



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Doutorado em Química –  
Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO



# **$\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoestruturado: obtenção, caracterização e estudo das propriedades**

**TESE DE DOUTORADO**

ANDRESSA ANTUNES BORTOTI

Guarapuava - PR.

2017

ANDRESSA ANTUNES BORTOTI

# **$\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoestruturado: obtenção, caracterização e estudo das propriedades**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Inorgânica, para obtenção do título de Doutor.

Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro

Orientadora

Profa. Dra. Andressa Galli

Co-Orientadora

GUARAPUAVA – PR

2017

---

Catálogo na Publicação  
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

B739n

Bortoti, Andressa Antunes

$\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoestruturado: obtenção, caracterização e estudo das propriedades / Andressa Antunes Bortoti. -- Guarapuava, 2017  
xv, 100 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, em ampla associação com UEL e UEPG, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Inorgânica, 2017

Orientadora: Eryza Guimarães de Castro

Coorientadora: Andressa Galli

Banca examinadora: Marcela Mohallem Oliveira, Marcos Paulo Belançon, Sérgio Toshio Fujiwara, Mauro Chieirici Lopes

Bibliografia

1. Óxido de molibdênio. 2. Material nanoestruturado. 3. Célula solar orgânica. 4. Fotocatálise. 5. Evolução de hidrogênio e caracterização. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 546

*“Não dependa de ninguém; é você mesmo quem deve se levantar e assumir total responsabilidade e se esforçar seriamente, dia após dia”.*

Daisaku Ikeda

---

## Agradecimentos

Aos meus professores da graduação, pós graduação e orientadores que contribuíram na minha formação acadêmica e compartilharam seu conhecimento e experiência.

Aos órgãos de fomento, em especial à Capes e ao CNPq pelo auxílio financeiro, possibilitando dedicação exclusiva ao doutorado.

Ao programa Ciências sem Fronteiras, por oportunizar a vivência e experiência internacional.

Ao Instituto Catalão de Nanociências e Nanotecnologia, em especial à Dra. Monica Lira Cantu, pelo acolhimento e investimento financeiro e intelectual.

Ao Anderson Lima, por todo ensinamento e paciência tanto para o manuseio de equipamentos, confecção de células solares e pelas traduções do inglês.

Aos amigos que compartilharam as angústias e anseios dessa vivência internacional: Fabio Caetano, Silvania, Eder, Vanessa, Valquíria, Lívia, Irene, Gerard, Alba, Xavier, Fernando, Marta, Cristian, Imna, Daniel, Alex, Roque, Luiza, Gabriel e entre tantos outros que tive o prazer de conviver. Meus dias se tornaram muito melhor com a presença de vocês. Em especial ao amigo Yegraf, pelas risas e por las medidas.

À Amanda, minha amiga e IC. Sempre dedicada, caprichosa e detalhista.

Ao professor Dr. Aldo Zarbin, por possibilitar o acesso a algumas medidas de caracterização na UFPR.

Ao Guilherme, por realizar as medidas de XPS e UPS e ensinar detalhadamente como fazer a interpretação dos dados.

Ao professor Dr. Fauze, por sempre acreditar e incentivar o meu crescimento intelectual.

Aos professores Drs. Toshio e Mauro por toda contribuição científica agregada não apenas pela arguição da qualificação.

Ao Josué, pela parceria que estamos desenvolvendo. E pelas medidas de AFM, Raman e de eletroquímica.

Aos amigos Filipe e Marins por compartilharem experiências e conhecimentos científicos e não científicos.

Ao professor Dr. Andrelson por todas as contribuições feitas nos encontros de doutorado.

À toda minha família, por entender minha ausência em função do doutorado.

Ao meu estimado esposo, pelo incentivo e compreensão. E também por toda ajuda com os gráficos, com as medidas de eletroquímica e por emprestar seus eletrodos.

À minha amiga e co-orientadora Andressa Galli, não apenas pela contribuição científica, mas pelos conselhos e principalmente pelo “ombro amigo”.

Finalmente, à minha orientadora e amiga Eryza, que sempre apoiou todas as minhas loucuras experimentais, sem questionar. Apoiou a minha vivência internacional, mesmo que não tenha contribuído tanto como esperávamos no trabalho final do doutorado. E ainda por toda paciência e dedicação ao meu crescimento pessoal e científico durante esses 6 anos de convivência, serei sempre grata.

---

---

## Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS .....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT .....	x
<b><i>CAPITULO 1</i></b> .....	<b>11</b>
<b><i>INTRODUÇÃO</i></b> .....	<b>2</b>
<b>PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO MoO<sub>3</sub></b> .....	<b>2</b>
<b>MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO MoO<sub>3</sub></b> .....	<b>4</b>
<b>APLICAÇÕES DO MoO<sub>3</sub></b> .....	<b>7</b>
<b>CÉLULA SOLAR ORGÂNICA</b> .....	<b>9</b>
ESTRUTURA DA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA.....	11
DISTINTOS TIPOS DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS .....	13
PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DA CÉLULA SOLAR .....	14
<b>ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO MoO<sub>3</sub></b> .....	<b>15</b>
<b>EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO</b> .....	<b>18</b>
<b><i>OBJETIVOS</i></b> .....	<b>21</b>
<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>21</b>
<b>OBJETIVO ESPECÍFICO</b> .....	<b>21</b>
<b><i>JUSTIFICATIVA</i></b> .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
<b><i>CAPITULO 2</i></b> .....	<b>22</b>
<b><i>EXPERIMENTAL</i></b> .....	<b>23</b>
<b>REAGENTES</b> .....	<b>23</b>
<b>SÍNTESE DO MATERIAL</b> .....	<b>23</b>
ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO OBTIDO PELO MÉTODO REFLUXO .....	23
ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO OBTIDO A PARTIR DA CALCINAÇÃO DO MOS <sub>2</sub> .....	24
<b>CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>24</b>
DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	24
ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA SIMULTÂNEA (TG/DTA) .....	24

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM) .....	25
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (HRSEM) .....	25
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	25
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) .....	25
ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	25
MICROSCOPIA FORÇA ATÔMICA (AFM) .....	26
ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS) E NO ULTRAVIOLETA (UPS) .....	26
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA E REGIÃO PRÓXIMA AO INFRAVERMELHO (UV-VIS-NIR) .....	26
<b>APLICAÇÃO EM CÉLULA SOLAR ORGÂNICA (OSC) .....</b>	<b>27</b>
PREPARO DA DISPERSÃO DE MoO <sub>3</sub> _CZ .....	27
CONFECÇÃO DA CÉLULA SOLAR DE CONFIGURAÇÃO INVERTIDA.....	27
CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO SOLAR .....	27
TESTE DE ESTABILIDADE DA CÉLULA SOLAR .....	28
<b>APLICAÇÃO EM FOTOCATALISE.....</b>	<b>28</b>
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA FRENTE AO CORANTE RODAMINA B .....	28
<b>APLICAÇÃO NA GERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO .....</b>	<b>29</b>
MODIFICAÇÃO DO ELETRODO.....	29
CONDIÇÕES PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS .....	30
<b><i>CAPITULO 3</i>.....</b>	<b>31</b>
<b><i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>.....</b>	<b>33</b>
<b>SÍNTESE .....</b>	<b>33</b>
<b>CARACTERIZAÇÃO DO MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>35</b>
DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	35
ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA SIMULTANEA (TG-DTG-DTA) .....	38
IMAGENS DE MEV, HRSEM e HRTEM.....	40
MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) .....	45
ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	47
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) .....	49
ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	50
ESPECTROSCOPIA FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	51
ESPECTROSCOPIA UV-Vis-NIR.....	54
ESPECTROSCOPIA DE FOTO ELÉTRONS EXCITADOS NO ULTRAVIOLETA (UPS) .....	55
<b>PROPOSTA DE MECANISMO DA FORMAÇÃO DO MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>56</b>
<b>Conclusão Parcial .....</b>	<b>58</b>
<b><i>CAPITULO 4</i>.....</b>	<b>59</b>
<b>CÉLULA SOLAR ORGÂNICA INVERTIDA.....</b>	<b>61</b>

---

TESTE DE ESTABILIDADE OUTDOOR.....	64
CONCLUSÃO PARCIAL .....	67
<b><i>CAPITULO 5</i></b> .....	<b>68</b>
Teste fotocatalítico de degradação de Rodamina B.....	70
CONCLUSÃO PARCIAL .....	76
<b><i>CAPITULO 6</i></b> .....	<b>77</b>
Teste Eletroquímico.....	79
Evolução de hidrogênio.....	82
CONCLUSÃO PARCIAL .....	85
<b><i>CAPITULO 7</i></b> .....	<b>86</b>
<b><i>CONSIDERAÇÕES FINAIS</i></b> .....	<b>87</b>
<b><i>PERSPECTIVAS FUTURAS</i></b> .....	<b>88</b>
<b><i>PRODUÇÃO CIENTÍFICA</i></b> .....	<b>89</b>
<b><i>REFERÊNCIAS</i></b> .....	<b>90</b>

---

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

**Drop casting:** Recobrimento por gotejamento

**ETL:** Camada transportadora de elétrons (Electron transport layer)

**FF:** fator de preenchimento (Fill Factor)

**HOMO:** Banda de Valência (Highest occupied molecular orbital).

**HTL:** Camada transportadora de buracos (Hole transport layer)

**$I_0$ :** Corrente inicial

**$J_{sc}$ :** Densidade de corrente de curto circuito

**LUMO:** Banda de condução (Lowest unoccupied molecular orbital)

**MoO<sub>3</sub>\_Am:** Trióxido de molibdenio calcinado

**MoO<sub>3</sub>\_Cz:** Trióxido de molibdenio sintetizado por refluxo por 150 minutos

**MoS<sub>2</sub>:** Dissulfeto de molibdênio.

**OPV-i:** Célula solar orgânica invertida

**P3HT:** poli(3-hexiltiofeno)

**PCBM:** fenil-C60-ácido butil metil éster

**PCE:** Poder de conversão energética ou eficiencia da célula solar

**PEDOT:PSS:** Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):Poli(estirenosulfonado)

**Onset:** Potencial em que se inicia a evolução de hidrogênio

**RhB:** corante Rodamina B (Rhodamine B)

**$R_s$ :** Resistência em série (Serie Resistance)

**$R_{sh}$ :** Resistência em paralelo (Shunt Resistance)

**Spin coater:** Recobrimento por rotação

**$V_{oc}$ :** Voltagem de circuito aberto

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fases polimórficas do $\text{MoO}_3$ e suas estruturas cristalinas [21].	3
<b>Figura 2.</b> Imagem de microscopia eletrônica de varredura das morfologias de barras (a), fitas (b), paletas (c) e flores (d) da estrutura de $\text{MoO}_3$ [64].	6
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática das fases polimórficas do $\text{MoS}_2$ : 2H, 3R e 1T (não distorcida) [68].	7
<b>Figura 4.</b> Mapa Mundial do potencial de energia solar [81].	9
<b>Figura 5.</b> Resumo das gerações de célula solar. Adaptado de [84].	10
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática do funcionamento de uma célula solar orgânica. Adaptado de [90]	12
<b>Figura 7.</b> Configurações normal e invertida para células solares orgânicas [108].	14
<b>Figura 8.</b> Curva característica de um fotodispositivo sob iluminação e seus parâmetros de caracterização. Adaptado de [109].	15
<b>Figura 9.</b> Estrutura Molecular da Rodamina B (RhB) [121].	16
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática dos possíveis subprodutos gerados pela degradação do corante rodamina B sob iluminação UV [122], [123].	17
<b>Figura 11.</b> Curva de Volcano para evolução de hidrogênio e mostra a Pt como o melhor catalisador. Adaptado de [140].	19
<b>Figura 12.</b> Elementos usados para a construção de eletrocatalisadores para evolução de hidrogênio [137].	20
<b>Figura 13.</b> Plataforma com seguidor solar, no edifício do ICN2 (Barcelona - Espanha) e imagem da tela da interface do sistema de medidas da plataforma com 16 canais e monitoramento de umidade relativa do ar (%), irradiação ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).	28
<b>Figura 14.</b> Esquema ilustrativo do fotorreator utilizado. Adaptado de [114].	29
<b>Figura 15.</b> Fotografia do precursor $\text{MoS}_2$ , do $\text{MoO}_3$ comercial e dos óxidos obtidos pela calcinação e por refluxo nos seus respectivos tempos de síntese.	33
<b>Figura 16.</b> Alteração da coloração do $\text{MoS}_2$ durante o refluxo e a coloração após a adição de água destilada para 1ª lavagem.	34
<b>Figura 17.</b> Diferença da coloração do sobrenadante após a 4ª e 5ª lavagens com água destilada do $\text{MoO}_3$ obtido por refluxo de 300 minutos.	35
<b>Figura 18.</b> Difratoograma de raios X do $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ obtidos por método solvotérmico, calcinação, comercial e o precursor $\text{MoS}_2$ .	36
<b>Figura 19.</b> Curva TG-DTG-DTA do $\text{MoS}_2$ . Massa de 6,612 mg.	38
<b>Figura 20.</b> Curva TG-DTG-DTA do $\text{MoO}_3$ obtido por calcinação do $\text{MoS}_2$ , denominado de $\text{MoO}_3$ _Am. Massa de 9,072 mg.	39
<b>Figura 21.</b> Curva TG-DTG-DTA do $\text{MoO}_3$ obtido por refluxo de 150 minutos, denominado de $\text{MoO}_3$ _Cz. Massa de 9,249 mg.	40
<b>Figura 22.</b> MEV do $\text{MoS}_2$ precursor com ampliação de 1000 x e de 5000 x.	41
<b>Figura 23.</b> MEV do $\text{MoO}_3$ comercial com recobrimento de ouro, (a) com ampliação de 1000x e (b) 5000x.	41

<b>Figura 24.</b> HRSEM dos MoO <sub>3</sub> obtidos a partir da calcinação com ampliação de (a) 136x e (b) 1710x. ____	42
<b>Figura 25.</b> HRSEM do MoO <sub>3</sub> sintetizado: o MoO <sub>3</sub> _Cz com ampliação de (a) 25000x e (b) 50000x. _____	43
<b>Figura 26.</b> Imagens HRTEM do MoO <sub>3</sub> _Cz, (a) na escala de 0,5 µm e (b) de 20 nm. _____	43
<b>Figura 27.</b> a) Imagens HRTEM na escala de 5 nm e b) difração de elétrons do MoO <sub>3</sub> _Cz na escala de 5 l/nm. _____	44
<b>Figura 28.</b> Imagem da Microscopia de força atômica. _____	45
<b>Figura 29.</b> Perfil da espessura do material MoO <sub>3</sub> _Cz. _____	46
<b>Figura 30.</b> Distribuição estatística da altura de 5 nm. _____	46
<b>Figura 31.</b> Representação do parâmetro de rede a ~1,4 nm para a estrutura octaédrica do MoO <sub>3</sub> _Cz [152]. _____	46
<b>Figura 32.</b> Espectro Raman (laser= 514 nm) do dissulfeto de molibdênio. _____	48
<b>Figura 33.</b> Espectro Raman (λ=514 nm) do MoO <sub>3</sub> _Cz e do MoO <sub>3</sub> comercial. _____	48
<b>Figura 34.</b> Espectro de FTIR para o material MoO <sub>3</sub> _Cz. Inserido amplo espectro. _____	50
<b>Figura 35.</b> Espectro de energia dispersiva (EDS) da amostra MoO <sub>3</sub> _Cz (em vermelho), porta amostra de cobre (o) e oxigênio (*). _____	51
<b>Figura 36.</b> Espectro amplo de XPS do MoO <sub>3</sub> _Cz. _____	52
<b>Figura 37.</b> Espectro XPS de Mo 3d. _____	53
<b>Figura 38.</b> Espectro XPS de O 1s. _____	53
<b>Figura 39.</b> Diagrama de Tauc calculado a partir do Espectro UV-Vis-NIR (inserido) do MoO <sub>3</sub> _Cz, em pó. _____	54
<b>Figura 40.</b> Espectro de fotoelétrons no ultravioleta (UPS) _____	56
<b>Figura 41.</b> Diagrama dos níveis de energia em relação ao vácuo para o MoO <sub>3</sub> _Cz [110]. _____	56
<b>Figura 42.</b> Esquema ilustrativo das transformações estruturais ocorridas durante o processo de conversão oxidativa do MoS <sub>2</sub> para MoO <sub>3</sub> . Adaptado de [58]. _____	57
<b>Figura 43.</b> Representação esquemática da célula solar com configuração invertida. _____	61
<b>Figura 44.</b> Comparativo da curva de densidade de corrente versus potencial do MoO <sub>3</sub> _Cz e PEDOT:PSS depositados por spin coating a 1000 rpm. _____	63
<b>Figura 45.</b> Representação esquemática do alinhamento do diagrama de bandas de energia para as células solares orgânicas de configuração invertida para as células a) FTO/ZnO/PCBM:P3HT/MoO <sub>3</sub> _Cz/Ag e b) FTO/ZnO/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Ag [110]. _____	64
<b>Figura 46.</b> Análise outdoor de estabilidade da OPV-i, com área ativa de 0,2 cm <sup>2</sup> . A análise foi realizada no ICN2, em Barcelona, Espanha. _____	65
<b>Figura 47.</b> Fotocatálise da RhB normalizada pela razão da concentração obtida em função do tempo pela absorvância no tempo zero, usando 10 mg e 15 mg de catalisador. _____	70
<b>Figura 48.</b> Espectro UV-Vis obtido em intervalos de tempo de irradiação determinados para observar a descoloração da RhB usando 15 mg de MoO <sub>3</sub> _Cz como catalisador. _____	71
<b>Figura 49.</b> Curvas cinéticas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a descoloração de RhB com MoO <sub>3</sub> _Cz como catalisador. _____	72
<b>Figura 50.</b> Efeito diferentes métodos para descoloração de RhB. _____	73

---

<b>Figura 51.</b> (a) Performance da descoloração/degradação do corante RhB: fotocátalise usando 15 mg (A) $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ e (B) $\text{MoO}_3$ comercial, adsorção usando 15 mg (C) $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ e (D) $\text{MoO}_3$ comercial e (E) fotólise. (b) Fotografia comparando a coloração da RhB após 40 minutos de fotocátalise usando o $\text{MoO}_3$ sintetizado e o comercial. _____	73
<b>Figura 52.</b> Mecanismo proposto da descoloração/ degradação fotocatalítica do corante rodamina B sob irradiação de luz visível. _____	75
<b>Figura 53.</b> Fotografia ilustrativa do eletrodo liso, modificado com $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ e após a medida eletroquímica. _____	79
<b>Figura 54.</b> Voltametria cíclica do eletrodo liso e modificado com $\text{MoO}_3\text{-CZ}$ em diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nas velocidades de varredura de $05\text{ mVs}^{-1}$ (A), $10\text{ mVs}^{-1}$ (B) e $20\text{ mVs}^{-1}$ (C). _____	80
<b>Figura 55.</b> Voltametria cíclica do eletrodo liso e modificado com $\text{MoO}_3\text{-CZ}$ em eletrólito de $\text{NaClO}_4$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$ , nas velocidades de varredura de $10\text{ mVs}^{-1}$ . _____	81
<b>Figura 56.</b> Voltametria cíclica do eletrodo liso e modificado com $\text{MoO}_3\text{-CZ}$ em eletrólito de $\text{LiClO}_4$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$ , nas velocidades de varredura de $10\text{ mVs}^{-1}$ . _____	81
<b>Figura 57.</b> Voltametria linear do eletrodo liso, do eletrodo modificado com a dispersão do $\text{MoO}_3$ comercial e do $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ , na velocidade de varredura de $10\text{ mVs}^{-1}$ em solução eletrolítica de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$ . ____	82
<b>Figura 58.</b> Curva de Tafel do $\text{MoO}_3$ comercial e do $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ em baixa região de potencial (0,05 a 0,25 V). _____	83

---

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> <i>Algumas publicações referentes as condições de síntese e aplicação do <math>\alpha</math>-<math>\text{MoO}_3</math>.</i>	4
<b>Tabela 2.</b> <i>Tempo de refluxo em cada etapa da reação.</i>	24
<b>Tabela 3.</b> <i>Distâncias do plano basal (<math>d</math>) e reflexões correspondentes nos índices <math>2\theta</math> e (<math>hkl</math>) para as amostras.</i>	37
<b>Tabela 4.</b> <i>Comparação das sínteses em meio ácido de <math>\alpha</math>-<math>\text{MoO}_3</math> com morfologia de fitas.</i>	44
<b>Tabela 5.</b> <i>Modos de vibração Raman para o <math>\text{MoO}_3</math>.</i>	49
<b>Tabela 6.</b> <i>Valores fornecidos pelo software CasaXPS referente a deconvolução das Figura 37 e Figura 38.</i>	53
<b>Tabela 7.</b> <i>Valores experimentais das células solares orgânicas invertidas do <math>\text{MoO}_3</math>-Cz depositado em diferentes velocidades de spin coating.</i>	62
<b>Tabela 8.</b> <i>Valores experimentais das células solares orgânicas invertidas comparando o <math>\text{MoO}_3</math>-Cz e PEDOT:PSS como HTL.</i>	62
<b>Tabela 9.</b> <i>Evolução dos parâmetros fotovoltaicos da análise outdoor de estabilidade da célula solar FTO/ZnO/P3HT:PCBM/<math>\text{MoO}_3</math>-Cz/Ag e comparativo de célula contendo PEDOT:PSS como transportador de buraco em configuração parecida, mas usando substrato flexível [93].</i>	66
<b>Tabela 10.</b> <i>Comparativo com trabalho encontrados na literatura que usando <math>\text{MoO}_3</math> como catalisador para a descoloração de RhB.</i>	74
<b>Tabela 11.</b> <i>Dados da evolução eletroquímica de hidrogênio usando o <math>\text{MoO}_3</math> comercial e o <math>\text{MoO}_3</math>-Cz.</i>	84

---

## RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma rota inédita de síntese simples e de baixo custo para obtenção do trióxido de molibdênio,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, utilizando como precursor o MoS<sub>2</sub>, o qual foi patenteado. Além de ser mostrado o estudo das potenciais aplicações para este material. Esta rota de síntese consiste do refluxo do precursor em meio oxidante (HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) levando a formação do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (denominado MoO<sub>3</sub>\_Cz) com partículas de tamanho reduzido, alta pureza e orientação cristalográfica preferencial. O  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> foi também sintetizado por calcinação do MoS<sub>2</sub>, para estudo comparativo sobre a influência da rota de obtenção nas propriedades do óxido. O  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> foi caracterizado por difratometria de raios X, microscopias eletrônica de transmissão e varredura em modo alta resolução e microscopia de força atômica (AFM), espectroscopias na região do infravermelho (FTIR), na região do ultravioleta e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) e Raman, espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectroscopia de fotoemissão no ultravioleta (UPS). Os resultados obtidos mostram que o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> foi obtido com alto grau de pureza e crescimento preferencial, com partículas apresentando-se na forma de nanofitas, com duas dimensões em escala nanométrica. Essas técnicas possibilitaram ainda propor que o MoO<sub>3</sub>\_Cz apresenta defeitos estruturais provenientes da presença de espécies Mo<sup>5+</sup> em sua estrutura. Devido a essas características, o MoO<sub>3</sub>\_Cz foi testado como transportador de buracos em células solares orgânicas de configuração invertida, mostrando resultados de eficiência e estabilidade em ensaios fora de laboratório superiores quando comparados ao PEDOT:PSS, transportador de buracos tradicional usado nesses dispositivos, isso porque o trióxido de molibdênio também atua como uma camada protetora da parte ativa da célula solar, assim podendo ser chamado de um material multifuncional. O MoO<sub>3</sub>\_Cz foi também testado como fotocatalisador para degradação do corante orgânico rodamina B, usado como molécula modelo, e que mostrou eficiência cerca de 80% mais efetiva que o óxido comercial, além de ocorrer em uma cinética de pseudo-primeira ordem, com tempo de meia vida de 11,74 minutos. Também foram avaliados o processo de fotólise e adsorção, mas sem resultados significativos. A avaliação eletroquímica do MoO<sub>3</sub>\_Cz, mostrou a fácil intercalação de íons H<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>. Os testes mostraram que há evolução de hidrogênio, assim a curva de Tafel em meio ácido mostrou que o MoO<sub>3</sub>\_Cz possui atividade específica no potencial de 0,0 V que é cerca de 3,4 vezes maior que o óxido comercial. A inclinação de Tafel foi de 68 mV/dec indica que o mecanismo de evolução de hidrogênio ocorre via Volmer-Tafel, um mecanismo cinético mais rápido do que o descrito na literatura para o MoO<sub>3</sub>.

---

## ABSTRACT

This work describes an original simple and low-cost route to synthesize the molybdenum trioxide,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, using MoS<sub>2</sub> as a precursor, which was patented. As well as the study of the potential applications of this material. This synthetic route consists of refluxing the precursor in oxidant media (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution) leading to  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (called MoO<sub>3</sub>\_Cz) with reduced size particles, high purity and strongly-preferred crystallographic orientation.  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> was also synthesized by calcination of MoS<sub>2</sub>, for a comparative study of the oxide properties.  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> was characterized by X-ray diffractometry, transmission and scanning electron microscopy in high-resolution mode (HRTEM and HRSEM), atomic force microscopy (AFM), infrared (FTIR), ultraviolet and near infrared (UV-VIS-NIR) and Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS). The results show that  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> was obtained with high purity and preferential growth, with particles in nanobelt forms, presenting two dimensions in nanometric scale. Based on these techniques, it was possible to demonstrate that MoO<sub>3</sub>\_Cz presented structural defects, due to the Mo<sup>5+</sup> species in its structure. Due to these characteristics, MoO<sub>3</sub>\_Cz was applied as a hole carrier in inverted organic solar cells, showing superior outdoor efficiency and stability when compared to PEDOT: PSS, traditional hole carrier for these devices, because molybdenum trioxide acts also as a protective layer for the active layer of the solar cell, so it can be called a multifunctional material. MoO<sub>3</sub>\_Cz was also applied as a photocatalyst for degradation of organic dye rhodamine B, used as a standard molecule, being about 80% more effective than the commercial oxide and also occurring in a pseudo first order kinetics with a half-life of 11.74 minutes. The photolysis and adsorption processes were also evaluated, but without significant results. The electrochemical study of MoO<sub>3</sub>\_Cz showed the easy intercalation of H<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup> ions. The tests showed that there was evolution of hydrogen. Thus, the Tafel curve in acidic medium showed that MoO<sub>3</sub>\_Cz has specific activity in the potential of 0.0 V, which was about 3.4 times greater than the commercial oxide. Tafel inclination was 68 mV/dec, indicating that the hydrogen evolution occurs via Volmer-Tafel mechanism, a faster kinetic mechanism than described in the literature for MoO<sub>3</sub>.

---

**CAPITULO 1**

*Introdução e Objetivos*

---

---

# INTRODUÇÃO

## PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO MoO<sub>3</sub>

Por ser um material versátil e amplamente usado na indústria, o trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) vem destacando-se devido as mais diversas aplicações, tais como a catálise oxidativa de álcoois [1] e fotocatálise degradativa de corantes [2], também em baterias juntamente com íons lítio [3], supercapacitores [4,5], em coberturas antimicrobiais [6,7], em sensores de gás [8] e células solares [9].

O trióxido de molibdênio possui um polimorfismo rico, apresentando as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e h, como mostra a **Figura 1**. A fase ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) é a única termodinamicamente estável. Esta fase apresenta coloração branca ou cinza, e consiste de uma estrutura lamelar formada por cadeias de MoO<sub>6</sub> octaédricos, que são empilhadas em um arranjo escalonado e se mantêm unidos por forças de Van der Waals. A fase monoclinica  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> é metaestável e pode ser convertida em  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> pelo aquecimento a temperatura superiores a 400 °C [10]. O polítipo  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> possui estrutura do tipo - ReO<sub>3</sub> com octaedros de MoO<sub>6</sub> compartilhados, ocupando as arestas que formam um cubo distorcido [11]. Segundo alguns autores [12–14] a fase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> apresenta mais sítios ácidos de Lewis, devido a sua estrutura cristalina ser mais “espaçada” que os outros polítipos de MoO<sub>3</sub>, o que torna a fase  $\beta$  um forte candidato para ser usado na catálise, principalmente de substâncias orgânicas. O polítipo hexagonal h-MoO<sub>3</sub>, também é composto pela mesma cadeia de MoO<sub>6</sub> octaédrico, nesse caso, a cadeia forma um zig-zague, e assim sua conexão ocorre através da posição *cis*, como mostra a **Figura 1** [11,15]. Essa característica estrutural favorece a intercalação de espécies iônicas, sendo promissores candidatos a baterias de íons lítio [16]. Entretanto, com tratamento térmico, a conversão para a fase  $\alpha$  já é favorecida [17]. Uma vez que os polítipos  $\beta$  e h são metaestáveis, a fase  $\alpha$  é a mais utilizada devido a sua facilidade de síntese, por possuir sítios ácidos de Lewis e facilidade de intercalação de íons [18,19], além de possuir uma estrutura anisotrópica que favorece diferentes mecanismos de reações, por exemplo, em catálise [20].

Por possuir estrutura lamelar bidimensional conectadas por forças intermoleculares do tipo Van der Waals, o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> é conhecido por ser um típico hospedeiro de íons monovalentes e multivalentes, como por exemplo íons Na<sup>+</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Li<sup>+</sup> e H<sup>+</sup> que podem ser introduzidos quimicamente ou eletroquimicamente entre suas lamelas [21–25]. Essa intercalação pode resultar na distorção da rede cristalina do MoO<sub>3</sub>, formando estados adicionais dentro da banda gap do MoO<sub>3</sub> (3,1 eV), permitindo que ocorram transições em regiões de baixa energia, o que pode resultar em um óxido de coloração azul clara, por exemplo, ou ainda diferentes transições eletrônicas que podem produzir cores no MoO<sub>3</sub> que vão desde o branco, amarelo, verde a várias tonalidades de azul [10,25,26]. Esse valor de gap pode tornar o material promissor para diversas aplicações, tais como: dispositivos eletrocromicos e fotovoltaicos.



**Figura 1.** Fases polimórficas do MoO<sub>3</sub> e suas estruturas cristalinas [27]. (Copyright© 2017 The Japan Society of Applied Physics)

A fácil intercalação de espécies na estrutura do MoO<sub>3</sub> promove a redução do estado de oxidação Mo<sup>6+</sup> para Mo<sup>5+</sup>, essa característica é a responsável por suas propriedades fotocromáticas e electrocromáticas [28]. É importante verificar a natureza iônica das espécies intercalantes, pois seu tamanho pode limitar a quantidade de espécies absorvidas. De maneira geral, desestabilizam a estrutura do hospedeiro, gerando uma reação do trióxido de molibdênio com o íon, formando o bronze de molibdênio (X<sub>a</sub>MoO<sub>3</sub>, onde X= íon intercalado) [25,26,29], impactando diretamente nos buracos (h<sup>+</sup>) e elétrons (e<sup>-</sup>) gerados durante a indução química da síntese, foto ou electroquimicamente, como mostra as equações abaixo [30]:



Quando o MoO<sub>3</sub> é irradiado com luz UV (energia,  $h\nu \geq E_g$ ), por exemplo, os elétrons e os buracos são formados (**Equação 1**). Se o material contiver água adsorvida em sua superfície ou em suas lamelas, estes reagem com os buracos gerados, produzindo prótons (**Equação 2**). Em seguida, esses íons H<sup>+</sup> são difundidos pela estrutura de MoO<sub>3</sub> pelo campo elétrico formado pelos elétrons na amostra. Os elétrons fotogerados, são injetados na banda de condução e reagem com os contra-íons (espécies intercaladas ou prótons) e formam o bronze de molibdênio (H<sub>x</sub>Mo<sup>V</sup><sub>x</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>), como mostra a **Equação 3**. Como resultado, a cor da amostra sofre influência da transferência de cargas da banda de valência das espécies Mo<sup>5+</sup> para a banda de condução Mo<sup>6+</sup> (**Equação 4**) [30]. Por isso, além de apresentar um rico polimorfismo, o trióxido de molibdênio também apresenta uma ampla gama de cores, sendo influenciada pelo tipo de síntese utilizada.

## MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO MoO<sub>3</sub>

Os métodos de síntese mais descritos para a obtenção do MoO<sub>3</sub> são: a calcinação, que consiste na queima em uma atmosfera rica de oxigênio de algum derivado de molibdênio [31]; a sonicação, que se baseia em todos os reagentes serem submetidos a contínua sonicação até a formação do produto desejado [32]; a precipitação [33,34] formação de soluções processadas, que de maneira geral, consiste na obtenção de uma solução de MoO<sub>3</sub>, a qual foi obtida por processo sol-gel [35–37]. Entretanto, os principais métodos utilizados são os hidrotermais [11,38] e solvotérmico [39,40]. A **Tabela 1** mostra como esses métodos são amplamente utilizados para essa síntese e aponta o tipo de precursores de molibdênio utilizados, os reagentes, solventes, temperatura de síntese, requerimentos de condições especiais para obter o material e a aplicação.

**Tabela 1.** Algumas publicações referentes as condições de síntese e aplicação do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

Método Síntese	Precursor	Reagentes	Solvente	Temperatura síntese (°C)	Requerimento	Aplicação	Ref
Hidrotermal	Ácido Molibdênico	HNO <sub>3</sub>	Ácido oxálico	180	Autoclave	Síntese	[41]
Hidrotermal	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	CTAB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	160	Autoclave	Síntese	[42]
Solvotermal	Molibdênio	PEO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	180	Autoclave	Baterias	[43]
Solvotermal/ Hidrotermal	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	85	-	Sensor de gás	[44]
Hidrotermal	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou HCl	H <sub>2</sub> O	100 - 180	Autoclave	Evolução de hidrogênio	[45]
Solvotermal	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	Etilenoglicol	H <sub>2</sub> O	120	700°C	Síntese	[46]
Hidrotermal	Mo metálico	Sucrose	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	470	Mufla	Fotocátalise	[2]
Precipitação	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	85	-	Síntese	[47]
Hidrotermal	Acetilacetona Molibdenil	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	200	Autoclave	Baterias	[48]
Hidrotermal	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	180	Autoclave	Baterias	[49]

CTAB= Brometo de cetiltrimetilamônio. PEO= óxido polietileno

Para alguns autores, os métodos hidrotermais e solvotermais não possuem diferenças e ainda se enquadram nos chamados “métodos da Química Verde” por não agredirem o meio ambiente e pelo método de síntese ser, de maneira em geral, de baixo custo [8,15,50,51]. Outros autores, como Li, Wu e Wu [52] definem os termos hidrotérmico e solvotérmico como reações químicas que ocorrem em um recipiente fechado contendo algum solvente que pode ser aquecido e também controlado a pressão interna. Entretanto, separam os termos de acordo com o solvente usado, o termo hidrotermal é usado quando o solvente é água e, em alguns casos, as condições usadas para conduzir o processo de síntese são as ambientais. E quando o solvente utilizado é orgânico, o processo passa a ser denominado de solvotermal. Já para outros autores, o

---

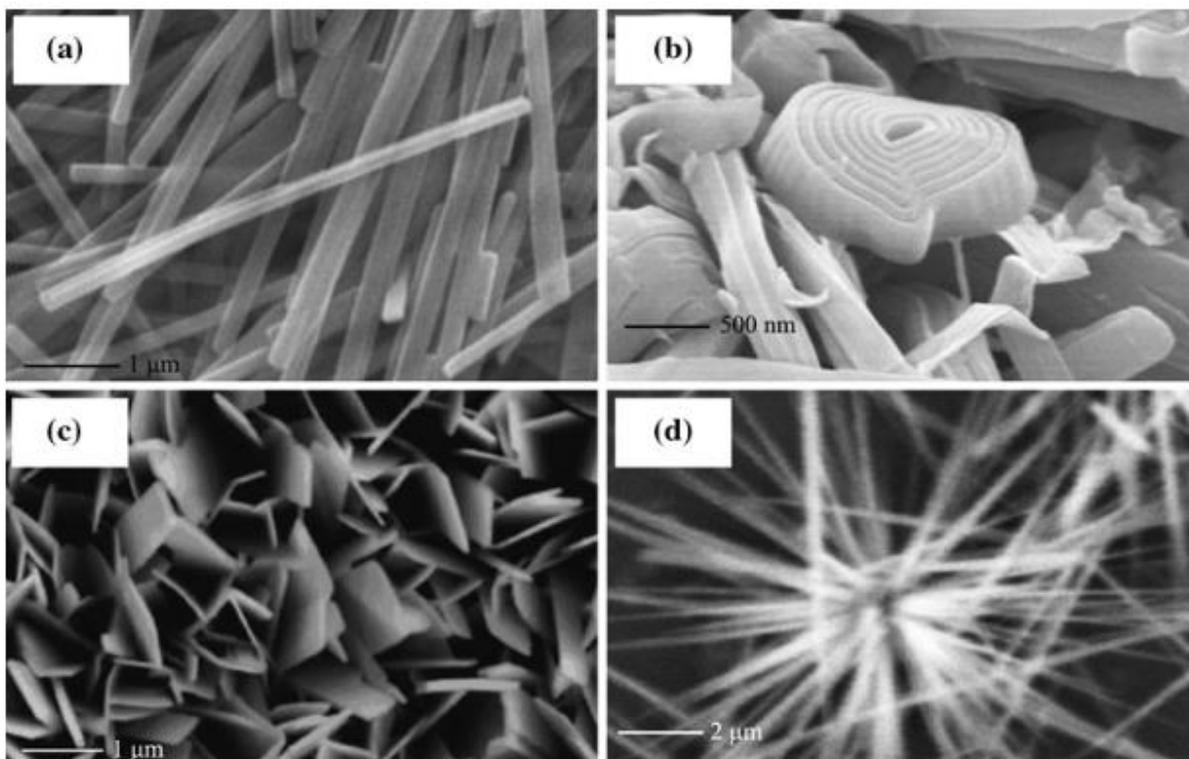
método hidrotérmico se diferencia do solvotermal por usar autoclaves e em alguns casos requerem ambiente inerte, que podem ainda tornar o processo dispendioso [40].

De maneira geral, o método hidrotérmico é considerado o processo mais fácil e rápido para obtenção do MoO<sub>3</sub> com alta cristalinidade (estruturas de cristais metaestáveis e estáveis), com diferentes morfologias e tamanhos, apenas ajustando os diferentes parâmetros de reação, tais como fonte de reagente, temperatura reacional, tempo de reação, solvente e aditivos. Além disso, esse tipo de método de síntese fornece um alto grau de homogeneidade de partículas [53,54].

No trabalho de Yanqiong Li e colaboradores, [42] foi preparado MoO<sub>3</sub> obtido pelo método hidrotermal com seis diferentes morfologias, apenas variando a concentração do surfactante brometo de cetilmetilamônio. O surfactante foi utilizado com o intuito de controlar o tamanho e forma das partículas. Neste mesmo sentido, o trabalho de Gong, Zeng e Zhang [55] mostra que é possível obter diferentes morfologias do MoO<sub>3</sub>, apenas variando o tempo de síntese, já que os autores mantiveram a concentração constante do brometo de cetilmetilamônio, eles obtiveram morfologias de fitas, flores e placas.

Os autores Cai, Rao e Zheng [56], mostraram a obtenção de diferentes morfologias para o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> variando o substrato (placas de silício, FTO, vidro, platina e molibdênio) em que o óxido foi formado. Neste trabalho, os autores depositaram por evaporação térmica o Mo metálico em diferentes substratos, que então, era alocado em um forno com atmosfera rica em oxigênio, ao qual convertia o Mo metálico em óxido, e dependendo da condição de síntese (menor quantidade de Mo metálico ou substrato) o crescimento das partículas sofreu variações, sendo obtidos morfologias do tipo flores, fitas e ramos.

Como já mencionado, algumas variações no processo de síntese podem fornecer estruturas morfológicas diferentes do óxido de molibdênio, como por exemplo, pode-se obter partículas com formato de fitas [48,57], de tubos [58], de bastões [15] e flores [59], como ilustrado na **Figura 2**. Contudo, as morfologias de fitas são consideradas os sistemas ideais para entender completamente a relação entre a estrutura e as propriedades físico químicas do MoO<sub>3</sub>, devido a sua seção transversal retangular distinta, com cantos e arestas afinados [15,60]. Como resultado, são encontradas uma grande variedade de sínteses para obtenção de MoO<sub>3</sub> com estruturas do tipo fitas [24,40,61–63].

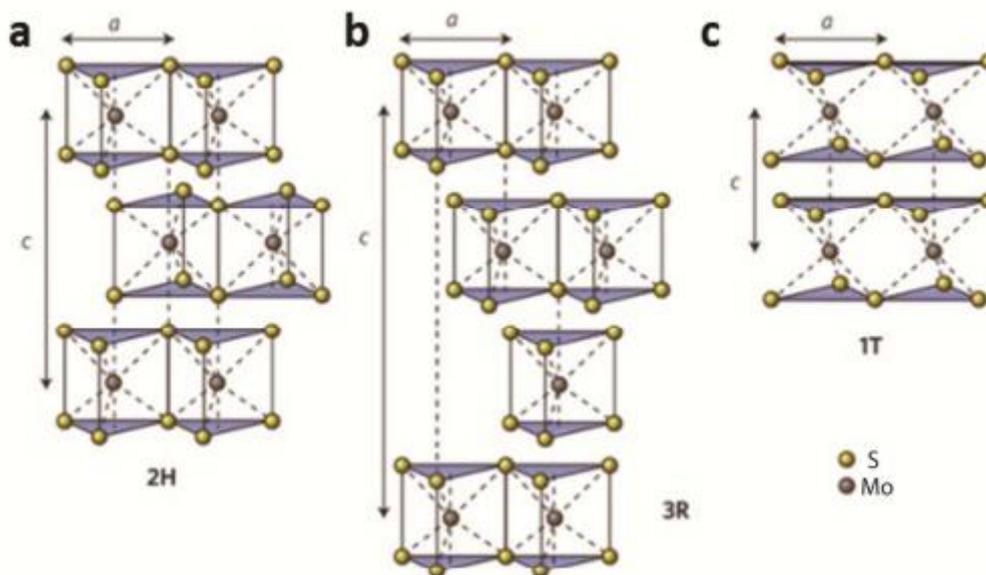


**Figura 2.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura das morfologias de barras (a), fitas (b), paletas (c) e flores (d) da estrutura de  $\text{MoO}_3$  [64] (*permissão da Springer para reprodução concedida, licença n° 4193640143976*).

Embora os métodos hidrotermal e solvotérmico façam uso de reagentes de baixo custo e demandem de equipamentos simples, proporcionando materiais com morfologia controlada [55], fazem uso de precursores caros como fonte de molibdênio [2,43,65]. Na literatura não há relatos do uso do dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) como precursor para obtenção do trióxido de molibdênio.

O  $\text{MoS}_2$ , que também é conhecido como molibdenita, é o principal minério fonte de molibdênio, e também considerado abundante na natureza quando comparado com outros metais de transição. Atualmente, este composto tem recebido destaque pelas inúmeras aplicações na indústria eletrônica e por apresentar características físicas e estruturais muito similares ao grafite, apresentando estrutura lamelar [66]. Sua aplicação vai desde baterias no estado sólido e íons lítio intercaláveis, células solares, lubrificantes sólidos e catalisadores, onde desempenha um papel de importância fundamental, entre outras [67][68].

Uma característica peculiar do  $\text{MoS}_2$  é apresentar três estruturas polimórficas [69], sendo a mais comum a 2H, **Figura 3**. Cada polítipo apresenta propriedades diferentes. A 1T é condutora enquanto a 2H e 3R são diamagnéticas e semicondutoras. As espécies 3R e 1T são metaestáveis [68,70].



**Figura 3.** Representação esquemática das fases polimórficas do MoS<sub>2</sub>: (a) 2H, (b) 3R e (c) 1T (não distorcida) [71]. (Reimpresso e adaptado com permissão de K. Kalantar-zadeh, J.Z. Ou, *Biosensors Based on Two-Dimensional MoS<sub>2</sub>, ACS Sensors. 1* (2016) 5–16. Copyright (2017) American Chemical Society).

Em termos comerciais, a molibdenita quando extraída por mineração, passa por diversos tratamentos até a obtenção do molibdênio metálico, que em seguida, é submetida a amonização para formação do (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. Este composto é o principal precursor utilizado na síntese do trióxido de molibdênio [72]. Logo, uma síntese capaz de converter a molibdenita diretamente em um óxido de alta pureza, tornaria o processo industrial muito mais rápido e barato.

## APLICAÇÕES DO MoO<sub>3</sub>

Por ser possível obter o MoO<sub>3</sub> com diferentes morfologias e em diferentes polítipos, este pode ser usado em diversas aplicações. Como no trabalho de Sui e colaboradores [59], em que os autores mostraram que a síntese do α-MoO<sub>3</sub> tridimensional, com morfologia de flor, que apresentou alta sensibilidade e seletividade no sensoriamento de trietilamina, uma molécula altamente tóxica e que apresenta sérios riscos à saúde humana.

Os autores Nadimicherla, Chen e Guo [43] sintetizaram o MoO<sub>3</sub> por método solvotérmico usando o óxido de polietileno como estabilizante, e como comparativo analisaram o MoO<sub>3</sub> obtido sem o estabilizante. O material foi testado eletroquimicamente por voltametria cíclica, apresentando 77,89% maior eficiência de ciclagens que o MoO<sub>3</sub> puro, e carga específica de 225 mAhg<sup>-1</sup> depois de 9 ciclos. Segundo os autores, isso indica que o material tem potencial para ser usado como eletrodo positivo em baterias recarregáveis de íon-lítio, podendo ser prolongado o tempo de vida dessa bateria, por exemplo.

---

Zhou e colaboradores [73] também mostraram o estudo da aplicação do trióxido de molibdênio em baterias. Eles estudaram a intercalação de íons lítio na estrutura do  $\text{MoO}_3$ . Hariharan e colaboradores [23] mostraram o potencial de intercalação de íons sódio na estrutura do óxido de molibdênio. Em ambos os casos, os autores mostraram que o processo de intercalação é reversível, tornando eficiente a carga e descarga desses íons dentro da estrutura do óxido.

As propriedades de sensoriamento de gases foram investigadas a partir do  $\text{MoO}_3$  obtido pela síntese e calcinação do  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  realizada por Bai e colaboradores [74], que apontaram a sensibilidade deste material para gases como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{NO}_2$  em diferentes temperaturas. Porém a melhor resposta foi obtida a  $300^\circ\text{C}$ . Em outro trabalho, Bai e colaboradores [75] investigaram apenas as propriedades do  $\text{MoO}_3$  como sensor do gás  $\text{CO}$ . Para os autores, essas propriedades se devem a presença de espécies  $\text{Mo}^{5+}$ , que ocasiona vacâncias de oxigênio na estrutura do  $\text{MoO}_3$ .

Badawy, Feky, Helal e Mohammed [76,77] mostraram que o  $\text{MoO}_3$  pode atuar como catalisador na evolução eletroquímica de hidrogênio tanto em meio ácido como em meio básico. Estes autores ainda mostraram que o comportamento do óxido como cátodo para a geração do hidrogênio teve melhor desempenho que a platina, que é considerado um dos eletrodos mais eficientes e amplamente utilizado para essa aplicação, o que foi possível tanto em concentrações de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como em soluções de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio.

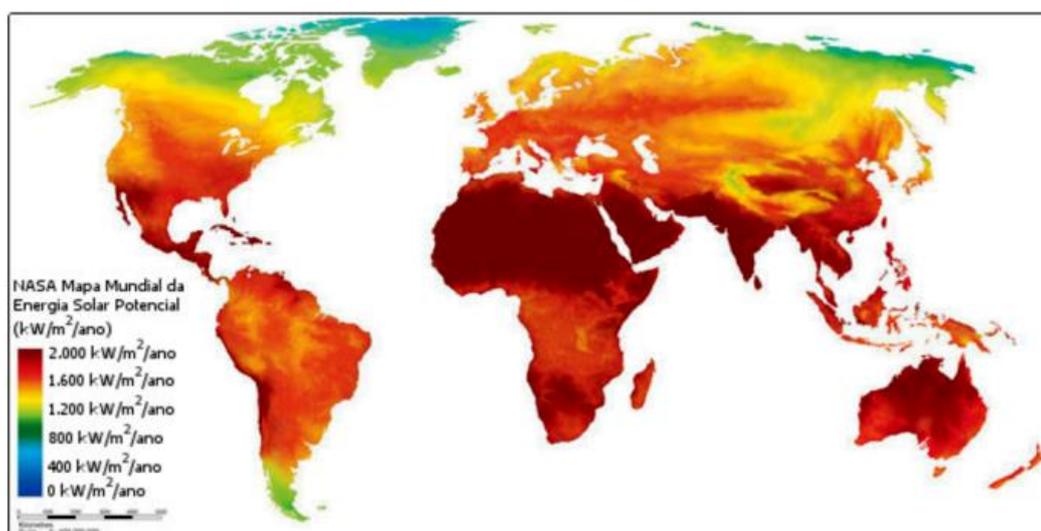
Já as propriedades óticas, electrocrômicas e fotocatalíticas do trióxido de molibdênio foram demonstradas no trabalho de Nagabhushana, Samrat e Chandrappa [2]. Esse trabalho foi o primeiro a relatar o uso de molibdênio metálico em uma solução de reação de combustão para obtenção do respectivo óxido. Além de caracterizar o material, os autores fizeram testes electroquímicos em solução de ácido sulfúrico para mostrar a capacitância e a capacidade específica. Também relataram que o  $\text{MoO}_3$  sofre alteração da sua coloração durante as medidas electroquímicas, de um filme transparente, para azul, amarelo até verde escuro, o que não foi observado na amostra comercial, cuja variação de coloração é diferente. Segundo os autores, essa alteração na cor se deve ao processo de intercalação de íons  $\text{H}^+$  e devido à grande porosidade do material sintetizado, o que também seria responsável pela melhora da resposta fotocatalítica na fotodegradação do corante azul de metileno, quando comparado com o material comercial.

O trabalho publicado por Jae-Hyoung Kim e colaboradores [78] mostrou o uso de nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  como camada transportadora de buracos em células solares orgânicas de configuração invertida. Os autores observaram que os dispositivos que continham  $\text{MoO}_3$  apresentaram eficiência de 4,19 %, enquanto os que não continham as nanopartículas foi de 3,64%. O trabalho de Wang [9] também utilizou nanopartículas de trióxido de molibdênio obtidas por sol-gel como camada transportadora de buracos em células solares de mesma configuração, apresentando um aumento de 3,29 para 5,92% na sua eficiência.

---

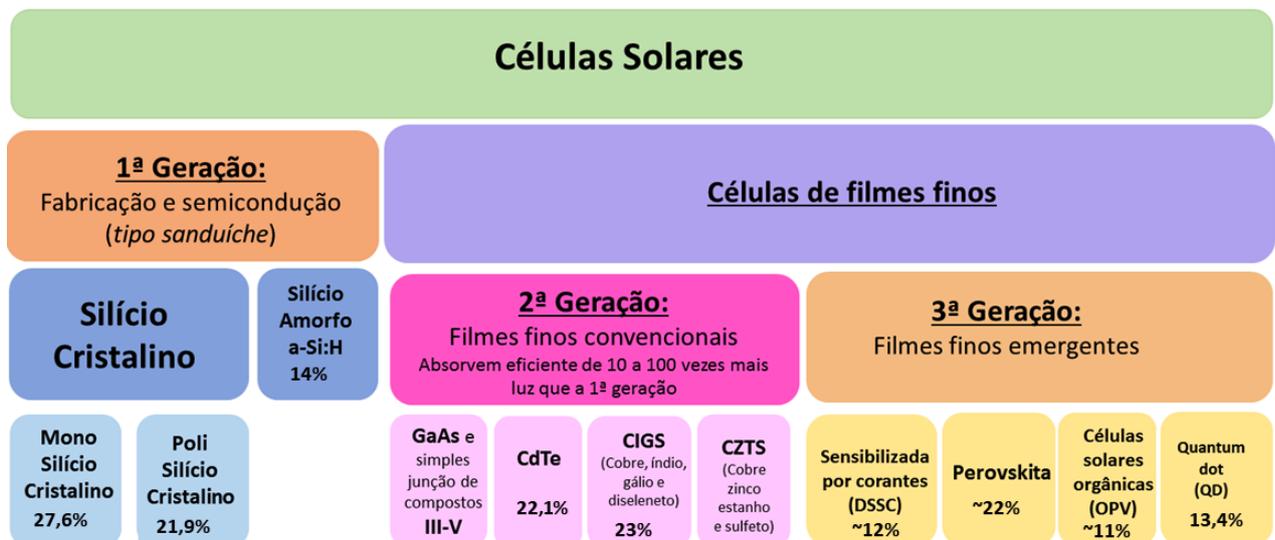
## CÉLULA SOLAR ORGÂNICA

Células solares são dispositivos capazes de transformar a energia luminosa em energia elétrica. As células solares também podem ser chamadas de células fotovoltaicas ou dispositivos fotovoltaicos [79]. A energia solar é uma fonte renovável, que produz energia de maneira ambientalmente correta (a considerada energia limpa), sem falar da grande disponibilidade de radiação solar, como mostra o mapa mundial com o potencial energético, **Figura 4**. Dessa maneira, a produção de energia elétrica a partir da solar cresce no globo a um ritmo acelerado, em torno de 50% por ano, mas sua presença na matriz elétrica mundial ainda é muito pequena, de cerca de 1% – no Brasil, representa apenas 0,01% do total [80,81]. Segundo a Agência Internacional de Energia, em 2011, as usinas solares distribuídas pelo mundo, juntas atingiram a produção de 67 giga watts (GW), o que equivale a produção de 5 hidrelétricas de Itaipu [80,81]. Ao final de 2014, foram contabilizadas um potencial de instalação de geração de energia solar de 180 GW, sendo estimado que em 2050, a energia solar será correspondente por cerca de 11% da oferta de energia elétrica, disponibilizando 5 mil TWh (terra watt hora) [82].



**Figura 4.** Mapa Mundial do potencial de energia solar [83].

Como seu custo é muito elevado, a energia elétrica obtida da energia solar ainda não é viável para todos. Por isso muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de diminuir o custo de produção e aumentar a eficiência desses dispositivos. Na **Figura 5**, pode ser verificado as três gerações de células fotovoltaicas e qual a composição de cada categoria. A primeira geração é formada por células de silício, que são constituídas de uma lâmina de silício na qual é formada uma junção p-n, tipo sanduíche. Estes tipos de células solares dominam o mercado e são principalmente aqueles vistos em telhados. Os benefícios desta tecnologia de células solares residem no seu bom desempenho, bem como na sua elevada estabilidade. No entanto, elas são rígidas e demandam muita energia na sua confecção [84].



**Figura 5.** Resumo das gerações de célula solar, com os valores de eficiência energética certificado pela “National Renewable Energy laboratory” - NREL[85]. Adaptado de [86].

A segunda geração de dispositivos fotovoltaicos está baseada no uso de filmes finos de semicondutores. São constituídas de semicondutores dopados como as de CIGS (cobre-índio-gálio e selênio) e CdTe (cádmio- telúrio), sendo que o desempenho típico é menor quando comparado às algumas células de primeira geração, porém a vantagem destas células é de reduzir a quantidade de materiais necessários para sua confecção [84,87]. No entanto, como a produção de células solares de segunda geração ainda incluem processos a vácuo e tratamentos a altas temperaturas, ainda há um grande consumo de energia associado com a sua produção. Além disso, a segunda geração de células solares é baseada em elementos escassos e este é um fator limitante, uma vez que encarece o custo da célula [84].

Essas duas gerações de células constituem a principal tecnologia em termos de produção comercial e representa mais de 80% do mercado mundial, chegando a ser capaz de converter em até 27 % a energia solar em elétrica [79], [86].

Células solares de terceira geração usam materiais orgânicos, como pequenas moléculas ou polímeros, novos semicondutores, ou ainda a combinação entre eles. Essa geração inclui as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC- *Dye Sensibilized Solar Cell*), as fotovoltaicas orgânicas (OPV – *Organic Photovoltaic*), as compostas por pontos quânticos (*Quantum Dots*-QD) e as perovskitas [84]. As células solares de perovskitas detêm o recorde de eficiência da terceira geração de fotovoltaicos que é de cerca de 22 % em conversão de energia solar em elétrica [86,88]. A grande vantagem dessa classe de dispositivos é o uso de materiais baratos, podem por exemplo, ser confeccionados em plásticos, a partir da impressão usando a técnica *roll-to-roll*, que consiste em um rolo contendo o plástico condutor, e que ao girar, as camadas da células são impressas, uma a uma [89]. Embora o desempenho e a estabilidade das células solares de terceira geração ainda sejam limitados em comparação com as células solares de primeira e segunda geração, apresentam grande potencial e já são comercializados, como é o caso dos dispositivos solares orgânicos

---

produzidos pela CSEM Brasil [90] e pela empresa dinamarquesa InfinityPV [91] que já disponibilizam comercialmente placas solares flexíveis orgânicas para revestimento de fachadas de prédios, placas solares e até mesmo dispositivos capazes de carregar celulares.

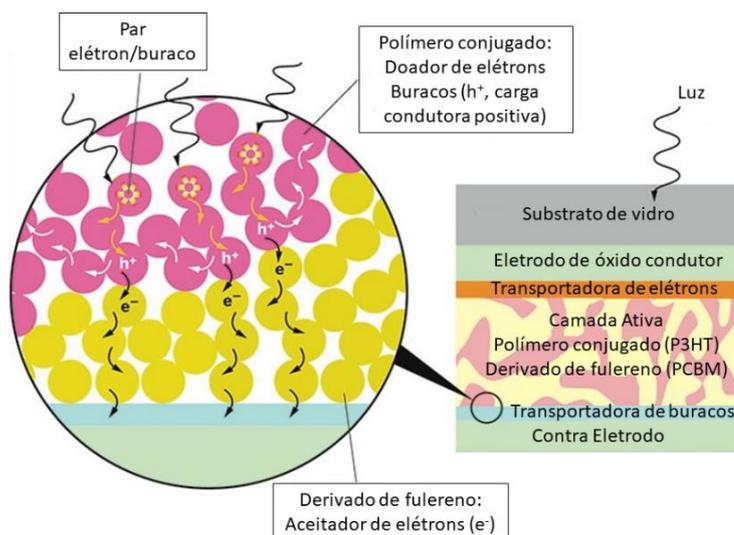
Ainda, o estudo de Roar R. Sondergaard, Nieves Espinosa, Mikkel Jorgensena and Frederik C. Krebs [92] mostra que é possível recuperar cerca de 95 % da prata utilizada nesses dispositivos fotovoltaicos orgânicos, como cloreto de prata. Mostrando que além de ser economicamente mais viável, as células solares de terceira geração têm impacto ambiental bem menor em relação as gerações anteriores.

## ESTRUTURA DA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA

As células solares orgânicas são chamadas assim, porque possuem como camada ativa compostos orgânicos, em sua maioria polímeros. Geralmente, as células solares orgânicas possuem uma camada composta por um eletrodo e um contra eletrodo, um transportador de buraco e de elétrons e uma camada ativa.

A **Figura 6** mostra uma representação esquemática do funcionamento de um dispositivo fotovoltaico orgânico, onde a luz incidente, seja ela natural ou artificial, passa por camadas transparentes (como o substrato, eletrodo de óxido condutor e o transportador de elétrons) e atinge a interface da camada ativa que estimula os pares de elétrons e buracos ( $e^-/h^+$ ) a se dissociarem, formando os chamados éxcitons. Esses éxcitons constituem de um processo intermediário importante na de conversão de energia solar [93]. As cargas positivas caminham através de domínios de polímero conjugado – P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), camada ativa, até chegar a camada transportadora de buracos e, em seguida, caminham até o contra eletrodo; as cargas negativas migram através do PCBM - fenil- $C_{60}$ -ácido butil metil éster (camada ativa) para o outro lado, até a camada transportadora de elétrons, e assim percorrem até o contra eletrodo, gerando assim corrente elétrica [94].

Resumidamente, o processo de conversão de luz em corrente elétrica em uma célula fotovoltaica orgânica é realizado por quatro etapas consecutivas: (i) absorção de luz que leva à formação de um estado excitado, o par elétron-buraco (éxciton); (ii) a difusão dos éxcitons a uma região, onde (iii) ocorre a separação de carga; (iv) finalmente, o transporte de carga para o ânodo (buracos) e o cátodo (elétrons), para fornecer uma corrente direta para a carga do consumidor [93].



**Figura 6.** Representação esquemática do funcionamento de uma célula solar orgânica. Adaptado de [94]

Para permitir a passagem de luz, o eletrodo deve ser composto por um óxido condutor transparente, os mais utilizados são o FTO e o ITO, que consistem de uma placa de vidro revestida por óxido de titânio dopado com flúor ou índio, respectivamente, que apresentam alta transparência [35]. Por necessitar de altas temperaturas para deposição desses óxidos, o uso em substratos flexíveis torna-se difícil, e por isso alternativas vem sendo estudadas para substituí-los, como por exemplo, o polímero poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estirenosulfonado) – PEDOT:PSS [95], nanotubos de carbono [96], algumas grades metálicas [97] e nanofios de prata [35].

Como o contra eletrodo fica na parte superior da célula solar, deve ser composto por um material condutor. Vários metais são utilizados, tais como prata [98,99], alumínio [100,101] e até mesmo ouro [102]. Em sua maioria são depositados sobre as camadas da célula solar por evaporação térmica, mas também podem ser impressos, como é o caso das células solares flexíveis, que usam uma tinta de prata para essa função, por exemplo [97].

Em uma célula solar orgânica, a camada ativa consiste de uma blenda de dois polímeros condutores, um polímero que tenha condução do tipo -p e outro tipo - n [103]. Sua função é produzir os éxcitons ao absorver a luz, o par elétron e buraco é separado e cada carga caminha nos domínios do acceptor ou do doador de elétrons, respectivamente. Os polímeros mais utilizados como camada ativa são o PCBM<sup>1</sup>, que é um derivado do fulereno e possui condução do tipo - n, e o P3HT<sup>2</sup> que é um polímero de baixo peso molecular e possui condução do tipo - p [103–105]. Para as cargas caminharem para fora dos domínios da camada ativa, no sentido dos eletrodos; estas devem estar conectadas a camadas que conduzem eficientemente as cargas.

A função das camadas de transporte de cargas são a de transferir principalmente elétrons ou buracos para os eletrodos, e a sua escolha se deve basicamente ao alinhamento adequado dos níveis de energia com os níveis de energia da camada ativa. Alguns exemplos de camadas transportadoras de elétrons (ETL), muitas vezes utilizadas, são óxidos de metais de transição, tais como ZnO [78] e TiO<sub>2</sub> [106], entre outros [107]. E

---

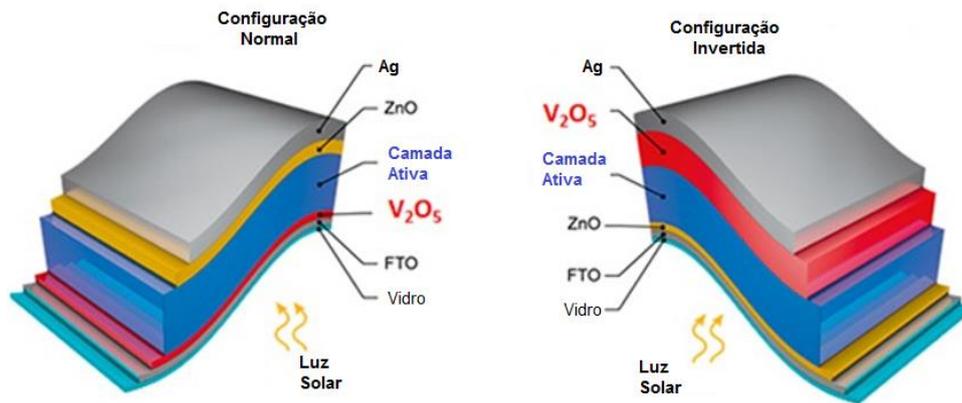
como exemplos de materiais transportadores de buracos (HTL), pode ser incluindo o poli (3,4-etilenodioxítiofeno) poli(estirenosulfonado) (PEDOT: PSS), que atualmente é o mais usado nesse tipo de dispositivo, e óxidos de metais de transição, tais como o  $\text{MoO}_3$  [108],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [97,98],  $\text{CuO}$  [109],  $\text{NiO}$  [109] ou  $\text{WO}_3$  [110], entre outros. Um dos problemas do uso de PEDOT:PSS em células solares orgânicas, principalmente na configuração invertida, é o seu caráter ácido e o uso de tensoativos que captam o oxigênio e água do meio, degradando mais rapidamente o dispositivo [45]. Por isso é importante a busca por componentes capazes de substituir esse polímero. Dessa maneira, o  $\text{MoO}_3$  e outros óxidos podem ser amplamente usados para substituir o PEDOT:PSS com a vantagem de melhorar a estabilidade em condições ambiente [44].

Assim, muitos óxidos de metais de transição são usados no transporte de cargas em células solares orgânicas, por possuírem excelentes propriedades semicondutoras, bom alinhamento de bandas de valência e condução com corantes e polímeros e ainda são produzidos com baixo custo, são estáveis quimicamente, e na sua maioria não são tóxicos. Consequentemente, a confecção de um dispositivo contendo óxidos de metais de transição como componente torna a célula mais barata, estável e ambientalmente segura para utilização.

## TIPOS DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

As células solares orgânicas são divididas em duas configurações com base na geometria de suas camadas: a configuração normal e a invertida. A definição das duas geometrias está baseada na direção do fluxo de carga. Na célula solar de configuração normal, o substrato (vidro) e o eletrodo transparente (FTO) constituem o eletrodo positivo da célula, a luz passa pelo substrato de vidro, pelo FTO e pela camada transportadora de buracos ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) antes de ser absorvida na camada ativa. O eletrodo superior (Ag) é então o eletrodo negativo. Na configuração invertida, os dois eletrodos e as camadas seletivas de carga são alternados, de modo que o FTO e o substrato são o eletrodo negativo, e em seguida, deve conter a camada transportadora de elétrons (ZnO) e a camada ativa. Nesse caso, o eletrodo superior é o eletrodo positivo e camada transportadora de buracos ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) deve estar situada entre o eletrodo superior e a camada ativa, como ilustra a **Figura 7**.

Cada configuração possui vantagens, como na configuração invertida, a sequência das camadas de transportador de elétrons e buracos é invertida, isso evita que o cátodo seja oxidado, o que vem a melhorar a estabilidade e o desempenho geral do dispositivo [111]. Entretanto, a sua eficiência é menor que a célula de configuração normal.



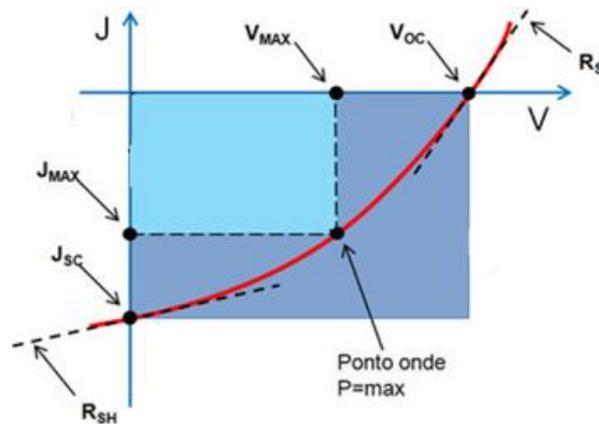
**Figura 7.** Configurações normal e invertida para células solares orgânicas [112].

## PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DA CÉLULA SOLAR

A caracterização eletrônica e ótica dos dispositivos fotovoltaicos normalmente é realizada por meio de medidas de fotocorrente. Algumas medidas importantes a serem analisadas, são a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), a densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), o fator de preenchimento (FF) e a eficiência (PCE). Além disso, esses valores fornecem informações a respeito das propriedades físicas do dispositivo.

O  $V_{oc}$  pode ser obtido pela curva típica de  $J \times V$  de um dispositivo sob iluminação quando a corrente que passa pelo circuito é zero, **Figura 8**, ou seja, após a dissociação dos éxcitons, os portadores de cargas são transportados para os eletrodos, fazendo com que o potencial químico do cátodo aumente e o potencial do ânodo diminua, criando uma diferença de potencial conhecida como tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) [113].

Da mesma maneira, o valor da  $J_{sc}$  também pode ser obtido pela da curva  $J \times V$  de um dispositivo sob iluminação quando a tensão sobre o circuito é zero, em outras palavras, o valor da  $J_{sc}$  é o valor de fotocorrente sem tensão aplicada. Ele está diretamente relacionado com a eficiência de conversão energética, consequentemente, com a mobilidade dos portadores de carga das camadas do dispositivo, logo, depende das propriedades óticas das camadas da célula [112]. E dessa forma, pode ser relacionado também quanto à disposição da camada ativa da célula, se está ou não com os níveis energéticos alinhados com as camadas transportadores de cargas.



**Figura 8.** Curva característica de um fotodispositivo sob iluminação e seus parâmetros de caracterização. Adaptado de [113].

A quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica é proporcional à razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Esta razão é chamada de fator de preenchimento (FF) e é dada pela expressão mostrada na **Equação 2**:

$$FF = \frac{J_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Equação 2}$$

sendo  $J_{max}$  e  $V_{max}$  os maiores valores de densidade de corrente e tensão aplicadas que podem ser obtidos, gerando a potência da célula solar ( $P$ ). Os valores podem ser observados na **Figura 8**. O FF é uma variável que combina efeitos múltiplos ligados ao transporte: em geral, ele diminui para aumentar a resistência em série da camada ativa, e é assim reduzido por recombinação e impurezas presentes no material [113].

A resistência em série ( $R_s$ ) e em paralelo ( $R_{sh}$ ) podem ser obtidas pela inclinação angular da tangente das curvas no ponto  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$ , respectivamente [114]. Esses valores são um bom indicativo a respeito de recombinação de cargas dentro da camada ativa, por exemplo [115].

Um dos pontos de maior interesse sobre os dispositivos fotovoltaicos diz respeito ao poder de conversão energético (PCE), o qual relaciona a máxima potência elétrica gerada pelo dispositivo ( $P$ ) e a intensidade da luz incidente ( $I_0$ ) [112]. Assim, temos a **Equação 3**:

$$PCE = \frac{J_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x}}{I_0} \quad \text{Equação 3}$$

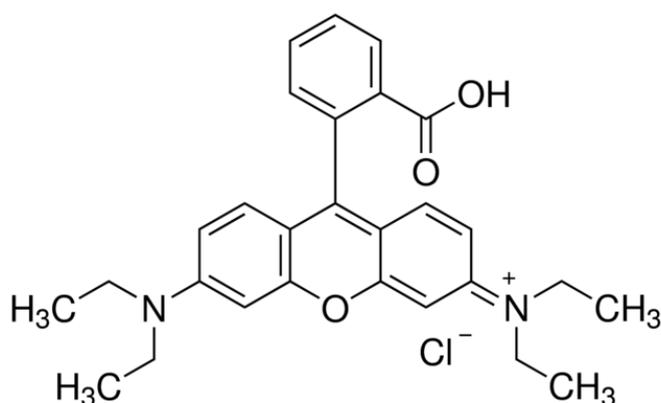
## ATIVIDADE FOTOCATALITICA DO MoO<sub>3</sub>

Nos últimos anos, materiais multifuncionais vêm sendo relatados extensivamente na literatura [116]. Os óxidos semicondutores têm apresentado esse comportamento, podendo ser utilizados em várias funções, explorando suas variadas propriedades, como mencionado anteriormente, em células solares orgânicas, na camada transportadora de buracos e que ao mesmo tempo atua como protetor das camadas mais internas do dispositivo.

Além disso, o  $\text{MoO}_3$  tem ganhado destaque também na limpeza do meio ambiente por meio da fotocatalise e fotodegradação de poluentes orgânicos em águas residuais devido à sua maior eficiência, baixo custo e fácil obtenção [117].

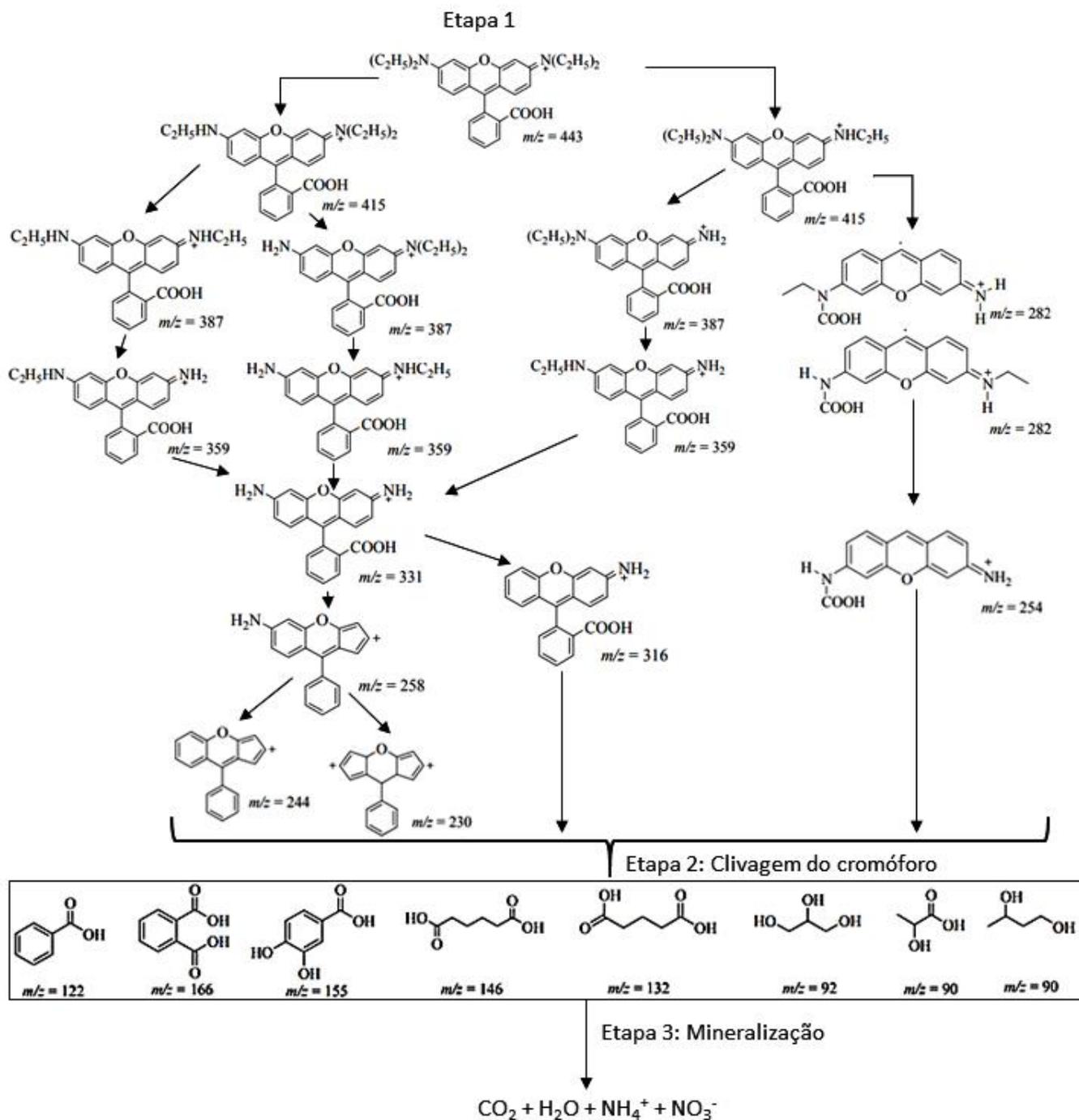
O setor têxtil é considerado como atividade de alto impacto ambiental, devido ao grande volume de rejeitos contendo alta carga de compostos orgânicos e efluentes coloridos, afetando diretamente os ciclos biológicos do ecossistema aquático, além da poluição visual [118]. Além disso, os corantes podem sofrer reações no meio ambiente, interagindo com as proteínas, enzimas e grupos nucleofílicos do DNA presente nos seres vivos ocasionando mutações induzidas [119].

Um corante amplamente utilizado nos diversos setores, tais como nas indústrias gráficas, plásticas, alimentícias, fotográficas e no setor têxtil [117,120,121], é o corante Rodamina B (RhB), **Figura 9**, que é um corante catiônico sintético, solúvel em água e pertence à família dos trifenilmetanos, que contem quatro grupos N-etil em ambos os lados do anel de xanteno [121,122]. Seu uso é bem conhecido em alimentos e tintas fluorescentes de água. Entretanto, a rodamina pode ser nociva se ingerido por seres humanos e animais (acima de 2000 mg/Kg), e ainda, provoca irritação na pele, olhos e vias respiratórias [123,124][124].



**Figura 9.** Estrutura Molecular da Rodamina B (RhB) [125].

Apesar de haver uma grande diversidade de trabalhos a respeito da degradação da rodamina B, o seu mecanismo ainda é muito estudado e há controvérsias, isso porque existe uma grande quantidade de subprodutos que podem ser gerados em sua degradação. A **Figura 10** mostra um esquema dos possíveis produtos e subprodutos gerados pela degradação da rodamina B sob iluminação UV, investigados por cromatografia líquida de alta eficiência e descritos pelos trabalhos de Tayade e colaboradores [126,127]. A primeira etapa consiste na perda de grupos etil e aminas, a segunda etapa consiste na quebra da molécula para formação de estruturas ácidas que depois podem ser quebradas na terceira etapa, mineralizando a molécula em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , principalmente [122,126].



**Figura 10.** Representação esquemática dos possíveis subprodutos gerados pela degradação do corante rodamina B sob iluminação UV [122] (permissão para reprodução concedida pela Elsevier, licença nº 4193921457999).

Devido a sua periculosidade, não só a rodamina B, mas a de outros tantos corantes e rejeitos encontrados nos corpos d'água, o tratamento de efluentes tem recebido muito destaque nas últimas décadas. Até o presente momento as técnicas como adsorção [128], fotocatalise [129], foto-Fenton combinado com processo biológico [130], biossorção [131], entre outras [132–134], tem sido muito empregadas com o intuito da remoção da RhB. Dessa forma, muitos materiais têm sido estudados para essa finalidade, principalmente o  $\text{MoO}_3$ .

---

De acordo com o trabalho de Zhou e colaboradores [135] sintetizaram o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> com morfologia de fitas ultrafinas e combinaram esse material com peróxido de hidrogênio que fez com que os processos de adsorção e fotocatalise da rodamina B melhorassem em cerca de 25 % sua eficiência. Mianzeng Zhong e colaboradores [136] sintetizaram uma material composto por MoS<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub> que também apresentou boa resposta fotocatalítica para o corante. Sinaim e colaboradores [129] estudaram compósitos formados a partir de diferentes porcentagens de nanopartículas de prata em MoO<sub>3</sub>. Estes autores observaram que a descoloração do corante usando o material com maior proporção de prata (10 % massa) possibilitou até 90 % de descoloração da rodamina B após 140 minutos. Nesses trabalhos, nenhuma técnica foi usada para determinar os produtos gerados após a fotocatalise.

Um material que possui uma ampla banda gap é considerado um bom fotocatalisador. Por possui uma banda gap de 3,1 eV, o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> é um forte candidato para atuar na degradação moléculas orgânicas, uma vez que é possível absorver diretamente a luz promovendo a foto indução de cargas dentro de sua estrutura [136]. Além disso, o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> é atóxico e estável.

## EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

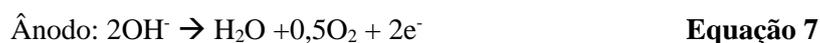
O  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> é considerado promissor como catalisador não apenas para moléculas orgânicas, mas também para a evolução de hidrogênio devido seu baixo custo, possuir alta atividade eletroquímica e não ocasionar impacto ao meio ambiente, quando comparado a outros metais de transição, como NiO<sub>x</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e RuO<sub>2</sub> [137–139].

O hidrogênio (H<sub>2</sub>) tem sido considerado um combustível promissor, por ser produzido abundantemente a partir de fontes energéticas renováveis [138,140]. A técnica mais promissora para geração de hidrogênio é pela eletrólise da água, que ocorre via evolução catalítica de hidrogênio (HER) ou oxigênio (OER) sobre um cátodo e ânodo, respectivamente [141]. A reação de quebra da molécula de água pode ocorrer através de duas semi reações, de acordo com o meio eletrolítico [140–142] :

Em meio ácido



Em meio neutro e alcalino:

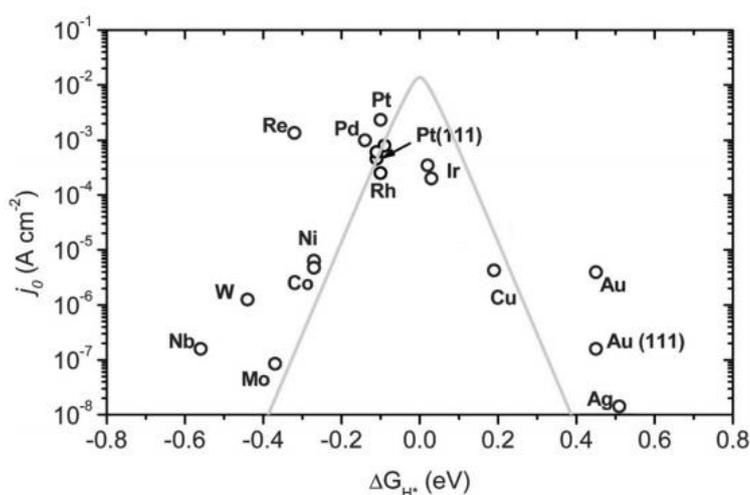


A evolução eletroquímica de hidrogênio envolve pelo menos três etapas reacionais em meio ácido que ocorrem na superfície do eletrodo e são demonstradas pelas equações 11, 12 e 13 a seguir [141,143]. A primeira reação ocorre pelo mecanismo chamado de Volmer (**Equação 10**). Nessa etapa ocorre a reação de

um elétron com um próton, produz um átomo de hidrogênio ( $H_{ads}$ ) que é adsorvido pela superfície do eletrodo, nos eletrólitos ácidos, a fonte de próton provem da própria solução ( $H^+$ ). Depois da geração do  $H_{ads}$ , a reação de hidrogênio evolui produzindo a etapa chamada de Tafel (**Equação 9**), que consiste na combinação de dois átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do eletrodo ou pode ocorrer a etapa chamada de Heyrovsk (**Equação 12**), que consiste na transferência de um segundo elétron para o átomo de hidrogênio adsorvido que é acoplado à transferência de outro próton da solução para evoluir  $H_2$  [143,144]. Independente do mecanismo que ocorre a evolução de hidrogênio, a reação sempre acontece através da adsorção de um átomo de hidrogênio pela superfície do eletrodo.



A taxa de reação global é influenciada pela energia livre de adsorção de hidrogênio ( $\Delta G_H$ ). Por exemplo,  $\Delta G_H$  é aproximadamente zero para a platina (Pt), e, correspondentemente, Pt é o melhor catalisador no estado sólido para evolução de hidrogênio. Se a  $\Delta G_H$  tem sinal positivo e um valor grande, significa que o  $H_{ads}$  é fortemente ligado à superfície do eletrodo, tornando a etapa inicial Volmer mais fácil, mas as etapas subsequentes são mais difíceis de acontecer. Se a  $\Delta G_H$  tem sinal negativo e um valor grande, significa que o  $H_{ads}$  tem uma interação fraca com a superfície do eletrodo, resultando na primeira etapa mais difícil de acontecer e sendo a etapa limitante da reação [141]. Esse princípio fornece a chamada curva de vulcano, representada pela **Figura 11**, em que mostra a medida de atividade catalítica como uma função da energia livre,  $\Delta G_H$  [143].



**Figura 11.** Curva de Volcano para evolução de hidrogênio e mostra a Pt como o melhor catalisador. Adaptado de [144] (*permissão de reprodução e adaptação concedida pela Royal Society of Chemistry, licença n° 4196630302274*).

O material mais usado para constituir o cátodo para evolução de hidrogênio é a platina (Pt), por ter alta eletroatividade [145]. Entretanto, seu alto custo e baixa abundância na crosta terrestre são um sério limitante para o vasto uso da eletrólise da água [141]. Por isso, novos materiais com baixo custo e com atividade eletrônica eficiente vem sendo estudados para substituir a platina, são os chamados de catalisadores livres de metais nobres [138]. A **Figura 12** mostra os elementos que podem ser usados como substitutos da Pt na eletrocatalise da água.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Elementos da Tabela Periódica																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

■ Catalisador de metal nobre - Pt  
■ Metais para constituir catalisador livre de metal nobre  
■ Não metais para constituir catalisador livre de metal nobre

**Figura 12.** Elementos usados para a construção de eletrocatalisadores para evolução de hidrogênio [141] (permissão de reprodução concedida pela Royal Society of Chemistry, licença nº 4196620953139).

Alguns trabalhos mostrando o potencial do  $\text{MoO}_3$  como eletrocatalisador para geração de hidrogênio podem ser encontrados na literatura, como o trabalho de Sinaim e colaboradores [45], em que os autores comparam o efeito do  $\text{MoO}_3$  sintetizado pelo método hidrotermal sem utilizar polímero para controlar sua morfologia, com o óxido comercial. A evolução de hidrogênio ocorreu cerca do dobro da atividade específica em -0,1 V para o  $\text{MoO}_3$  sintetizado.

O trabalho de Phuruangrat e colaboradores [138] mostrou duas rotas de síntese diferentes para obtenção do  $\text{MoO}_3$ . A síntese por método hidrotermal e a assistida por micro-ondas, ambos os métodos produziram o óxido com morfologia de nanofios. Os autores mostraram o potencial que esse material tem para evolução de hidrogênio comparando-o com o eletrodo de carbono vítreo. Segundo os autores o material obtido por micro-ondas apresenta menor tamanho de partículas, o que estaria contribuindo com o melhor transporte de elétrons, sendo a responsável pelas melhoras nas propriedades eletrocatalíticas.

Dessa maneira uma síntese simples e de baixo custo para produzir o  $\text{MoO}_3$  com morfologia controlada é importante para desenvolver e aprimorar potenciais aplicações como é o caso da evolução de hidrogênio, a fotocatalise de corantes e moléculas orgânicas e ainda no aprimoramento de dispositivos fotovoltaicos.

---

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GERAL

Sintetizar o  $\text{MoO}_3$  a partir da conversão oxidativa do  $\text{MoS}_2$  por um método simples e de baixo custo. Caracterizar e explorar o potencial multifuncional desse material.

### OBJETIVO ESPECÍFICO

- Sintetizar o  $\alpha\text{-MoO}_3$  utilizando o método simples a partir do  $\text{MoS}_2$ .
- Obter o  $\alpha\text{-MoO}_3$  em pelo menos uma dimensão nanométrica.
- Caracterizar química, estrutural, térmica, ótica, morfológicamente e eletroquimicamente a amostra do  $\alpha\text{-MoO}_3$
- Aplicar esse material como transportador de buracos em células solares orgânicas invertida para substituir o PEDOT:PSS.
- Avaliar a estabilidade outdoor da célula solar orgânica usando o  $\text{MoO}_3$  sintetizado.
- Verificar a eficiência fotocatalítica do  $\text{MoO}_3$  na descoloração do corante Rodamina B.
- Verificar a evolução eletroquímica de hidrogênio usando um eletrodo modificado com o  $\text{MoO}_3$ .

---

**CAPITULO 2**  
*Experimental*

---

## EXPERIMENTAL

### REAGENTES

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e foram utilizados conforme recebidos, não sendo realizado nenhum procedimento prévio de purificação.

- ✓ Dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ , partículas  $< 2\mu\text{m}$ ; Sigma Aldrich)
- ✓ Óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ , Sigma Aldrich)
- ✓ Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65%, QHemis)
- ✓ Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98%, QHemis)
- ✓ Placa de vidro revestida com óxido de estanho dopado com flúor (FTO, 70-100 $\Omega/\text{cm}^2$ , Solems)
- ✓ Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):Poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS, Clevious P VP AI 4083)
- ✓ Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT, Merck, 98%)
- ✓ Fenil-C61-ácido butil metil éster ( $\text{PC}_{61}\text{BM}$ , Solenne, 99,5%)
- ✓ Rodamina B (RhB, Sigma Aldrich)
- ✓ Clorofórmio ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ , Sigma Aldrich)
- ✓ Álcool isopropílico (Sigma Aldrich e QHemis)
- ✓ Triton –100X (Sigma Aldrich)
- ✓ Etilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , Sigma Aldrich)
- ✓ Ag metálica
- ✓ Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Panreac)

### SÍNTESE DO MATERIAL

#### ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO OBTIDO PELO MÉTODO REFLUXO

Em um balão de fundo redondo adicionou-se uma dispersão de 0,0097 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{MoS}_2$  e  $\text{HNO}_3$  1 mol L<sup>-1</sup> que foi mantido sob refluxo durante o tempo que consta na **Tabela 2**, para cada um dos materiais, essa foi considerada a Etapa 1. Após esse tempo, adicionou-se 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e a mistura permaneceu por mais 30 minutos em refluxo, Etapa 2. A temperatura de refluxo sempre se manteve em 85 °C. Após esse período, esperou-se que o sistema atingisse a temperatura ambiente para começar o processo de lavagem. O material foi lavado com água destilada e centrifugado por 3 vezes. Em seguida, foram necessárias mais duas lavagens para atingir o pH 4. Nessas duas últimas lavagens, a retirada do sobrenadante foi feita manualmente, devido à dificuldade de centrifugação, que após a 3ª lavagem, o material fica mais difícil de sedimentar, mesmo usando a centrífuga a 4000 rpm. O material foi seco em estufa a 60 °C.

---

Todas as condições relatadas acima, foram otimizadas: quantidade de MoS<sub>2</sub>, concentração dos ácidos, tempo de refluxo, tempo e ordem de adição dos ácidos, processo de lavagem após o refluxo e processo de secagem.

**Tabela 2.** Tempo de refluxo em cada etapa da reação.

Denominação	Etapa 1	Etapa 2	Nomes das amostras
Refluxo de 90 minutos	90 minutos	30 minutos	MoO <sub>3</sub> _90
Refluxo de 150 minutos	150 minutos	30 minutos	MoO <sub>3</sub> _Cz
Refluxo de 300 minutos	300 minutos	30 minutos	MoO <sub>3</sub> _300Cz

## ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO OBTIDO A PARTIR DA CALCINAÇÃO DO MOS<sub>2</sub>

Para fins comparativos, o MoS<sub>2</sub> foi calcinado na temperatura de 830 °C por 60 minutos em atmosfera de ar comprimido. A temperatura foi definida pela análise termogravimétrica simultânea. Esse material foi denominado MoO<sub>3</sub>\_Am.

## CARACTERIZAÇÃO

### DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos em um equipamento D2 Phaser da Bruker, utilizando radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com varredura de  $0,1 \text{ }^\circ \text{ s}^{-1}$  em  $2\theta$ , e rotação de 5 rpm. As medidas foram realizadas na Unicentro.

### ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA SIMULTÂNEA (TG/DTA)

As curvas de análise térmica simultânea (TG/DTG/DTA) foram obtidos em um equipamento Seiko modelo 3600 em atmosfera de ar, com fluxo de  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e velocidade de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras na forma de pó foram condicionadas em cadinho de platina. As medidas foram realizadas na Unicentro.

---

## MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

As imagens foram realizadas usando JEOL JEM-2011 com microscópio operando em 200 KV e com detector Oxford Linca para espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A medida de difração de elétrons também foi obtida com esse equipamento. As medidas foram realizadas no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2).

## MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (HRSEM)

As imagens foram obtidas no equipamento Tescan MEV por efeito de Campo (FEG), utilizando voltagem de 10 kV. Amostras em pó foram depositadas em uma fita dupla face condutora (Cu). As medidas foram realizadas no Grupo de Química de Materiais (GQM) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

## MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para o precursor, MoS<sub>2</sub> comercial, a imagem de MEV foi analisada pelo escaneamento no equipamento da Hitachi TM3000, sem recobrimento metálico. Essa análise foi realizada na Unicentro.

Para analisar a estrutura morfológica do MoO<sub>3</sub> comercial, a imagem de MEV foi obtida usando o microscópio Tescan Vega3 com detector SE e filamento de tungstênio de 20 KV, com recobrimento de ouro. Essa medida foi realizada na Ambiotec da Unicentro.

## ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros no FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro Tensor 27/ PMA 50 da Bruker, no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, em modo transmissão com 64 acumulações por espectro. Os espectros foram obtidos por ATR. As medidas foram realizadas no ICN2.

## ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espectro Raman do MoS<sub>2</sub> foi obtido no equipamento Renishaw Raman Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio ótico, com resolução espacial de 1,0 μm, sendo a fonte de excitação um laser de He-Ne que emite em 514,5 nm, na região de 400 a 1800 cm<sup>-1</sup>. As medidas foram feitas no Departamento de Química da UFPR.

---

O espectro Raman do MoO<sub>3</sub> foi obtido no Microscópio confocal WiTEC, utilizando o laser de 532 nm. Essa medida foi realizada no Laboratório de química supramolecular e nanotecnologia -LQSN da USP-São Paulo USP-São Paulo.

## MICROSCOPIA FORÇA ATÔMICA (AFM)

As imagens AFM foram obtidas utilizando um microscópio PicoSPM I ligado a um controlador Molecular Imaging Picoscan 2100. O material foi disperso em água e depositada sobre mica atômica plana (Ted Pella Inc.). Após a secagem à temperatura ambiente, as imagens topográficas foram adquiridas pela técnica AFM de contato intermitente. As medidas foram feitas no Laboratório de química supramolecular e nanotecnologia -LQSN da USP-São Paulo.

## ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS) E NO ULTRAVIOLETA (UPS)

Os espectros de XPS foram feitos com radiação Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Todos os espectros foram ajustados de acordo com o valor do pico de C 1s em (284.8  $\pm$  0.1 eV). As deconvoluções dos picos foram feitas usando um modelo de Gaussiana no software CasaXPS. A análise de UPS foi realizada usando uma lâmpada de He (HeI 21,2 eV) com resolução experimental de 0,15 eV. As amostras foram polarizadas de 3 a 5 eV. Ambas as análises (XPS/UPS) foram feitas no equipamento da SPECS com um analisador de energia PHOIBOS 150. O material foi analisado na forma de filme como utilizado para fabricação da célula solar, depositado a 1000 rpm por *spin coater* e aquecido a 150°C por 10 min. As medidas foram realizadas no ICN2.

## ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA E REGIÃO PRÓXIMA AO INFRAVERMELHO (UV-VIS-NIR)

Os espectros UV-VIS em modo refletância foram obtidos diretamente nos filmes das amostras, em um equipamento Ocean Optics, USB-2000 para amostras sólidas, com lâmpada de tungstênio, na região de 200 a 1500 nm. As medidas foram realizadas na Unicentro.

---

## APLICAÇÃO EM CÉLULA SOLAR ORGÂNICA (OSC)

### PREPARO DA DISPERSÃO DE MoO<sub>3</sub>\_CZ

Primeiramente foi feita uma dispersão de MoO<sub>3</sub>\_Cz em água destilada (10 mg para 1 mL) e em seguida foi adicionado 1 mL de acetona a essa dispersão para ser usado na célula solar. Essa dispersão foi sonicada por 30 minutos, obtendo-se uma dispersão homogênea. Essa dispersão se mantém estável e homogênea por mais de um mês, sem a necessidade de nova sonicação. A mistura de água e acetona foi feita para garantir que a amostra se depositasse sobre a camada ativa (alta hidrofobicidade) e evitar a sua dissolução.

### CONFECÇÃO DA CÉLULA SOLAR DE CONFIGURAÇÃO INVERTIDA

Uma placa de vidro recoberta com FTO (1 x 2,5 cm) foi previamente limpa com água, sabão e etanol em ultrassom, e descontaminado por um sistema de UV e gás O<sub>2</sub> durante 20 minutos [98]. Sobre o FTO limpo foram depositados uma camada de ZnO sol-gel - sintetizado conforme Andersen e colaboradores [89] - por *spin coater* a 3000 rpm por 40 segundos, e sinterizado a 140 °C durante 30 minutos. Em seguida, foi depositado o material ativo da célula solar, 30 mg/ml de P3HT:PC<sub>60</sub>BM (poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil): [6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster) em clorobenzeno, por *spin coater* a 1000 rpm. A etapa seguinte consistiu da deposição o MoO<sub>3</sub>\_Cz em dispersão, preparada previamente, em diferentes velocidades de deposição e seco por 10 minutos a 120 °C. Finalmente, a última camada depositada foi um filme fino (100 nm) de prata (Ag) metálica, por deposição química de vapor, usando o BOC Edwards auto 306 *thermal evaporator* (10<sup>-7</sup> Pa).

Para comparação, foi confeccionada uma célula similar, seguindo as etapas anteriormente descritas, , porém substituindo a camada transportadora de buraco, MoO<sub>3</sub>\_Cz, por PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilenodioxítiofeno) poliestireno sulfonado) com 0,70 µL de uma mistura de Triton-100X (Surfactante não iônico) e etilenoglicol (1:1).

Todas as velocidades, temperaturas e concentrações usadas para deposição das camadas que compõem as células solares, foram otimizadas em trabalhos prévios do grupo de pesquisa *Nanostructured Materials for Photovoltaic Energy Group* do ICN<sub>2</sub> [97,98,106,146].

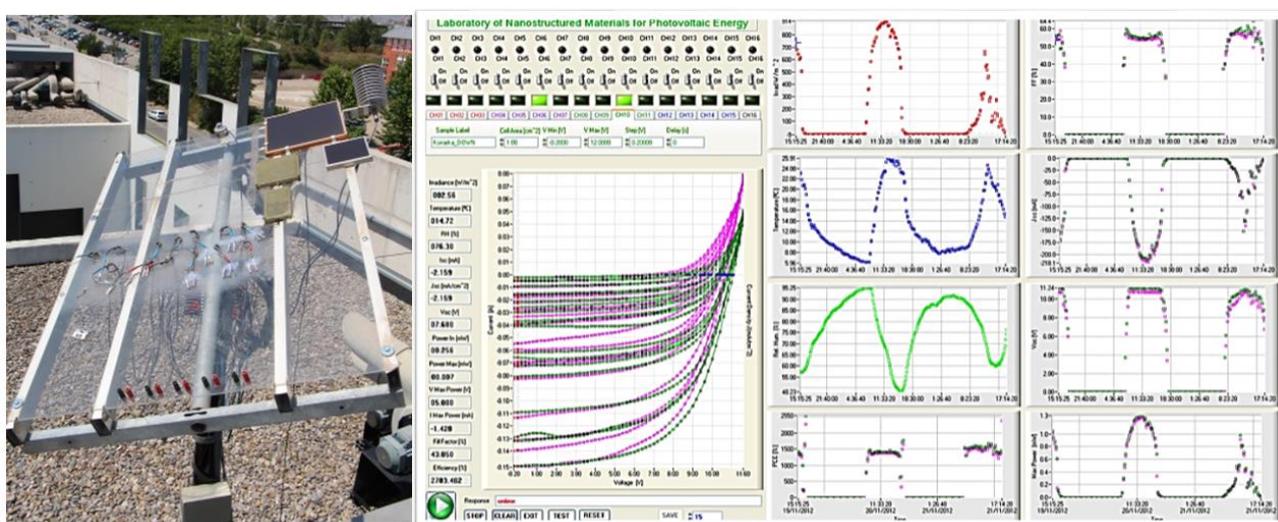
### CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO SOLAR

As células foram caracterizadas em um simulador solar Steuernagel Solarkonstant KHS1200, com intensidade da luz ajustada a 1000 W/m<sup>2</sup> com um bolométrico da Zipp & Konen CM-4 pyranometer. O

espectro de referência AM 1.5G foi feito de acordo com o padrão ASTM G173. As curvas – I vs V foram obtidas usando o multímetro Keithley 2601 conectado a um computador.

## TESTE DE ESTABILIDADE DA CÉLULA SOLAR

O teste de estabilidade *outside* foi realizado seguindo o protocolo ISOS-O-2 [147]. Foi utilizado uma plataforma com seguidor solar (SM44M1V3P) controlado por SAT-CONTROL, com calibração automática via internet da aplicação HELIOS para a trajetória solar, como mostra a Figura 13. Este sistema está localizado no telhado do edifício do Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia – ICN2, no campus da Universidade Autônoma de Barcelona, Barcelona, Espanha; com coordenadas geográficas (latitude 41.30 N, Longitude 2.09 O).



**Figura 13.** Plataforma com seguidor solar, no edifício do ICN2 (Barcelona - Espanha) e imagem da tela da interface do sistema de medidas da plataforma com 16 canais e monitoramento de umidade relativa do ar (%), irradiação ( $W/m^2$ ) e temperatura ( $^{\circ}C$ ).

## APLICAÇÃO EM FOTOCATALISE

### ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA FRENTE AO CORANTE RODAMINA B

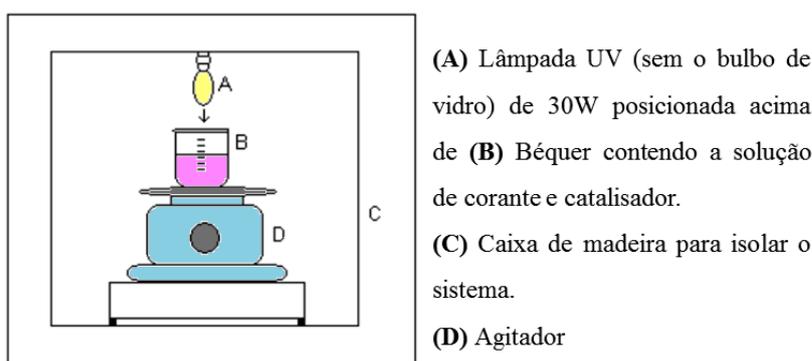
A atividade fotocatalítica do  $MoO_3-Cz$  foi avaliada sob irradiação de 50 mL de uma solução 9,4 mg  $L^{-1}$  de rodamina B (RhB), variando a quantidade em massa de  $MoO_3-Cz$  (10 e 15 mg). O sistema foi mantido sob agitação no escuro por 40 minutos para estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção. Em seguida, a solução foi irradiada com uma lâmpada UV de 30W, situada cerca de 50 cm de distância da solução, conforme ilustra a **Figura 14**. Alíquotas de 3 mL da solução foram coletadas, filtradas (em um filtro de

seringa 0,22 µm de poro da Whatman®, para remover as partículas do catalisador em suspensão) e analisadas cuidadosamente em um intervalo de tempo regular (0, 10, 15, 20, 30 e 40 minutos) após o equilíbrio de adsorção-dessorção ser estabelecido. Para acompanhamento da fotodegradação do corante, a banda de absorção em  $\lambda=554$  nm foi monitorada via espectroscopia UV-Vis (Varian 3000). O sistema foi mantido sob refrigeração para que a temperatura de 25°C fosse constante, sem fazer controle do pH do meio. Uma vez que o comportamento do corante foi avaliado na região do visível, estas medidas foram realizadas utilizando-se cubeta de vidro, com caminho ótico de 1 cm.

A porcentagem (%) de descoloração da RhB foi calculada pela equação abaixo [148]:

$$\% \text{ de descoloração da RhB} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \% \quad \text{Equação 11}$$

sendo  $C_0$  e  $A_0$  a concentração e a absorbância da RhB na solução medida após os 40 minutos de agitação no escuro e  $C_t$  e  $A_t$  concentração e absorbância de RhB na solução depois de um dado tempo de irradiação com luz UV, respectivamente. Os outros métodos como fotólise, adsorção e foto catálise usando  $\text{MoO}_3$  comercial para descolorir a RhB foram analisados para comparação.



**Figura 14.** Esquema ilustrativo do fotorreator utilizado. Adaptado de [118].

## APLICAÇÃO NA GERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO

### MODIFICAÇÃO DO ELETRODO

Inicialmente foi preparada uma dispersão de 10 mg do  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  em 1 mL de isopropanol, em ultrassom com uma frequência de no mínimo de 40 Hz, durante o tempo de 20 minutos. O eletrodo de carbono vítreo ( $0,07 \text{ cm}^2$ ) foi modificado por *drop casting* seguindo duas adições sucessivas da dispersão previamente preparada. Primeiramente foi adicionado uma alíquota de 5 µL da dispersão e após secagem completa a temperatura ambiente, foi adicionado uma nova alíquota de 5 µL da dispersão. A dispersão deve ser usada no mesmo dia em que foi feita.

---

## CONDIÇÕES PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Foi utilizado o potenciostato/galvanostato Ecochimie Autolab PGSTAT30 com o software NOVA (versão 1.8), em um sistema convencional de três eletrodos, constituída por eletrodo de referência Ag/AgCl ( $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , KCl,  $25^\circ\text{C}$ ,  $E = +0,207 \text{ V}$ ), um eletrodo auxiliar (fio de platina) e um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado ( $A = 0,07 \text{ cm}^2$ ). A janela de potencial utilizada foi de  $0,4 \text{ V}$  a  $-0,7 \text{ V}$  para as medidas de voltametria cíclica e voltametria linear. As soluções eletrolíticas utilizadas foram  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1$ ;  $0,5$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{NaClO}_4$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{LiClO}_4$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).

---

**CAPITULO 3**  
*Síntese e caracterização do MoO<sub>3</sub>:  
Resultados e Discussão*

---

## **Apresentação**

Nesse Capítulo serão apresentadas as condições de síntese e caracterização do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. As técnicas de caracterização foram usadas para obter informações estruturais, térmicas, morfológicas e óticas.

As condições de síntese e caracterização foram publicadas/depositadas como patente de inovação sob o título de “*PROCESSO SIMPLIFICADO DE GERAÇÃO DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO NA FORMA DE PÓ*” sob o registro BR 10 2016 016439 7.

Alguns resultados desse capítulo foram publicados no Journal of Solid State Chemistry sob o título de “*Facile and Low Cost Oxidative Conversion of MoS<sub>2</sub> in  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>: Synthesis, Characterization and Application*”. Para reprodução desses resultados a editora Elsevier concedeu o direito de reprodução total do artigo na licença de nº 501314069.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### SÍNTESE

O refluxo do  $\text{MoS}_2$  foi proposto com o intuito de diminuir o tamanho das partículas de  $\text{MoS}_2$  para melhorar suas propriedades óticas e eletroquímicas. Após a primeira tentativa utilizando uma solução de ácido nítrico verificou-se que o processo ocasionava uma alteração significativa das características do material, que passou a apresentar coloração cinza clara. Após as caracterizações iniciais dessa amostra, ficou confirmado que o tratamento promoveu a oxidação do dissulfeto, levando à formação do  $\text{MoO}_3$ . Dessa maneira, a calcinação do  $\text{MoS}_2$  em atmosfera de oxigênio foi proposta de modo a formar o trióxido de molibdênio. Essa etapa teve o intuito de estudar qual seria a diferença da utilização de um método físico e um químico para obtenção do óxido, tendo o dissulfeto como precursor. Observou-se que os dois métodos levaram à formação de  $\text{MoO}_3$  com aspectos diferentes do  $\text{MoO}_3$  comercial, que é obtido por um processo que demanda de várias etapas de beneficiamento da molibdenita. O  $\text{MoO}_3$  calcinado foi denominado de  $\text{MoO}_3$ \_Am, por apresentar coloração amarela, com partículas apresentando formato “agulhas” e aspecto brilhantes, enquanto o óxido obtido por refluxo por 150 minutos foi denominado posteriormente de  $\text{MoO}_3$ \_Cz, devido à sua coloração cinza azulada. A **Figura 15** mostra a fotografia do precursor  $\text{MoS}_2$ , do  $\text{MoO}_3$  comercial, do  $\text{MoO}_3$  obtido por calcinação e do  $\text{MoO}_3$  obtido por refluxo no tempo de 90, 150 e 300 minutos. Isto mostra que a coloração do óxido obtido por refluxo é distinta da comercial e da obtida por calcinação. E por isso foi investigado suas propriedades.

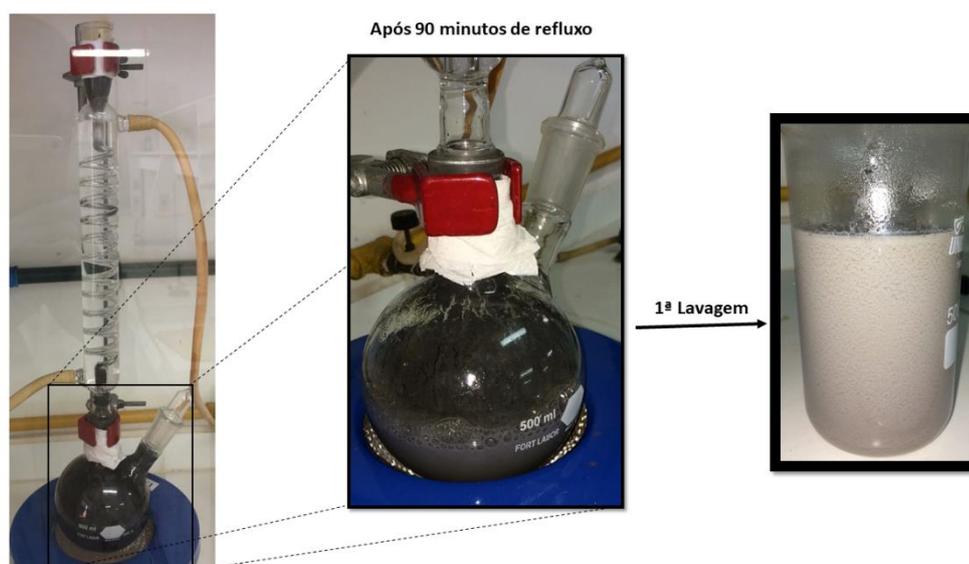


**Figura 15.** Fotografia do precursor  $\text{MoS}_2$ , do  $\text{MoO}_3$  comercial e dos óxidos obtidos pela calcinação e por refluxo nos seus respectivos tempos de síntese.

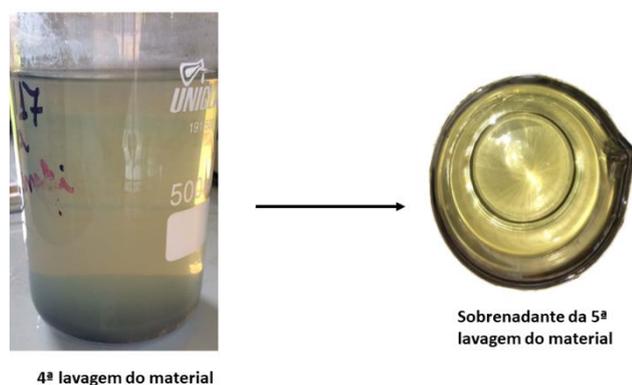
Foi constatado que no tempo de refluxo de 90 minutos o material obtido, tinha aspecto “úmido e aglutinado”, de alta higroscopicidade e sua coloração se assemelhava muito a do  $\text{MoS}_2$ , acredita-se que esse tempo de refluxo apenas tenha ocasionado a conversão da fase 2H- $\text{MoS}_2$  para o polítipo 1T- $\text{MoS}_2$ , que possui estrutura distorcida [69]. Entretanto não foi possível realizar a difração de raios X (devido à alta higroscopicidade e dificuldade de se obter o material para análise, que encrustou no balão) para confirmar essa hipótese. Já os materiais obtidos por refluxo no tempo de 150 minutos e de 300 minutos, tiveram a

coloração muito parecida e foram analisados por difração de raios X. De acordo com a literatura [47], defeitos oriundos da variação de concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura do  $\text{MoO}_3$ , pode afetar as propriedades crômicas do material. Assim a relação estequiométrica  $\text{Mo}:\text{O}$  é responsável pela variação de coloração obtida e apresentada pelos materiais estudados nesse trabalho [149]. Várias técnicas de caracterização foram usadas para entender esse comportamento e serão discutidas nas próximas sessões.

Durante o refluxo do  $\text{MoS}_2$ , foi possível observar a mudança de coloração da solução de cinza escuro (como o grafite em pó) para preto e depois para coloração de cinza esbranquiçada, que ficou mais evidente após a lavagem, como mostra a **Figura 16**. Também foi observado que nos 30 primeiros minutos de refluxo, há a formação do  $\text{NO}_2$ , que sai na forma de um gás de coloração marrom castanho. Após o refluxo, o material foi centrifugado e lavado diversas vezes para neutralizar o pH da solução sobrenadante. Observamos que ao passo que o pH aumentava, tornava mais difícil a decantação do material e por isso, após a 3ª lavagem, foi preciso esperar 1 semana para que o material decantasse, assim a retirada do sobrenadante foi realizada manualmente com o auxílio de uma pipeta. Esse procedimento garantiu que o rendimento fosse de cerca de 50 %. O pH final da lavagem do material foi de 4, após 5 lavagens. Isso se deve ao fato do  $\text{MoO}_3$  ser um óxido ácido e provavelmente devido ao seu sobrenadante conter nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  de coloração amarela, como pode ser visto na **Figura 17**, essa coloração do sobrenadante é típica de  $\text{MoO}_3$  obtido pelo método de solução processada (sol-gel) [108]. Além disso, pode haver resquícios de íons  $\text{H}^+$ , uma vez que com o passar dos dias, o sobrenadante ao evaporar o meio aquoso, passou da coloração amarela para a coloração azulada, característica da forma  $\text{H}_x\text{MoO}_{3-x}$  [47]. Esse sobrenadante proveniente da 5ª lavagem foi submetido a um laser monocromático de coloração vermelha (Efeito Tyndall) para verificar a presença de nanopartículas, o qual se mostrou positivo, já que foi possível verificar o feixe de luz dentro da solução. Devido a essas características, esse sobrenadante foi armazenado e se mantém estável mesmo após 5 anos, o que possibilita uma etapa futura para o trabalho.



**Figura 16.** Alteração da coloração do  $\text{MoS}_2$  durante o refluxo e a coloração após a adição de água destilada para 1ª lavagem.



**Figura 17.** Diferença da coloração do sobrenadante após a 4ª e 5ª lavagens com água destilada do  $\text{MoO}_3$  obtido por refluxo de 300 minutos.

É importante mencionar que as condições de refluxo foram otimizadas através de diversos testes que não foram descritos na parte experimental, pois ao final do processo sempre levavam a um material semelhante ao obtido por refluxo de 90 minutos, esses testes foram feitos usando apenas ácido sulfúrico, somente ácido nítrico, a mistura dos dois no início do refluxo.

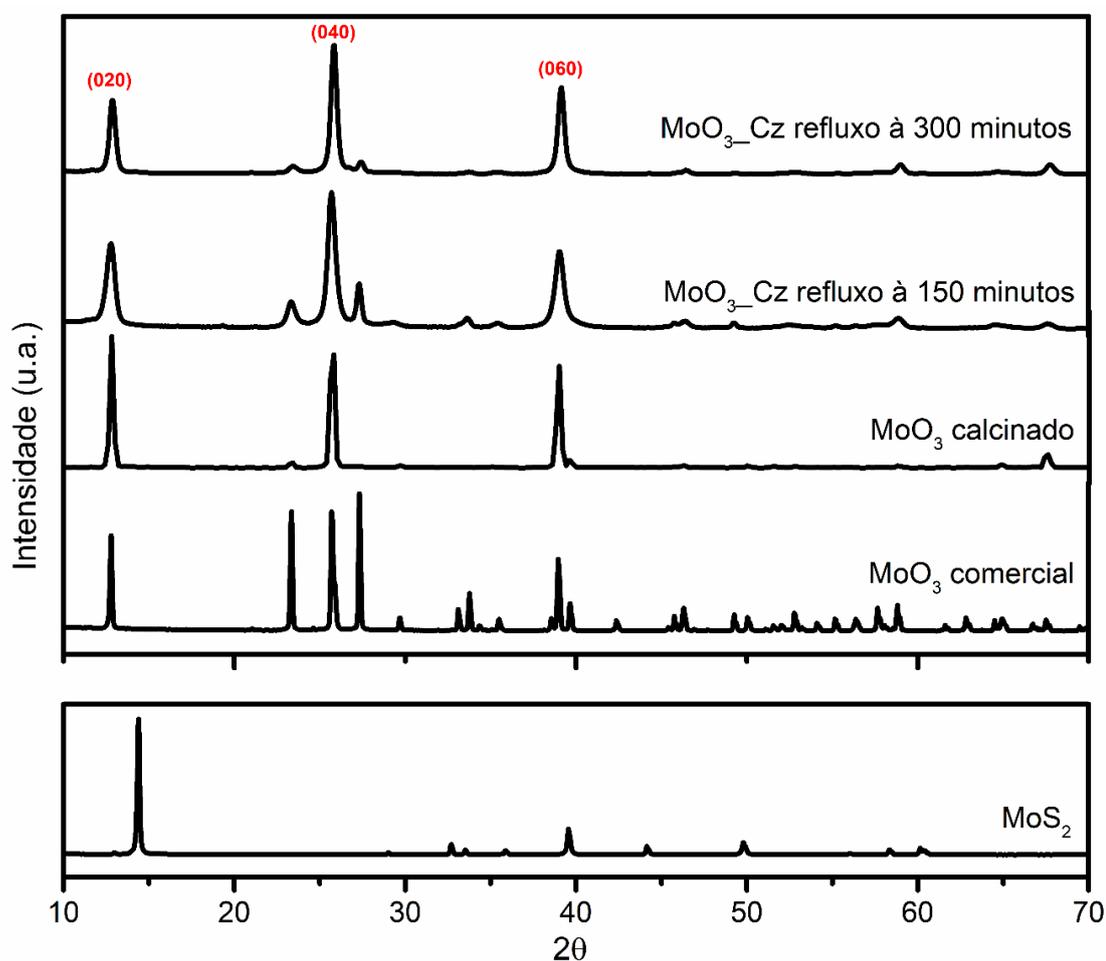
Como já mencionado anteriormente, o dissulfeto de molibdênio foi levado a calcinação a  $830^\circ\text{C}$  por uma hora em atmosfera de oxigênio, para que fosse convertido em óxido. A temperatura foi escolhida, após ser analisado as curvas TG-DTA-DTG do  $\text{MoS}_2$ , como será apresentado na seção de caracterização. Esse método promoveu a oxidação do dissulfeto ao óxido com rendimento de aproximadamente 40 %.

## CARACTERIZAÇÃO DO $\text{MoO}_3$

### DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difratometria de raios X foi utilizada para verificar a estrutura cristalina dos materiais, como mostra a **Figura 18**, em que é possível observar o difratograma do precursor,  $\text{MoS}_2$ , do  $\text{MoO}_3$  comercial, do óxido obtido por calcinação e dos obtidos por refluxo nos tempos de 150 e 300 minutos. Todos os materiais apresentaram alta cristalinidade. A **Tabela 3** mostra os picos presentes nos difratogramas, o plano basal referente a cada pico e sua indexação. O difratogramas do  $\text{MoS}_2$  mostra os picos de difração característicos do polimorfo 2H. O pico de maior intensidade (002) é observado em  $2\theta = 14,40$ , com distância interlamelar igual a  $6,15 \text{ \AA}$  [69]. Para as amostras do trióxido de molibdênio analisadas, as estruturas cristalográficas identificadas são do polimorfo do tipo  $\alpha\text{-MoO}_3$  [59], indexadas de acordo com a carta cristalográfica *PDF n° 00-0 05-0508*, com grupo espacial *Pbnm* e com parâmetros de cela de  $a = 13,86 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,70 \text{ \AA}$  e  $c = 3,96 \text{ \AA}$  [150].

No difratograma do  $\text{MoO}_3$  comercial é possível verificar que o pico de maior intensidade corresponde a reflexão no plano (021). Para os materiais sintetizados, verifica-se que esse plano diminui de intensidade significativamente e que no  $\text{MoO}_3$  calcinado desaparece. Observamos que os óxidos sintetizados por refluxo e o por calcinação, mostram as intensidades dos planos da família (0k0) com  $k = 2, 4$  e  $6$  maiores do que o padrão ( $\text{MoO}_3$  comercial), revelando uma estrutura altamente anisotrópica do óxido nessas amostras [45], o que sugere uma orientação preferencial na direção [001] [24]. Esse crescimento ocorreu durante o processo de conversão do cristal. Considerando que o  $\text{MoO}_3$  é uma estrutura ortorrômbica, composta de octaedros  $\text{MoO}_6$  altamente distorcidos que são interligados com as arestas na direção [001] e interligados com os cantos da direção [100], tem-se uma estrutura planar chamada de camada dupla. Uma dessas camadas duplas é ligada por forças de Van der Waals [151]. Assim, devido ao lento crescimento do cristal e pelas forças intermoleculares que atuam na direção vertical serem fracas, os planos de retículo expandem na direção horizontal e crescem em uma direção preferencial [152].



**Figura 18.** Difratograma de raios X do  $\alpha\text{-MoO}_3$  obtidos por método solvotérmico, calcinação, comercial e o precursor  $\text{MoS}_2$ .

É possível observar ainda que o  $\text{MoO}_3$  obtido por refluxo durante 150 minutos apresenta picos alargados com relação aos outros materiais, indicando a presença de partículas que podem apresentar tamanho menor.

Além disso, pode ser verificado que o MoS<sub>2</sub> foi completamente convertido em óxido pelos dois métodos propostos (sínteses por refluxo e calcinação), sem vestígios de estruturas cristalinas secundárias.

De acordo com a lei de Bragg foi possível calcular o espaçamento basal dos materiais, conforme mostra a **Tabela 3**, observa-se que o pico (200) presente no material obtido por refluxo a 150 minutos desaparece após os 300 minutos de refluxo. Já no material calcinado, vários picos de difração não são observados. Uma explicação para esse fato pode ser devido a presença de defeitos estruturais gerados durante o crescimento do cristal, a diferença de tamanho de partículas e de quantidades estequiométricas de molibdênio e oxigênio [17].

Como os dois materiais obtidos por refluxo apresentaram difratogramas muito parecidos, as demais caracterizações foram realizadas somente para o material obtido a 150 minutos de refluxo.

**Tabela 3.** Distâncias do plano basal (d) e reflexões correspondentes nos índices 2θ e (hkl) para as amostras.

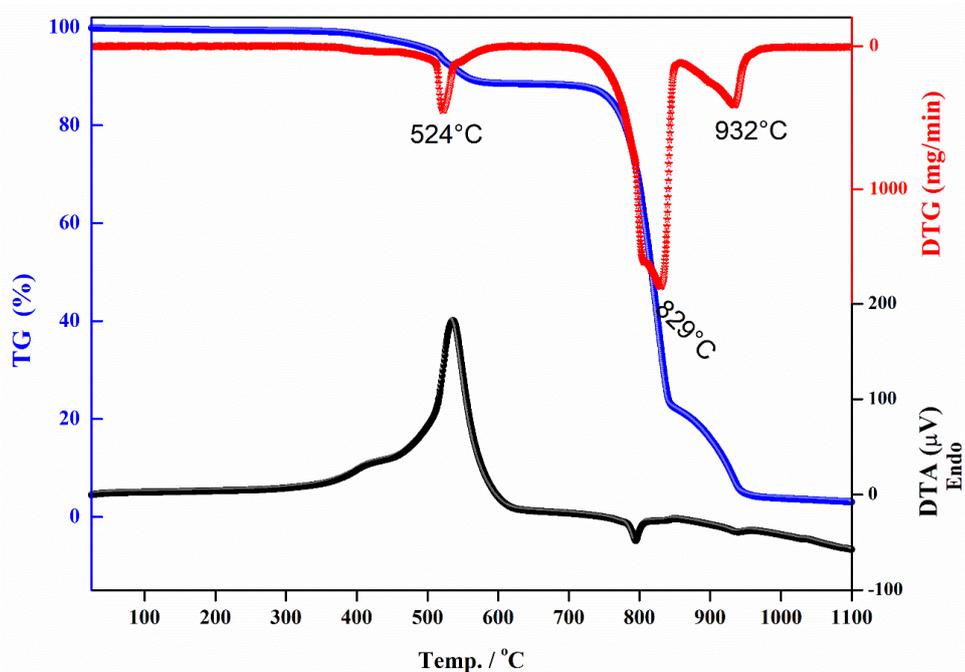
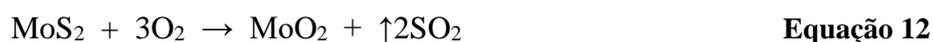
MoS <sub>2</sub>			MoO <sub>3</sub> comercial			MoO <sub>3</sub> Calcinado			MoO <sub>3</sub> ref_150 min			MoO <sub>3</sub> ref_300 min		
2θ	d (Å)	(hkl)	2θ	d (Å)	(hkl)	2θ	d (Å)	(hkl)	2θ	d (Å)	(hkl)	2θ	d (Å)	(hkl)
14,40	6,15	(200)	12,77	6,92	(020)	12,76	6,93	(020)	12,78	6,92	(020)	12,88	6,87	(020)
29,11	3,08	(004)	23,26	4,25	(110)	23,50	3,78	(110)	23,36	3,81	(110)	23,36	3,81	(110)
32,77	2,75	(100)	25,66	3,47	(040)	25,96	3,42	(040)	25,77	3,45	(040)	25,77	3,47	(040)
33,6	2,66	(101)	27,27	3,28	(021)				27,20	3,28	(021)	27,44	3,25	(021)
35,91	2,5	(102)	29,56	3,02	(130)	29,62	3,01	(130)	29,30	1,47	(130)	29,30	3,04	(130)
39,53	2,28	(103)	33,18	2,70	(101)									
44,18	2,05	(006)	33,73	2,66	(110)				33,59	2,66	(110)	33,72	2,66	(110)
49,79	1,83	(105)	35,6	2,52	(014)				35,48	2,53	(014)	35,36	2,54	(014)
56,07	1,64	(106)	39,03	2,31	(060)	39,05	2,31	(060)	39,11	2,31	(060)	39,11	2,31	(060)
58,46	1,58	(110)	39,66	2,27	(150)	39,55	2,28	(150)						
60,21	1,54	(112)	45,75	1,98	(200)				45,74	1,98	(200)			
62,67	1,48	(107)	46,3	1,96	(061)	46,21	1,96	(061)	46,4	1,96	(061)	46,40	1,95	(061)
			49,23	1,85	(002)	50,00	1,82	(002)	49,16	1,85	(002)	49,33	1,85	(002)
			52,81	1,73	(211)	52,78	1,73	(211)	52,58	1,74	(211)	52,89	1,73	(211)
			55,16	1,66	(112)				55,20	1,66	(112)	55,39	1,66	(112)
			56,33	1,63	(042)				56,42	1,63	(042)	56,47	1,63	(042)
			57,62	1,60	(171)				57,64	1,60	(171)	57,72	1,60	(171)
			58,8	1,57	(081)	58,85	1,57	(081)	58,86	1,57	(081)	58,99	1,57	(081)
			64,47	1,44	(062)	64,79	1,44	(062)	64,48	1,44	(062)	64,70	1,44	(062)
			64,96	1,43	(152)									
			67,49	1,38	(0100)	67,52	1,39	(0100)	67,56	1,38	(0100)	67,73	1,38	(0100)
			69,45	1,35	(202)									

\*MoO<sub>3</sub> ref\_150 min e MoO<sub>3</sub> ref\_300 min se referem a síntese por refluxo de 150 minutos e 300 minutos, respectivamente.

## ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA SIMULTANEA (TG-DTG-DTA)

A técnica de TG-DTG-DTA foi utilizada primeiramente para investigar o comportamento térmico do MoS<sub>2</sub> e para verificar a temperatura de conversão a MoO<sub>3</sub>. Essa análise também foi utilizada para comparar o comportamento térmico do trióxido de molibdênio obtido por calcinação e obtido por refluxo a 150 minutos.

A **Figura 19** mostra as curvas TG-DTG-DTA do MoS<sub>2</sub>, que apresenta três processos de perda de massa. Estes ocorrem em 524 °C (11,4 %), um processo exotérmico que corresponde à saída de SO<sub>2</sub> (**Equação 14**), como pode ser observado na curva DTA, uma vez que ocorre a quebra da molécula de MoS<sub>2</sub>. Em 829 °C (66,9 %) é referente a formação do óxido de molibdênio, característico de um processo endotérmico. E o terceiro evento em 932 °C (19,5 %) que corresponde a formação de molibdênio metálico (**Equação 15**), de acordo com a literatura [30]. A proposta de degradação do MoS<sub>2</sub> segue as etapas propostas por Lee e col. [153] e correspondem proporcionalmente com as massas das moléculas perdidas em cada etapa. Dessa forma, ao calcinar o MoS<sub>2</sub> na temperatura de 830°C, pode-se obter a conversão em óxido de molibdênio, como mostra as equações a seguir:

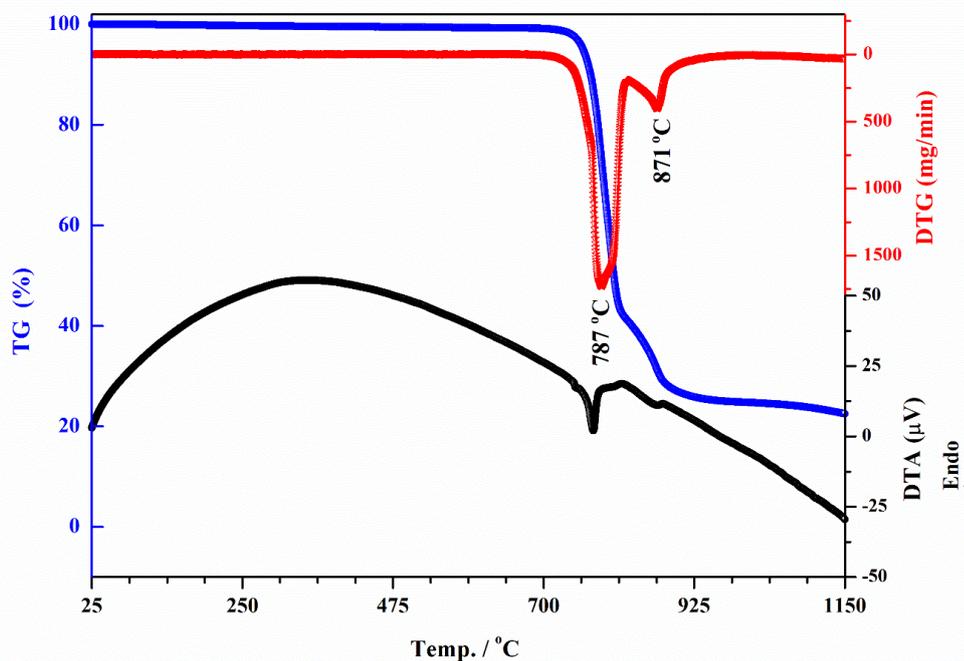


**Figura 19.** Curva TG-DTG-DTA do MoS<sub>2</sub>. Massa de 6,612 mg.

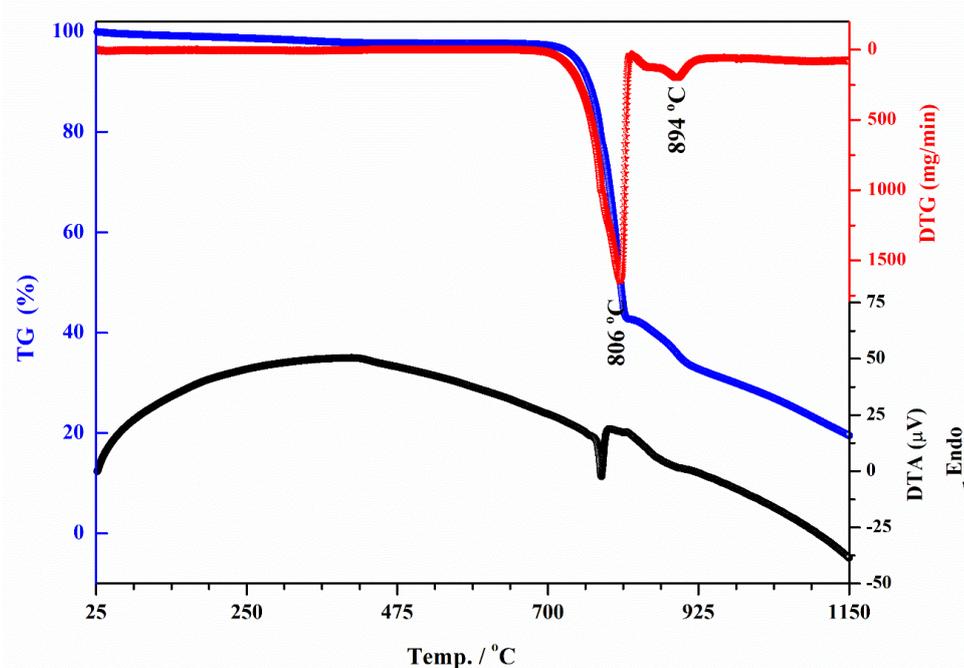
É possível observar na **Figura 20** a curva TG-DTG-DTA do MoO<sub>3</sub> obtido por calcinação do MoS<sub>2</sub> a temperatura de 830° C por uma hora e na **Figura 21** a curva termogravimétrica do MoO<sub>3</sub> obtido por refluxo do MoS<sub>2</sub> em meio ácido por 150 minutos. Para essas amostras, observou-se uma pequena perda de massa que ocorre em temperaturas de até 250 °C, que se deve a água adsorvida e representa cerca de 3 % de perda de massa. Em temperaturas mais elevadas, são verificados dois picos de redução do Mo<sup>+6</sup> para Mo<sup>+4</sup> e depois Mo<sup>0</sup>, com máximos em 787 e 871 °C para o MoO<sub>3</sub>\_Am e 806 e 894 °C para o MoO<sub>3</sub>\_Cz, essa variação de cerca de 25 °C pode estar relacionada com a diferença de tamanho de partículas dos materiais. Esses picos correspondem a processos endotérmicos como mostra a curva DTA, o qual ocorre de acordo com as seguintes reações simplificadas:



O primeiro estágio (**Equação 17**) inicia-se em 787 °C com a redução parcial do MoO<sub>3</sub> formando óxido de molibdênio Mo<sup>+4</sup> (MoO<sub>2</sub>). A redução do MoO<sub>2</sub> inicia-se a 990 °C formando molibdênio metálico (Mo<sup>0</sup>), **Equação 18**, que foi identificada pela coloração cinza metálica como resíduo no cadinho, que representa cerca de 16% de massa restante. Segundo a literatura, acima de 780 °C pode ocorrer a fusão e sublimação do MoO<sub>3</sub> [59].



**Figura 20.** Curva TG-DTG-DTA do MoO<sub>3</sub> obtido por calcinação do MoS<sub>2</sub>, denominado de MoO<sub>3</sub>\_Am. Massa de 9,072 mg.

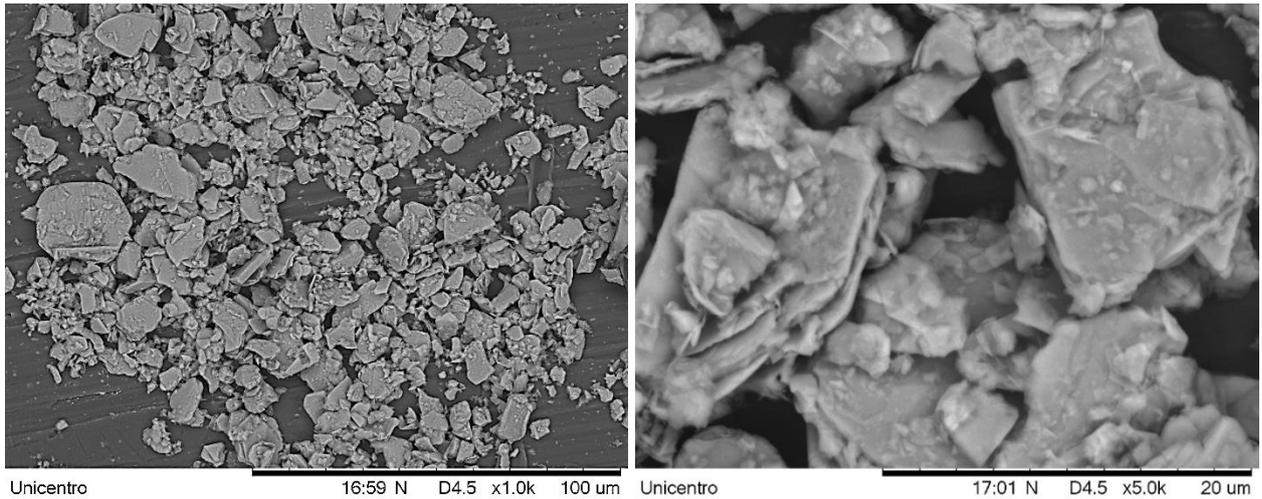


**Figura 21.** Curva TG-DTG-DTA do MoO<sub>3</sub> obtido por refluxo de 150 minutos, denominado de MoO<sub>3</sub>\_Cz. Massa de 9,249 mg.

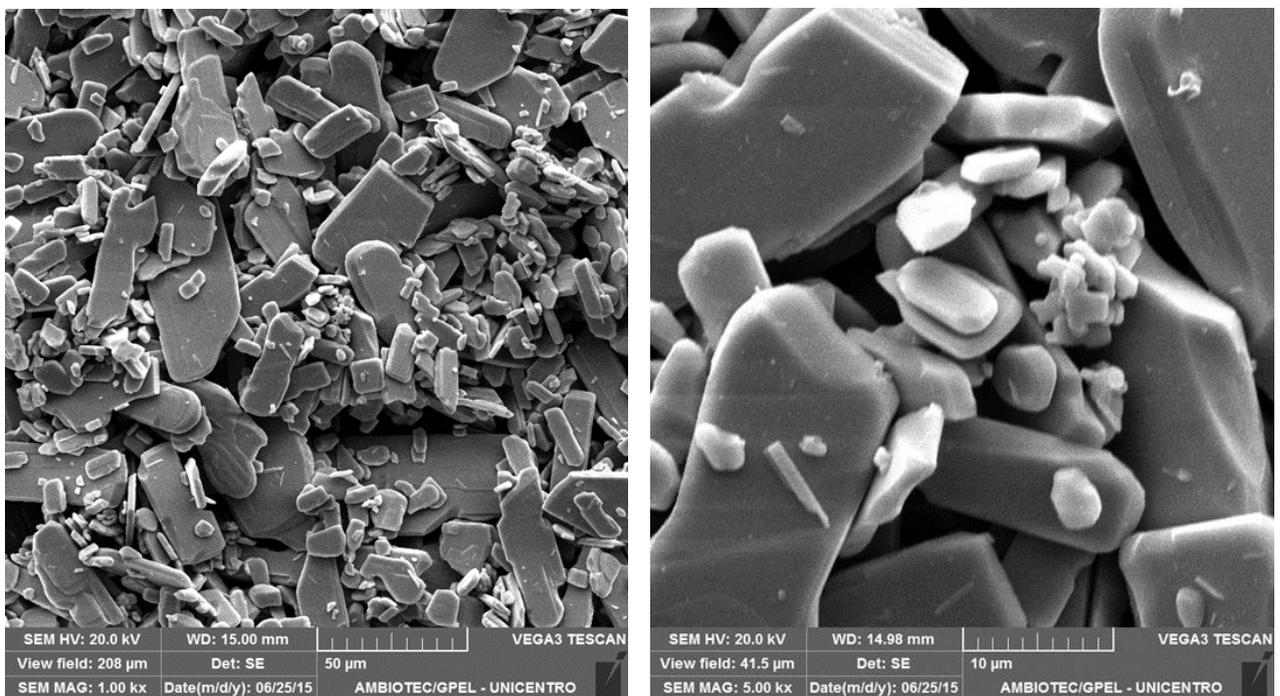
#### IMAGENS DE MEV, HRSEM e HRTEM

As amostras estudadas neste trabalho foram caracterizadas quanto a sua morfologia e tamanhos de partículas, e para tal estudo foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica. O MoS<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub> comercial por apresentarem tamanho de partículas maiores foram caracterizados por MEV convencional. As técnicas de microscopia eletrônica de alta resolução foram usadas para investigar a morfologia e tamanho de partícula do MoO<sub>3</sub> obtido por calcinação e por refluxo a 150 minutos. As imagens obtidas e apresentadas não estão na mesma magnificação devido à grande diferença no tamanho das partículas apresentada pelas amostras, o material obtido por refluxo possui tamanho muito pequeno de partículas ao passo que no material calcinado as partículas apresentaram-se com maior tamanho de partícula. Em função dessas características específicas de cada amostra, para estudar os diferentes tamanhos de partículas, foi utilizado o mesmo equipamento e mesmo procedimento de preparo de amostra, porem as imagens foram obtidas em ampliação diferente.

Na **Figura 22** é possível observar a morfologia do precursor MoS<sub>2</sub>. Nota-se que a estrutura é irregular com partículas de tamanho não uniforme. Algumas partículas apresentam morfologia similar a placas, o que está evidenciado nestas imagens. O MoO<sub>3</sub> comercial apresenta morfologia semelhante, como pode ser visto na **Figura 23**, com partículas na forma de placas irregulares, com tamanhos variados.



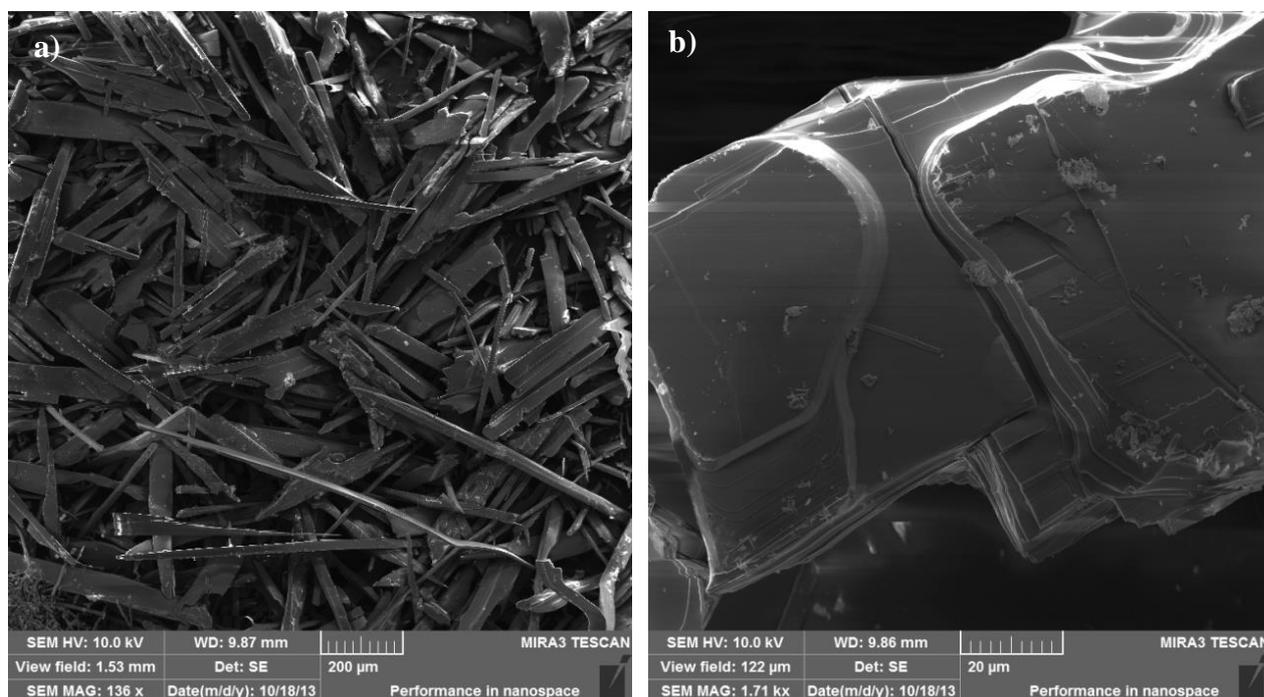
**Figura 22.** MEV do MoS<sub>2</sub> precursor com ampliação de 1000 x e de 5000 x.



**Figura 23.** MEV do MoO<sub>3</sub> comercial com recobrimento de ouro, (a) com ampliação de 1000x e (b) 5000x.

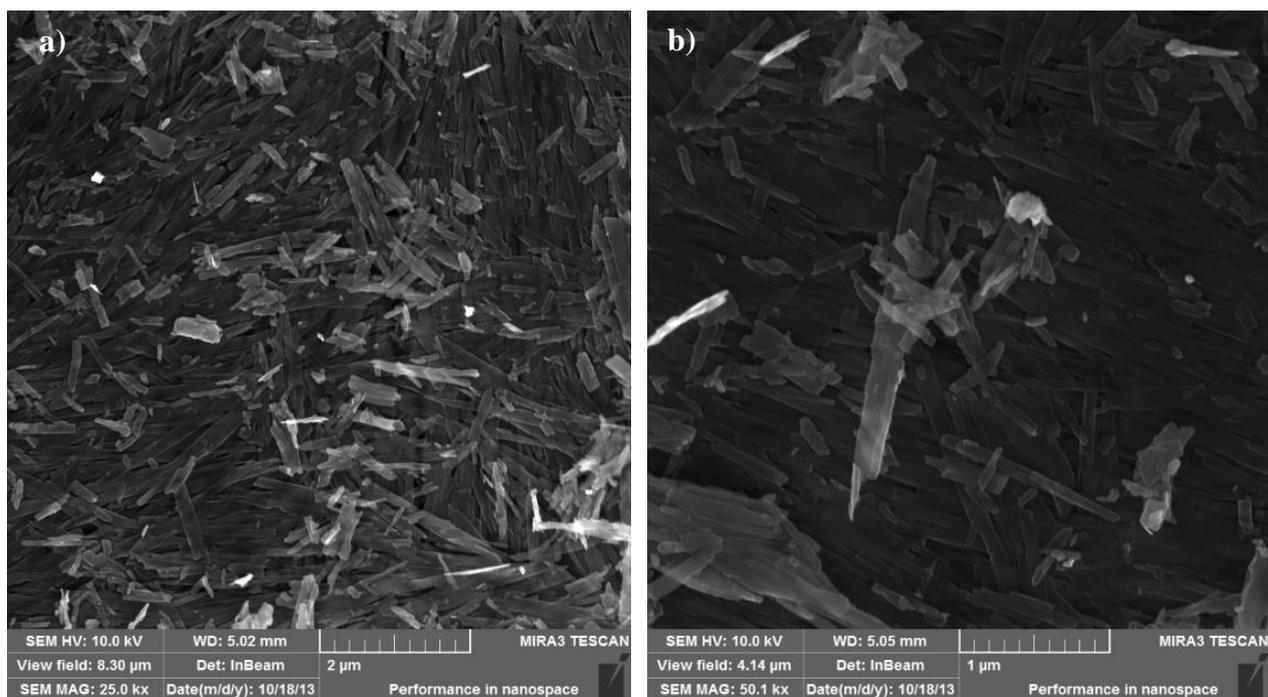
As imagens de HRSEM (**Figura 24** e **Figura 25**) confirmam os dados obtidos por difratometria de raios X e previamente discutidos. Apesar das imagens não estarem na mesma magnitude, é possível observar nitidamente a diferença de tamanho das partículas. A morfologia de ambos os materiais é do tipo fita ou cinta, comprovando o crescimento preferencial evidenciado pelo pico de difração (040) [42,48]. Nas imagens da **Figura 24** pode-se observar que o material obtido por calcinação apresenta tamanho na ordem de milímetros. Isso pode ser observado também a olho nu como mostra a fotografia apresentada na **Figura 15** em que é possível observar que as partículas apresentavam-se na forma de “agulhas brilhantes”. Na **Figura**

24 b é possível observar que o material está organizado segundo camadas, o que é esperado para materiais lamelares, como é o caso do  $\text{MoO}_3$ .

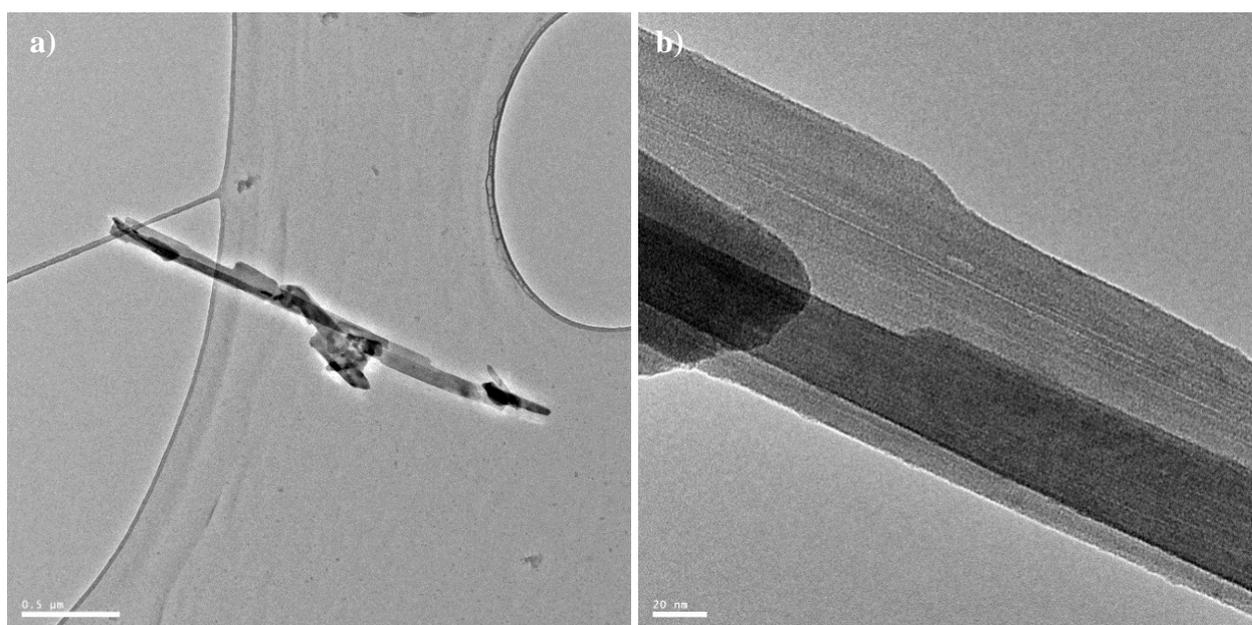


**Figura 24.** HRSEM dos  $\text{MoO}_3$  obtidos a partir da calcinação com ampliação de (a) 136x e (b) 1710x.

A **Figura 25** mostra as imagens de HRSEM do  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  em duas ampliações diferentes, onde é possível observar o tamanho reduzido de partículas. Na **Figura 26**, pela imagem apresentada, é possível observar que o tamanho das partículas está na ordem de 2  $\mu\text{m}$  de comprimento e largura menor que 200 nm do  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ , comprovando o crescimento preferencial pelo plano (040) previamente identificado por DRX [42,48]. A espessura das fitas apresenta-se provavelmente em nanoescala, no entanto, as técnicas de microscopia mostradas nessa seção não permitiram determinar precisamente esta espessura.



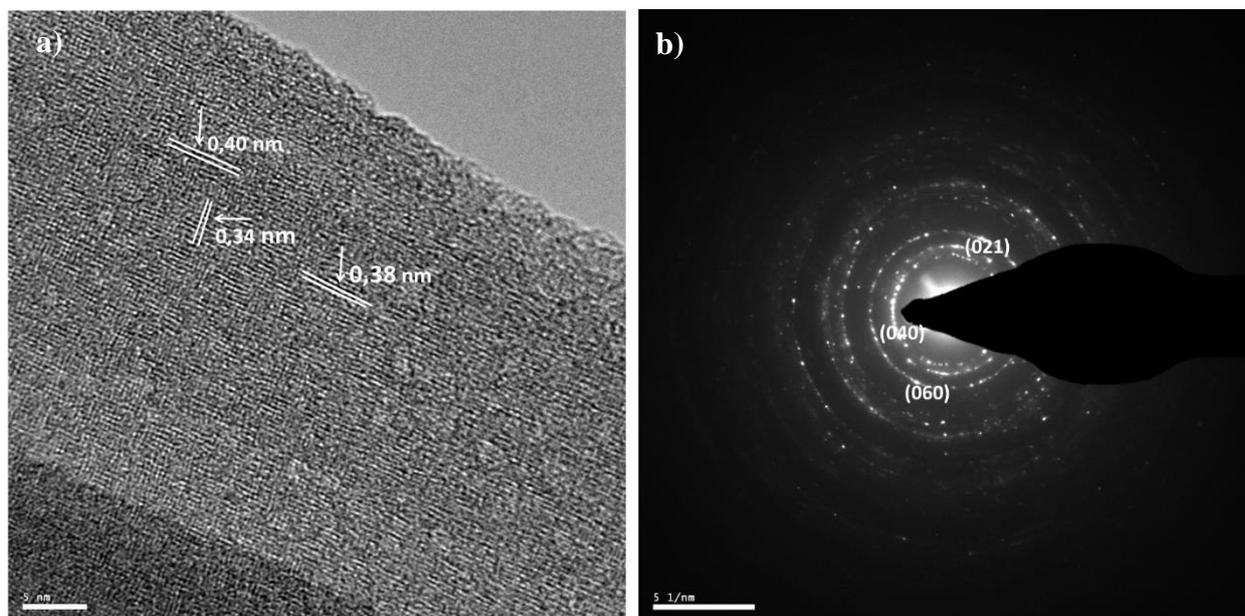
**Figura 25.** HRSEM do  $\text{MoO}_3$  sintetizado: o  $\text{MoO}_3$ \_Cz com ampliação de (a) 25000x e (b) 50000x.



**Figura 26.** Imagens HRTEM do  $\text{MoO}_3$ \_Cz, (a) na escala de 0,5  $\mu\text{m}$  e (b) de 20 nm.

Nas imagens de HRTEM, **Figura 27a**, também foi possível identificar as franjas do retículo cristalino com espaçamento de 0,34 nm e 0,38 nm que correspondem a distância interplanar dos planos (040) e (110) do  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , respectivamente. Essas imagens também evidenciaram os defeitos estruturais, que são mais nítidos no sentido do plano (110), em que algumas regiões apresentam espaçamento com tamanhos diferentes do padrão (por exemplo 0,40 nm). A difração de elétrons (**Figura 27b**) revela a natureza policristalina apontada pelos aros de difração e pontos definidos [151]. As atribuições dos aros de difração estão de acordo

com a carta cristalográfica *PDF 00-005-0508*, estes também evidenciam a presença de defeitos estruturais na superfície do material, apontados pela difração em vários sentidos [2,151].



**Figura 27.** a) Imagens HRTEM na escala de 5 nm e b) difração de elétrons do  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  na escala de 5 1/nm [114] (permissão de reprodução concedida).

Diferentes métodos utilizados para sintetizar  $\text{MoO}_3$  com morfologia de fitas são descritos por outros autores, utilizando ácido como meio oxidante, como mostra a **Tabela 4**. É possível observar que o presente trabalho é vantajoso em comparação às outras rotas sintéticas, devido à simplicidade, uma vez que não usa autoclave, tempo de síntese reduzido e por produzir partículas menores do que as encontradas nos trabalhos reportados na literatura. Diante do exposto, escolhemos para concluir e realizar as outras caracterizações e aplicações apenas o material  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ .

**Tabela 4.** Comparação das sínteses em meio ácido de  $\alpha\text{-MoO}_3$  com morfologia de fitas.

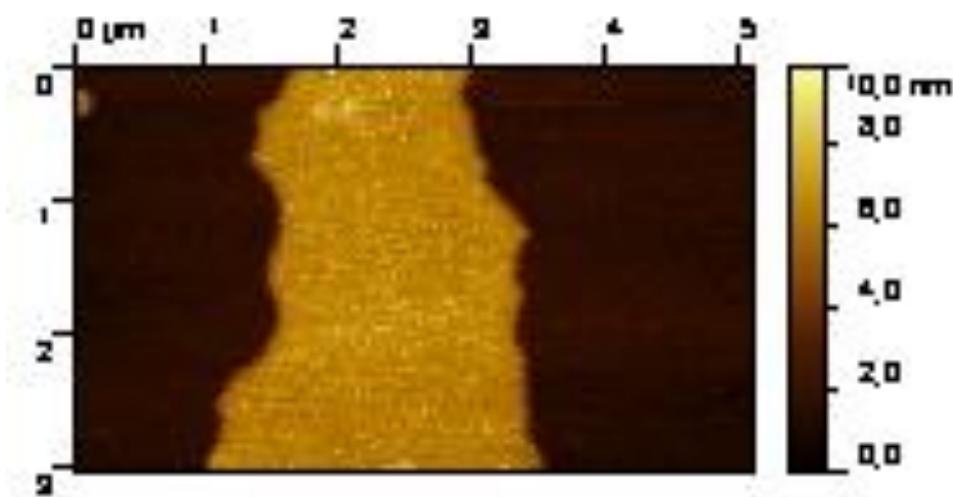
Fonte de Mo	Reagentes	Temperatura (°C)	Tempo	Requer	Comprimento (μm)	Largura (μm)	Ref
Acetilacetona molibdenil	$\text{HNO}_3$	200	20h	Autoclave	200	40	[48]
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{HCl}$	140	24h	Autoclave	8	0.5	[154]
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{HBF}_4$	180	24h	Autoclave	3,00	0.3	[155]
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	$\text{HNO}_3$	180	20h	Autoclave	>10	<0.2	[45]
<b><math>\text{MoS}_2</math></b>	<b><math>\text{HNO}_3</math></b>	<b>85</b>	<b>3h</b>	<b>Sistema de refluxo</b>	<b>2</b>	<b>&gt;0.2</b>	<b>Esse trabalho</b>

---

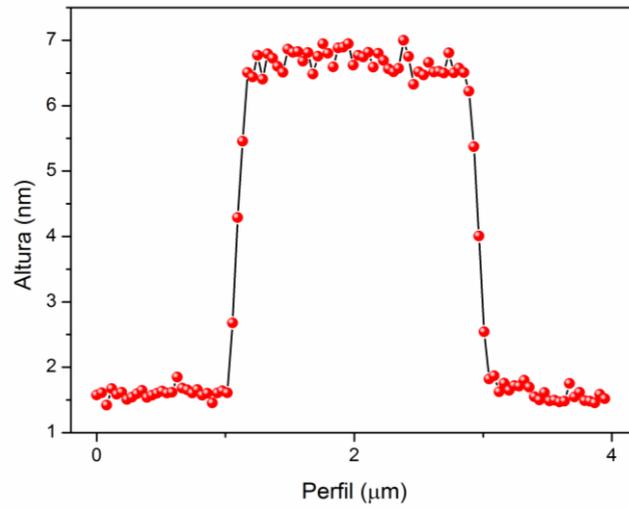
## MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Esta técnica foi utilizada com o intuito de observar características topográficas de superfície da amostra, como rugosidade, tamanho de grão, espessura e características tridimensional das nanopartículas. Como pode ser visto na **Figura 28**, que mostra a superfície topográfica de uma fita do MoO<sub>3</sub>\_Cz, nota-se que há pequenas regiões com coloração mais clara que pode ser relacionada aos defeitos estruturais já observados por HRTEM. Essa imagem forneceu um perfil de altura/espessura do material, **Figura 29**, que apresentou 5 nm. Com base nesses dados, foi possível determinar uma distribuição estatística da altura de uma fita do MoO<sub>3</sub>\_Cz, conforme mostra a **Figura 30**. Nota-se que essa distribuição é uniforme e se mantém por toda a largura da fita, no valor de 5 nm, como já mostrado na **Figura 29**. Assim, pode-se afirmar que temos um material com duas dimensões na escala nanométrica, que apresenta como vantagem possuir a alta área superficial, o que pode levar à uma melhora nas suas propriedades catalíticas por exemplo.

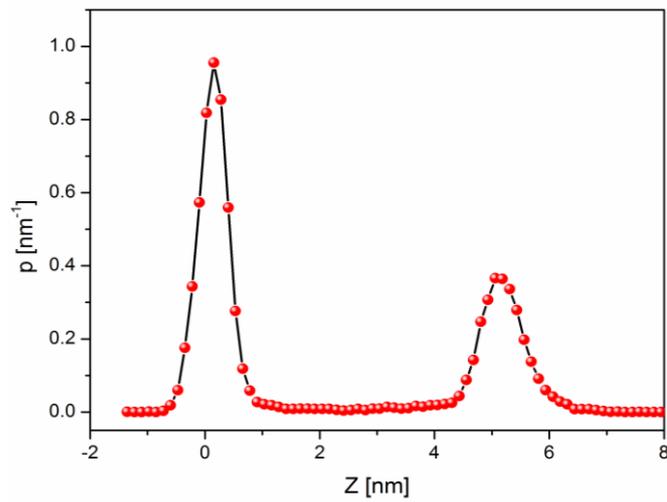
Além dessa informação, foi possível calcular o número médio de lamelas apresentado por cada partícula do material, usando a razão entre o parâmetro de cela obtido pela DRX, que foi aproximadamente  $a = 1,38$  nm e o valor da espessura do material obtido pela técnica de AFM, de 5 nm; assim, o número estimado de lamelas bidimensionais é de 4 com distância de 1,4 nm entre cada camada dupla, já que o MoO<sub>3</sub> é um composto bidimensional, como ilustra a **Figura 31** [150,156].



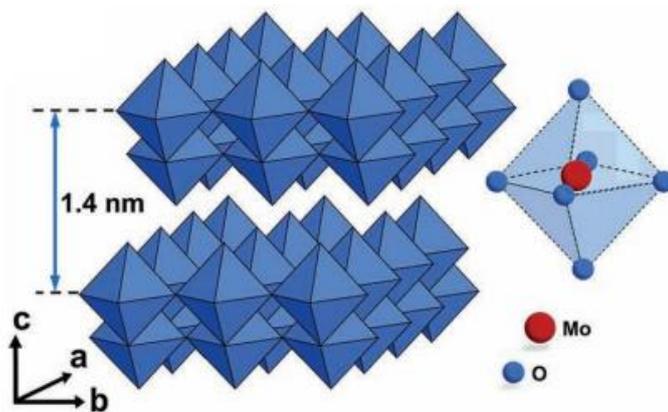
**Figura 28.** Imagem da Microscopia de força atômica.



**Figura 29.** Perfil da espessura do material MoO<sub>3</sub>\_Cz.



**Figura 30.** Distribuição estatística da altura de 5 nm.



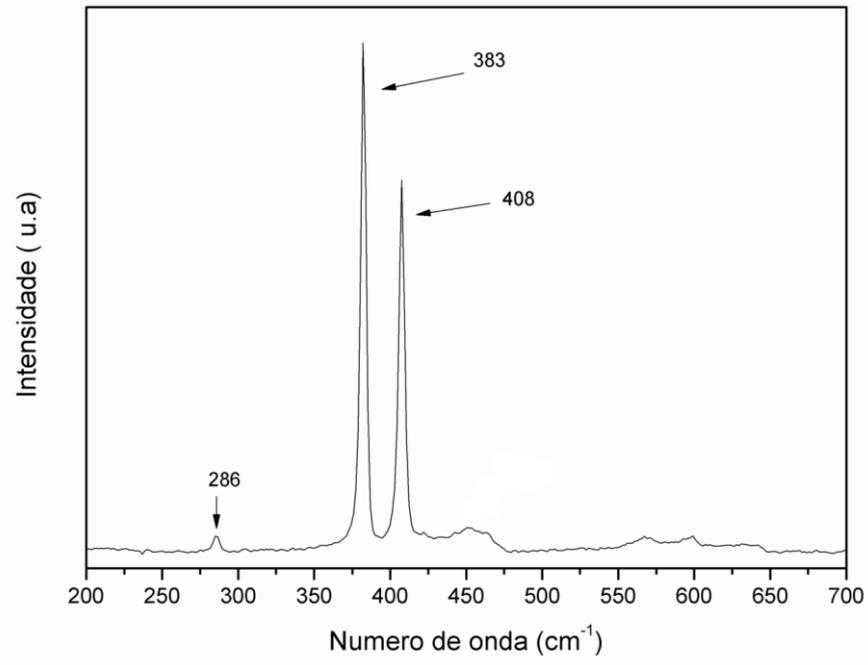
**Figura 31.** Representação do parâmetro de rede  $a \sim 1,4$  nm para a estrutura octaédrica do MoO<sub>3</sub>\_Cz [156].

---

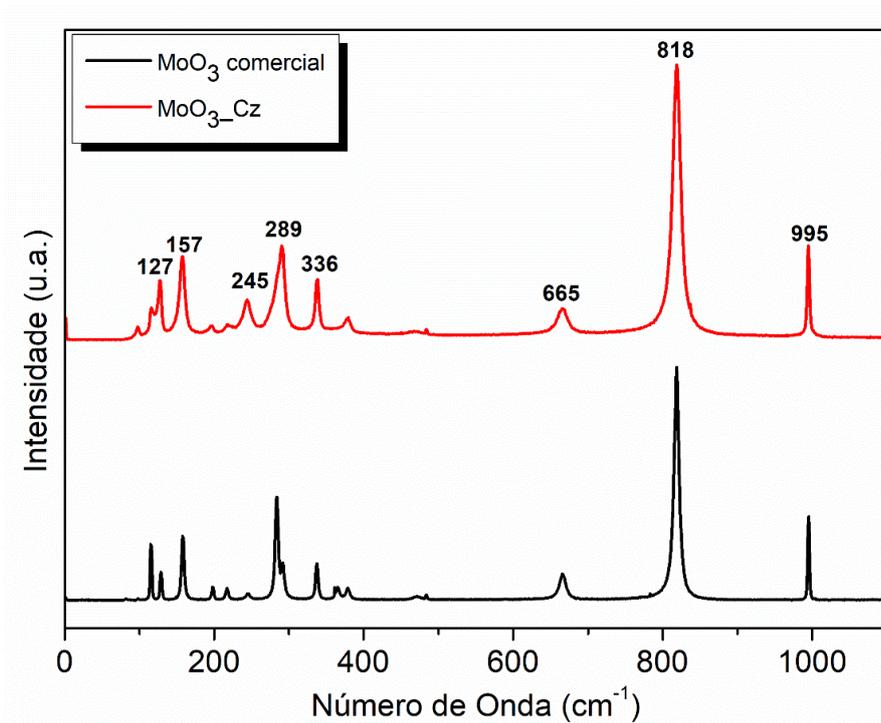
## ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman do MoO<sub>3</sub>\_Cz foram analisados comparativamente aos espectros do precursor MoS<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub> comercial (referência). No espectro Raman do MoS<sub>2</sub>, mostrado na **Figura 32**, é possível observar a presença de duas bandas principais centradas em 383 e 408 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao modo vibracional da ligação S-Mo-S [66,67,157]. É importante ressaltar que essa medida foi realizada em baixa potência para evitar que o laser incidente convertesse o MoS<sub>2</sub> em MoO<sub>3</sub>. O espectro Raman do MoO<sub>3</sub>\_Cz, apresenta-se similar ao espectro obtido do MoO<sub>3</sub> comercial, **Figura 33**. A **Tabela 5** mostra os modos ativos de vibração observados nos espectros mostrados na **Figura 33**. As bandas observadas na região de 400-100 cm<sup>-1</sup> correspondem a vários modos de flexão do cristalito ortorrômbico  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> [65,74]. A presença dessas bandas, indica uma distorção do octaedro e podem ser atribuídas ao modo de estiramento Mo<sup>6+</sup>=O dos átomos de oxigênio terminais que são criados a partir da quebra da ligação do Mo<sub>2</sub>-O compartilhado nas arestas da estrutura cristalina [158]. Especificamente as bandas em 336 e 379 cm<sup>-1</sup> são referentes à vibração de deformação angular da ligação O-Mo-O e em 245 cm<sup>-1</sup> é referente a modo de torção da ligação O=Mo=O [74]. A estrutura apresenta bandas intensas em 995, 818 e 665 cm<sup>-1</sup> que correspondem com as características naturais da fase ortorrômbica do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, também observado pela análise de DRX [158]. Essas bandas são um indicativo do grau de organização da estrutura do material, de forma que quanto mais evidente essas bandas mais organizada é a estrutura [159,160].

A banda em 995 cm<sup>-1</sup> corresponde ao modo de estiramento assimétrico dos átomos de oxigênio terminal (Mo<sup>6+</sup>=O) ao longo do eixo *a* e *b* que resulta de um oxigênio não compartilhado e pode ser responsável pela estrutura lamelar do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> [31,158,161]. Em 818 cm<sup>-1</sup>, a banda observada é atribuída ao modo de estiramento simétrico do oxigênio duplamente coordenado (Mo<sub>2</sub>-O), resultante do oxigênio da aresta da estrutura em comum a dois MoO<sub>6</sub> octaédricos [158,161]. A banda em 665 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo de estiramento assimétrico do oxigênio triplamente coordenado (Mo<sub>3</sub>-O) ao longo do eixo-*c*, que resulta do oxigênio na borda da estrutura compartilhado com três MoO<sub>6</sub> octaédricos adjacentes [31,161]. É possível observar que este espectro não apresenta nenhuma banda proveniente do MoS<sub>2</sub>, evidenciando que o precursor foi completamente convertido em óxido. Acreditamos que os pequenos deslocamentos na posição das bandas do MoO<sub>3</sub>\_Cz em relação ao MoO<sub>3</sub> comercial podem ser devidos aos defeitos estruturais no MoO<sub>3</sub>\_Cz [3], como indicado pelo HRTEM.



**Figura 32.** Espectro Raman (laser= 514 nm) do dissulfeto de molibdênio.



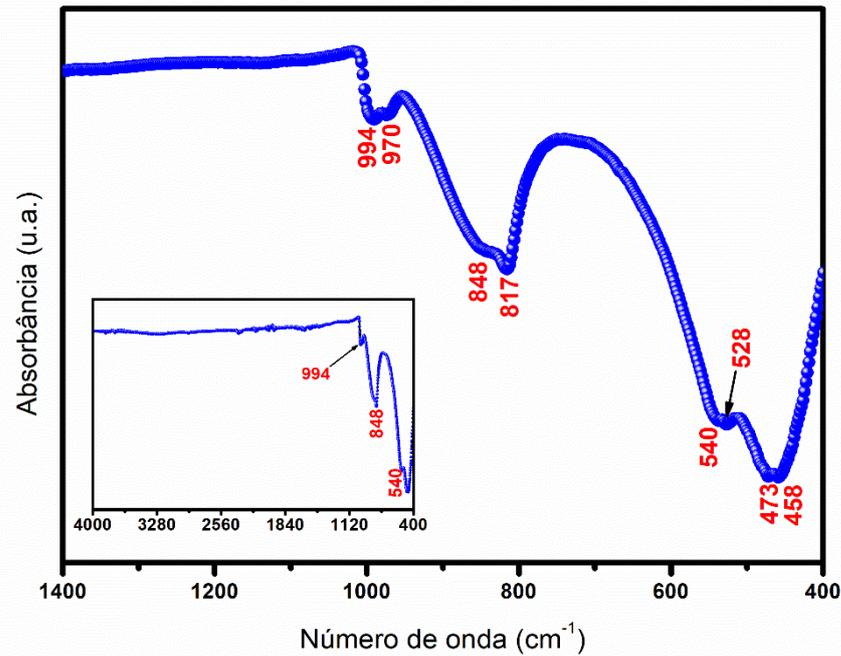
**Figura 33.** Espectro Raman ( $\lambda=514$  nm) do MoO<sub>3</sub>-Cz e do MoO<sub>3</sub> comercial.

**Tabela 5.** Modos de vibração Raman do MoO<sub>3</sub>.

MoO <sub>3</sub> _Cz	MoO <sub>3</sub> Comercial	Literatura [45]	Modo Vibracional
97	-	98	B <sub>2g</sub>
116	114	116	B <sub>2g</sub>
127	129	127	B <sub>3g</sub>
157	157	159	A <sub>g</sub> /B <sub>1g</sub>
196	198	196	B <sub>2g</sub>
214	217	218	A <sub>g</sub>
245	247	245	B <sub>3g</sub>
-	284	283	B <sub>2g</sub>
289	290	292	B <sub>3g</sub>
336	337	338	A <sub>g</sub> /B <sub>1g</sub>
-	364	365	A <sub>g</sub>
379	380	379	B <sub>1g</sub>
473	471	471	A <sub>g</sub>
665	665	664	B <sub>2g</sub> /B <sub>3g</sub>
818	818	816	A <sub>g</sub>
995	995	992	A <sub>g</sub>

## ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A **Figura 34** apresenta o espectro de FTIR de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (inserido), e com destaque na região de 1400 a 400 cm<sup>-1</sup> do MoO<sub>3</sub>\_Cz. Em 994 e 970 cm<sup>-1</sup> é possível verificar um dubleto no espectro, sendo a primeira banda correspondente à ligação Mo=O terminal, o que é um indicador da fase ortorrômbica do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> [2,11], e a banda em 970 cm<sup>-1</sup> corresponde a espécies de Mo de baixo estado de oxidação (Mo<sup>5+</sup>) [162]. A presença desses cátions é mais um indicativo que a estrutura apresenta defeitos, como observado por HRTEM. Em 848 cm<sup>-1</sup> a banda de baixa intensidade é referente a vibração Mo-O-Mo do íon Mo<sup>6+</sup> [2]. E em 817 cm<sup>-1</sup>, a banda observada é correspondente ao modo B<sub>2u</sub> da ligação do Mo-O-Mo [32]. As bandas entre 750 e 480 cm<sup>-1</sup> (540 e 528 cm<sup>-1</sup>) correspondem aos modos de estiramento B<sub>2u</sub> e B<sub>3u</sub> e flexão de pontes de Mo-O-Mo, isto é devido ao modo de vibração da ligação Mo-O-Mo, enquanto o íon O é compartilhado com três íons de Mo [11].

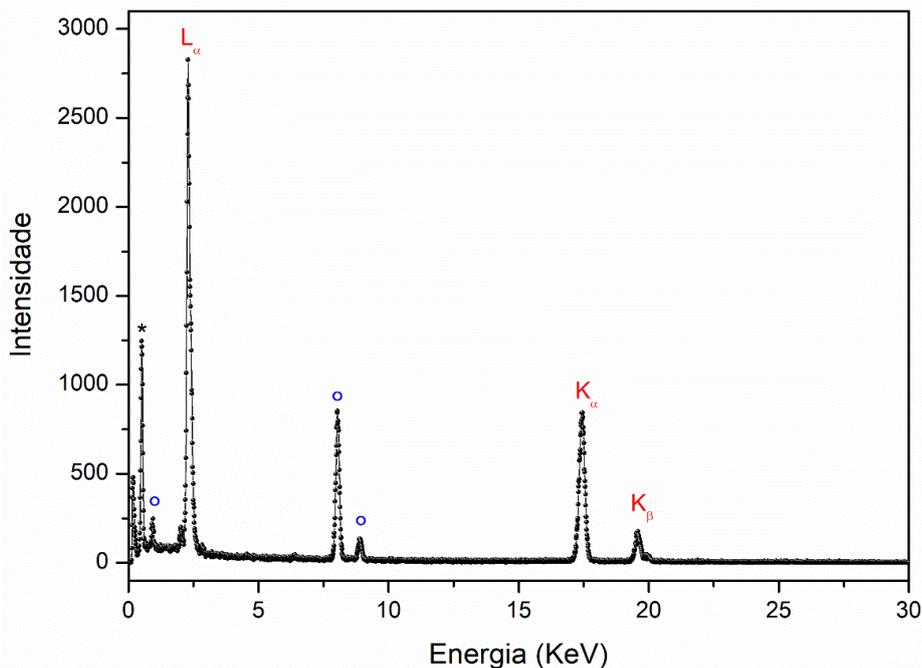


**Figura 34.** Espectro de FTIR para o material MoO<sub>3</sub>\_Cz. Inserido amplo espectro.

## ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O espectro de EDS, **Figura 35**, foi utilizado para verificar os elementos presentes na amostra e avaliar a pureza apresentada pela amostra. É possível verificar que não há traços secundários de impurezas provenientes da síntese, como N ou S. Entretanto, verificamos que as linhas de emissão do enxofre possuem energia na mesma região (em 2,30 e 2,46 KeV para K $\alpha$  e K $\beta$ ) em que aparece as linhas L $\alpha$  do Mo. Na **Figura 35** estão em destaque as linhas de emissão do L $\alpha$ , K $\alpha$  e K $\beta$  do átomo de Mo e possuem energia de 2,29; 17,40 e 19,60 KeV, respectivamente. Apesar de não ser possível afirmar que não há sobreposição de sinal de molibdênio e enxofre, pode-se dizer que há indícios de que não há presença de enxofre, já que o pico de molibdênio apresenta um sinal estreito e intenso, e ainda, a intensidade do pico referente a linha L $\alpha$  é 3 vezes maior que a intensidade de K $\alpha$  do Mo. Dessa forma, para confirmar que não existem átomos de enxofre, necessitamos de outra técnica de caracterização, como XPS, por exemplo. A presença de nitrogênio (K $\alpha$  = 0,39 KeV) não foi observada.

O espectro mostra as linhas de emissão L $\alpha$ , K $\alpha$  e K $\beta$  do átomo de Cu, que é proveniente do suporte para amostras usado para realizar as medidas de HRTEM, e possuem energia de 0,91; 8,00 e 8,90 KeV, respectivamente e estão marcadas no espectro com (o). A presença de oxigênio também pode ser verificada no espectro, sua linha de emissão está destacada com (\*) e só mostra o K $\alpha$  = 0,52 KeV.



**Figura 35.** Espectro de energia dispersiva (EDS) da amostra MoO<sub>3</sub>\_Cz (em vermelho), porta amostra de cobre (o) e oxigênio (\*).

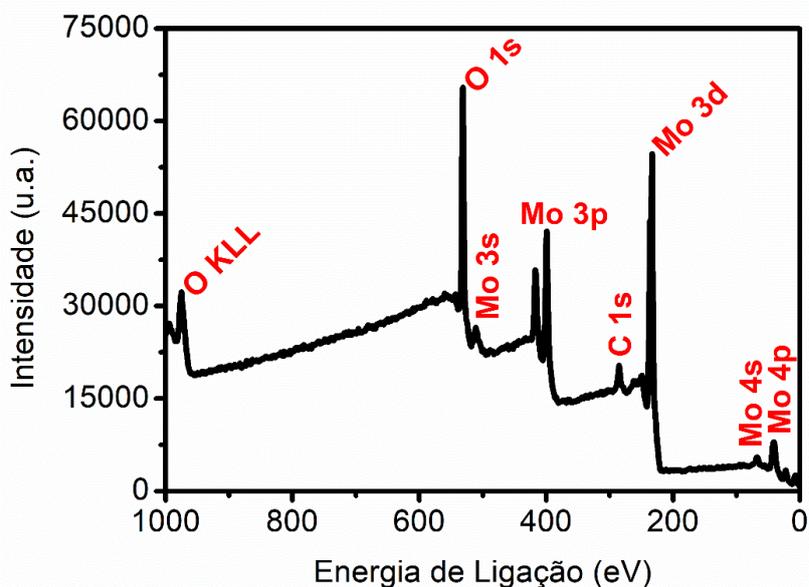
## ESPECTROSCOPIA FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A análise de XPS foi utilizada para avaliar a composição química do material MoO<sub>3</sub>\_Cz, bem como para verificar a presença de resquícios de enxofre e nitrogênio oriundos da síntese, além de confirmar os dados obtidos por EDS, FTIR e Raman. O espectro da amostra pode ser observado na **Figura 36**. Nota-se que existem apenas sinais correspondentes aos elementos carbono, oxigênio e molibdênio, corroborando mais uma vez os dados de DRX e EDS a respeito da pureza do material em relação aos seus precursores, ou seja, não há presença de átomos de S que deveria apresentar um sinal em 163,0 eV, se caso houvessem na amostra. A presença de carbono é devida ao suporte utilizado para fixar a amostra (fita de carbono) [163]. Na **Tabela 6** pode ser observado os valores extraídos do *software* CasaXPS referentes aos gráficos da **Figura 37** e **Figura 38**.

Na **Figura 37** é possível observar o sinal típico de Mo com estado de oxidação VI [158,163]. Esse sinal aparece na forma de um duplete em 232,7 eV e 235,8 eV, correspondendo aos sinais do Mo 3d<sub>5/2</sub> e Mo 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente. A partir das deconvoluções dos picos, surge outro duplete que foi evidenciado em 231,4 eV e 234,6 eV, podendo ser associados a Mo 3d<sub>5/2</sub> e Mo 3d<sub>3/2</sub> do estado de oxidação Mo<sup>5+</sup> [74,163]. Fazendo os cálculos a partir da área dos picos de molibdênio, tem-se uma relação da quantidade de íons Mo<sup>5+</sup> sobre o total de íons Mo<sup>6+</sup>, que representa cerca de 15%. A presença de íons Mo<sup>5+</sup> pode levar a deficiência de oxigênio (vacâncias) o que indica defeitos de superfície [16,47], corroborando os dados de microscopia de transmissão e espectroscopia de infravermelho.

O espectro de XPS de O 1s é apresentado na **Figura 38**, em que é possível observar um sinal característico em 530 eV. A deconvolução deste sinal permite identificar a presença de um pico intenso em 530,8 eV que pode ser atribuído ao O 1s da ligação Mo-O [163], e dois outros picos de menor intensidade em 531,6 eV e 532,3 eV. Em 531,6 eV pode estar atribuído aos átomos de oxigênio intersticiais da superfície do MoO<sub>3</sub> [74], na forma de grupos hidroxil (-OH) que foram incorporados à superfície a partir da adsorção de moléculas de água [163]. E em 532,6 eV, corresponde a grupos peróxidos (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) ligados ao átomo de Mo relacionado com os defeitos de superfície [163].

A partir desses resultados, foi possível estimar a estequiometria do material MoO<sub>3</sub>\_Cz. A fórmula molecular pode ser precisamente expressa como MoO<sub>3-x</sub>, onde x representa o número de vacâncias de oxigênio, e levando em consideração os valores da **Tabela 6**. Embora a relação não seja estequiométrica, devido à presença de Mo<sup>+5</sup>, pode-se fazer uma suposição genérica com os valores de porcentagem atômicas de oxigênio e molibdênio que são respectivamente, 71,71 ± 0.202 % e 28,28 ± 0.202 %, assim a razão é 2,53, ou seja, a fórmula molecular geral seria MoO<sub>2,53</sub>.



**Figura 36.** Espectro amplo de XPS do MoO<sub>3</sub>\_Cz [114].

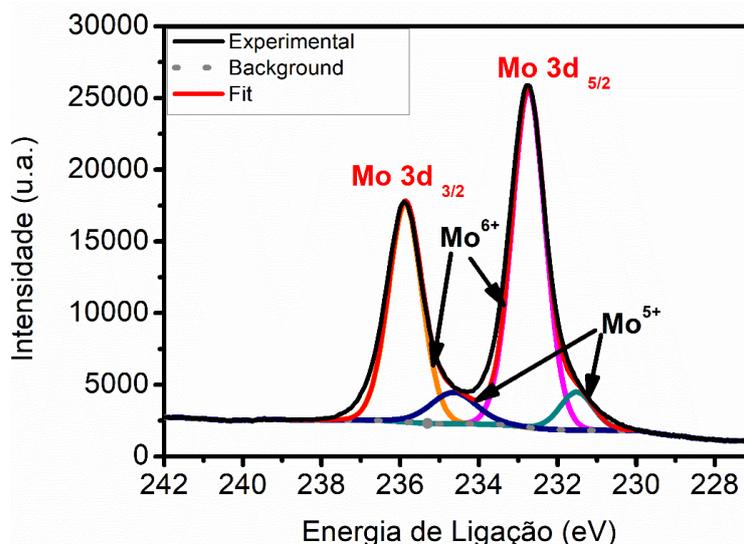


Figura 37. Espectro XPS de Mo 3d [114].

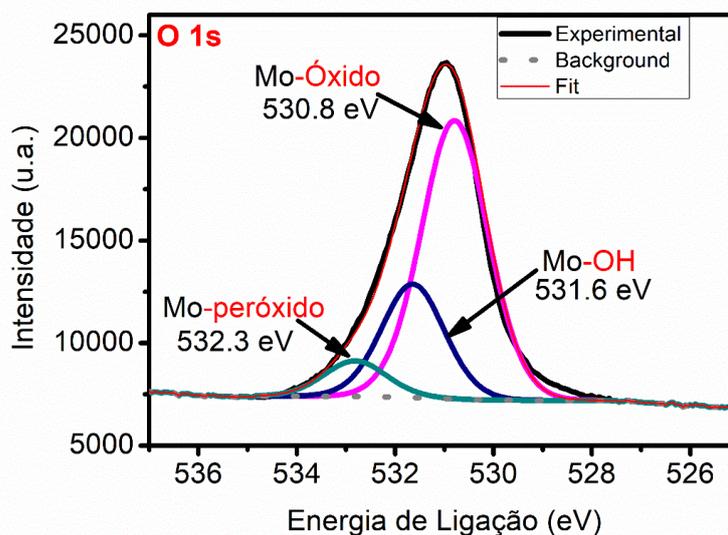


Figura 38. Espectro XPS de O 1s [114].

Tabela 6. Valores fornecidos pelo software CasaXPS referente a deconvolução das Figura 37 e Figura 38.

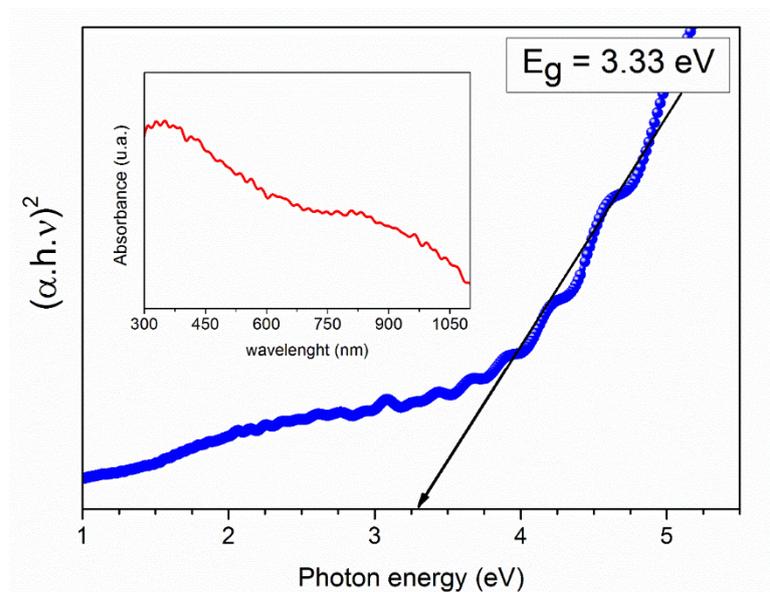
	Atribuição	Posição	Área	% Átomo	
	O 1s	Óxido	530,79	9590,1	47,66 ± 1,30
	O 1s	OH	531,64	3684,9	18,31 ± 4,44
	O 1s	Peroxo	532,81	1155,5	5,74 ± 0,91
	Mo 3d <sub>5/3</sub>	Mo <sup>6+</sup>	232,74	9786,7	15,00 ± 0,5
	Mo 3d <sub>3/2</sub>	Mo <sup>6+</sup>	235,87	6313,3	9,68 ± 0,51
	Mo 3d <sub>5/3</sub>	Mo <sup>5+</sup>	231,51	1103	1,69 ± 0,41
	Mo 3d <sub>3/2</sub>	Mo <sup>5+</sup>	234,64	1247,6	1,91 ± 0,92

A **Figura 39** mostra as propriedades óticas do MoO<sub>3</sub>\_Cz. Na **Figura 39** inserida é possível observar o máximo de absorbância do MoO<sub>3</sub>\_Cz, na forma de pó, na região de 350-400 nm que pode ser atribuído a transição da banda gap do MoO<sub>3</sub> (banda de condução do Mo 4d para a banda de valência do O 2p) [17,164]. Outra banda é observada na região próxima ao infravermelho, acima de 750 nm, que se deve principalmente à formação de centros coloridos [164]. Essa banda pode ser associada com as vacâncias de oxigênio e a presença de íons Mo<sup>5+</sup> presente no MoO<sub>3-x</sub> [99], como observado também pelas técnicas de HRTEM e XPS. Geralmente, isso pode ser evidenciado pelo aumento da condutividade e por uma forte absorção ótica [115,165]. A principal característica de um material deficiente de oxigênio é o aumento da concentração de elétrons livres [166]. Isso porque as vacâncias de íons de oxigênio do MoO<sub>3-x</sub> são ocupadas por dois elétrons e atuam como centros doadores logo abaixo da banda de condução, dessa maneira a transferência de carga das vacâncias de oxigênio para os íons Mo acaba criando estados reduzidos de Mo<sup>+5</sup> [165].

A relação dos dados de absorbância com a equação de Tauc (**Equação 17**) fornece informações a respeito da banda gap ótica (E<sub>g</sub>) [45]:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 17}$$

sendo,  $\alpha$  o coeficiente de absorção e  $h\nu$  a energia do fóton incidente. Uma extrapolação da curva sobre o eixo x fornece o valor da banda gap, E<sub>g</sub>. A banda gap do MoO<sub>3</sub>\_Cz é  $3.33 \pm 0,21$  eV, estando de acordo com os valores reportados na literatura para o MoO<sub>3</sub>, que é de 3,1 eV [167,168].



**Figura 39.** Diagrama de Tauc calculado a partir do Espectro UV-Vis-NIR (inserido) do MoO<sub>3</sub>\_Cz, em pó [114].

---

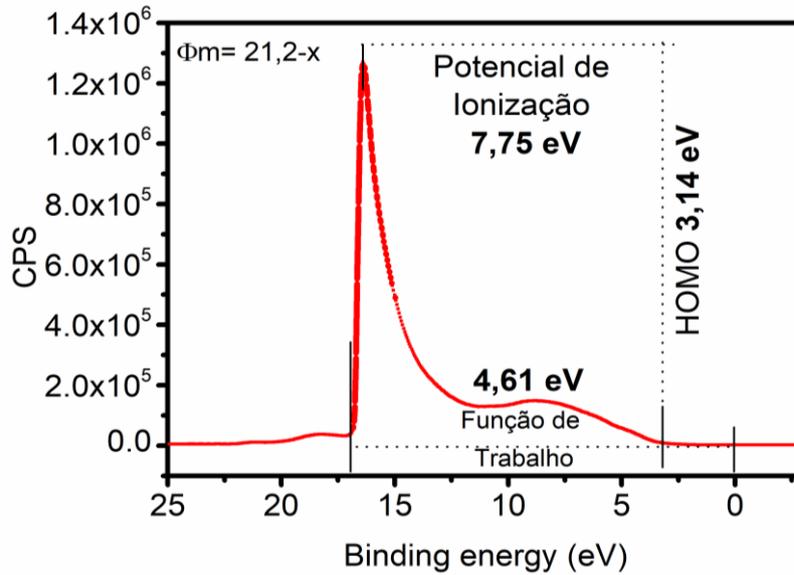
## ESPECTROSCOPIA DE FOTO ELÉTRONS EXCITADOS NO ULTRAVIOLETA (UPS)

A técnica de UPS mede as energias de ionização das moléculas, devido a elétrons ejetados de orbitais diferentes pela excitação com radiação ultravioleta. De modo geral, a radiação ultravioleta excita os elétrons mais externos, e esse salto é detectado pelo equipamento. Nesse caso a lâmpada usada para excitar os elétrons foi a de He (I) que possui transição  $1s^1 2p^1 \rightarrow 2s^2$  em 58,3 nm (21,2 eV).

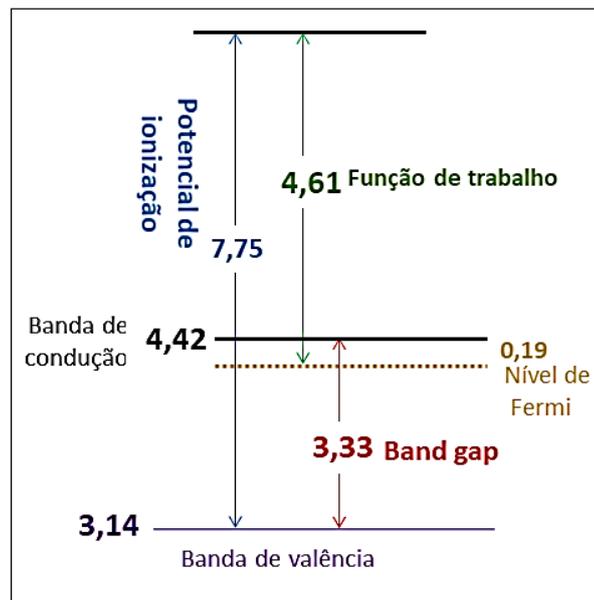
Na **Figura 40** é possível observar o gráfico de UPS que mostra o início da emissão e a posição do *cut off secondary* que foram obtidos em relação a energia de Fermi do filme de ouro. Foi possível extrair importantes informações tais como: o valor de energia do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), a função de trabalho e o potencial de ionização. A função de trabalho representa a energia requerida para a remoção de um elétron a partir da superfície do material.

É importante ressaltar que a fonte utilizada para obter os dados de UPS é de He I e por isso foi necessário subtrair os valores do gráfico de 21,2 eV. Os valores encontrados para a função trabalho e potencial de ionização são  $4,61 \pm 0,01$  eV e  $7,75 \pm 0,01$  eV, respectivamente e estão de acordo com os valores encontrados na literatura [169]. A literatura reporta que a presença de espécies  $\text{Mo}^{5+}$  no material, pode resultar na formação de estados de intervalos isolados e ocupados próximos a banda de condução [99]. Esses estados podem fazer com que o nível de Fermi se desloque para maiores valores e conseqüentemente reduza a função de trabalho [165].

Combinando as informações acima e calculando a banda de condução, ou também chamada de elétron afinidade, o valor obtido foi de 4,42 eV, esse cálculo foi realizado usando a diferença entre o potencial de ionização e a banda gap obtida pelo diagrama de Tauc através da espectroscopia UV-Vis-NIR [169], o diagrama de níveis de energia para o  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  foi construído como mostra a **Figura 41**. O nível de Fermi está localizado próximo a banda de condução, indicando que o material mostra características de um semicondutor do tipo-n. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de vacâncias de oxigênio [167,169]. Embora os dados UPS indiquem que o material é um semicondutor do tipo n, ele ainda apresenta propriedades para o transporte de buracos em células solares [167].



**Figura 40.** Espectro de fotoelétrons no ultravioleta (UPS) [114]

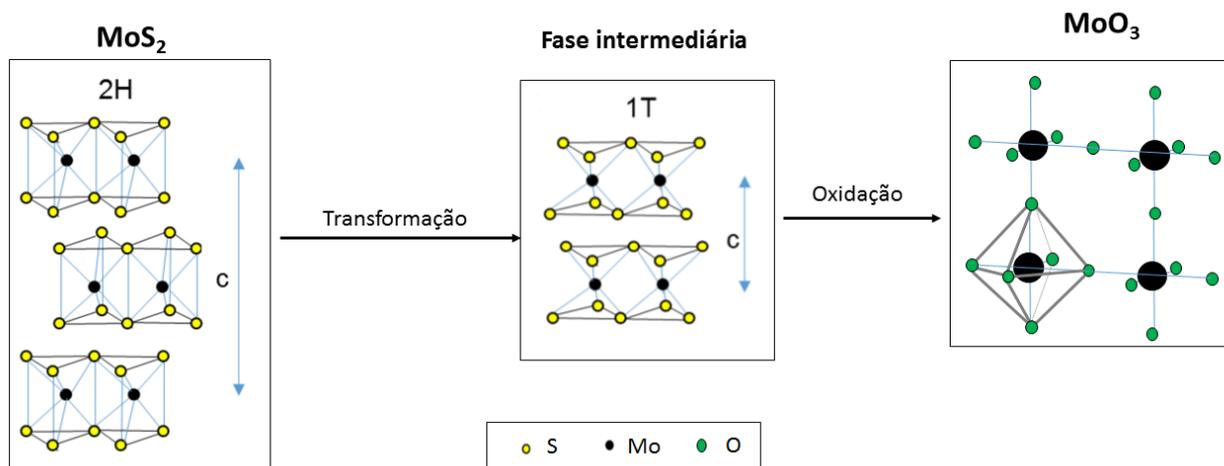


**Figura 41.** Diagrama dos níveis de energia em relação ao vácuo para o MoO<sub>3</sub>\_Cz [114].

## PROPOSTA DE MECANISMO DA FORMAÇÃO DO MoO<sub>3</sub>

Durante o processo de refluxo, foram observadas algumas alterações de coloração, tais como: i) com o aquecimento da dispersão de MoS<sub>2</sub>, de coloração cinza grafítico passa a cor preta. Essa mudança de cor também é observada mesmo em baixas concentrações de ácido ou quando a dispersão é submetida a pouco tempo de refluxo. Após a secagem desse material observa-se um aspecto pastoso. Nesta etapa supomos que o 2H – MoS<sub>2</sub>, que é o polítipo mais estável do dissulfeto de molibdênio e tem estrutura trigonal prismática,

tenha se convertido para a fase 1T-MoS<sub>2</sub>, que é uma fase metaestável e de estrutura octaédrica distorcida [16], [56], apesar de não ter sido realizada a análise DRX para confirmar. Essa seria uma fase intermediária para a conversão do trióxido de molibdênio, como ilustra a **Figura 42**. ii) Decomposição do ácido nítrico em dióxido de nitrogênio, que é formado durante o processo de refluxo e pode ser observado pela saída de um vapor de coloração castanho avermelhada, característico de NO<sub>2</sub>. iii) Formação de um precipitado de coloração branca acinzentada, característica de α-MoO<sub>3</sub> [57]. iv) O sobrenadante, mesmo após diversas lavagens, possui pH = 4, indicando que há resquícios de H<sup>+</sup> excedente ao final do processo de oxidação do MoO<sub>3</sub>, embora o trióxido de molibdênio seja um óxido ácido e v) o produto final, depois de seco, apresenta coloração cinza azulada, característica da presença de estados de oxidação Mo<sup>5+</sup>, mostrando a natureza não estequiométrica do MoO<sub>3</sub> e a proporção de 15% Mo<sup>5+</sup>, além da quantidade de oxigênio presente ser de 2,53 para cada átomo de Mo, como mostrou os dados de XPS. Com essas informações propõem-se as seguintes equações não balanceadas:



**Figura 42.** Esquema ilustrativo das transformações estruturais ocorridas durante o processo de conversão oxidativa do MoS<sub>2</sub> para MoO<sub>3</sub>. Adaptado de [58].

---

## Conclusão Parcial

Nesse capítulo mostramos que foi possível obter o  $\text{MoO}_3$  a partir do  $\text{MoS}_2$  por meio de uma rota de síntese simples e com baixa temperatura, o que torna viável sua comercialização. Além disso, as técnicas de caracterização mostraram que o material tem boa cristalinidade, morfologia de fitas com duas dimensões na escala nanométrica. A caracterização também mostrou que esse material possui defeitos estruturais devido a vacâncias de oxigênio e a presença de átomos de molibdênio com estado de oxidação +5. Esse fato, pode aumentar a condutividade eletrônica, por exemplo, devido a inserção de estados adicionais na banda gap do óxido, o que pode melhorar suas propriedades em futuras aplicações, garantindo a multifuncionalidade do material.

---

**CAPITULO 4**

*Aplicação do MoO<sub>3</sub>: Célula solar orgânica  
invertida*

---

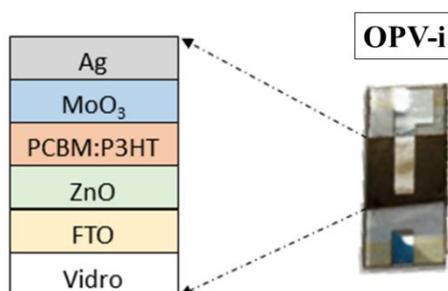
## Apresentação

Nesse capítulo será apresentada uma proposta de aplicação como transportador de buracos em célula solar orgânica de configuração invertida para o  $\text{MoO}_3$  descrito no Capítulo anterior. Esse estudo foi feito em comparação ao PEDOT:PSS que é um dos transportadores de buracos mais utilizados nessa aplicação, ainda comparamos sua eficiência perante testes “outdoor”.

Alguns resultados desse capítulo foram publicados no Journal of Solid State Chemistry sob o título de “*Facile and Low Cost Oxidative Conversion of  $\text{MoS}_2$  in  $\alpha\text{-MoO}_3$ : Synthesis, Characterization and Application*”. Para reprodução desses resultados a editora Elsevier concedeu o direito de reprodução total do artigo na licença de nº 501314069.

## CÉLULA SOLAR ORGÂNICA INVERTIDA

Foram fabricadas células de configuração invertida: Vidro/FTO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>\_Cz/Ag, como mostra a **Figura 43**. O MoO<sub>3</sub>\_Cz foi usado como transportador de buracos (HTL), sendo o filme depositado a partir da deposição de uma dispersão desse material. Como padrão comparativo foi utilizado PEDOT:PSS [45], num dispositivo de mesma configuração. Devido ao seu caráter hidrofílico, que dificulta a deposição sobre a camada ativa de PCBM:P3HT, o uso do PEDOT:PSS em configuração invertida requer condições especiais [47], como por exemplo, a adição de uma pequena quantidade de Triton X-100 e etilenoglicol, que atuam alterando sua polaridade [48].



**Figura 43.** Representação esquemática da célula solar com configuração invertida [114].

O MoO<sub>3</sub>\_Cz foi depositado no dispositivo por *spin coating*, e a velocidade de deposição foi otimizada por testes em triplicatas. Foram testadas 5 velocidades de deposição diferentes e os resultados obtidos nesse teste estão resumidos na **Tabela 7**, juntamente com seus desvios padrão. Esse teste foi de extrema importância, uma vez que a velocidade de deposição tem influência direta na espessura da camada do MoO<sub>3</sub>, e esta desempenha um papel crítico para a utilização eficaz como transportador de buracos numa célula solar orgânica invertida [170]. Observou-se que os parâmetros das células solares mostraram-se similares para as deposições a 500 e 2000 rpm, e o mesmo efeito foi observado para os dispositivos em que os filmes foram depositados a 1000 e 3000 rpm. Sabe-se que a camada transportadora de buracos deve ser suficientemente espessa para atuar como uma camada de proteção, impedindo a difusão de Ag na camada ativa [165]. Diante dessas observações, os dispositivos obtidos com as camadas do MoO<sub>3</sub> depositadas a 1000 rpm, foi escolhido por apresentar os melhores parâmetros da célula solar e menor desvio padrão, o que implica na confecção de dispositivos com maior reprodutibilidade. A **Tabela 8** fornece os valores obtidos para os dispositivos: FTO/ZnO/PCBM:P3HT/MoO<sub>3</sub>\_Cz/Ag e FTO/ZnO/PCBM:P3HT/ PEDOT:PSS/Ag, que foram obtidos pelas curvas  $J_{sc}$  versus V da **Figura 44**. O dispositivo contendo MoO<sub>3</sub>\_Cz apresentou maior eficiência (PCE), fator de preenchimento (FF) e tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), mostrando que o material tem potencial para ser usado como carregador de buracos em células solares orgânicas de configuração invertida, substituindo o PEDOT:PSS. O maior valor do FF apresentado pela célula com MoO<sub>3</sub>\_Cz pode estar associado a baixa resistência em série ( $R_s$ ) do dispositivo, 24,05 e 28,65 ohms cm<sup>2</sup>, respectivamente para MoO<sub>3</sub>\_Cz e

PEDOT:PSS, o que indica uma melhor performance no transporte de cargas [115,163]. Neste caso, o  $V_{oc}$  do dispositivo com  $MoO_3\_Cz$  é maior do que PEDOT: PSS, e pode ser relacionado ao valor da resistência paralela ( $R_{sh}$ ) que é mais baixo para a célula com  $MoO_3\_Cz$ . A condição ideal é que  $R_{sh}$  seja o mais alto possível, de modo que a corrente possa ser transferida para os contatos do dispositivo e não dissipada em perdas internas. Nesses aspectos, os valores de  $V_{oc}$  são relacionados com a organização da camada ativa, mas como processos de difusão de  $MoO_3$  ou PEDOT: PSS e / ou Ag na camada ativa também podem estar envolvidos nesta etapa, isto pode envolver processos de recombinação reduzindo a estabilidade desses dispositivos [171], esses processos ocorrem principalmente devido à presença de espécies  $Mo^{5+}$ , como visto pela análise XPS, que são responsáveis pela diminuição do campo elétrico e pela baixa extração da fotocorrente no dispositivo.

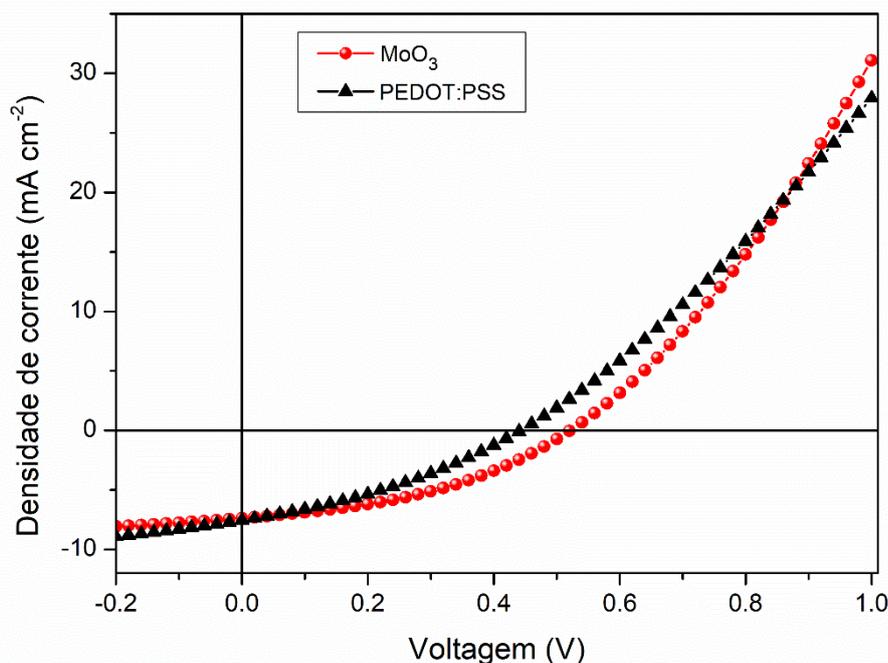
**Tabela 7.** Valores experimentais das células solares orgânicas invertidas do  $MoO_3\_Cz$  depositado em diferentes velocidades de *spin coating*.

Velocidade de deposição (rpm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
500	0,397 ± 0,158	7,821 ± 1,099	33,206 ± 5,455	1,173 ± 0,644
1000	0,502 ± 0,019	7,386 ± 0,810	37,002 ± 2,344	1,371 ± 0,162
2000	0,398 ± 0,026	7,892 ± 0,732	33,249 ± 1,431	1,123 ± 0,173
3000	0,484 ± 0,108	8,214 ± 1,186	33,492 ± 3,744	1,331 ± 0,487

\* $V_{oc}$  é o potencial de circuito aberto,  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto circuito,  $FF$  é o fator de preenchimento e  $PCE$  é o poder de conversão energética.

**Tabela 8.** Valores experimentais das células solares orgânicas invertidas comparando o  $MoO_3\_Cz$  e PEDOT:PSS como HTL.

HTL	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$R_{sh}$ (ohms cm <sup>2</sup> )	$R_s$ (ohms cm <sup>2</sup> )	PCE (%)
$MoO_3\_Cz$	0,521	7,386	40,318	4,80 ± 0,17	24,05 ± 1,44	1,553
PEDOT:PSS	0,443	7,541	33,99	10,47 ± 0,32	28,65 ± 0,8	1,135



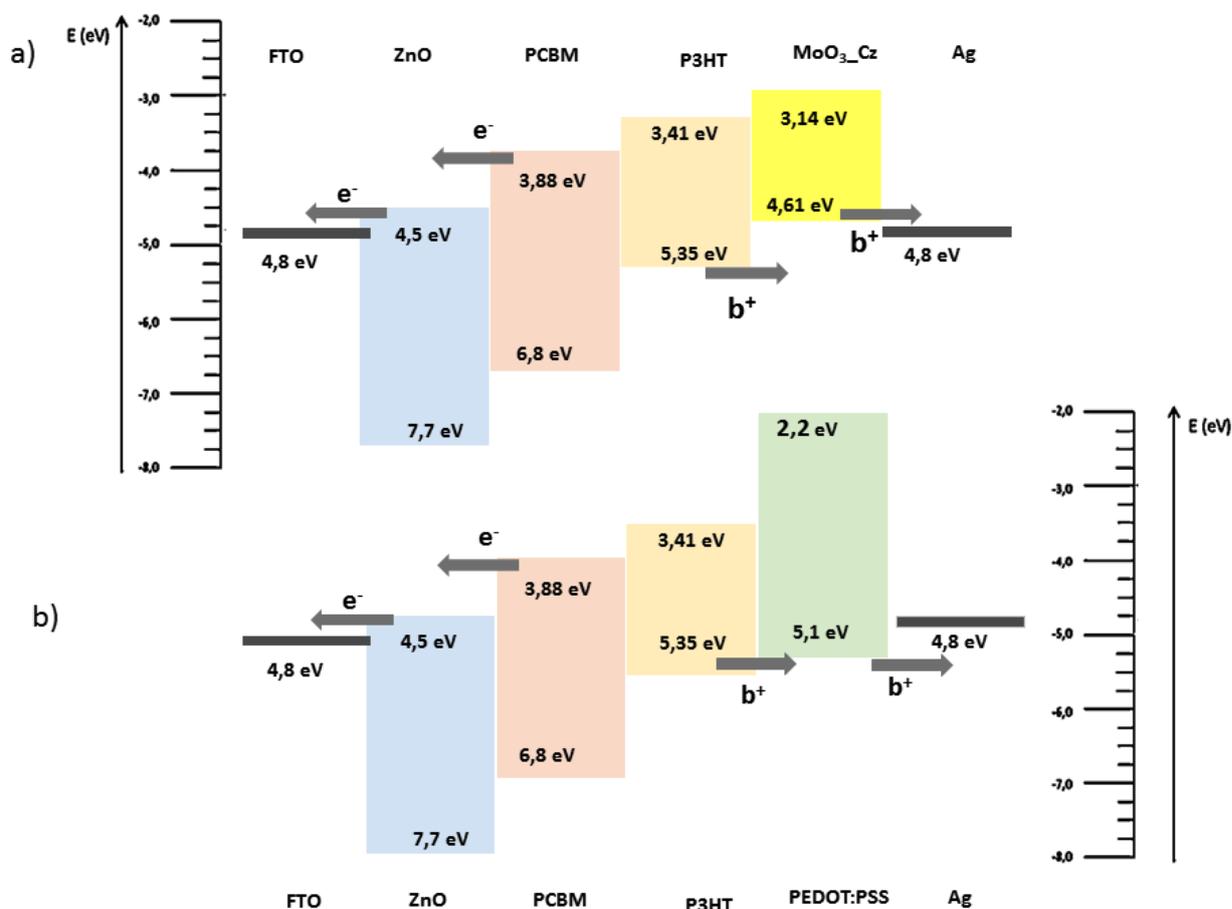
**Figura 44.** Comparativo da curva de densidade de corrente versus potencial do MoO<sub>3</sub>\_Cz e PEDOT:PSS depositados por *spin coating* a 1000 rpm [114].

O PEDOT:PSS apresenta maior valor de densidade corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) (7,541 mAcm<sup>-2</sup>) que MoO<sub>3</sub>\_Cz (7,386 mAcm<sup>-2</sup>). Este valor pode estar relacionado com a natureza condutora da camada transportadora de buracos, e consiste de mais um indício da natureza não estequiométrica do MoO<sub>3</sub>\_Cz [171], corroborando com os dados de caracterização do material apresentados no capítulo anterior. Hammond e colaboradores [115] observaram que a redução no  $J_{sc}$ , poderia ser atribuído em partes à diminuição óptica da camada de MoO<sub>3</sub> quando comparada a camada de PEDOT:PSS, e também a recombinação de cargas favorecido pelos estados Mo<sup>5+</sup>.

Os valores obtidos para essas células solares são mais baixos quando comparadas com as células com mesma configuração reportadas pela literatura [99], especialmente o valor de FF. Em contrapartida, existem trabalhos publicados que mostram menor eficiência energética, como é o caso do trabalho de Dusza, Strek e Granek [172], que mostra os parâmetros de célula solar  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF e PCE sem anelamento de 0,564 V, 4,69 mA/cm<sup>2</sup>, 37,6 % e 0,95 %, respectivamente. Porém esses valores são superiores quando o anelamento é de 110°C. O anelamento consiste no aquecimento da célula solar para que as cadeias poliméricas que compõem a camada ativa sofram cristalização e assim aumente a condução eletrônica. Essa é uma tática que pode aumentar a eficiência desse tipo de dispositivo, entretanto, se a temperatura não for adequada pode destruir o dispositivo. Por questões de otimização desses parâmetros essa tática não foi realizada nesse trabalho.

É importante enfatizar que pode haver variações em algumas condições de fabricação destes dispositivos e há uma necessidade de otimização da fabricação de dispositivos ou mais dados experimentais. Neste caso, queremos apenas mostrar que é possível substituir o PEDOT:PSS por MoO<sub>3</sub>\_Cz.

A **Figura 45** mostra uma representação esquemática do diagrama de bandas para cada célula solar orgânica de configuração invertida. O bloqueador de buracos, ZnO coleta os elétrons a partir do aceitador PCBM e envia para o ânodo, o FTO. Os buracos são gerados e transportados através da camada de P3HT em direção ao PEDOT:PSS/MoO<sub>3</sub>\_Cz. A função de trabalho do ZnO e PEDOT:PSS/MoO<sub>3</sub>\_Cz estão próximas ao do HOMO do PCBM e o LUMO do P3HT, respectivamente. Isto permite a injeção eficiente de elétrons dentro da camada de ZnO, bem como a coleta de buracos pelo PEDOT:PSS/MoO<sub>3</sub>\_Cz [47]. Observe que a banda de condução do PEDOT:PSS (**Figura 45 b**) é maior que do MoO<sub>3</sub>\_Cz (**Figura 45 a**) isso faz com que a coleta de buracos pela camada de Ag seja mais difícil, o que pode justificar a melhor eficiência na célula solar usando o MoO<sub>3</sub>\_Cz quando comparado com o PEDOT:PSS.



**Figura 45.** Representação esquemática do alinhamento do diagrama de bandas de energia para as células solares orgânicas de configuração invertida para as células a) FTO/ZnO/PCBM:P3HT/MoO<sub>3</sub>\_Cz/Ag e b) FTO/ZnO/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Ag [114].

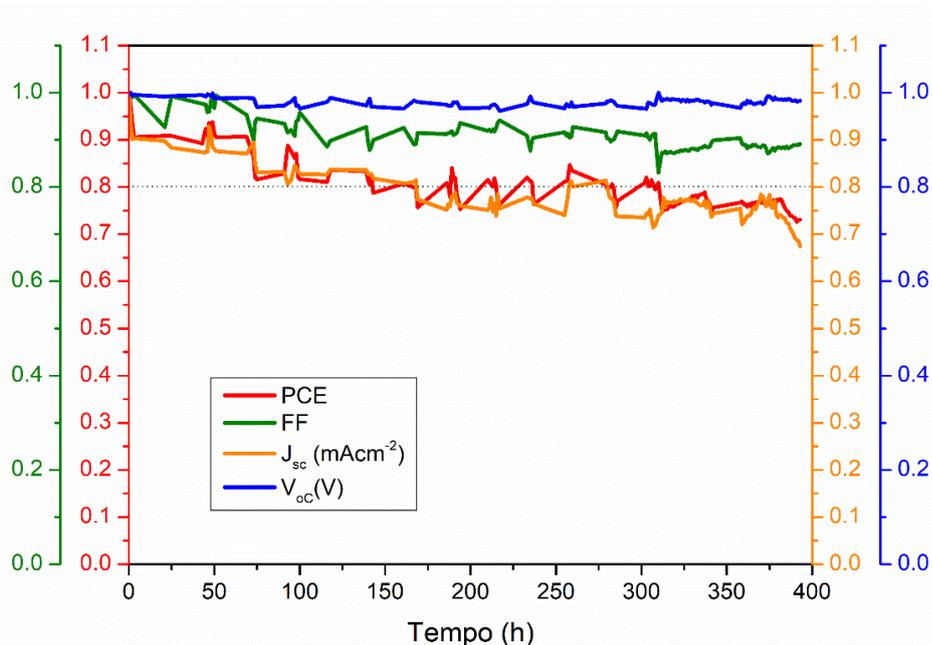
## TESTE DE ESTABILIDADE OUTDOOR

Como o tempo de vida dos dispositivos solares dependem de fatores como oxigênio e umidade, especialmente quando se usa PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos, que tem natureza

higroscópica, é necessário o uso da encapsulação, que consiste em selar a célula solar com uma proteção de plástico ou vidro para evitar que esses fatores acelerem a sua degradação, porém essa etapa aumenta o custo do dispositivo final. Por isso para testar o nosso material e comprovar sua eficiência para substituir o PEDOT:PSS, não fizemos o uso de encapsulamento do dispositivo.

Ao decorrer das análises tivemos alguns problemas com o cabo que conectava a célula solar de PEDOT:PSS, por isso, mostramos aqui os dados da célula  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  e comparamos com os valores encontrados na literatura. Assim, na **Figura 46** podem ser avaliados os parâmetros para a célula solar normalizados, seguindo o protocolo ISOS-O-2 [147], nesse gráfico apenas valores de irradiação de 850-1000 mW são mostrados. Como os testes foram realizados nos dias 24 de julho a 10 de agosto de 2015, ao ar livre (a umidade do ar em Barcelona, Espanha, registrou 80 % e a temperatura ambiente variou de 24 a 36 °C durante as medidas). A **Tabela 9**, mostra um comparativo dos parâmetros fotovoltaicos da célula usando  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  e dos valores obtidos na literatura para célula usando PEDOT:PSS, ambos dispositivos foram testados no verão de Barcelona, Espanha, onde a temperatura e umidade relativa do ar foram as mesmas.

É importante mencionar que existem diversos tipos de teste para verificar a estabilidade de um dispositivo fotovoltaico, esses testes são protocolados em reuniões anuais chamadas ISOS (*International Summit on OPV Stability*). Para os testes outdoor, a recomendação é que as condições de umidade relativa, temperatura e irradiação solar sejam monitoradas; o que varia entre elas é a fonte de irradiação e o tipo de medida realizada. Assim o protocolo ISOS-O-2 é uma medida de nível intermediário que avalia a exposição do dispositivo as intempéries climáticas [147].



**Figura 46.** Análise outdoor de estabilidade da OPV-i, com área ativa de 0,2 cm<sup>2</sup>. A análise foi realizada no ICN2, em Barcelona, Espanha.

**Tabela 9.** Evolução dos parâmetros fotovoltaicos da análise outdoor de estabilidade da célula solar FTO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>\_Cz/Ag e comparativo de célula contendo PEDOT:PSS como transportador de buraco em configuração parecida, mas usando substrato flexível [97].

<b>PEDOT:PSS [97]</b> <b>Tempo (horas)</b>	<b>J<sub>sc</sub></b> <b>(mAcm<sup>-2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub></b> <b>(V)</b>	<b>FF</b> <b>(%)</b>	<b>PCE</b> <b>(%)</b>	<b>X em Tx</b>
0	4,19	54	45,48	1,2	0
300	3,05	0,53	42,31	0,79	66
<b>MoO<sub>3</sub>_Cz</b> <b>Tempo (horas)</b>	<b>J<sub>sc</sub></b>	<b>V<sub>oc</sub></b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>	<b>X em Tx</b>
0	7,38	0,52	40,31	1,55	0
300	5,38	0,5	36,28	1,25	81

X corresponde a porcentagem da eficiência no tempo T.

Para o tempo de vida de T<sub>80</sub> (que é definido como o ponto em que a eficiência do dispositivo atinge 80% da eficiência inicial) foi observado que após 140 h o dispositivo chega a eficiência de 80%. Lima e colaboradores [97] mostraram que o PEDOT:PSS usando como transportador de buracos em uma célula solar de mesma configuração, porém em substrato flexível e encapsulada, chega a sua eficiência de 80 % logo após algumas horas. O período de tempo antes de atingir T<sub>80</sub> é um evento bem conhecido para dispositivos solares orgânicos e é relacionado ao processo de "queimadura" que é caracterizado por uma queda repentina inicial em PCE seguida por uma estabilização da resposta de células solares [173]. Os valores de FF e V<sub>oc</sub> foram mantidos praticamente inalterados durante toda a análise de estabilidade, e a eficiência (PCE) e J<sub>sc</sub> começaram a cair após 140 horas. Comparando com os dados encontrados na literatura para o PEDOT:PSS (**Tabela 9**), após 300 horas de experimento sua eficiência é de 66 %, enquanto para o MoO<sub>3</sub>\_Cz, 81 % e observou-se que a eficiência de 72 % foi mantida após as 400 horas.

Esse teste, mostra que além de ser um forte candidato a substituir o PEDOT:PSS, as células usando MoO<sub>3</sub>\_Cz como transportador de buraco mesmo sem o encapsulamento, já apresentam maior estabilidade.

---

## CONCLUSÃO PARCIAL

As células solares orgânicas invertidas que utilizam  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> como camada de transporte de buracos (HTL) apresentaram valores aprimorados de PCE, FF e V<sub>oc</sub> em comparação com o dispositivo de referência PEDOT: PSS, mostrando que  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> obtido neste estudo tem potencial para ser usado como transportador de buracos neste tipo de dispositivos e ainda, substituindo PEDOT: PSS. Além disso, o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> tem a vantagem de melhorar a estabilidade do dispositivo em condições atmosféricas, mesmo sem encapsulamento, como mostra o teste ISOS-O-2 para 400 horas de teste outdoor.

---

**CAPITULO 5**

*Aplicação do MoO<sub>3</sub>: Atividade  
fotocatalítica*

---

## **Apresentação**

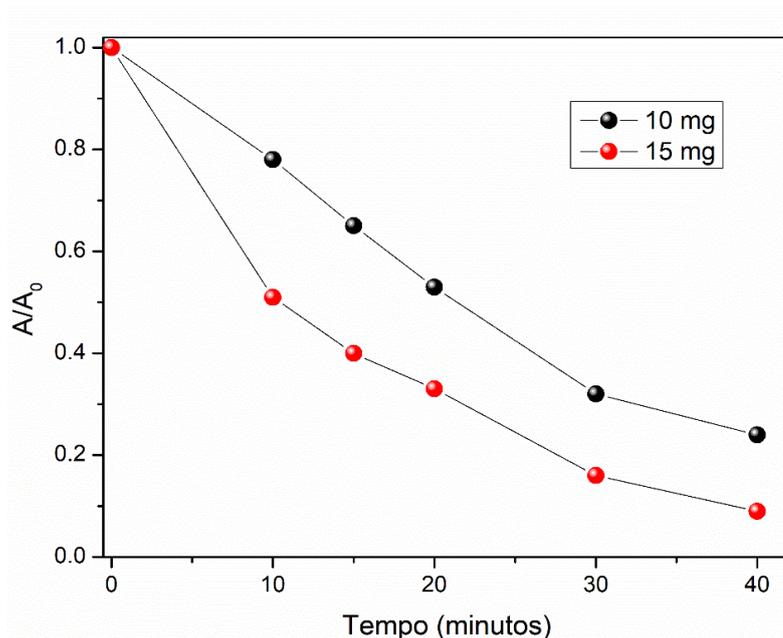
Nesse capítulo será apresentado uma proposta de aplicação para o  $\text{MoO}_3$  como fotocatalisador do corante Rodamina B. Esse estudo foi feito em comparação aos resultados obtidos perante o óxido comercial. Também foram avaliados os efeitos da fotólise e adsorção do corante.

## Teste fotocatalítico de degradação de Rodamina B

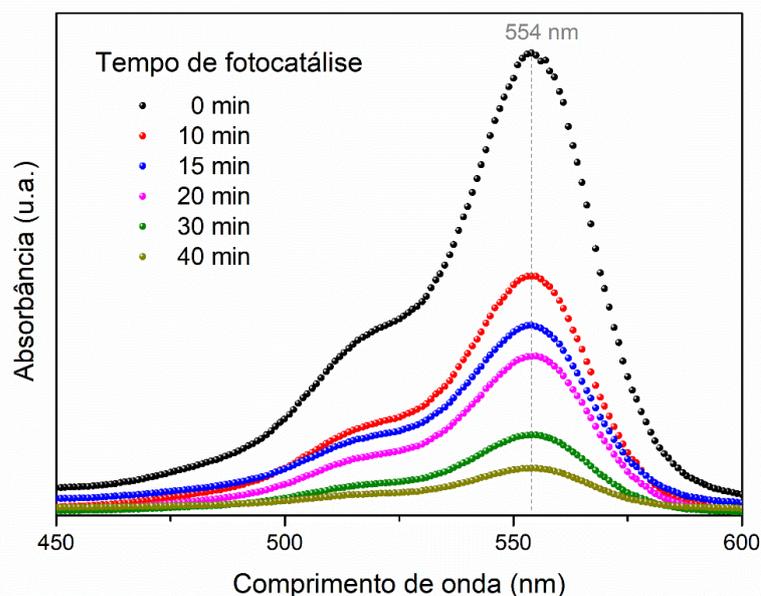
O desempenho fotocatalítico do material  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  foi testado na descoloração/degradação do corante Rodamina B, um corante de coloração rosa intenso de absorção máxima no comprimento de onda de 554 nm, sob irradiação de luz UV.

O primeiro estudo realizado foi em relação a quantidade em gramas de catalisador utilizados nos testes de fotodegradação, que foram 10 e 15 mg, cujos resultados estão apresentados na **Figura 47**. Essas quantidades foram escolhidas de forma aleatória. Como pode ser observado, o teste realizado com 15 mg do catalisador promoveu a diminuição da coloração de RhB mais rapidamente quando comparado com o teste utilizando 10 mg. Esse resultado pode ser atribuído a maior quantidade de sítios ativos disponíveis para promover a descoloração. Em todos os experimentos a temperatura foi mantida constante a 25 °C.

Na **Figura 48** é possível verificar que a banda de absorção no espectro de UV-Vis da RhB, em 554 nm, foi diminuindo com o aumento do tempo de irradiação, usando 15 mg de  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ . Nestes dois gráficos, o tempo de contato da solução do corante com o material catalisador, necessário para estabelecer o equilíbrio de adsorção/dessorção, foi omitido [129,174,175]. O processo de adsorção será mostra posteriormente neste capítulo.

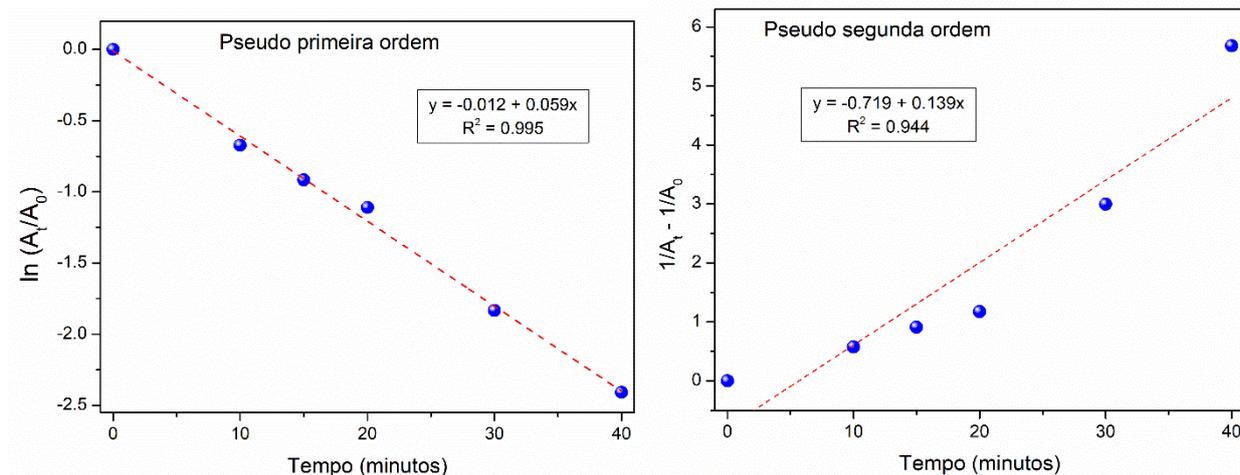


**Figura 47.** Fotocatálise da RhB normalizada pela razão da concentração obtida em função do tempo pela absorvância no tempo zero, usando 10 mg e 15 mg de catalisador.



**Figura 48.** Espectro UV-Vis obtido em intervalos de tempo de irradiação determinados para observar a descoloração da RhB usando 15 mg de  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  como catalisador.

Para fazer um estudo cinético, foi verificado em qual dos modelos cinéticos os melhores dados se enquadram. Para isso, foram avaliados os modelos: i) de pseudo primeira ordem que corresponde com a curva  $\ln(A_t/A_0)$ , onde  $A_t$  é a absorbância em um determinado tempo e  $A_0$  é a absorbância no tempo inicial; e ii) o modelo de pseudo segunda ordem que corresponde com a curva  $(\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0})$ , como pode ser observado na **Figura 49**. No primeiro gráfico, é verificado que a curva varia linearmente com o tempo de irradiação ( $R^2 = 0,995$ ), isto é, a cinética de reação da descoloração de RhB é consistente com o modelo cinético de pseudo primeira ordem. Tal como  $\ln\frac{A_t}{A_0} = -Kt$ , onde  $K$  é a constante de taxa de descoloração para este modelo cinético [118]. Então, foi possível determinar a constante de velocidade de descoloração, que foi de  $0,059 \text{ min}^{-1}$  e o tempo de meia-vida que segue a equação  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$ , igual a 11,74 minutos. Em outras palavras, para diminuir 50% da cor do corante, o sistema necessita apenas de 11,74 minutos de reação.

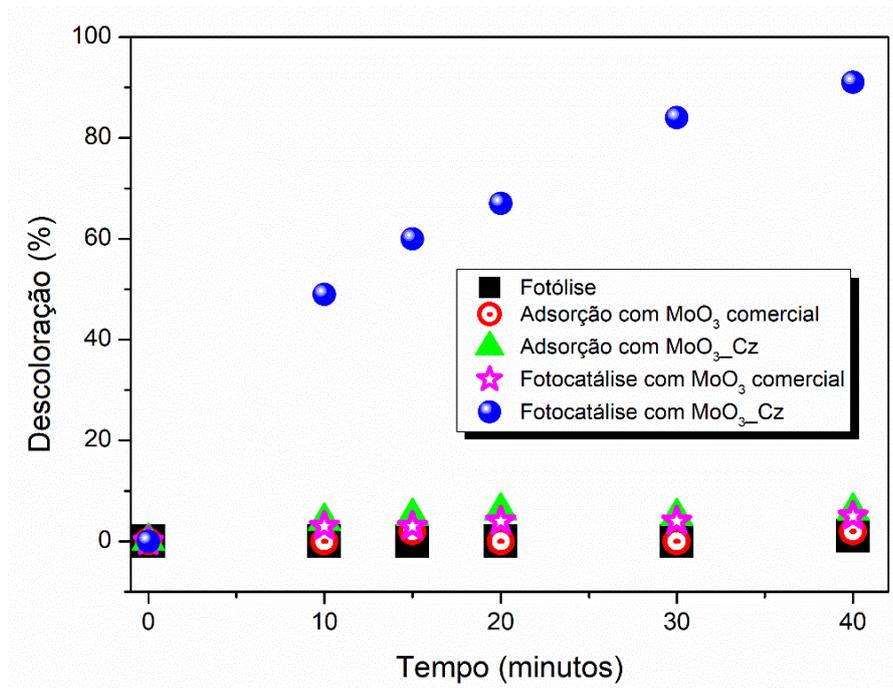


**Figura 49.** Curvas cinéticas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a descoloração de RhB com  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  como catalisador.

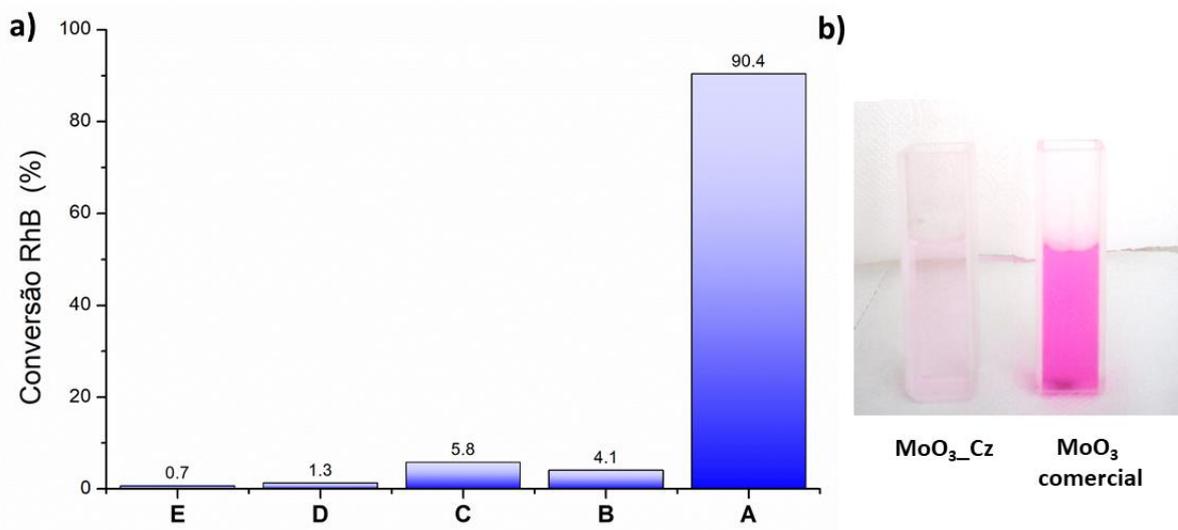
Para avaliar o a descoloração de RhB apenas sob o efeito de luz irradiada, foi realizado o teste de fotólise, que consiste em expor o corante à radiação e analisar alíquotas por espectroscopia UV-Vis em determinados tempos de exposição, na ausência do catalisador. Também foi avaliado o efeito causado pela adsorção do catalisador, bem como pela ação conjunta da luz e do catalisador, a fotocatalise. Nesses casos foi comparado o efeito do  $\text{MoO}_3$  sintetizado e do  $\text{MoO}_3$  comercial, usando 15 mg de catalisador. Esses experimentos podem ser vistos na **Figura 50** e **Figura 51**.

Na **Figura 51a** pode ser visto que o efeito da fotólise corresponde 1 % da descoloração da RhB em 40 minutos de exposição a luz. O efeito do catalisador  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  sob a adsorção do corante é de cerca de 6 % e 91 % referente a fotocatalise. Quando utilizado o  $\text{MoO}_3$  comercial, esse efeito é de 1,3 % de adsorção e 4,1 % da fotocatalise, respectivamente. Um efeito similar foi encontrado no trabalho de Zhong, M. e colaboradores [136] a partir de 120 minutos de exposição a irradiação usando o  $\alpha\text{-MoO}_3$  como fotocatalisador. Entretanto para esse experimento os autores utilizaram 40 mg de  $\alpha\text{-MoO}_3$  e uma concentração de RhB de  $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Outros trabalhos encontrados na literatura foram comparados com este estudo e estão sumarizados abaixo na **Tabela 10**.

Além disso, a **Figura 51b**, mostram um comparativo da solução de RhB após 40 min de exposição a luz e na presença do catalisador, usando o trióxido de molibdênio sintetizado e o comercial. A diferença entre eles é a coloração mais clara, resultante de uma eficiente fotocatalise na presença de material  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ . É importante mencionar que experimento realizados até o momento mostram apenas a descoloração da solução de RhB, e portanto, não é possível afirmar se houve a degradação parcial ou total de RhB, ou seja, a mineralização do corante.



**Figura 50.** Efeito diferentes métodos para descoloração de RhB.



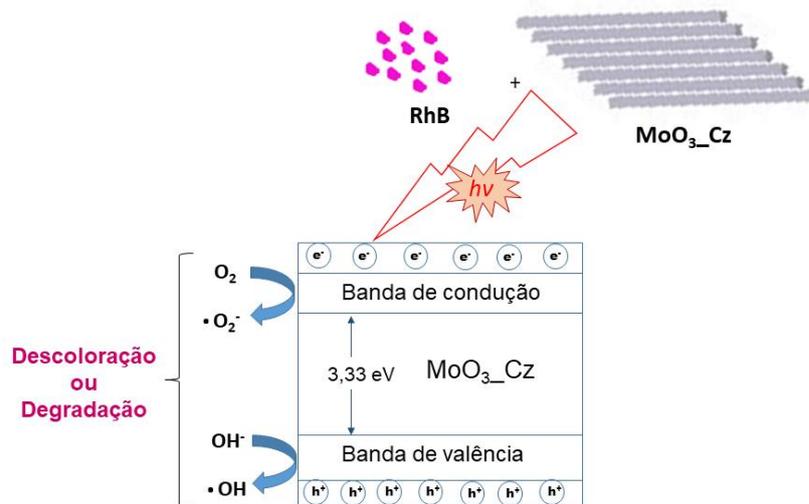
**Figura 51.** (a) Performance da descoloração/degradação do corante RhB: fotocatalise usando 15 mg (A) MoO<sub>3</sub>\_Cz e (B) MoO<sub>3</sub> comercial, adsorção usando 15 mg (C) MoO<sub>3</sub>\_Cz e (D) MoO<sub>3</sub> comercial e (E) fotólise. (b) Fotografia comparando a coloração da RhB após 40 minutos de fotocatalise usando o MoO<sub>3</sub> sintetizado e o comercial.

**Tabela 10.** Comparativo com trabalho encontrados na literatura que usando MoO<sub>3</sub> como catalisador para a descoloração de RhB.

Quantidade de Catalisador (mg)	Lâmpada (W)	Solução (mL)	[ RhB ] (mg/L)	Tempo de Irradiação (min)	Eficiência da descolorização (%)	Ref.
50	250	50	10	60	-	[176]
150	35	150	9,58	140	78	[129]
100	Luz Solar	100	1000	140	98	[177]
70	500	70	10	150	54	[178]
15	30	50	9,4	40	90	Esse trabalho

Com base nos resultados obtidos dos testes de fotodegradação, um mecanismo de descoloração/degradação foi proposto para o corante rodamina B na presença do catalisador, MoO<sub>3</sub>, **Figura 52**: i) os elétrons da banda de valência (VB) MoO<sub>3</sub>-Cz são excitados pela irradiação UV, saltam para a banda de condução (CB) formando os transportadores de cargas (Equação 20) [129]. ii) Então, os elétrons e buracos fotogerados, podem interagir com O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O para produzir espécies ativas (**Equação 23 e Equação 24**) [179]; os elétrons reagem com o oxigênio produzindo radicais superóxidos ( $O_2 + e^- \rightarrow \cdot O_2^-$ ), que pode favorecer a forma H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e OH<sup>-</sup> gerados na superfície do catalisador (como apontado pelo XPS), pela dissociação de moléculas de água [180]. Que ainda podem reagir com os buracos gerados na banda de valência gerando radical hidroxil (OH<sup>-</sup> + h<sup>+</sup> → ·OH), como resultado ocorre a oxidação da rodamina B, causando alteração na coloração da solução [180], e também pode até se decompor, formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O [129,136]. Como pode ser resumido pelas equações abaixo [181].





**Figura 52.** Mecanismo proposto da descoloração/ degradação fotocatalítica do corante rodamina B sob irradiação de luz visível.

---

## CONCLUSÃO PARCIAL

Nesse capítulo foi apresentado o estudo da descoloração do corante rodamina B usando como catalisador o MoO<sub>3</sub>\_Cz. O primeiro teste realizado mostrou que o uso de 15 mg de catalisador apresenta resultados mais eficientes do que usando 10 mg. Além disso, foi mostrado que a catálise do corante ocorreu seguindo o modelo cinético de pseudo primeira ordem, obtendo cerca de 86% a mais de eficiência em comparação ao MoO<sub>3</sub> comercial. O efeito de fotólise e adsorção também foram avaliados, mas sem influência significativa em relação ao efeito ocasionado pela fotocatalise. O mecanismo proposto para a reação mostra que os elétrons e os buracos gerados pela foto indução e presentes pela estrutura do catalisador auxiliam na geração de espécies capazes de descolorir ou ainda até degradar o corante.

---

**CAPITULO 6**

*Aplicação do  $\text{MoO}_3$ : Evolução de hidrogênio*

---

## **Apresentação**

Nesse capítulo será apresentada uma proposta de aplicação para o  $\text{MoO}_3$  como eletrocatalisador de hidrogênio. Esse estudo foi feito em comparação aos resultados obtidos perante o óxido comercial e em três soluções eletrolíticas diferentes,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  e  $\text{LiClO}_4$ .

## Teste Eletroquímico

É conhecido da literatura que o trióxido de molibdênio, devido à sua estrutura lamelar, é capaz de receber íons pequenos como  $H^+$  e  $Li^+$ , e assim, processos de intercalação/desintercalação podem ocorrer nas condições adequadas [21,22]. Essa propriedade é desejada em materiais com potencial aplicação em dispositivos eletrocromáticos e para armazenamento de energia. É conhecido também eletrodos baseados em materiais nanoestruturados e que apresentam melhor desempenho que o mesmo material em tamanho convencional [73]. Diante do exposto, a amostra  $MoO_3\_Cz$  foi caracterizada eletroquimicamente, visando avaliar seu potencial de aplicação nesses dispositivos.

A etapa inicial do estudo eletroquímico consistiu da otimização das condições para a confecção do eletrodo de trabalho, que neste trabalho foi feito utilizando eletrodo de carbono vítreo, tendo uma dispersão do óxido depositada na superfície deste eletrodo. Nessa etapa, a principal dificuldade encontrada foi estabilizar o filme depositado na superfície do carbono vítreo sem a adição de aglutinantes, o que encareceria o processo além de diminuir sua resposta eletroquímica.

Foram testadas dispersões em água, etanol, acetona e isopropanol, mantendo a massa do óxido constante, 10 mg. Dentre estas dispersões, a melhor aderência do filme foi obtida com isopropanol, na proporção de 10 mg/mL do material. A **Figura 53** mostra o eletrodo de carbono vítreo sem a modificação; o eletrodo modificado com  $MoO_3\_Cz$  seco a temperatura ambiente e o eletrodo modificado após as ciclagens eletroquímica em solução eletrolítica de  $H_2SO_4$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Na última imagem, apesar de não estar tão nítida, é possível perceber que o filme passou da coloração cinza claro para azul escuro, isso ocorre devido ao aumento de íons  $H^+$  inseridos nas lamelas do  $MoO_3$ , resultando na estrutura  $H_xMoO_3$  [22,26].

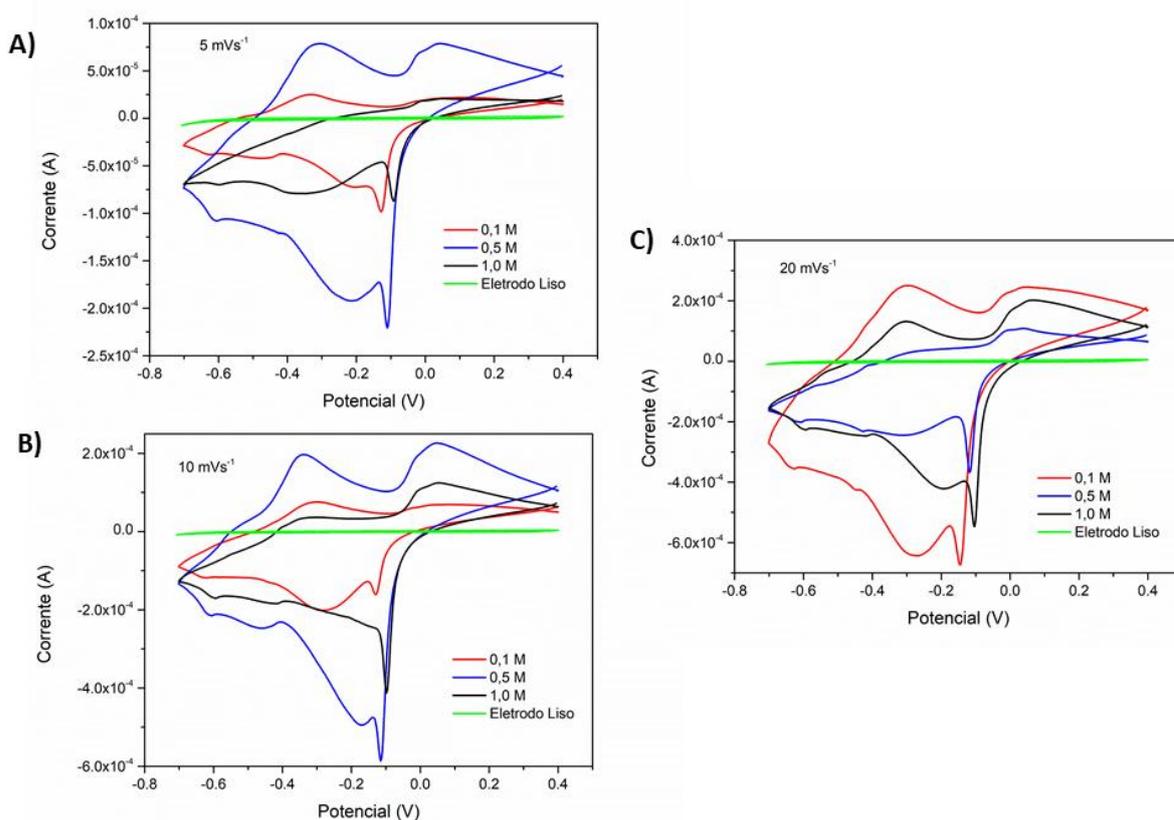


**Figura 53.** Fotografia ilustrativa do eletrodo liso, modificado com  $MoO_3\_Cz$  e após a medida eletroquímica.

As propriedades eletroquímicas do  $MoO_3\_Cz$  foram estudadas a partir dos dados obtidos por voltametria cíclica. Os voltamogramas foram obtidos a diferentes velocidades de varredura e em diferentes concentrações do eletrólito,  $H_2SO_4$ , que foram de 0,1, 0,5 e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , como mostra a **Figura 54**. Nesse teste, para cada medida realizada, o eletrodo foi novamente modificado. Por isso, pode ser observado que os perfis voltamétrico são os mesmos, entretanto a corrente varia para cada experimento. Esse fato pode ser

explicado pelo método utilizado para modificação do eletrodo, que consistiu da deposição de um volume conhecido dispersão e não uma solução homogênea, dessa forma, em um experimento pode haver maior quantidade de material ativo que em outro, mesmo sendo uma variação muito pequena, não se deve ignorar o fato de que pode levar a mudanças visíveis no perfil dos voltamogramas. Diante dessa observação, a determinação correta da ocorrência de processos faradaicos no eletrodo fica comprometida. Processos faradaicos são importantes de serem avaliados, pois podem determinar novas aplicações a esse material, como por exemplo, capacitores [22,137].

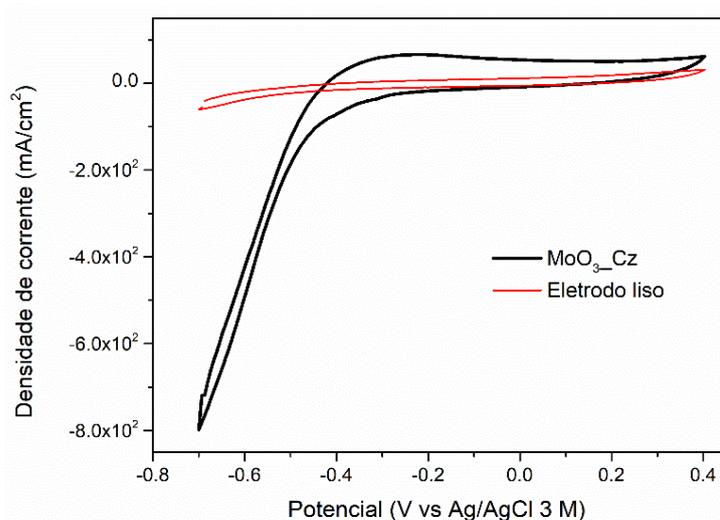
Independente da concentração da solução eletrolítica ou velocidade de varredura na direção catódica/anódica, o processo de inserção/desintercalação de íons  $H^+$  ocorre em  $-0,106/0,057$  V,  $-0,282/-0,306$  V e em  $-0,597/-0,549$  V [182]. Durante o início da varredura, ocorre a inserção dos íons  $H^+$  com um processo bem evidenciado por um sinal no potencial de  $-0,106$  V. Em seguida, ocorre a reoxidação do  $MoO_3$ , devido a saída dos íons  $H^+$  intercalados, as espécies Mo passam para dos estados  $Mo^{VI}$  ( $MoO_2$ ) e  $Mo^V$  ( $H_xMoO_3$ ) para o estado  $Mo^{IV}$  ( $MoO_3$ ) novamente regenerado [22,183]. Esses processos podem ser facilitados devido a presença de defeitos estruturais de superfície do  $MoO_3\_Cz$ , como no caso das vacâncias de oxigênio [182].



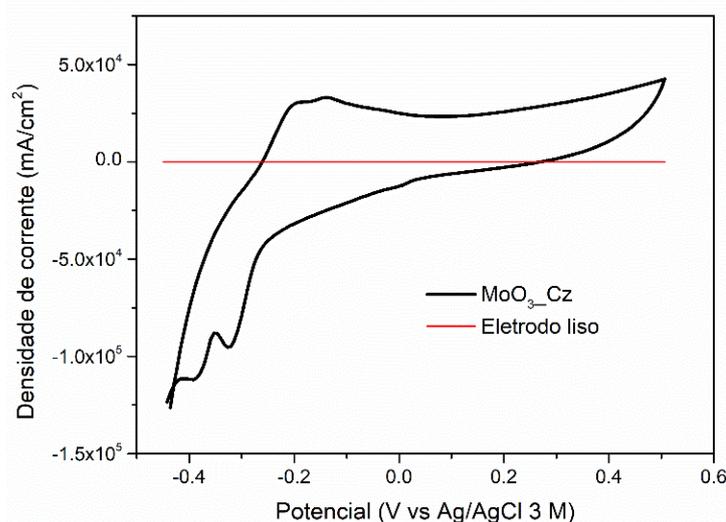
**Figura 54.** Voltametria cíclica do eletrodo liso e modificado com  $MoO_3\_Cz$  em diferentes concentrações de  $H_2SO_4$ , nas velocidades de varredura de  $05\text{ mVs}^{-1}$  (A),  $10\text{ mVs}^{-1}$  (B) e  $20\text{ mVs}^{-1}$  (C).

O perfil voltamétrico do material em eletrólito contendo íons  $Na^+$  e  $Li^+$  também foi avaliado, como pode ser visto nas **Figura 55** e **Figura 56**. A intercalação de íons  $Na^+$  não foi observada, conforme pode ser

visto na **Figura 55**. Acredita-se que isso se deve ao maior tamanho do raio atômico do  $\text{Na}^+$  (com raio atômico de 0,95 Å), quando comparado aos íons  $\text{H}^+$ , que apresentam raio atômico de 0,012 Å [22]. Por outro lado, os voltamogramas obtidos na presença dos íons  $\text{Li}^+$  (raio iônico 0,60 Å), **Figura 56**, apresentam dois pares redox, em -0,324/-0,139 V e em -0,390/-0,202 V, sendo atribuídos a intercalação/desintercalação desse íon, formando  $\text{Li}_x\text{MoO}_{3-x}$ . Esse resultado mostra que o  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  é um potencial candidato para ser aplicado em baterias de íons lítio [182,184]. Ainda pode ser observado nas **Figura 55** e **Figura 56** que existe um processo de evolução de hidrogênio na região de -0,35 V, apontando que o material pode ser utilizado na evolução eletroquímica de  $\text{H}_2$  em diferentes soluções eletrolíticas.



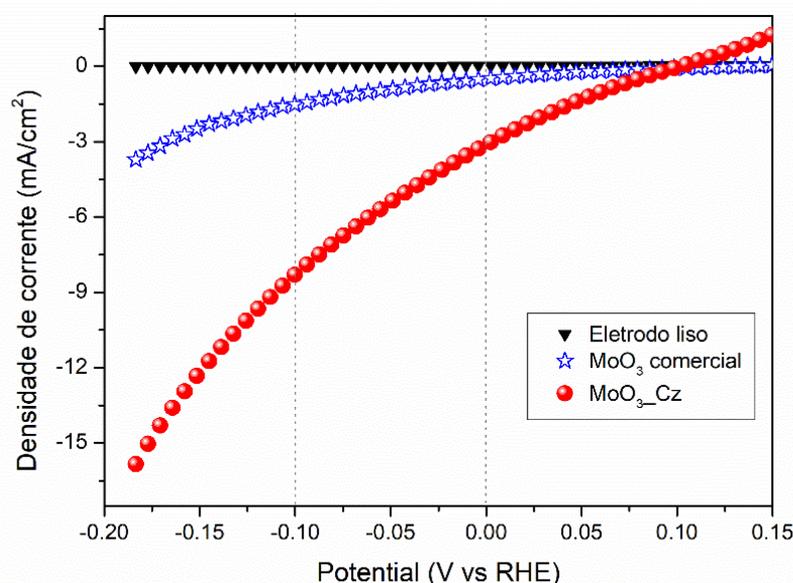
**Figura 55.** Voltametria cíclica do eletrodo liso e modificado com  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  em eletrólito de  $\text{NaClO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , nas velocidades de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 56.** Voltametria cíclica do eletrodo liso e modificado com  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  em eletrólito de  $\text{LiClO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , nas velocidades de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

## Evolução de hidrogênio

A evolução eletroquímica de hidrogênio foi verificada por voltametria linear em solução eletrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , comparando o eletrodo liso (carbono vítreo) e o eletrodo modificado com  $\text{MoO}_3$  comercial e com  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ . Como pode ser observado na **Figura 57**, os valores para as densidades de correntes são observados em  $-0,009$ ;  $-3,672$  e  $-15,871 \text{ mA/cm}^2$ , respectivamente. A melhor eficiência na evolução de hidrogênio mostrada pelo  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  sugere que este processo é facilitado principalmente pela presença das vacâncias de oxigênio, em que estas espécies melhoram a condutividade eletrônica do  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  quando comparado com os outros materiais [182]. Estes resultados corroboram os dados obtidos pelas técnicas de caracterização mostradas anteriormente.



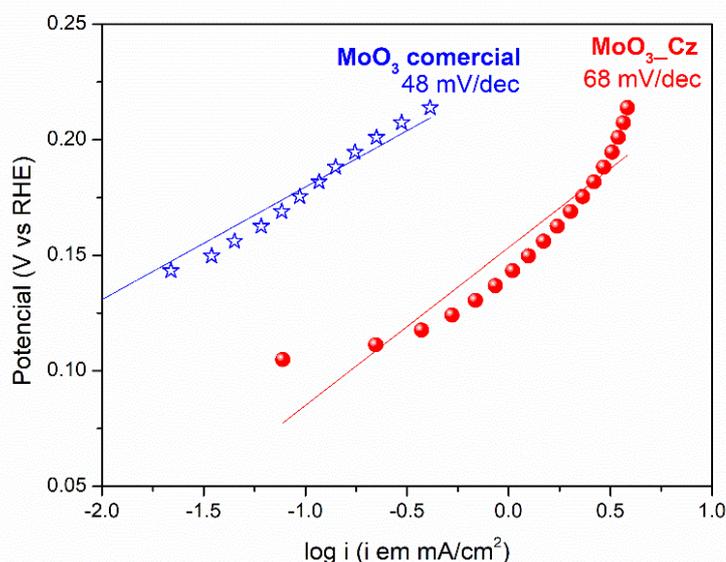
**Figura 57.** Voltametria linear do eletrodo liso, do eletrodo modificado com a dispersão do  $\text{MoO}_3$  comercial e do  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$ , na velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  em solução eletrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

A partir dos dados obtidos da voltametria linear, foi possível traçar a curva de Tafel (**Figura 58**). A curva de Tafel serve para determinar a cinética eletroquímica da reação global da eletrocatalise [185]. O potencial foi convertido para o potencial padrão de evolução de hidrogênio (RHE), para isso os valores de potencial obtidos na **Figura 57** foram subtraídos de  $-0,207 \text{ V}$ , que se refere ao valor do potencial do eletrodo  $\text{Ag/AgCl}$   $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Foi então, traçada uma curva do log da densidade de corrente versus o potencial de RHE. Observa-se na **Figura 58** que a curva obtida do eletrodo liso é uma reta e por estar em uma corrente menor, não aparece. Na **Tabela 11** são mostrados os valores referentes aos dados obtidos da **Figura 57** e **Figura 58**. A atividade específica do  $\text{MoO}_3\text{-Cz}$  é cerca de 5,4 vezes maior em  $0,0 \text{ V}$  e  $-0,1 \text{ V}$  que o  $\text{MoO}_3$  comercial, isso mostra que uma síntese mais simples e barata pode ser uma promissora alternativa para a obtenção de um eletrocatalisador para evolução eletroquímica de hidrogênio, mais eficiente. O valor “onset” se refere ao

potencial em que ocorre a primeira corrente de catálise [143]. Altos valores de *onset* indicam um comportamento não linear, e valores maiores que 0,25 V mostram que o processo não é controlado cineticamente [186]. Nesse caso os dois materiais apresentaram o mesmo potencial *onset* de 0,092 V, o que indica que é um processo controlado cineticamente, sendo a densidade de corrente inicial ( $I_0$ ) do MoO<sub>3</sub>\_Cz cerca de 3 vezes maior que o comercial.

Ainda, os dois materiais apresentaram o mecanismo cinético de Volmer-Tafel, que se reflete na rápida reação de descarga dos átomos de hidrogênios adsorvidos quimicamente, devido a inclinação de Tafel ser maior que 38 mV/dec e menor que 116 mV/dec [141,143,144]. Os valores encontrados na literatura para a inclinação de Tafel para o MoO<sub>3</sub> é de aproximadamente 138 mV/dec [45,138], indicando um mecanismo mais lento de descarga dos átomos de hidrogênio adsorvidos e ainda podendo haver processos de recombinação de íons H<sup>+</sup> da solução com os átomos adsorvidos pelo eletrocatalisador, chamado de mecanismo Volmer- Heyrovsky [141,144].

Sabe-se que um material catalítico idealizado deve possuir alta  $I_0$  e baixo valor da inclinação de Tafel [141]. Assim, de maneira geral, os resultados obtidos para evolução eletroquímica de hidrogênio reforçam que a presença de defeitos estruturais como a presença de vacâncias de oxigênio, podem atuar como sítios ativos para catálise, aumentando a condutividade eletrônica dentro do material e melhorando o processo de adsorção e dessorção de hidrogênio no seu interior, sugerindo que o MoO<sub>3</sub>\_Cz pode ser utilizado como eletrocatalisador para esse fim.



**Figura 58.** Curva de Tafel do MoO<sub>3</sub> comercial e do MoO<sub>3</sub>\_Cz em baixa região de potencial (0,05 a 0,25 V).

**Tabela 11.** Dados da evolução eletroquímica de hidrogênio usando o MoO<sub>3</sub> comercial e o MoO<sub>3</sub>\_Cz.

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Atividade específica em 0,0 V (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Atividade específica em -0,1 V (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Onset (V vs RHE)</b>	<b>Inclinação de Tafel (mV/dec)</b>	<b>I<sub>0</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
MoO <sub>3</sub> comercial	-0,574	-1,562	0,092	48	-0,071
MoO <sub>3</sub> _Cz	-3,144	-8,366	0,092	68	-0,227

---

## CONCLUSÃO PARCIAL

Os testes eletroquímicos mostraram que é possível utilizar uma dispersão de MoO<sub>3</sub>\_Cz em isopropanol para modificar o eletrodo de trabalho, entretanto a sua reprodutibilidade é bastante comprometida, podendo ser realizados outros testes para melhorar a forma de deposição. Apesar dessa limitação, foi possível verificar o processo de intercalação e desintercalação dos íons H<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>, e não sendo observado esse processo para íons Na<sup>+</sup>. Em ambas as soluções eletrolíticas testadas, apresentaram o processo de evolução de hidrogênio foi observado, o que foi explorado através da voltametria linear. Com esses dados foi possível traçar a curva de Tafel e obter informações a respeito do tipo de mecanismo que ocorre a formação de H<sub>2</sub>, ocorrendo pelo mecanismo Volmer-Tafel. Quando comparado com os dados obtidos da literatura, observou-se que o MoO<sub>3</sub>\_Cz apresenta um mecanismo cinético mais rápido para a evolução de hidrogênio, indicando que a presença de vacâncias de oxigênio provenientes dos defeitos estruturais do material atua como sítios ativos e favorecem o aumento da condutividade eletrônica.

---

**CAPITULO 7**

*Considerações finais e Perspectivas futuras*

---

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os dados apresentados, conclui-se que o método de síntese é eficiente para obter o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> com tamanho reduzido das partículas, na forma de pó, com crescimento preferencial e com defeitos estruturais, que conferem versatilidade e multifuncionalidade a este material, o qual foi aplicado com sucesso em: i) em células solares substituindo o PEDOT:PSS ou como alternativa a outros óxidos, como transportador de buracos; ii) como catalisador para fotocatalise de corantes como a Rodamina B; iii) entre outras aplicações, como evolução eletroquímica de hidrogênio ou em baterias de íons lítio.

1. As rotas de síntese propostas mostraram que é possível obter o MoO<sub>3</sub> com alto grau de cristalinidade, com bom rendimento e ainda sem resquícios do seu precursor, usando os métodos físicos como a calcinação e métodos químicos como o refluxo em meio ácido.
2. As técnicas de caracterização mostram que o material obtido por refluxo possui morfologia de fitas com duas dimensões na escala nanométrica, o que aumenta sua área superficial. Ainda apontaram a existência de defeitos estruturais caracterizados por vacâncias de oxigênio, que diminuem a sua função de trabalho e aumentam a condutividade elétrica.
3. Os experimentos em célula solar, mostraram que o MoO<sub>3</sub> pode substituir o PEDOT:PSS como transportador de buracos e ainda pode atuar como uma camada protetora das partes mais internas do dispositivo fotovoltaico, podendo ser utilizado sem a necessidade de encapsulamento em testes outdoor, por exemplo.
4. A fotocatalise da Rodamina B foi acompanhada pela diminuição da coloração do corante. Mostrando que o material sintetizado apresenta excelente resposta quando comparado com o MoO<sub>3</sub> comercial. Além disso, os resultados mostraram que a cinética da reação é de pseudo primeira ordem, o que indica que dependem apenas da concentração do corante.
5. Os testes eletroquímicos mostraram que é possível utilizar o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> como eletrocatalisador para evolução de hidrogênio, independente da solução eletrolítica utilizada (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> e LiClO<sub>4</sub>) e ainda pode atuar em baterias lítio. O mecanismo cinético de evolução de hidrogênio, mostrou ser mais rápido do que os relatados pela literatura, reforçando ainda mais o potencial de aplicação deste material.

---

## **PERSPECTIVAS FUTURAS**

- Como o material obtido por refluxo a 150 minutos se mostrou promissor, seria interessante explorar as propriedades do material obtido a 300 minutos para verificar as diferenças.
- Complementar os testes de fotocatalise da Rodamina B, verificando quais os produtos gerados pelo processo de descoloração.
- Realizar novos testes eletroquímicos usando uma pasta com o material e PVDF, ou outro aglutinante com o objetivo de obter reprodutibilidade dos resultados.
- Fazer testes eletroquímicos com diversas ciclagens para verificar o comportamento do material. E se o material tem estabilidade após vários ciclos.

---

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigos Publicados:

- BORTOTI, ANDRESSA A.;** GAVANSKI, AMANDA F.; GALLI, ANDRESSA; DE CASTRO, ERYZA G. Enhanced photocatalytic activity for rhodamine b dye of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> converted from MoS<sub>2</sub> (Em processo de Submissão).
- BORTOTI, ANDRESSA A.;** NUNES, CÍCERO V.; GONÇALVES, JOSUÉ M.; LOPES, MAURO C.; GALLI, ANDRESSA; DE CASTRO, ERYZA G. Electrochemical properties and enhanced hydrogen evolution of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanostructured electrocatalyst (Em processo de Submissão).
- BORTOTI, ANDRESSA A.;** GAVANSKI, AMANDA F.; VELAZQUEZ, YEGRAF R.; GALLI, ANDRESSA; DE CASTRO, ERYZA G. Facile and low cost oxidative conversion of MoS<sub>2</sub> in  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>: Synthesis, characterization and application. Journal of solid state chemistry, v. 252, p. 111-118, 2017.
- BORTOTI, A. A.;** ROSA, M. F.; LOBO, V. S.; BARICCATTI, R. A. Avaliação do processo foto-Fenton na descoloração de um corante têxtil comercial. Semina. Ciências Exatas e Tecnológicas (Online), v. 37, p. 81, 2016.
- NUNES, CÍCERO V.; DANCZUK, MARINS; **BORTOTI, ANDRESSA A.;** GUIMARÃES, ROBSON R.; GONÇALVES, JOSUÉ M.; ARAKI, KOITI; BANCZEK, EVERSON DO P.; ANAISSI, FAUZE JACÓ Enhanced Stability and Conductivity of Ni(OH) /Smectite Clay Composites. Journal of the Electrochemical Society, v. 163, p. A2356-A2361, 2016.
- LIMA, F. A. S.; BELIATIS, M. J.; ROTH, B.; ANDERSEN, T. R.; **BORTOTI, A. A.;** REYNA, Y.; CASTRO, E. G.; VASCONCELOS, I. F.; GEVORGYAN, S. A.; KREBS, F.; LIRA-CANTU, M. Flexible ITO-free organic solar cells applying aqueous solution-processed V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hole transport layer: An outdoor stability study. APL Materials, v. 4, p. 026104, 2016.
- NUNES, CÍCERO V.; DANCZUK, MARINS; **BORTOTI, ANDRESSA A.;** GONÇALVES, JOSUÉ M.; ARAKI, KOITI; ANAISSI, FAUZE J. Unexpected effect of drying method on the microstructure and electrocatalytic properties of bentonite/alpha-nickel hydroxide nanocomposite. Journal of Power Sources (Print), v. 297, p. 408-412, 2015.

### Patentes e registros:

CASTRO, E. G.; GALLI, A.; **BORTOTI, A. A.;** ANTONIAZZI, C.; GAVANSKI, A. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201601643, título: "PROCESSO SIMPLIFICADO DE GERAÇÃO DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO NA FORMA DE PÓ", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depósito: 15/07/2016

---

## REFERÊNCIAS

- [1] K.D. Parghi, R. V. Jayaram, Sequential oxidation and condensation of alcohols to benzimidazoles/benzodiazepines by MoO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> as a heterogeneous bifunctional catalyst, *Catal. Commun.* 11 (2010) 1205–1210. doi:10.1016/j.catcom.2010.07.008.
- [2] G.P. Nagabhushana, D. Samrat, G.T. Chandrappa,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoparticles: solution combustion synthesis, photocatalytic and electrochemical properties, *RSC Adv.* 4 (2014) 56784–56790. doi:10.1039/C4RA05135A.
- [3] Y. Song, H. Wang, Z. Li, N. Ye, L. Wang, Y. Liu, HxMoO<sub>3</sub>@C nanobelts: Green synthesis and superior lithium storage properties, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 3613–3623. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.027.
- [4] K. Zhou, W. Zhou, X. Liu, Y. Sang, S. Ji, W. Li, et al., Ultrathin MoO<sub>3</sub> nanocrystals self-assembled on graphene nanosheets via oxygen bonding as supercapacitor electrodes of high capacitance and long cycle life, *Nano Energy.* 12 (2015) 510–520. doi:10.1016/j.nanoen.2015.01.017.
- [5] Y.H. Cho, Y.N. Ko, Y.C. Kang, I.D. Kim, J.H. Lee, Ultrasensitive and ultrasensitive detection of trimethylamine using MoO<sub>3</sub> nanoplates prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Sensors Actuators, B Chem.* 195 (2014) 189–196. doi:10.1016/j.snb.2014.01.021.
- [6] C. Zollfrank, K. Gutbrod, P. Wechsler, J.P. Guggenbichler, Antimicrobial activity of transition metal acid MoO(3) prevents microbial growth on material surfaces., *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 32 (2012) 47–54. doi:10.1016/j.msec.2011.09.010.
- [7] N. Desai, S. Mali, Chemically Grown MoO<sub>3</sub> Nanorods for Antibacterial Activity Study, *J. Nanomed. Nanotechnol.* 6 (2015). doi:10.4172/2157-7439.1000338.
- [8] T. Yunusi, C. Yang, W. Cai, F. Xiao, J. Wang, X. Su, Synthesis of MoO<sub>3</sub> submicron belts and MoO<sub>2</sub> submicron spheres via polyethylene glycol-assisted hydrothermal method and their gas sensing properties, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3435–3439. doi:10.1016/j.ceramint.2012.09.096.
- [9] Y. Wang, Q. Luo, N. Wu, Q. Wang, H. Zhu, L. Chen, et al., Solution-Processed MoO<sub>3</sub>:PEDOT:PSS Hybrid Hole Transporting Layer for Inverted Polymer Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2015) 150320103738006. doi:10.1021/am509049t.
- [10] T. Mizushima, Y. Moriya, N.H.H. Phuc, H. Ohkita, N. Kakuta, Soft chemical transformation of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> to  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> as a catalyst for vapor-phase oxidation of methanol, *Catal. Commun.* 13 (2011) 10–13. doi:10.1016/j.catcom.2011.06.012.
- [11] H. Luo, M. Wei, K. Wei, A new metastable phase of crystallized MoO<sub>3</sub>.0.3H<sub>2</sub>O nanobelts, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 85–90. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.07.059.
- [12] C.J. Machiels, W.H. Cheng, U. Chowdhry, W.E. Farneth, F. Hong, E.M. McCarron, et al., The effect of the structure of molybdenum oxides on the selective oxidation of methanol, *Appl. Catal.* 25 (1986) 249–256. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81243-9.
- [13] T. Mizushima, K. Fukushima, H. Ohkita, N. Kakuta, Synthesis of  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> through evaporation of HNO<sub>3</sub>-added molybdic acid solution and its catalytic performance in partial oxidation of methanol, *Appl. Catal. A Gen.* 326 (2007) 106–112. doi:10.1016/j.apcata.2007.04.006.
- [14] E.M. McCarron,  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>: a Metastable Analogue of W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 101 (1986) 336–338.
- [15] S. Bai, C. Chen, Y. Tian, S. Chen, R. Luo, D. Li, et al., Facile synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanorods with high sensitivity to CO and intrinsic sensing performance, *Mater. Res. Bull.* 64 (2015) 252–256. doi:10.1016/j.materresbull.2014.12.049.
- [16] J. Zhou, N. Lin, L. Wang, K. Zhang, Y. Zhu, Y. Qian, Synthesis of hexagonal MoO<sub>3</sub> nanorods and a study of their electrochemical performance as anode materials for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 7463–7468. doi:10.1039/C5TA00516G.

- 
- [17] A. Chithambararaj, A.C. Bose, Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO<sub>3</sub> nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 8105–8110. doi:10.1016/j.jallcom.2011.05.067.
- [18] Z. Li, Y. Li, E. Zhan, N. Ta, W. Shen, Morphology-controlled synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanomaterials for ethanol oxidation, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 15370. doi:10.1039/c3ta13402d.
- [19] K. Dewangan, N.N. Sinha, P.K. Sharma, A.C. Pandey, N. Munichandraiah, N.S. Gajbhiye, Synthesis and characterization of single-crystalline  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanofibers for enhanced Li-ion intercalation applications, *CrystEngComm.* 13 (2011) 927. doi:10.1039/c0ce00271b.
- [20] K. Schuh, W. Kleist, M. Høj, A.D. Jensen, P. Beato, G.R. Patzke, et al., Systematic study on the influence of the morphology of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> on the selective oxidation of propylene, *J. Solid State Chem.* 228 (2015) 42–52. doi:10.1016/j.jssc.2015.04.011.
- [21] M.E. Spahr, P. Novák, O. Haas, R. Nesper, Electrochemical insertion of lithium, sodium, and magnesium in molybdenum(VI) oxide, *J. Power Sources.* 54 (1995) 346–351. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(94)02099-O.
- [22] I. Shakir, M. Shahid, U.A. Rana, M.F. Warsi, In situ hydrogenation of molybdenum oxide nanowires for enhanced supercapacitors, *RSC Adv.* 4 (2014) 8741. doi:10.1039/c3ra44837a.
- [23] S. Hariharan, K. Saravanan, P. Balaya,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>: A high performance anode material for sodium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 31 (2013) 5–9. doi:https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.02.020.
- [24] U.K. Sen, S. Mitra, Electrochemical activity of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nano-belts as lithium-ion battery cathode, *RSC Adv.* 2 (2012) 11123. doi:10.1039/c2ra21373g.
- [25] M. Wang, K.J. Koski, Reversible Chemochromic MoO<sub>3</sub> Nanoribbons through Zerovalent Metal Intercalation, (2015) 3226–3233.
- [26] S.M. Lee, V.S. Saji, C.W. Lee, Electrochemical multi-coloration of molybdenum oxide bronzes, *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 2348–2352. doi:10.5012/bkcs.2013.34.8.2348.
- [27] K.K. and R.W. and S.Y. and Y.H. and S.S. and M. Yano, Characteristics of MoO<sub>3</sub> films grown by molecular beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 05FJ02. http://stacks.iop.org/1347-4065/53/i=5S1/a=05FJ02.
- [28] S.Y. Lin, C.M. Wang, K.S. Kao, Y.C. Chen, C.C. Liu, Electrochromic properties of MoO<sub>3</sub> thin films derived by a sol-gel process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 53 (2010) 51–58. doi:10.1007/s10971-009-2055-6.
- [29] Y. Shen, Y. Yang, F. Hu, Y. Xiao, P. Yan, Z. Li, Novel coral-like hexagonal MoO<sub>3</sub> thin films: Synthesis and photochromic properties, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 29 (2014) 250–255. doi:10.1016/j.mssp.2014.03.055.
- [30] Y. Shen, F. Hu, Y. Yang, Y. Xiao, P. Yan, Z. Li, Effect of formaldehyde on the photochromic properties of ordered molybdenum oxide thin films produced by hydrothermal process, *Surf. Coatings Technol.* 240 (2014) 393–398. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.12.062.
- [31] O. Lupan, V. Cretu, M. Deng, D. Gedamu, I. Paulowicz, S. Kaps, et al., Versatile growth of freestanding orthorhombic  $\alpha$ -molybdenum trioxide nano- and microstructures by rapid thermal processing for gas nanosensors, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 15068–15078. doi:10.1021/jp5038415.
- [32] S.R. Dhage, M.S. Hassan, O.B. Yang, Low temperature fabrication of hexagon shaped h-MoO<sub>3</sub> nanorods and its phase transformation, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 511–514. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.10.076.
- [33] C. V. Ramana, V. V. Atuchin, I.B. Troitskaia, S. a. Gromilov, V.G. Kostrovsky, G.B. Saupe, Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>), *Solid State Commun.* 149 (2009) 6–9. doi:10.1016/j.ssc.2008.10.036.
- [34] T. Li, W. Zeng, Y. Zhang, S. Hussain, Nanobelt-assembled nest-like MoO<sub>3</sub> hierarchical structure: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties, *Mater. Lett.* 160 (2015) MLBLUED1503037. doi:10.1016/j.matlet.2015.08.031.

- [35] H.-H. Chang, K.-M. Chiang, H.-W. Kang, W.-J. Chi, J.-H. Chang, C.-I. Wu, et al., Solution-Processed Molybdenum Oxide Treated Silver Nanowire Network: A Highly Conductive Transparent Conducting Electrode with Superior Mechanical and Hole Injection Properties, *Nanoscale*. (2015). doi:10.1039/C4NR06805J.
- [36] S. Murase, Y. Yang, Solution processed MoO<sub>3</sub> interfacial layer for organic photovoltaics prepared by a facile synthesis method, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2459–2462. doi:10.1002/adma.201104771.
- [37] J. Dagar, P. Tyagi, R. Ahmad, R. Singh, O.P. Sinha, C.K. Suman, et al., Application of 2D-MoO<sub>3</sub> nano-flakes in organic light emitting diodes: effect of semiconductor to metal transition with irradiation, *RSC Adv.* 5 (2014) 8397–8403. doi:10.1039/C4RA12430H.
- [38] M.C. Wu, C.S. Lee, ??-MoO<sub>3</sub> nanocrystals of controlled size on a glass substrate, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 629–632. doi:10.1016/j.materresbull.2008.06.034.
- [39] V. Kumar, X. Wang, P.S. Lee, Formation of hexagonal-molybdenum trioxide (h-MoO<sub>3</sub>) nanostructures and their pseudocapacitive behavior, *Nanoscale*. 7 (2015) 11777–11786. doi:10.1039/C5NR01505G.
- [40] T.H. Chiang, H.C. Yeh, A novel synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts and the characterization, *J. Alloys Compd.* 585 (2014) 535–541. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.137.
- [41] X. Zeng, X. Zhang, M. Yang, Y. Qi, A facile hydrothermal method for the fabrication of one-dimensional MoO<sub>3</sub> nanobelts, *Mater. Lett.* 112 (2013) 87–89. doi:10.1016/j.matlet.2013.08.130.
- [42] Y. Li, T. Liu, T. Li, X. Peng, Hydrothermal fabrication of controlled morphologies of MoO<sub>3</sub> with CTAB: Structure and growth, *Mater. Lett.* 140 (2015) 48–50. doi:10.1016/j.matlet.2014.10.153.
- [43] R. Nadimicherla, W. Chen, X. Guo, Synthesis and characterization of a-MoO<sub>3</sub> nanobelt composite positive electrode materials for lithium battery application, *Mater. Res. Bull.* 66 (2015) 140–146. doi:10.1016/j.materresbull.2015.02.036.
- [44] Y. Ma, Y. Jia, Z. Jiao, L. Wang, M. Yang, Y. Bi, et al., Facile synthesise  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts with high adsorption property, *Mater. Lett.* 157 (2015) 53–56. doi:10.1016/j.matlet.2015.05.095.
- [45] H. Sinaim, D.J. Ham, J.S. Lee, A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, Free-polymer controlling morphology of a-MoO<sub>3</sub> nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties, *J. Alloys Compd.* 516 (2012) 172–178. doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.024.
- [46] L. Jiao, H. Yuan, Y. Si, Y. Wang, M. Zhao, Y. Wang, A novel method for synthesis of microstructure MoO<sub>3</sub>, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3112–3114. doi:10.1016/j.matlet.2005.05.029.
- [47] P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO<sub>3</sub>, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13487–13495. doi:10.1016/j.ceramint.2014.05.076.
- [48] Z. Wang, S. Madhavi, X.W. Lou, Ultralong a-MoO<sub>3</sub> nanobelts: Synthesis and effect of binder choice on their lithium storage properties, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 12508–12513. doi:10.1021/jp304216z.
- [49] R. Nadimicherla, Y. Liu, K. Chen, W. Chen, Electrochemical performance of new a-MoO<sub>3</sub> nanobelt cathode materials for rechargeable Li-ion batteries, *Solid State Sci.* 34 (2014) 43–48. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2014.05.012.
- [50] S. Komarneni, Y. Dong, J. Young, S. Han, Solvothermal / Hydrothermal Synthesis of Metal Oxides and Metal Powders with and without Microwaves, *Z. Naturforsch.* 65 (2010) 1033 – 1037. doi:10.1002/chin.201043010.
- [51] J. Li, X. Liu, Preparation and characterization of a-MoO<sub>3</sub> nanobelt and its application in supercapacitor, *Mater. Lett.* 112 (2013) 39–42. doi:10.1016/j.matlet.2013.08.094.
- [52] J. Li, Q. Wu, J. Wu, Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods, in: M. Aliofkhaezrai (Ed.), *Handb. Nanoparticles*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 295–

328. doi:10.1007/978-3-319-15338-4\_17.
- [53] Y.L. Yang, Y. Shen, Z. Li, Reaction time effect of straw-like MoO<sub>3</sub> prepared with a facile, additive-free hydrothermal process, *RSC Adv.* 5 (2015) 255–260. doi:10.1039/C4RA09783A.
- [54] A. Chithambararaj, N. Rajeswari Yogamalar, A.C. Bose, Hydrothermally Synthesized h-MoO<sub>3</sub> and α-MoO<sub>3</sub> Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 1984–1995. doi:10.1021/acs.cgd.5b01571.
- [55] J. Gong, W. Zeng, H. Zhang, Hydrothermal synthesis of controlled morphologies of MoO<sub>3</sub> nanobelts and hierarchical structures, *Mater. Lett.* 154 (2015) 170–172. doi:10.1016/j.matlet.2015.04.092.
- [56] L. Cai, P.M. Rao, X. Zheng, Morphology-controlled flame synthesis of single, branched, and flower-like α-MoO<sub>3</sub> nanobelt arrays, *Nano Lett.* 11 (2011) 872–877. doi:10.1021/nl104270u.
- [57] T.H. Chiang, H.C. Yeh, A novel synthesis of α-MoO<sub>3</sub> nanobelts and the characterization, *J. Alloys Compd.* 585 (2014) 535–541. doi:10.1016/j.jallcom.2013.09.137.
- [58] B.P. Bastakoti, M. Imura, Y. Nemoto, Y. Yamauchi, Synthesis of MoO<sub>3</sub> nanotubes by thermal mesostructural transition of spherical triblock copolymer micelle templates, *Chem. Commun.* 48 (2012) 12091–12093. doi:10.1039/C2CC36287B.
- [59] L. Sui, Y.-M. Xu, X.-F. Zhang, X.-L. Cheng, S. Gao, H. Zhao, et al., Construction of three-dimensional flower-like α-MoO<sub>3</sub> with hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 208 (2015) 406–414. doi:10.1016/j.snb.2014.10.138.
- [60] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, Nanobelts of Semiconducting Oxides, *Science* (80-. ). 291 (2001) 1947 LP-1949. <http://science.sciencemag.org/content/291/5510/1947.abstract>.
- [61] S. Alizadeh, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, MoO<sub>3</sub> fibers and belts: Molten salt synthesis, characterization and optical properties, *Ceram. Int.* 41 (2015) 10839–10843. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.024>.
- [62] S. Phadungthitidhada, P. Mangkorntong, S. Choopun, N. Mangkorntong, D. Wongratanaphisan, Synthesis of MoO<sub>3</sub> nanobelts by medium energy nitrogen ion implantation, *Mater. Lett.* 65 (2011) 568–571. doi:10.1016/j.matlet.2010.10.074.
- [63] P. Badica, Preparation through the vapor transport and growth mechanism of the first-order hierarchical structures of MoO<sub>3</sub> belts on sillimanite fibers, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 794–801. doi:10.1021/cg060893s.
- [64] C. a. Ellefson, O. Marin-Flores, S. Ha, M.G. Norton, Synthesis and applications of molybdenum (IV) oxide, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2057–2071. doi:10.1007/s10853-011-5918-5.
- [65] J. Chen, M. Wang, X. Liao, Z. Liu, J. Zhang, L. Ding, et al., Large-scale synthesis of single-crystal molybdenum trioxide nanobelts by hot-wire chemical vapour deposition, *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 406–410. doi:10.1016/j.jallcom.2014.09.069.
- [66] P. Afanasiev, Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials, *Comptes Rendus Chim.* 11 (2008) 159–182. doi:10.1016/j.crci.2007.04.009.
- [67] B. Windom, W. Sawyer, D. Hahn, A Raman Spectroscopic Study of MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>: Applications to Tribological Systems, *Tribol. Lett.* 42 (2011) 301–310. doi:10.1007/s11249-011-9774-x.
- [68] F. Wypych, Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente: doze anos depois, *Quim. Nova.* 37 (2014) 1220–1226. [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422014000700018&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000700018&nrm=iso).
- [69] F. Wypych, Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente, *Quim. Nova.* 25 (2002) 83–88. [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000100015&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100015&nrm=iso).
- [70] N.M. M. A. Santa Ana E. Benavente, P. Gómez-Romero, G. González, Electrochemical behavior of lithium intercalated in a molybdenum disulfide-crown ether nanocomposite, *Electrochim. Acta.* 53

- (2007) 1432–1438.
- [71] K. Kalantar-zadeh, J.Z. Ou, Biosensors Based on Two-Dimensional MoS<sub>2</sub>, *ACS Sensors*. 1 (2016) 5–16. doi:10.1021/acssensors.5b00142.
- [72] H. Kay, R. Ronzio, J. Vincent, Process for producing high purity molybdenum oxide and ammonium molybdate, US3848049 A, 1974. <https://www.google.ch/patents/US3848049>.
- [73] L. Zhou, L. Yang, P. Yuan, J. Zou, Y. Wu, C. Yu,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Nanobelts: A High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 21868–21872. doi:10.1021/jp108778v.
- [74] S. Bai, S. Chen, L. Chen, K. Zhang, R. Luo, D. Li, et al., Ultrasonic synthesis of MoO<sub>3</sub> nanorods and their gas sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem*. 174 (2012) 51–58. doi:10.1016/j.snb.2012.08.015.
- [75] S. Bai, C. Chen, Y. Tian, S. Chen, R. Luo, D. Li, et al., Facile synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanorods with high sensitivity to CO and intrinsic sensing performance, *Mater. Res. Bull.* 64 (2015) 252–256. doi:10.1016/j.materresbull.2014.12.049.
- [76] W.A. Badawy, H.E. Feky, N.H. Helal, H.H. Mohammed, Hydrogen production on molybdenum in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *J. Power Sources*. 271 (2014) 480–488. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.105>.
- [77] W.A. Badawy, H.E. Feky, N.H. Helal, H.H. Mohammed, Cathodic hydrogen evolution on molybdenum in NaOH solutions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 9625–9632. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.098>.
- [78] J.H. Kim, E.K. Park, J.H. Kim, H.J. Cho, D.H. Lee, Y.S. Kim, Improving charge transport of P3HT:PCBM organic solar cell using MoO<sub>3</sub> nanoparticles as an interfacial buffer layer, *Electron. Mater. Lett.* 12 (2016) 383–387. doi:10.1007/s13391-016-5452-3.
- [79] M. Kumar, A. Kumar, Performance assessment and degradation analysis of solar photovoltaic technologies: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 78 (2017) 554–587. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.083>.
- [80] Y. Vasconcelos, O desafio do Sol, *Pesqui. Fapesp.* (2013). <http://revistapesquisa.fapesp.br/2013/05/14/o-desafio-do-sol/> (accessed May 10, 2017).
- [81] International Energy Agency, (n.d.). <https://www.iea.org/etp/tracking2017/> (accessed May 31, 2017).
- [82] Ministério de Minas e Energia, Brasil estará entre os 20 países com maior geração solar em 2018, 03/01/2016. (n.d.). <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2016/01/brasil-estara-entre-os-20-paises-com-maior-geracao-solar-em-2018> (accessed October 8, 2017).
- [83] GeoDesign Internacional, Conhecimento Básico Sobre O Recur. Sol. (2016). [http://recursosolar.geodesign.com.br/Pages/Sol\\_Rad\\_Basic\\_RS.html](http://recursosolar.geodesign.com.br/Pages/Sol_Rad_Basic_RS.html) (accessed May 10, 2017).
- [84] M. V. Madsen, Solar Cells - the three generations, *Introd. OPV.* (n.d.). <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells/lc-introduction.html> (accessed May 28, 2017).
- [85] NREL - National Renewable Energy Laboratory, (n.d.). <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (accessed October 9, 2017).
- [86] X. He, Z. Harry, IDTechEX, Perovskite Photovoltaics 2016-2026 Technol. Mark. Play. (2016). <http://www.idtechex.com/research/reports/perovskite-photovoltaics-2016-2026-technologies-markets-players-000493.asp> (accessed May 8, 2017).
- [87] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, A review of solar photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1625–1636. doi:10.1016/j.rser.2010.11.032.
- [88] M. a. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith, The emergence of perovskite solar cells, *Nat. Photonics*. 8 (2014) 506–514. doi:10.1038/nphoton.2014.134.
- [89] T.R. Andersen, H.F. Dam, B. Andreasen, M. Hösel, M. V. Madsen, S.A. Gevorgyan, et al., A rational

- 
- method for developing and testing stable flexible indium- and vacuum-free multilayer tandem polymer solar cells comprising up to twelve roll processed layers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (2014) 735–743. doi:10.1016/j.solmat.2013.07.006.
- [90] CSEM Brasil, (n.d.). <http://www.csembrasil.com.br> (accessed May 22, 2017).
- [91] InfinityPV, (n.d.). <https://www.infinitypv.com/> (accessed May 22, 2017).
- [92] R.R. Sondergaard, N. Espinosa, M. Jorgensen, F.C. Krebs, Efficient decommissioning and recycling of polymer solar cells: justification for use of silver, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1006–1012. doi:10.1039/C3EE43746A.
- [93] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1924–1945. doi:10.1557/JMR.2004.0252.
- [94] M. Jacoby, The future of low-cost solar cells, *Chem. Eng. News.* (2016) 30–35. <http://cen.acs.org/articles/94/i18/future-low-cost-solar-cells.html> (accessed May 21, 2017).
- [95] X. Zhang, J. Wu, J. Wang, J. Zhang, Q. Yang, Y. Fu, et al., Highly conductive PEDOT:PSS transparent electrode prepared by a post-spin-rinsing method for efficient ITO-free polymer solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 144 (2016) 143–149. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.039>.
- [96] Spin-capable carbon nanotube sheet as a substitute for TCO in transparent electronics and displays, *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures.* 24 (2016) 305–312. doi:10.1080/1536383X.2016.1153468.
- [97] Y. F. Anderson S. Lima, Michail J. Beliatas, Bérenger Roth, Thomas R. Andersen, Andressa Bortoti, and M.L.-C. Reyna, Eryza Castro, Igor F. Vasconcelos, Suren A. Gevorgyan, Frederik C. Krebs, Flexible ITO-free organic solar cells applying aqueous solution-processed V2O5 hole transport layer: An outdoor stability study, *APL Mater.* 4 (2016) 26104. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4942638>.
- [98] G. Terán-Escobar, J. Pampel, J.M. Caicedo, M. Lira-Cantú, Low-temperature, solution-processed, layered V2O5 hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3088. doi:10.1039/c3ee42204f.
- [99] H. Zhang, A. Borgschulte, F.A. Castro, R. Crockett, A.C. Gerecke, O. Deniz, et al., Photochemical Transformations in Fullerene and Molybdenum Oxide Affect the Stability of Bilayer Organic Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) n/a-n/a. doi:10.1002/aenm.201400734.
- [100] X. Bao, Y. Wang, Q. Zhu, N. Wang, D. Zhu, J. Wang, et al., Efficient planar perovskite solar cells with large fill factor and excellent stability, *J. Power Sources.* 297 (2015) 53–58. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.07.081.
- [101] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide, *Org. Electron.* 10 (2009) 932–938. doi:<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.05.007>.
- [102] G.E. Eperon, V.M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H.J. Snaith, Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 151–157. doi:10.1002/adfm.201302090.
- [103] J. Hou, X. Guo, Organic Solar Cells, (2013). doi:10.1007/978-1-4471-4823-4.
- [104] P.-H. Huang, Y.-H. Wang, J.-C. Ke, C.-J. Huang, Investigation of Various Active Layers for Their Performance on Organic Solar Cells, *Materials (Basel).* 9 (2016) 667. doi:10.3390/ma9080667.
- [105] D.S. and S.K. and J.D. and M.K. and A.V. and I.Z. and A. Kovalenko, The impact of active layer nanomorphology on the efficiency of organic solar cells based on a squaraine dye electron donor, *J. Phys. Conf. Ser.* 700 (2016) 12052. <http://stacks.iop.org/1742-6596/700/i=1/a=012052>.
- [106] M. Lira-Cantu, A. Chafiq, J. Faissat, I. Gonzalez-Valls, Y. Yu, Oxide/polymer interfaces for hybrid and organic solar cells: Anatase vs. Rutile TiO2, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1362–1374. doi:10.1016/j.solmat.2010.12.028.

- 
- [107] M.-F. Xu, Y.-J. Liao, F.-S. Zu, J. Liang, D.-X. Yuan, Z.-K. Wang, et al., Work-function tuneable and aqueous solution-processed Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for high-performance polymer solar cells, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 9400. doi:10.1039/c4ta01441c.
- [108] C. Giroto, E. Voroshazi, D. Cheyons, P. Heremans, B.P. Rand, Solution-processed MoO<sub>3</sub> thin films as a hole-injection layer for organic solar cells., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 3244–7. doi:10.1021/am200729k.
- [109] S. Chatterjee, A.J. Pal, Introducing Cu<sub>2</sub>O thin films as a hole-transport layer in efficient planar perovskite solar cell structures, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 1428–1437. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11540.
- [110] S. Han, W.S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, S. Yoo, Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes, *Org. Electron* 10 (2009) 791–797. doi:https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.03.016.
- [111] B.P. Nelson, P. Shi, W. W., S.-W. Tsang, F. So, Inverted Organic Photovoltaic Devices Using Zinc Oxide Nanocomposites as Electron Transporting Layer Materials, Sigma-Aldrich. (n.d.). <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/inverted-organic-photovoltaic-devices.html> (accessed May 31, 2017).
- [112] F.A. de S. Lima, Application of Transition-Metal-Oxide-Based Nanostructured Thin Films on Third Generation Solar Cells Application of Transition-Metal-Oxide-Based Nanostructured Thin Films on Third Generation Solar Cells, Universidade Federal do Ceará, 2015.
- [113] O.D.L. JUNIOR, Células Solares Orgânicas Em Geometria Bicamada : Influência Da Morfologia Da Camada Polimérica Na Eficiência Do Dispositivo, Universidade Federal do Paraná, 2015.
- [114] A.A. Bortoti, A. de Freitas Gavanski, Y.R. Velazquez, A. Galli, E.G. de Castro, Facile and Low Cost Oxidative Conversion of MoS<sub>2</sub> in  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>: Synthesis, Characterization and Application, *J. Solid State Chem* 252 (2017) 111–118. doi:https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.006.
- [115] S.R. Hammond, J. Meyer, N.E. Widjonarko, P.F. Ndione, A.K. Sigdel, A. Garcia, et al., Low-temperature, solution-processed molybdenum oxide hole-collection layer for organic photovoltaics, *J. Mater. Chem* 22 (2012) 3249–3254. doi:10.1039/C2JM14911G.
- [116] A.D.B.L. Ferreira, P.R.O. Nóvoa, A.T. Marques, Multifunctional Material Systems: A state of the art review, *Compos. Struct* 151 (2016) 3–35. doi:10.1016/j.compstruct.2016.01.028.
- [117] M. Das, K.G. Bhattacharyya, Oxidation of Rhodamine B in aqueous medium in ambient conditions with raw and acid-activated MnO<sub>2</sub>, NiO, ZnO as catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem* 391 (2014) 121–129. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2014.04.019.
- [118] A.A. Bortoti, M. Ferreira, D. Rosa, R.A. Bariccatti, V. Da, S. Lobo, Avaliação do processo foto-Fenton na descoloração de um corante têxtil comercial Evaluation of the photo-Fenton process on discoloration of a commercial textile dye, *Semin. Ciências Exatas E Tecnológicas* 37 (2016) 81–90. doi:10.5433/1679-0375.2016v37n1p81.
- [119] C.C.I. Guaratini, M.V.B. Zanoni, Corantes têxteis, *Quim. Nova* 23 (2000) 71–78. [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422000000100013&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100013&nrm=iso).
- [120] C. Guo, J. Xu, Y. He, Y. Zhang, Y. Wang, Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO<sub>2</sub> catalysts under simulated solar irradiation, *Appl. Surf. Sci* 257 (2011) 3798–3803. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.152.
- [121] M. Sundararajan, V. Sailaja, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism, *Ceram. Int* (n.d.). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.191.
- [122] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, Y. Ju, Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO<sub>3</sub> : Pathways and Mechanism, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10024–10032.
- [123] W. Gao, N. Wu, J. Du, L. Zhou, Y. Lian, L. Wang, et al., Occurrence of rhodamine B contamination

- 
- in capsicum caused by agricultural materials during the vegetation process, *Food Chem.* 205 (2016) 106–111. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.009>.
- [124] M. Soylak, Y. Emre, E. Yilmaz, M. Tuzen, Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction, *Food Chem. Toxicol.* 49 (2011) 1796–1799. doi:[10.1016/j.fct.2011.04.030](https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.04.030).
- [125] S. Aldrich, Rhodamine B, (n.d.). <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/79754?lang=pt&region=BR> (accessed May 18, 2017).
- [126] W.-K. Jo, R.J. Tayade, Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 1781–1792. doi:[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60205-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60205-9).
- [127] T.S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 126–134. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.066>.
- [128] S. Khamparia, D.K. Jaspal, Xanthium strumarium L. seed hull as a zero cost alternative for Rhodamine B dye removal, *J. Environ. Manage.* 197 (2017) 498–506. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.099>.
- [129] H. Sinaim, A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, Synthesis and characterization of heteronanostructured Ag nanoparticles/MoO<sub>3</sub> nanobelts composites, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 358–363. doi:[10.1016/j.matchemphys.2011.11.037](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.037).
- [130] Y. Zhao, T. Zhang, X. Chen, Biological aeration filter post-treating effluent from Fenton oxidation process of wastewater containing rhodamine B, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 7369–7377. doi:[10.1080/19443994.2015.1016455](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1016455).
- [131] Y. Wang, Y. Mu, Q.-B. Zhao, H.-Q. Yu, Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 1–7. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.10.012>.
- [132] N.T. Thao, D.T.H. Ly, H.T.P. Nga, D.M. Hoan, Oxidative removal of rhodamine B over Ti-doped layered zinc hydroxide catalysts, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4012–4020. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.014>.
- [133] G. Mancuso, M. Langone, M. Laezza, G. Andreottola, Decolourization of Rhodamine B: A swirling jet-induced cavitation combined with NaOCl, *Ultrason. Sonochem.* 32 (2016) 18–30. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.040>.
- [134] L. Liang, Y. Tursun, A. Nulahong, T. Dilinuer, A. Tunishaguli, G. Gao, et al., Preparation and sonophotocatalytic performance of hierarchical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> structures and effects of various factors on the rate of Rhodamine B degradation, *Ultrason. Sonochem.* 39 (2017) 93–100. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.054>.
- [135] Y.F. Zhou, K. Bi, L. Wan, X. Ji, C. Wen, K. Huang, et al., Enhanced adsorption and photocatalysis properties of molybdenum oxide ultrathin nanobelts, *Mater. Lett.* 154 (2015) 132–135. doi:[10.1016/j.matlet.2015.04.078](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.078).
- [136] M. Zhong, Z. Wei, X. Meng, F. Wu, J. Li, From MoS<sub>2</sub> Microspheres to  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Nanoplates: Growth Mechanism and Photocatalytic Activities, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 3245–3251. doi:[10.1002/ejic.201402079](https://doi.org/10.1002/ejic.201402079).
- [137] I. Shakir, M. Shahid, H.W. Yang, D.J. Kang, Structural and electrochemical characterization of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanorod-based electrochemical energy storage devices, *Electrochim. Acta.* 56 (2010) 376–380. doi:[10.1016/j.electacta.2010.09.028](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.028).
- [138] A. Phuruangrat, D. Jin, S. Thongtem, J. Sung, Electrochemical hydrogen evolution over MoO<sub>3</sub> nanowires produced by microwave-assisted hydrothermal reaction, *Electrochem. Commun.* 11

- 
- (2009) 1740–1743. doi:10.1016/j.elecom.2009.07.005.
- [139] J. Rajeswari, P.S. Kishore, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, One-dimensional MoO<sub>2</sub> nanorods for supercapacitor applications, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 572–575. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2008.12.050.
- [140] M.Y. Song, D.S. Yang, K.P. Singh, J. Yuan, J.S. Yu, Nitrogen-doped hollow carbon spheres with highly graphitized mesoporous shell: Role of Fe for oxygen evolution reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 191 (2016) 202–208. doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.031.
- [141] X. Zou, Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5148–5180. doi:10.1039/C4CS00448E.
- [142] Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Advancing the electrochemistry of the hydrogen-Evolution reaction through combining experiment, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 52–65. doi:10.1002/anie.201407031.
- [143] J.D. Benck, T.R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakthranont, T.F. Jaramillo, Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials, *ACS Catal.* 4 (2014) 3957–3971. doi:10.1021/cs500923c.
- [144] C.G. Morales-Guio, L.-A. Stern, X. Hu, Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 6555. doi:10.1039/C3CS60468C.
- [145] R. Ojani, E. Hasheminejad, J.B. Raoof, Hydrogen evolution assisted electrodeposition of bimetallic 3D nano/micro-porous PtPd films and their electrocatalytic performance, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 8194–8203. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.162.
- [146] A. Morais, J.P.C. Alves, F.A.S. Lima, M. Lira-Cantu, A.F. Nogueira, Enhanced photovoltaic performance of inverted hybrid bulk-heterojunction solar cells using TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide films as electron transport layers, *J. Photonics Energy.* 5 (2015) 57408. http://dx.doi.org/10.1117/1.JPE.5.057408.
- [147] M.O. Reese, S.A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S.R. Kurtz, D.S. Ginley, et al., Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1253–1267. doi:10.1016/j.solmat.2011.01.036.
- [148] L. Wolski, J.E. Whitten, I. Sobczak, M. Ziolk, The effect of the preparation procedure on the morphology, texture and photocatalytic properties of ZnO, *Mater. Res. Bull.* 85 (2017) 35–46. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.08.027.
- [149] H.-S. Kim, J.B. Cook, H. Lin, J.S. Ko, S.H. Tolbert, V. Ozolins, et al., Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO<sub>3-x</sub>, *Nat. Mater.* 16 (2016) 454–460. doi:10.1038/nmat4810.
- [150] K. Kalantar-zadeh, J. Tang, M. Wang, K.L. Wang, A. Shailos, K. Galatsis, et al., Synthesis of nanometre-thick MoO<sub>3</sub> sheets., *Nanoscale.* 2 (2010) 429–433. doi:10.1039/b9nr00320g.
- [151] S. Vidya, S. Solomon, J.K. Thomas, Synthesis and characterisation of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> nanorods for low temperature co-fired ceramic and optical applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 3243–3255. doi:10.1007/s10854-015-2823-8.
- [152] S. Alizadeh, S.A. Hassanzadeh-tabrizi, MoO<sub>3</sub> fibers and belts: Molten salt synthesis, characterization and optical properties, 41 (2015) 10839–10843. doi:10.1016/j.ceramint.2015.05.024.
- [153] J.-Y. Lee, J.R. Kumar, H.-S. Jeon, J.-S. Kim, Up-gradation of MoO<sub>3</sub> and separation of copper, iron, zinc from roasted molybdenum ore by a leaching process, *Brazilian J. Chem. Eng.* 30 (2013) 391–397.
- [154] G. Li, C. Li, H. Tang, K. Cao, J. Chen, F. Wang, et al., Synthesis and characterization of hollow MoS<sub>2</sub> microspheres grown from MoO<sub>3</sub> precursors, *J. Alloys Compd.* 501 (2010) 275–281. doi:10.1016/j.jallcom.2010.04.088.
- [155] Y. Ma, X. Zhang, M. Yang, Y. Qi, Controlled growth of MoO<sub>3</sub> nanorods on transparent conducting

- 
- substrates, *Mater. Lett.* 136 (2014) 146–149. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.143.
- [156] S. Balendhran, J. Deng, J.Z. Ou, S. Walia, J. Scott, J. Tang, et al., Enhanced charge carrier mobility in two-dimensional high dielectric molybdenum oxide, *Adv. Mater.* 25 (2013) 109–114. doi:10.1002/adma.201203346.
- [157] H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B.K. Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, et al., From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1385–1390. doi:10.1002/adfm.201102111.
- [158] N. Illyaskutty, S. Sreedhar, G. Sanal Kumar, H. Kohler, M. Schwotzer, C. Natzeck, et al., Alteration of architecture of MoO<sub>3</sub> nanostructures on arbitrary substrates: growth kinetics, spectroscopic and gas sensing properties, *Nanoscale*. 6 (2014) 13882–13894. doi:10.1039/C4NR04529G.
- [159] K. Ajito, L. a. Nagahara, D. a. Tryk, K. Hashimoto, a. Fujishima, Study of the Photochromic Properties of Amorphous MoO<sub>3</sub> Films Using Raman Microscopy, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16383–16388. doi:10.1021/j100044a028.
- [160] Z. Sun, C. Yang, G. Liu, H. Lu, R. Zhang, L. Wang, et al., Largely enhanced electrochemical performance in MoO<sub>3-x</sub> nanobelts formed by a “sauna reaction”: Importance of oxygen vacancies, *Electrochim. Acta.* 239 (2017) 16–24. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.052.
- [161] A. Varlec, D. Arčon, S.D. Škapin, M. Remškar, Oxygen deficiency in MoO<sub>3</sub> polycrystalline nanowires and nanotubes, *Mater. Chem. Phys.* 170 (2016) 154–161. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.12.033.
- [162] R.K. Sharma, G.B. Reddy, Effect of substrate temperature on the characteristics of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> hierarchical 3D microspheres prepared by facile PVD process, *J. Alloys Compd.* 598 (2014) 177–183. doi:10.1016/j.jallcom.2014.01.238.
- [163] A.M. Douvas, M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, A. Soultati, D. Davazoglou, N. Vourdas, et al., Sol-gel synthesized, low-temperature processed, reduced molybdenum peroxides for organic optoelectronics applications, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 6290–6300. doi:10.1039/C4TC00301B.
- [164] a Chithambararaj, N.S. Sanjini, S. Velmathi, a C. Bose, Preparation of h-MoO<sub>3</sub> and  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 14761–9. doi:10.1039/c3cp51796a.
- [165] Y. Li, H. Yu, X. Huang, Z. Wu, M. Chen, A simple synthesis method to prepare a molybdenum oxide hole-transporting layer for efficient polymer solar cells, *RSC Adv.* 7 (2017) 7890–7900. doi:10.1039/C7RA00303J.
- [166] M.M.Y.A. Alsaif, M.R. Field, T. Daeneke, A.F. Chrimes, W. Zhang, B.J. Carey, et al., Exfoliation solvent dependent plasmon resonances in two-dimensional sub-stoichiometric molybdenum oxide nanoflakes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 3482–3493. doi:10.1021/acsami.5b12076.
- [167] G. Wang, T. Jiu, P. Li, J. Li, C. Sun, F. Lu, et al., Preparation and characterization of MoO<sub>3</sub> hole-injection layer for organic solar cell fabrication and optimization, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (2014) 603–609. doi:10.1016/j.solmat.2013.10.002.
- [168] a. H. Reshak, Specific features of electronic structures and optical susceptibilities of molybdenum oxide, *RSC Adv.* 5 (2015) 22044–22052. doi:10.1039/C5RA00081E.
- [169] K.H. Wong, K. Ananthanarayanan, J. Luther, P. Balaya, Origin of Hole Selectivity and the Role of Defects in Low-Temperature Solution-Processed Molybdenum Oxide Interfacial Layer for Organic Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 16346–16351. doi:10.1021/jp303679y.
- [170] S.O. Oseni, G.T. Mola, Properties of functional layers in inverted thin film organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 160 (2017) 241–256. doi:10.1016/j.solmat.2016.10.036.
- [171] S. Chambon, L. Derue, M. Lahaye, B. Pavageau, L. Hirsch, G. Wantz, MoO<sub>3</sub> thickness, thermal annealing and solvent annealing effects on inverted and direct polymer photovoltaic solar cells, *Materials (Basel).* 5 (2012) 2521–2536. doi:10.3390/ma5122521.

- 
- [172] M. Dusza, W. Strek, F. Granek, Significance of light-soaking effect in proper analysis of degradation dynamics of organic solar cells, *J. Photonics Energy*. 6 (2016) 35503. doi:10.1117/1.JPE.6.035503.
- [173] R. Roesch, T. Faber, E. von Hauff, T.M. Brown, M. Lira-Cantu, H. Hoppe, Procedures and Practices for Evaluating Thin-Film Solar Cell Stability, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1501407--n/a. doi:10.1002/aenm.201501407.
- [174] Y. Chen, C. Lu, L. Xu, Y. Ma, W. Hou, J.-J. Zhu, Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties, *CrystEngComm*. 12 (2010) 3740. doi:10.1039/c000744g.
- [175] A. Manivel, G.-J. Lee, C.-Y. Chen, J.-H. Chen, S.-H. Ma, T.-L. Horng, et al., Synthesis of MoO<sub>3</sub> nanoparticles for azo dye degradation by catalytic ozonation, *Mater. Res. Bull.* 62 (2015) 184–191. doi:10.1016/j.materresbull.2014.11.016.
- [176] L. Cheng, M. Shao, X. Wang, H. Hu, Single-Crystalline Molybdenum Trioxide Nanoribbons: Photocatalytic, Photoconductive, and Electrochemical Properties, *Chem. – A Eur. J.* 15 (2009) 2310–2316. doi:10.1002/chem.200802182.
- [177] V.V. Kumar, K. Gayathri, S.P. Anthony, investigation of sunlight enhanced photodegradation of organic dyes, *Mater. Res. Bull.* 76 (2016) 147–154. doi:10.1016/j.materresbull.2015.12.016.
- [178] H. Liu, T. Lv, C. Zhu, Z. Zhu, Direct bandgap narrowing of TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> heterostructure composites for enhanced solar-driven photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 153 (2016) 1–8. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.013.
- [179] L.X. Song, J. Xia, Z. Dang, J. Yang, L.B. Wang, J. Chen, Formation, structure and physical properties of a series of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanocrystals: from 3D to 1D and 2D, *CrystEngComm*. 14 (2012) 2675. doi:10.1039/c2ce06567c.
- [180] R.M. Thankachan, N. Joy, J. Abraham, N. Kalarikkal, S. Thomas, O.S. Oluwafemi, Enhanced photocatalytic performance of ZnO nanostructures produced via a quick microwave assisted route for the degradation of rhodamine in aqueous solution, *Mater. Res. Bull.* 85 (2017) 131–139. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.09.009.
- [181] T.N. Murthy, P. Suresh, A.V.P. Rao, Enhancement of Visible Light Photocatalytic Activity of MoO<sub>3</sub> with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive, *Int. J. Eng. Appl. Sci.* 2 (2015) 8–10.
- [182] P. Thangasamy, N. Ilayaraja, D. Jeyakumar, M. Sathish, Electrochemical cycling and beyond: unrevealed activation of MoO<sub>3</sub> for electrochemical hydrogen evolution reactions, *Chem. Commun.* 53 (2017) 2245–2248. doi:10.1039/C6CC09187C.
- [183] M.M.Y. a Alsaif, S. Balendhran, M.R. Field, K. Latham, W. Wlodarski, J.Z. Ou, et al., Two dimensional  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoflakes obtained using solvent-assisted grinding and sonication method: Application for H<sub>2</sub> gas sensing, *Sensors Actuators, B Chem.* 192 (2014) 196–204. doi:10.1016/j.snb.2013.10.107.
- [184] A.M. Hashem, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien, Electrochemical properties of nanofibers  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> as cathode materials for Li batteries, *J. Power Sources*. 219 (2012) 126–132. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.093.
- [185] M. Linardi, *Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*, 1<sup>a</sup>, Artiber Editora Ltda, São Paulo, SP, 2010.
- [186] G. García, M. Roca-Ayats, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, M.C. Arévalo, E. Pastor, Electrochemical performance of  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C as catalyst for the hydrogen evolution reaction, *J. Electroanal. Chem.* In Press, (2017). doi:https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.01.038.