

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANDRÉ DELFINO RODRIGUES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE
ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO DOPADOS COM MOLIBDÊNIO**

Porto Alegre, 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

ANDRÉ DELFINO RODRIGUES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE
ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO DOPADOS COM MOLIBDÊNIO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química

Profa. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia
Orientadora

Porto Alegre, 2020

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Roseli, e ao meu pai, Moacir, pelo apoio, pelo amor e pelo carinho. Obrigado por acreditarem em mim, por apoiarem minhas ideias e por sempre darem tudo que podiam para que eu pudesse realizar meus sonhos. À minha irmã, Carolina, por sempre me ajudar e por estar do meu lado. Te amo muito e sei que posso contar contigo quando preciso. Agradeço também a todos os outros membros da minha família, pelo incentivo e por sempre desejarem meu sucesso.

Aos amigos, pelo apoio, pela confiança, pelas risadas, por aguentarem minhas crises existenciais e por me proporcionarem tantas alegrias e recordações. Obrigado por estarem sempre por perto, especialmente neste ano repleto de momentos difíceis e onde o sentimento que predominou foi o de saudade. Aos amigos de longa data, Ananda, Georgia, Matheus, Raul, Rubens e Surya, obrigado por estarem comigo há tantos anos e nunca terem se afastado. Aos amigos que a Química me presenteou, Augusto, Jaíne, Letícia, Lilian e Nátali, obrigado por compartilharem essa louca trajetória e por lutarem comigo em tantos desafios. Amo cada um de vocês!

Ao Andrey, meu padrinho de curso, por ter me ajudado em praticamente todos os semestres. Obrigado por todas as dicas, sugestões e conselhos, principalmente quando eu estava no início do curso.

À minha orientadora Irene, por confiar e acreditar em mim, por me dar autonomia, mas também por sempre estar por perto e disponível para conversar e me ajudar.

Aos colegas de laboratório Eduardo e Júlia, pelo companheirismo, parceria e amizade.

Ao Colégio Sinodal do Salvador e a todos os professores que tive lá. Vocês fizeram muita diferença na minha vida e sempre estarão guardados no meu coração.

Ao CNPq, à FAPERGS e à PROPESQ pelo apoio e incentivo à pesquisa.

Agradeço também a todos os incríveis professores que tive na UFRGS, pelo aprendizado, pelo conhecimento e por contribuírem de tantas formas positivas para a minha formação. Admiro muito o trabalho que vocês realizam, e sempre lembrarei dos meus anos na UFRGS com muito orgulho e carinho.

Infelizmente as circunstâncias me impedem de me despedir dos colegas e professores que tive ao longo desses últimos anos da maneira como eu planejava. Gostaria de poder encontrá-los, abraçá-los e agradecê-los, mas talvez eu tenha que deixar essa tarefa pendente por tempo indeterminado.

Finalmente, agradeço também a todos os outros que torceram por mim e me acompanharam em qualquer etapa até aqui.

“O poder chegou tão perto de mim, mudando meus sonhos e minhas esperanças
Hora de lembrar que a maré voltará, trazendo junto uma tempestade!”

(Andre Matos, o Maestro do *Rock* e do *Heavy Metal*)

RESUMO

Neste trabalho foram estudados filmes finos de óxido de tungstênio dopados com diferentes concentrações de molibdênio. Os filmes foram obtidos por DC *magnetron sputtering* de um alvo de tungstênio em substratos de silício e posteriormente foram dopados através do método *dip coating*, em soluções contendo o precursor cloreto de molibdênio(V) em metanol. Os filmes dopados foram aquecidos a 60 °C durante 75 minutos e, em seguida, a 110 °C durante 60 minutos, para eliminação do solvente e conversão em óxidos; os filmes foram submetidos a um tratamento térmico subsequente, de 25 °C a 550 °C com velocidade de aquecimento de 5,8 °C/min, e mantidos na temperatura máxima durante 2 horas, para o desenvolvimento da estrutura cristalina. A estrutura e a morfologia dos filmes foram caracterizadas por reflectância de raios X (XRR), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando que existe uma significativa modificação morfológica e estrutural nesses sistemas. A fase $WO_{2,72}$ foi identificada em todos os filmes, confirmando a presença de íons de tungstênio nos estados de oxidação +5 e +6. Os íons de molibdênio estão presentes na superfície dos filmes nos estados de oxidação +6, +5 e +4, com exceção do filme dopado com $11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de molibdênio, onde apenas os estados de oxidação +6 e +5 foram identificados. A inserção desses íons não causou modificações significativas na estrutura cristalina do óxido de tungstênio. Em filmes dopados com baixas concentrações de molibdênio, é possível observar superfícies homogêneas. A dopagem realizada com concentração de molibdênio de $118 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, no entanto, provocou modificações muito mais pronunciadas, como a separação de fases e a formação de estruturas em formato de discos e bastões.

Palavras-chave: Filmes finos. Óxido de tungstênio. Molibdênio. Dopagem. *Dip coating*. *Sputtering*. Estrutura. Morfologia.

ABSTRACT

In this work, tungsten oxide thin films doped with different molybdenum concentrations were studied. The films were obtained by sputtering a tungsten target on silicon substrates and were subsequently doped through *dip coating* method, in solutions containing the precursor molybdenum(V) chloride in methanol. The doped films were heated at 60 °C for 75 minutes and, after that, at 110 °C for 60 minutes, to eliminate the solvent and to convert the material into oxides; the films were submitted to a subsequent thermal treatment, from 25 °C to 550 °C, with heating rate of 5,8 °C/min, and kept at maximum temperature for 2 hours, for the development of crystalline structure. The structure and the morphology of the films were characterized by X-ray reflectivity (XRR), Rutherford backscattering spectrometry (RBS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM), revealing that there is a significant morphological and structural change in these systems. The phase $WO_{2,72}$ was identified in all films, confirming the presence of tungsten ions in the oxidation states +5 and +6. Molybdenum ions are present on the surface of the films in the oxidation states +6, +5 and +4, except in the film doped with 11,8 mmol·L⁻¹ of molybdenum, in which only the oxidation states +6 and +5 were identified. Insertion of these ions did not cause significant changes in the crystalline structure of tungsten oxide. In films doped with low concentrations of molybdenum, homogeneous surfaces were observed. Doping with 118 mmol·L⁻¹ of molybdenum, however, caused much more pronounced changes, such as phase separation and formation of disk-like and rod-like structures.

Keywords: Thin films. Tungsten oxide. Molybdenum. Doping. Dip coating. Sputtering. Structure. Morphology.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** – Modelos estruturais de várias estruturas de WO_3 : a) monoclínica a TA; b) cúbica simples; c) tetragonal; d) monoclínica de baixa temperatura; e) triclínica; f) ortorrômbica; g) hexagonal. As esferas verdes e vermelhas representam átomos de W e O, respectivamente. Adaptado de (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013) (estruturas a) – f)) e (KRÜGER; KOUTIRI; BOURGEOIS, 2012) (estrutura g)) 16
- FIGURA 2** – Célula unitária da fase monoclínica a TA do WO_3 , indicando as distintas vacâncias de oxigênio (V_o). Adaptado de (WANG; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2016) 21
- FIGURA 3** – Representação dos níveis de energia para os sistemas a) WO_3 , b) WO_{3-x} , c) $Hf_xW_{1-x}O_3$, e d) $Hf_xW_{1-x}O_{3-x}$. Adaptado de (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013) 24
- FIGURA 4** – Esquema ilustrativo da evolução morfológica e da transformação de fase, de $\gamma-WO_3$ a $\epsilon-WO_3$. Adaptado de (YAN *et al.*, 2014) 27
- FIGURA 5** – Valores de *band gap* obtidos para os filmes finos dopados com diferentes concentrações de molibdênio. E_f é a energia de Fermi. Adaptado de (KALANUR; SEO, 2018) 31
- FIGURA 6** – Representação do mecanismo da decomposição fotocatalítica da água para o WO_3 puro e dopado com um dopante ideal. Adaptado de (WANG; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2012) 32
- FIGURA 7** – Produção de hidrogênio obtida utilizando diferentes concentrações de dopante em função do número de elétrons nos orbitais 3d de cada metal, para um tempo fixo de 60 min. Adaptado de (HAMEED; GONDAL; YAMANI, 2004) 34
- FIGURA 8** – Transferência de elétrons fotoexcitados e evolução de CH_4 e CH_3OH no fotocatalisador de m- WO_3 modificado com molibdênio. Adaptado de (WANG *et al.*, 2016) 36
- FIGURA 9** – Rendimento da produção de CH_4 para WO_3 puro e dopado com diferentes concentrações de molibdênio, para um tempo fixo de 6 h. Adaptado de (WANG *et al.*, 2019) 37
- FIGURA 10** – Redução fotocatalítica do CO_2 sobre $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ sob irradiação de luz solar. Adaptado de (WANG *et al.*, 2019) 38

FIGURA 11 – Refletividade do óxido de tungstênio no substrato de silício	49
FIGURA 12 – Perfis de RBS obtidos com feixe de He ⁺ 3 MeV para os filmes dopados com molibdênio, mostrando a) o aumento da concentração de Mo e b) a diminuição da concentração de W	50
FIGURA 13 – Surveys obtidos para os filmes de óxido de tungstênio dopados com molibdênio	53
FIGURA 14 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s e b) W 4f do filme não dopado.....	54
FIGURA 15 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s, b) W 4f e c) Mo 3d do filme dopado com 1,18 mmol·L ⁻¹ de Mo	55
FIGURA 16 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s, b) W 4f e c) Mo 3d do filme dopado com 11,8 mmol·L ⁻¹ de Mo	55
FIGURA 17 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s, b) W 4f e c) Mo 3d do filme dopado com 59,1 mmol·L ⁻¹ de Mo	56
FIGURA 18 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s, b) W 4f e c) Mo 3d do filme dopado com 118 mmol·L ⁻¹ de Mo	56
FIGURA 19 – Espectros Raman obtidos para os filmes a) não dopado e dopado com concentração de Mo igual a b) 1,18; c) 11,8; d) 59,1 e e) 118 mmol·L ⁻¹ de Mo	59
FIGURA 20 – Difrátogramas obtidos para os filmes a) não dopado e dopado com concentração de Mo igual a b) 1,18; c) 11,8 e d) 59,1 mmol·L ⁻¹ de Mo	61
FIGURA 21 – Difrátograma obtido para o filme dopado com concentração de Mo igual a 118 mmol·L ⁻¹ de Mo	62
FIGURA 22 – Micrografias obtidas por MEV dos filmes a) não dopado e dopado com concentração de Mo igual a b) 1,18 e c) 11,8 mmol·L ⁻¹ de Mo	64
FIGURA 23 – Micrografias obtidas por MEV dos filmes dopados com concentração de Mo igual a a) 59,1 e b) 118 mmol·L ⁻¹ de Mo	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Volume de equilíbrio e <i>band gap</i> do WO ₃ monoclinico a temperatura ambiente (TA) obtidos através de diferentes métodos de DFT. Valores experimentais são mostrados para comparação	15
TABELA 2 – Valores teóricos e experimentais de parâmetros de retículo cristalino de diferentes fases de WO ₃	17
TABELA 3 – Parâmetros de retículo cristalino e <i>band gaps</i> experimentais e calculados (utilizando o potencial HSE) para a estrutura monoclinica a TA	18
TABELA 4 – <i>Band gaps</i> calculados para várias fases do WO ₃ através de diferentes métodos híbridos de DFT	20
TABELA 5 – Variações no comprimento da ligação W-O, ângulo W-O-W e distância entre a água adsorvida e o átomo de W	22
TABELA 6 – Comprimentos de ligação W-O (Å) otimizados para o WO ₃ não dopado e correspondentes comprimentos de ligação M-O (Å) no WO ₃ , com M substituindo W (M = Mo, Cr, Hf).....	23
TABELA 7 – Diferença de energia total para WO ₃ dopado com Hf com vacância de oxigênio em diferentes direções e deslocamentos do MBV e do MBC para WO ₃ dopado com Hf com e sem vacância de oxigênio	25
TABELA 8 – Área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros para os nanofios de WO ₃ não dopado e dopado com molibdênio	29
TABELA 9 – Espessura dos filmes, tamanho de partícula e <i>band gap</i> de filmes de WO ₃ puro e dopados com molibdênio.....	30
TABELA 10 - Atividade fotocatalítica de amostras de WO ₃ puro e dopado com Mg. Condições reacionais: 0,2 g de amostra, 350 mL de água destilada, 1 g de NaOH e 1 g de EDTA	33
TABELA 11 – Propriedades dos fotocatalisadores de WO ₃ dopados com molibdênio e taxa de degradação da rodamina B após 3 h	41
TABELA 12 – Espessura, rugosidade e densidade das camadas do filme de óxido de tungstênio	49

TABELA 13 – Espessura dos filmes de óxido de tungstênio dopado com molibdênio, calculada pela técnica de RBS	52
TABELA 14 – Quantidades relativas percentuais dos íons W e Mo nos diferentes estados de oxidação determinados nos filmes	57
TABELA 15 – Distribuição do molibdênio no interior e na superfície do óxido de tungstênio	57
TABELA 16 – Grau de cristalinidade dos filmes	60
TABELA 17 – Parâmetros de retículo cristalino determinados para as diferentes fases cristalinas dos filmes	62
TABELA 18 – Tamanho dos cristalitos das fases de óxido de tungstênio nos filmes	63
TABELA 19 – Tamanho médio das partículas dos filmes	66

LISTA DE ABREVIACOES

DFT: Teoria do funcional da densidade

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

MBV: Máximo da banda de valência

MBC: Mínimo da banda de condução

TA: Temperatura ambiente

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

XRR: Reflectância de raios X

RBS: Espectrometria de retroespalhamento Rutherford

DRX: Difraco de raios X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 CARACTERÍSTICAS DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS E ESTEQUIOMETRIA DO WO ₃ OBTIDAS ATRAVÉS DE ESTUDOS TEÓRICOS	14
2.1.1. Estruturas cristalinas	15
2.1.2. Estequiometria do óxido de tungstênio	20
2.2 EFEITO DE DOPANTES NO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO: ESTUDOS EXPERIMENTAIS	26
2.3 APLICAÇÕES DE MATERIAS À BASE DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO DOPADO EM FOTOCATÁLISE	31
2.3.1 Decomposição Fotocatalítica da Água	31
2.3.2. Redução de CO ₂	35
2.3.3. Degradação de corante	39
2.3.4. Outras aplicações	42
3. OBJETIVOS	43
3.1 OBJETIVO GERAL	43
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
4. METODOLOGIA	44
4.1. MATERIAIS	44
4.2. OBTENÇÃO DOS FILMES E DOPAGEM	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. ANÁLISE DE REFLECTÂNCIA DE RAIOS X (XRR)	49
5.2. ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFOD (RBS)	50
5.3. ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS)	52
5.4. ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	56
5.5. ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	60
5.6. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	63
6. CONCLUSÕES	67

7. REFERÊNCIAS.....	68
----------------------------	-----------

1. INTRODUÇÃO

Um grande interesse tem sido despertado ultimamente no uso de semicondutores em fotocatalise, podendo ser utilizados para obtenção de hidrogênio a partir da decomposição da água, degradação de poluentes orgânicos e redução de CO₂. Também é válido destacar seu uso em células fotovoltaicas, especialmente as células solares sensibilizadas por corantes. A literatura foca no dióxido de titânio, material cujo *band gap* faz com que seja usada radiação ultravioleta. Por esse motivo, novas classes de materiais semicondutores estão sendo continuamente testadas para possibilitar o uso da luz visível, de menor energia e mais abundante no espectro solar. Nesse sentido, o óxido de tungstênio tem despertado a atenção, principalmente devido ao seu menor *band gap*, que permite aproveitar a radiação solar com maior eficiência que o dióxido de titânio.

O grande número de possíveis arranjos estruturais e estequiometrias fazem do óxido de tungstênio um semicondutor que apresenta desafios no seu entendimento. Porém, quando se trata de definir quais aspectos estruturais influenciam nas propriedades e no desempenho fotocatalítico, a literatura mostra que existe muita controvérsia, não havendo concordância em relação à quais aspectos são realmente relevantes e definitivos para o desempenho desse material.

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção e a caracterização de filmes finos de óxido de tungstênio dopados com molibdênio. No intuito de compreender a influência do molibdênio nas modificações morfológicas e estruturais observadas, a dopagem foi realizada de forma controlada e seus efeitos foram investigados.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão aborda, na primeira parte, as principais características das diferentes estruturas do óxido de tungstênio por meio de estudos teóricos, bem como modificações induzidas por remoção de oxigênio e inserção de dopantes. Na segunda parte desta revisão, as modificações estruturais e morfológicas serão discutidas por meio de trabalhos experimentais. As principais aplicações do óxido de tungstênio (como a decomposição fotocatalítica da água, a redução de CO₂ e a degradação de corantes) serão abordadas na terceira e na quarta partes.

2.1 CARACTERÍSTICAS DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS E ESTEQUIOMETRIA DO WO₃ OBTIDAS ATRAVÉS DE ESTUDOS TEÓRICOS

A literatura algumas vezes diverge na apresentação do óxido de tungstênio enquanto semicondutor que, em alguns casos, pode ser considerado de *band gap* direto (Granqvist, 2002), e em outros, indireto (WANG; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2016); os estudos apresentados a seguir discutirão esse aspecto. O WO₃ tem uma estrutura perovskita do tipo ABO₃ com o sítio A vazio e sua estrutura cristalina consiste de unidades octaédricas de WO₆ (WANG; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2016). Além disso, apresenta uma forte acidez de Lewis, devido ao estado de oxidação +6 do W (estado de oxidação mais comum desse elemento).

As propriedades semicondutoras do WO₃ são sensíveis a vários fatores que incluem estequiometria, estrutura cristalina, deformações, hidrogenação da superfície e defeitos. Apesar dos inúmeros estudos, o papel das modificações estruturais nas propriedades fotocatalíticas e semicondutoras ainda não é completamente entendido.

As relações entre estrutura e propriedades fotocatalíticas dos diferentes compostos de tungstênio são objetos de vários estudos teóricos. Esses estudos, feitos por modelagem molecular, centram, principalmente, no cálculo da estabilidade das diferentes estruturas cristalinas e estequiometrias e nas suas estruturas de bandas. Os modelos, no entanto, apresentam problemas na descrição das propriedades do óxido de tungstênio. Por exemplo, os cálculos através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) ou Hartree-Fock (HF) subestimam ou superestimam severamente, respectivamente, o *band gap* (E_g). Uma abordagem mais adequada

mostra que os funcionais de troca híbrida-correlação, que usam uma mistura de termos de troca exata (como no HF) e DFT, representam uma alternativa melhor para fornecer um *band gap* próximo aos valores determinados experimentalmente (MUSCAT; WANDER; HARRISON, 2001).

Dependendo do funcional escolhido, o *band gap* e os parâmetros de célula podem variar consideravelmente. Um exemplo é o cálculo do *band gap* para o WO₃ monoclinico, cujos valores podem variar de 1,19 a 3,67 eV (Tabela 1). Porém, quando se utiliza DFT com métodos híbridos, os valores obtidos são mais próximos dos experimentais, como nos métodos HSE06 e B3LYP (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

Tabela 1 – Volume de equilíbrio e *band gap* do WO₃ monoclinico a temperatura ambiente (TA) obtidos através de diferentes métodos de DFT. Valores experimentais são mostrados para comparação.

Funcional	Base	Volume (Å ³ /célula)	E _g (eV)	Tipo de <i>band gap</i>
Experimental	-	53,0	2,6 – 3,0	Indireto
PW91	Ondas planas (pseudopotencial <i>ultrasoft</i>)	56,5	1,19	Direto
PW91	Orbitais do tipo gaussiano	56,3	1,57	Direto
HSE06	Ondas planas	54,7	2,80	Direto
B3LYP	Orbitais do tipo gaussiano	56,8	3,13	Direto
PBE0	Orbitais do tipo gaussiano	54,4	3,67	Direto

Adaptado de (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

2.1.1. Estruturas cristalinas

Como o óxido de tungstênio pode apresentar diversas estruturas cristalinas, é importante que, ao analisarmos resultados teóricos obtidos para uma determinada

propriedade em diferentes estruturas cristalinas, fazamos a comparação entre valores obtidos com o mesmo método de cálculo.

O óxido de tungstênio assume diferentes estruturas cristalinas: estrutura monoclinica de baixa temperatura (ϵ - WO_3), estável de -140 a -50 °C, triclinica (δ - WO_3) de -50 a 17 °C, estrutura monoclinica em TA (γ - WO_3) de 17 a 330 °C. Acima de 330 °C até 740 °C, a estrutura mais estável é a ortorrômbica (β - WO_3), e acima de 740 °C, a tetragonal (α - WO_3). Essas estruturas cristalinas estão representadas na Figura 1 e na Tabela 2.

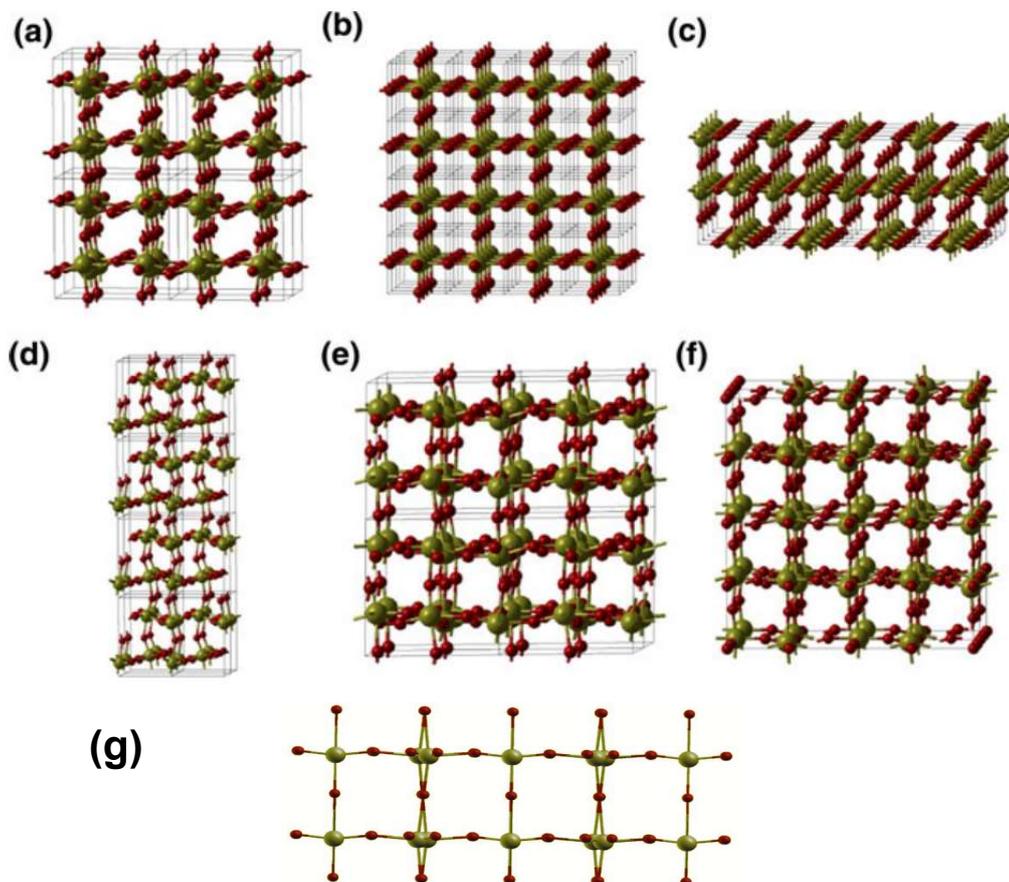


Figura 1 – Modelos estruturais de várias estruturas de WO_3 : a) monoclinica a TA; b) cúbica simples; c) tetragonal; d) monoclinica de baixa temperatura; e) triclinica; f) ortorrômbica; g) hexagonal. As esferas verdes e vermelhas representam átomos de W e O, respectivamente. Adaptado de (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013) (estruturas a) – f) e (KRÜGER; KOUTIRI; BOURGEOIS, 2012) (estrutura g)).

Tabela 2 – Valores teóricos e experimentais de parâmetros de retículo cristalino de diferentes fases de WO₃.

Fase		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	E_g (eV)
Cúbica	Experimental ^a	3,84	3,84	3,84	90	90	90	
	Teórico ^b	3,79	3,79	3,79		90,0		1,53
γ-WO₃	Experimental ^a	7,30	7,53	7,68	90	90,54	90	
	Teórico ^c	7,498	7,649	7,789		90,61		1,40
α-WO₃	Experimental ^a	5,289	5,289	7,863	90	90	90	
	Teórico ^c	5,353		3,974				0,61
ε-WO₃	Experimental ^c	5,278	5,156	7,664		91,76		
	Teórico ^c	5,358	5,302	7,780		91,31		1,71
δ-WO₃	Experimental ^a	7,309	7,522	7,678	88,81	90,92	90,93	
	Teórico ^c	7,516	7,634	7,788	89,19	90,60	90,63	1,54
β-WO₃	Experimental ^a	7,333	7,573	7,740	90	90	90	
	Teórico ^c	7,519	7,719	7,847				1,27
h-WO₃	Experimental ^a	7,298	7,298	7,298	90	90	120	
	Teórico ^c	7,438		3,827				0,66

^a Adaptado de (QUAN; GAO; WANG, 2020).

^b (HSE). Adaptado de (WANG; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2016).

^c (*ab initio*). Adaptado de (MIGAS *et al.*, 2010).

A maioria dos estudos teóricos abordam as estruturas cúbica e monoclinica. Aspectos particulares de cada estrutura serão descritos a seguir.

Estrutura cúbica - Apesar de ser a mais estudada computacionalmente, a fase cúbica não existe sem a presença de impurezas estabilizadoras e ocorre apenas no WO₃ com elevadas frações de material intercalado. Na fase cúbica hipotética, o átomo W é cercado por um octaedro regular de seis átomos de oxigênio vizinhos mais próximos; a célula unitária contém apenas uma única unidade de fórmula WO₃ (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

Estrutura monoclinica à temperatura ambiente (γ) - A estrutura γ-monoclinica, ou monoclinica à temperatura ambiente, é a forma estável do WO₃. A célula unitária dessa estrutura consiste em 8 átomos de W e 24 de O e contém oito octaedros que compartilham cantos de oxigênio em um arranjo cúbico ligeiramente distorcido

(ângulo β entre $90,2^\circ$ e $90,9^\circ$). Os comprimentos das ligações longas e curtas são alternados ao longo das direções [010] e [001]. A superfície (001) do WO_3 γ -monoclínico possui a menor energia. Os valores de *band gap* teóricos obtidos estão próximos aos valores experimentais, e a diferença de energia entre os *band gaps* das transições diretas e indiretas é muito pequena (aprox. 0,01 eV). Assim, o WO_3 γ -monoclínico é retratado tanto como uma estrutura com *band gap* direto como com *band gap* indireto (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

Wang, Janotti e Van de Walle (2016) calcularam os *band gaps* para células unitárias monoclínicas e cúbicas e mostraram que as bandas de valência (BV) possuem caráter predominantemente O 2p, enquanto as bandas de condução (BC) são compostas principalmente por orbitais W 5d. Na Tabela 3 pode ser visto que a estrutura monoclínica a TA tem *band gap* direto, enquanto que a estrutura cúbica possui *band gap* indireto.

Tabela 3 – Parâmetros de retículo cristalino e *band gaps* experimentais e calculados (utilizando o potencial HSE) para a estrutura monoclínica a TA.

Estrutura	E_g teórico (eV)	E_g experimental (eV)
Monoclínica a TA	2,56 (direto: Γ)	2,6-2,8
Cúbica	1,53 (indireto: R, Γ)	-

Adaptado de (WANG; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2016).

Estrutura tetragonal (α) - A fase tetragonal do WO_3 é ligeiramente distorcida da estrutura cúbica simples. Seu grupo espacial é $P4/nmm$ e a célula unitária contém duas unidades de fórmula (8 átomos). Dois conjuntos de átomos de oxigênio não equivalentes estão presentes no octaedro deformado, isto é, dois átomos de oxigênio axiais e quatro equatoriais. No plano x-y equatorial, todos os comprimentos de ligação W-O são iguais, enquanto na direção z axial os comprimentos de ligação W-O se alternam (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

Estrutura monoclínica de baixa temperatura (ϵ) - A baixa temperatura, a estrutura monoclínica com grupo espacial Pc é outra estrutura distorcida do WO_3 . Sua célula unitária contém quatro unidades de fórmula compostas por 4 átomos de W e 12 de O. Comparado com a estrutura tetragonal, o octaedro de oxigênio é muito

mais distorcido, com o movimento do átomo de W fora do centro (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

Estrutura triclínica (δ) - A célula unitária da estrutura triclínica (grupo espacial P-1) contém 8 átomos de W e 24 de O. Há também uma alternância de comprimento de ligação W-O longa e curta ao longo das três direções, induzindo uma deformação do octaedro de oxigênio. Esta estrutura apresenta *band gap* direto (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

Estrutura ortorrômbica (β) - A estrutura ortorrômbica (grupo espacial *Pmnb*) também contém um octaedro de oxigênio distorcido. A célula unitária também consiste em 8 átomos de W e 24 de O, porém, diferentemente da estrutura triclínica, aqui a alternância de comprimento de ligação W-O longo e curto é apenas nas direções y e z, como consequência do átomo W se afastar de sua posição de equilíbrio. Esta estrutura apresenta *band gap* direto (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

Estrutura hexagonal (h) - Essa estrutura é pouco estudada, comparando-se com as demais. Essa fase pode ser obtida à temperatura ambiente a partir da desidratação do $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ (GERAND *et al.*, 1979). Possui simetria *P6/mmm*. Dados da literatura atribuem valores diferentes aos parâmetros de rede, não ficando claro se era devido à origem das impurezas, como NH_3 ou H_2O , oriundas dos sistemas precursores que podem ser usados na síntese em fase aquosa do óxido hidratado (KRÜGER; KOUTIRI; BOURGEOIS, 2012).

A fase hexagonal surge também quando se dopa o WO_3 monoclínico com K; o WO_3 monoclínico se torna instável em relação à fase hexagonal quando a concentração de dopagem excede cerca de 3% (KRÜGER; KOUTIRI; BOURGEOIS, 2012).

A Tabela 4 mostra os valores de *band gap* calculados para diferentes estruturas cristalinas do WO_3 estequiométrico.

Tabela 4 – *Band gaps* calculados para várias fases do WO₃ através de diferentes métodos híbridos de DFT.

Estrutura	HSE06 (Alvares- Quiceno <i>et al.</i>) (eV)	HSE06 (eV)	B3LYP (eV)	PBE0 (eV)
Cúbica	-	1,67	1,89	2,25
α-WO ₃	1,76	1,71	1,85	2,28
β-WO ₃	2,93	2,57	2,89	3,35
γ-WO ₃	2,76	2,80	3,13	3,67
δ-WO ₃	2,79	2,94	3,17	3,67
ε-WO ₃	2,15	3,14	3,33	3,84

Adaptado de (ALVAREZ-QUICENO; DALPIAN; OSORIO-GUILLÉN, 2015) e (Di Valentin *et al.*, 2013).

Em relação à estrutura eletrônica, há uma dificuldade na identificação de um *band gap* como direto ou indireto. Além disso, a estrutura eletrônica é melhor descrita pelo funcional HSE06, fornecendo, para a fase γ, um valor de *band gap* que está de acordo com o valor experimental (ALVAREZ-QUICENO; DALPIAN; OSORIO-GUILLÉN, 2015).

2.1.2. Estequiometria do óxido de tungstênio

A estequiometria do óxido de tungstênio é outro aspecto importante que afeta suas propriedades fotocatalíticas, pois reflete a presença de um ou mais estados de oxidação do átomo de tungstênio. Uma extensa variedade de óxidos subestequiométricos podem ser obtidos, como WO_{2,72} (W₁₈O₄₉), WO_{2,8} (W₅O₁₄), WO_{2,83} (W₂₄O₆₈), WO_{2,9} (W₂₀O₅₈), WO_{2,94}, W₁₉O₅₅, entre outras. Observa-se que filmes de WO_x exibem propriedades diversas: com $x < 2,5$, os filmes são metálicos e condutores; com $x = 2,7 - 2,5$, os filmes são azuis e condutores, e com $x > 2,7$ os filmes são transparentes e semicondutores (ZHANG *et al.*, 2020).

O mecanismo pelo qual as vacâncias de oxigênio afetam as propriedades elétricas e ópticas do WO₃ ainda não é bem compreendido. Wang e colaboradores (WANG; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2016) discutiram o papel das vacâncias de oxigênio do WO₃ utilizando a Teoria Híbrida do Funcional da Densidade. Os autores estudaram as estruturas monoclinica e cúbica, porém, pelas razões expostas anteriormente, apenas a estrutura monoclinica será abordada aqui.

A Figura 2 mostra a atribuição das vacâncias de oxigênio na estrutura monoclínica.

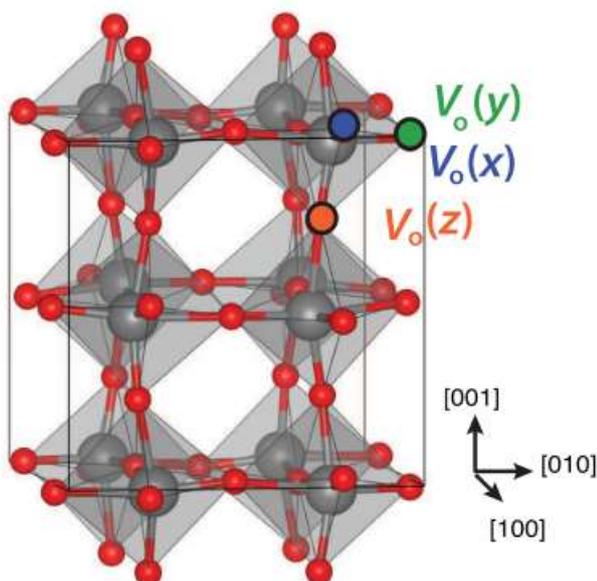


Figura 2 – Célula unitária da fase monoclínica a TA do WO_3 , indicando as distintas vacâncias de oxigênio (V_o). Adaptado de (WANG; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2016).

De acordo com os autores (WANG; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2016), a vacância de oxigênio na estrutura monoclínica do WO_3 atua como doadora superficial, estável no estado de oxidação +2 (V_o^{2+}), que não introduz níveis profundos* no *band gap*. A estrutura eletrônica da vacância de oxigênio está fortemente relacionada ao relaxamento dos átomos de W ao redor da vacância, que atua simplesmente na introdução de portadores na BC.

A remoção de um átomo de O neutro do WO_3 resulta em dois elétrons em excesso, que podem ser emparelhados em um estado de singlete ou não emparelhados em um estado de tripleto. No caso de um pequeno número de vacâncias no WO_{3-x} ($x = 0,06$, $\text{WO}_{2,94}$), com a V_o na cadeia $-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{W}-\text{O}-$ ao longo da direção x, o estado singlete é 2,15 meV mais estável que o tripleto. Essas diferenças de energia, entretanto, devem ser tomadas com cuidado, pois os efeitos do acoplamento spin-órbita não estão incluídos (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013). Diferente do observado anteriormente (ZHANG *et al.*, 2020), para $x = 0,12$

A presença de impurezas em semicondutores introduz níveis de energia dentro do *gap*. Quando esses níveis estão próximos à BC ou à BV, são chamados de níveis rasos. Quando os níveis estão próximos ao centro do *gap*, são chamados de níveis profundos.

(WO_{2,88}), os estados do defeito tornam-se bastante dispersos e se fundem com a BC, levando a um caráter metálico do óxido. Comparado com o caso diluído, a densidade excessiva de elétrons é parcialmente deslocalizada, mas a energia do estado fundamental singleto ainda é menor que do tripleto em 2,21 meV (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

Esses estudos mostram a dependência existente entre as propriedades eletrônicas do WO_{3-x} com a concentração de vacâncias de oxigênio. Os resultados da DFT também mostram que as propriedades eletrônicas variam com a direção cristalográfica da cadeia -W-O- onde o átomo de O é removido. Por outro lado, a energia necessária para criar uma vacância é amplamente independente da direção cristalográfica (cerca de 5,0 ± 0,1 eV), o que sugere que, após tratamento térmico, seja formada uma distribuição estatística de todos os tipos de vacâncias. Isso significa que os estados de carga W⁴⁺, W⁵⁺ e W⁶⁺ podem coexistir, pelo menos a baixas temperaturas. (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

As interações entre a água e as superfícies de óxidos metálicos semicondutores são um fator muito importante para o entendimento de reações fotocatalíticas, principalmente quando esses óxidos apresentam vacâncias de oxigênio. Zhang *et al.* estudaram a interação entre uma molécula de água adsorvida especificamente na face (001) da estrutura monoclínica do óxido de tungstênio estequiométrico e não estequiométrico, utilizando cálculos de DFT. A variação do comprimento da ligação W-O é calculada, evidenciando a distorção da estrutura. (ZHANG *et al.*, 2018).

Tabela 5 – Variações no comprimento da ligação W-O, ângulo W-O-W e distância entre a água adsorvida e o átomo de W.

Estrutura	$\Delta(W-O)$ (Å)	Ângulo (°)	H ₂ O-W (Å)
WO ₃ (001) perfeito	0,00	173,18	2,29
WO ₃ (001) com vacância de oxigênio superficial	-0,04	174,96	2,21
WO ₃ (001) com vacância de oxigênio subsuperficial	-0,07	-	2,28

Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2018).

Na simulação, foi estudado o aumento do recobrimento da superfície do óxido de 1/8 de monocamada até uma monocamada completa de água. Aumentando a cobertura da superfície do $WO_3(001)$ estequiométrico (isto é, aumentando o número de moléculas de água adsorvidas), foi possível observar que a água adsorvida coexiste na forma molecular e na forma dissociada. Os autores concluíram que as vacâncias de oxigênio que ocorrem na superfície do $WO_3(001)$ favorecem a dissociação das moléculas de água; quando essas moléculas são adsorvidas na mesma superfície que apresenta vacâncias subsuperficiais, há uma tendência a permanecerem na forma não dissociada (ZHANG *et al.*, 2018).

Wang et al. empregaram a DFT para estudar as alterações na estrutura e no *band gap* do WO_3 monoclinico devido à dopagem catiônica, com os metais Cr, Mo e Hf, e aniônica, com o ametal S. Para as dopagens realizadas com os metais, os comprimentos de ligação otimizados estão apresentados na Tabela 6 (WANG; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2012).

Tabela 6 – Comprimentos de ligação W-O (Å) otimizados para o WO_3 não dopado e correspondentes comprimentos de ligação M-O (Å) no WO_3 , com M substituindo W (M = Mo, Cr, Hf).

Tipo de ligação	+x	-x	+y	-y	+z	-z
W-O	1,91	1,90	2,14	1,77	2,22	1,75
Mo-O	1,97	1,86	2,17	1,76	2,25	1,74
Cr-O	2,05	1,65	2,19	1,62	2,26	1,60
Hf-O	1,99	1,99	2,02	2,12	2,09	2,10

Adaptado de (WANG; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2012).

A dopagem com cátions isovalentes como Cr e Mo substituindo o W na rede cristalina afetou pouco a geometria e a estrutura eletrônica. Esses cátions assumem o mesmo estado de oxidação +6 do W e, devido ao menor tamanho, não induzem deformação da rede. Ambos os elementos induzem um deslocamento do mínimo da banda de condução (MBC) para potenciais de redução maiores (deslocamento para baixo), com pequena redução do *band gap* (WANG; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2012).

Os autores observaram que a dopagem do WO_3 monoclínico com enxofre, substituindo um átomo de oxigênio na estrutura, introduz novos estados no *gap* associados aos níveis do orbital 3p do S. Isso reduz fortemente a energia necessária para excitar os elétrons à BC. Como o S tem um raio atômico maior do que o O (1,0 e 0,6 Å, respectivamente), a dopagem também induz uma tensão na rede que resulta em uma mudança do MBC para energias mais altas; os estados induzidos pelo S no *band gap* são bastante localizados e, portanto, podem atuar como centros de recombinação para elétrons e lacunas, reduzindo assim a atividade fotocatalítica do material (WANG; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2012).

A dopagem com Hf leva à formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do WO_3 e provoca mudanças na estrutura eletrônica, bem como tensão na rede cristalina. A Figura 3 mostra esses deslocamentos, causados pela introdução de Hf e pela criação de vacâncias. A substituição do W por Hf no $\text{Hf}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ (com vacâncias de oxigênio) mostra que tanto o máximo da banda de valência (MBV) e o MBC se deslocam significativamente para menores potenciais de redução. Já para o $\text{Hf}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ (sem vacâncias de oxigênio), apenas o MBC aumenta em energia (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

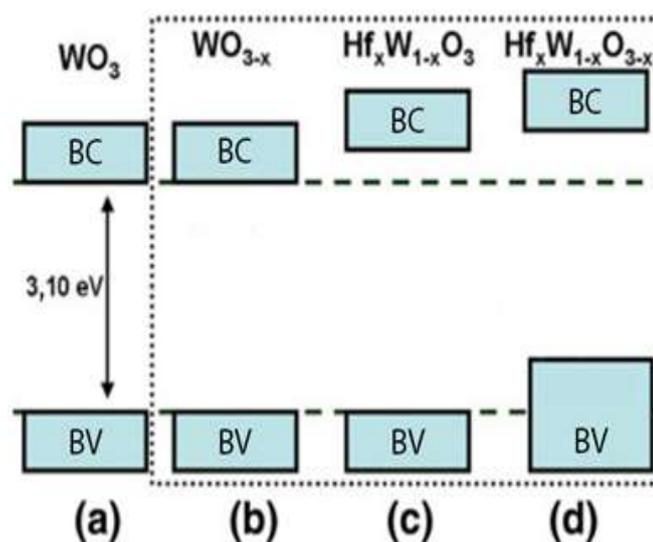


Figura 3 – Representação dos níveis de energia para os sistemas a) WO_3 , b) WO_{3-x} , c) $\text{Hf}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$, e d) $\text{Hf}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_{3-x}$. Adaptado de (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

A Tabela 7 mostra o efeito da introdução de Hf e a criação de vacância na estrutura monoclinica do WO_3 . Os dados mostram que não importa ao longo de qual direção a vacância é criada, pois sempre é observada uma mudança substancial no MBV e no MBC. Logo, esses deslocamentos não são acompanhados por um aumento do *band gap*, mantendo assim as propriedades de absorção no visível do WO_3 (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

Tabela 7 – Diferença de energia total para WO_3 dopado com Hf com vacância de oxigênio em diferentes direções e deslocamentos do MBV e do MBC para WO_3 dopado com Hf com e sem vacância de oxigênio.

Estrutura	Energia (eV)	Deslocamento do MBV (eV)	Deslocamento do MBC (eV)
WO ₃ dopado com Hf	-	0	+0,23
Hf + Vo na direção x	0	+0,63	+0,24
Hf + Vo na direção y	+0,41	+0,53	+0,76
Hf + Vo na direção z	+0,18	+0,60	+0,47

Adaptado de (DI VALENTIN; WANG; PACCHIONI, 2013).

2.2 EFEITO DE DOPANTES NO ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO: ESTUDOS EXPERIMENTAIS

A introdução de metais à superfície de um semicondutor é uma forma eficiente de alterar o desempenho de materiais em processos fotocatalíticos. As consequências dependem de diversos fatores como, por exemplo, o dopante utilizado e sua concentração, o método de dopagem e a estrutura cristalina dos materiais. Nesse sentido, diversos estudos experimentais têm sido realizados a fim de elucidar as propriedades físico-químicas e as potenciais aplicações de semicondutores dopados.

A dopagem de nanopartículas de óxido de tungstênio com níquel foi estudada por (DAKHEL; ASHOOR, 2019), que observaram a formação do composto não estequiométrico $WO_{2,625}$. Houve mudança da fase monoclinica para ortogonal, com leve diminuição do volume da célula unitária e redução do *band gap*. Sistemas similares foram estudados por (SIVAKARTHIK; VAIRAMUTHU; PARTHIBAVARMAN, 2017), que também observaram a formação de WO_3 de estrutura monoclinica, a diminuição dos parâmetros do retículo cristalino e o estreitamento do *band gap*.

Por outro lado, a literatura apresenta resultados conflitantes quanto à dopagem do óxido de tungstênio com nióbio. Enquanto (YAN *et al.*, 2014) observaram que a dopagem resultou em drástica mudança morfológica de nanofolhas a nanopartículas, (ZAPPA *et al.*, 2016) relataram que a dopagem não afetou significativamente a morfologia de nanofios de óxido de tungstênio. Quanto às alterações estruturais, o primeiro observou a transformação de fase de γ - WO_3 monoclinico a ε - WO_3 monoclinico, quando a porcentagem atômica de íons de nióbio nas nanopartículas atingiu 5%. Essa distorção causada no retículo cristalino do WO_3 se deve à diferença entre os raios iônicos dos íons Nb^{5+} e W^{6+} (0,64 Å e 0,62 Å, respectivamente), o que justifica essa transformação de fase. A inclusão de nióbio provoca distorções na rede cristalina, como o aumento do comprimento de ligação e do ângulo de inclinação e diminui os parâmetros de retículo cristalino nas três direções (Figura 4); entretanto, (ZAPPA *et al.*, 2016) não relataram alterações na estrutura cristalina, mesmo dopando o óxido de tungstênio com porcentagem atômica de cerca de 9,5%.

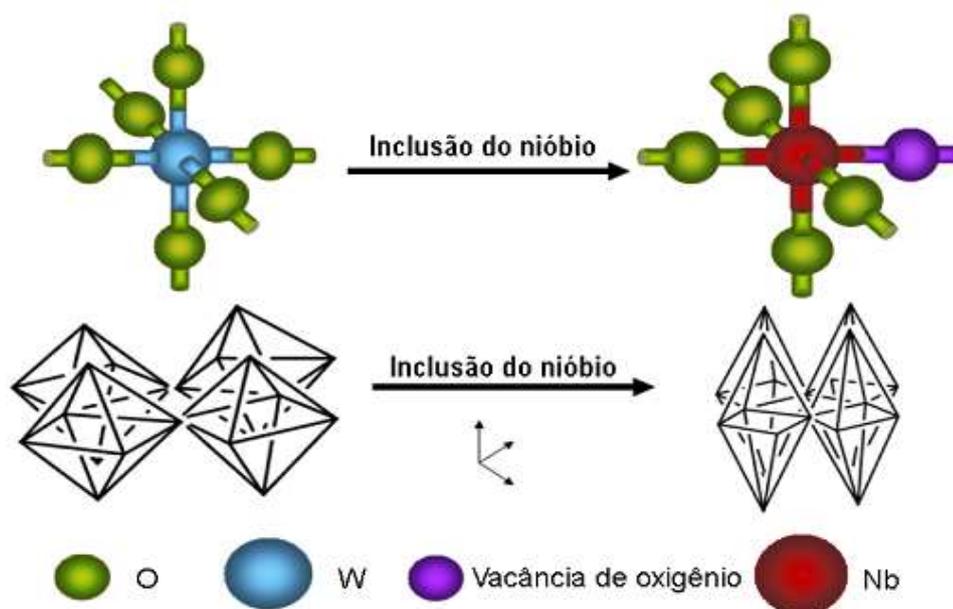


Figura 4 – Esquema ilustrativo da evolução da estrutura cristalina e da transformação de fase, de γ - WO_3 a ϵ - WO_3 . Adaptado de (YAN *et al.*, 2014).

Em outro estudo relacionado à dopagem do óxido de tungstênio com nióbio, (MU *et al.*, 2014) também mostraram, empregando uma síntese por via hidrotérmica, que a dopagem com íons de nióbio não alterou a estrutura cristalina do WO_3 de fase hexagonal. Entretanto, há uma distorção do retículo cristalino, e foi observada uma evolução morfológica dos sistemas, de nanofios a nanopartículas, mostrando que o material tem tendência à agregação.

A dopagem do óxido de tungstênio monoclinico com Ta^{5+} foi estudada por (ENESCA; DUTA; SCHOONMAN, 2008), empregando o método de deposição por spray pirólise. Os autores observaram uma tensão na estrutura cristalina do WO_3 , justificada pela diferença de raio iônico entre os íons Ta^{5+} e W^{6+} (0,64 Å e 0,62 Å, respectivamente). Independente da concentração do dopante, as amostras apresentaram boa uniformidade e homogeneidade. A importância do raio iônico do dopante também é corroborada por (RAMKUMAR; RAJARAJAN, 2016), que produziram filmes de WO_3 dopados com Fe^{3+} pelo método de deposição por banho químico. Nesse estudo, foi observada a diminuição dos parâmetros do retículo cristalino e do tamanho médio do cristalito de WO_3 ao aumentar a concentração do dopante Fe^{3+} nos filmes. Tais variações podem ser justificadas pelo fato de o raio do

Fe^{3+} ser menor do que o raio do W^{6+} (0,76 Å e 0,78 Å, respectivamente) e devido à baixa concentração utilizada (até a razão atômica de 2%).

Quando a concentração de dopante for muito alta, a formação de ilhas na superfície dos materiais pode ocorrer. Filmes amorfos de WO_3 dopados com gadolínio por *sputtering* reativo, preparados usando um alvo de tungstênio metálico, apresentaram ilhas de Gd_2O_3 monoclinico quando a concentração ficou acima de 0,9% de Gd. Também ocorreu maior número de vacâncias de oxigênio no WO_3 , devido à substituição do W por Gd no retículo do WO_3 . A energia do *band gap* dos filmes diminuiu de 3,74 a 3,7 eV com o aumento da composição de Gd de 0 a 2%. Os filmes dopados com baixas concentrações de Gd exibem propriedades eletrocromicas melhores, pois possuem alta capacitância específica e baixa resistência de transferência de carga, o que também garante uma cinética de reação rápida (YIN *et al.*, 2018).

Inserções de elementos não metálicos também podem ser realizadas. Han *et al.* (2016) observaram que nanofios de WO_3 dopados com enxofre exibem atividade fotocatalítica superior à do WO_3 puro, quando utilizados em ensaios de degradação do corante alaranjado de metila. A morfologia desses materiais não é alterada significativamente e, mesmo após a síntese de materiais com fração mássica de 5% de enxofre, a estrutura monoclinica do WO_3 é mantida, embora se observe a substituição parcial de átomos de oxigênio por átomos de enxofre.

Diversos estudos de dopagem de óxido de tungstênio com molibdênio também já foram realizados. A inserção de até 75% de molibdênio em $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, realizada através de uma síntese hidrotérmica, permitiu a substituição ($\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{O}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) sem que ocorressem alterações na estrutura ortorrômbica. Com o aumento do conteúdo de Mo (x) de 0 a 0,75, as estruturas tiveram sua morfologia alterada, de nanopartículas esféricas a micropartículas semelhantes a flocos de neve, e o *band gap* foi reduzido de 3,25 a 2,77 eV (ZHOU *et al.*, 2010).

Silveira *et al.* (2020) também observaram que a substituição do tungstênio por molibdênio, no retículo cristalino do WO_3 monoclinico, não induz nenhuma distorção estrutural significativa, justamente devido às semelhanças entre os raios iônicos desses íons. Os autores também concluíram que, quando molibdênio foi adicionado à estrutura cristalina, os aglomerados de nanofios diminuíram de tamanho e houve

geração de defeitos estruturais, que impactam as propriedades adsorptivas do material. A Tabela 8 mostra os resultados de análises de superfícies realizadas pela técnica BET.

Tabela 8 – Área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros para os nanofios de WO₃ não dopado e dopado com molibdênio.

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume total de poros (cm³/g)	Diâmetro médio de poros (nm)
WO ₃ não dopado	32,66	0,057	7,0
WO ₃ dopado com 4% at. de Mo	35,93	0,063	7,1
WO ₃ dopado com 8% at. de Mo	65,52	0,114	7,0
WO ₃ dopado com 15% at. de Mo	55,41	0,114	8,2

Adaptado de (SILVEIRA *et al.*, 2020).

É possível também que, através da dopagem do óxido de tungstênio com molibdênio, ocorra a formação de fases de WO₃ triclinicas e monoclinicas, como resultado de um complexo equilíbrio térmico que existe entre essas duas fases. Empregando uma rota sol-gel, (SUN *et al.*, 2009) obtiveram filmes constituídos de óxido de molibdênio amorfo e de óxido de tungstênio cristalino, com predominância da fase de WO₃ triclinico, e observaram que, ao aumentar a concentração de Mo nos filmes, a distorção da estrutura triclinica/monoclinica do WO₃ também aumenta, produzindo uma estrutura que aparenta ser mais próxima da monoclinica. Essa distorção é acompanhada por um aumento do tamanho das partículas, uma diminuição da espessura dos filmes e uma redução do *band gap*, conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9 – Espessura dos filmes, tamanho de partícula e *band gap* de filmes de WO_3 puro e dopados com molibdênio.

Amostra	Espessura (nm)	Tamanho de partícula (nm)	<i>Band gap</i> óptico (eV)
WO_3	100	34,1	3,37
$Mo_{0,06}W_{0,94}O_3$	89	34,5	3,35
$Mo_{0,11}W_{0,89}O_3$	73	34,7	3,35
$Mo_{0,18}W_{0,82}O_3$	66	35,2	3,34
$Mo_{0,26}W_{0,74}O_3$	66	47,7	3,26

Adaptado de (SUN *et al.*, 2009).

Kondrachova *et al.* (2006) também observaram um aumento do tamanho das partículas e da espessura dos filmes de óxido de tungstênio ao inserir quantidades maiores de Mo (de $Mo_{0,42}W_{0,58}O_3$ a $Mo_{0,73}W_{0,27}O_3$). Utilizando o método de eletrodeposição catódica, os autores obtiveram filmes de baixa cristalinidade, contendo WO_3 de estruturas monoclinica e triclinica. De forma similar ao que foi relatado por (SUN *et al.*, 2009), a estrutura triclinica também predominou nesses sistemas.

A melhora nas propriedades eletrocromicas é esperada para filmes com óxidos mistos $WO_3 - MoO_3$. Kharade *et al.* (2014) observaram que a eficiência de coloração é maior para filmes com os óxidos mistos do que para filmes de WO_3 puro, a depender da espessura da camada de MoO_3 depositada. O aumento da desordem estrutural, causada pela inserção aleatória de íons de molibdênio, resulta no aumento do desempenho eletrocromico nos óxidos mistos.

Mais especificamente, o eletrocromismo observado nesses filmes de óxidos mistos de $MoO_3 - WO_3$ está associado às transferências de carga entre átomos de valências diferentes, conforme proposto pelo modelo de Faughnan e Crandall (FAUGHNAN; CRANDALL, 1977). Nessas amostras, as transições eletrônicas do tipo $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$, $Mo^{5+} \rightarrow W^{6+}$ e $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ podem ocorrer (PATIL; PATIL, 2001).

A variação do *band gap* do óxido de tungstênio em função do grau da dopagem com molibdênio foi investigada experimentalmente por (KALANUR; SEO, 2018). Os autores confirmaram que ao dopar homogeneamente o WO_3 monoclinico com Mo, ocorre a redução do *band gap* do WO_3 através da redução do MBC, sem

alterar a posição do MBV (Figura 5). Ainda, observou-se que o tamanho das partículas e a espessura dos filmes diminuíram com o aumento da concentração de Mo, e que a partir da porcentagem atômica de 8,34% de Mo alguns espaços vazios começaram a aparecer, expondo a superfície do substrato.

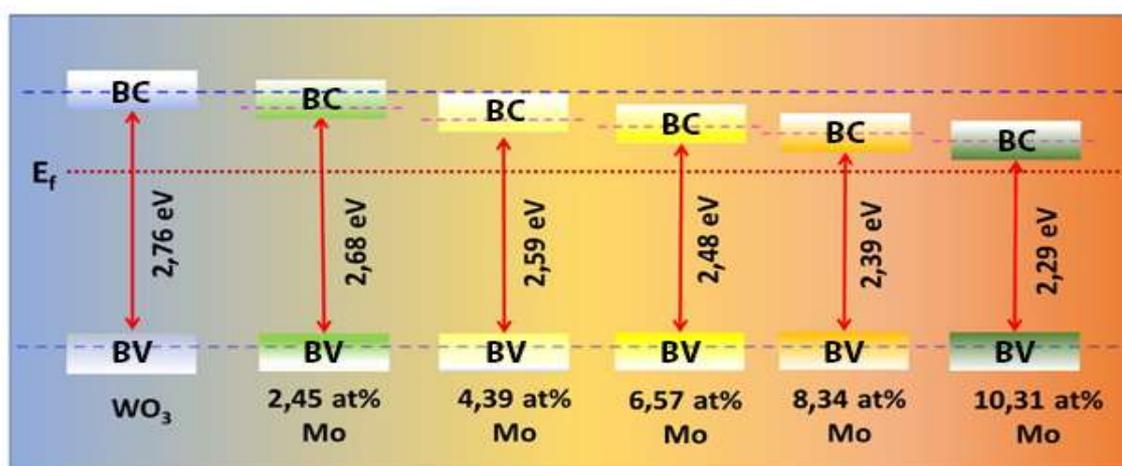


Figura 5 – Valores de *band gap* obtidos para os filmes finos dopados com diferentes concentrações de molibdênio. E_f é a energia de Fermi. Adaptado de (KALANUR; SEO, 2018).

2.3 APLICAÇÕES DE MATERIAIS À BASE DE ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO DOPADO EM FOTOCATÁLISE

Esta seção abordará, por meio de estudos teóricos e experimentais, as principais aplicações do óxido de tungstênio dopado. O objetivo aqui é discutir os mecanismos físico-químicos que ocorrem nos processos fotocatalíticos.

2.3.1 Decomposição Fotocatalítica da Água

Considerando a necessidade global de buscar fontes de energia limpas e renováveis, destaca-se a produção de gás hidrogênio como uma forte possibilidade, atraindo a atenção de diversos pesquisadores. A decomposição fotocatalítica da água, em especial, é um processo que ocorre quando um semicondutor adequado é irradiado com luz, e tem despertado interesse por ser uma forma barata e ambientalmente amigável de produzir hidrogênio.

Para utilizar a luz visível de forma eficiente, que corresponde à maior contribuição da luz solar que incide na superfície da Terra, o *band gap* de um semiconductor deve estar em torno de 2,0 eV e, para facilitar tanto a redução quanto a oxidação da água por elétrons e lacunas, também deve corresponder ao potencial redox da água. Isso significa que o MBC deve ser maior (ter potencial de redução menor) do que o potencial de redução do hidrogênio, enquanto que o MBV deve ser menor (ter potencial de redução maior) do que o potencial de redução da água (WANG; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2012).

A principal desvantagem do WO_3 em relação à decomposição fotocatalítica da água é que este originalmente é inativo em relação à evolução do H_2 , já que os elétrons fotoexcitados são mais estáveis na BC e a transferência desses elétrons para os prótons da água não é um processo espontâneo. Se essa limitação pudesse ser removida, o WO_3 se tornaria um fotocatalisador de luz visível interessante para a decomposição total da água. O verdadeiro desafio é encontrar uma maneira de modificar o MBC e o MBV, a fim de manter a diferença de energia entre eles essencialmente inalterada para a atividade sob irradiação visível. Essas características estão resumidas na Figura 6.

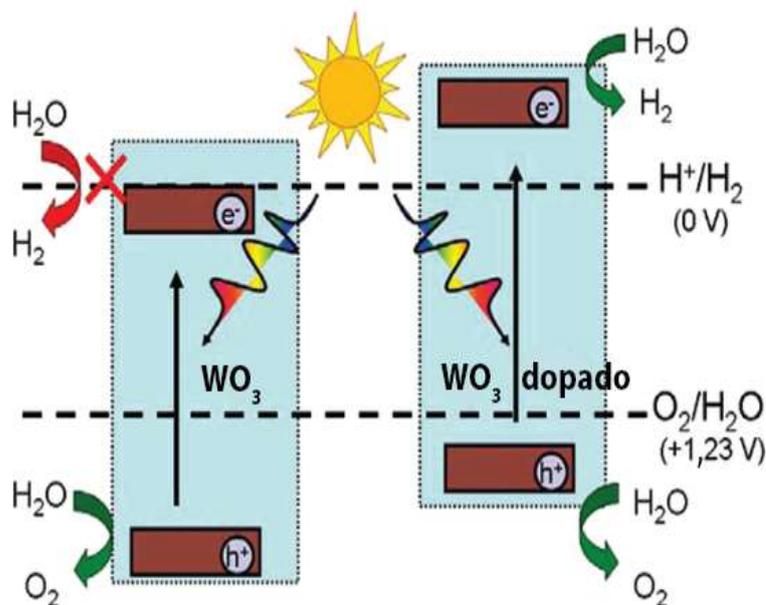


Figura 6 – Representação do mecanismo da decomposição fotocatalítica da água para o WO_3 puro e dopado com um dopante ideal. Adaptado de (WANG; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2012).

Com relação à dopagem do WO₃ monoclínico com Cr, Mo, Hf e S estudada por (WANG; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2012), discutida na seção 2.1.2, observa-se que, para processos que envolvem a decomposição fotocatalítica da água, a inserção de Cr e Mo não é eficiente, pois a dopagem com ambos os elementos induziu um deslocamento do MBC para valores de maior potencial de redução. Por outro lado, podemos esperar que os dopantes Hf (na presença de vacâncias de oxigênio) e S tornem esses sistemas mais promissores, pois ambos induziram um deslocamento do MBC para menores potenciais de redução. Adicionalmente, o dopante S apresentou a vantagem de diminuir o *band gap*, que é outra característica desejável em reações de decomposição da água.

Experimentalmente, tais modificações já foram realizadas ao dopar o óxido de tungstênio com MgO. Hwang *et al.* (2002) mostraram que, através da inserção de Mg, as posições da BV e da BC foram movidas de -2,25 V, mantendo o *band gap* do WO₃ praticamente inalterado (2,6 eV). Sendo o potencial de redução do MBC bastante negativo, os íons H⁺ puderam ser reduzidos termodinamicamente. A Tabela 10 mostra a taxa de evolução de H₂ determinada para diferentes concentrações de Mg. Observa-se que o WO₃ puro não exibiu atividade fotocatalítica e que, quando a fração mássica de Mg no WO₃ foi de 20%, a atividade fotocatalítica foi muito baixa.

Tabela 10 – Atividade fotocatalítica de amostras de WO₃ puro e dopado com Mg. Condições reacionais: 0,2 g de amostra, 350 mL de água destilada, 1 g de NaOH e 1 g de EDTA.

Amostra	Taxa de evolução de H ₂ (μmol h ⁻¹)
WO ₃	0
WO ₃ dopado com fração mássica de 5% de Mg	3,0
WO ₃ dopado com fração mássica de 10% de Mg	3,0
WO ₃ dopado com fração mássica de 20% de Mg	0,2

Adaptado de (HWANG *et al.*, 2002).

A relação entre a configuração eletrônica dos metais dopantes e a reação de decomposição fotocatalítica da água foi investigada por (HAMEED; GONDAL;

YAMANI, 2004), através da evolução de hidrogênio desenvolvida por semicondutores de óxido de tungstênio dopado com os íons Fe^{3+} ($3d^5$), Co^{2+} ($3d^7$), Ni^{2+} ($3d^8$), Cu^+ ($3d^9$) e Zn^{2+} ($3d^{10}$), presentes na forma de Fe_2O_3 , CoO , NiO , Cu_2O e ZnO , respectivamente. As concentrações investigadas foram iguais a 0,1%, 1,0%, 5,0% e 10,0% em massa. A Figura 7 mostra a quantidade de hidrogênio evoluída em função do número de elétrons nos orbitais 3d do metal de transição (MT) dopante, para diferentes concentrações de dopante.

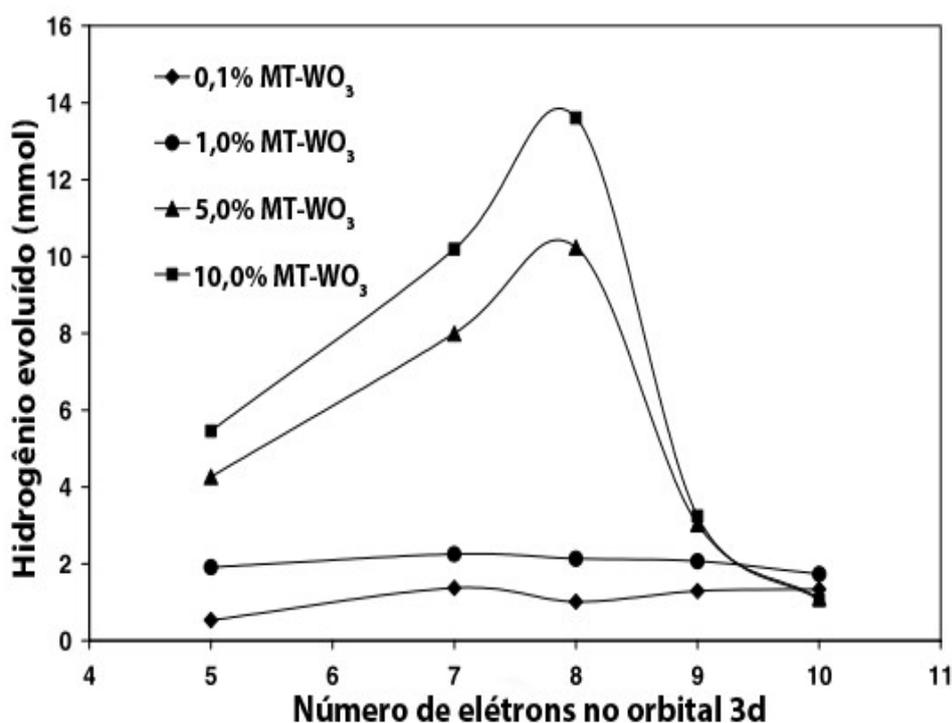


Figura 7 – Produção de hidrogênio obtida utilizando diferentes concentrações de dopante em função do número de elétrons nos orbitais 3d de cada metal, para um tempo fixo de 60 min (HAMEED; GONDAL; YAMANI, 2004).

Os autores explicam que, após a absorção de luz, os elétrons excitados na BC do óxido de tungstênio são transferidos para a BC dos óxidos dopantes, formada pelos orbitais 3d dos respectivos metais de transição. A probabilidade de esses elétrons serem transferidos para os íons H^+ , produzidos pela oxidação da água, depende da capacidade do metal dopante de capturar esses elétrons excitados e da posição do MBC do óxido dopante. Assim, é possível concluir que a configuração

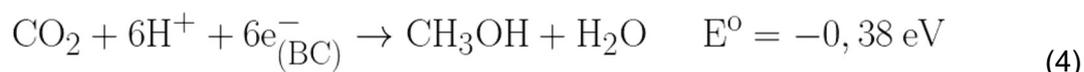
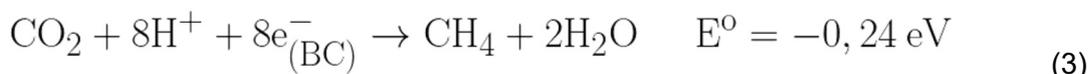
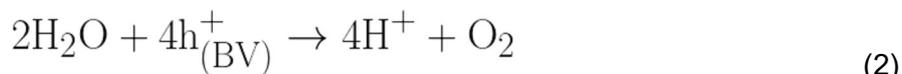
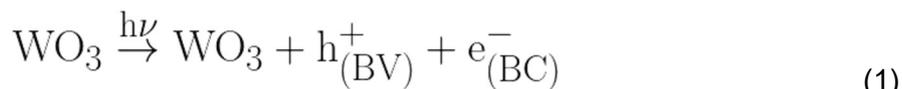
eletrônica dos metais dopantes está ligada à capacidade de capturar os elétrons excitados (HAMEED; GONDAL; YAMANI, 2004).

Conforme discutido na Seção 2.2, a inserção de molibdênio diminui o *band gap* do WO_3 e desloca o MBC para maiores potenciais de redução, cumprindo, assim, os requisitos necessários para aplicações em processos de decomposição fotocatalítica da água. O estudo realizado por (LEE *et al.*, 2018) confirma esses resultados, mostrando que a atividade fotocatalítica do óxido de tungstênio aumenta à medida que Mo é incorporado, com a amostra de razão $\text{W/Mo} = 10/7$ apresentando a melhor atividade fotocatalítica, e a amostra de MoO_3 puro apresentando a pior.

2.3.2. Redução de CO_2

O dióxido de carbono é um dos principais gases poluentes da atmosfera, sendo considerado o principal responsável pelo aquecimento global. Nas últimas décadas, a concentração de CO_2 vem aumentando a taxas alarmantes devido a veículos de transporte, queimadas, desmatamento e atividades industriais relacionadas à queima de combustíveis fósseis, como carvão e petróleo. Nesse sentido, além da discussão acerca da utilização de fontes de energia mais limpas, uma alternativa para resolver esses problemas ambientais é utilizar processos fotocatalíticos para reduzir o CO_2 a compostos como metanol, formaldeído e monóxido de carbono.

Uma alternativa para promover a redução fotocatalítica do CO_2 é a utilização de WO_3 mesoporoso (m-WO_3) modificado com nanopartículas de molibdênio. (WANG *et al.*, 2016) relataram que esse material aumentou a eficiência da reação, possuindo atividade fotocatalítica aproximadamente 2,32 vezes maior do que o m-WO_3 puro. Esse aumento na atividade fotocatalítica foi atribuído à alta cristalinidade da estrutura mesoporosa do m-WO_3 e à inserção homogênea de Mo na superfície do m-WO_3 . A sequência de reações envolvidas no processo fotocatalítico está apresentada a seguir.



A combinação de m-WO₃ com nanopartículas de Mo origina um efeito sinérgico, com estas agindo como um co-catalisador na separação de elétrons e lacunas. O esquema que descreve esse processo é proposto na Figura 8 abaixo. Sob irradiação de luz visível, os elétrons e lacunas fotoexcitados podem ser produzidos na BC e na BV do m-WO₃, respectivamente. Os elétrons são transferidos da BC para as nanopartículas de Mo, reagindo com o aceitador de elétrons, enquanto as lacunas geradas reagem com H₂O e CO₂, produzindo CH₄ e CH₃OH (WANG *et al.*, 2016).

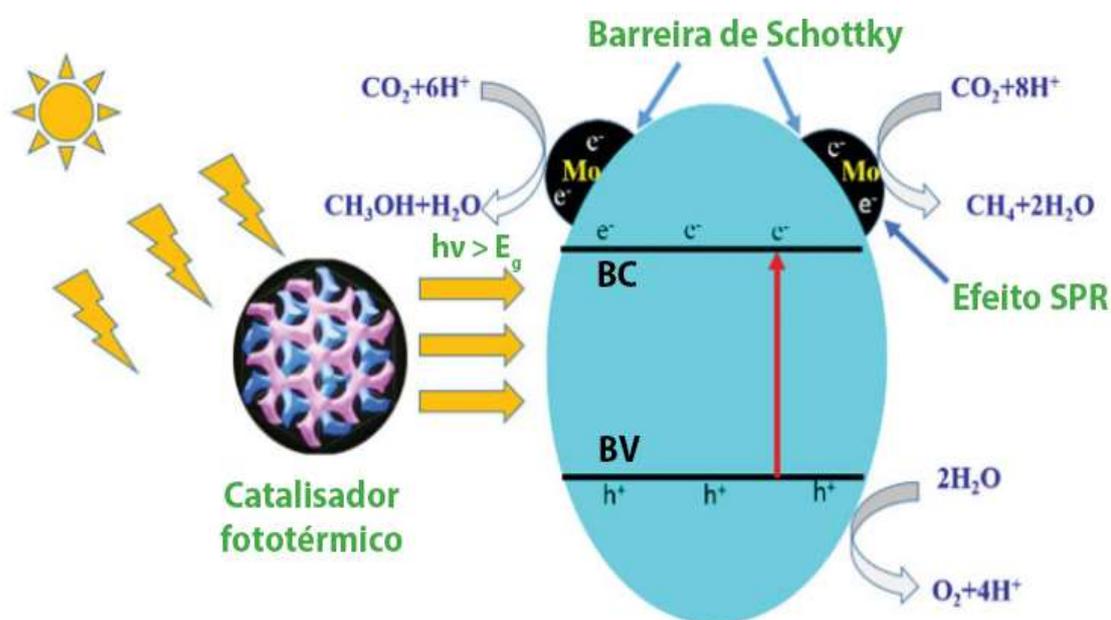


Figura 8 – Transferência de elétrons fotoexcitados e evolução de CH₄ e CH₃OH no fotocatalisador de m-WO₃ modificado com molibdênio*. Adaptado de (WANG *et al.*, 2016).

A barreira de Schottky é uma barreira de energia que se forma devido ao contato direto entre um metal e um semicondutor. Sua largura depende, dentre outros fatores, da concentração de dopante.

A ressonância plasmônica de superfície (efeito SPR, *surface plasmon resonance*) é um efeito óptico caracterizado pela oscilação coletiva dos elétrons livres (ou de condução) da superfície do metal, sendo causado pela interação entre a superfície de um metal e a luz incidente.

Conforme mostrado para a decomposição fotocatalítica da água, na seção 2.3.1, o desempenho do WO_3 na redução de CO_2 também não é diretamente proporcional à quantidade de dopante inserida em sua estrutura. Wang *et al.* (2019) observaram que nanobastões de $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ dopados homogeneamente com Mo são mais eficientes para reduzir CO_2 fotocataliticamente, em comparação com os nanobastões não dopados. Os nanobastões dopados com a razão atômica Mo/W = 3% apresentaram melhor atividade fotocatalítica e melhor seletividade a CH_4 do que aqueles dopados com 1% e 5% (Figura 9).

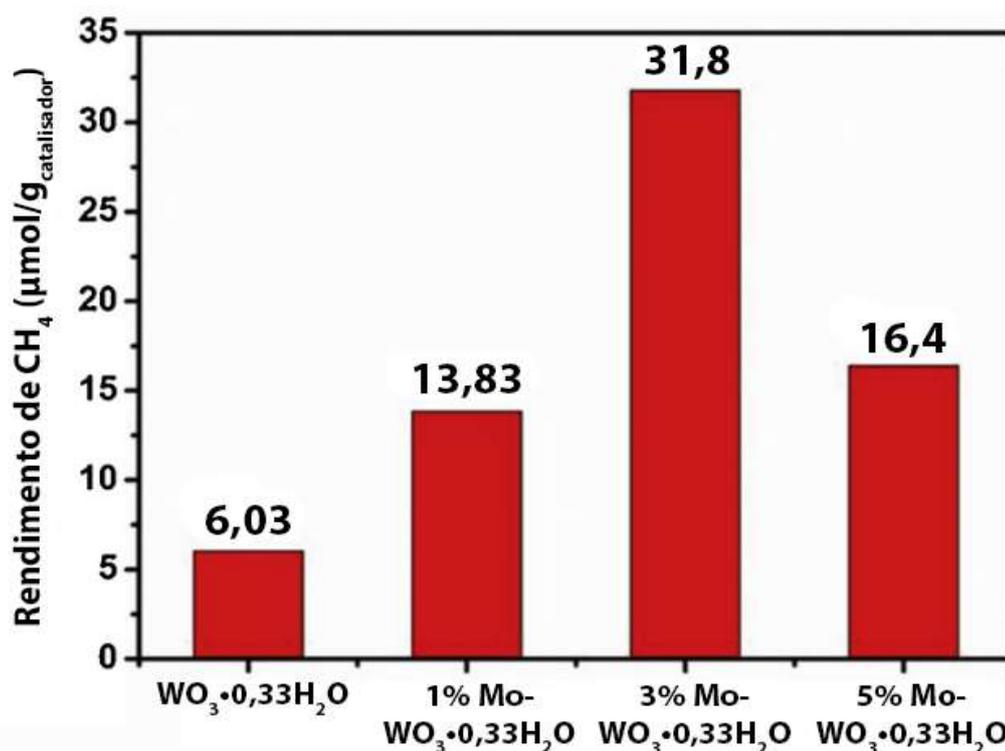


Figura 9 – Rendimento da produção de CH_4 para WO_3 puro e dopado com diferentes concentrações de molibdênio, para um tempo fixo de 6 h. Adaptado de (WANG *et al.*, 2019).

Uma ilustração do processo de redução do gás carbônico a metano é dada na Figura 10. De forma geral, a adsorção de CO_2 na superfície de $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ leva a formação de uma espécie parcialmente carregada $\text{CO}_2^{\delta-}$, que se dobra e é ativada na superfície, resultando no enfraquecimento da ligação $\text{C}=\text{O}$. Enquanto isso, água é dissociada em prótons e hidroxilas, seguido pela inserção e condução dos prótons no retículo do $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, os elétrons gerados, acompanhados dos prótons, reagem com a espécie $\text{CO}_2^{\delta-}$. A dopagem com molibdênio aumenta a

transferência de elétrons e prótons aos sítios de reação. Como resultado, a redução fotocatalítica de CO_2 a CH_4 é obtida, com a formação de uma pequena quantidade de CO (WANG *et al.*, 2019).

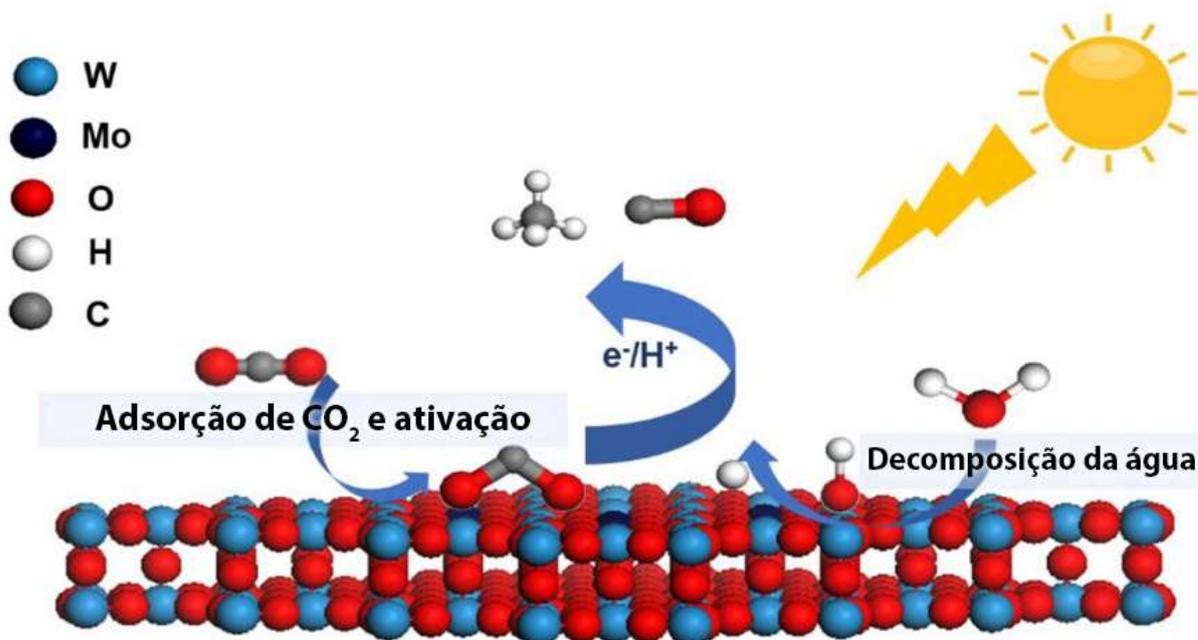


Figura 10 – Redução fotocatalítica do CO_2 sobre $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ sob irradiação de luz solar. Adaptado de (WANG *et al.*, 2019).

A interação entre CO_2 e H_2O em superfícies perfeitas e em superfícies com vacâncias de oxigênio do $\text{WO}_3(001)$ monoclinico foi estudada por DFT. Como já foi mencionado (Seção 2.1.1), a superfície (001) é a mais estável do WO_3 . O estudo realizado por (LIU *et al.*, 2017) mostrou que a presença de vacâncias de oxigênio e a adsorção simultânea de CO_2 e H_2O aumentam significativamente a estabilidade dessas moléculas na superfície do $\text{WO}_3(001)$. Uma superfície com mais defeitos tem maior capacidade de adsorver uma única molécula de CO_2 ou de H_2O do que uma superfície perfeita. A molécula de H_2O se adsorve na superfície defeituosa espontaneamente, dissociando-se em um átomo de hidrogênio e um grupo OH. A adsorção de uma dessas moléculas aumenta a estabilidade da adsorção da outra (LIU *et al.*, 2017).

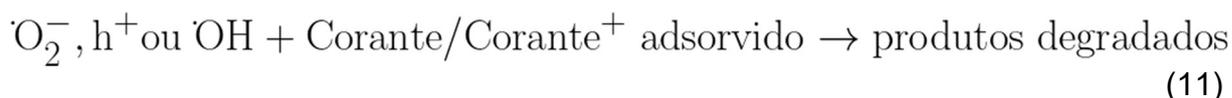
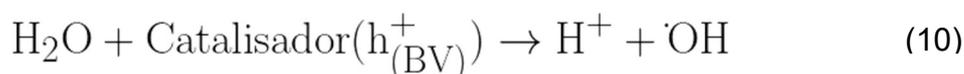
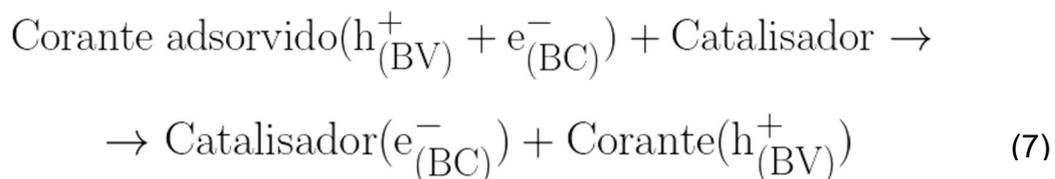
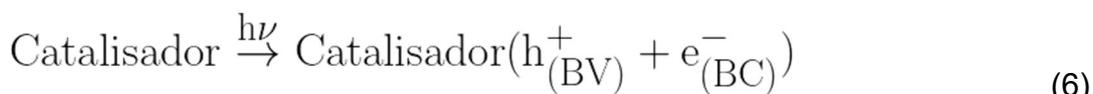
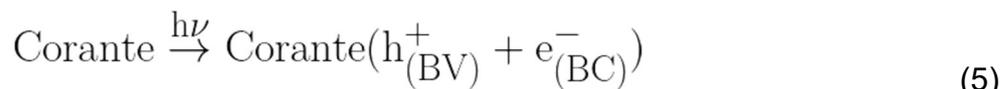
A adsorção simultânea de CO_2 e H_2O leva à formação de uma ligação de hidrogênio entre uma molécula de H_2O e um dos átomos de oxigênio do CO_2 , acarretando em um aumento na energia de adsorção do CO_2 (LIU *et al.*, 2017).

Lee *et al.* (2018) conduziram testes de redução de CO₂ em misturas MoO₃/WO₃, concluindo que amostras ricas em molibdênio podem ser usadas como fotocatalisadores atuando com luz visível. Para essa aplicação, verificou-se que as amostras híbridas são mais eficientes do que as amostras puras de MoO₃ e de WO₃, sendo a de razão W/Mo = 10/7 a mais promissora.

2.3.3. Degradação de corante

Efluentes industriais, gerados por indústrias como a têxtil e a de corantes, são um dos principais responsáveis pela poluição das águas. Os corantes, em especial, são extensivamente usados em diversas indústrias, como as de papel, couro, cosméticos, plásticos e tintas. A liberação desses efluentes no meio ambiente causa anormalidades aquáticas e desacelera o processo de fotossíntese. Além disso, muitos corantes e seus subprodutos são tóxicos ou mutagênicos. Nesse sentido, uma maneira de contornar tais problemas ambientais é degradar os corantes fotocataliticamente, através da exposição de compostos semicondutores à radiação UV. Nestas condições, reações químicas, como a degradação de moléculas orgânicas, podem ser aceleradas (EBRAHIMI *et al.*, 2019).

De forma geral, após a absorção de luz, elétrons e lacunas são criados na BC e na BV, respectivamente, de corantes adsorvidos e de fotocatalisadores. Em seguida, ocorre a transferência do elétron excitado do corante para a BC do fotocatalisador. O elétron é capturado por O₂ adsorvido, formando a espécie $\cdot\text{O}_2^-$, que em outra etapa atua na formação de radicais $\cdot\text{OH}$. As três espécies $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ e $\cdot\text{OH}$ participam das reações de degradação dos corantes. Lee *et al.* (2018) apresentam a seguinte sequência de reações envolvidas nesse processo:



Silveira *et al.* (2020) estudaram experimentalmente o efeito da dopagem de nanofios de h-WO₃ com molibdênio na reação de degradação do corante azul de metileno. Através do ajuste da quantidade de Mo, os aglomerados de nanofios exibiram melhor e mais rápida capacidade de remover o corante da água. Em particular, com a porcentagem atômica de 15% de Mo, os nanofios mostraram rápido equilíbrio de adsorção e um aumento considerável (~38%) da capacidade de adsorção, em comparação com o WO₃ puro. Essa observação foi atribuída ao aumento da área superficial e do tamanho dos poros, assim como ao aumento do número de defeitos estruturais, causados pela inserção do molibdênio.

A degradação do corante rodamina B sob luz visível foi estudada por (LI *et al.*, 2015), que sintetizaram nanofolhas de óxido de tungstênio dopadas com diferentes concentrações de molibdênio. As informações sobre a caracterização e a atividade fotocatalítica desses materiais estão apresentadas na Tabela 11. Observa-se que, para a obtenção de altas taxas de degradação da rodamina B, a inserção de pequenas quantidades de molibdênio é mais eficiente.

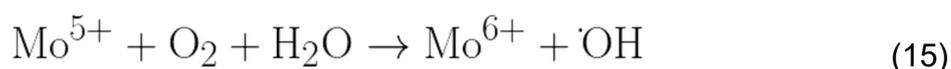
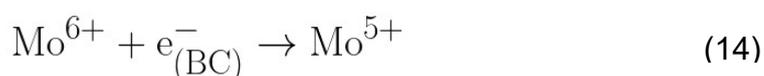
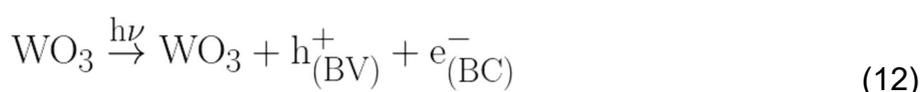
Tabela 11 – Propriedades dos fotocatalisadores de WO₃ dopados com molibdênio e taxa de degradação da rodamina B após 3 h.

Porcentagem atômica média de Mo	Porcentagem atômica superficial de Mo	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Band gap (eV)	Taxa de degradação (%)
0 (WO ₃ puro)	0 (WO ₃ puro)	7,852	2,60	59,3
0,49	0,38	9,884	2,56	70,0
0,94	0,67	8,103	2,51	92,8
1,97	1,43	8,274	2,46	64,5
4,75	3,43	8,683	2,39	36,2
9,97	8,37	8,425	2,36	30,1

Adaptado de (LI *et al.*, 2015).

Os autores propuseram o possível mecanismo envolvido na degradação de corantes para o caso de fotocatalisadores de WO₃ dopados com molibdênio. Primeiramente, a dopagem com íons Mo⁶⁺ cria um nível doador com um potencial de redução maior em relação à BC do WO₃, aumentando a intensidade da absorção de luz visível. Esses íons conseguem manter os elétrons na BC por mais tempo, suprimindo o processo de recombinação entre elétrons e lacunas (LI *et al.*, 2015).

As reações envolvidas estão detalhadas abaixo (adaptado de LI *et al.* (2015)):



Entretanto, em um caso real, provavelmente mais de um tipo de corante estará presente na água de efluentes industriais. É necessário, então, estudar misturas mais complexas de corantes, a fim de reproduzir uma situação mais próxima da realidade. Nanoestruturas híbridas de WO₃ monoclinico/MoO₃ ortorrômbico, de razão molar (W/Mo) de 10/7 e 10/1, foram preparadas através de

um método hidrotérmico e testadas na degradação de misturas dos corantes alaranjado de metila, rodamina B e azul de metileno. Para misturas desses três corantes, um fotocatalisador de óxido de tungstênio dopado com molibdênio é preferível, em comparação com o óxido de tungstênio puro (LEE *et al.*, 2018).

A atividade fotocatalítica é diferente para cada corante, sendo que para o alaranjado de metila, a ordem de degradação foi: óxido de tungstênio puro < óxido de molibdênio puro \leq amostra com W/Mo = 10/1 < amostra com W/Mo = 10/7. Para a rodamina B: óxido de tungstênio puro < amostra com W/Mo = 10/1 < óxido de molibdênio puro < amostra com W/Mo = 10/7. Para o azul de metileno: óxido de molibdênio puro < óxido de tungstênio puro < amostra com W/Mo = 10/1 \approx amostra com W/Mo = 10/7 (LEE *et al.*, 2018).

2.3.4. Outras aplicações

Além das aplicações em fotocatalise discutidas anteriormente, os óxidos de tungstênio também podem ser utilizados para muitas outras finalidades. Para citar mais algumas, destacam-se o WO_3 mesoporoso dopado com paládio, que é um ótimo candidato para uso em sensores de gás hidrogênio (WU *et al.*, 2019). Nanotubos de TiO_2 dopados com WO_3 podem ser usados para reduzir Cr(VI), uma espécie muito tóxica, em Cr(III), na presença de ácido cítrico (YANG *et al.*, 2010). Ainda, estruturas bidimensionais de WO_3 dopado com ferro podem apresentar impressionante atividade anticancerígena em humanos, mostrando-se eficientes contra células cancerígenas do fígado e dos seios (MEHMOOD *et al.*, 2017).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é obter e caracterizar filmes finos de óxido de tungstênio dopados com molibdênio.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir filmes nanoestruturados de óxido de tungstênio via *sputtering* e recozimento em ar e dopá-los, através do método de *dip coating*, com soluções de diferentes concentrações de cloreto de molibdênio(V) em metanol.
- Estudar a influência dos íons molibdênio na estrutura do óxido de tungstênio.
- Investigar as modificações morfológicas causadas pela inserção de molibdênio nesses sistemas.

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas: cloreto de molibdênio(V) (95%, Acros Organics), alvo de tungstênio (99,99%), substratos de silício 100 (Silicon 50,8 mm University wafer Inc.), peneiras moleculares UOP tipo 3A, metanol (P. A.- A.C.S, Synth), etanol (absoluto 99,5% PA, Anidrol) e água milli-Q®.

4.2. OBTENÇÃO DOS FILMES E DOPAGEM

Primeiramente, foi realizada a limpeza dos substratos de silício. Para isso, os substratos foram inicialmente deixados em etanol, durante 30 minutos, e em seguida em água Milli-Q, durante mais 30 minutos. Logo após, foram secos em estufa a 100 °C durante uma hora.

Filmes de tungstênio foram depositados sobre os substratos de silício por DC *magnetron sputtering* de alvo de W (99,99%) na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Antes da admissão do gás inerte na câmara de deposição a pressão típica de base é de $1 \cdot 10^{-6}$ mTorr. Durante a deposição a pressão de Ar⁺ foi de 2 mTorr e a potência na fonte DC de 20 W. Todos os filmes foram preparados na mesma batelada de preparação.

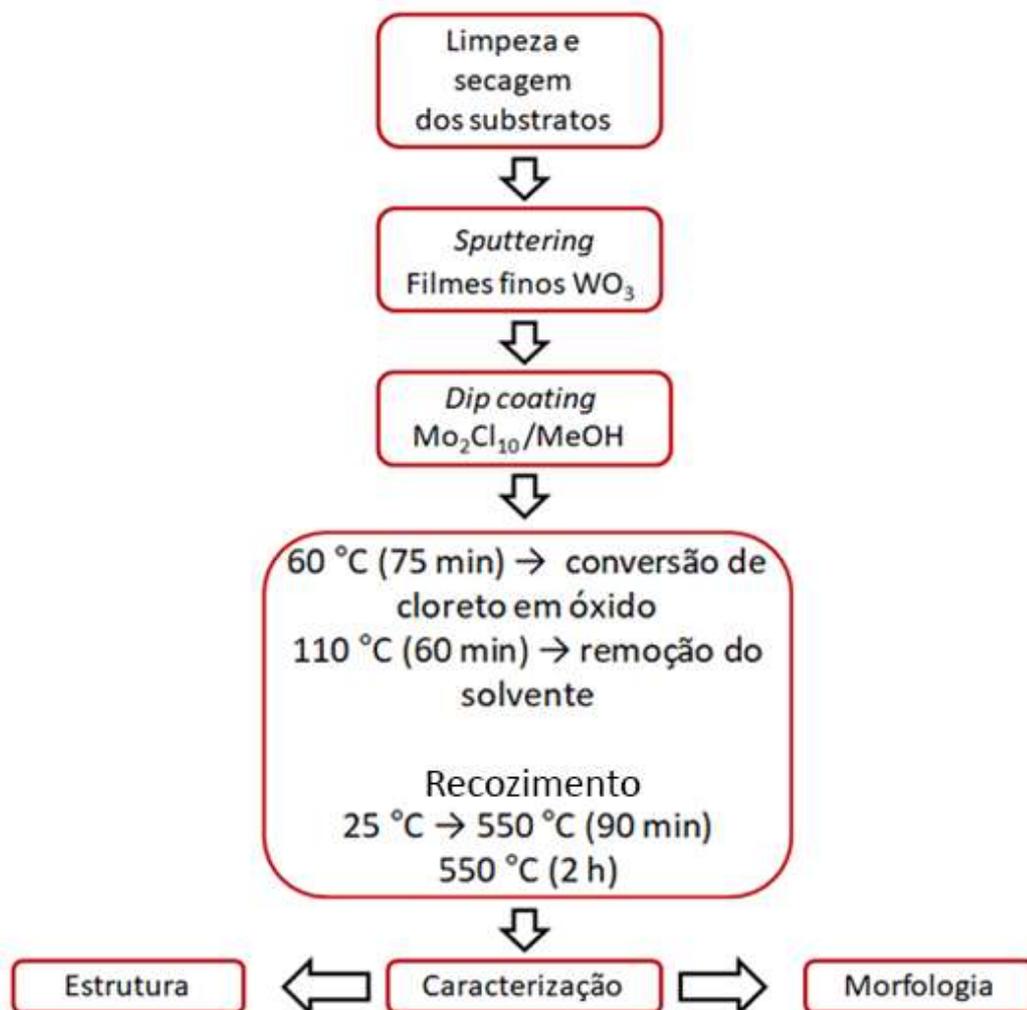
O óxido de tungstênio cresce pela oxidação espontânea do tungstênio depositado, sendo acelerada pelo aquecimento em ar, formando uma fina camada acima do tungstênio metálico.

A inserção de molibdênio foi realizada por *dip coating* utilizando soluções de concentrações diferentes de cloreto de molibdênio(V) em metanol. O cloreto de molibdênio(V) sólido existe como um dímero, na forma de Mo₂Cl₁₀, em que cada átomo de molibdênio está cercado por seis átomos de cloro em uma estrutura octaédrica distorcida. Monômeros de pentacloreto de molibdênio existem em soluções e na fase vapor (BRUNVOLL *et al.*, 1984). A razão pela qual o metanol foi o solvente escolhido foi porque, dentre os solventes orgânicos previamente testados, o metanol foi o que melhor solubilizou o cloreto de molibdênio(V). Para isso, 1,6144 g de cloreto de molibdênio(V) (5,91 mmol) foram pesados e dissolvidos em 50 mL de metanol, formando uma solução de concentração igual a 118 mmol·L⁻¹. Todo o

metanol utilizado foi previamente seco com peneiras moleculares, previamente secas a 110 °C, para evitar a reação de hidrólise do cloreto de molibdênio(V). A partir dessa solução de concentração 118 mmol·L⁻¹, 12,5 mL, 2,5 mL e 250 µL foram recolhidos separadamente em balões volumétricos de 25 mL, que foram completados com metanol, produzindo assim novas soluções de concentrações iguais a 59,1; 11,8 e 1,18 mmol·L⁻¹ de cloreto de molibdênio(V), respectivamente. Em seguida as soluções foram transferidas, separadamente, para béqueres de 50 mL, e com o auxílio de uma pinça, os filmes de óxido de tungstênio foram cuidadosamente mergulhados e agitados na solução durante cerca de 10 segundos. Finalmente, os filmes foram deixados secando à temperatura ambiente e ao ar atmosférico.

Os filmes foram inicialmente aquecidos a 60 °C durante 75 minutos em estufa para conversão do cloreto de Mo em óxido de Mo e, após, a 110 °C por mais 60 minutos, em estufa, para garantir a completa remoção do solvente. Posteriormente, um recozimento foi realizado, onde os filmes foram colocados no forno industrial programado para atuar com uma rampa de aquecimento de 90 minutos, iniciando a 25 °C, até a temperatura de 550 °C, que foi mantida durante 2 horas. Após, o forno foi desligado e o resfriamento ocorreu naturalmente. Essas etapas de aquecimento também foram realizadas para filmes não dopados.

O Esquema 1 abaixo resume o procedimento experimental descrito até aqui.



Esquema 1 – Metodologia empregada neste trabalho.

A caracterização estrutural e morfológica foi realizada empregando as técnicas de reflectância de raios X (XRR), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A técnica de XRR foi empregada para a determinação da espessura, da rugosidade e da densidade das camadas de tungstênio e de óxido de tungstênio de um único filme, após a sua deposição por DC *magnetron sputtering*. As análises de XRR foram realizadas no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) da UFRGS, utilizando o equipamento D8 Bruker. A varredura foi realizada de 0,02° a 6,02° com um passo de 0,02° com comprimento de onda $\lambda = 0,154$ nm. O tempo de

medição foi de 2h26min. A interpretação dos resultados foi realizada através do programa LEPTOS.

A técnica de RBS foi empregada para a determinação da espessura dos filmes após as etapas de aquecimento e para a determinação da razão Mo/W no interior dos filmes. As análises de RBS foram feitas no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, utilizando acelerador de partículas *TANDEM High Voltage Engineering Europe* de 3MV. As medidas foram obtidas com feixe de He⁺ de 3 mm de diâmetro, com tempo de aquisição de 10 minutos. A energia utilizada foi de 3 MeV, com incidência normal e detecção a 15° com a normal. A calibração em energia foi realizada com ouro e silício.

O XPS é uma técnica que possibilita tanto a identificação quanto a quantificação dos estados de oxidação dos elementos presentes na superfície das amostras. As análises de XPS foram efetuadas no Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies (LAMAS) da UFRGS utilizando um equipamento OMICRON (CHA - Concentric Hemispherical Analyser), com radiação Al/Ka (1486,6 eV) e ânodo operado a 15 kV, 15 mA e 225 W. O espectro de varredura (Survey) foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV e as regiões específicas de interesse foram obtidas em uma resolução maior, com energia de passagem de 10 eV e passo de 0,1 eV. As amostras foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de molibdênio e transferidas sob atmosfera para a pré-câmara. A pressão na câmara de análise foi de $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. A posição do máximo do sinal correspondente à ligação C-C do C1s foi deslocada para 284,8 eV e utilizada para realizar a calibração de todo o espectro da amostra. Os espectros obtidos foram ajustados com linha de base (Shirley) e uma combinação de curvas Gaussianas (70% de contribuição) e Lorentzianas (30%) utilizando a construção de curvas Gaussianas-Lorentzianas obtidas pelo software CasaXPS 2.3.15. Para o cálculo das quantidades relativas dos íons W⁶⁺, W⁵⁺, Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ e Mo⁴⁺ e da razão Mo/W nos filmes, foram utilizadas as áreas dos picos ajustados para os espectros de alta resolução.

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite a análise da composição química das amostras, fornecendo informações sobre os estados de oxidação dos elementos, os tipos de ligações químicas e as estruturas cristalinas presentes. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Altas

Pressões do Instituto de Física da UFRGS, com incidência de laser He-Ne de 10 mW e $\lambda = 632,9$ nm. A luz espalhada e coletada é levada a um monocromador Yobin-Yvon modelo HR 320 equipado com grades holográficas de 1800 linhas mm⁻¹. A aquisição dos dados foi feita com detector criogênico EGG Princeton Application Research 1530-C-1024S. A radiação espalhada foi coletada na região de 100 a 1100 cm⁻¹. O microfeixe possui aproximadamente 2 μm de diâmetro.

A técnica de DRX foi empregada para a determinação do grau de cristalinidade dos filmes, para a determinação das fases cristalinas e seus parâmetros de rede e para o cálculo do tamanho dos cristalitos. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) da UFRGS, utilizando o difratômetro D8 Bruker. A fonte de raios X utilizada foi a radiação de Cu $\kappa\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598$ Å), de 10 a 60°, com passo de 0,020°. Para a interpretação dos difratogramas foi utilizado o programa Match! 3.

A técnica de MEV permite obter imagens de alta resolução da superfície das amostras, sendo útil para a caracterização morfológica. As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia e Microeletrônica da UFRGS, com o equipamento JSM 6060, operando com tensão de 20 kV. As amostras foram recobertas com carbono antes das análises. O programa ImageJ (Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2018) foi utilizado para o cálculo do tamanho médio das partículas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através das técnicas de caracterização morfológica e estrutural utilizadas.

5.1. ANÁLISE DE REFLECTÂNCIA DE RAIOS X (XRR)

Após a deposição do tungstênio metálico e antes da dopagem, descrita na seção 4.2, foi realizada uma análise por XRR para determinar a espessura, a rugosidade e a densidade das camadas do material do filme de óxido de tungstênio. A Figura 11 e a Tabela 11 apresentam os resultados obtidos nessa análise, com $X^2 = 2,636 \cdot 10^{-2}$.

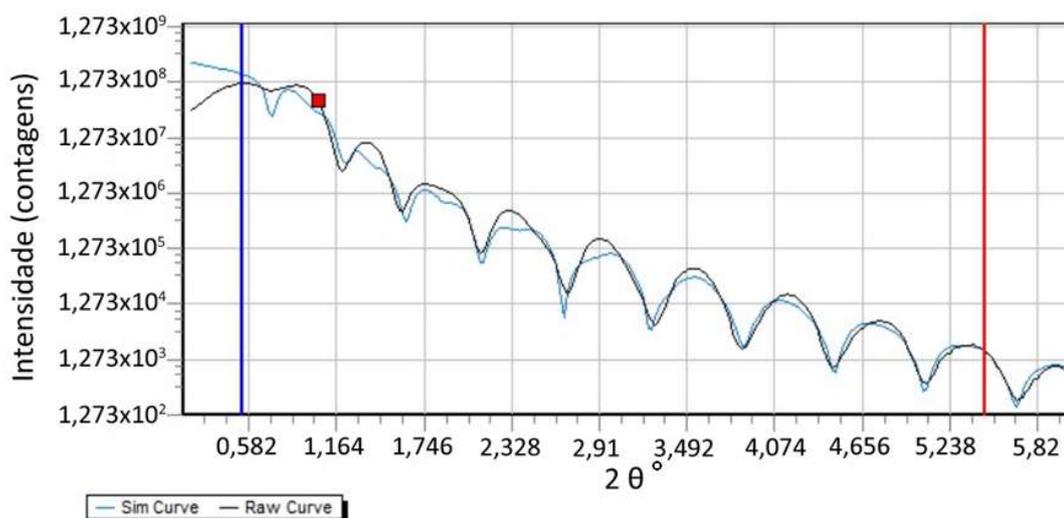


Figura 11 – Refletividade de raios X do óxido de tungstênio no substrato de silício.

A espessura dos filmes de óxido de tungstênio após a deposição é de 17,5 nm. A densidade de um filme pode dar informações sobre sua estrutura física; densidades menores que a da substância bruta indicam porosidade. Como a densidade do WO_3 e a do W são iguais a 7,16 e 19,3 $g \cdot cm^{-3}$, respectivamente, é possível concluir, a partir da Tabela 12, que há poros no material.

Tabela 12 – Espessura, rugosidade e densidade das camadas do filme de óxido de tungstênio.

Material	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)
WO_3	17,5	0,70	5,60
W	14,2	0,10	17,1
Si	-	-	2,33

As análises que serão apresentadas a seguir foram realizadas após a dopagem e os tratamentos térmicos, conforme os procedimentos experimentais descritos na seção 4.2.

5.2. ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFOD (RBS)

Os perfis de RBS estão apresentados na Figura 12.

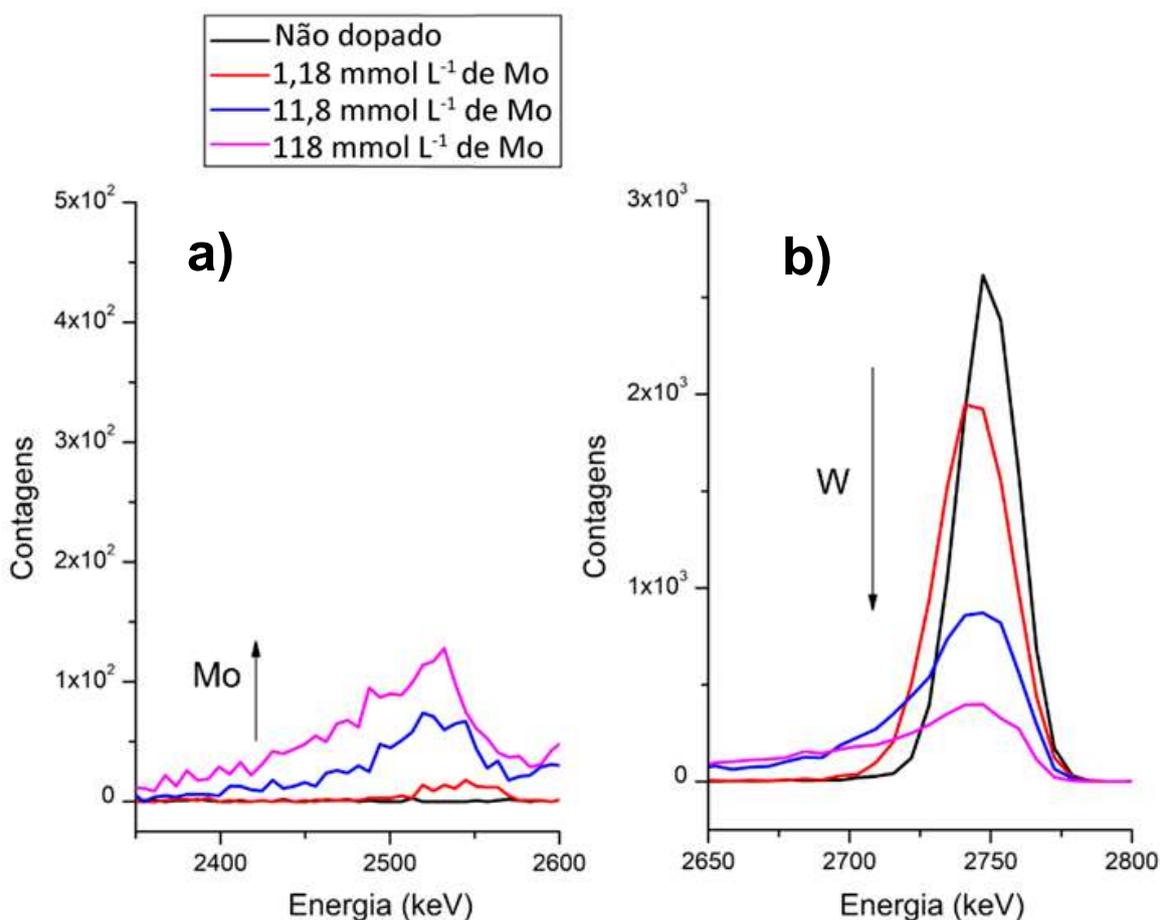


Figura 12 – Perfis de RBS obtidos com feixe de He⁺ 3 MeV para os filmes dopados com molibdênio, mostrando a) o aumento da concentração de Mo e b) a diminuição da concentração de W.

Em um perfil de RBS, a área sobre o pico de cada elemento é proporcional ao número de átomos desse elemento presentes na amostra. Nesse sentido, é possível concluir que as dopagens foram bem-sucedidas, já que a concentração de Mo nos filmes dopados é proporcional à concentração de cloreto de molibdênio(V) nas soluções precursoras, conforme mostra a Figura 12 – a. Alternativamente, conforme

mostra a Figura 12 – b, a concentração de W diminui à medida que a concentração de Mo aumenta.

A espessura dos filmes pode ser calculada conforme a Equação 16,

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{[S]} \quad (16)$$

em que Δx é a espessura do filme analisado, ΔE é a variação de energia dos íons He^+ e $[S]$ é o fator de poder de freamento, dado por

$$[S] = \frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saida}} \quad (17)$$

Na Equação 17, K é o fator cinemático, definido como a razão entre a energia da partícula espalhada e a energia inicial da partícula, θ_1 é o ângulo de incidência das partículas em relação ao eixo normal e θ_2 é o ângulo entre o feixe retroespalhado e a normal. Os poderes de freamento de entrada e de saída, $(dE/dx)_{\text{entrada}}$ e $(dE/dx)_{\text{saida}}$, respectivamente, foram obtidos através do programa TRansport of Ions in Matter (TRIM 2013). Na aproximação de superfície, $(dE/dx)_{\text{entrada}}$ é calculado na energia do feixe, E_0 , e $(dE/dx)_{\text{saida}}$ é calculado em KE_0 .

O fator cinemático K é dado por

$$K = \left[\frac{\left(1 - (M_1/M_2)^2 \cdot \text{sen}^2\theta \right)^{1/2} + (M_1/M_2) \cdot \cos\theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \quad (18)$$

em que M_1 é a massa das partículas do feixe, M_2 é a massa dos átomos alvo e θ é o ângulo entre o feixe e o detector. Assim, considerando que o feixe é composto de íons He^+ , os fatores cinemáticos para os átomos de tungstênio e molibdênio são $K_w = 0,9181$ e $K_{Mo} = 0,8488$, respectivamente.

A Tabela 13 mostra a espessura de quatro amostras, calculada a partir da Equação 16. Pela comparação desses valores com aqueles apresentados na Tabela 12, observa-se que a espessura dos filmes aumentou significativamente devido à introdução de átomos de molibdênio. Ainda, observou-se aumento da espessura do filme não dopado, causado pelo recozimento. Assim, conclui-se que o aumento da espessura dos filmes está atribuído tanto à dopagem quanto ao recozimento.

Tabela 13 – Espessura dos filmes de óxido de tungstênio dopado com molibdênio, calculada pela técnica de RBS.

Filme	Espessura (nm)
Não dopado	38,6
1,18 mmol·L ⁻¹ Mo	51,1
11,8 mmol·L ⁻¹ Mo	52,6
118 mmol·L ⁻¹ Mo	64,6

O número de partículas detectadas depende da probabilidade de uma colisão, do número de total de partículas incidentes e o número de átomos por cm² na amostra. A probabilidade de se detectar as partículas espalhadas por átomos do alvo é dada pela seção de choque diferencial (σ), dada por

$$\sigma_R(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (19)$$

em que Z_1 e Z_2 são os números atômicos dos íons incidentes e do alvo, respectivamente. Nas condições da análise, a Equação 19 fornece os valores $\sigma_W = 2,687 \cdot 10^{-19}$ cm²/sr e $\sigma_{Mo} = 7,315 \cdot 10^{-20}$ cm²/sr.

A relação entre o número de átomos de Mo e W pode ser obtida pela equação:

$$\frac{N_{Mo}}{N_W} = \frac{A_{Mo} \sigma_W}{A_W \sigma_{Mo}} \quad (20)$$

em que A_{Mo} e A_W são as áreas integradas dos picos relativos ao molibdênio e ao tungstênio, respectivamente. A razão Mo/W no interior dos filmes será apresentada na Tabela 16.

5.3. ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS)

A partir da análise do survey de cada amostra, é possível concluir que, pelo menos na superfície dos filmes, apenas os elementos W, O, Si, C do ar (carbono adventício) e Mo (exceto no filme não dopado) estão presentes (Figura 13).

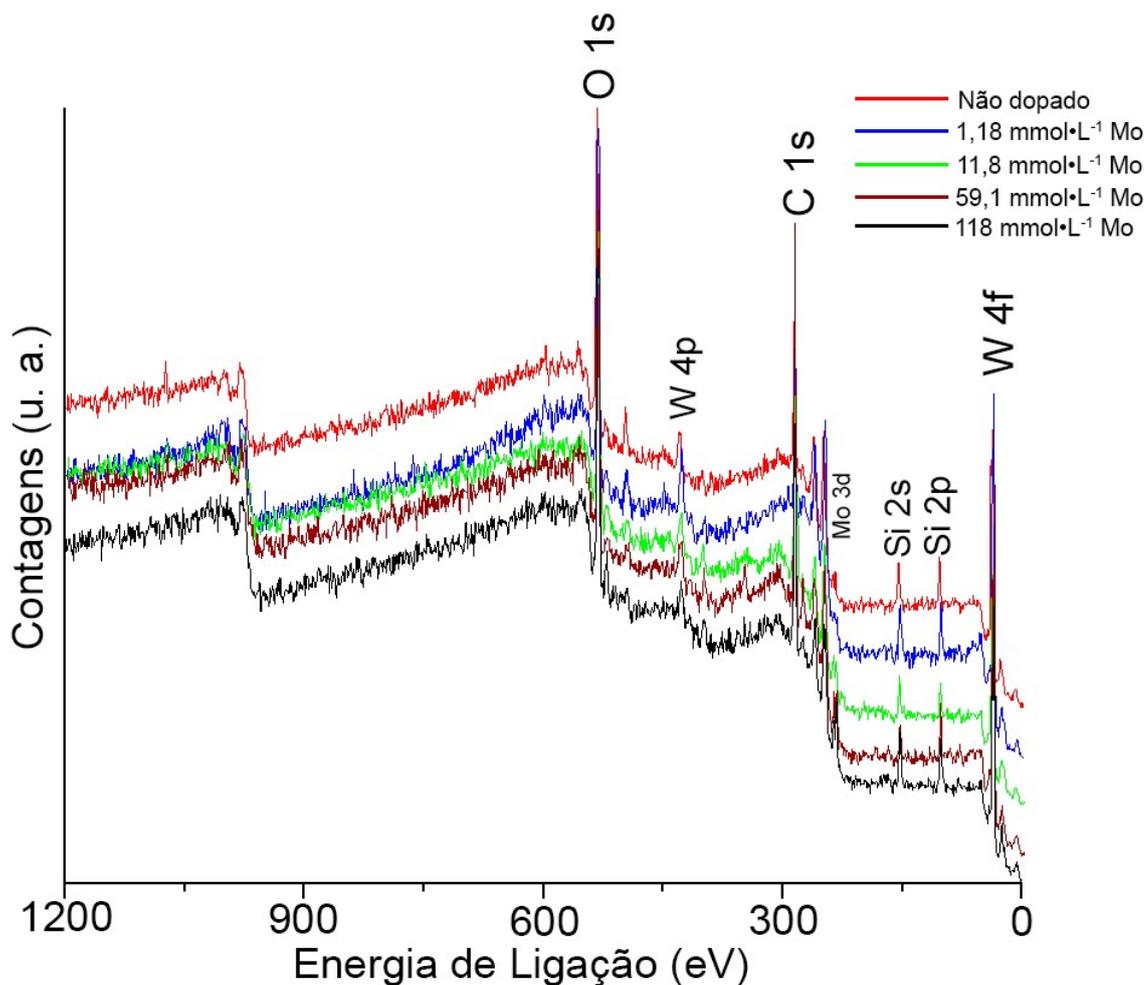


Figura 13 – Surveys obtidos para os filmes de óxido de tungstênio dopados com molibdênio.

Os espectros de XPS de alta resolução, indicando os estados de oxidação dos elementos na superfície das amostras, estão mostrados nas Figuras 14 a 18.

Superfícies de óxidos em contato com a atmosfera estão sempre hidratadas, contendo grupos hidroxila (M-OH e HO-M-OH) adsorvidos e moléculas de água. A presença de grupos C=O, C-O-C e C-O-H na superfície dos óxidos pode ser atribuída a reações entre o CO₂ e os sítios catalíticos disponíveis na superfície. Os picos da espécie O²⁻ são referentes ao oxigênio no estado de oxidação -2 no retículo (SHPAK *et al.*, 2007). Por isso, para a deconvolução dos picos do nível O 1s, foi considerada a presença de todas essas espécies adsorvidas.

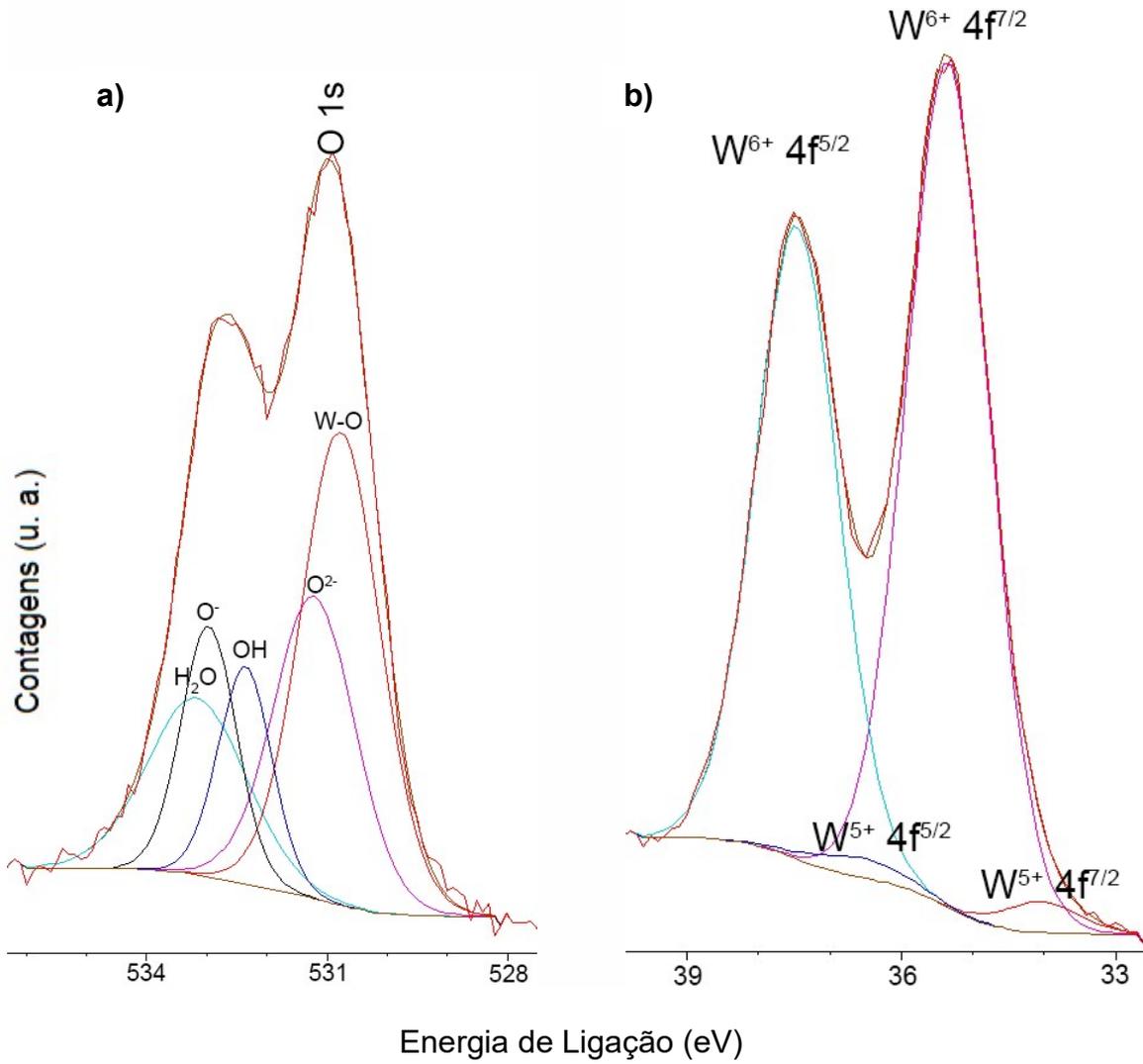


Figura 14 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s e b) W 4f do filme não dopado.

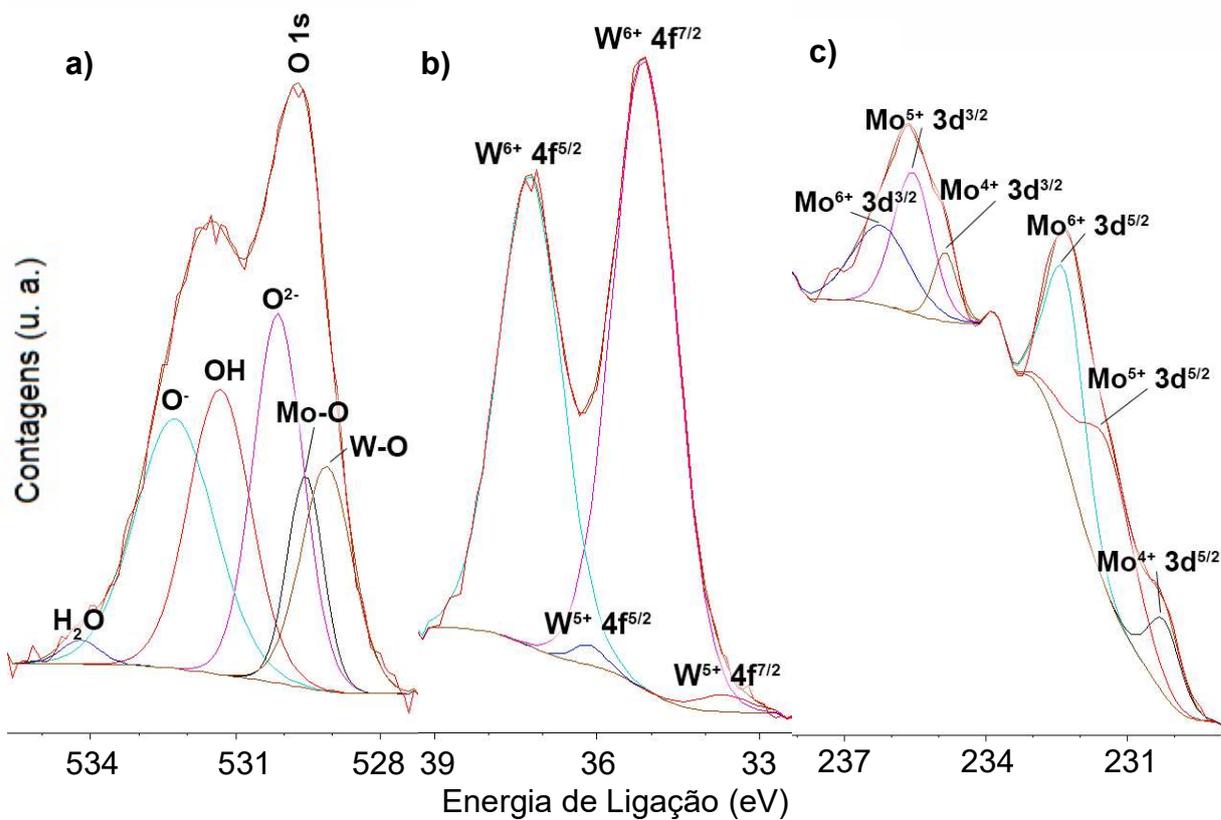


Figura 15 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s, b) W 4f e c) Mo 3d do filme dopado com $1,18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mo.

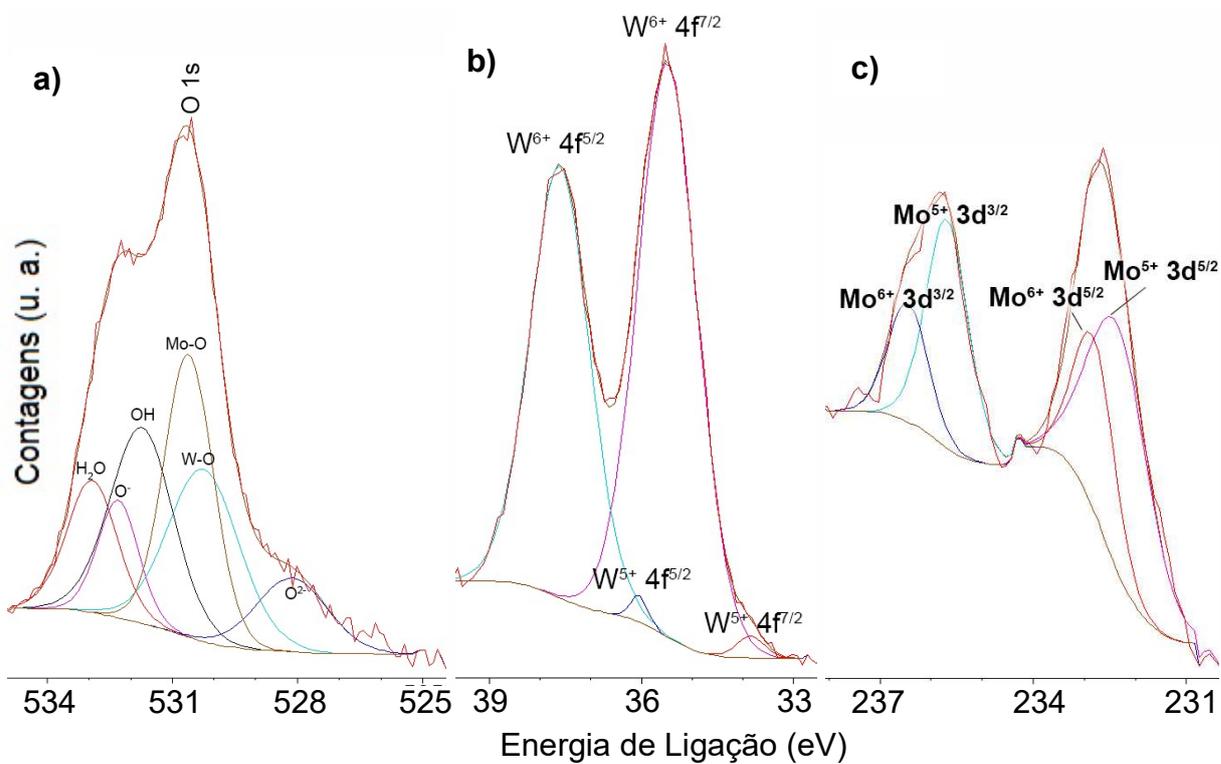


Figura 16 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s, b) W 4f e c) Mo 3d do filme dopado com $11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mo.

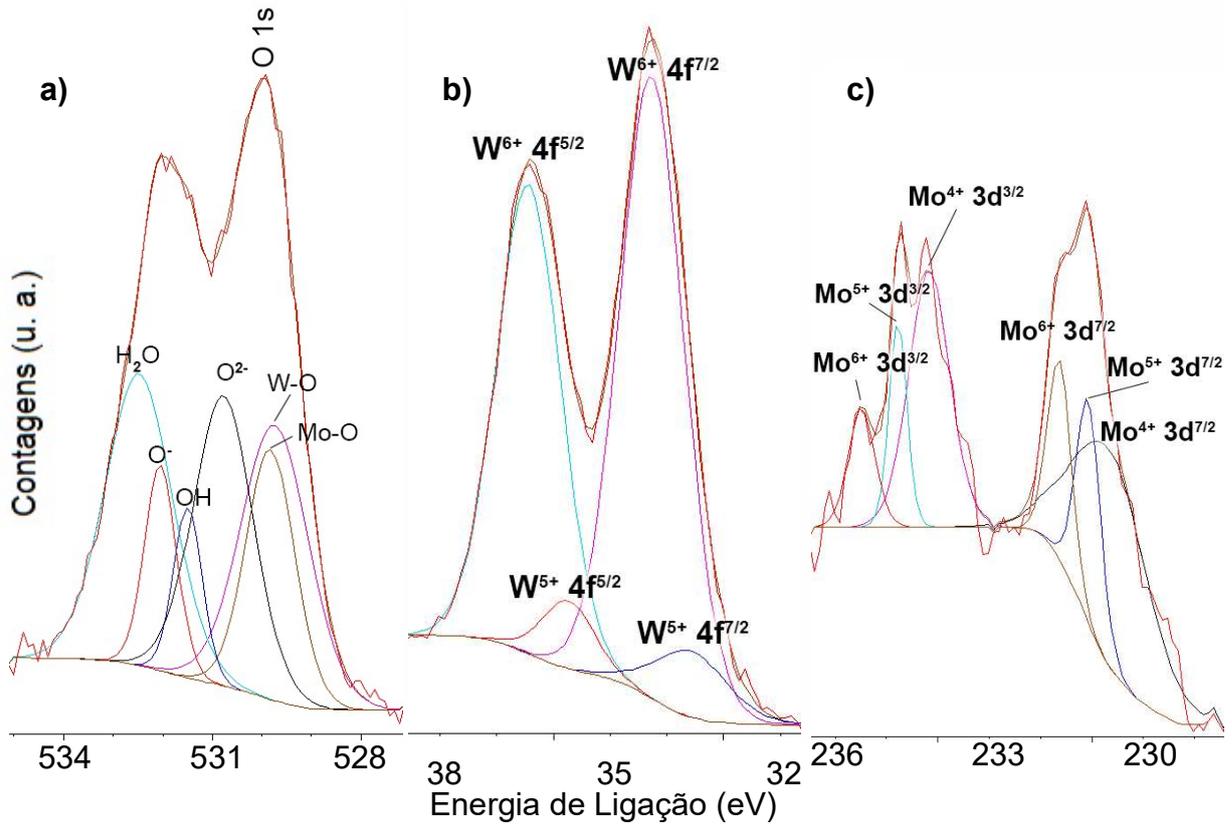


Figura 17 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s, b) W 4f e c) Mo 3d do filme dopado com $59,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mo.

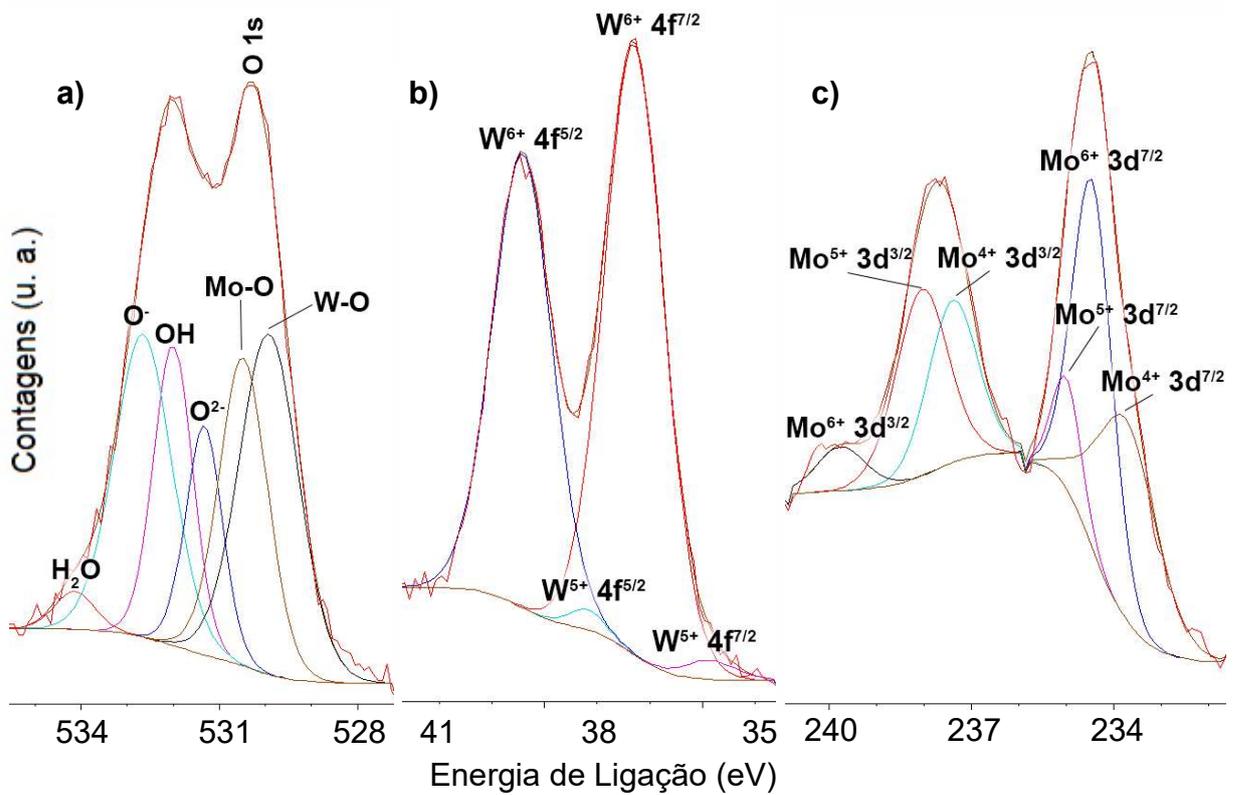


Figura 18 – Espectros de XPS de alta resolução dos níveis a) O 1s, b) W 4f e c) Mo 3d do filme dopado com $118 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mo.

Conforme mostram as Figuras 14 a 18, os íons W e Mo nos filmes estão presentes em diversos estados de oxidação. A Tabela 14 mostra a quantificação relativa dessas espécies em cada filme.

Tabela 14 – Quantidades relativas percentuais dos íons W e Mo nos diferentes estados de oxidação determinados nos filmes.

Concentração de Mo no filme (mmol·L ⁻¹)	W ⁶⁺ (%)	W ⁵⁺ (%)	Mo ⁶⁺ (%)	Mo ⁵⁺ (%)	Mo ⁴⁺ (%)
0 (não dopado)	96,8	3,2	-	-	-
1,18	97,9	2,1	39,3	46,8	13,9
11,8	98,2	1,8	32,8	67,2	0
59,1	89,4	10,6	18,2	21,3	60,5
118	97,5	2,5	10,8	48,9	40,3

A Tabela 15 compara a razão Mo/W no *bulk* (interior) dos filmes, obtida por RBS, com a razão Mo/W na superfície, obtida por XPS, para os filmes. É possível observar que a razão Mo/W é maior no interior do filme do que na superfície, ou seja, concluímos que a dopagem não ocorreu preferencialmente na superfície. Essa observação deve estar relacionada com a presença de poros e defeitos estruturais, que facilitam a difusão do molibdênio para o interior do filme.

Tabela 15 – Distribuição do molibdênio no interior e na superfície do óxido de tungstênio.

Concentração de Mo no filme (mmol·L ⁻¹)	Razão Mo/W no interior (RBS)	Razão Mo/W na superfície (XPS)
1,18	0,052	0,05
11,8	0,57	0,11
59,1	-	0,16
118	1,92	0,26

5.4. ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman obtidos para os filmes estão apresentados na Figura 19 – a a 19 – e. No espectro do filme não dopado, mostrado na Figura 16 – a, as bandas relativas ao substrato de Si estão localizadas em aproximadamente 520, 621 (RAMANA *et al.*, 2006) e 950 cm⁻¹ (WU *et al.*, 2010). A banda em 303 cm⁻¹ é relativa à deformação da ligação W⁶⁺-O (RAMANA *et al.*, 2006), e a banda em 950 cm⁻¹

também pode ser atribuída ao estiramento da ligação $W^{6+}=O$ (LEE *et al.*, 1999), respectivamente. As bandas em 272, 713 e 806 cm^{-1} são típicas de WO_3 monoclinico, sendo a banda em 272 cm^{-1} atribuída à deformação da ligação $O-W^{6+}-O$ e as outras duas ao estiramento $O-W^{6+}-O$ (RAMANA *et al.*, 2006). Em 431 cm^{-1} banda relativa ao estiramento da ligação $W^{5+}=O$ é observada (ADACHI *et al.*, 2012).

Os espectros das Figuras 19 – b e c, relativos aos filmes dopados com 1,18 e 11,8 $mmol \cdot L^{-1}$ de Mo, respectivamente, são semelhantes ao do filme não dopado e nenhuma outra banda é observada.

Observa-se que a banda próxima a 806 cm^{-1} presente nos espectros da Figura 19 – a-c, referente ao estiramento das ligações $O-W^{6+}-O$, sofre um deslocamento para 838 cm^{-1} no filme dopado com 59,1 $mmol \cdot L^{-1}$ de Mo (Figura 19 – d). Essa banda em 838 cm^{-1} pode estar relacionada a vibrações Mo-O-Mo (DIETERLE; MESTL, 2002).

O espectro da Figura 19 – e é referente ao filme dopado com concentração de Mo de 118 $mmol \cdot L^{-1}$. Durante as análises de Raman, foi possível observar, no microscópio óptico do equipamento, a presença de duas regiões distintas, o que motivou a obtenção de espectros nessas duas regiões. No espectro mostrado em vermelho na Figura 19 – e, observam-se diversas bandas características do MoO_3 ortorrômbico (DIETERLE; MESTL, 2002). As bandas em 245, 291 e 337 cm^{-1} associadas à deformação da ligação O-Mo no $\alpha-MoO_3$ (KONDRACHOVA *et al.*, 2006). As bandas em 996, 817 e 667 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento antissimétrico dos oxigênios terminais ($Mo=O$), ao estiramento simétrico Mo-O-Mo e ao estiramento antissimétrico Mo_3-O , respectivamente (ZHOU *et al.*, 2010). A banda presente em 522 cm^{-1} , novamente, é relativa ao substrato de silício. Nessa região de obtenção do espectro, nenhuma banda foi identificada como pertencente ao WO_3 . O espectro obtido na outra região da amostra (mostrado em azul) apresentou apenas um pico em 521 cm^{-1} , relativo ao substrato de silício.

Devido à presença de regiões de composição distinta no filme dopado com concentração de Mo de 118 $mmol \cdot L^{-1}$, é possível concluir que ocorreu separação de fase neste filme e que sua superfície encontra-se bastante heterogênea.

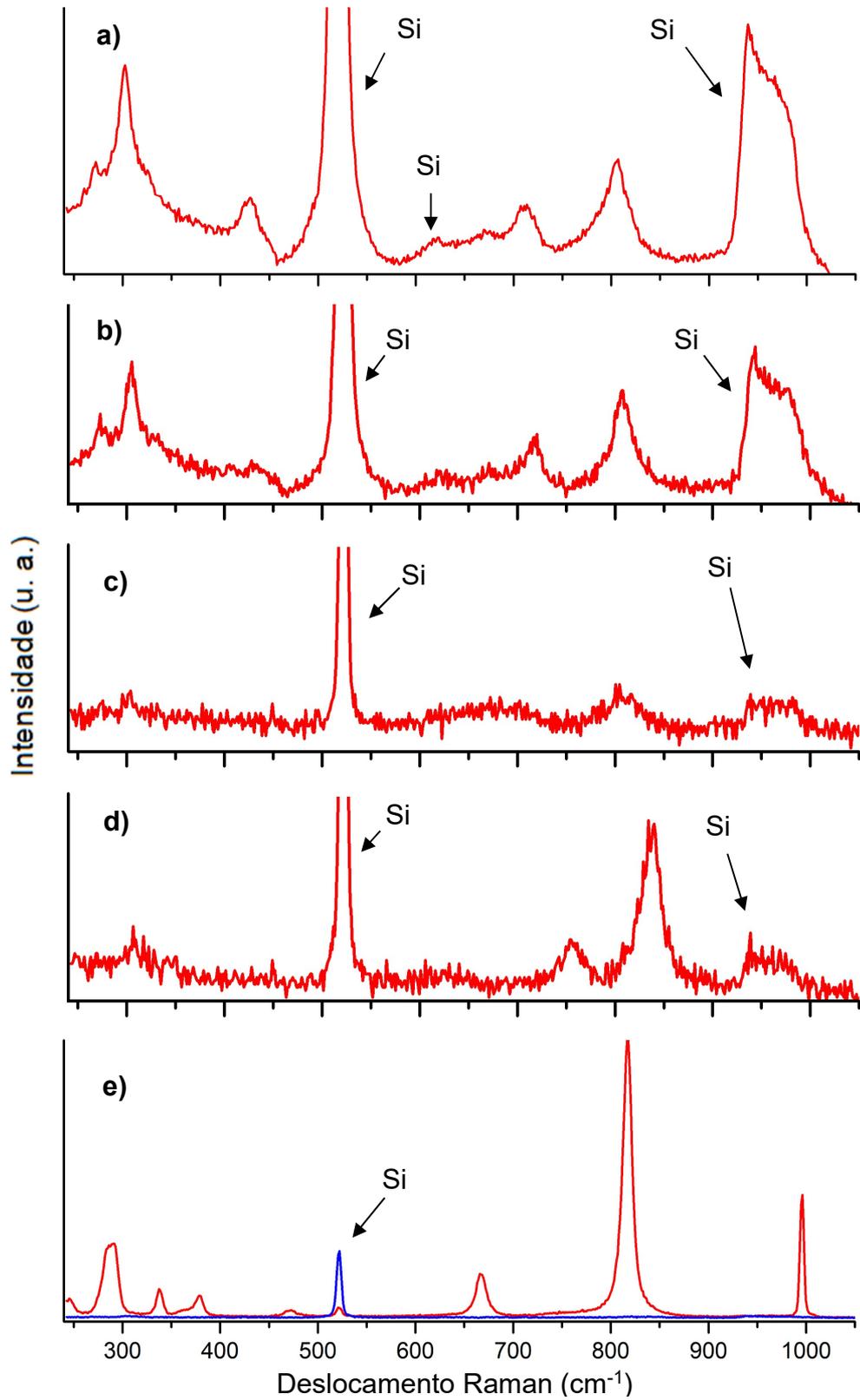


Figura 19 – Espectros Raman obtidos para os filmes a) não dopado e dopado com concentração de Mo igual a b) 1,18; c) 11,8; d) 59,1 e e) 118 mmol·L⁻¹ de Mo.

5.5. ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas obtidos estão apresentados nas Figuras 20 e 21.

Todos os filmes apresentaram alto grau de cristalinidade, conforme mostra a Tabela 16.

Tabela 16 – Grau de cristalinidade dos filmes.

Concentração de Mo no filme (mmol·L⁻¹)	Grau de cristalinidade (%)
0 (não dopado)	96,95
1,18	99,02
11,8	100,00
59,1	98,87
118	100,00

Para o filme não dopado, apenas a fase de WO_{2,72} monoclinico (PDF: 96-8316) foi determinada. Essa fase foi identificada em todas as amostras. Além desta fase, para o filme dopado com 1,18 mmol·L⁻¹ de Mo, também foram identificadas as fases WO₃ (PDF: 96-8916) e MoO₃ (PDF: 96-8965), todas monoclinicas. Para o filme dopado com 11,8 mmol·L⁻¹, MoO_{2,25} cúbico (PDF: 96-9254) e WO₃ monoclinico (PDF: 96-7083). Para o filme dopado com 59,1 mmol·L⁻¹, Mo₅O₁₄ tetragonal (PDF: 96-7519) e WO₃ triclinico (PDF: 96-6294). Para o filme dopado com 118 mmol·L⁻¹, e Mo₄O₁₁ ortorrômbico (PDF: 96-8597). Os parâmetros do retículo cristalino dessas fases estão apresentados na Tabela 17.

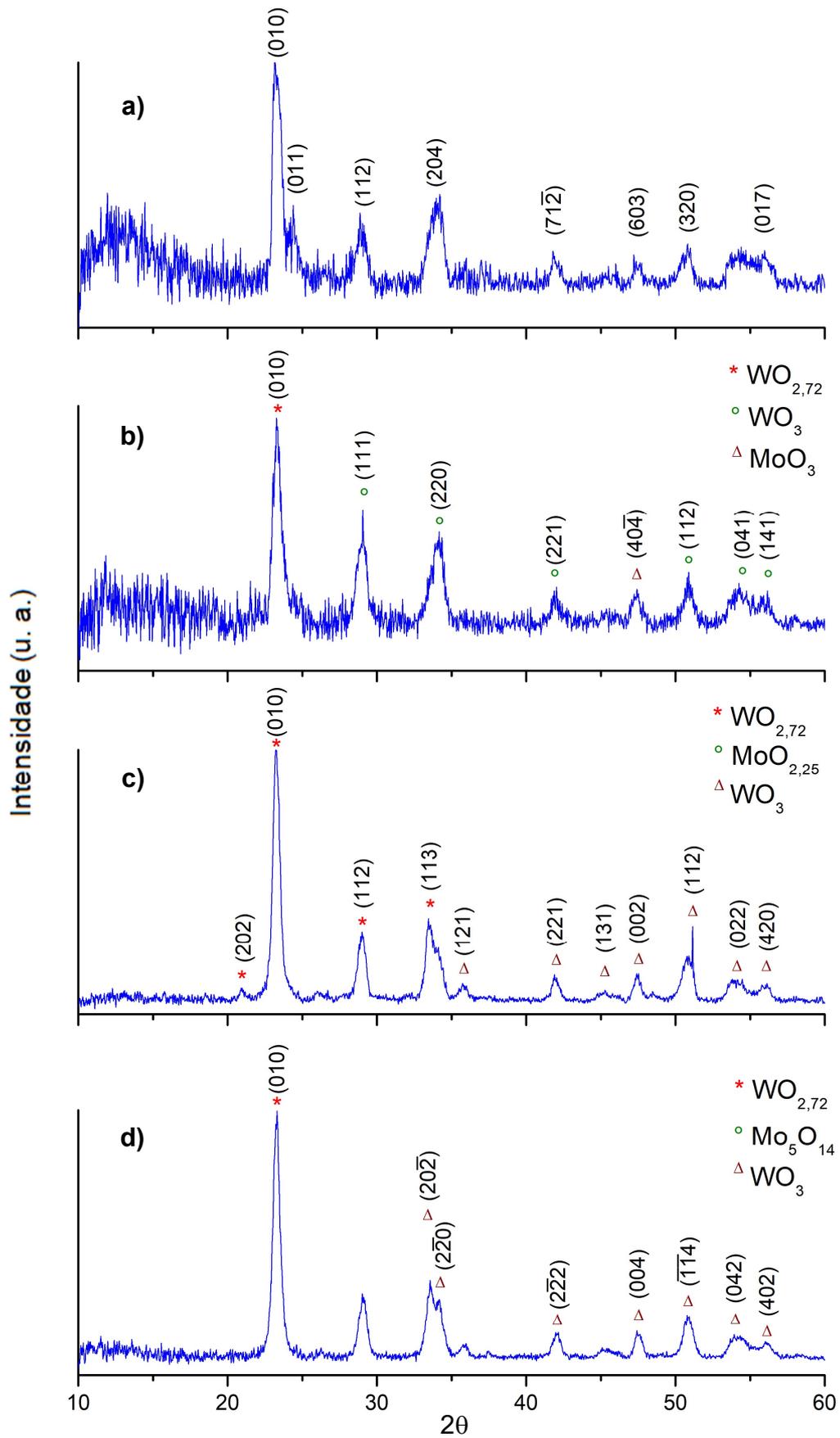


Figura 20 – Difratogramas obtidos para os filmes a) não dopado e dopado com concentração de Mo igual a b) 1,18; c) 11,8 e d) 59,1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mo.

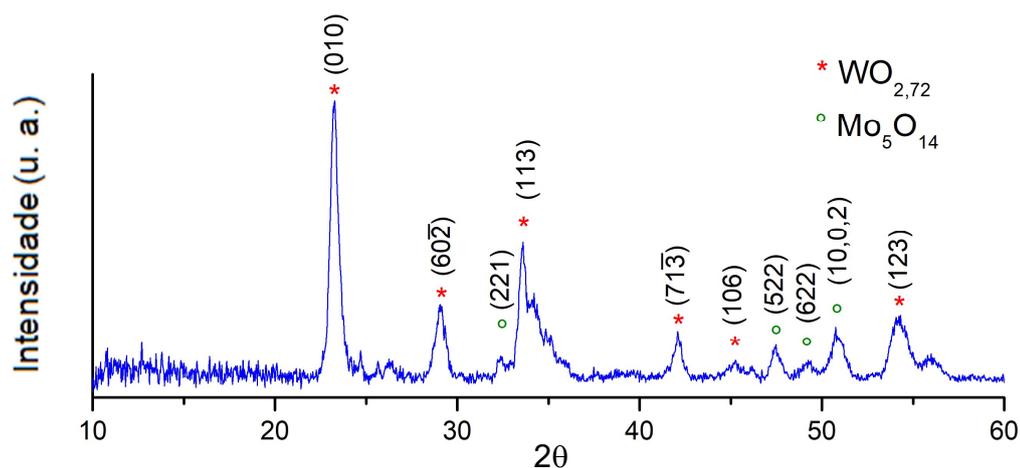


Figura 21 – Difratoograma obtido para o filme dopado com concentração de Mo igual a $118 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mo.

Tabela 17 – Parâmetros de retículo cristalino determinados para as diferentes fases cristalinas dos filmes.

Concentração de Mo no filme ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
0 (não dopado)	$\text{WO}_{2,72}$	18,3	3,8	14,0	90	115,0	90
1,18	$\text{WO}_{2,72}$	18,3	3,8	14,0	90	115,0	90
	WO_3	7,3	7,5	7,7	90	90,9	90
	MoO_3	7,6	7,4	10,6	90	135,9	90
11,8	$\text{WO}_{2,72}$	18,3	3,8	14,0	90	115,0	90
	$\text{MoO}_{2,25}$	3,1	3,1	3,1	90	90	90
	WO_3	7,3	7,5	3,8	90	90	90
59,1	$\text{WO}_{2,72}$	18,3	3,8	14,0	90	115,0	90
	Mo_5O_{14}	23,0	23,0	3,9	90	90	90
	WO_3	7,3	7,5	7,7	88,8	90,9	90,9
118	$\text{WO}_{2,72}$	18,3	3,8	14,0	90	115,0	90
	Mo_4O_{11}	24,1	6,6	5,4	90	90	90

Pela análise dos resultados da Tabela 17, é possível concluir que a inserção de molibdênio praticamente não modificou os parâmetros do retículo cristalino das fases de óxido de tungstênio. Isso está de acordo com o que foi discutido nas Seções 2.1.2 e 2.2. Portanto, é possível concluir que, devido às semelhanças entre os raios iônicos dos íons de tungstênio e molibdênio, a dopagem do óxido de tungstênio com molibdênio pode ser realizada sem que ocorram alterações drásticas nos parâmetros da estrutura cristalina. A presença das fases de $WO_{2,72}$ em todos os filmes é confirmada também através dos espectros de XPS (Figuras 14 a 18), que revelam a existência de íons de tungstênio nos estados de oxidação +5 e +6.

O tamanho de cristalito foi calculado através do pico de maior intensidade dos difratogramas usando a Equação de Scherrer

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (21)$$

em que $B(2\theta)$ é a largura do pico obtida em um valor 2θ e L é o tamanho do cristalito. O parâmetro K é uma constante que depende do formato do cristalito, mas pode ser tomado como igual a 1,0 para partículas esféricas. Os resultados para as fases de $WO_{2,72}$ e WO_3 estão apresentados na Tabela 18. A Equação 21 não pôde ser empregada para as fases de óxidos de molibdênio, pois nenhum pico indexado foi atribuído unicamente a estas fases.

Tabela 18 – Tamanho dos cristalitos das fases de óxido de tungstênio nos filmes.

Concentração de Mo no filme ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fase	Tamanho de cristalito (nm)
0 (não dopado)	$WO_{2,72}$	14,8
1,18	$WO_{2,72}$	15,1
	WO_3	28,2
11,8	$WO_{2,72}$	13,9
	WO_3	14,5
59,1	$WO_{2,72}$	15,8
	WO_3	15,7
118	$WO_{2,72}$	18,0

5.6. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 22 e 23 mostram as micrografias obtidas com diferentes magnificações.

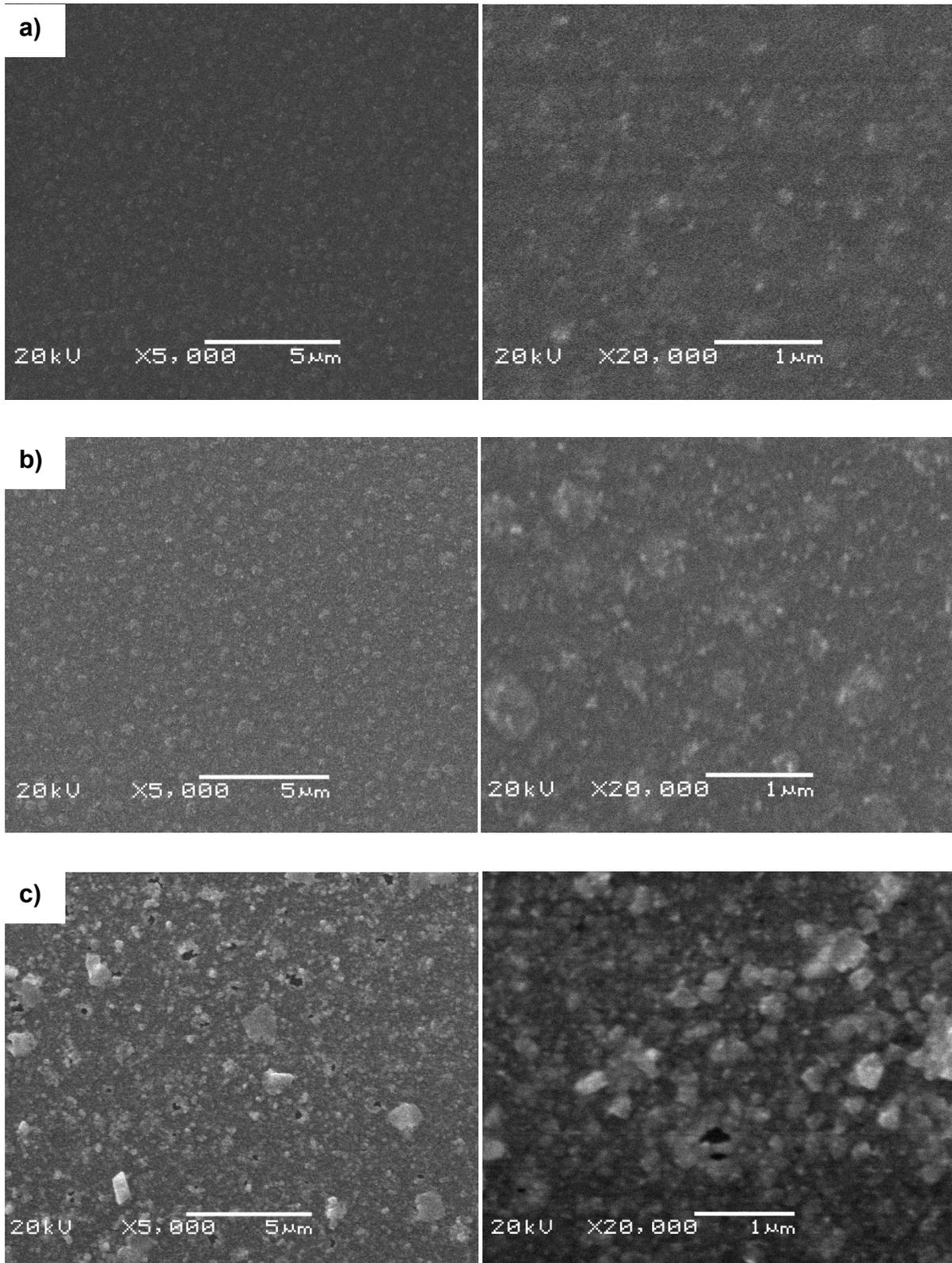


Figura 22 – Micrografias obtidas por MEV dos filmes a) não dopado e dopado com concentração de Mo igual a b) 1,18 e c) 11,8 mmol·L⁻¹ de Mo.

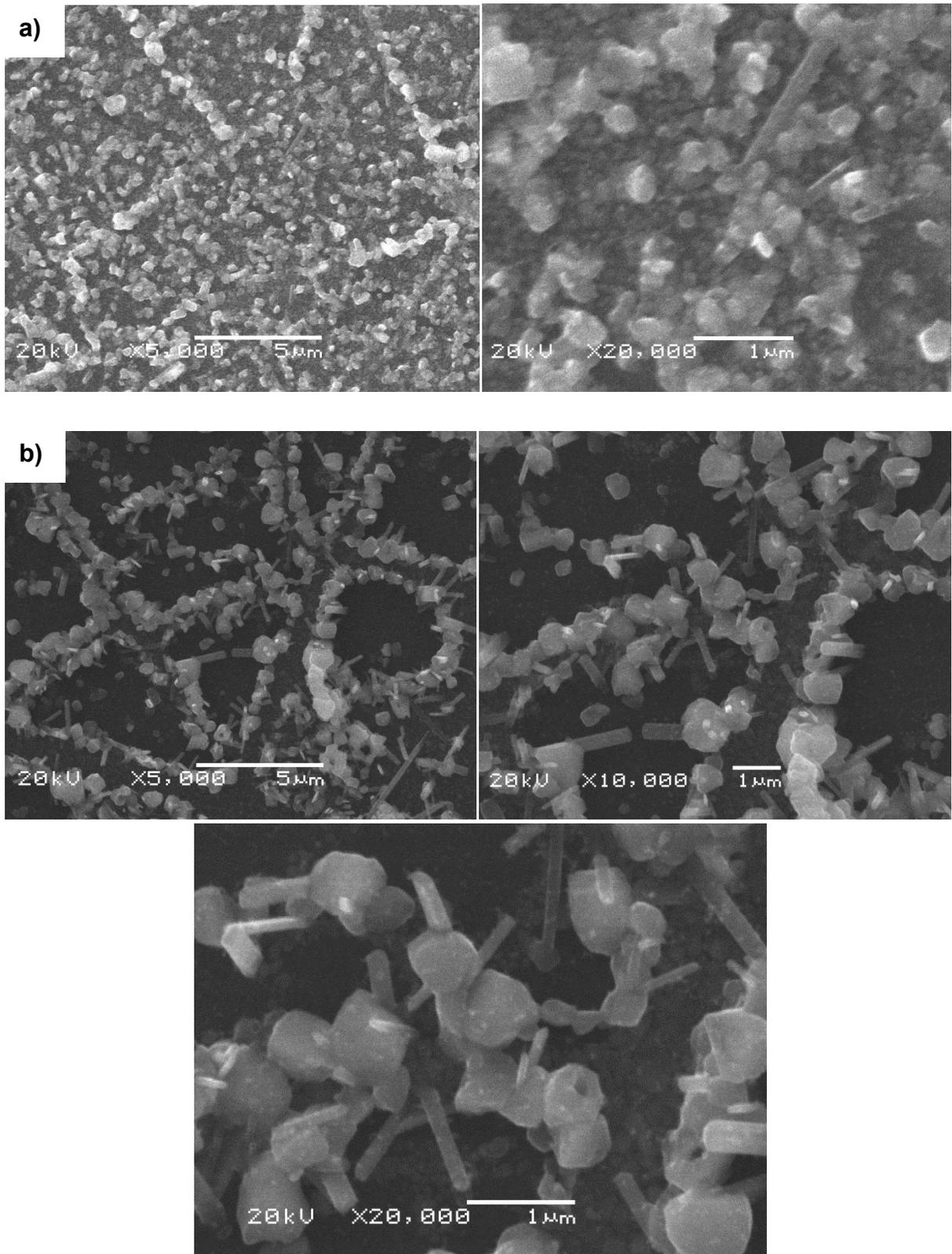


Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV dos filmes dopados com concentração de Mo igual a a) 59,1 e b) 118 mmol·L⁻¹ de Mo.

As micrografias das Figuras 22 e 23 claramente mostram uma evolução morfológica decorrente do aumento da concentração de molibdênio nos filmes. É possível observar que o filme não dopado e o filme dopado com concentração igual a $1,18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de molibdênio (Figura 22 – a e b) apresentam superfícies bastante homogêneas. Resultados similares foram observados por (MADHAVI *et al.*, 2013), que obtiveram filmes de óxido de tungstênio puro e dopado com molibdênio empregando o método de RF *magnetron sputtering*.

Aumentando a concentração de dopante, observa-se a formação de estruturas mais bem definidas. Os filmes se tornam heterogêneos, com o surgimento de pequenos grãos. Algumas estruturas em formato de discos e bastões começam a aparecer quando a concentração de Mo é de $59,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 23 – a), se tornando muito mais numerosas no filme dopado com $118 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mo (Figura 23 – b). Estruturas similares já foram relatadas por (KHARADE *et al.*, 2014), que depositaram filmes com óxidos mistos $\text{WO}_3 - \text{MoO}_3$ através de uma rota sol-gel assistida por micro-ondas. A ocorrência de separação de fases, descrita na Seção 5.4 através da espectroscopia Raman, também é observada nas micrografias deste filme.

A Tabela 19 mostra que, à medida que íons molibdênio são incorporados nos filmes, tanto o tamanho médio das partículas esféricas quanto o desvio padrão das medidas sofrem um aumento. Resultados similares também foram obtidos por (KONDRACHOVA *et al.*, 2006) e (SUN *et al.*, 2009), conforme descrito na Seção 2.2.

Tabela 19 – Tamanho médio das partículas dos filmes.

Concentração de Mo no filme (mmol L^{-1})	Diâmetro médio das partículas esféricas (nm)	Comprimento médio dos bastões (nm)	Largura média dos bastões (nm)
11,8	218 ± 57	-	-
59,1	378 ± 116	-	-
118	492 ± 156	638 ± 228	183 ± 55

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que filmes finos de óxido de tungstênio dopados com molibdênio foram produzidos com sucesso, utilizando a técnica de DC *magnetron sputtering* para deposição dos filmes e *dip coating* para a dopagem. Através do emprego de diversas técnicas de caracterização, a influência da inserção de íons molibdênio na estrutura cristalina e na morfologia dos filmes de óxido de tungstênio foi estudada.

Pelos resultados de XPS, foram detectados íons de tungstênio nos estados de oxidação +5 e +6 na superfície de todos os filmes. Esses resultados estão de acordo com a fase $WO_{2,72}$ identificada por DRX, que indica a presença de vacâncias de oxigênio. Os íons molibdênio, presentes na superfície nos estados de oxidação +6, +5 e +4 (exceto no filme dopado com $11,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, que não apresenta Mo(IV) na superfície), se inserem na estrutura do óxido de tungstênio sem causar alterações significativas em seu retículo cristalino.

As análises de MEV mostram superfícies homogêneas para filmes dopados com baixas concentrações de molibdênio. Em filmes dopados com $59,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de molibdênio, os filmes tornam-se heterogêneos, e estruturas em formato de bastão começam a aparecer. No filme dopado com $118 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, essas estruturas se tornam muito mais numerosas. À medida que a concentração de molibdênio aumenta, observa-se que as dimensões das partículas e dos bastões, em média, sofrem um aumento. Essa separação de fases no filme dopado com $118 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de molibdênio também foi observada através do espectro Raman.

Além disso, por RBS, observou-se que tanto o recozimento quanto a dopagem com molibdênio aumentaram a espessura dos filmes, e que os íons de molibdênio tendem a se concentrar mais no interior do WO_3 do que na superfície.

7. REFERÊNCIAS

- ADACHI, K. et al. Kinetic characteristics of enhanced photochromism in tungsten oxide nanocolloid adsorbed on cellulose substrates, studied by total internal reflection Raman spectroscopy. **RSC Advances**, 2(5), p. 2128–2136, 2012.
- ALVAREZ-QUICENO, J. C.; DALPIAN, G. M., OSORIO-GUILLÉN, J. M.. A systematic first-principles study of the tungsten trioxide polymorphs. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, 252(10), p. 2290–2295, 2015.
- BRUNVOLL, J. et al. Composition and Molecular Structure of Gaseous Molybdenum Pentachloride by Electron Diffraction, **Acta Chemica Scandinavica A**, v. 38, p. 115–120, 1984.
- DAKHEL, A. A.; ASHOOR, H. Synthesis of semiferromagnetic Ni-doped WO₃ nanoparticles by precipitation method: Evaluation of effect of treatment in hydrogen gas. **Materials Chemistry and Physics**, 230, p. 172–177, 2019.
- DI VALENTIN, C., WANG, F., & PACCHIONI, G. Tungsten oxide in catalysis and photocatalysis: Hints from DFT. **Topics in Catalysis**, 56(15–17), p. 1404–1419, 2013
- DIETERLE, M.; MESTL, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides: Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics** p. 822–826, 2002.
- EBRAHIMI, R. et al. Photocatalytic degradation of organic dyes using WO₃-doped ZnO nanoparticles fixed on a glass surface in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 73, p. 297–305, 2019.
- ENESCA, A.; DUTA, A.; SCHOONMAN, J. Influence of tantalum dopant ions (Ta⁵⁺) on the efficiency of the tungsten trioxide photoelectrode. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, 205(8), p. 2038–2041, 2008.
- FAUGHNAN, B. W.; CRANDALL, R. S. Optical properties of mixed-oxide WO₃/MoO₃ electrochromic films. **Applied Physics Letters**, 31(12), p. 834–836, 1977.
- GERAND, B. et al. Structural Study of a New Hexagonal Form of Tungsten Trioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 29, p. 429–434, 1979.
- GRANQVIST, C. G. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**. 1. ed. Amsterdam. Elsevier, 1995, p. 650.
- HAMEED, A., GONDAL, M. A., & YAMANI, Z. H. Effect of transition metal doping on photocatalytic activity of WO₃ for water splitting under laser illumination: role of 3d-orbitals. **Catalysis Communications**, 5(11), p. 715–719, 2004.
- HAN, F. et al. Synthesis of S-doped WO₃ nanowires with enhanced photocatalytic performance towards dye degradation. **Chemical Physics Letters**, 651, p. 183–187, 2016.
- HWANG, D. W et al. Mg-doped WO₃ as a novel photocatalyst for visible light-induced water splitting. **Catalysis Letters**, 80(1–2), p. 53–57, 2002.

KALANUR, S. S.; SEO, H. Influence of molybdenum doping on the structural, optical and electronic properties of WO_3 for improved solar water splitting. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 509, p. 440–447, 2018.

KHARADE, R. R., et al. Hybrid Physicochemical Synthesis and Electrochromic Performance of WO_3/MoO_3 Thin Films. **Electroanalysis**, v. 26(11), p. 2388–2397, 2014.

KONDRACHOVA, L. et al. Cathodic electrodeposition of mixed molybdenum tungsten oxides from peroxo-polymolybdate solutions. **Langmuir**, v. 22(25), p. 10490–10498, 2006.

KRÜGER, P.; KOUTIRI, I.; BOURGEOIS, S. First-principles study of hexagonal tungsten trioxide: Nature of lattice distortions and effect of potassium doping. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 86(22), p. 1–6, 2012.

LEE, J.; KIM, S. K.; SOHN, Y. Understanding photocatalytic coupled-dye degradation, and photoelectrocatalytic water splitting and CO_2 reduction over WO_3/MoO_3 hybrid nanostructures. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, p. 362–374, 2018.

LEE, S. et al. Raman spectroscopic studies of electrochromic $\alpha-WO_3$. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3111–3115, 1999.

LI, N. et al. Synthesis of Mo-doped WO_3 nanosheets with enhanced visible-light-driven photocatalytic properties. **RSC Advances**, v. 5(115), p. 95394–95400, 2015.

LIU, L. et al. Density functional theory study of CO_2 and H_2O adsorption on a monoclinic $WO_3(001)$ surface. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 33(2), p. 255–260, 2017.

MADHAVI, V. et al. Structural, Optical, and Electrochromic Properties of Pure and Mo-Doped WO_3 Films by RF Magnetron Sputtering. **Conference Papers in Energy**, v. 2013, p. 1–5, 2013.

MEHMOOD, F. et al. Structural, Raman and photoluminescence properties of Fe doped WO_3 nanoplates with anti cancer and visible light driven photocatalytic activities. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 728, p. 1329–1337, 2017.

MIGAS, D. B et al. Tungsten oxides. I: Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 108(9), p. 093713-1 - 093713-1, 2010.

MU, W. et al. Characterizations of Nb-doped WO_3 nanomaterials and their enhanced photocatalytic performance. **RSC Advances**, v. 4(68), p. 36064–36070, 2014.

MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. M. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 342(July), p. 397–401, 2001

PATIL, P. R.; PATIL, P. S. Preparation of mixed oxide MoO_3-WO_3 thin films by spray pyrolysis technique and their characterization. **Thin Solid Films**, 382(1–2), p. 13–22, 2001

- QUAN, H.; GAO, Y.; WANG, W. Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: Crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 7(4), p. 817–838, 2020
- RAMANA, C. V et al. Structural Stability and Phase Transitions in WO₃ Thin Films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 10430–10435, 2006.
- RAMKUMAR, S.; RAJARAJAN, G. Effect of Fe doping on structural, optical and photocatalytic activity of WO₃ nanostructured thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27(2), p. 1847–1853, 2016.
- SHPAK, A. P. et al. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_{3-x} nanoparticles. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156–158, p. 172–175, 2007.
- SILVEIRA, J. V et al. Mo-doped WO₃ nanowires for adsorbing methylene blue dye from wastewater. **Journal of Materials Science**, v. 55, p. 6429–6440, 2020.
- SIVAKARTHIK, P.; VAIRAMUTHU, T.; PARTHIBAVARMAN, D. M. A facile and one-pot synthesis of pure and transition metals (M = Co & Ni) doped WO₃ nanoparticles for enhanced photocatalytic performance. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 5990–5996, p. 2017
- SUN, X. et al. Optical and electrochromic properties of sol-gel deposited mixed MoO₃-WO₃ thin films. **Advanced Materials Research**, v. 79–82, p. 843–846, 2009.
- WANG, F.; DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. Doping of WO₃ for Photocatalytic Water Splitting: Hints from Density Functional Theory. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116(16), p. 8901–8909, 2012.
- WANG, H. et al. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction to methane over WO₃·0.33H₂O via Mo doping. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, p. 771–779, 2019.
- WANG, L. et al. Mesoporous WO₃ modified by Mo for enhancing reduction of CO₂ to solar fuels under visible light and thermal conditions. **Integrated Ferroelectrics**, v. 172(1), p. 97–108, 2016.
- WANG, W.; JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Role of oxygen vacancies in crystalline WO₃. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4(27), p. 6641–6648, 2016.
- WU, C.-H. et al. Preparation of palladium-doped mesoporous WO₃ for hydrogen gas sensors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 776, p. 965–973, 2019.
- WU, W. et al. Tetragonal tungsten oxide nanobelts synthesized by chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 312(21), p. 3147–3150, 2010.
- YAN, A. et al. An efficient method to modulate the structure, morphology and properties of WO₃ through niobium doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 610, p. 132–137, 2014.
- YANG, L. et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on WO₃ doped long TiO₂ nanotube arrays in the presence of citric acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94(1–2), p. 142–149, 2010.

YIN, Y. et al. Effect of Gd-doping on electrochromic properties of sputter deposited WO₃ films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 739, p. 623–631, 2018.

ZAPPA, D. et al. Influence of Nb-doping on Hydrogen Sensing Performance of WO₃ Nanowires. **Procedia Engineering**, v. 168, p. 317–320, 2016.

ZHANG, L. et al. First-principles calculations of water adsorption on perfect and defect. **Computational Materials Science**, v. 150(April), p. 484–490, 2018.

ZHANG, L. et al. Nonstoichiometric tungsten oxide: structure, synthesis, and applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31(2), p. 861–873, 2020.

ZHOU, L. et al. Mo_xW_{1-x}O₃·0.33H₂O Solid Solutions with Tunable Band Gaps. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114(49), p. 20947–20954, 2010.