustra a aplicação do potencial zero durante 10 segundos apresentando uma corrente nula, ao aplicar o potencial -2,0 V durante mais 10 segundos há uma variação na transmitância representada pela inserção dos íons  $\text{Li}^+$  no filme de  $\text{MoO}_3$ , no entanto, o comportamento torna-se estável no tempo de 32 segundos indicando a remoção dos íons  $\text{Li}^+$  após a aplicação do potencial 0 V. O processo de ciclabilidade demonstrado na Figura 31 (c) indica a coloração e clareamento do filme de  $\text{MoO}_3$  de forma contínua com contraste óptico médio de 1,60%.

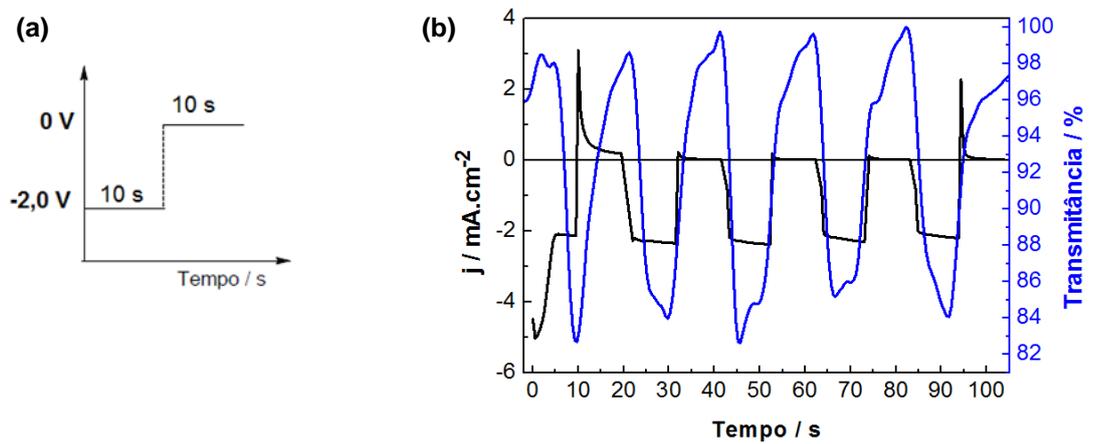
A Figura 31 (b) ilustra ciclos com valores do contraste óptico mais estáveis, a transmitância no tempo de 115 segundos é 100% indicando um estado claro do filme de  $\text{MoO}_3$ , nesse momento a corrente catódica promove a inserções dos cátions no interior do filme no tempo de 125 segundo ocasionando o escurecimento do filme ( $T=98,23\%$ ), nesse instante é aplicado o potencial 0 V indicando que os íons foram expelidos e o filme foi clareado, com isso, o valor da transmitância retorna ao seu valor inicial no tempo de 135 segundos.



**Figura 31.** (a) Potenciais x tempo aplicado para cada ciclo cronamperométrico. Cronamperometria (—) obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) em eletrólito de 0,1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno pra um comprimento de onda de 525 nm: (b) no período de 115 a 160 segundos e (c) no período de 0 a 180 segundos.

A Figura 32 apresenta a medida de cronamperometria em resposta à aplicação do pulso de -2 V por 10 segundos, seguido de um segundo pulso de potencial de 0 V pelo mesmo intervalo de tempo de acordo com o Procedimento 18 da Tabela 3. No tempo zero da Figura 32 (b) o filme encontra-se no estado inicial (claro), a corrente catódica envolvida no processo de redução promove a inserção de íons na estrutura do filme resultando na diminuição do valor da transmitância para 82,64% decorrente da maior alteração no espectro de absorção óptica. Nota-se um destaque com do valor contraste óptico de 15,5% sendo superior aos valores atingidos nas Figuras 29 a 31. Acredita-se que esta variação resulta da aplicação do potencial excessivamente negativo (-2,0 V) com a utilização da concentração de 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno. Esses dois fatores possivelmente promoveram uma maior inserção dos íons  $\text{Li}^+$  provocando um maior escurecimento do filme de  $\text{MoO}_3$ . Observa-se uma corrente

catódica pequena consequente a aplicação do potencial 0 V. Entretanto, os ciclos evidenciam o processo de oxidação que ocorre por meio da extração dos íons  $\text{Li}^+$  resultando no estado claro do filme.



**Figura 32.** (a) Potenciais x tempo aplicado para cada ciclo cronoamperométrico. (b) Cronoamperometria (—) obtido a partir do filme de  $\text{MoO}_3$  e dados de transmitância em função do tempo (—) para um comprimento de onda de 525 nm em eletrólito de 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno.

## 5. CONCLUSÕES

- Nanofitas de  $\text{MoO}_3$  foram sintetizadas com sucesso pelo método hidrotérmico usando heptamolibdato de amônio tetrahidratado como fonte de molibdênio;
- Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível constatar que o material proveniente da síntese hidrotérmica é constituído inteiramente por nanofitas. Por meio de análise das imagens de MEV no programa “imageJ” foi verificado nanofitas com larguras variadas de 150 a 400 nm e comprimento de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ ;
- Através de análise de espectroscopia Raman comparando o material sintetizado e  $\text{MoO}_3$  comercializado (marca Vetec) foi possível identificar os modos característicos correspondentes ao trióxido de molibdênio.
- O Difratoograma de Raio X das nanofitas sintetizadas verificou o eixo ( $0k0$ ) como direção de crescimento preferencial das amostras de trióxido de molibdênio sintetizadas por método hidrotérmico identificando a fase ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) com parâmetros de rede  $a = 3,962 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,858 \text{ \AA}$  e  $c = 3,697 \text{ \AA}$ .
- Filmes finos do  $\text{MoO}_3$  sintetizado foram preparados pela técnica de filtração a vácuo e investigado o seu comportamento eletrocromico usando os eletrólitos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno.
- O eletrólito de ácido sulfúrico na concentração de 0,1 M apresentou valor de contraste óptico de 7,55% na faixa de potencial de -1,6 a 0 V. No entanto, ao aplicar a faixa de potencial de -1,8 a 0 V ocorreu a danificação do eletrodo de trabalho por meio da remoção da camada condutora (ITO).
- O uso do eletrólito de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno se apresentou mais vantajoso quando comparado ao eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Usando as mesmas condições experimentais com a faixa de potencial de -1,2 V a 1,2 V o contraste óptico obtido com o  $\text{LiClO}_4$  foi de 3,47% e a medida realizada com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi de 0,65%. Além disso, o uso do ácido sulfúrico exigiu uma densidade de corrente maior.
- As concentrações do eletrólito de 0,1 e 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno foram comparadas por meio de voltametrias cíclicas. O aumento da concentração

proporcionou maior contraste óptico demonstrando que esta solução eletrolítica permite uma melhor inserção de íons  $\text{Li}^+$  consequentemente um maior escurecimento do filme de  $\text{MoO}_3$ .

- O maior valor de contraste óptico ( $T = 100\%$ ) para ( $T = 85,20\%$ ) sucedeu com a aplicação do potencial -2 a 2 V em eletrólito de 1 M de  $\text{LiClO}_4$  em carbonato de propileno.
- As medidas cronoamperométricas afirmaram que os íons  $\text{Li}^+$  podem ser reversivelmente intercalados dando origem a estados ópticos escuros com a entrada de íons (redução) e claros com a saída de íons (oxidação).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Manual de Economia de Energia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Faculdade de Engenharia. Grupo de Eficiência Energética. Uso Sustentável da Energia [recurso eletrônico]. Porto Alegre: PUCRS, 2010. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/biblioteca/manualuse.pdf>>. Acesso em: julho/2018
- [2] TEIXEIRA, Marília Alves. A influência da iluminação natural no desempenho ambiental de edificações aeroportuárias. 2010. Dissertação Mestrado da Faculdade de Arquitetura da Universidade de Brasília FAU-UnB.
- [3] ALVAREZ, André Luiz Montero. Uso racional e eficiente de energia elétrica: metodologia para determinação dos potenciais de conservação dos usos finais em instalações de ensino e similares. 1998. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo.
- [4] CHUA, K. J. et al. Achieving better energy-efficient air conditioning—a review of technologies and strategies. *Applied Energy*, v. 104, p. 87-104, 2013.
- [5] Centro Brasileiro de Informação de Eficiência Energética - Procel Info <http://www.procelinfo.com.br>. Acesso em 30/05/2018.
- [6] ROCHA, Afrânio Cosmo Gonçalves da. Eficientização energética em prédios públicos: um desafio aos gestores municipais frente aos requisitos de governança e sustentabilidade. Fundação Getúlio Vargas - Escola de Administração Pública de São Paulo. Mestrado em Gestão e Políticas Públicas. 2012.
- [7] BOYCE, Peter; HUNTER, Claudia; HOWLETT, Owen. The benefits of daylight through windows. Troy, New York: Rensselaer Polytechnic Institute, 2003.
- [8] PICCOLO, Antonio; SIMONE, Francesca. Performance requirements for electrochromic smart window. *Journal of Building Engineering*, v. 3, p. 94-103, 2015
- [9] KHANDELWAL, Hitesh; SCHENNING, Albertus PHJ; DEBIJE, Michael G. Infrared regulating smart window based on organic materials. *Advanced Energy Materials*, 2017.

- [10] TORGAL, Fernando Manuel Alves Silva Pacheco. Contributos da nanotecnologia e da biotecnologia para a eficiência energética dos edifícios. *Materiais de construção*, n. 180, p. 48-55, 2017
- [11] RAPHAEL, Ellen. Estudo de eletrólitos poliméricos à base de ágar para aplicação em dispositivos electrocrômicos. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [12] SENTANIN, Franciani Cassia. Desenvolvimento de janelas electrocrômicas. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2012.
- [13] CORPORATION, G. Aerospace overview. 2009. Disponível em: <<http://www.gentex.com/aerospace/aerospace-overview>> Acesso em: 25 jun. 2018.
- [14] MAGNA, Disponível em: <<https://www.magna.com>> Acesso em: 25 jun 2018.
- [15] ÖSTERHOLM, Anna M. et al. Four shades of brown: tuning of electrochromic polymer blends toward high-contrast eyewear. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 3, p. 1413-1421, 2015.
- [16] INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=oculos-comuns-viram-oculos-sol-seu-comando&id=010160150209#.WzI9-RFGDIU>> Acesso em 26 jun 2018.
- [17] MONK P. M. S., MORTIMER R. J., ROSSENINSKY D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications. Advances in Electrochemical Science and Engineering*. v.3, editora VCH, Alemanha, 1995.
- [18] OLIVEIRA, SC de; TORRESI, Roberto M.; TORRESI, SIC de. Uma visão das tendências e perspectivas em electrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 79, 2000.
- [19] DE OLIVEIRA, Renato S. et al. Materiais Electrocrômicos Orgânicos: Uma Breve Revisão de Viológenos, Ftalocianinas e Alguns Complexos de Metais de Transição. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 596-629, 2013.

- [20] FLEISCH, T. H.; MAINS, G. J. An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, v. 76, n. 2, p. 780-786, 1982.
- [21] CRANO, John C. et al. Photochromic compounds: chemistry and application in ophthalmic lenses. *Pure and applied chemistry*, v. 68, n. 7, p. 1395-1398, 1996.
- [22] SHIN, Sungho; LEE, Myeongkyu. Photochromic lens mirror-coated with Cr. *Optical Materials*, v. 30, n. 3, p. 438-441, 2007.
- [23] KAMALISARVESTANI, M. et al. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 26, p. 353-364, 2013.
- [24] SOUZA, A. V. et al. Desenvolvimento de um sensor visual para o monitoramento de temperatura. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 2, p. 14299-14306, 2015.
- [25] ZHENG, Lei et al. Novel metastable hexagonal MoO<sub>3</sub> nanobelts: synthesis, photochromic, and electrochromic properties. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 23, p. 5681-5690, 2009.
- [26] GRANQVIST, Claes-Göran et al. Advances in chromogenic materials and devices. *Thin Solid Films*, v. 518, n. 11, p. 3046-3053, 2010.
- [27] MADISON GAS AND ELECTRIC. Windows. Disponível em: <[https://www.mge.com/saving-energy/business/bea/article\\_detail.htm?nid=1831](https://www.mge.com/saving-energy/business/bea/article_detail.htm?nid=1831)> Acesso em 11/07/2018.
- [28] DE OLIVEIRA, Rogers Espinosa. Estudo espectroscópico, eletroquímico e termoanalítico de eletrólito sólido à base de quitosana para aplicação em dispositivos electrocrômicos. Dissertação de Mestrado. 2014. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.
- [29] PLATT, John R. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 3, p. 862-863, 1961.

- [30] QUINTANILHA, Ronaldo C. et al. Eletrocromismo: Fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. *Quim. Nova*, v. 37, n. 4, p. 677-688, 2014.
- [31] LAMPERT, Carl M. Electrochromic materials and devices for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, v. 11, n. 1-2, p. 1-27, 1984.
- [32] DONNADIEU, A. Electrochromic materials. *Materials Science and Engineering: B*, v. 3, n. 1-2, p. 185-195, 1989.
- [33] ZIEGLER, John P.; HOWARD, Bruce M. Applications of reversible electrodeposition electrochromic devices. *Solar energy materials and solar cells*, v. 39, n. 2-4, p. 317-331, 1995.
- [34] DOMINGUES, Sergio Humberto. Estudo dos materiais electrocrômicos: poli (3-octiltiofeno) e óxido de tungstênio. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Ciências Exatas. 2007. Universidade Federal do Paraná.
- [35] MONK, Paul; MORTIMER, Roger; ROSSEINSKY, David. *Electrochromism and electrochromic devices*. Cambridge University Press, 2007.
- [36] ANDRADE, Juliana Ramos de. Desenvolvimento de dispositivos electrocrômicos. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [37] GRANQVIST, Claes G. (Ed.). *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995.
- [38] FERREIRA, F. FABIO. Estrutura e Intercalação de íons em filmes de óxidos metálicos. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física. Universidade de São Paulo, 1998
- [39] OLIVEIRA, M. R. S. Estudo fotoeletroquímico e termoanalítico da eletrodeposição de prata em meios poliméricos para construção de dispositivo electrocrômico. Dissertação de Mestrado. 2007. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.
- [40] DE MELLO, Dante AA et al. Solid electrolytes for electrochromic devices based on reversible metal electrodeposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 103, p. 17-24, 2012.

- [41] MIYATA, Marcio Eduardo Vidotti. Síntese e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas, visando materiais eletrocromicos de alto desempenho. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [42] DE OLIVEIRA, Renato S.; SEMAAN, Felipe S.; PONZIO, Eduardo Ariel. Janelas Eletrocromicas: Uma Nova Era em Eficiência Energética. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 1, p. 336-356, 2014.
- [43] GRANQVIST, Claes Göran. Chromogenic coatings for glazing: Toward a new paradigm for buildings. In: *Soc Vacuum Coaters' SVC Bull*, Spring 2017. 2017. p. 44-49.
- [44] CRUZ, Tersio Guilherme de Souza. Intercalação de lítio em filmes finos de óxido de molibdênio. 1998. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.
- [45] ASCROFT, N. W.; MERMIN, D. *Solid State physics* (Holt, Rinehart and Winston). 1976.
- [46] DANZIGER, Benjamin H. Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 47, n. 8, p. 1495-1500, 1955.
- [47] RAO, C. N. R. Transition metal oxides. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 40, n. 1, p. 291-326, 1989.
- [48] QUITES, Fernando Júnior. Oclusão de pares iônicos em espaços interlamelares como ferramenta para formação de híbridos luminescentes baseados em  $V_2O_5$  e  $MoO_3$ . 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.
- [49] GAI, P. L. Dynamic studies of metal oxide catalysts:  $MoO_3$ . *Philosophical Magazine A*, v. 43, n. 4, p. 841-855, 1981.
- [50] MORTIMER, Roger J. Electrochromic materials. *Chemical Society Reviews*, v. 26, n. 3, p. 147-156, 1997.
- [51] RAHMANI, Mohammad Bagher et al. Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar  $MoO_3$ . *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 145, n. 1, p. 13-19, 2010.
- [52] RAO, M. C. et al. Structural stoichiometry and phase transitions of  $MoO_3$  thin films for solid state microbatteries. *Research Journal of Recent Sciences ISSN*, v. 2277, p. 2502, 2013.

- [53] JULIEN, C.; NAZRI, G. A. Transport properties of lithium-intercalated MoO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics*, v. 68, n. 1-2, p. 111-116, 1994.
- [54] DEKI, Shigehito et al. Liquid phase deposition synthesis of hexagonal molybdenum trioxide thin films. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, n. 9, p. 2362-2367, 2009.
- [55] CHIANG, Tzu Hsuan; YEH, Hung Che. The synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> by ethylene glycol. *Materials*, v. 6, n. 10, p. 4609-4625, 2013.
- [56] BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, Tadafumi. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 53, n. 2, p. 117-166, 2007
- [57] LOPES, Luis Fernando da Silva. Síntese e caracterização do WO<sub>3</sub>-Ag preparado via rota hidrotérmica. 2017. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista.
- [58] CHIANG, Tzu Hsuan; YEH, Hung Che. A novel synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts and the characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 585, p. 535-541, 2014.
- [59] MACIEL, Adeilton P.; LONGO, Elson; LEITE, Edson R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.
- [60] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta materialia*, v. 48, n. 1, p. 1-29, 2000
- [61] COMINI, E. et al. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 10, p. 1869-1871, 2002.
- [62] MCCARRON, E. M.  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>: a metastable analogue of WO<sub>3</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 4, p. 336-338, 1986.
- [63] DA SILVA, Claudia Ferreira. Influência do tempo e da temperatura de síntese no crescimento direcional. 2014. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Piauí.
- [64] CORÀ, Furio et al. Anab initio Hartree-Fock study of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 6, p. 959-967, 1997

- [65] LOU, Xiong Wen; ZENG, Hua Chun. Hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanorods via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate. *Chemistry of materials*, v. 14, n. 11, p. 4781-4789, 2002.
- [66] XIA, Tian et al. Morphology-controllable synthesis and characterization of single-crystal molybdenum trioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 5, p. 2006-2012, 2006.
- [67] SIVAKUMAR, R. et al. An electrochromic device (ECD) cell characterization on electron beam evaporated MoO<sub>3</sub> films by intercalating/deintercalating the H<sup>+</sup> ions. *Current Applied Physics*, v. 7, n. 1, p. 76-86, 2007.
- [68] SIVAKUMAR, R. et al. Intercalation studies on electron beam evaporated MoO<sub>3</sub> films for electrochemical devices. *Solar energy materials and solar cells*, v. 90, n. 15, p. 2438-2448, 2006.
- [69] LIN, Shih-Yuan et al. Electrochromic properties of MoO<sub>3</sub> thin films derived by a sol-gel process. *Journal of sol-gel science and technology*, v. 53, n. 1, p. 51-58, 2010.
- [70] TUREL, Onur et al. Sequential Deposition of Electrochromic MoO<sub>3</sub> Thin Films with High Coloration Efficiency and Stability. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 164, n. 14, p. E565-E571, 2017.
- [71] NOEROCHIM, Lukman et al. Rapid synthesis of free-standing MoO<sub>3</sub>/Graphene films by the microwave hydrothermal method as cathode for bendable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 228, p. 198-205, 2013.
- [72] ZHANG, Xiaoyan et al. Facile fabrication of wafer-scale MoS<sub>2</sub> neat films with enhanced third-order nonlinear optical performance. *Nanoscale*, v. 7, n. 7, p. 2978-2986, 2015.
- [73] LIU, Tongxuan et al. MoO<sub>3</sub>-nanowire membrane and Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/MoO<sub>3</sub> nano-heterostructural photocatalyst for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 244, p. 382-390, 2014
- [74] GOPAL, Renuga et al. Electrospun nanofibrous filtration membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 281, n. 1-2, p. 581-586, 2006.

[75] GONG, Jun; ZENG, Wen; ZHANG, He. Hydrothermal synthesis of controlled morphologies of MoO<sub>3</sub> nanobelts and hierarchical structures. *Materials Letters*, v. 154, p. 170-172, 2015.

[76] FERREIRA, Fabio Furlan et al. Eletrocromismo em filmes finos compósitos. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[77] MELO, Luciana de Oliveira. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Li<sup>+</sup> visando possível aplicação em arquitetura. 2001. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[78] MELLO, Dante Alighieri Alves de. Caracterização Espectroeletróquímica e Termoanalítica de Eletrólitos Sólidos À Base De Polímeros Naturais Para Aplicação Em Dispositivos De Interesse Tecnológico. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

[79] ROSÁRIO, Adriane Viana do et al. Investigação da formação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 2002.

[80] FERREIRA, Rafael de Queiroz, and Luis Alberto AVACA. "Determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de sucos de frutas industrializados usando o CRAC assay." *Química Nova* 31.8 (2008): 2169-2173

[81] GONG, J. W.; WAN, X. F. Hydrothermal synthesis of different nanostructure MoO<sub>3</sub> sensing materials: application for transformer fault diagnosis. *Materials Technology*, v. 30, n. 6, p. 332-337, 2015.

[82] MA, Ying et al. Facile synthesize  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts with high adsorption property. *Materials Letters*, v. 157, p. 53-56, 2015.

[83] JU, Xiaokang et al. HxMoO<sub>3</sub> nanobelts with better performance as anode in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 213, p. 641-647, 2016.

[84] PHURUANGRAT, Anukorn et al. Hydrothermal synthesis and characterization of Dy-doped MoO<sub>3</sub> nanobelts for using as a visible-light-driven photocatalyst. *Materials Letters*, v. 195, p. 37-40, 2017.

[85] SEN, Uttam Kumar; MITRA, Sagar. Electrochemical activity of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts as lithium-ion battery cathode. *RSC Advances*, v. 2, n. 29, p. 11123-11131, 2012.

[86] MCEVOY, Todd M.; STEVENSON, Keith J. Spatially resolved imaging of inhomogeneous charge transfer behavior in polymorphous molybdenum oxide. I. Correlation of localized structural, electronic, and chemical properties using conductive probe atomic force microscopy and raman microprobe spectroscopy. *Langmuir*, v. 21, n. 8, p. 3521-3528, 2005.

[87] ATUCHIN, V. V. et al. Morphology and structure of hexagonal MoO<sub>3</sub> nanorods. *Inorganic Materials*, v. 44, n. 6, p. 622, 2008.

[88] TROITSKAIA, I. B. et al. Thermal transformations of the composition and structure of hexagonal molybdenum oxide. *Journal of Structural Chemistry*, v. 56, n. 2, p. 289-296, 2015.

[89] SINAIM, H. et. al. Free-polymer controlling morphology of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties *J. Alloy. Comp.*, 516 (2012), pp. 172-178

[90] LUPAN, Oleg et al. Versatile growth of freestanding orthorhombic  $\alpha$ -molybdenum trioxide nano-and microstructures by rapid thermal processing for gas nanosensors. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 27, p. 15068-15078, 2014.

[91] SICILIANO, T. et al. Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique. *Materials Chemistry and Physics*, v. 114, n. 2-3, p. 687-691, 2009.

[92] SEGUIN, L. et al. Infrared and Raman spectra of MoO<sub>3</sub> molybdenum trioxides and MoO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 51, n. 8, p. 1323-1344, 1995.

[93] PATEL, Sandeep Kumar Singh et al. Synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanofibers for enhanced field-emission properties. 2018.

[94] Powder Diffract, File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA, USA, 2001.

[95] MAI, Li Q. et al. Lithiated MoO<sub>3</sub> nanobelts with greatly improved performance for lithium batteries. *Advanced Materials*, v. 19, n. 21, p. 3712-3716, 2007.

[96] CHENG, Liang et al. Single-Crystalline Molybdenum Trioxide Nanoribbons: Photocatalytic, Photoconductive, and Electrochemical Properties. *Chemistry—A European Journal*, v. 15, n. 10, p. 2310-2316, 2009.

[97] FANG, Liang et al. Green synthesis and characterization of anisotropic uniform single-crystal  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 6, p. 2401-2408, 2007.

[98] NADIMICHERLA, Reddeppa; CHEN, Wen; GUO, Xin. Synthesis and characterization of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelt composite positive electrode materials for lithium battery application. *Materials Research Bulletin*, v. 66, p. 140-146, 2015.

[99] SIVAKUMAR, R. et al. Characterization on electron beam evaporated  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> thin films by the influence of substrate temperature. *Current Applied Physics*, v. 7, n. 1, p. 51-59, 2007.

[100] MUNFORD, Maximiliano Luis et al. Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo-n monocristalino. 1998. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.