

Estrutura e caracterização do cristal de Trióxido de Molibdénio

JOÃO RIBEIRO, RAFAEL PAIS

joao.pribeiro@ua.pt, rafaelpais98@ua.pt

Projeto de Nanomateriais e Nanoestruturas

Departamento de Física, Universidade de Aveiro

10 de Novembro, 2022

Resumo

O relatório consistiu na análise do composto Trióxido de Molibdénio como nanoestrutura. Analisou-se a sua composição morfológica e a sua estrutura cristalina, observando-se também as propriedades químicas. Avaliou-se as vantagens deste composto relativamente a outros compostos derivados, como o dióxido de molibdénio MoO_2 . Avaliou-se a possível aplicabilidade futura deste composto ser usado como nanoestrutura, assim como o seu impacto tecnológico e ambiental.

I. INTRODUÇÃO

O estudo associado ao grafeno possibilitou a descoberta de propriedades de semicondutores planares, avaliando-se principalmente dicalcogenóides, como é o caso do trióxido de Molibdénio que traz uma gama variada de interesse relativamente a propriedades únicas associadas [4]. O trióxido de Molibdénio, fórmula química MoO_3 , surge como um composto de transição metal-óxido, baseado no mineral molibdénio. O composto é, na sua essência, obtido por um processo de oxidação do mineral até ao seu estado mais alto de oxidação, molibdénio (VI) [6, 3]. Surge como um composto branco inodor que se torna ligeiramente amarelado quando aquecido, apresentando um ponto de fusão a 795°C [3]. No entanto, a obtenção deste mineral torna-se complicada, uma vez que não cresce de forma natural na superfície terrestre. Deste modo, é efetuado um crescimento das nanopartículas de MoO_3 maioritariamente em processos químicos/ eletroquímicos de "wet purification" e de "roasting". As nanopartículas do composto MoO_3 , apresentam uma concentração de 66.65% em molibdénio e 33.32% em oxigénio, com

uma densidade e uma massa molar associada de $\rho = 4.70 \text{ g/cm}^3$ e $M_{\text{MoO}_3} = 143.94 \text{ g/mol}$ [6, 3], respetivamente. A sua estrutura ortorrómbica-dipiramidal, com espaço de grupo $Pbnm$, apresenta clivagem perfeita segundo planos [100] [3]. Processos de *scattering* dos átomos, para processos de difração de raio-x assim como processos de catálise, fotoluminescência, fotocromismo e formação de ligas para alteração de propriedades de um substrato, tornam a estrutura perfeita para este tipo de aplicabilidade [3, 9, 14]. Neste relatório, analisar-se-á o composto, relativamente aos seus processos de obtenção e crescimento, assim como as suas propriedades intrínsecas. Dar-se-á ênfase ao estudo da rede cristalina, analisando-se a sua possível aplicabilidade futura.

A figura 1 representa o trióxido de molibdénio, no formato de um pó.

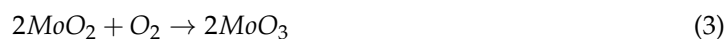
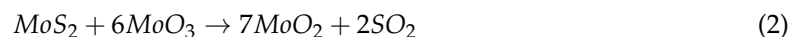
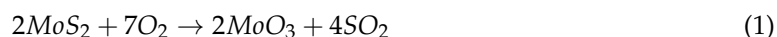


Figura 1: Composto MoO_3 na sua composição física.

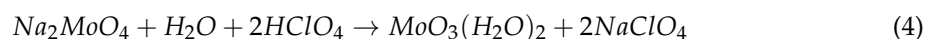
II. ANÁLISE QUÍMICA DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÉNIO

O Trióxido de molibdénio pode ser obtido, maioritariamente, de três formas distintas.

Uma das formas consiste em usar Dissulfeto de molibdénio, por processo de "roasting", em contacto direto com o ar, num forno aquecido a 600° . O composto intermédio de molibdénio obtido contém ainda uma percentagem pequena de sulfeto de molibdénio ($<0.1\%$), o que implica, um processo de oxidação deste sulfureto de molibdénio [13]. As equações 1-3 representam o processo de oxidação descrito:



Outro método consiste no processo de acidificação de soluções aquosas de molibdato de sódio com ácido perclórico [13]. A reação é descrita por 4:



O último método requer uma reação de molibdato de amónio com oxigénio, a uma temperatura de 550° ou uma reação de precipitação de solução aquosa de molibdato de amónio, após um tratamento com ácido nítrico concentrado.

III. PROPRIEDADES DE MoO_3

i. Estrutura cristalina

O cristal MoO_3 é usualmente encontrado na forma de dois polimorfos, com estrutura cristalina bem diferentes: ortorrómbica $\alpha - MoO_3$ e monoclinica $\beta - MoO_3$ [4], embora existam mais dois polimorfos que se costumam encontrar (iremos centrarmo-nos nestes). A estrutura ortorrómbica do cristal $\alpha - MoO_3$ surge como a tão desejada camada de MoO_3 dada a sua estabilidade termodinâmica [4]. Consiste em duas camadas planares de MoO_6 distorcido, ligados por Forças de Van der Waals na direção [010], enquanto dentro do octaedro predominam forças de ligação covalentes-iónicas [4]. Cada uma destas camadas partilha beiras estruturais em forma de "zigue-zague" na rede cristalina ao longo da direção [001] e cantos estruturais na rede, ao longo da direção [100] [4]. O cristal $\beta - MoO_3$, nanoestrutura com rede monoclinica 3D, o octaedro MoO_6 partilha cantos estruturais na rede em todas as três dimensões [4], o que não é o ideal para crescer cristais planares. O cristal $\beta - MoO_3$ torna-se mais estável (próximo da configuração da camada $\alpha - MoO_3$) para temperaturas próximas de 350° [4]. Apresenta um espaço de grupo $Pnma$ e apresenta coordenação octaédrica. A tabela 1 representa os parâmetros da rede cristalina associados ao composto Trióxido de molibdénio [1, 4, 13].

Tabela 1: Parâmetros da cristalina.

Estrutura Cristalina	Ortorrómbica
Espaço de grupo	$Pnma$, nº 62
Parâmetros de rede	$a = 3.963\text{\AA}$, $b = 13.855\text{\AA}$, $c = 3.696\text{\AA}$
Ângulos da rede cristalina	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Constituição atómica da célula	4
Classe cristal	mmm

A figura 2 ilustra a distribuição dos átomos na rede cristalina $\alpha - MoO_3$ com estrutura ortorrómbica, termicamente estável [1, 4, 13].

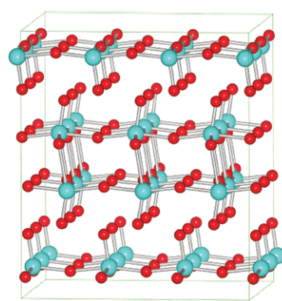


Figura 2: Distribuição atómica da estrutura mais estável $\alpha - \text{MoO}_3$ [4].

Observa-se as ligações covalentes-iónicas que se estabelecem em $[010]$, assim como os cantos e "beiras" estruturais em "zigue-zague" segundo $[100]$ e $[001]$, respetivamente.

ii. Estrutura Eletrónica

Embora estável, o cristal $\alpha - \text{MoO}_3$ é de *band-gap* indireto [4, 9], com energia superior a 3 eV. No entanto, é um material que, por efeito de Túnel, permite transferir eletrões entre bandas. Um dos principais métodos consiste em incorporar Hidrogénio (H_2) na estrutura da rede cristalina. Em termos práticos, a adsorção de Hidrogénio pode-se dar por deposição de H_2 sobre o filme ou por processos eletroquímicos de difusão de iões H^+ , por meio líquido, na rede cristalina [9]. Este processo, usualmente eletroquímico de deposição, traduz fisicamente numa diminuição do *band-gap* associado, tal como mostra a figura 4 -, para um certo tempo de exposição a moléculas H_2 . A figura 3 ilustra a densidade de estados para formação de ligas, baseadas no cristal MoO_3 , com uma variação a nível elementar de composição atómica em Hidrogénio.

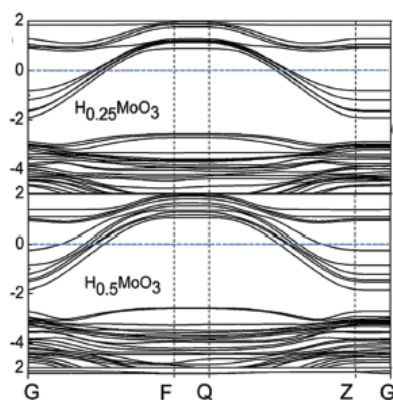


Figura 3: Densidade de estados das ligas, consituídas por deposição de Hidrogénio na camada de MoO_3 .

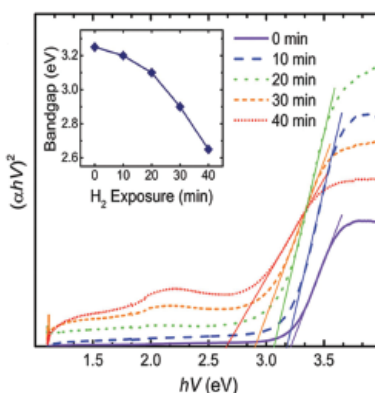


Figura 4: *Evolução da energia de band-gap associada face a um aumento do tempo de exposição a processos eletroquímicos de difusão de iões H^+ .*

Esta variação quantitativa da energia de hiato de MoO_3 possibilita que o cristal altere a sua cor, devido a processos intercalares de inserção destes iões que permitem variar a energia de hiato do cristal [4, 5, 9]. Esta diminuição da energia de hiato permite variar a cor de transparente para uma tonalidade mais azulada, tal como evidenciado na figura 5.

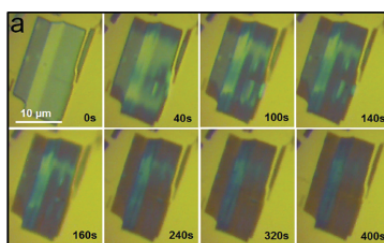


Figura 5: *Variação do tom de cor do cristal, ao longo do tempo.*

Por análise de espetros de Raman, foi possível analisar que, a níveis de saturação do regime intercalar de átomos de Hidrogénio na rede, há formação de vapor de água, deixando-se um défice em átomos de oxigénio na rede [4]. Este défice em átomos de oxigénio promove uma redução dos estados Mo^{5+} , Mo^{4+} nas sub-orbitais de MoO_{3-x} . Esta redução dos iões das orbitais da liga MoO_{3-x} permitem que os seus eletrões circulem em estados, na zona proibida, entre banda de valência e banda de condução que permitem diminuir a energia associada à energia de hiato [4, 9].

iii. Propriedades Óticas

Modos de vibração de Raman e o cromismo do cristal $\alpha - MoO_3$ são afetados pelo processo intercalar de iões H^+ com a camada de MoO_3 [4], tal como detalhado no último subcapítulo. A singularidade surge para processos não-intercalares no cristal. Neste caso, a cadeia octaédrica MoO_6 , nos cantos estruturais da rede, é duplamente coordenada com oxigénio ($Mo - O - Mo$) [4, 8], sendo reconhecido como um modo dominante num pico a 821 cm^{-1} [4]. As beiras estruturais da rede cristalina, triplamente coordenadas com oxigénio ($Mo_{(3)} - O$) assume um pico associado a uma reflexão centrado em 666 cm^{-1} , enquanto a ligação estrutural $Mo - O$ apresenta um pico estrutural a 996 cm^{-1} [4]. Picos associados ao intervalo $100 - 500\text{ cm}^{-1}$ correspondem a outros modos vibracionais da rede, que não afetam de forma tão notória o cristal $\alpha - MoO_3$. O espectro de Raman evidencia também, uma diminuição dos picos de intensidade ao longo de processo intercalar de incorporação de Hidrogénio na rede cristalina. Foi possível identificar em [4], as ligas $H_x MoO_3$ e MoO_{3-x} . Foi possível analisar que, para picos centrados em 1010, 990, 810, 316, 140 e 112 cm^{-1} correspondem a variações na intensidade da forças de ligação para a ligação $H_x MoO_3$. Outros picos vistos em 718, 436, 407 e 246 cm^{-1} estão associados a modos de deformação nas ligações ($Mo - O$) [4]. A figura 6 ilustra a espectro de Raman descrito, com a respetiva identificação de picos para as ligas identificadas.

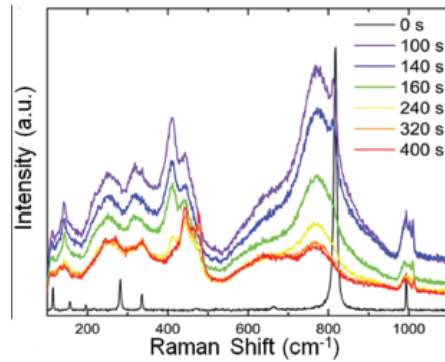


Figura 6: Espectro de Raman para as ligas $H_x MoO_3$ e MoO_{3-x} .

A densidade de estados das bandas é definida pela figura 7, onde se observa o comportamento das bandas de condução e de valência do composto.

A diferença entre mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência traduzem a energia de gap de um material. Neste caso, uma energia de gap $E_{gap} = 2.0\text{ eV}$. A energia de Fermi (E_F) situa-se próximo da banda de valência, pelo que o material é um semiconductor do tipo-n. Apresenta um comportamento ligeiramente paramagnético, proveniente das falhas da estrutura de

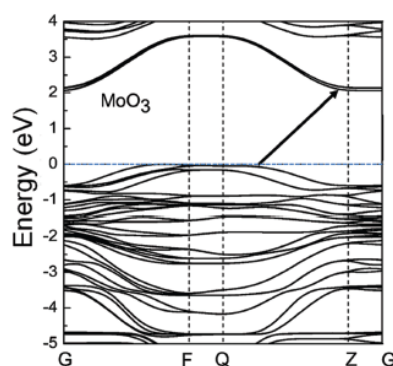


Figura 7: Representação da densidade de estados do Trióxido de molibdénio, MoO_3 .

rede dos átomos de oxigénio [4]. A análise da figura 7 demonstra um comportamento não-ideal do composto, visto que os pontos mínimos e máximos da banda de condução e valência não coincidem no mesmo vetor de onda (k).

IV. MODOS DE CRESCIMENTO DO TRIÓXIDO DE MOLIBDÉNIO

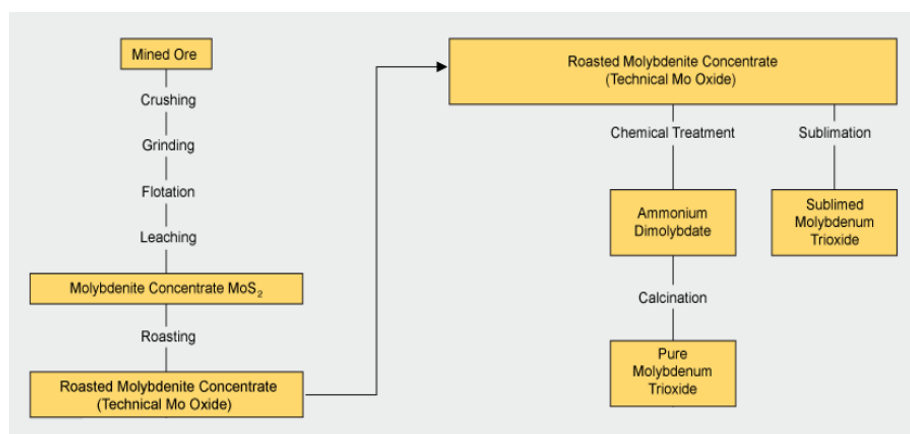


Figura 8: Processo simplificado de “roasting” e processamento de MoO_3 [7].

A partir de MoS_2 extraído e moído de minérios como vemos na figura 8, 50% vai passar para a produção de trióxido de molibdénio pelo processo de “roasting”, que consiste em aquecer a amostra abaixo do seu ponto de fusão na presença de ar ou oxigénio em excesso, como mostra nas equações 1-3. Os concentrados de molibdenite vão passar do topo para o fundo contra correntes de ar quente e gases que sopram do fundo para o topo. O dióxido de enxofre é removido do efluente de gases do forno [7].

Chegando o ar a temperaturas entre os 500-650°C, é formado no final um concentrado de molibdenite que vai conter no mínimo 57% de molibdénio e menos de 0.1% de enxofre [7].

A partir deste processo pode-se obter trióxido de molibdénio puro de duas formas. A primeira por sublimação cinética e mecânica no intervalo dos 1000-1100°C [7, 12].

O segundo processo passa por processos químicos húmidos. Nesta é feita a dissolução do concentrado num meio alcalino (amónia ou hidróxido de sódio), seguido da remoção de impurezas por precipitação e filtração ou por extração do solvente. Daqui resulta uma solução de molibdénio de amónio que por cristalização ou precipitação acídica, vão produzir produtos de molibdénio. Por calcinação, processo onde o material é aquecido com ausência ou limitação de ar, produz-se trióxido de molibdénio puro [7].

Para obter o crescimento de trióxido de molibdénio em filmes finos são usadas a deposição eletroquímica e técnicas de deposição de camadas suaves. Sobre vidro transparente de "indium-tin-oxide"(ITO) condutor limpo, é depositada uma solução aquosa de molibdénio (1g de folha de molibdénio e 6mL de peróxido de hidrogénio aquoso que é diluída em 100 mL de água ultra destilada). Foi também depositado com a solução Ag/AgCl como eléctrodo de referência e um fio de platina como contra-eléctrodo. Aplicou-se um potencial fixo de -0.02V por um período de tempo, formando um filme de $MoO_{2.7} \cdot 2H_2O$ com espessura constante entre 100-200 nm. O filme foi lavado em água ultra-destilada e posto num dessecador por 12 horas. O filme é depois sinterizado (processo de aquecer ou pressurizar formando uma massa sólida sem derreter a amostra) no ar num forno eléctrico por 3 horas a uma certa temperatura. Este processo foi feito com 4 temperaturas, 100, 250, 350 e 450°C para estudar os cristais formados em função da variação da temperatura [10].

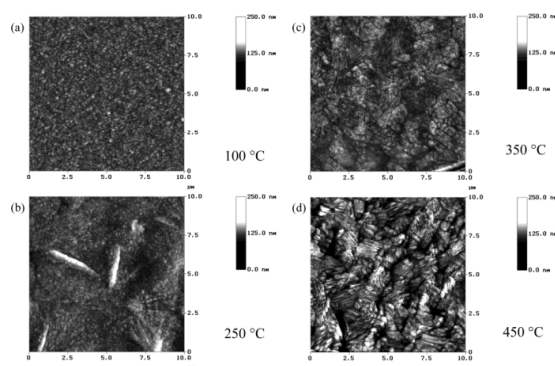


Figura 9: *Imagens AFM representativas ($10 \times 10 \mu m^2$) de filmes de MoO_3 sinterizados a (a) 100, (b) 250, (c) 350 e (d) 450 °C [10].*

Tendo a 100°C o filme, como mostra a figura 9 (a), composto de partículas esféricas lisas de diâmetros entre os 40 e 100 nm de diâmetro. Aos 250°C o filme parece ser feito de dois componentes, como mostra a figura 9 (b), cristais formados de agregados de partículas MoO_3 com orientação aleatória de comprimento entre os 10-15 μm e o outro amórfico ou possivelmente com natureza mono cristalina [10]. Conforme se vai aumentando a temperatura vão se formando mais cristais. Aos 450 °C é possível ver que a superfície, como mostra a figura 9 (d), é completamente composta de cristais de direção aleatória de MoO_3 [10].

V. APLICABILIDADE DO COMPOSTO

Nos anteriores subcapítulos, analisou-se o composto MoO_3 e referiu-se que surge como um composto de molibdénio, no seu estado máximo de oxidação. É produzido em grandes quantidades de volume, dada a maior estabilidade relativamente a compostos de molibdénio de estados de oxidação mais baixos [2, 14]. No entanto, em contacto direto com o ar, apresentam rápida perda de estabilidade atómica o que compromete a sua aplicabilidade [2]. A sua aplicabilidade passa maioritariamente por processos de catálise - na indústria redox -, processos de produção eletrónica e revestimento funcional - possibilitando um maior controlo sobre o tamanho das nanoestruturas e controlo das suas propriedades cristalinas [2, 9, 14].

Em termos de propriedades optoeletrónicas, as nanopartículas de MoO_3 apresentam uma série de vantagens quando depositadas sobre camadas de filmes finos ou diretamente aplicadas para revestimento funcional. Como o material é composto por um metal de transição de grupo óxido, as propriedades optoeletrónicas e químicas variam com o estado de fase e estrutura cristalina ou granular apresentada. Esta alteração das propriedades do material permite, inclusive, aumentar a energia de gap do material para valores compreendidos entre 2.8 – 6.6 eV [2]. Um controlo da síntese de MoO_3 permite uma produção de junções p-n com elevado nível de pureza, em ambos os lados p e n da junção. Este elevado grau de pureza, permite o desenvolvimento de materiais com propriedades óticas e eletrónicas de um grau de especificidade que, permitem implementações práticas de equipamento baseado no composto como: painéis fotovoltaicos (OPVs) e composição do material para o ânodo para díodos de emissão de luz-orgância (OLEDs) [2].

Em termos de propriedades de revestimento, o composto permite analisar a largura do filme e estabilidade térmica para determinar o comportamento eletrónico das nanoestruturas baseadas em MoO_3 [2].

Uma das principais aplicabilidades passa pelo processo de fotocatalise [14] que toma os

primeiros passos na redução do lixo que chega ao ambiente. A reação de fotocatalise ocorre na interface, baseado na absorção de fótons com energia superior à energia de gap do material [14] com eletrões a serem excitados da banda de valência para a banda de condução, formando pares eletrão-buraco. Desta forma, o MoO_3 surge como um material que apresenta boas propriedades para a reação de fotocálise, visto a sua estrutura semicondutora, boa composição química (proveniente de múltiplos estados de valência) com elevada estabilidade, em termos de composição química e física. Apresenta uma boa capacidade de adsorção e uma boa atividade fotocatalítica para fotodegradação de poluentes orgânicos [14, 13]. No entanto, dada a energia de hiato relativamente baixa do MoO_3 (2.7 - 3.2 eV), processos de combinação de semicondutores, por dopagem, e fabrico de heteroestruturas [14, 13], que permitam aumentar a eficiência fotocatalítica, ou promover o crescimento de materiais híbridos. A produção de nanotubos dopados com o material MoO_3 são muitas vezes utilizados. A figura 10 ilustra nanocompostos híbridos baseados em $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ e MoO_3 puro, sob incidência de luz visível, em processos RhB [14, 13].

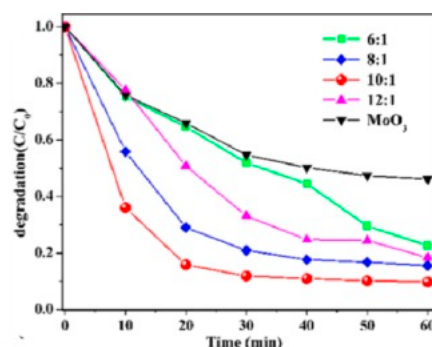


Figura 10: Coeficiente de degradação do nanocomposto híbrido $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ e MoO_3 em função do tempo, para diferentes composições atômicas do mesmo.

Esta variação de concentração atômica dos nanotubos permite formar nanocristais, de elevada complexidade, fundamentais para este processo de fotocatalise [13, 9]. A estrutura cristalina rearranja-se, segundo as principais direções e juntam-se para formar uma supercamada - uma nanocamada. Várias deposições de camadas promove a formação de um nanocristal [13, 9]. A figura 11 ilustra os principais planos para os quais ocorre picos de difração de maior intensidade, para nanotubos e nanocristais, nomeadamente.

Deste modo, pode-se verificar que o crescimento de nanotubos e nanocristais, deverá se situar próximo de ângulos de incidência (2θ): 24° - 27° . A partir deste cálculo, analisa-se o modo de crescimento de nanocristais, pela análise da figura 12.

Com respetiva representação em SEM/TEM [9, 13, 14], ilustrada pela figura 13.

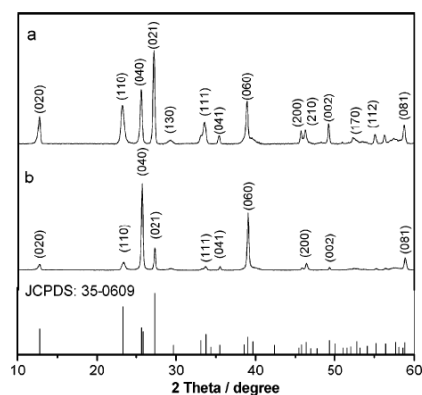


Figura 11: Principais planos de difração Raio-x, para análise estrutural.

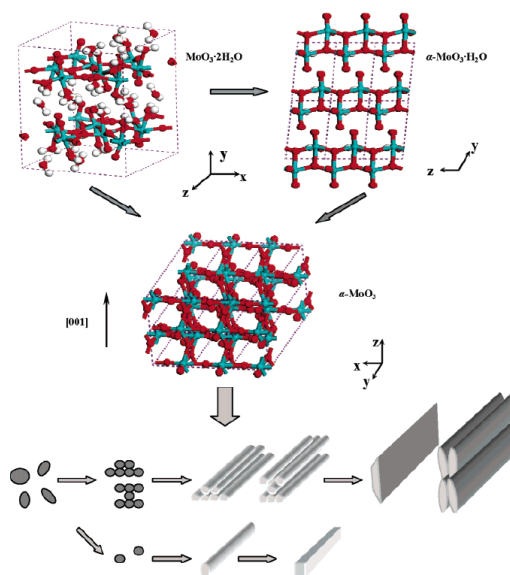


Figura 12: Arranjo das camadas atômicas de MoO_3 , para formação do nanocristal.

Os gráficos ilustrativos SEM e TEM de nanotubos são evidenciados na figura 13a-d. Revelam parâmetros de largura e espessura dos nanotubos de 200-300 nm e 50-100 nm, respetivamente [13]. A imagem HRTEM do nanotubo evidencia o certo grau de cristalinidade da nanoestrutura-óxida e, através de um gráfico EDX, mostra-se a composição molecular $\text{Mo} - \text{O}$ 3:1. Os gráficos ilustrativos SEM e TEM de partículas de nanocristais são evidenciados na figura 13f-h, revelando parâmetros de formação com largura entre 200 - 300 nm e comprimento entre 1 - 3 μm . As imagens HRTEM e SAED evidenciam resultados idênticos para nanotubos constituídos por MoO_3 [13]. Estes materiais de nanotubos e nanocristais foram crescidos misturando heptamolibdato de

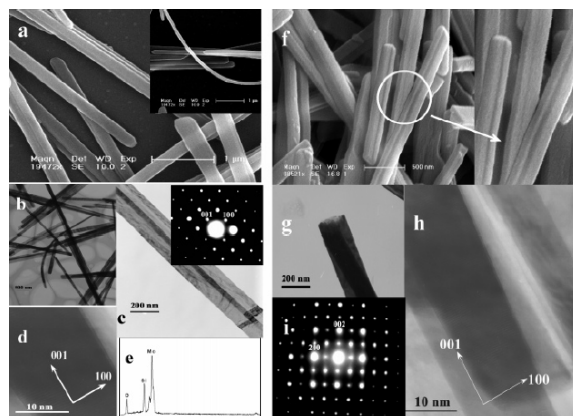
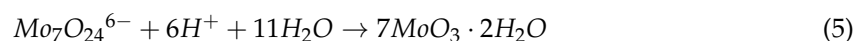
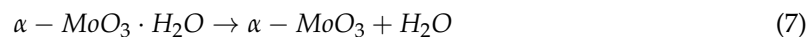
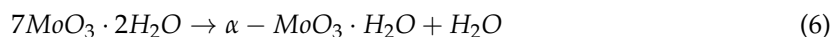


Figura 13: (a) Imagens SEM de nanotubos constituídos por MoO_3 ; (b) e (c) imagens TEM de nanotubos constituídos por MoO_3 e o seu padrão de difração; (d) imagem HRTEM de um nanotubo de MoO_3 individual; (e) gráfico ED representativo evidenciando o ratio $\text{Mo}:\text{O} \approx 3:1$; (f) e (g) imagens SEM e TEM de uma partícula de um nanocrystal de MoO_3 ; (h) imagem HRTEM de uma partícula de um nanocrystal de MoO_3 , com (i) padrão de difração selecionado de um nanocrystal constituído por MoO_3 puro.

amónio tetra-hidratado com nitratos (KNO_3 e $\text{La}(\text{NO}_3)_3$). Este processo de crescimento pode ser entendido como um processo eletroquímico - constituído por reação eletroneutrais e de desidratação - definidos pela equação 5:



Com o aumento significativo da temperatura, ocorrerá decomposição da molécula $7\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, evaporando-se a água. Deste modo, a molécula decompõe-se em:



A estrutura cristalina simétrica monoclinica do $7\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não evidencia qualquer cadeia estrutural 1D [13]. O composto $\alpha - \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresenta ligações $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ ao longo da direção [001]. Deste modo, a decomposição desta molécula permite que, a cristalite $\alpha - \text{MoO}_3$ apresenta um comportamento de crescimento a 1D, graças à presença de dois tipos de cadeias segundo os parâmetros de rede a e c , tal como tínhamos visto em capítulos anteriores [4, 13]. A figura 12 ilustra esta composição de nanocamadas para formação do nanocrystal segundo as direções dos parâmetros de rede a e c , evidenciando todo o processo de fotocatalise associado à fotodegradação de poluentes orgânicos [9, 13, 14].

VI. CONCLUSÃO

Neste relatório, analisou-se primariamente as propriedades químicas do cristal de trióxido de molibdénio, MoO_3 . Analisou-se a estrutura cristalina de dois polimorfos α e β do cristal, focando-se na estrutura ortorrómbica do cristal $\alpha - MoO_3$, dado o interesse na nanocamada associada. Após esta análise primária, observaram-se as propriedades inerentes ao cristal, recaindo maior atenção relativa à *bandgap* do cristal [8, 11, 14]. Verificou-se que - como pretendíamos cristais com estrutura cristalina planar -, a energia da *bandgap* inicial do cristal MoO_3 era relativamente alta. Deste modo, foram analisados modos de diminuir a energia de hiato associada por adsorção de outros compostos, neste caso, adsorção de iões H^+ . Em seguida, estudámos modos de crescimento do cristal, focando nos modos de crescimento de "wet purification" e de "roasting", ilustrando na prática como funcionam, para experiências com soluções básicas. Denota-se, tal como pretendido, compostos baseados em MoO_3 , apresentando estrutura cristalina $\alpha - MoO_3$. Na parte final do relatório, demos ênfase à aplicabilidade do cristal no meio ambiente.

Observámos que o cristal apresentava uma gama variada de aplicações, por isso optou-se por centrar em processos de fotocatalise ambiental. Para tal, analisaram-se modos de funcionamento de nanotubos que apresentassem um coeficiente de degradação relativamente baixo, que permitissem a sua estruturação em nanocamadas permitindo a criação de nanocristais. Foi necessário observar que, por processos intermediários de dopagem para criação de hetero-estruturas, conseguíamos efetivamente obter o cristal MoO_3 , com estrutura cristalina ortorrómbica $\alpha - MoO_3$.

Em suma, foi possível analisar de forma detalhada a composição morfológica e estrutural do MoO_3 tendo em vista, a sua aplicabilidade que, tal como o grafeno, toma os primeiros passos para reposição futura em termos tecnológicos, na área de materiais, dada as suas propriedades únicas associadas a nível químico, ótico e, de maior interesse, na sua estrutura cristalina, assim como múltiplos princípios baseados em teoria quântica.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Andersson, A. Magneli, L. Sillén, and M. Rottenberg. On the crystal structure of molybdenum trioxide. *Acta Chem. Scand*, 4:793–797, 1950.
- [2] avantama. Moo3: The applications of molybdenum trioxide nanoparticles. <https://avantama.com/moo3-applications-molybdenum-trioxide-nanoparticles/>. [Consultado em 7/12/2022].
- [3] Azo Nano. Molybdenum oxide (moo₃) nanoparticles - properties, applications. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3352>. [Consultado em 2/12/2022].
- [4] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, J. Z. Ou, S. Zhuiykov, R. B. Kaner, S. Sriram, M. Bhaskaran, and K. Kalantar-zadeh. Two-dimensional molybdenum trioxide and dichalcogenides. *Advanced Functional Materials*, 23(32):3952–3970, 2013.
- [5] S. Deb and J. Chopoorian. Optical properties and color-center formation in thin films of molybdenum trioxide. *Journal of Applied Physics*, 37(13):4818–4825, 1966.
- [6] G. D. Greenwade. Molybdate mineral data. <http://www.webmineral.com/data/Molybdate.shtml#.Y38vpnbP23A/>. [Consultado em 2/12/2022].
- [7] IMO. Molybdenum processing. <https://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum-processing.php>. [Consultado em 2/12/2022].
- [8] Irfan, H. Ding, Y. Gao, C. Small, D. Y. Kim, J. Subbiah, and F. So. Energy level evolution of air and oxygen exposed molybdenum trioxide films. *Applied Physics Letters*, 96(24):116, 2010.
- [9] M. S. McCrory. Synthesis, characterization, and application of molybdenum oxide nanomaterials. *Langmuir*, 19:4316–4326, 2003.
- [10] T. M. McEvoy and K. J. Stevenson. Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: Effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties. 19:4316–4326, 2003.
- [11] T. M. McEvoy, K. J. Stevenson, J. T. Hupp, and X. Dang. Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: Effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties. *Langmuir*, 19(10):4316–4326, 2003.
- [12] L. M. X. Z. Wang, L. Sublimation behavior of industrial grade molybdenum trioxide. 74:1469–1477, 2021.

- [13] T. Xia, Q. Li, X. Liu, J. Meng, and X. Cao. Morphology-controllable synthesis and characterization of single-crystal molybdenum trioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(5):2006–2012, 2006.
- [14] Z. Yuhua and Y. Yuan. Nanostructured MoO_3 for efficient energy and environmental catalysis. *Molecules*, 25:18, 2019.