



Avaliação da mudança estrutural do MoO_3 obtido pelo método sol-gel por troca iônica: síntese e caracterização

Paulo H. Silva (PG), Dane T. Cestarolli (PQ) e Elidia M. Guerra (PQ)

¹Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, Universidade Federal de São João del Rei – Campus Alto Paraopeba, Rodovia MG 443, Km 07, CEP 36497-899, Ouro Branco, MG, Brazil

RESUMO

Neste estudo, foi realizada a síntese de óxido de molibdênio, via troca iônica pelo método sol-gel, e sua caracterização estrutural, investigando como mudanças de parâmetros de síntese afetam a estrutura. Para tanto, como parâmetros, foram variados o pH (2, 4 e 5) e a concentração (0,05 a 0,50 mol.L⁻¹). A partir dos perfis dos difratogramas foi observada a presença de duas fases polimórficas do MoO_3 : a fase estável α - MoO_3 em sua forma ortorrômbica e a fase metaestável h - MoO_3 que corresponde à sua estrutura hexagonal. O efeito da variação dos parâmetros como concentração e pH afeta diretamente a estrutura, bem como, o efeito eletrocromico, reforçando o impacto das variações induzidas pelo método de síntese em diferentes condições.

Palavras-chave: óxido de molibdênio, método sol-gel por troca iônica, mudanças estruturais, α - MoO_3 , h - MoO_3

Introdução

Óxidos de metais de transição (OMT) são amplamente estudados devido à sua importância e aplicações diversificadas na ciência e tecnologia. Nesses óxidos, a ligação entre o metal de transição e o oxigênio resulta em geometrias octaédricas ou tetraédricas (1). Suas propriedades estruturais, elétricas e ópticas conferem aos OMT um papel de destaque na pesquisa em ciência dos materiais. Em particular, o trióxido de molibdênio (MoO_3) tem atraído considerável atenção como material de eletrodo para supercapacitores, catalisadores, fotocatalisadores, adsorventes, sensores de gás, eletrodos de bateria, material de gravação, materiais eletrocromicos e fotocromicos, células solares orgânicas e diodos emissores de luz orgânicos como camada tampão, além de catalisador para a redução eletroquímica de íons. O MoO_3 também permite a inserção/extração de lacunas e troca de cargas com semicondutores. O molibdênio pode apresentar diferentes estados de oxidação, dependendo dos ligantes. O MoO_3 pode existir em diferentes formas polimórficas, dependendo da síntese. Várias técnicas podem ser usadas para obter MoO_3 , como esfoliação, eletrofiliação, deposição química, coprecipitação, métodos hidrotérmicos e o processo sol-gel (2). O método sol-gel tradicional é amplamente utilizado para sintetizar MoO_3 , consistindo na mistura de um precursor de molibdênio com peróxido de hidrogênio e água deionizada em um béquer resfriado. Após a reação, adiciona-se etanol para estabilidade, seguido de 1-butanol anidro e ultrassonicação por 1 hora. O material é seco à temperatura ambiente e aquecido a 200–500 °C por 1 hora. Essa rota apresenta desvantagens, como a duração, o uso de altas temperaturas e o consumo de energia (3). A busca por métodos alternativos para melhorar a síntese de MoO_3 é, portanto, relevante. Este trabalho visa adotar um procedimento alternativo e mais simples, utilizando um método de troca iônica, que oferece vantagens como a redução do tempo e economia de energia para preparar MoO_3 em diferentes pH e concentrações, em comparação com o método sol-gel tradicional. O método de troca

iônica é uma abordagem conveniente e econômica para sintetizar materiais de MoO_3 , que pode ser adaptado a várias condições de pH e concentração. Essa abordagem alternativa pode produzir MoO_3 com propriedades estruturais e ópticas distintas em comparação com a técnica sol-gel tradicional. Este trabalho visa identificar as diferentes estruturas obtidas pela variação das condições de pH e concentração durante a síntese do MoO_3 pelo método sol-gel por troca iônica.

Experimental

O MoO_3 foi obtido pelo método sol-gel por troca iônica, utilizando uma solução de molibdato de sódio em diferentes concentrações. A solução ácida de MoO_3 foi obtida através da percolação da solução de molibdato de sódio em uma resina de troca catiônica, com variação nas concentrações e nos valores de pH. A partir da combinação da variação de concentração e pH, foram obtidas 18 amostras. A caracterização estrutural foi realizada para avaliar possíveis alterações decorrentes da variação dos parâmetros de síntese. Destaca-se que os materiais obtidos não necessitam de tratamento térmico ou outras variáveis, o que representa uma vantagem significativa desta rota. A síntese demonstra-se muito simples em comparação com os métodos descritos na literatura (3,4).

Tabela 1. Concentração e variação de pH da solução de molibdato de sódio para preparação de MoO_3

pH	Concentração (mol.L ⁻¹)					
	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
2,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
4,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
5,0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50

Resultados e Discussão

Os difratogramas mostraram que o material continha duas formas de MoO_3 : α - MoO_3 e h - MoO_3 . Em $\text{pH} = 5$, o material era principalmente amorfo, sem muita diferença entre as concentrações de MoO_3 . A formação de α - MoO_3 e h - MoO_3 depende do pH da síntese. Com a diminuição do pH , os picos de α - MoO_3 tendem a diminuir, enquanto os de h - MoO_3 apareceram, indicando que o pH afeta a estrutura do MoO_3 (Fig. 1(a)). A formação de h - MoO_3 em pH mais baixo sugere que a estrutura do MoO_3 muda dependendo do pH . A estrutura mais amorfa foi observada em $\text{pH} 5$. A estrutura α - MoO_3 foi mais comum com uma solução de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (Fig. 1(b)). A diminuição do pH aumentou a cristalinidade do MoO_3 , como mostrado pelos picos da fase α - MoO_3 . Picos intensos, que indicam material cristalino e formação de α - MoO_3 , foram vistos em $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 4$. Para amostras preparadas a $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ (Fig. 1 (c)), o MoO_3 em $\text{pH} = 4$ apresentou a maior cristalinidade, com picos bem definidos. A fase metaestável hexagonal, h - MoO_3 , foi a principal em $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 4$, com picos mais fortes em $\text{pH} = 4$. O difratograma em $\text{pH} = 5$ mostrou um material amorfo. Para amostras preparadas a $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ (Fig. 1 (d)), a diminuição do pH resultou em um material mais cristalino, com picos intensos. A intensidade do pico aumentou em ambas as fases com a diminuição do pH . A fase hexagonal tornou-se mais comum, com um pico bem definido em $\text{pH} = 2$. O difratograma na Figura 1 (e) mostra o MoO_3 obtido a $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2$, revelando maior formação da fase hexagonal e picos menos intensos. O MoO_3 torna-se mais cristalino à medida que a solução se torna mais ácida, como visto nos picos mais estreitos. Um pico intenso associado à fase ortorrômbica foi observado em $\text{pH} = 2$, sugerindo que o ambiente ácido favorece a estrutura ortorrômbica mais estável para essa concentração. Este pico não foi visto em $\text{pH} = 4$ e $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$. No entanto, um pico intenso em $\text{pH} = 4$ significa uma fase hexagonal, indicando uma estrutura cristalina mais ordenada, o que mostra o efeito do pH nas propriedades estruturais. A fase de óxido mais estável foi formada quando a solução precursora em $\text{pH} = 2$ foi utilizada. O difratograma do óxido em $\text{pH} = 5$ e $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ exibiu um material amorfo, com picos indicando fases ortorrômbica e hexagonal. Um comportamento semelhante foi observado a $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ (Fig. 1(f)), com picos intensos em $\text{pH} = 2$, demonstrando uma fase α - MoO_3 ortorrômbica mais cristalina em comparação com a fase h - MoO_3 . O material mostrou uma natureza amorfa em $\text{pH} = 5$, com picos que sugerem a formação de h - MoO_3 , o que destaca a influência do pH na estrutura do material. A fase ortorrômbica se forma à medida que o pH diminui a $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, com o óxido em $\text{pH} = 2$ apresentando formação cristalina evidenciada pelo pico intenso. É interessante destacar que apenas para o MoO_3 obtido nas condições de $\text{pH} = 2$ com $0,05$, $0,10$ e $0,20 \text{ (mol.L}^{-1})$, $\text{pH} = 4$ com $0,10$ e $0,20 \text{ (mol.L}^{-1})$ e $\text{pH} = 5$ com $0,20$ e $0,50 \text{ (mol.L}^{-1})$ mudou da cor transparente para a cor azul (opticamente irreversível) durante o processo eletroquímico por voltametria cíclica (efeito eletrocromico) evidenciando a importância estrutural nas propriedades finais do material.

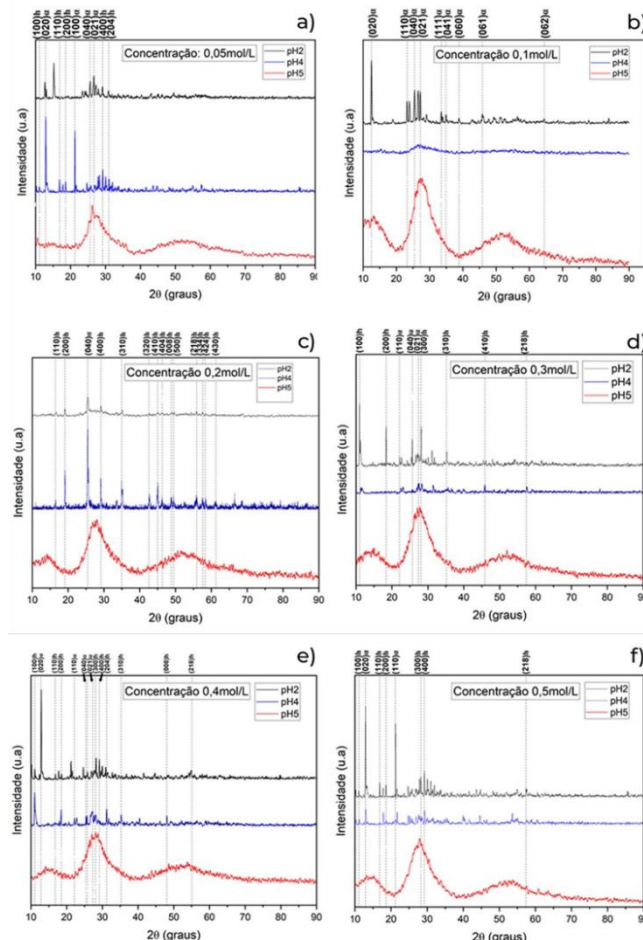


Figura 1. Difratogramas de MoO_3 obtidos por síntese sol-gel por troca iônica em $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 4$ e $\text{pH} = 5$ nas concentrações (a) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, (d) $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$, (e) $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$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

Conclusões

A formação de MoO_3 a partir de seu precursor, molibdato de sódio, sintetizado por troca iônica, foi bem-sucedida, resultando na produção de diferentes estruturas com fases polimórficas de óxido de molibdênio. Variações no pH do meio ($\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 4$ e $\text{pH} = 5$) e na concentração ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$) da solução precursora influenciaram diretamente a estrutura do óxido de molibdênio, levando à formação de fases polimórficas, incluindo a fase ortorrômbica, que corresponde à estrutura mais estável do MoO_3 , e a estrutura hexagonal (fase metaestável), bem como, no seu efeito eletrocromico.

Agradecimentos

INEO, FAPEMIG, RQ-MG/FAPEMIG, CNPq e CAPES

Referências

1. T. He, J.N. Yao, *Res. Chem. Intermed.*, **2004**, 30, 459.
2. R.A. Mohamed, M.M. El-Nahass, M.Y. El-Bakry, E.S.A. El-Dahshan, E.H. Amer, D.M. Habashy, *Eur. Phys. J. Plus*, **2024**, 139, 139.
3. P. Jittiraporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, S. Stoenescu, S. Badilescu, V. Van Truong, *Surf. Coatings Technol.*, **2017**, 327, 66–74.
4. M. Alsawafta, Y.M. Golestani, T. Phonemac, S. Badilescu, V. Stancovski, V.-V., *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, 161, H276–H283.