



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís – MA
Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM



WALAJHONE OLIVEIRA PEREIRA

**Síntese, estudo das propriedades físicas e decomposição térmica dos
molibdatos $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ e $KCu_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$ com potenciais
aplicações em filtros UV e supercapacitores**

Imperatriz - MA

2025

WALAJHONE OLIVEIRA PEREIRA

**Síntese, estudo das propriedades físicas e decomposição térmica dos
molibdatos $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ e $KCu_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$ com potenciais
aplicações em filtros UV e supercapacitores**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

Imperatriz - MA

2025

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Oliveira Pereira, Walajhone.

Síntese, estudo das propriedades físicas e decomposição térmica dos molibdatos $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ e $KCu_2OHMoO_4 \cdot 2H_2O$ com potenciais aplicações em filtros UV e supercapacitores / Walajhone Oliveira Pereira. - 2025.

137 p.

Orientador(a): Adenilson Oliveira dos Santos.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2025.

1. Molibdatos de Metais de Transição. 2. Evaporação Lenta do Solvente. 3. Método Sonoquímico. 4. Método Rietveld. 5. Propriedades Eletroquímicas. I. Oliveira dos Santos, Adenilson. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
Centro de Ciências de Imperatriz - CCIM
Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



Membros da comissão julgadora da defesa da tese de doutorado do aluno Walajhone Oliveira Pereira apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 29/12/2025.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (PPGCM/UFMA)- Presidente e Orientador.
- Prof. Dr. Filipe Miguel Borges Amaral (ESTeSC)- Avaliador externo.
- Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior (UFC)- Avaliador externo.
- Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho (PPGCM/UFMA)-Avaliador interno.
- Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho (PPGCM/UFMA)-Avaliador interno.

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinatura dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.

Às minhas amadas filhas
Layla Cristine Leal Nascimento
Kayla Leal Nascimento e
Maria Clara Leal Oliveira

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar a oportunidade e conceder força para recomeçar os estudos e continuar na minha caminhada acadêmica.

Às minhas amadas filhas Layla Cristine Leal Nascimento, Kayla Leal Nascimento e Maria Clara Leal Oliveira, por serem minha inspiração.

À Dayane do Carmo Silva, por todo o companheirismo em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, por ter aceito me orientar e por compartilhar sua experiência profissional, concedendo a oportunidade de desenvolver meu trabalho no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX).

Aos professores doutores Clenilton Costa dos Santos, João Victor Barbosa Moura, e Ernesto Govea Alcaide, do programa de pós graduação em Física da UFMA, campus São Luis, pelo apoio tanto com a disponibilização dos seus laboratórios quanto por compartilhar seus conhecimentos e experiências durante as pesquisas, além do companheirismo como colegas de trabalho no CCET. Em especial ao Prof. Dr. Alan Silva de Menezes, com quem tive mais contato por trabalhar diariamente na central analítica de materiais.

Ao prof. Dr. Rossano Lang Carvalho, pelas medidas de UV-Vis e por toda a paciência em compartilhar suas experiências e conhecimentos durante os seminários do grupo de pesquisa, bem como na produção dos artigos relacionados à tese.

À prof^a. Dr^a. Ana Clécia Santos de Alcântara, por disponibilizar acesso à central analítica de Química para as medidas de DSC.

Ao prof. Dr. Márcio Aurelio Pinheiro Almeida e seus alunos Gabriel e Débora, pelas medidas das análises eletroquímicas.

Aos doutorandos Rilleands Alves Soares e Welber de Jesus Mendes Lima, pelos momentos de discussão e de compartilhamento de conhecimentos durante a realização dos trabalhos.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da UFMA, em especial aos com quem tive contato durante as disciplinas cursadas.

A todos os servidores da UFMA, pela ajuda e atenção.

À UFMA, CNPQ, CAPES, FAPEMA e FINEP, pelo apoio à pesquisa.

“O homem torna-se muitas vezes o que ele próprio acredita que é. Se insisto em repetir para mim mesmo que não posso fazer uma determinada coisa, é possível que acabe por me tornar realmente incapaz de fazer. Pelo contrário, se tenho a convicção de que posso fazê-la, certamente adquirirei a capacidade de realizá-la, mesmo que não a tenha no começo”.

(Mahatma Gandhi)

RESUMO

Molibdatos têm atraído crescente interesse devido à sua versatilidade estrutural e ampla gama de propriedades físico-químicas, que lhes conferem papel de destaque em ciência e engenharia dos materiais. Neste trabalho foram estudados os molibdatos $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (KMO) e $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ (KCMO). As propriedades estruturais, vibracionais, morfológicas, físicas e decomposição térmica foram analisadas e discutidas. Para o primeiro composto, cristais de KMO foram sintetizados por meio da evaporação lenta do solvente. Em 303 K, a difração de raios X em pó (DRXP) mostrou que o material cristaliza em simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$. O resultado de espectroscopia de transmitância óptica mostrou que o cristal apresenta baixa transmitância, especialmente na região do ultravioleta, sugerindo uma potencial aplicação em filtros UV. As análises térmicas revelaram dois eventos endotérmicos e um exotérmico. Esses eventos foram investigados por DRXP *in situ* em ar atmosférico e em vácuo, onde foram observadas mudanças de fase associadas à desidratação e à cristalização. As fases foram determinadas por meio do método Rietveld. Adicionalmente, um estudo de espectroscopia Raman em função da temperatura foi conduzido, corroborando essas análises. Os resultados mostraram que o KMO sofre uma transformação para fase amorfa devido à desidratação e cristaliza em um composto com as fases anidras $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ e $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram mudanças significativas na morfologia do material quando exposto ao ar ou ao vácuo. O vácuo promove a desidratação e a cristalização em temperaturas mais baixas, facilitando a formação de $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ e alterando os padrões de crescimento das estruturas em forma de bastões. Em relação ao segundo material, o novo composto KCMO foi sintetizado por meio do método sonoquímico. A estrutura cristalina foi identificada por DRXP e refinamento Rietveld como um polimorfo de molibdatos de metais de transição em camadas (ϕ_y), que cristaliza em um sistema trigonal com grupo espacial $R\bar{3}$. Morfologia e composição elementar foram investigadas por MEV e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). As propriedades vibracionais foram investigadas por meio de espectroscopias de FT-IR e Raman. Adicionalmente, estudos eletroquímicos de voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática e análise de impedância eletroquímica foram realizados para caracterizar suas propriedades eletroquímicas. O material apresenta alta capacitância específica de 967 F/g em densidade de corrente de 1 A/g e os estudos de carga e descarga contínuos mostraram uma boa estabilidade após os primeiros 1000 ciclos. Os resultados sugerem que o novo composto tem potencial para ser usado em dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica. Além disso, realizou-se um extenso estudo da decomposição térmica do KCMO. As análises térmicas revelaram que o processo de desidratação ocorre até 655 K. O estudo de DRXP *in situ* em ar atmosférico mostrou que entre 560 e 600 K surgem as fases secundárias $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (triclínica $P\bar{1}$) e $\text{K}_4(\text{MoO}_4)_2$ (monoclinica $C2/c$). A partir de 720 K formam-se as fases $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ (monoclinica $P2_1/a$) e o CuO (monoclinico $C2/c$). Obteve-se ainda a heteroestrutura composta por $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ e CuO a partir do aquecimento *ex situ* do KCMO a 780 K em ar atmosférico. Nos estudos de DRXP em vácuo, os eventos de desidratação e decomposição ocorrem em temperaturas mais baixas. Além disso, o vácuo favorece a redução térmica de Cu^{2+} para Cu^{1+} , e a consequente formação do Cu_2O em estrutura cúbica.

Palavras-chave: Molibdatos de metais de transição; Evaporação lenta do solvente; Método sonoquímico; Método Rietveld; Propriedades eletroquímicas; Mudanças de fase.

ABSTRACT

Molybdates have attracted increasing interest due to their structural versatility and wide range of physicochemical properties, which confer them a prominent role in materials science and engineering. In this work, the molybdates $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (KMO) and $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ (KCMO) were investigated. Their structural, vibrational, morphological, physical, and thermal decomposition properties were analyzed and discussed. For the first compound, KMO crystals were synthesized through slow solvent evaporation. At 303 K, powder X-ray diffraction (PXRD) revealed that the material crystallizes in a monoclinic symmetry with space group $P2_1/c$. The optical transmittance spectroscopy results showed that the crystal exhibits low transmittance, especially in the ultraviolet region, suggesting its potential application in UV filters. Thermal analyses revealed two endothermic events and one exothermic event. These events were further investigated through *in situ* PXRD under atmospheric air and vacuum conditions, where phase transformation/transition associated with dehydration and recrystallization were observed. The phases were identified via Rietveld refinement. Additionally, a temperature-dependent Raman spectroscopy study was conducted and corroborated the thermal and structural findings. The results showed that KMO undergoes amorphization due to dehydration, followed by recrystallization into a composite of the anhydrous phases $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ and $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed significant changes in morphology when the material was exposed to atmospheric air or vacuum. Vacuum conditions promoted dehydration and crystallization at lower temperatures, facilitating the formation of $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and altering the growth patterns of rod-like structures. Regarding the second material, the new compound KCMO was synthesized via a sonochemical method. Its crystalline structure was identified by PXRD and Rietveld refinement as a layered transition metal molybdate polymorph (ϕ_γ), crystallizing in a trigonal system with space group R-3. Morphology and elemental composition were examined using SEM and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Vibrational properties were investigated using FT-IR and Raman spectroscopies. In addition, electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and electrochemical impedance spectroscopy. The material exhibited a high specific capacitance of 967 F/g at a current density of 1 A/g, and cycling studies showed good stability after the first 1000 cycles. These results suggest that the new compound is a promising candidate for use in electrochemical energy storage devices. Furthermore, an extensive thermal decomposition study of KCMO was carried out. Thermal analyses indicated that dehydration occurs up to 655 K. *In situ* PXRD measurements under air revealed the formation of secondary phases $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (triclinic, $P\bar{1}$) and $\text{K}_4(\text{MoO}_4)_2$ (monoclinic, $C2/c$) between 560 and 600 K. From 720 K, the phases $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ (monoclinic, $P2_1/a$) and CuO (monoclinic, $C2/c$) appear. A heterostructure composed of $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ and CuO was also obtained *ex situ* by heating KCMO to 780 K in atmospheric air. Under vacuum, dehydration and decomposition occurred at lower temperatures. Additionally, vacuum conditions favored the thermal reduction of Cu^{2+} to Cu^{1+} , resulting in the formation of Cu_2O with a cubic structure.

Keywords: Transition metal molybdates; Slow solvent evaporation; Sonochemical method; Rietveld refinement; Electrochemical properties; Phase transitions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Ilustração esquemática do mecanismo de armazenamento de energia de um EDLC e formas representativas das suas curvas de b) voltametria cíclica e c) carga-descarga galvanostática	22
Figura 2. Ilustração esquemática do mecanismo de armazenamento de energia e correspondentes curvas de voltametria cíclica e carga-descarga em pseudocapacitor de a-c) redox de superfície, d-f) interação e g-i) tipo bateria faradaica.....	23
Figura 3. Estrutura cristalina dos heptamolibdatos $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	27
Figura 4. Fotografia do cristal KMO	31
Figura 5. DRXP refinado pelo método Rietveld em temperatura ambiente (300 K) do KMO	32
Figura 6. Célula unitária do KMO, sem os átomos de hidrogênio, ao longo do eixo <i>a</i>	33
Figura 7. a) Imagem de MEV em magnificação de 15kx do pó dos cristais KMO. b) Espectro EDS do ponto 1. Mapas composicionais referentes aos elementos c) Mo, d) K e e) O.....	34
Figura 8. Espectro de transmitância óptica do cristal KMO	35
Figura 9. Gráfico do coeficiente de absorção x energia do fóton e <i>bandgap</i> óptico estimado para o cristal KMO	36
Figura 10. Espectro Raman em temperatura ambiente (303 K) do pó do cristal KMO na região entre 10 a 1000 cm^{-1}	37
Figura 11. Espectro FT-IR em temperatura ambiente (303 K) do pó do cristal de KMO na região entre 400 a 3800 cm^{-1}	38
Figura 12. Termogramas de TG-DTG-DTA do KMO.....	40
Figura 13. Difrátogramas do KMO em função da temperatura (303 - 683 K) em ar atmosférico. Medida 683 K \rightarrow 303 K referente ao retorno à temperatura ambiente após 24 horas. Os asteriscos indicam picos associados com a fase $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ que aumentam de intensidade a partir de 543 K	41
Figura 14. Parâmetros de rede <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> da célula unitária do KMO em função da temperatura	42
Figura 15. a) Ângulo β e b) volume da célula unitária do KMO em função da temperatura .	42
Figura 16. Coeficientes de expansão térmica na fase monoclinica ($P2_1/c$) do KMO	43
Figura 17. a) Mapa das intensidades dos difratogramas em função da temperatura (303 - 683 K) e ângulo de espalhamento em ar atmosférico. b) Difrátograma refinado da fase $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 343 K. c) Difrátograma da estrutura parcialmente amorfa em 423 K. d) Difrátograma refinado do composto $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ em 623 K	44
Figura 18. Distribuição das porcentagens das fases $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ e $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ de 483 K até 683 K em ar atmosférico	45
Figura 19. DRXP refinado pelo método Rietveld e <i>in set</i> da imagem do pó do KMO em 303 K na volta do estudo <i>in situ</i> em função da temperatura, em ar atmosférico.....	46

Figura 20. Imagens de MEV do pó do KMO no retorno 683 K → 303 K do estudo <i>in situ</i> em função da temperatura, em ar atmosférico, em magnificações de a) e b) 15kx e c) 50 kx	47
Figura 21. a) Imagem de MEV em magnificação de 15kx do pó do KMO no retorno 683 K → 303 K do estudo <i>in situ</i> em função da temperatura, em ar atmosférico. b) Espectros EDS dos pontos 1 e 2. Mapas composicionais referentes aos elementos c) Mo, d) K e e) O	47
Figura 22. Difratomogramas do KMO em função da temperatura (303 - 683 K) em vácuo. Medida 683 K → 303 K referente ao retorno à temperatura ambiente após 24 horas. Os asteriscos indicam picos associados com a fase $K_2Mo_2O_7$ que aumentam de intensidade a partir de 543 K	48
Figura 23. a) Mapa das intensidades dos difratogramas em função da temperatura (303 – 683 K) e ângulo de espalhamento em vácuo. b) Difrátograma refinado da fase $K_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ em 303 K. c) Difrátograma da estrutura parcialmente amorfa em 403 K. d) Difrátograma refinado do composto $K_2Mo_3O_{10} + K_2Mo_2O_7$ em 623 K	49
Figura 24. Distribuição das porcentagens das fases $K_2Mo_3O_{10}$ e $K_2Mo_2O_7$ de 543 K até 683 K em vácuo.....	50
Figura 25. DRXP refinado pelo método Rietveld e <i>in set</i> da imagem do pó do KMO em 303 K na volta do estudo <i>in situ</i> em função da temperatura, em vácuo	51
Figura 26. Imagens de MEV do pó do KMO em 303 K na volta do estudo <i>in situ</i> em função da temperatura, com vácuo, em magnificações de a) e b) 15kx e c) 50 kx	51
Figura 27. a) Imagem de MEV em magnificação de 15kx do pó do KMO em 303 K na volta do estudo <i>in situ</i> em função da temperatura, com vácuo. b) Espectros EDS dos pontos 1 e 2. Mapas composicionais referentes aos elementos c) Mo, d) K e e) O	52
Figura 28. a) Difratomogramas em função da temperatura (300 K a 13 K) do KMO. b) Ampliação do pico em torno de $12,5^\circ$ referente ao plano (1 2 -1).....	53
Figura 29. Difratomogramas do KMO em vácuo no retorno 13 K → 300 K e em 300 K sem vácuo	54
Figura 30. Espectros Raman do KMO em função da temperatura (303 - 683 K) nas regiões a) entre 10 a 150 cm^{-1} e a) entre 150 a 1000 cm^{-1}	55
Figura 31. Gráficos dos números de onda em função da temperatura (303 - 683 K) dos modos deconvolucionados dos espectros Raman no intervalo de 10-960 cm^{-1}	56
Figura 32. Espectros Raman do KMO em função da temperatura na região espectral entre 2800 a 3580 cm^{-1}	58
Figura 33. a) Padrões de difração simulados e diagramas esquemáticos das estruturas b) ϕ_x e c) ϕ_y dos LTMs de fórmula geral $AT_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$	61
Figura 34. Fotografia do pó molibdato $KCu_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$	66
Figura 35. DRXP refinado pelo método Rietveld em temperatura ambiente (300 K) do $KCu_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$	67
Figura 36. Estrutura cristalina do KCMO sem os átomos de hidrogênio ao longo do eixo <i>a</i>	68
Figura 37. Imagens de MEV em 303 K em magnificações de a) 15kx, b) 50 kx e c) Espectro de EDS do KCMO.....	69

Figura 38. Espectro FT-IR do pó do KCMO na região entre 400 a 3900 cm^{-1}	71
Figura 39. Espectro Raman em temperatura ambiente (300 K) do KCMO na região entre 50 a 1100 cm^{-1}	72
Figura 40. Voltamogramas cíclicos do KCMO em diferentes velocidades de varreduras.....	73
Figura 41. Curvas galvanostáticas de carga/descarga do KCMO em diferentes densidades de corrente	74
Figura 42. Capacitância específica em função da densidade de corrente do eletrodo KCMO	74
Figura 43. Capacitância específica vs número de ciclos do eletrodo KCMO em densidade de corrente 10 A/g	76
Figura 44. a) Espectro de impedância eletroquímica do KCMO com <i>inset</i> mostrando uma imagem com maior ampliação e circuito equivalente. b) Gráfico de Bode do ângulo de fase do eletrodo KCMO	77
Figura 45. Termogramas de TG-DSC do molibdato KCMO	78
Figura 46. Difratomogramas <i>in situ</i> do KCMO em função da temperatura (300 – 800 K) em ar atmosférico	79
Figura 47. a) Parâmetros de rede e b) volume da célula unitária do KCMO em função da temperatura em ar atmosférico	79
Figura 48. a) e d) Coeficientes de expansão térmica da fase trigonal (<i>R-3</i>) de KCMO. b) Picos e c) mapa das intensidades dos difratogramas do KCMO referentes ao plano (110) no intervalo de 300 a 480 K. e) Picos e f) mapa das intensidades dos difratogramas do KCMO referentes ao plano (003) no intervalo de 300 a 500 K	80
Figura 49. Mapa das intensidades dos padrões de difração do KCMO em função da temperatura (300 – 800 K) e ângulo de espalhamento em ar atmosférico	81
Figura 50. DRXP <i>in situ</i> do KCMO em 600 K refinado pelo método Rietveld em ar atmosférico	82
Figura 51. DRXP <i>in situ</i> do KCMO em 740 K refinado pelo método Rietveld em ar atmosférico	83
Figura 52. DRXP <i>in situ</i> do KCMO em 800 K refinado pelo método Rietveld em ar atmosférico	84
Figura 53. DRXP <i>ex situ</i> do KCMO após aquecimento em 780 K por 2 horas refinado pelo método Rietveld.....	84
Figura 54. a) Imagem de MEV em magnificação de 25 kx do pó do KCMO em 303 K na volta do estudo <i>ex situ</i> . b) Espectros EDS dos pontos 1 e 2. Mapas composicionais referentes aos elementos c) K, d) Cu, e) Mo e f) O	85
Figura 55. Difratomogramas <i>in situ</i> do KCMO em função da temperatura (300 - 800 K) em vácuo	86
Figura 56. a) Parâmetros de rede e b) volume da célula unitária do KCMO em função da temperatura no vácuo.....	87
Figura 57. Coeficientes de expansão térmica do KCMO no vácuo nas direções a) [100] e b) [001]	87

Figura 58. Mapa das intensidades dos padrões de difração do KCMO em função da temperatura (300 – 800 K) e ângulo de espalhamento no vácuo.....	88
Figura 59. DRXP <i>in situ</i> em vácuo do KCMO em 520 K refinado pelo método Rietveld.....	89
Figura 60. DRXP <i>in situ</i> em vácuo do KCMO em 580 K refinado pelo método Rietveld.....	90
Figura 61. DRXP <i>in situ</i> em vácuo do KCMO em 680 K refinado pelo método Rietveld.....	91
Figura 62. Porcentagem das fases até 680 K em vácuo	91
Figura 63. a) Difrátogramas em função da temperatura (300 K a 13 K) do KCMO. Medida 300 K retorno referente ao retorno à temperatura ambiente e b) Ampliação do pico em torno de 27 ° referente ao plano (1 0 -5).....	93
Figura 64. Evolução dos parâmetros de rede a) a e b) c da célula unitária do KCMO para baixas temperaturas (300 – 13 K) e retorno à temperatura ambiente	94
Figura 65. Evolução do volume da célula unitária do KCMO para baixas temperaturas (300 – 13 K) e retorno à temperatura ambiente	94
Figura 66. Coeficientes de expansão térmica da fase trigonal (R-3) do KCMO para baixas temperaturas nas direções a) [100] e b) [001].....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de rede do KMO	32
Tabela 2. Posições das bandas Raman observadas no KMO em 303 K e nas fases $K_2Mo_2O_7$ e $K_2Mo_3O_{10}$ em 543 K e suas respectivas atribuições.....	57
Tabela 3. Combinações de T^{2+} e A^+ e estruturas observadas para LTMs reportados previamente com fórmula geral $AT_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$	61
Tabela 4. Posições atômicas, fatores de ocupação e parâmetros de deslocamento atômico obtidos para o KCMO com o refinamento Rietveld.....	68
Tabela 5. Comprimentos de ligações e ângulos selecionados do KCMO	68
Tabela 6. Simetria dos sítios dos átomos e modos vibracionais no grupo espacial C_{3i}^2	70
Tabela 7. Valores calculados da capacitância específica do eletrodo KCMO em diferentes densidades de corrente.....	75
Tabela 8. Comparação da capacitância específica do KCMO com outros materiais reportados na literatura	75
Tabela 9. Índices de confiança dos refinamentos e porcentagens das fases durante a decomposição térmica do KCMO no estudo de DRXP <i>in situ</i> em vácuo	92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Os molibdatos	19
2.2 Filtros e sensores UV	20
2.3 Supercapacitores	21
3. HEPTAMOLIBDATO DE POTÁSSIO TETRAHIDRATADO.....	26
3.1 Descrição geral	26
3.2 Metodologia	28
3.2.1 Materiais e método.....	28
3.2.2 Caracterizações	28
3.2.2.1 Difração de raios X em pó (DRXP) e refinamento Rietveld	28
3.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	29
3.2.2.3 Análises vibracionais	29
3.2.2.4 Análises térmicas	30
3.2.2.5 Análise óptica	30
3.3 Resultados e discussão.....	31
3.3.1 Síntese.....	31
3.3.2 Difração de raios X em pó (DRXP) em temperatura ambiente	31
3.3.3 Propriedades morfológicas e composicionais	33
3.3.4 Espectroscopia de transmitância óptica	34
3.3.5 Análise vibracional	36
3.3.6 Análises térmicas	39
3.3.7 Difração de raios X em pó (DRXP) em função da temperatura	40
3.3.7.1 DRXP <i>in situ</i> em função da temperatura em ar atmosférico	41
3.3.7.2 DRXP <i>in situ</i> em função da temperatura em vácuo	48
3.3.7.3 DRXP <i>in situ</i> para baixas temperaturas	53
3.3.8 Espectroscopia Raman em função da temperatura	54
3.4 Conclusões	59
4. DICUPRODIMOLIBDATO TRIHIDROGENADO DE POTÁSSIO.....	60
4.1 Descrição geral	60
4.2 Metodologia	63
4.2.1 Materiais e método.....	63
4.2.2 Caracterizações	63

4.2.2.1 Difração de raios X em pó (DRXP) e refinamento Rietveld	63
4.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	64
4.2.2.3 Análises vibracionais	64
4.2.2.4 Análises térmicas	64
4.2.2.5 Análises eletroquímicas	65
4.3 Resultados e discussão.....	66
4.3.1 Síntese e DRXP	66
4.3.2 Morfologia e composição elementar.....	69
4.3.3 Análise vibracional	70
4.3.4 Medidas eletroquímicas	72
4.3.5 Análise térmica	77
4.3.6 DRXP em função da temperatura	78
4.3.6.1 DRXP <i>in situ</i> em função da temperatura em ar atmosférico	78
4.3.6.2 DRXP <i>in situ</i> em função da temperatura em vácuo	86
4.3.6.3 DRXP <i>in situ</i> para baixas temperaturas	93
4.4 Conclusões	95
5. PERSPECTIVAS.....	97
APÊNDICES – Técnicas de caracterização.....	98
APÊNDICE A – Difração de raios X e método Rietveld.....	98
APÊNDICE B – Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia.....	101
APÊNDICE C – Espectroscopia no infravermelho	103
APÊNDICE D – Espectroscopia Raman	104
APÊNDICE E – Análises térmicas (TG, DTA e DSC)	106
REFERÊNCIAS.....	109
ATIVIDADES DESENVOLVIDAS	123
MATERIAL SUPLEMENTAR.....	127

1. INTRODUÇÃO

A busca e o desenvolvimento de novos compostos multifuncionais, cujas propriedades permitam aplicações em várias áreas da indústria, ciência e tecnologia de materiais, constituem um dos grandes objetivos da comunidade científica. Dentro desse contexto, as famílias dos molibdatos de metais alcalinos e de transição têm sido intensivamente investigadas devido à grande variedade de possibilidades de síntese de novos compostos. Diferentes rotas de síntese vêm sendo empregadas com o objetivo de obter materiais de baixo custo, com alta eficiência e que sejam sustentáveis. Nesse cenário, duas classes de molibdatos de metais alcalinos e/ou de transição têm sido objeto de estudo nos últimos anos, os polioxometalatos e os molibdatos de metais de transição em camadas.

Os polioxometalatos são uma diversificada família de óxidos metálicos que já são utilizados ou têm potencial nas áreas de catálise [1], filtros e sensores UV [2–4], análise química [5], medicina [6], biossensores [7] e materiais [8] por conta das suas propriedades redox, fotovoltaicas ou magnéticas, grande seletividade de íons e moléculas, além de uma ampla variedade de estruturas, tamanhos e composições [9–11]. Adicionalmente, existe um grande interesse no estudo dos polioxomolibdatos em altas temperaturas, uma vez que vários óxidos do tipo MoO_x , metal molibdênio e outros molibdatos podem ser obtidos por decomposição térmica com propriedades para aplicações que dependem da estrutura, composição e morfologias dos produtos, as quais são determinadas pelas condições de aquecimento dos precursores [12–14].

Os óxidos de metais de transição, por sua vez, são formados por oxigênio - elemento terrestre mais abundante e reativo – e representam uma classe relevante de materiais devido a sua estabilidade e gama de propriedades físicas. Ademais, a síntese de molibdatos de metais de transição em camadas é de grande interesse por sua química de intercalação, área de superfície interna potencialmente acessível e como precursores para formação de nano-folhas 2D [15,16]. Dessa forma, é importante a busca por diferentes estratégias de síntese para esses tipos de sólidos à base de óxidos metálicos, tanto para a obtenção de materiais mais eficientes quanto para investigar as diferenças e mecanismos envolvendo as mais diversas rotas de sínteses [17,18].

Além disso, o estudo em condições extremas de temperatura e pressão tem se mostrado uma importante ferramenta para induzir transições de fase e obtenção de novas estruturas desses materiais. A investigação da decomposição térmica de molibdatos sob diferentes condições de

atmosfera é fundamental para compreender como a pressão parcial de oxigênio e a presença de espécies gasosas influenciam as rotas de transformação e estabilidade das fases. Em ar atmosférico, processos de oxidação, desidratação e rearranjos estruturais podem ocorrer de maneira distinta em comparação ao vácuo, onde a menor disponibilidade de oxigênio altera significativamente os mecanismos de decomposição.

Motivado por esse contexto, o presente trabalho investiga dois óxidos de molibdênio hidratados de famílias, tamanhos e estruturas cristalinas distintas. O cristal de heptamolibdato de potássio tetra hidratado ($K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), pertencente à classe dos polioxometalatos, obtido por meio da evaporação lenta do solvente e o novo molibdato com estrutura em camadas $KCu_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$, sintetizado por meio do método sonoquímico. Assim, a tese é estruturada em duas partes.

Na primeira parte é feita uma descrição geral dos polioxometalatos bem como potenciais aplicações relatadas na literatura. Em seguida, são descritos os procedimentos experimentais de síntese e caracterização por difração de raios X, espectroscopias de infravermelho e Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia, espectrofotometria no UV-visível e análises térmicas. Nos resultados e discussões são apresentadas as propriedades estruturais, vibracionais, morfológicas e físicas do $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Em seguida é feito um extensivo estudo da sua decomposição térmica em ar atmosférico e em vácuo por meio das técnicas de difração de raios X e Raman em função da temperatura. Por fim, as conclusões dos resultados.

Na segunda parte, faz-se uma descrição geral dos molibdatos de metais de transição em camadas e potenciais aplicações dessa classe de materiais. Logo após, é descrita a metodologia de síntese e confirmação da estrutura do novo molibdato lamelar $KCu_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$ por meio de difração de raios X em pó com refinamento Rietveld, além da análise morfológica e composicional através de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Em seguida, é realizado um estudo das propriedades vibracionais do material por meio de espectroscopias de infravermelho e Raman. São realizadas ainda, análises eletroquímicas visando explorar sua potencial aplicação em dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica. Além disso, realiza-se um estudo extenso da decomposição térmica por meio de análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e difração de raios X em função da temperatura em ar atmosférico e em vácuo. Por fim, as conclusões dos resultados.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os molibdatos

Nos últimos anos, os óxidos de metais de transição têm atraído considerável interesse devido à sua importância tecnológica promissora em uma ampla variedade de aplicações. Nesse contexto, os óxidos formados por molibdênio, os molibdatos, constituem uma relevante classe desses materiais por exibirem várias propriedades funcionais, que por sua vez, são dependentes das estruturas dos compostos.

O molibdênio é um elemento de grande relevância biológica, geoquímica e industrial, pertencente à segunda série dos elementos de transição. O metal é capaz de adotar estados de oxidação que variam de +2 a +6, os quais podem ser facilmente convertidos uns nos outros [19,20]. Em meio aquoso, normalmente prevalece o mais alto estado de oxidação (+6), favorecendo a formação de oxiânions contendo molibdênio que vão desde estruturas discretas, como os molibdatos com MoO_4^{2-} , *e.g.*, Na_2MoO_4 [21], K_2MoO_4 [22], CuMoO_4 [23] e NiMoO_4 [24], até estruturas super estendidas, como o complexo aglomerado em forma de “ouriço” contendo 368 átomos de molibdênio, reportado por Müller e colaboradores [25].

Diversas rotas são empregadas para a síntese dos molibdatos, as quais envolvem nucleação e crescimento controlado dos materiais a partir de precursores moleculares ou iônicos, com as quais pode-se modificar parâmetros tais como tamanho, forma, controle da composição e ainda fazer uso de agentes surfactantes [26]. Dentre os métodos mais usados para a síntese dos molibdatos estão o hidrotermal [27,28], precipitação química [29,30], reação de estado sólido [31] e sonoquímico [32,33].

A formação das espécies de molibdatos nas sínteses é altamente dependente do pH do meio. Em pH entre 5 e 6, usualmente ocorre a formação de ânion molibdato MoO_4^{2-} , já para meios mais ácidos o molibdato torna-se protonado, dando lugar à espécie aniônica com menor carga HMoO_4^- [34,35]. Existem ainda os isopolimolibdatos, como o $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ e o $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ e suas formas protonadas, que é sabido se formarem em pH entre 5 e 6, apresentando alta concentração de molibdênio [19].

Além de compostos com o ânion molibdato e um cátion, também são amplamente estudados os molibdatos binários, notadamente os do tipo scheelita, os quais vêm sendo relatados em termos de efeitos de modulação de estrutura, características espectroscópicas promissoras e excelentes propriedades de fotoluminescência, dentre outras aplicações [36–39]. O duplo molibdato $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$, por exemplo, foi referido na literatura como potencial

material para o desenvolvimento de fotoanodos projetados para geração sustentável de energia em células fotoeletroquímicas [40], fotocatalise [41] e com propriedade antibacteriana [42].

O estudo da decomposição térmica dos molibdatos também vem se tornando um crescente objeto de estudo na comunidade científica, uma vez que nanopartículas de óxido metálicos podem ser obtidas acima da temperatura de decomposição, onde a nucleação e taxa de crescimento podem ser bem controladas, levando a formação de estruturas com alta monocristalinidade [43,44].

Devida a essa ampla gama de possíveis estruturas moleculares que podem ser sintetizadas com o molibdênio e por conta da sua combinação única de propriedades, tais como, alta resistência em temperaturas elevadas, alta condutividade térmica e elétrica e baixa expansão térmica, o metal molibdênio, suas ligas e os molibdatos têm sido empregados em inúmeras aplicações, tais como filtros e sensores UV e supercapacitores.

2.2 Filtros e sensores UV

A luz ultravioleta (UV) é um tipo de radiação eletromagnética compreendida entre aproximadamente 100 e 400 nm, podendo ser originada natural ou sinteticamente. As radiações UV são categorizadas em UVA de comprimento de onda longo (315-400 nm, 3,10–3,94 eV), UVB de comprimento de onda médio (280-315 nm, 3,94-4,43 eV) e UVC de comprimento de onda curto (100-280 nm, 4,43-12,4 eV) [45]. Embora seus efeitos possam ser potencialmente benéficos ou nocivos, a luz UV sintética tem sido amplamente utilizada em aplicações biomédicas, como na desinfecção de superfícies e dispositivos médicos, produção de vitamina D, fototerapia e fotoimagem [46–48], bem como em processos de fabricação industrial, tais como impressão 3D, fotocura de polímeros e micromaquinagem a laser [4].

Todavia, a superexposição à luz UV pode ser prejudicial à saúde humana, incluindo danos aos olhos, à pele e supressão do sistema imunológico, em particular, os raios UV que podem ser absorvidos pelos cromóforos celulares, *e.g.*, hemoglobina, melanina, DNA e ácidos nucléicos, resultando na produção de radicais livres ou espécies reativas de oxigênio [49]. Essas espécies reativas geradas, por sua vez, causam a oxidação de macromoléculas biológicas e de componentes celulares na pele, o que leva à inflamação, ao envelhecimento e, em casos mais graves, ao câncer de pele [50,51].

Nesse contexto, o monitoramento da exposição à luz UV é essencial para garantir proteção adequada e evitar problemas de saúde. A maioria dos sensores UV comerciais está

disponível principalmente em forma de dispositivos eletrônicos de estado sólido, que são tipicamente rígidos e frágeis, o que limita sua portabilidade devido à falta de conformidade e resiliência. Dessa forma, o desenvolvimento de sensores e filtros UV simples, portáteis e altamente eficientes continua sendo um desafio [2,4].

As tecnologias atuais de detecção de UV podem ser categorizadas em sistemas fotoelétricos e fotocromicos. Os sensores fotoelétricos são tipicamente compostos por fotodetectores, nos quais a detecção se dá por meio da conversão da radiação UV em corrente elétrica via fotoexcitação dos elétrons em materiais semicondutores [52,53]. Contudo, os sensores fotoelétricos precisam transformar a fotocorrente em sinais eletrônicos que possam ser medidos, necessitando, portanto, de componentes eletrônicos adicionais, o que dificulta sua miniaturização [45,54].

Os sensores fotocromicos, por sua vez, não requerem o uso de componentes eletrônicos adicionais para a medição colorimétrica visual direta, podendo ser integrados em materiais macios, flexíveis e conformáveis [55,56]. Por outro lado, eles sofrem alterações de cor quando expostos à luz UV. Isso pode ocorrer devido a fotorreações de grupos funcionais em suas estruturas moleculares ou por transferência de carga em reações redox [57]. Em compósitos fotocromicos com molibdênio, a mudança de cor ocorre por reações de redução dos metais de transição, resultando na alteração do estado de valência [58].

Nesse contexto, materiais fotocromicos à base de polioxometalatos vêm sendo reportados na literatura por conta das suas rápidas reações de transferências, intensa absorção na região UV e capacidade de sofrer fotoescurecimento reversível [59,60]. Essas características tornam os polioxomolibdatos candidatos promissores para aplicação em filtros UV híbridos, favorecendo o desenvolvimento de proteções solares mais estáveis, seletivas e com propriedades fotoprotetoras ajustáveis.

2.3 Supercapacitores

Existe uma crescente demanda mundial por energia devido a fatores como o aumento populacional, aquecimento global e o esgotamento dos combustíveis fósseis [61,62]. Por esses motivos, torna-se essencial o desenvolvimento de novas fontes alternativas e tecnologias de armazenamento de energia para ajudar a reduzir o impacto desses problemas. Diante desse cenário, sistemas de armazenamento de energia eletroquímica se mostram uma excelente alternativa para armazenamento de energia renovável [63].

Nessa perspectiva, os supercapacitores se destacam por apresentarem rápida capacidade de carga-descarga, altas taxas de potência, longo ciclo de vida, sustentabilidade ambiental e baixos requisitos de manutenção quando comparados com baterias e capacitores convencionais [64,65]. Os capacitores eletroquímicos, também referidos na literatura como supercapacitores devido à sua densidade de capacitância extraordinariamente alta [66,67], são categorizados conforme seus mecanismos de armazenamento de carga como capacitores elétricos de dupla camada (EDLC, do inglês *electric double-layer capacitor*), que armazena carga por meio de adsorção/dessorção de íons, e pseudocapacitores, nos quais a carga é armazenada através de reações faradaicas [68].

O EDLC armazena cargas tanto eletrostaticamente quanto por processos de reação não faradaicos, coletando a transferência de carga por adsorção de íons eletrolíticos quando é aplicada alguma quantidade de tensão e corrente [61], conforme ilustrado na Figura 1a. O comportamento eletroquímico típico de EDLC apresenta curvas de voltametria cíclica em formato retangular e perfis de carga/descarga galvanostática em padrão triangular simétrico, como mostram as Figuras 1b e 1c, respectivamente.

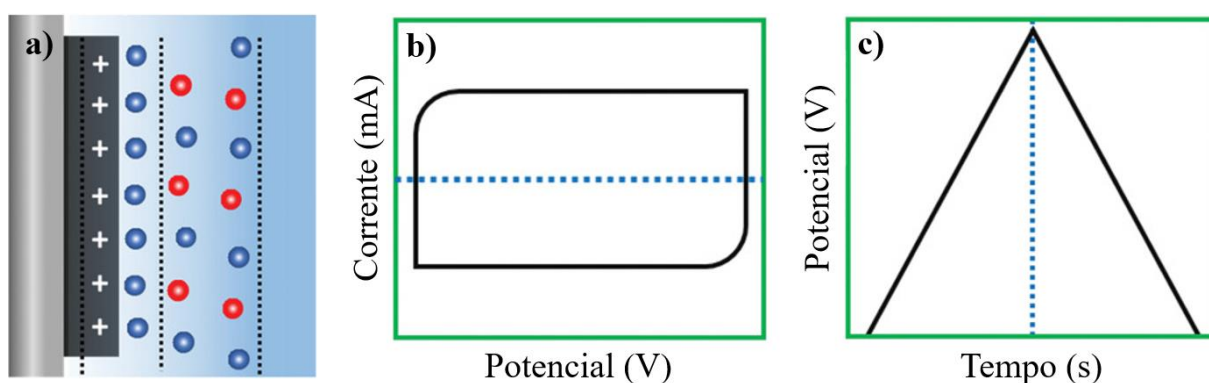


Figura 1. a) Ilustração esquemática do mecanismo de armazenamento de energia de um EDLC e formas representativas das suas curvas de b) voltametria cíclica e c) carga-descarga galvanostática.
Fonte: Adaptado da referência [69].

Uma vez que o armazenamento de carga desses materiais é de natureza eletrostática, eles exibem uma resposta imediata a mudanças de potencial, logo, apresentam alta densidade de potência, todavia, com baixa densidade de energia devido à ausência de reações faradaicas [68]. Por apresentarem grande área superficial, alta densidade de potência e maior condutividade, materiais à base de carbono, *e.g.*, nanotubos de carbono, carvão ativado, grafeno e xerogel, estão incluídos nos EDLC [70].

Já a pseudocapacitância foi o termo definido pela primeira vez por Conway para descrever materiais que exibiam assinaturas eletroquímicas similares àsquelas dos EDLC, mas que, entretanto, envolviam diferentes mecanismos de armazenamento de energia [71,72]. Nos pseudocapacitores, o armazenamento de carga depende de processos faradaicos, envolvendo reações redox reversíveis e intercalação de íons na superfícies do eletrodo para alcançar alta capacitância e densidade de energia [73].

Em outras palavras, os materiais pseudocapacitivos exibem reações redox do tipo bateria, as quais ocorrem em taxas muito altas, semelhantes a capacitores e refletem suas características eletroquímicas, com curva de voltametria cíclica quase-retangular e perfis de carga/descarga quase-triangular [74]. Os diferentes tipos de mecanismos de armazenamento de energia e suas respectivas assinaturas eletroquímicas são ilustrados na Figura 2.

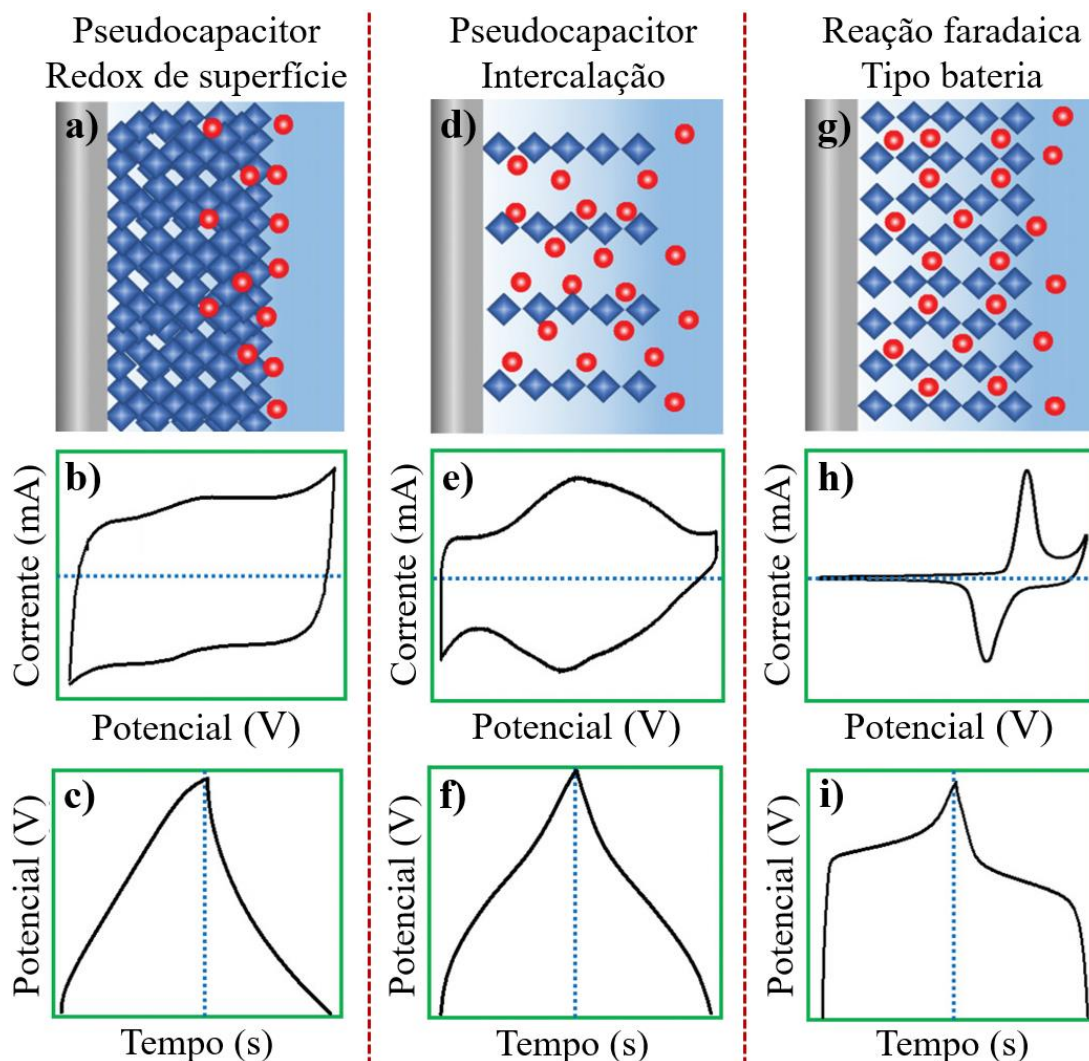


Figura 2. Ilustração esquemática do mecanismo de armazenamento de energia e correspondentes curvas de voltametria cíclica e carga-descarga em pseudocapacitor de **a-c)** redox de superfície, **d-f)** intercalação e **g-i)** tipo bateria faradaica. Fonte: Adaptado da referência [69].

Nos pseudocapacitores de redox de superfície, o armazenamento de carga é principalmente devido a transferências de carga que ocorrem na superfície do eletrodo (Fig. 2a) e seus perfis de voltametria cíclica e carga/descarga se assemelham aos dos EDLC (Fig. 2b e 2c). Por outro lado, em alguns materiais lamelares ocorre transferência de carga do tipo faradaica por meio da intercalação de íons do eletrólito em seus túneis ou camadas (Fig. 2d), sem mudanças estruturais na fase cristalina. Esse mecanismo, denominado pseudocapacitância por intercalação, difere dos pseudocapacitores redox convencionais por envolver reações reversíveis em todo o volume do material e não apenas na superfície [75,76]. Seus correspondentes perfis eletroquímicos são mostrados nas Figuras 2e-f.

Os eletrodos do tipo bateria convencional, por sua vez, diferem dos eletrodos tipo capacitor em termos dos processos redox, os quais são responsáveis por mudanças de fase do material durante o processo eletroquímico [69]. Além disso, materiais que apresentam reações faradaicas do tipo bateria controladas por difusão em estado sólido (Fig. 2g) apresentam alguns picos redox bem definidos nas curvas de voltametria cíclica e perfis de cargas/descarga semelhantes a uma bateria (Fig. 2h-i) [71].

Existem também os eletrodos desenvolvidos com nanomateriais, os quais, por sua nanoestrutura, reduzem os caminhos de difusão iônica e, em alguns casos, evitam mudanças de fase nos materiais. Dessa forma, eles passam a apresentar assinaturas eletroquímicas típicas de pseudocapacitores, sendo o fenômeno classificado como pseudocapacitância extrínseca, no qual materiais originalmente do tipo bateria, quando na forma de nanomateriais, passam a exibir características pseudocapacitivas [77]. Uma grande variedade de óxidos de metais de transição, polímeros condutores e compósitos podem ser utilizados nessa classe de supercapacitores, sendo particularmente úteis em aplicações que exigem ciclos rápidos de carga/descarga e maior capacidade de armazenamento de energia [69,73].

Dessa forma, há grande interesse por materiais que apresentem alta capacitância específica, aliada a densidades de energia e de potência mais elevadas, para serem aplicados como eletrodos de supercapacitores altamente eficientes. Nesse contexto, várias pesquisas com molibdatos de metais de transição têm sido desenvolvidas devido às suas propriedades de material altamente estável, alta reatividade redox e excelentes propriedades físico/químicas em dispositivos de armazenamento de energia [78–80].

De modo particular, os molibdatos com metais de transição são conhecidos como potenciais eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia graças a sua grande faixa de possibilidades de estados de oxidação (de Mo^{6+} a Mo^0), que resulta em uma alta capacidade

teórica, além de excelente atividade eletroquímica, boa condutividade elétrica, baixo custo, síntese fácil, boa disponibilidade e natureza ecológica [81,82].

Os molibdatos apresentam ainda grande área superficial, normalmente resultante de sua natureza porosa, oferecendo amplos sítios ativos para as reações eletroquímicas. Além disso, sua versatilidade e compatibilidade com outros materiais, permitem o desenvolvimento de compósitos avançados, aprimorando o desempenho geral dos dispositivos [83–85]. Por esses motivos, várias pesquisas têm se concentrado no estudo desses materiais para obtenção de eletrodos com melhor desempenho em supercapacitores nos últimos anos [61,65,84–86].

3. HEPTAMOLIBDATO DE POTÁSSIO TETRAHIDRATADO

3.1 Descrição geral

Os polioxometalatos (POMs) têm atraído interesse de pesquisa devido às suas propriedades únicas em relação ao tamanho dos aglomerados dos óxidos metálicos, estabilidade térmica, características de solubilidade favoráveis e possibilidade de incorporação de moléculas orgânicas na formação de estruturas metal-orgânicas, que possibilitam uma grande faixa de aplicação em catálise [87–90], sensores eletroquímicos [91], equipamentos eletrocromáticos [92], magnetismo e materiais fotossensíveis [93,94], biomedicina [95], dentre outros. Uma das razões para a sua grande variedade estrutural origina-se de sua mudança de conformação, devida à agregação e à montagem estrutural, que têm forte correlação com parâmetros ambientais, tais como o pH da solução, a concentração e as substâncias inorgânicas e/ou orgânicas utilizadas nas sínteses [96].

Os POMs são compostos formados por aglomerados de ânions de óxido metálicos com fórmula geral $\{MO_x\}_n$, onde $M = Mo, W, V$ e em alguns casos Nb [1,97,98]. Esses materiais apresentam grande variedade química e estrutural além de propriedades únicas como acidez, atividade redox e fotoatividade, que os tornam modelos ideais para a exploração da reatividade do óxido metálico em nível molecular [99]. De modo particular, os polioxometalatos formados a partir de ânions molibdatos são denominados polioxomolibdatos, constituindo uma família de materiais notáveis pela sua diversidade de estruturas que incluem os ânions isopolimolibdatos $\{Mo_4\}$, $\{Mo_7\}$, $\{Mo_{36}\}$, $\{Mo_{154}\}$, dentre outros [94,100]. O sal heptamolibdato é a maior espécie de molibdato em solução neutra conhecida, tendo sido investigado como catalisadores de oxidação em epoxidações de alceno, hidroxilações de benzeno e branqueamento de polpa [101].

Desde a década de 1960, a especiação em soluções ácidas de $[Mo^{VI}O_4]^{2-}$ com diferentes concentrações e espécies iônicas tem sido objeto de extensa investigação por meio de potenciometria e espectroscopia de ressonância magnética nuclear [102,103]. Os processos de polimerização do $[Mo^{VI}O_4]^{2-}$ são observados em soluções em que a concentração do Mo^{VI} é maior que 10^{-4} M, onde o maior produto formado por sua acidificação é o heptamolibdato $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (Fig. 3), o qual apresenta sua concentração máxima em $pH \approx 5$ e pode ser protonado após acidificação adicional [9].

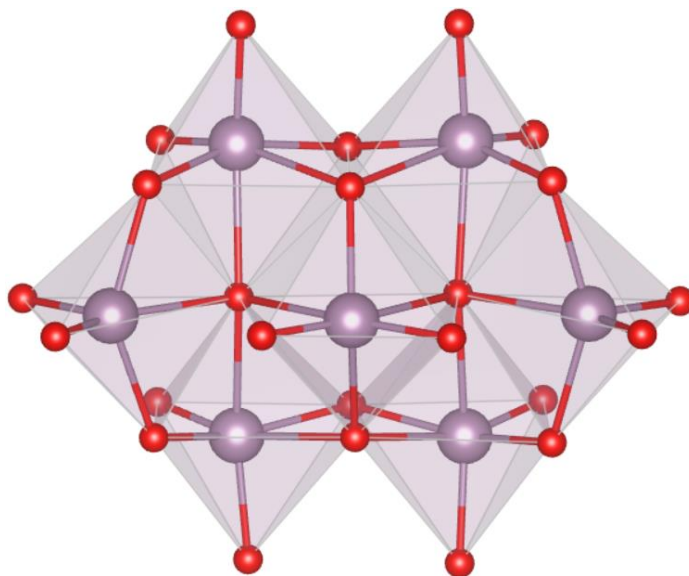


Figura 3. Estrutura cristalina dos heptamolibdatos $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$.

Várias técnicas de síntese foram desenvolvidas para depositar POMs como moléculas individuais, partículas micro e nano estruturadas, materiais em camadas ou na forma de *bulk* em substratos homogêneos, dentre as quais estão o revestimento por imersão, deposição solvotérmica e de sonicação, e eletrodeposição [99]. Normalmente, a estrutura desses materiais é formada pela policondensação de ânions monoméricos em solução aquosa, sendo constituídos por octaedros ligados pelos cantos, arestas ou faces [1].

Um grande número de trabalhos têm sido dedicados à síntese e estudo das propriedades térmicas e evoluções estruturais em função da temperatura de sais complexos com diversos cátions e oxoânions contendo Mo [12–14,104–106]. Chithambararaj *et al.* [107] investigaram a decomposição térmica do sal $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ através de análise *in situ* de difração de raios X, observando que a estequiometria do material formado após o processo é influenciada pela formação de MoO_3 e a variação de temperatura, enquanto Lima *et al.* [108] investigaram esse comportamento sob efeito de diferentes atmosferas de gás e temperaturas de síntese.

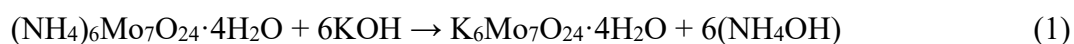
Até onde sabemos, são escassos na literatura estudos do heptamolibdato de potássio tetrahidratado ($\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), tendo o sistema sido brevemente relatado pela primeira por Gatehouse e Leverett em 1968 [109] e sua estrutura resolvida por Evans, Gatehouse e Leverett em 1975 [110], como isoestrutural do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nesse trabalho, o objetivo é realizar um estudo das propriedades estruturais, vibracionais, ópticas, morfológicas e investigar a decomposição térmica do $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. As análises das propriedades ópticas de transmitância apontaram uma potencial aplicação do material em filtros e sondas fotodetectoras de UV. Além disso, para entender a evolução estrutural com o aquecimento, um estudo extenso

de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) associado com medidas *in situ* de difração de raios X em pó (DRXP) em função da temperatura em ar atmosférico e vácuo, juntamente com medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura. Adicionalmente, as mudanças na morfologia foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2 Metodologia

3.2.1 Materiais e método

Os cristais de $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (KMO) foram sintetizados pelo método da evaporação lenta do solvente. Inicialmente, dissolveu-se 1 mmol de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99%) em uma solução de 15 mL de metanol e água destilada (proporção 1:2 %V/V) e em seguida foram adicionados 6 mmol de KOH (Sigma-Aldrich, 99%). Poucos segundos após a adição do KOH formou-se um precipitado branco. O pH medido foi de aproximadamente 6. Nesse processo, ocorreu a substituição catiônica do $[NH_4]^+$ pelo $[K]^+$ na ligação com o ânion heptamolibdato $[Mo_7O_{24}]^{-6}$, de acordo com a seguinte reação:



O preparo foi mantido sob agitação magnética em 600 rpm por 20 minutos, o qual formou um precipitado branco composto por $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (ficha 01-070-2237) e $K_2Mo_2O_{10} \cdot 3H_2O$ (ficha 01-083-0325). Em seguida, a mistura obtida foi centrifugada em 5000 rpm (3040 g) por 10 minutos. Por fim, a solução sobrenadante foi filtrada e colocada em estufa a 35 °C para completa evaporação do solvente, sendo os cristais formados após duas semanas.

3.2.2 Caracterizações

3.2.2.1 Difração de raios X em pó (DRXP) e refinamento Rietveld

Os cristais foram pulverizados em almofariz de ágata para as medidas de DRXP em temperatura ambiente e em função da temperatura, que foram realizadas em um difratômetro da *Bruker*, modelo *D8 Discover* (Fig. S1a do material suplementar), operando com radiação de

Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente 40 mA, geometria parafocal Bragg-Bretano, e detector linear LynxEye XE. As medidas foram feitas em um intervalo angular (2θ) variando entre 8° e 60° , passo angular $0,02^\circ$ e tempo de aquisição 0,9 segundos. Para as medidas em altas temperaturas foi utilizada uma câmara da *Anton-Paar* (Fig. S1b), modelo HTK 1200N, em faixa de temperatura entre 303 a 683 K. Para baixas temperaturas (300-13 K) utilizou-se uma câmara *Cryosystems* da Oxford (Fig. S1c). Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld por meio do *software* GSAS II [111], utilizando dados coletados do arquivo de informações cristalográficas, nº 8080 [110], no banco de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As medidas foram realizadas na Central Analítica de Materiais (CeMAT) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em São Luís.

3.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

A morfologia do pó dos cristais KMO em temperatura ambiente e após os estudos em função da temperatura foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da *Zeiss*, modelo EVO 15, equipado com detector SE (Fig. S2a). Para realização das medidas, o material foi depositado e fixado em *stubs* com fita condutora de carbono. Adicionalmente, os elementos químicos presentes nas amostras foram identificados por meio de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, do inglês *energy dispersive spectroscopy*), usando um detector da *Bruker*, modelo *XFlash 410-M* (Fig. S2b). As medidas foram realizadas na Central Analítica de Materiais (CeMAT) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em São Luís.

3.2.2.3 Análises vibracionais

Para análise das propriedades vibracionais foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no pó em um espectrômetro da *Perkin Elmer* (Fig. S3a), modelo *Frontier*, equipado com um acessório de reflectância total atenuada universal (UATR) de cristal de ZnSe. Os dados foram obtidos na faixa de número de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} . A medida foi realizada no Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA).

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas em um espectrômetro triplo da *Jobin-Yvon*, modelo T64000 (Fig. S4a), equipado com detector CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado a nitrogênio líquido. Foi utilizado laser de estado sólido $\lambda = 532$ nm, com filtro 50%, focalizado na superfície da amostra com uma lente objetiva de aumento de 20x e distância focal de 20,5 mm. Os espectros Raman foram coletados utilizando-se 5 acumulações e tempo de aquisição 60 segundos, com as fendas ajustadas de modo a serem obtidos espectros com resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} . Para os experimentos em função da temperatura (303-683 K) foi utilizado um estágio térmico THMS600 (Fig. S4b) acoplado a um controlador de temperatura da *Linkan scientific instruments*, modelo PE95/T95, com taxa de aquecimento de 10 K/min. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI) na UFMA de São Luís.

3.2.2.4 Análises térmicas

As medidas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA, do inglês *differential thermal analysis*) foram realizadas de forma simultânea em um analisador termogravimétrico da *Shimadzu*, modelo DTG-60 (Fig. S5), utilizando cadinho de alumínio, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de ar de 100 mL/min, sob taxa de aquecimento de 10 K/min e utilizando aproximadamente 5,36 mg de amostra em um intervalo de temperatura de 303 a 683 K. A medida foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas (LAT) na UFMA de Imperatriz, campus Bom Jesus.

3.2.2.5 Análise óptica

O espectro de transmitância na região de comprimento de onda entre 200 a 1000 nm foi medido diretamente nos cristais KMO fixados em um anteparo de alumínio/zinco anodizado, em um espectrofotômetro da *Edinburgh Instruments*, modelo FS5, conforme configuração experimental apresentada na Figura S6. A medida foi realizada na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP).

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Síntese

Os cristais KMO foram obtidos após duas etapas de síntese. Na primeira, ocorreu a co-precipitação em consequência da substituição catiônica do $[\text{NH}_4]^+$ pelo $[\text{K}]^+$ na ligação com o ânion heptamolibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{-6}$ em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e KOH. Os cátions $[\text{NH}_4]^+$ e $[\text{K}]^+$ têm raios iônicos aproximadamente iguais, o que pode ter favorecido o fenômeno observado [112]. Em seguida, a solução foi centrifugada e o material sobrenadante levado à estufa em temperatura de 35 °C para completa evaporação do solvente. Após duas semanas, foram obtidos cristais transparentes em formato de prisma com dimensões de aproximadamente 3 mm × 1 mm × 0,2 mm, conforme é apresentado na Figura 4.

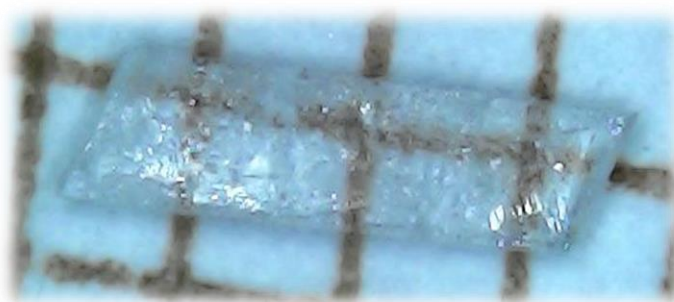


Figura 4. Fotografia do cristal KMO.

Outras rotas de síntese já foram utilizadas para obtenção desse material. Hassani, Khosravi e Hakimi utilizaram solução em meio ácido e formação de um molibdato intermediário que posteriormente é aquecido antes de formar o $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [113]. Wilke e Casati empregaram uma rota mecanoquímica [114]. Todavia, o método da evaporação lenta do solvente é mais simples, permitindo a obtenção dos cristais KMO com alto grau de pureza.

3.3.2 Difração de raios X em pó (DRXP) em temperatura ambiente

O difratograma em temperatura ambiente foi refinado por meio do método Rietveld, utilizando os dados cristalográficos [01-070-2237] coletados no ICSD, conforme mostrado na Figura 5.

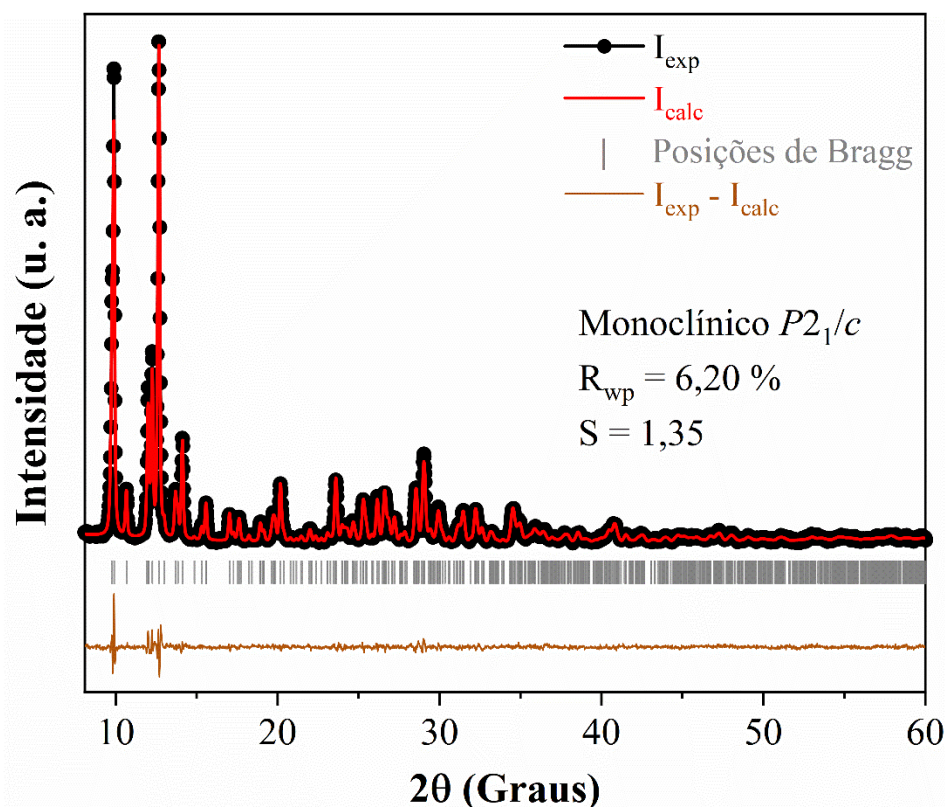


Figura 5. DRXP refinado pelo método Rietveld em temperatura ambiente (300 K) do KMO.

Os índices de confiança $R_{wp} = 6,20 \%$ e $S = 1,35$ mostram que o refinamento foi realizado com um bom nível de ajuste e que os dados produzidos possuem boa confiabilidade, confirmando que o material sintetizado é o $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, que cristaliza em um sistema monoclínico com grupo espacial $P2_1/c$ (C_{2h}^5), contendo quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$). Os parâmetros de rede são apresentados na Tabela 1, estando em concordância com os valores reportados na literatura.

Tabela 1. Parâmetros de rede do KMO.

Parâmetros de rede da célula unitária	Valores da literatura ICDD [01-070-2237]	Valores desse estudo
a (Å)	8,15(2)	8,162(1)
b (Å)	35,68(10)	35,770(2)
c (Å)	10,30(2)	10,367(2)
β (°)	115,2(2)	115,450(4)
V (Å ³)	2710,1	2733,2(3)

A Figura 6 apresenta a célula unitária do KMO, sem os átomos de hidrogênio, ao longo do eixo a . O material é isoestrutural com os análogos de amônia ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) e

rubídio ($\text{Rb}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sendo constituído por blocos do heptamolibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{-6}$, também chamados de paramolibdatos, que são formados por sete octaedros MoO_6 condensados com as bordas compartilhadas e circundados pelos íons de potássio [109,110,115]. A coordenação dos oxigênios com os cátions $[\text{K}]^+$ é irregular, com átomos das moléculas de H_2O fazendo parte do poliedro de coordenação.

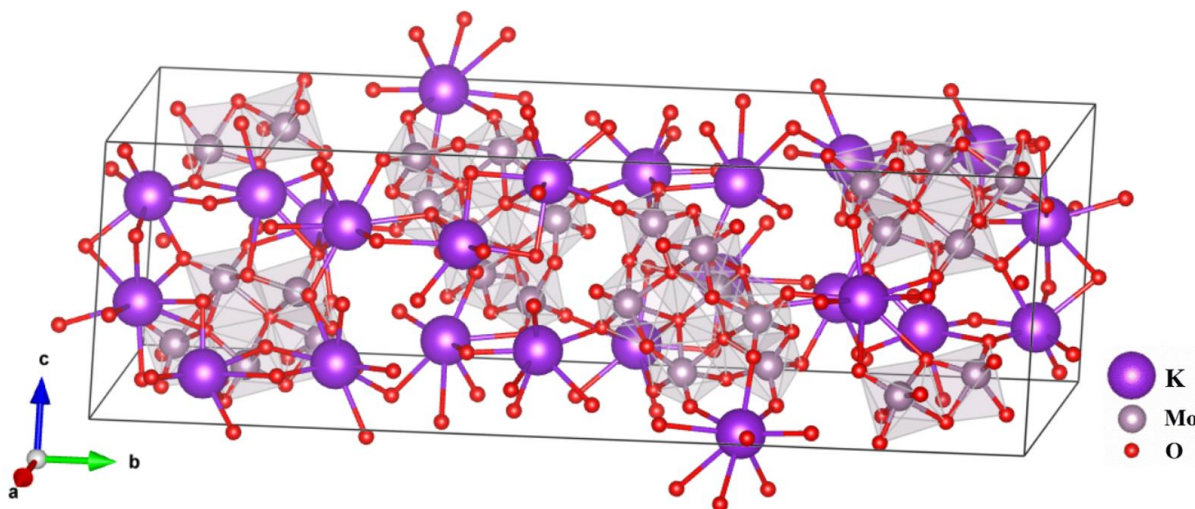


Figura 6. Célula unitária do KMO, sem os átomos de hidrogênio, ao longo do eixo *a*.

3.3.3 Propriedades morfológicas e composicionais

A Figura 7 apresenta a imagem de MEV do pó do cristal disperso em fita de carbono em ampliação de 15 mil vezes, além do espectro de EDS no ponto 1 e os mapas composicionais referentes aos elementos molibdênio (Mo), potássio (K) e oxigênio (O). A micrografia (Fig. 7a) mostra boa uniformidade no tamanho dos grãos da amostra e formação de aglomerados. Mais adiante, na seção 3.3.7, será realizado o estudo *in situ* do padrão de difração do pó desse material em função da temperatura, e, posteriormente, imagens de MEV mostrarão as mudanças na sua morfologia após ser submetido a um aumento de temperatura até 683 K tanto em ar atmosférico quanto em vácuo.

O espectro de EDS (Fig. 7b), obtido no ponto 1 da Figura 7a, confirma a pureza do KMO, apresentando picos em 0,53 keV (O-K α), 2,3 keV (Mo-L α), 2,4 keV (Mo-L β), 3,3 keV (K-K α) e 3,6 keV (K-K β). A imagem de MEV e a análise elementar por EDS corroboram o refinamento Rietveld (Fig. 5), através dos quais pode-se avaliar que o material apresenta alta pureza morfológica e elementar, destacando a eficiência do processo de síntese empregado no trabalho.

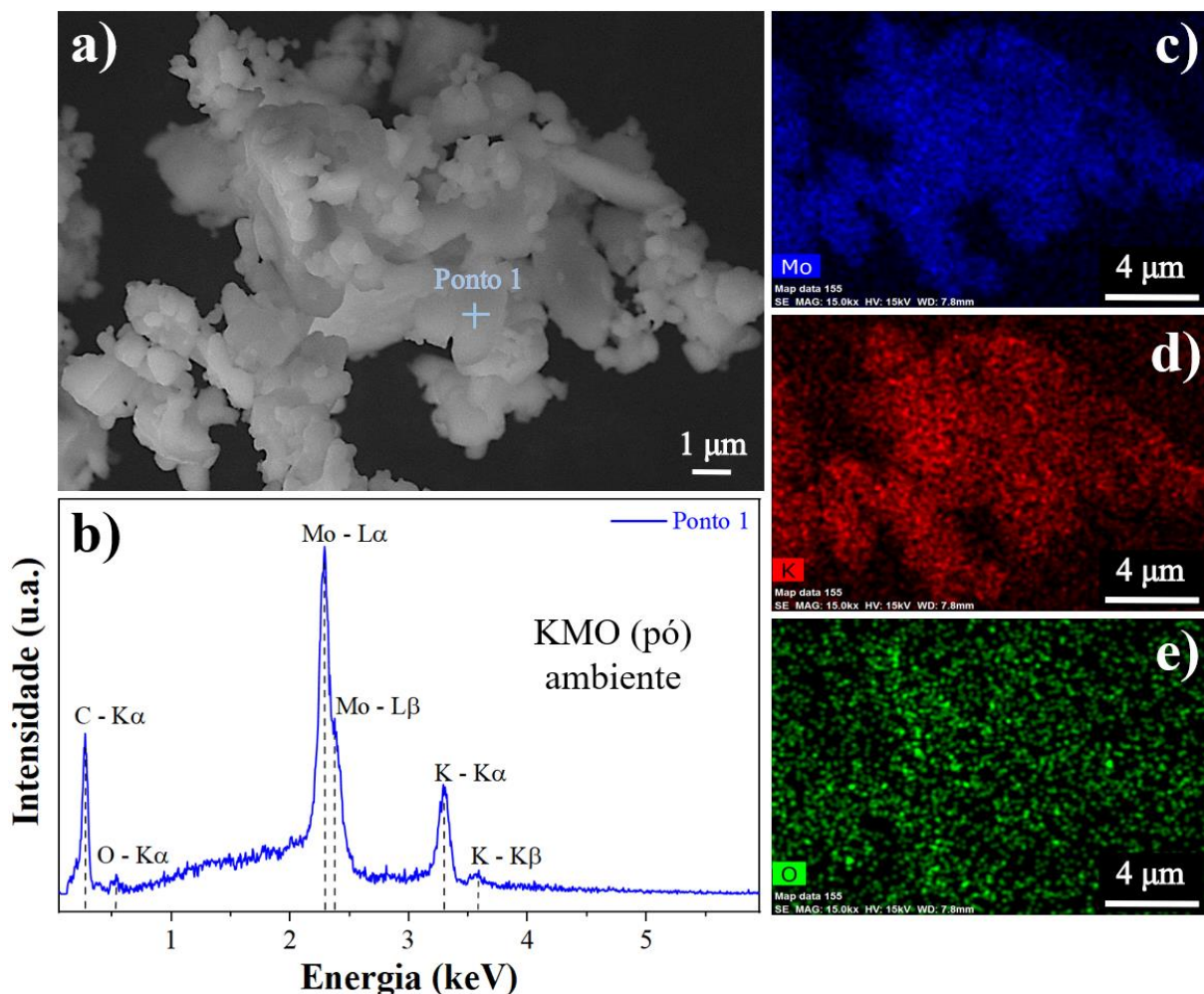


Figura 7. a) Imagem de MEV em magnificação de 15kx do pó dos cristais KMO. b) Espectro EDS do ponto 1. Mapas composicionais referentes aos elementos c) Mo, d) K e e) O.

3.3.4 Espectroscopia de transmitância óptica

A Figura 8 apresenta os espectros de transmitância óptica medidos diretamente no cristal KMO e no ar, na faixa de comprimento de onda de 200 a 1000 nm. A medida no ar (espectro em vermelho) foi usada como referência, mostrando uma transmitância constante de 100 % em todo o intervalo e indicando que não há qualquer absorção na ausência do cristal.

Nos espectros em azul são mostradas a medida original (medida no cristal KMO) e uma versão amplificada por um fator 5 (medida no cristal KMO \times 5) para uma melhor visualização das variações espectrais de baixa magnitude. De modo geral, o material apresenta baixa transmitância, com transmitância máxima inferior a 15 % nas regiões do espectro visível (400 a 640 nm) e do infravermelho (700 a 1000 nm). Todavia, na região do ultravioleta (abaixo de 340 nm) o KMO absorve praticamente toda a radiação, com transmitância em torno de 1 %.

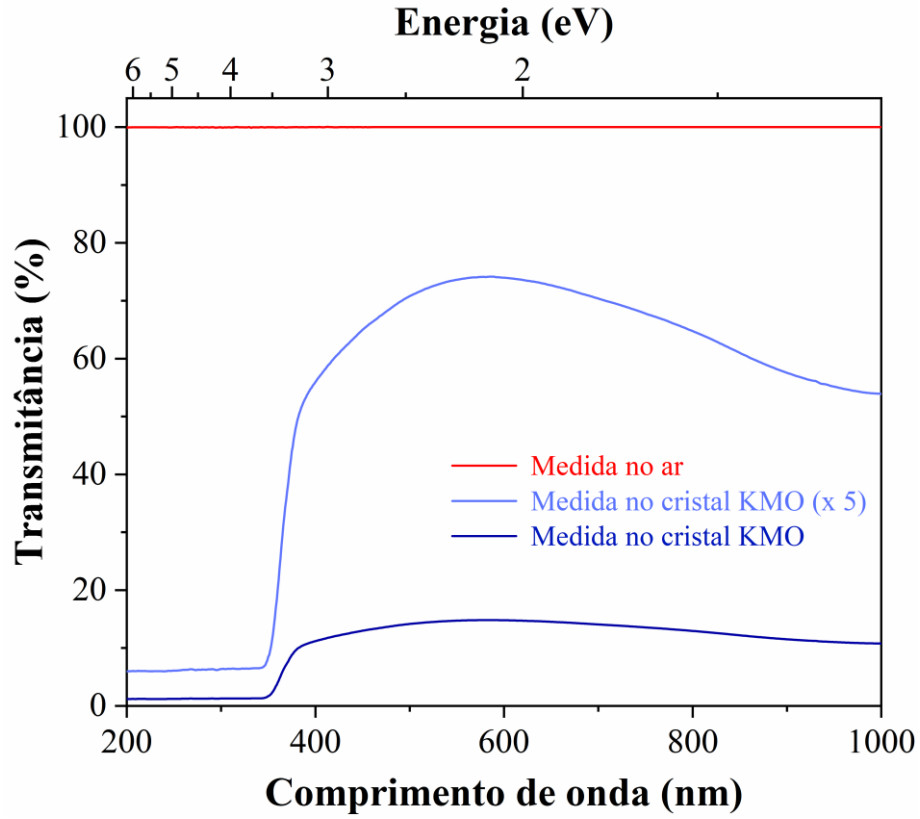


Figura 8. Espectro de transmitância óptica do cristal KMO.

As vibrações características de absorção das ligações Mo-O aparecem na região do UV com faixa de frequência específica entre 190 e 400 nm [116]. Li *et al.* [2] estudaram POMs e mostraram que essa propriedade de alta absorção pode ser aplicada com eficiência em fotodetectores de UV [2]. Adicionalmente, há na literatura aplicações em filtros UV para materiais com alta absorção no ultravioleta [117–119].

A partir do espectro de transmitância óptica, no qual é possível analisar a resposta de atenuação da luz que passa pela amostra, fez-se uma avaliação do coeficiente de absorção, $\alpha(h\nu)$, em função da energia do fóton (Fig. 9), conforme a Equação 2 [120]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1 - R(h\nu)^2}{T(h\nu)} \right]; \quad h\nu(eV) = \frac{1239,8}{\lambda (nm)} \quad (2)$$

Onde d é a espessura ($\approx 0,02$ cm), R é a reflectância e T a transmitância do cristal KMO em função da energia ou comprimento de onda do fóton incidente.

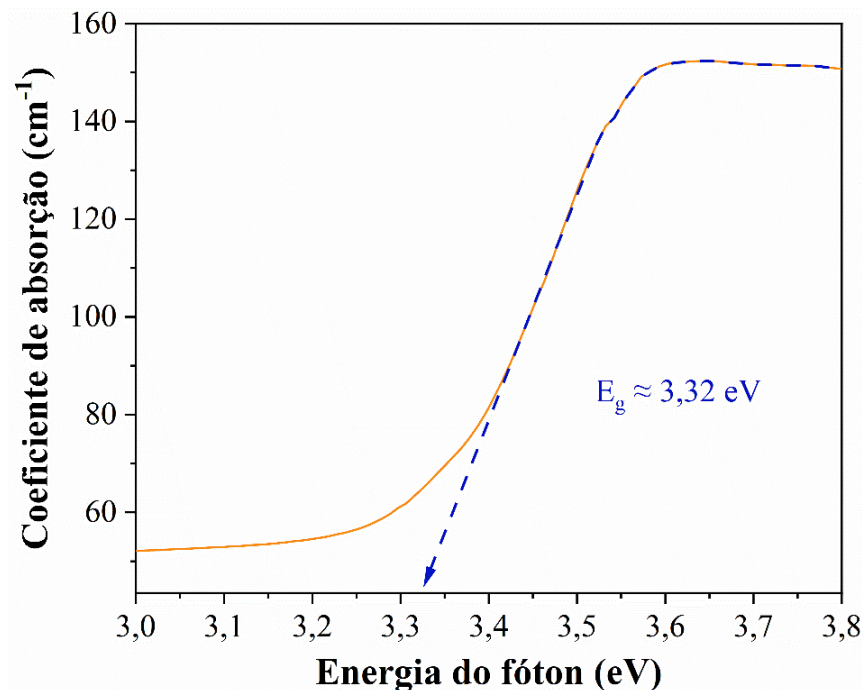


Figura 9. Gráfico do coeficiente de absorção x energia do fóton e *bandgap* óptico estimado para o cristal KMO.

Uma vez que o sinal da reflectância foi baixo, assumiu-se $R \approx 0$. Dessa forma, ao extrapolar a porção reta dos dados na abscissa em $\alpha(h\nu) = 0$, obteve-se uma estimativa de aproximadamente 3,32 eV para o *bandgap* óptico do cristal KMO. Esse resultado aponta que o material apresenta uma forte absorção na região do ultravioleta de comprimento de onda longo UVA, situada entre 315 e 400 nm e entre 3,10 a 3,94 eV [45].

Dessa forma, os resultados apresentados, aliados à natureza inorgânica do material, que tende a conferir maior estabilidade térmica e fotoquímica em comparação com filtros UV orgânicos, indicam que o cristal KMO tem potencial promissor para aplicações em filtros ópticos e desenvolvimento de tecnologias optoeletrônicas voltadas à proteção e à detecção de radiação UV. Todavia, estudos adicionais tais como estabilidade sob exposição à umidade e ciclos térmicos, capacidade de ser processado em filmes ou matrizes transparentes e aderência a substratos são necessários para viabilizar sua aplicação.

3.3.5 Análise vibracional

O número de modos vibracionais previstos para o cristal $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ foi obtido utilizando-se o método de sítios de simetria proposto por Rousseau, Bauman e Porto [121]. A análise do grupo fator é baseada na estrutura do material em temperatura ambiente. Conforme

descrito na subseção 3.3.2, o KMO possui estrutura cristalina com simetria monoclínica e grupo espacial C_{2h}^5 , contendo quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$). Todos os átomos ocupam os mesmos sítios de Wyckoff ($4e$). Cada molécula contém 49 átomos, assim, a célula unitária possui um total de 196 átomos e 588 graus de liberdade.

Os 196 átomos ocupam 49 sítios $C_1(4)$ que contribuem com 6 modos vibracionais ativos no Raman, com simetria A_g e B_g , além de 6 modos vibracionais ativos no infravermelho, com simetria A_u e B_u , seguindo a expressão da representação irreduzível total do grupo fator C_{2h} : $\Gamma = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$. Dessa forma, considerando-se todos os 49 sítios da célula unitária, a representação total Γ^{total} dos modos de vibração em termos da representação irreduzível é dada por $\Gamma^{\text{total}} = 49(3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u)$.

A representação irreduzível total inclui os modos ópticos e acústicos do cristal. Com base na tabela 6B da referência [121], para o grupo fator C_{2h} originam-se três modos acústicos $\Gamma^{\text{ac}} = A_u + 2B_u$. Portanto, o cristal KMO apresenta 291 modos ópticos ativos no infravermelho (Γ^{IR}) e 294 modos ópticos ativos no Raman (Γ^{Raman}) conforme as representações totais descritas por $\Gamma^{\text{IR}} = 146A_u + 145B_u$ e $\Gamma^{\text{Raman}} = 147A_g + 147B_g$.

A Figura 10 mostra o espectro Raman do KMO pulverizado, no intervalo entre 10 e 1000 cm^{-1} em temperatura ambiente.

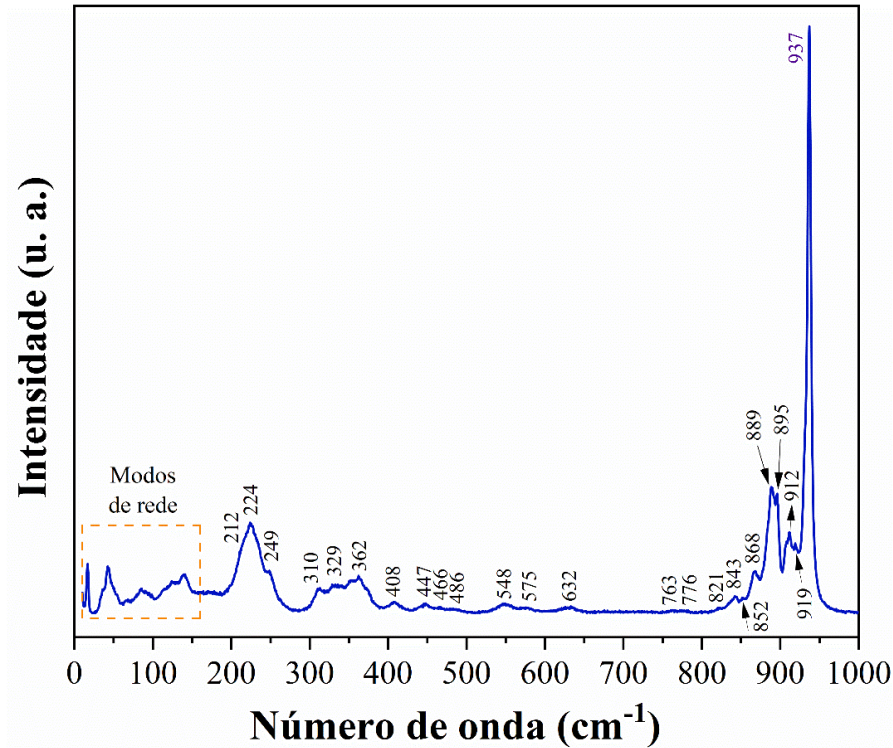


Figura 10. Espectro Raman em temperatura ambiente (303 K) do pó do cristal KMO na região entre 10 a 1000 cm^{-1} .

A literatura reporta atribuições dos espectros Raman para isopolimolibdatos e óxidos de molibdênio hidratados com base nos modos vibracionais dos seus grupos molibdatos [13,122,123]. As bandas localizadas nas regiões entre 1000 a 920 cm^{-1} e de 920 a 875 cm^{-1} estão relacionadas a modos de estiramentos simétricos e antissimétricos, respectivamente, das ligações terminais Mo-O das espécies MoO_6 , coordenadas octaédricamente [13]. Já na região entre 875 a 760 cm^{-1} encontram-se as bandas atribuídas a estiramentos antissimétricos das pontes de ligações Mo-O-Mo, das unidades MoO_6 [123]. Vibrações devidas a estiramentos das pontes Mo-O-Mo ocorrem entre 700 a 500 cm^{-1} , em frequências menores que aquelas das ligações terminais [13].

Os modos vibracionais relacionados às deformações das ligações terminais Mo-O e das pontes de ligações Mo-O-Mo estão situadas nas faixas de 390 a 280 cm^{-1} e entre 280-185 cm^{-1} , respectivamente [122]. As vibrações localizadas abaixo de 150 cm^{-1} são atribuídas aos modos de rede, também chamados de modos externos, que estão relacionados a vibrações provenientes de toda a rede cristalina do material [41].

O espectro FT-IR do pó do cristal de KMO na região entre 400 a 3800 cm^{-1} , com as principais bandas e suas respectivas atribuições em destaque, é apresentado na Figura 11.

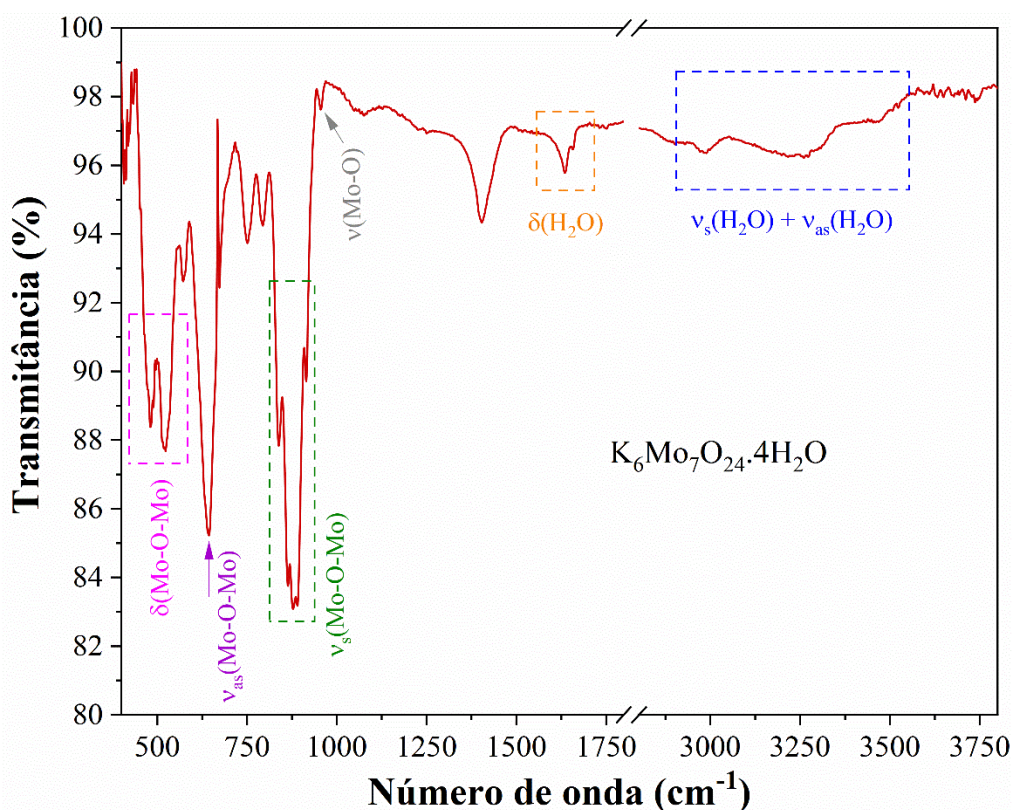


Figura 11. Espectro FT-IR em temperatura ambiente (303 K) do pó do cristal de KMO na região entre 400 a 3800 cm^{-1} .

As largas bandas localizadas entre 3550 e 2850 cm^{-1} são devidas às vibrações de estiramentos simétricos ($\nu_s(\text{H}_2\text{O})$) e antissimétricos ($\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$) dos grupos OH das moléculas de H_2O presentes na estrutura do material [123]. As bandas próximas de 1700-1550 cm^{-1} são descritas para os modos de dobramento das hidroxilas [123]. Já as bandas vibracionais características dos diferentes tipos de ligações entre os oxigênios e molibdênios são detectadas entre 1000 e 400 cm^{-1} .

Consistente com os resultados de espectroscopia Raman, a banda em 955 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações terminais Mo-O [124]. As bandas intensas de IR localizadas entre 920 a 820 cm^{-1} estão relacionadas aos estiramentos simétricos dos dois átomos de molibdênio conectados via ligação simples com oxigênio, formando cadeias Mo-O-Mo [107]. Em 640 cm^{-1} , a vibração é devida ao estiramento antissimétrico das ligações Mo-O-Mo, enquanto entre 550 e 450 cm^{-1} encontram-se movimentos vibracionais de deformações das ligações entre Mo-O-Mo e Mo-O com diferentes comprimentos de ligações Mo-O [125,126].

3.3.6 Análises térmicas

Para o estudo da natureza das mudanças termodinâmicas do KMO foram realizadas medidas de TG-DTA (Fig. 12), sob atmosfera de nitrogênio, entre 303 a 683 K. Adicionalmente, ainda na Figura 12, é mostrada a curva DTG (Termogravimetria derivada, do inglês *derivative thermogravimetry*), obtida a partir da derivada do TG, para uma melhor análise dos eventos de perda de massa em função do aumento da temperatura.

Através da curva TG, nota-se que o material é termicamente estável de 303 K até a temperatura de aproximadamente 370 K. Entretanto, observa-se um primeiro evento endotérmico de baixa energia na curva DTA em aproximadamente 335 K, juntamente com uma pequena variação de massa na curva DTG, relacionado com saída de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do cristal. No intervalo entre 370 a 480 K ocorre o processo de desidratação, caracterizado por dois eventos de perda de massa na curva DTG, corroborados por dois picos endotérmicos centrados em 414 e 445 K no DTA. Ademais, ocorre uma variação de massa (curva TG) de -6,73 % (91,69 g/mol) associada à saída de quatro moléculas de H_2O estruturalmente ligadas, sendo duas aos molibdatos e duas a potássios, além de uma molécula H_2O não cristalográfica, *i.e.*, não absorvida estruturalmente.

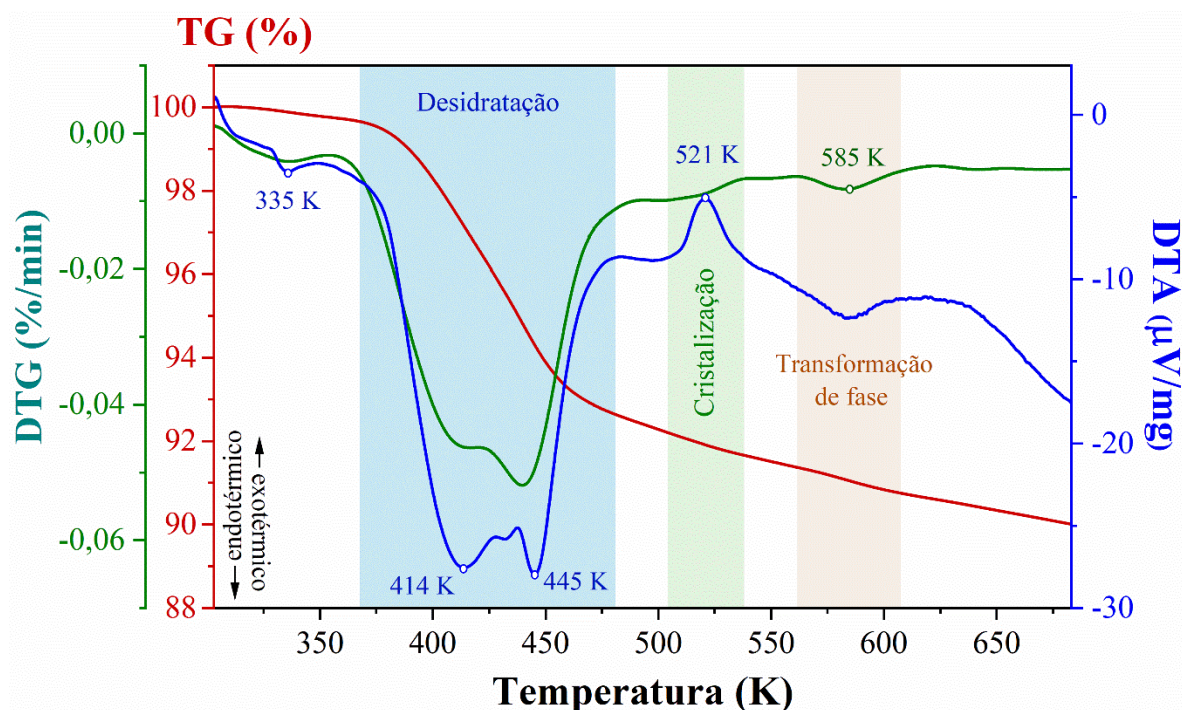


Figura 12. Termogramas de TG-DTG-DTA do KMO.

Conforme observado por Gatehouse e Leverett em estudos iniciais [109], alguns íons de potássio ligados às moléculas de H_2O estão localizados entre as unidades do heptamolibdato e aparentam estar mais fortemente ligados à estrutura quando comparados aos demais cátions que estão localizados em direção às bordas dos ânions, isso explicaria a desidratação do material em duas etapas. Como será discutido na seção de difração de raios X em função da temperatura, esses eventos de desidratação levam à amorfização parcial da estrutura.

Adicionalmente, na temperatura de aproximadamente 521 K (curva DTA) verifica-se um evento exotérmico associado ao processo de cristalização do material amorfo. Por fim, a curva DTG apresenta uma pequena variação de massa em aproximadamente 585 K, que provavelmente está relacionada a uma reação química de transformação de fase do composto após o evento de cristalização, envolvendo absorção de calor. Esses eventos serão analisados e discutidos com mais detalhes na seções de difração de raios X e Raman em função da temperatura.

3.3.7 Difração de raios X em pó (DRXP) em função da temperatura

Tendo em vista as análises prévias dos resultados na seção anterior e para um melhor entendimento dos eventos físico-químicos observados nos termogramas TG-DTG-DTA, foram

realizadas medidas de DRXP *in situ* no intervalo de 303 a 683 K para investigar a evolução estrutural do KMO em função da temperatura. As análises *in situ* foram realizadas em ar atmosférico e em vácuo. Adicionalmente, fez-se ainda o estudo da evolução estrutural do material em baixas temperaturas.

3.3.7.1 DRXP *in situ* em função da temperatura em ar atmosférico

A Figura 13 apresenta os padrões de difração obtidos em ar atmosférico entre as temperaturas de 303 a 683 K, juntamente com a medida em 303 K, feita 24 horas após a última medida em 683 K. Dos difratogramas, verifica-se que o material é termicamente estável de 303 K até a temperatura de 383 K, permanecendo com sua estrutura cristalina no sistema monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. Todos os difratogramas nesse intervalo de temperatura foram refinados pelo método Rietveld e são apresentados no Material Suplementar (Fig. S8).

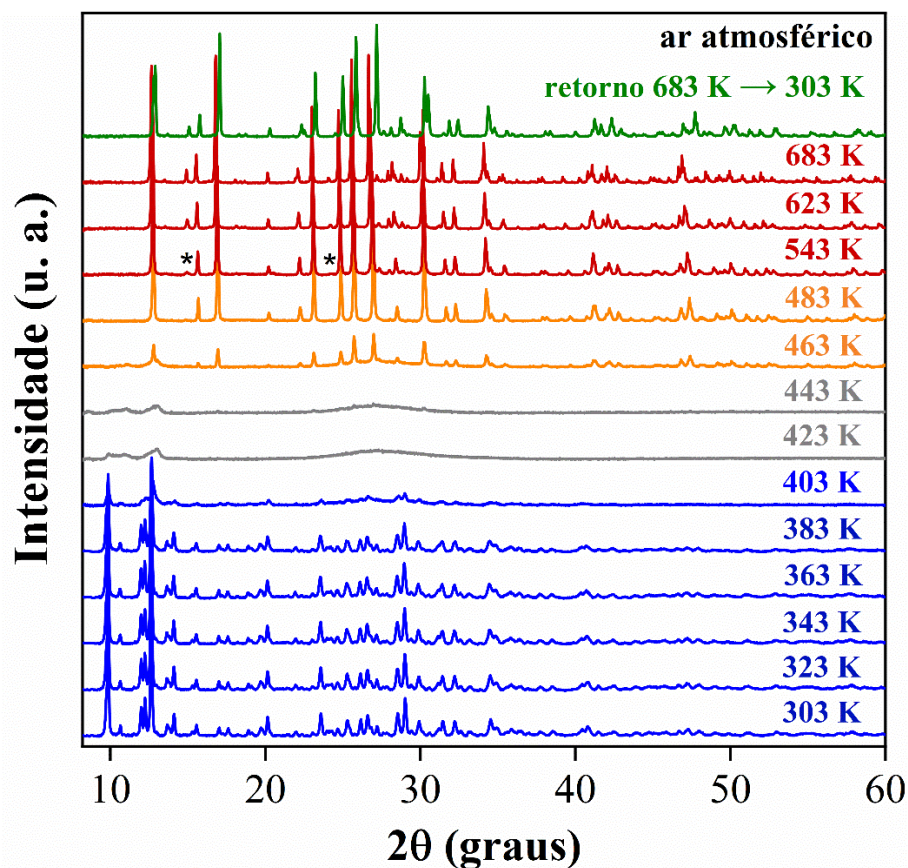


Figura 13. Difratogramas do KMO em função da temperatura (303 - 683 K) em ar atmosférico. Medida 683 K → 303 K referente ao retorno à temperatura ambiente após 24 horas. Os asteriscos indicam picos associados com a fase $K_2Mo_2O_7$ que aumentam de intensidade a partir de 543 K.

As Figuras 14 e 15 mostram a variação dos parâmetros de rede, do ângulo β e do volume da célula unitária do KMO de 303 K até 383 K.

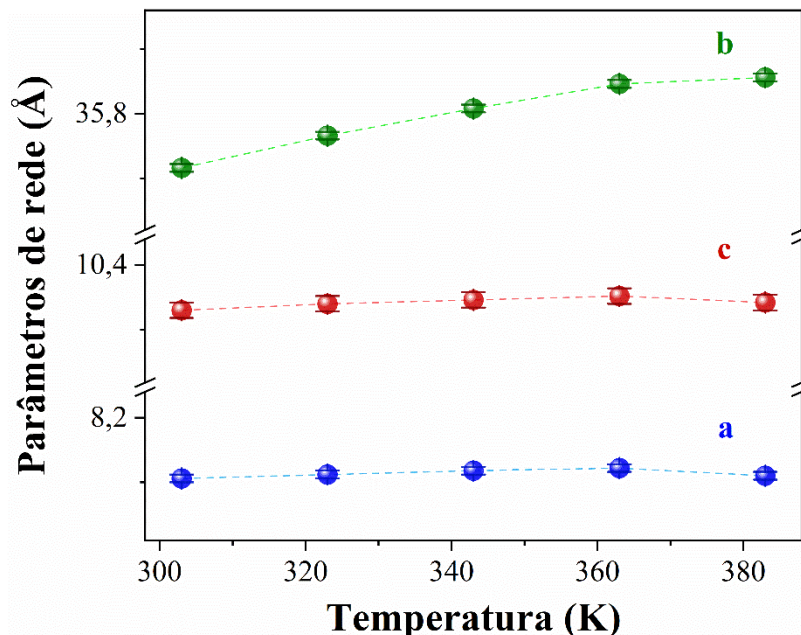


Figura 14. Parâmetros de rede a , b e c da célula unitária do KMO em função da temperatura.

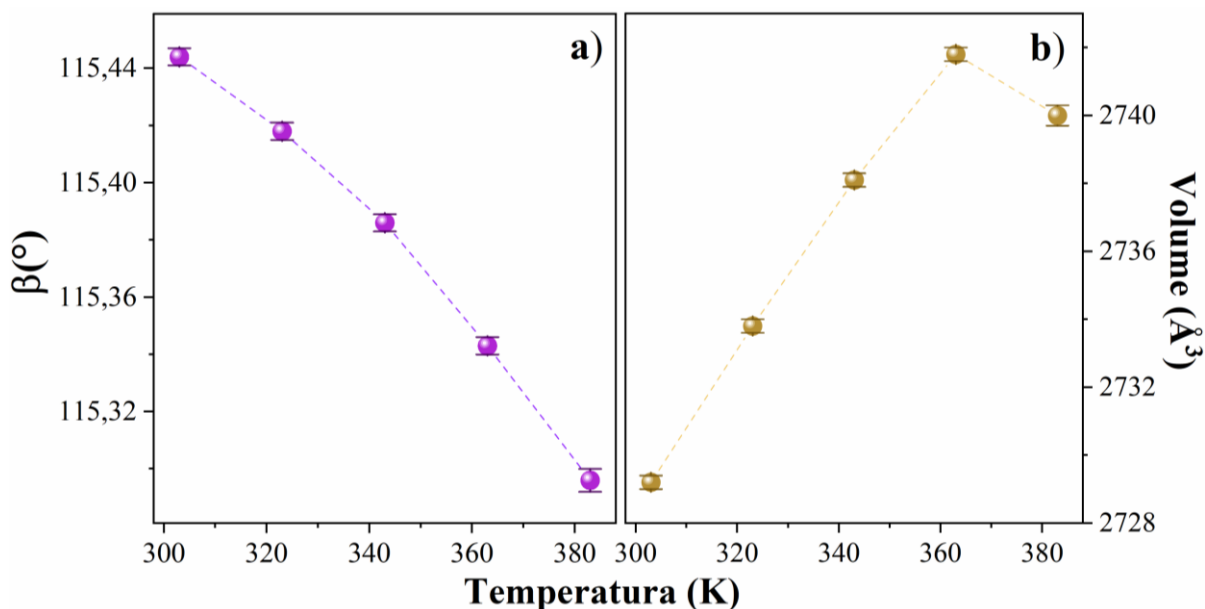


Figura 15. a) Ângulo β e b) volume da célula unitária do KMO em função da temperatura.

Observa-se a expansão dos parâmetros de rede do material até a temperatura de 363 K, a partir da qual inicia-se o processo de desidratação à medida em que a temperatura aumenta. O KMO apresenta padrão anisotrópico em relação à expansão nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$, uma vez que exibe diferentes inclinações da reta que une os pontos dos gráficos dos parâmetros

de rede a , b e c da célula unitária em função da temperatura (Fig. 14). Por outro lado, o ângulo β diminui (Fig. 15a) enquanto o volume aumenta (Fig. 15b) com o aumento da temperatura.

Além disso, os coeficientes de expansão térmica do cristal monoclinico KMO ($P2_1/c$) foram obtidos a partir dos difratogramas refinados até 363 K. A Figura 16 apresenta o comportamento de $\Delta L/L_0$ e os valores estimados para os coeficientes de $\alpha_{[100]} = 17,05(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 31,00(8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 18,38(7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Esses resultados demonstram uma resposta anisotrópica do material com o aumento da temperatura, possivelmente associada a um aumento das distâncias e dos ângulos das ligações de hidrogênio na célula unitária [127,128].

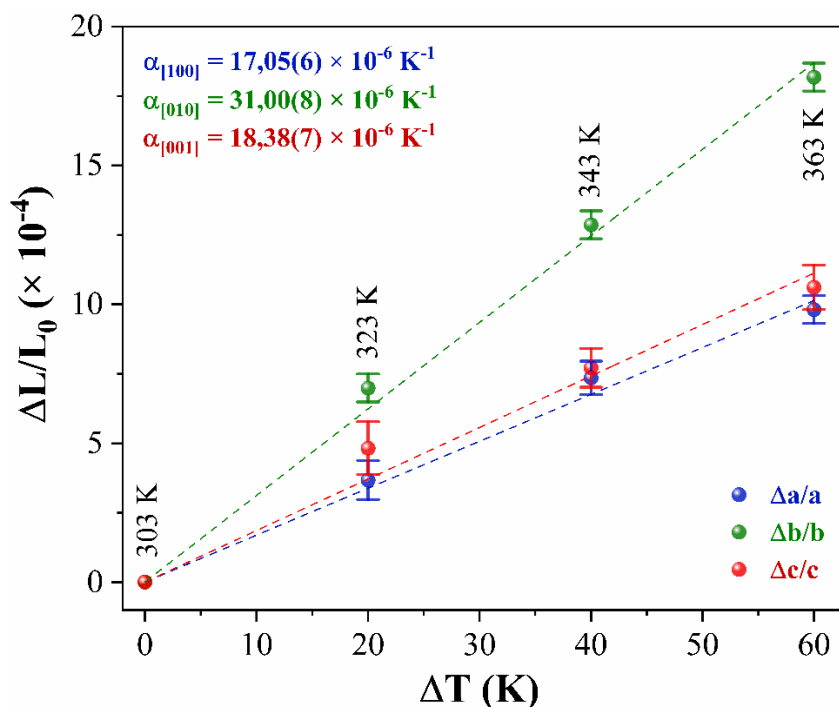


Figura 16. Coeficientes de expansão térmica na fase monoclinica ($P2_1/c$) do KMO.

A partir de 403 K, as intensidades dos picos nos difratogramas começam a diminuir conforme a temperatura aumenta (Fig. 13). Esse evento se deve à saída das moléculas de H_2O , conforme verificado na seção de análises térmicas, o que induz uma amorfização parcial da estrutura por conta da desidratação do material. Os padrões de difração permanecem parcialmente amorfos na faixa de temperatura entre 403 a 463 K. Após 463 K, o material volta a apresentar picos bem definidos, todavia, a estrutura reorganiza-se em um composto que apresenta duas fases anidras, o dipotássio trimolibdato $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, com sistema monoclinico e grupo espacial $C2/c$ [129], e o dipotássio dimolibdato $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, com sistema triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$ [130].

A Figura 17a apresenta o mapa das intensidades em função da temperatura (303-683 K) e da intensidade de espalhamento, além dos difratogramas em 343 K (Fig. 17b), 423 K (Fig. 17c) e 623 K (Fig. 17d), onde é possível distinguir três regiões bem definidas à medida em que a temperatura aumenta.

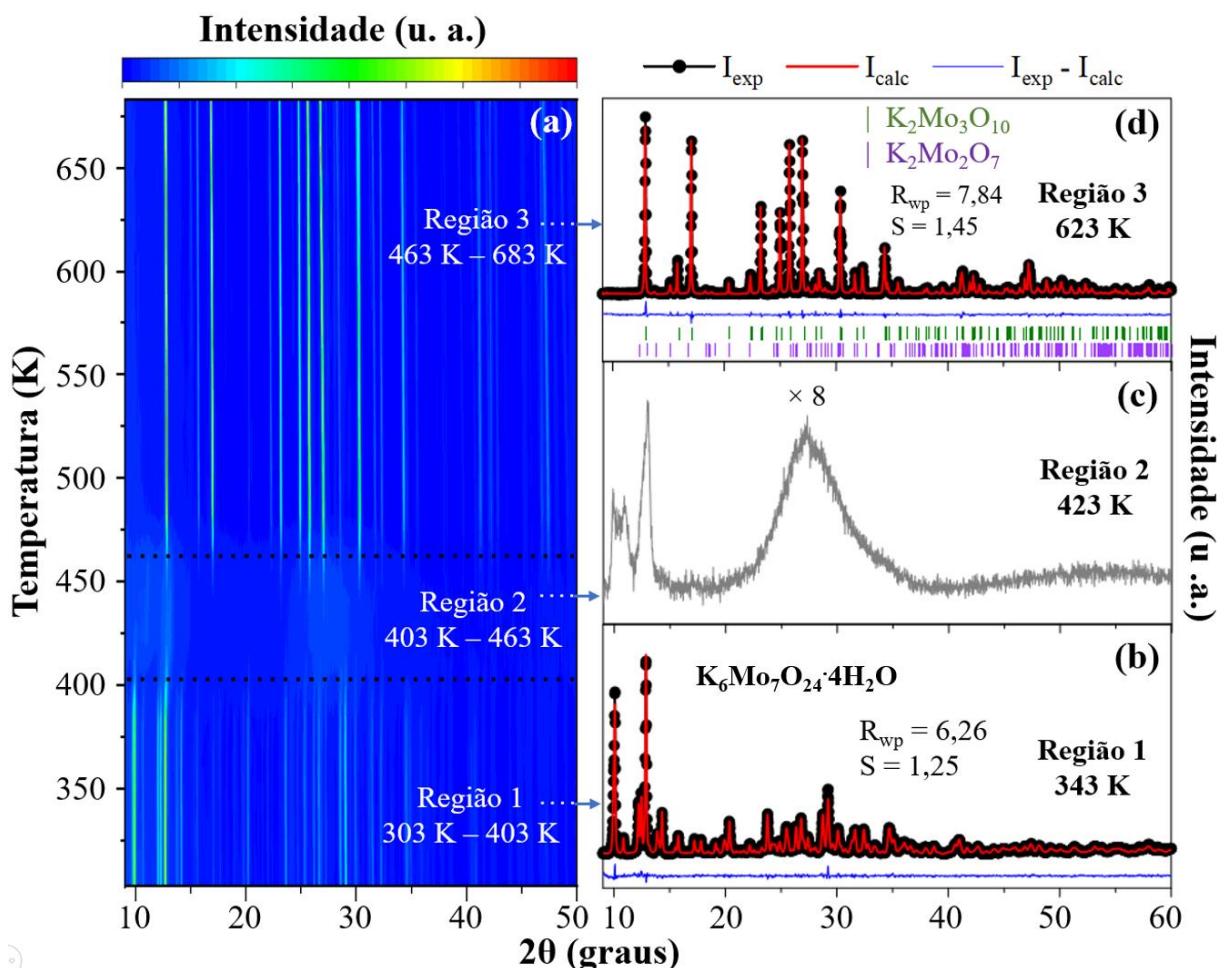


Figura 17. a) Mapa das intensidades dos difratogramas em função da temperatura (303 - 683 K) e ângulo de espalhamento em ar atmosférico. **b)** Difratograma refinado da fase $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ em 343 K. **c)** Difratograma da estrutura parcialmente amorfa em 423 K. **d)** Difratograma refinado do composto $K_2Mo_3O_{10} + K_2Mo_2O_7$ em 623 K.

Na primeira região, entre 303 a 403 K, observa-se a estrutura cristalina do KMO. A segunda região, que vai de 403 a 463 K, apresenta o padrão parcialmente amorfo do material após os eventos térmicos de desidratação. Por fim, na terceira região, a partir de 463 K, observa-se a formação do composto com as fases anidras dos molibdatos $K_2Mo_3O_{10}$ e $K_2Mo_2O_7$. Os picos indicados com um asterisco (*) na Figura 13, centrados em $14,95^\circ$ e $24,22^\circ$, associados à fase $K_2Mo_2O_7$, aumentam suas intensidades a partir de 543 K, indicando aumento de sua porcentagem no composto anidro. Todos os difratogramas na faixa de temperatura entre 483 e

683 K foram refinados pelo método Rietveld e são apresentados no Material Suplementar (Fig. S9).

A Figura 18 mostra a evolução das proporções das fases anidras dos molibdatos $K_2Mo_3O_{10}$ e $K_2Mo_2O_7$ em função da temperatura em ar atmosférico.

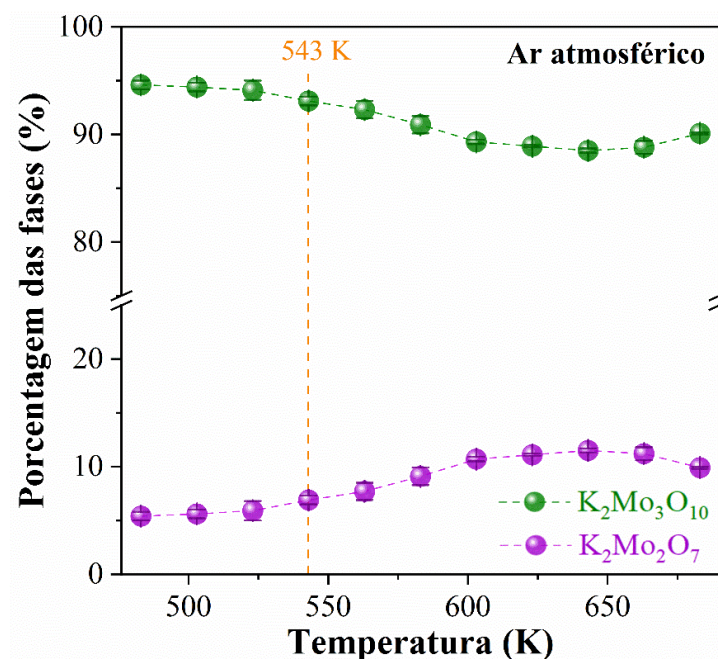


Figura 18. Distribuição das porcentagem das fases $K_2Mo_3O_{10}$ e $K_2Mo_2O_7$ no intervalo de 483 a 683 K, em ar atmosférico.

Inicialmente, na temperatura de 483 K, o composto tem aproximadamente 95 % da fase $K_2Mo_3O_{10}$ e 5 % da fase $K_2Mo_2O_7$. Conforme a temperatura aumenta, os picos da fase de menor proporção ficam mais intensos, chegando a patamares de aproximadamente 90% e 10% das fases, respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado com o evento térmico observado na seção de análises térmicas, onde ocorre uma pequena variação de massa na curva DTG em aproximadamente 585 K (Fig. 12), provavelmente devido a uma reação química, envolvendo absorção de calor, que favorece a formação da fase $K_2Mo_2O_7$ e que é possível verificar a partir de 543 K no estudo *in situ*. Existem estudos na literatura das propriedades vibracionais e DRX em função da temperatura para essas duas fases anidras de forma independente [131,132].

O difratograma em temperatura ambiente (retorno 683 K \rightarrow 303 K), refinado pelo método Rietveld, é mostrado na Figura 19. Os índices de confiança $R_{wp} = 7,31\%$ e $S = 1,38$ indicam que o refinamento foi realizado com um bom nível de ajuste e que os dados produzidos possuem boa confiabilidade, confirmando que o material permanece como um composto

contendo as fases anidras dos molibdatos $K_2Mo_3O_{10}$ e $K_2Mo_2O_7$, nas proporções de 88,4(7) % e 11,6(7) %, respectivamente. Ainda na Figura 19, apresenta-se uma imagem do pó após a análise *in situ* em função da temperatura em ar atmosférico. Nota-se que o pó apresenta uma coloração cinza-claro.

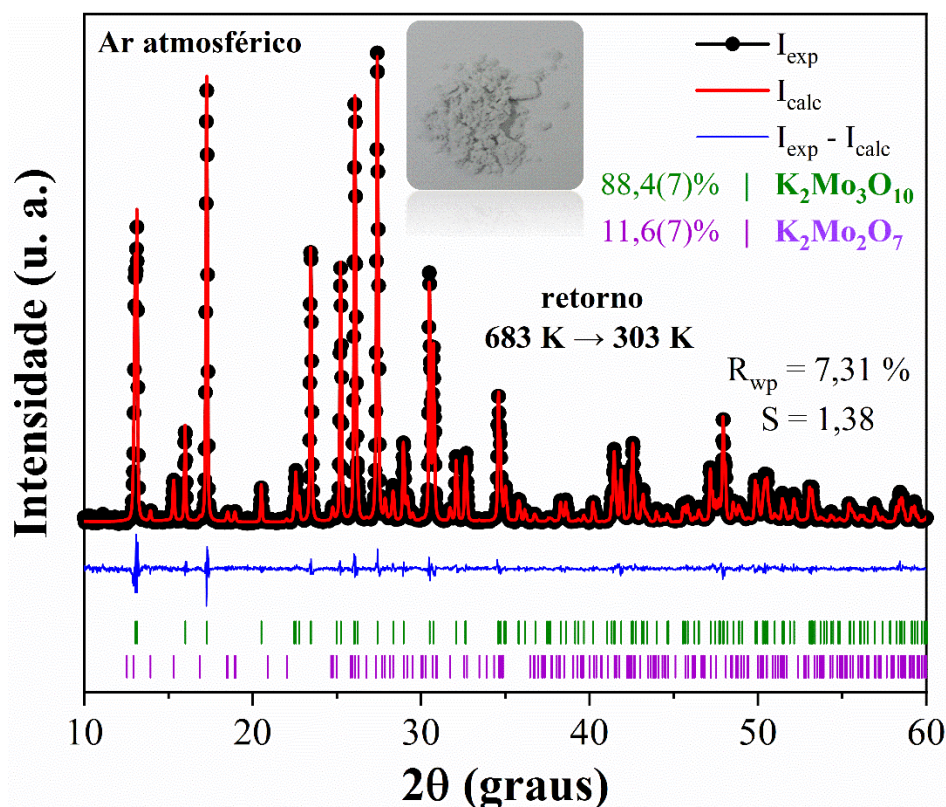


Figura 19. DRXP refinado pelo método Rietveld e *in set* da imagem do pó do KMO em 303 K no retorno do estudo *in situ* em função da temperatura, em ar atmosférico.

Adicionalmente, foram feitas análises de MEV e EDS para o estudar as mudanças na morfologia do material após ser submetido ao aumento de temperatura até 683 K. Na magnificação de 15 kx (Fig. 20a), observa-se a presença de duas morfologias distintas, uma do tipo flocos, que se apresenta em maior proporção, e outra do tipo bastão. Com base nos resultados dos refinamentos, é razoável que a fase $K_2Mo_3O_{10}$ seja a do tipo flocos e que a fase do tipo bastão o $K_2Mo_2O_7$, uma vez que a proporção calculada para a fase $K_2Mo_3O_{10}$ é maior.

A fase $K_2Mo_2O_7$, com morfologia do tipo bastão, apresenta uma distribuição aproximadamente uniforme em relação a tamanho e espessura. A Figura 20b mostra outra micrografia em magnificação de 15 kx com maior destaque à morfologia dessa fase. Além disso, na Figura 20c, é apresentada uma imagem com magnificação de 50 kx onde pode-se verificar que a espessura dos bastões é de aproximadamente 200 nm.

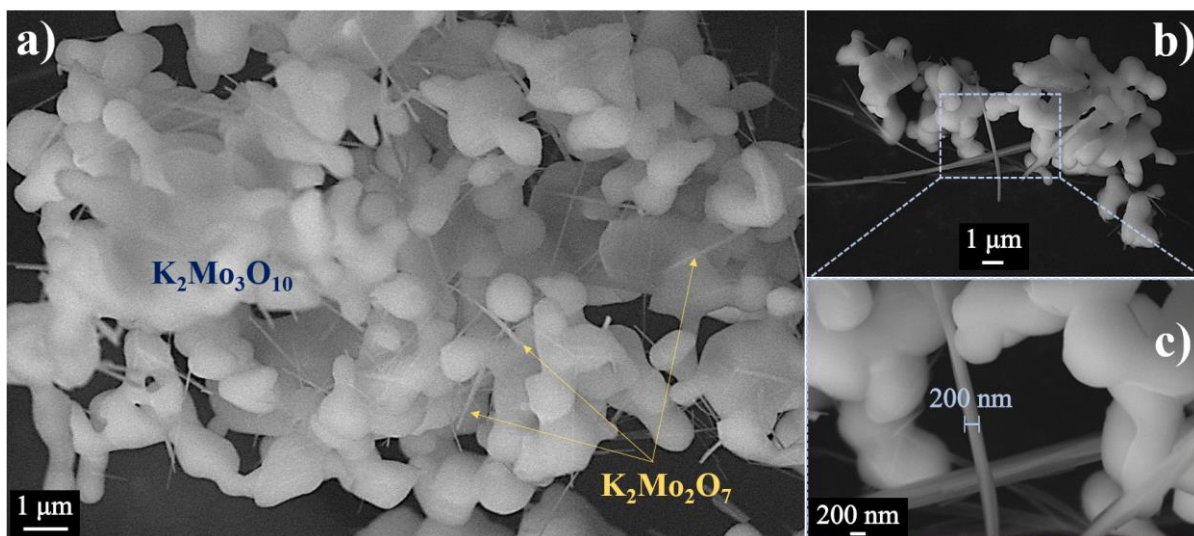


Figura 20. Imagens de MEV do pó do KMO no retorno 683 K \rightarrow 303 K do estudo *in situ* em função da temperatura, em ar atmosférico, em magnificações de a) e b) 15kx e c) 50 kx.

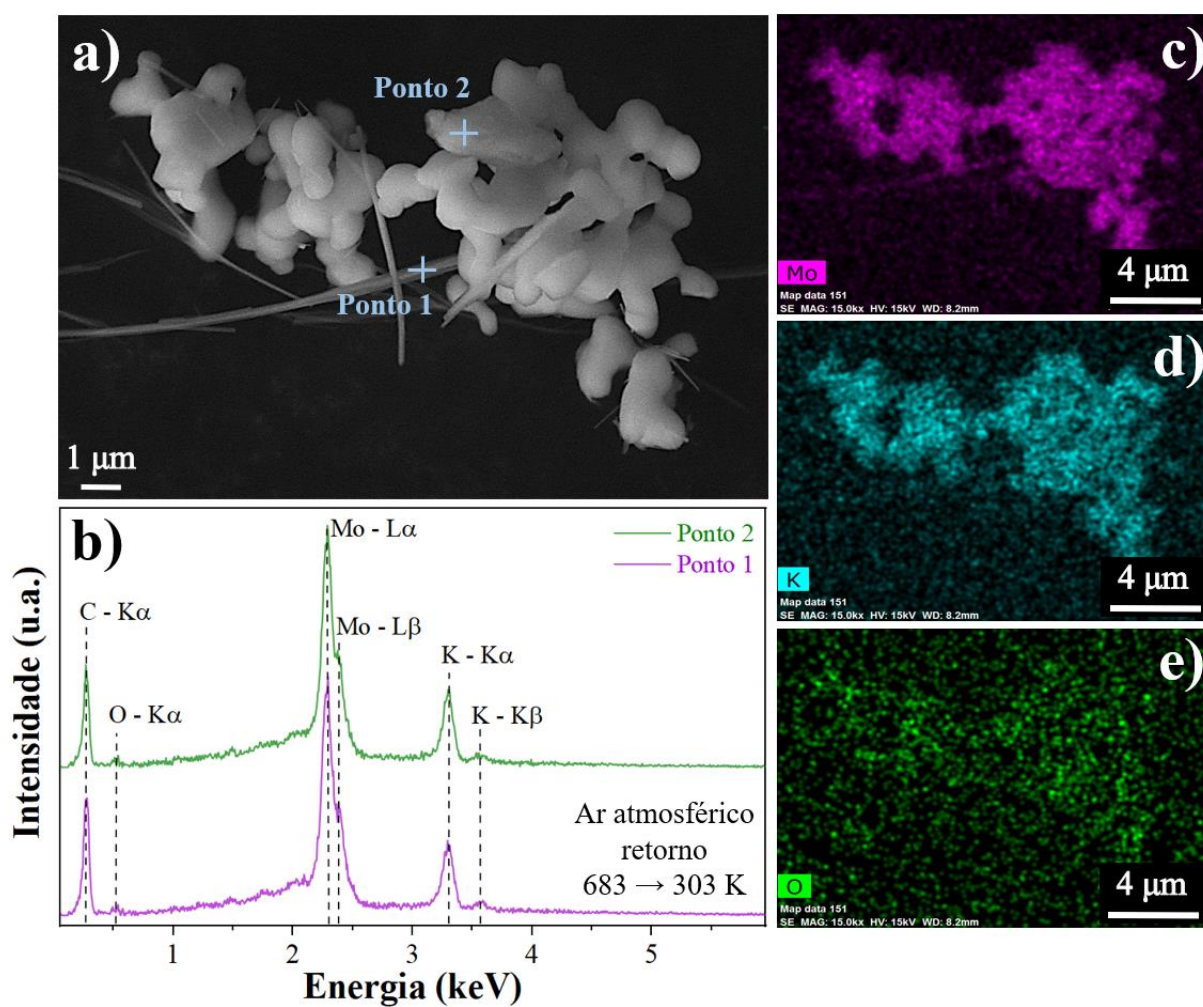


Figura 21. a) Imagem de MEV em magnificação de 15kx do pó do KMO no retorno 683 K \rightarrow 303 K do estudo *in situ* em função da temperatura, em ar atmosférico. b) Espectros EDS dos pontos 1 e 2. Mapas composicionais referentes aos elementos c) Mo, d) K e e) O.

A Figura 21b apresenta os espectros de EDS obtidos a partir dos pontos 1 (fase $K_2Mo_3O_{10}$) e 2 (fase $K_2Mo_2O_7$) da imagem de MEV em ampliação de 15 kx (Figura 21a), respectivamente. Além disso, os mapas composicionais referentes aos elementos K, Mo e O são apresentados nas Figuras 21c-d-e. Observam-se picos em 0,53 keV (O- $K\alpha$), 2,3 keV (Mo- $L\alpha$), 2,4 keV (Mo- $L\beta$), 3,3 keV (K- $K\alpha$) e 3,6 keV (K- $K\beta$) em ambos os espectros, entretanto, não são visualizadas mudanças significativas nem nas intensidades nem nos mapas composicionais, uma vez que a estequiometria das duas fases no composto é similar.

3.3.7.2 DRXP *in situ* em função da temperatura em vácuo

A Figura 22 mostra os difratogramas obtidos *in situ* sob vácuo entre as temperaturas de 303 a 683 K, bem como a medida em 303 K feita 24 horas após a última medida em 683 K.

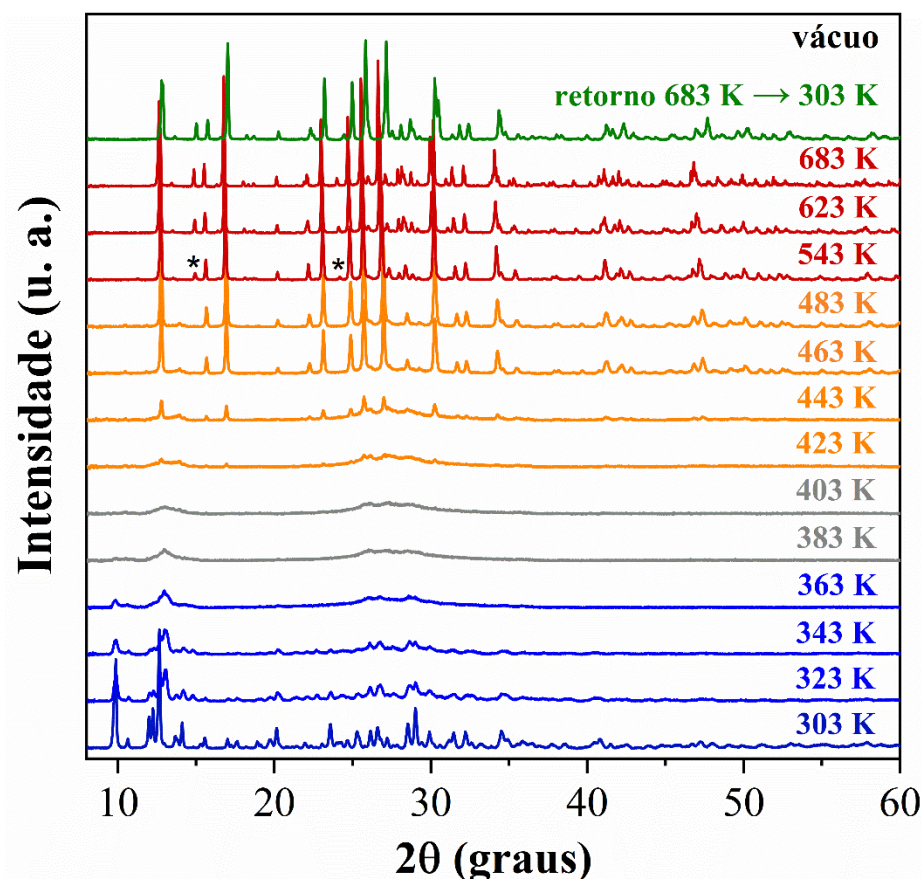


Figura 22. Difratogramas do KMO em função da temperatura (303 - 683 K) em vácuo. Medida 683 K → 303 K referente ao retorno à temperatura ambiente após 24 horas. Os asteriscos indicam picos associados com a fase $K_2Mo_2O_7$ que aumentam de intensidade a partir de 543 K.

Diferentemente dos difratogramas apresentados no estudo em ar atmosférico, percebe-se que logo após a primeira medida em 303 K, as intensidades dos picos diminuem a partir de 323 K. Isso ocorre provavelmente devido ao vácuo favorecer a saída das moléculas de H₂O do material, induzindo a amorfização em menor temperatura. A Figura 23a apresenta o mapa das intensidades em função da temperatura (303-683 K) e ângulo de espalhamento, além dos difratogramas em 303 (Fig. 23b), 403 (Fig. 23c) e 623 K (Fig. 23d), onde também é possível distinguir três regiões bem definidas.

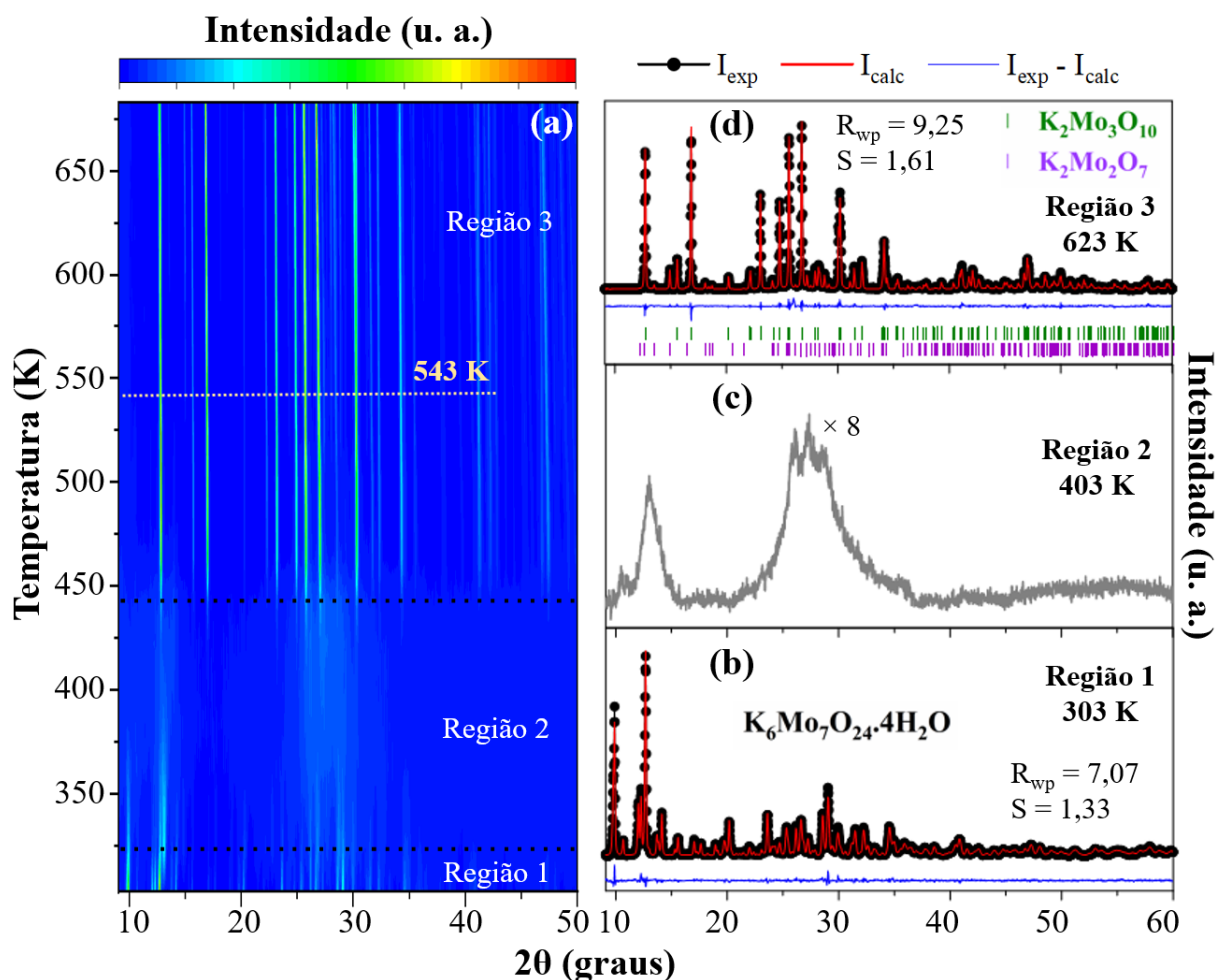


Figura 23. a) Mapa das intensidades dos difratogramas em função da temperatura (303 - 683 K) e ângulo de espalhamento em vácuo. b) Difratograma refinado da fase $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ em 303 K. c) Difratograma da estrutura parcialmente amorfa em 403 K. d) Difratograma refinado do composto $K_2Mo_3O_{10} + K_2Mo_2O_7$ em 623 K.

Comparado à segunda região no estudo em ar atmosférico, a amorfização no vácuo começa a ocorrer a partir de 343 K e vai até 423 K. A partir de 443 K, observa-se a formação do composto com as fases anidras dos molibdatos $K_2Mo_3O_{10}$ e $K_2Mo_2O_7$. Os picos indicados

com um asterisco (*) na Figura 22, centrados em $14,95^\circ$ e $24,22^\circ$, associados à fase $K_2Mo_2O_7$ aumentam suas intensidades, indicando um aumento na sua porcentagem no compósito.

Todos os difratogramas na faixa de temperatura entre 483 a 683 K foram refinados pelo método Rietveld e são apresentados no material suplementar (Fig. S10). A Figura 24 mostra a evolução das proporções das fases anidras $K_2Mo_3O_{10}$ e $K_2Mo_2O_7$ em função da temperatura no estudo *in situ* com vácuo.

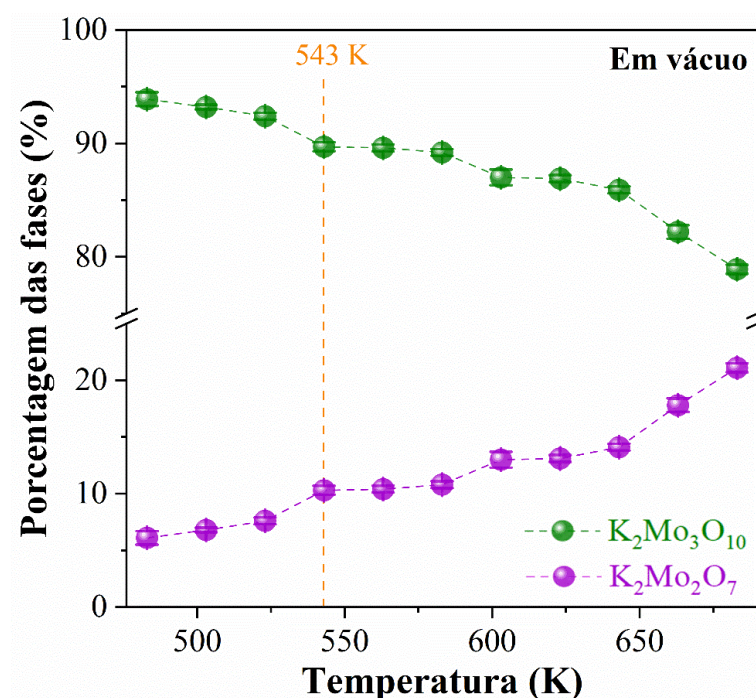


Figura 24. Distribuição das porcentagem das fases $K_2Mo_3O_{10}$ e $K_2Mo_2O_7$ no intervalo de 483 a 683 K, em vácuo.

O vácuo, além de induzir a amorfização do material em uma faixa de temperatura menor, também favorece a formação de uma maior proporção da fase $K_2Mo_2O_7$. Inicialmente, na temperatura de 543 K, o compósito tem aproximadamente 90 % da fase $K_2Mo_2O_{10}$ e 10 % da fase $K_2Mo_2O_7$. Conforme a temperatura aumenta, os picos da fase $K_2Mo_2O_7$ ficam mais intensos, chegando a uma proporção de aproximadamente 79 % e 21 % das fases, respectivamente, em 683 K.

O difratograma em temperatura ambiente (retorno 683 K \rightarrow 303 K), refinado pelo método Rietveld, é mostrado na Figura 25, com índices de confiança $R_{wp} = 10,61\%$ e $S = 1,82$. Após as transformações de fase, permanece um compósito contendo as fases anidras $K_2Mo_3O_{10}$ e $K_2Mo_2O_7$, nas proporções de 75,2 % e 24,8 %, respectivamente. Ainda na Figura 25, é apresentado um *in set* com imagem do pó após a análise *in situ* em função da temperatura em

vácuo. O pó apresenta uma coloração mais escura quando em comparação ao pó do estudo em ar atmosférico (*in set* da Fig. 19), em um tom de cinza escuro.

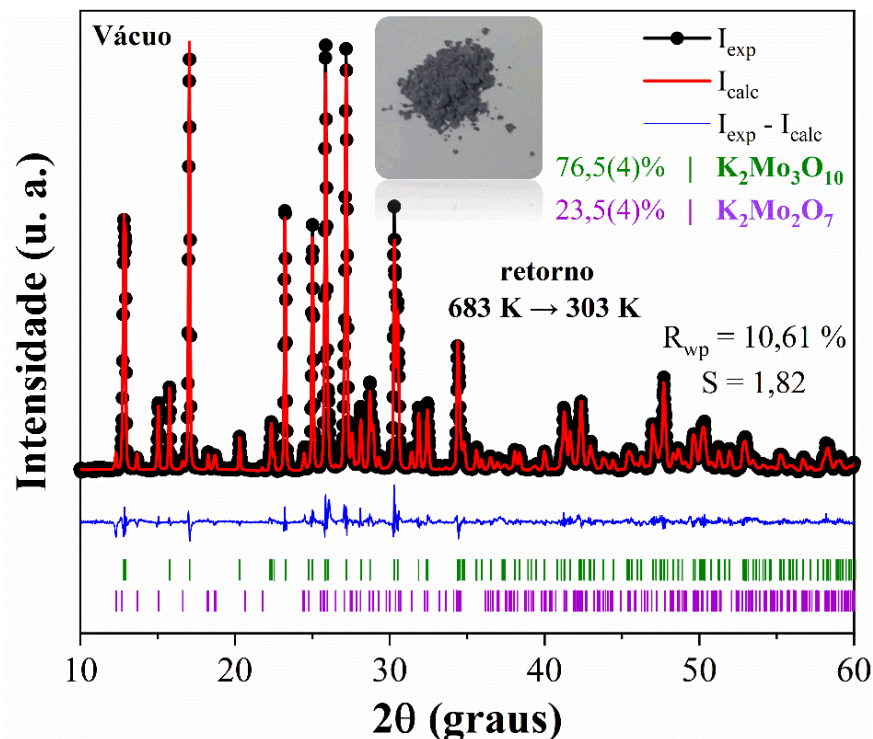


Figura 25. DRXP refinado pelo método Rietveld e *in set* da imagem do pó do KMO em 303 K no retorno do estudo *in situ* em função da temperatura, em vácuo.

A Figura 26 apresenta imagens de MEV do pó disperso em fita de carbono, com ampliações de 15 e 50 mil vezes.

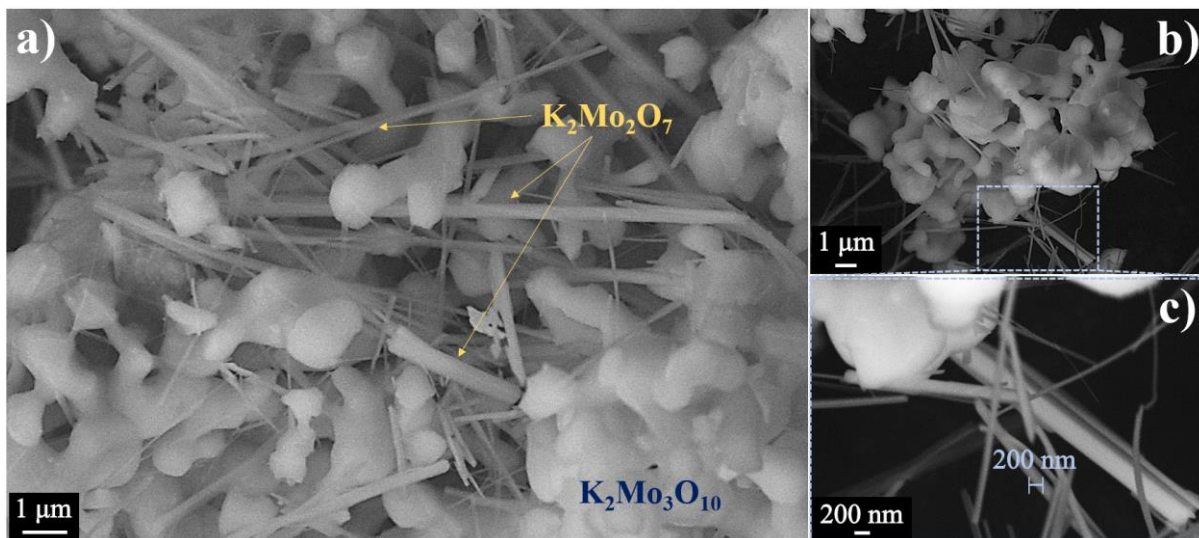


Figura 26. Imagens de MEV do pó do KMO em 303 K na volta do estudo *in situ* em função da temperatura, com vácuo, em magnificações de a) e b) 15kx e c) 50 kx.

Em magnificação de 15 kx (Fig. 26a), bem como no estudo em ar atmosférico, vê-se duas morfologias distintas, uma do tipo flocos, em maior proporção, e outra do tipo bastão. Com base nos resultados do refinamento, também é razoável que a fase $K_2Mo_3O_{10}$ seja a do tipo flocos e que a fase do tipo bastão o $K_2Mo_2O_7$, uma vez que a proporção calculada para a fase $K_2Mo_3O_{10}$ é maior. Entretanto, a fase $K_2Mo_2O_7$ apresenta uma distribuição irregular tanto em relação ao tamanho quanto à espessura, além de uma maior quantidade de bastões. É provável que esse fator geométrico contribua para um maior espalhamento da luz e consequentemente o escurecimento na cor da amostra, como observado no *in set* da Figura 25.

As Figuras 26b e 26c mostram outra região com magnificações de 15 kx e 50 kx com mais destaque às morfologias das fases. Nota-se que o vácuo, ao passo que favorece a formação de uma maior quantidade da fase, também altera os padrões de crescimento dos bastões, com espessuras maiores e menores que 200 nm.

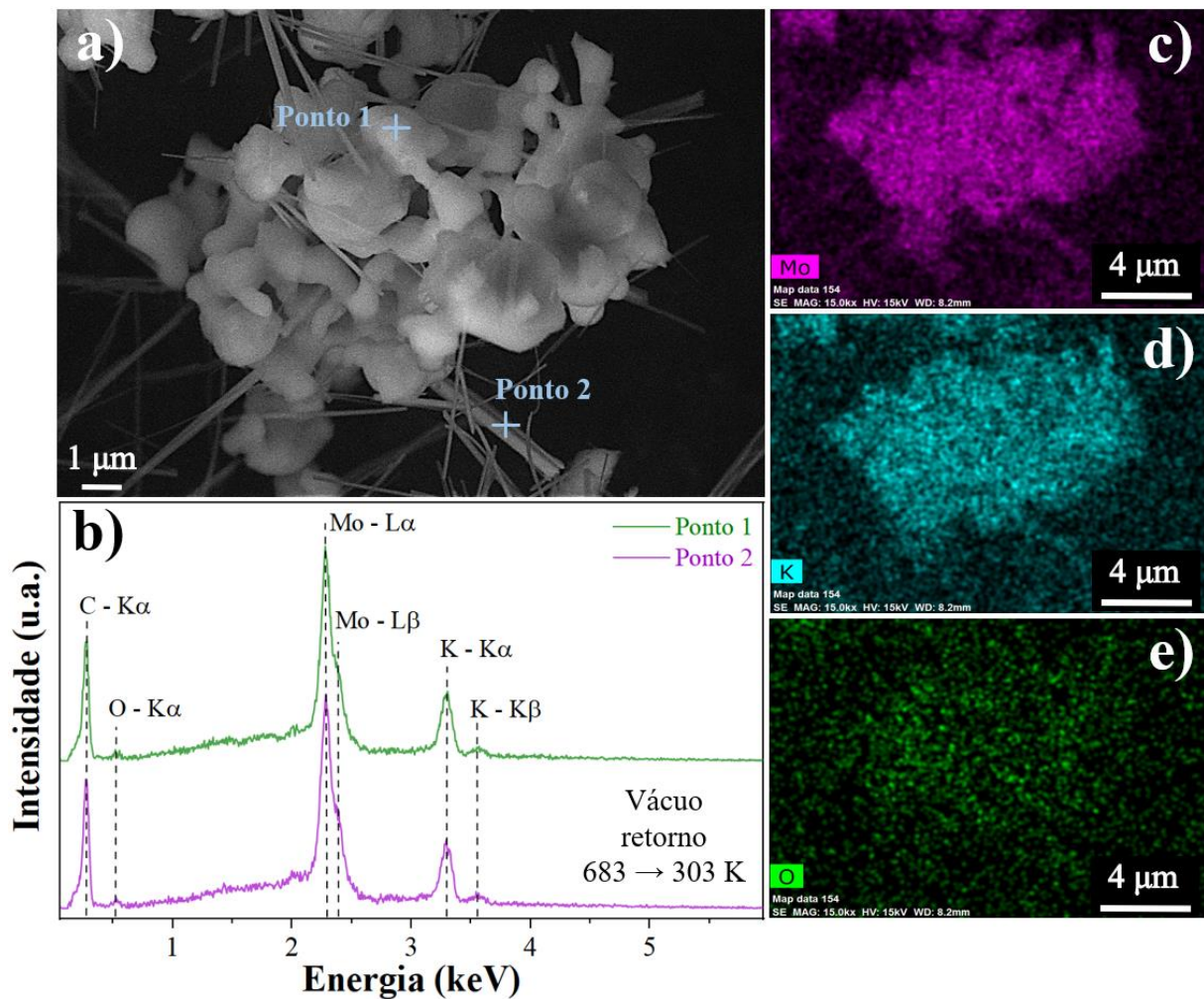


Figura 27. a) Imagem de MEV em magnificação de 15kx do pó do KMO em 303 K na volta do estudo *in situ* em função da temperatura, com vácuo. b) Espectros EDS dos pontos 1 e 2. Mapas composicionais referentes aos elementos c) Mo, d) K e e) O.

Espectros de EDS foram obtidos a partir da imagem em magnificação de 15 kx (Fig. 27a), nos pontos 1 (fase $K_2Mo_3O_{10}$) e 2 (fase $K_2Mo_2O_7$), e são apresentados na Figura 27b. Além disso, os mapas composicionais referentes aos elementos K, Mo e O são mostrados nas Figuras 27c-d-e. Observam-se picos em 0,53 KeV (O- $K\alpha$), 2,3 keV (Mo- $L\alpha$), 2,4 keV (Mo- $L\beta$), 3,3 keV (K- $K\alpha$) e 3,6 keV (K- $K\beta$) em ambos os espectros. Todavia, assim como nas medidas realizadas na amostra do estudo em ar atmosférico, não são visualizadas mudanças significativas nem nas intensidades dos picos nem nos mapas composicionais, uma vez que a estequiometria das duas fases no composto anidro é similar.

3.3.7.3 DRXP *in situ* para baixas temperaturas

A Figura 28a apresenta os padrões de difração de raios X do KMO medidos sob vácuo na faixa de temperatura de 300 a 13 K. Adicionalmente, é mostrada uma ampliação dos difratogramas (Fig. 28b) em torno de $12,5^\circ$, referente ao plano (1 2 -1), para uma melhor visualização e análise do comportamento dos picos mais intensos.

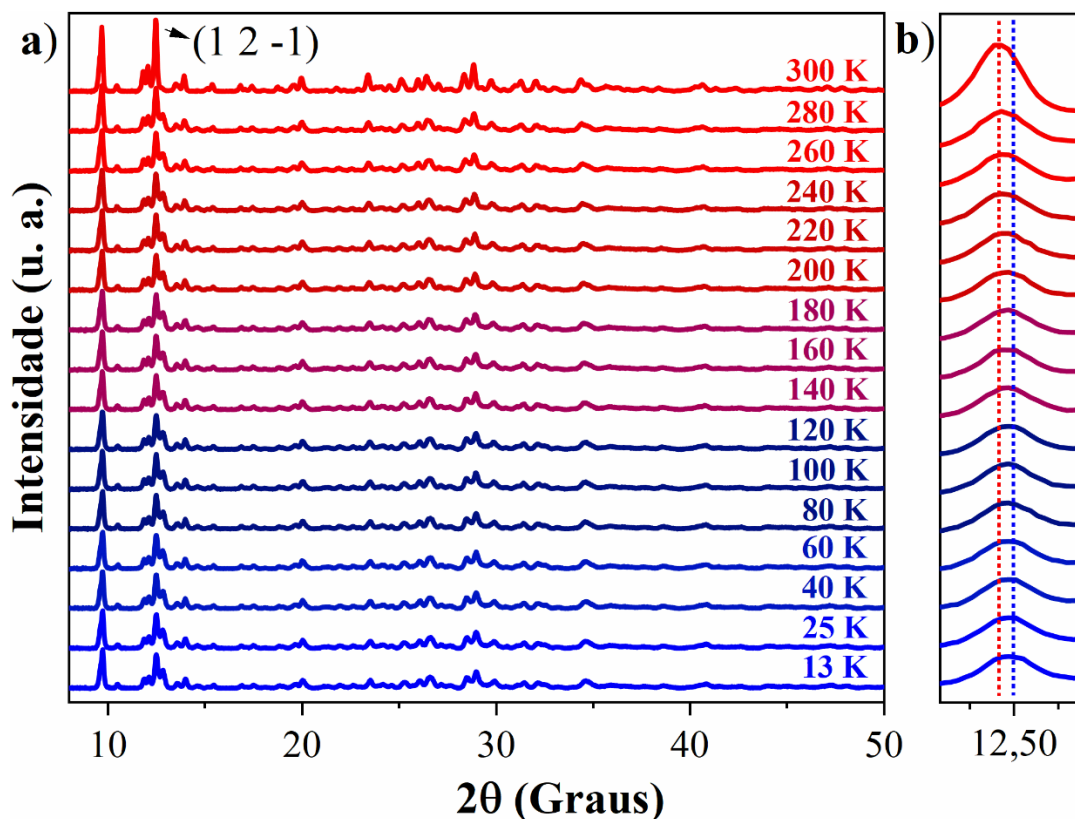


Figura 28. a) Difratogramas em função da temperatura (300 K a 13 K) do KMO. b) Ampliação do pico em torno de $12,5^\circ$ referente ao plano (1 2 -1).

Percebe-se nos difratogramas um deslocamento dos picos para maiores ângulos (2θ) conforme diminui a temperatura (Fig. 28b), o que indica uma contração da célula unitária em todas as direções. Além disso, a partir da medida de 280 K para as mais baixas temperaturas, nota-se uma mudança nas intensidades de alguns picos. Na Figura 29 tem-se os padrões de difração do KMO no retorno 13 K \rightarrow 300 K ainda com a amostra sob vácuo e após ser retirado o vácuo em 300 K.

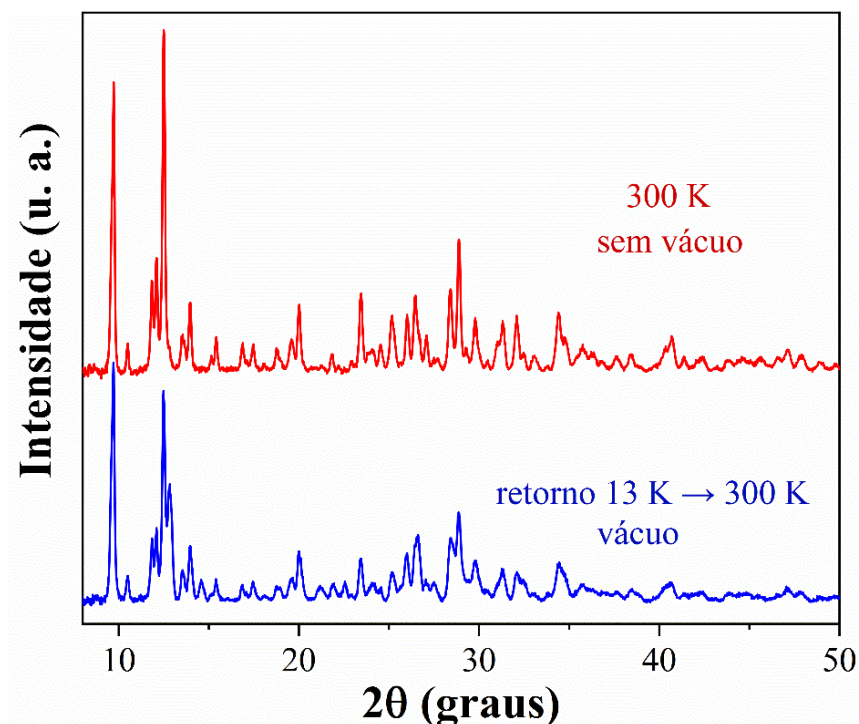


Figura 29. Difratogramas do KMO em vácuo no retorno 13 K \rightarrow 300 K e em 300 K sem vácuo.

Como é possível observar, os picos permanecem com alterações nas suas intensidades após o retorno do estudo em baixas temperaturas com a câmara ainda sob vácuo. No entanto, após ser retirado o vácuo, o difratograma volta a apresentar as mesmas intensidades relativas dos picos quando em condições ambiente, revelando que o fenômeno é reversível e induzido pelo vácuo. É provável que o vácuo na câmara de temperatura possa provocar uma reorganização da estrutura do KMO com possível saída de moléculas de H_2O .

3.3.8 Espectroscopia Raman em função da temperatura

A evolução dos espectros Raman (não-polarizado) em função da temperatura do pó do cristal KMO na faixa entre 303 a 683 K é apresentada na Figura 30 na região espectral entre 10

e 1000 cm^{-1} . Todos os espectros Raman foram deconvolucionados através do *software* fityk [133], utilizando função de ajuste Lorentziana. De modo geral, observa-se um alargamento progressivo das bandas com o aumento da temperatura, indicando um comportamento típico de desordem térmica onde o aumento das vibrações da rede cristalina resulta em bandas mais largas e menos intensas. Além disso, verifica-se o deslocamento de algumas bandas para menores números de onda (*redshift*), o que é consistente com a expansão térmica verificada nas análises de DRXP *in situ* e o consequente enfraquecimento das constantes de forças das ligações no KMO.

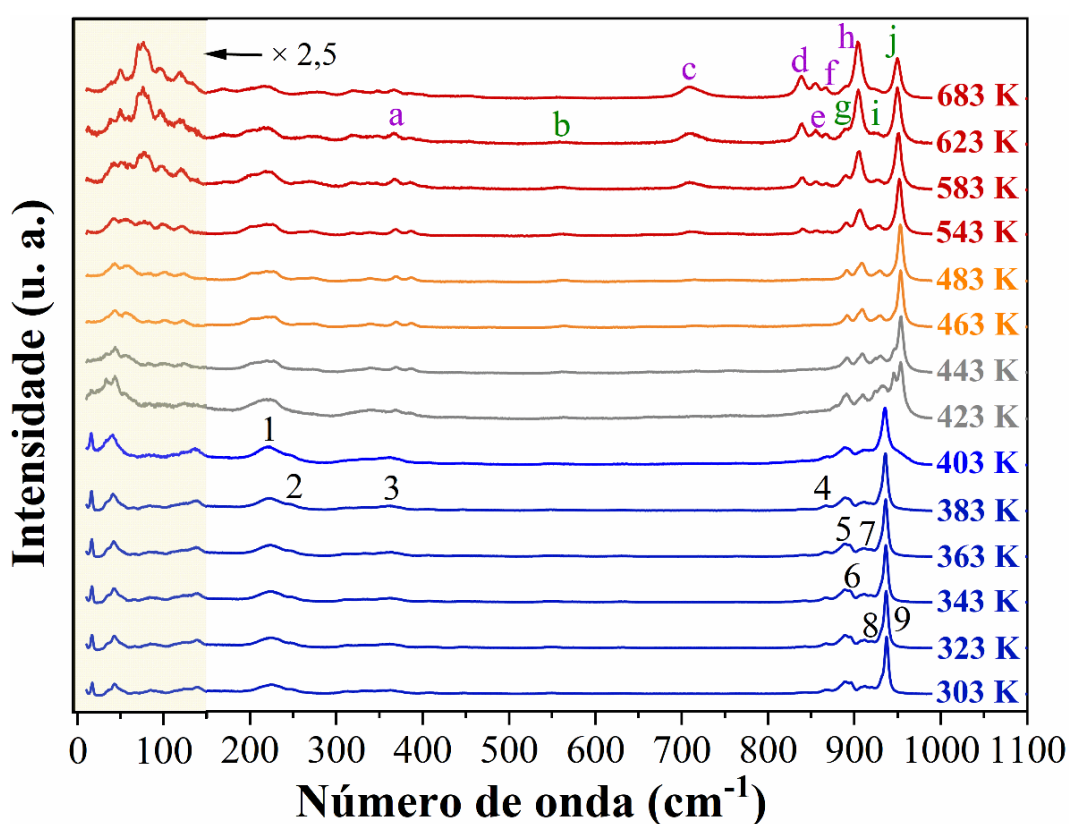
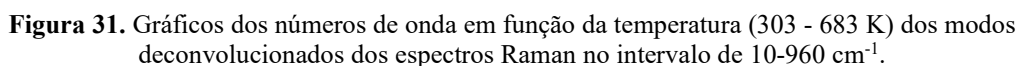


Figura 30. Espectros Raman do KMO em função da temperatura (303 - 683 K) na região entre 10 e 1000 cm^{-1} .

Na figuras 31 são apresentados os gráficos de distribuição do modos em função da temperatura. Conforme a temperatura aumenta de 303 para 343 K, observa-se que as bandas deslocam para menores números de onda, exceto para as bandas 1 e 3. Ademais, apenas pequenas mudanças são observadas nos modos de rede, entre 10 a 150 cm^{-1} , de 303 a 403 K. Em geral, os perfis dos espectros Raman permanecem muito similares para essa faixa de temperatura, sendo as mudanças observadas relativamente pequenas, corroborando os resultados de DRXP em função da temperatura em ar atmosférico que mostram que o material é estável de 303 até 403 K.



A partir de 463 K, aparecem bandas associadas às fases dos molibdatos anidros, decorrentes do rearranjo estrutural após a saída das moléculas de H₂O. Na fase desidratada, observa-se o surgimento de bandas associadas às vibrações das fases K₂Mo₂O₇ (bandas *a*, *c*, *d*, *e*, *f*, e *h*) e da fase K₂Mo₃O₁₀ (bandas *b*, *g*, *i* e *j*). A fase K₂Mo₂O₇ apresenta bandas entre 910 a 700 cm⁻¹ (bandas *c*, *d*, *e*, *f*, e *h*) associadas às vibrações de estiramentos dos átomos de oxigênio que se conectam aos octaedros MoO₆ e deformação em 368 cm⁻¹ (banda *a*) [132]. Por outro lado, as bandas associadas à fase K₂Mo₃O₁₀ aparecem devidos aos estiramentos entre de 960 e

800 cm^{-1} (bandas *g*, *i* e *j*) e deformações em 562 cm^{-1} (banda *b*) das ligações Mo-O nas unidades MoO_5 e MoO_6 [131].

A Tabela 2 lista as posições das principais bandas Raman do KMO e suas respectivas atribuições na temperatura de 303 K e das fases $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ e $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ na temperatura de 543 K.

Tabela 2. Posições das bandas Raman observadas no KMO em 303 K e nas fases $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ e $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ em 543 K e suas respectivas atribuições.

KMO 303 K ω_R (cm^{-1})	Atribuições [13,123]	$\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 543 K ω_R (cm^{-1})	Atribuições [131]	$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ 543 K ω_R (cm^{-1})	Atribuições [131]
16		368	$\delta(\text{O-Mo-O})$	562	$\delta(\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-O} + \text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O})$
42	Modos de rede	709	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Mo}^{\text{VI}})$		
84		840	$\nu(\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-O})$	889	$\nu(\text{Mo}^{\text{V}}\text{-O})$
124		856	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Mo}^{\text{VI}})$	928	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O})$
137		868	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-O})$	952	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo}^{\text{V}}\text{-O})$
212	$\delta(\text{O-Mo-O})$	906	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-O})$		
224	$\delta(\text{O-Mo-O})$				
249	$\delta(\text{O-Mo-O})$				
310	$\delta(\text{Mo-O})$				
329	$\delta(\text{Mo-O})$				
362	$\delta(\text{Mo-O})$				
408	$\delta(\text{Mo-O})$				
447	$\delta(\text{Mo-O})$				
466	$\delta(\text{Mo-O})$				
486	$\delta(\text{Mo-O})$				
548	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$				
575	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$				
632	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$				
763	$\nu_{\text{s}}(\text{O-Mo-O})$				
776	$\nu_{\text{s}}(\text{O-Mo-O})$				
821	$\nu_{\text{s}}(\text{O-Mo-O})$				
843	$\nu_{\text{s}}(\text{O-Mo-O})$				
852	$\nu_{\text{s}}(\text{O-Mo-O})$				
868	$\nu_{\text{s}}(\text{O-Mo-O})$				
889	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O})$				
895	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O})$				
912	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O})$				
919	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo-O})$				
937	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo-O})$				

δ = deformação, ν_{s} = estiramento simétrico e ν_{as} = estiramento antissimétrico.

Mo^{IV} = molibdênio tetracoordenado, Mo^{V} = molibdênio pentacoordenado, and Mo^{VI} = molibdênio hexacoordenado

Adicionalmente, na Figura 32, é apresentada a evolução espectral Raman do KMO em diferentes temperaturas entre 2900 e 3580 cm^{-1} . Até 443 K observam-se as bandas referentes às vibrações das moléculas de H_2O , todavia, a partir de 463 K, essas bandas desaparecem,

corroborando que ocorre o processo de desidratação no cristal, levando a estrutura cristalina para uma nova simetria.

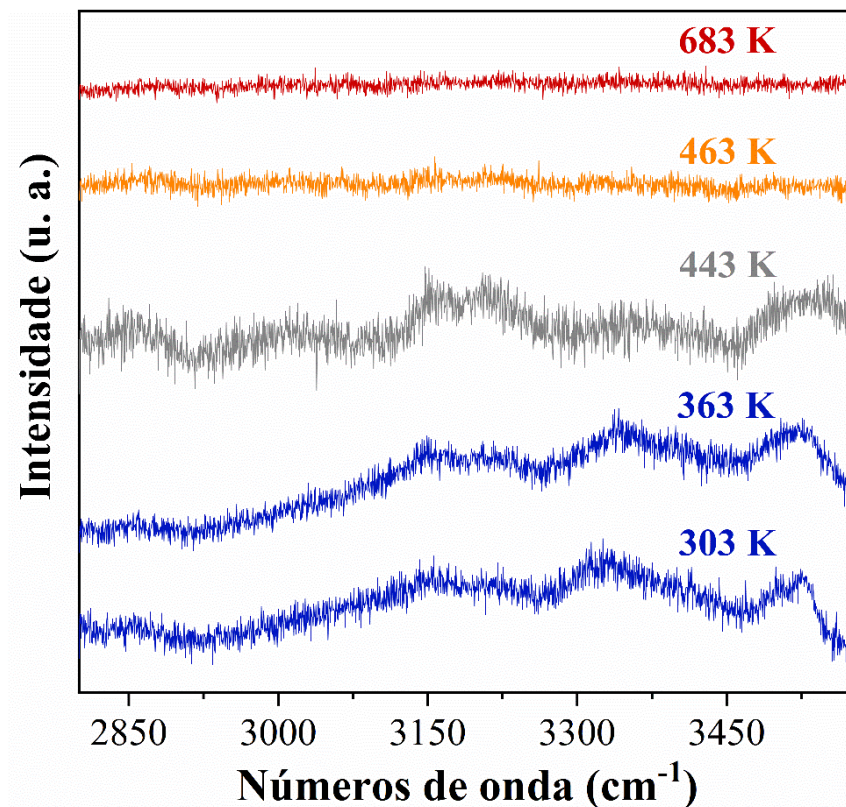


Figura 32. Espectros Raman do KMO em função da temperatura na região espectral entre 2800 a 3580 cm⁻¹.

Em resumo, as mudanças observadas nos espectros Raman indicam que o processo de desidratação do material causa mudanças significativas na coordenação dos grupos molibdatos do KMO, que provoca o rearranjo de parte dos octaedros MoO₆ condensados da fase K₆Mo₇O₂₄·4H₂O em unidades tetraédricas MoO₄ e poliedros penta-coordenados MoO₅ presentes nas estruturas das fases K₂Mo₂O₇ e K₂Mo₃O₁₀, respectivamente, que formam o composto anidro em 463 K.

Adicionalmente, a partir de 543 K, verifica-se um aumento nas intensidades das bandas *c*, *d*, *e* e *f*, associadas aos estiramentos dos átomos de oxigênio ligados às unidades tetraédricas MoO₄ na fase K₂Mo₂O₇. Esse resultado corrobora o estudo DRX em função da temperatura *in situ* e análise térmica que mostrou que, a partir de 543 K, ocorre um evento endotérmico, com absorção de calor, possivelmente associado à saída de átomos de oxigênio e um rearranjo dos grupos molibdatos em unidades MoO₄ pertencentes à fase K₂Mo₂O₇.

3.4 Conclusões

Os estudos abrangendo as propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais e físicas do cristal KMO foram apresentados e discutidos. Em 303 K, o padrão de DRXP mostrou que o cristal tem simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$. A análise vibracional identificou os modos vibracionais. O resultado de espectroscopia de transmitância óptica mostrou que o cristal KMO apresenta baixa transmitância, especialmente na região do ultravioleta, sugerindo uma potencial aplicação em filtros e sondas fotodetectoras de UV. As análises térmicas mostraram que o material é estável de 300 K até aproximadamente 370 K. A partir dessa temperatura, o KMO passa por uma transformação de fase devido à desidratação de quatro moléculas de H_2O , produzindo um material anidro e parcialmente amorfo. Além disso, o cristal sofre uma transição de fase (amorfo para forma cristalina) em aproximadamente 520 K. Os resultados de DRXP *in situ* em função da temperatura em ar atmosférico mostraram que até 683 K, o KMO apresenta três mudanças de fase: fase hexahidratada (303 K, monoclinica $P2_1/c$) → fase anidra desordenada (423 K, parcialmente amorfa) → composto anidro cristalino (463 K, $K_2Mo_3O_{10}$ monoclinico $C2/c$ e $K_2Mo_2O_7$ triclinico $P\bar{1}$). Por outro lado, as medidas em vácuo mostraram que a desidratação do cristal ocorre a partir de 323 K e a cristalização do composto a partir de 423 K. Adicionalmente, em ambos os estudos em ar atmosférico e em vácuo, um aumento da fase triclinica no composto foi observado a partir de 543 K. As fases e suas respectivas porcentagens foram determinadas por meio do método Rietveld. As mudanças nos espectros Raman em função da temperatura corroboram as mudanças de fases analisadas nos termogramas e difratogramas. Em particular, a partir de 543 K, observou-se um aumento nas intensidades das vibrações de estiramento dos grupos MoO_4 , pertencentes à fase $K_2Mo_2O_7$. Os resultados indicam que a partir de 543 K ocorre saída de átomos de oxigênio levando a um rearranjo dos grupos molibdatos em unidades tetraédricas MoO_4 . As micrografias de MEV mostraram que o vácuo favorece o aumento da morfologia tipo bastão, associada à fase $K_2Mo_2O_7$. A partir desses resultados, foi possível estabelecer uma melhor compreensão do comportamento térmico-estrutural do cristal de KMO.

4. DICUPRODIMOLIBDATO TRIHIDROGENADO DE POTÁSSIO

4.1 Descrição geral

Hidróxidos em camadas são uma classe especial de materiais cujas estruturas cristalinas são formadas pelo empilhamento de unidades bidimensionais, eletricamente carregadas ou neutras, conectadas entre si por meio de forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio, sendo particularmente adequados para reações de intercalação e funcionalização de superfície [134,135]. A importância dos compostos em camadas é baseada em suas habilidades de reter espécies químicas com cargas elétricas compatíveis, o que possibilita a expansão ou contração da dimensão ao longo do eixo basal, normalmente perpendicular às camadas, enquanto a estrutura geral é mantida [136].

Os molibdatos de metais de transição, por sua vez, vêm atraindo atenção nos últimos anos em diversos campos da ciência e tecnologia devido às suas propriedades fotoluminescentes [137,138], fotocatalíticas [139,140], magnéticas [141,142], aplicações em anodos para baterias de lítio e supercapacitores [143,144], atividade bacteriana [145,146], sendo utilizados ainda como inibidores de corrosão para o ferro e suas ligas [135], dentre outros. Nesse contexto, a síntese de molibdatos de metais de transição em camadas (LTMs, do inglês *layered transition metal molybdates*) é de grande interesse por sua química de intercalação, área de superfície interna potencialmente acessível e como precursores para geração de nano-folhas 2D [15,16].

Os LTMs possuem fórmula geral $AT_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$, onde $A = NH_4^+$, Na^+ ou K^+ e $T = Mn^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ou combinações desses metais. Dois politipos estruturais têm sido identificados para esses materiais, sendo descritos pela primeira vez por Pezerat [147] na década de 1960 como fases ϕ_x e ϕ_y , respectivamente. Posteriormente, Clearfield *et al.* [148] (ϕ_x) em 1967 e Levin *et al.* [149] (ϕ_y) em 1996 resolveram as suas estruturas. Em ambas as fases, o metal divalente encontra-se em coordenação octaédrica e o grupo molibdato hexavalente em coordenação tetraédrica, formando folhas que são unidas umas às outras por meio de forças de Van der Waals [16].

A fase ϕ_x é caracterizada por cadeias de octaedros dos metais de transição conectadas por grupos de molibdatos tetraédricos, enquanto que na fase ϕ_y , os octaedros dos metais de transição compartilham as bordas formando camadas [18,150]. Além disso, a fase ϕ_x é tipicamente monoclinica, com grupo espacial $C2/m$, enquanto que a fase ϕ_y cristaliza em sistema trigonal, com grupo espacial $R-3$ [151]. A Figura 33 apresenta difratogramas simulados e diagramas esquemáticos dessas fases.

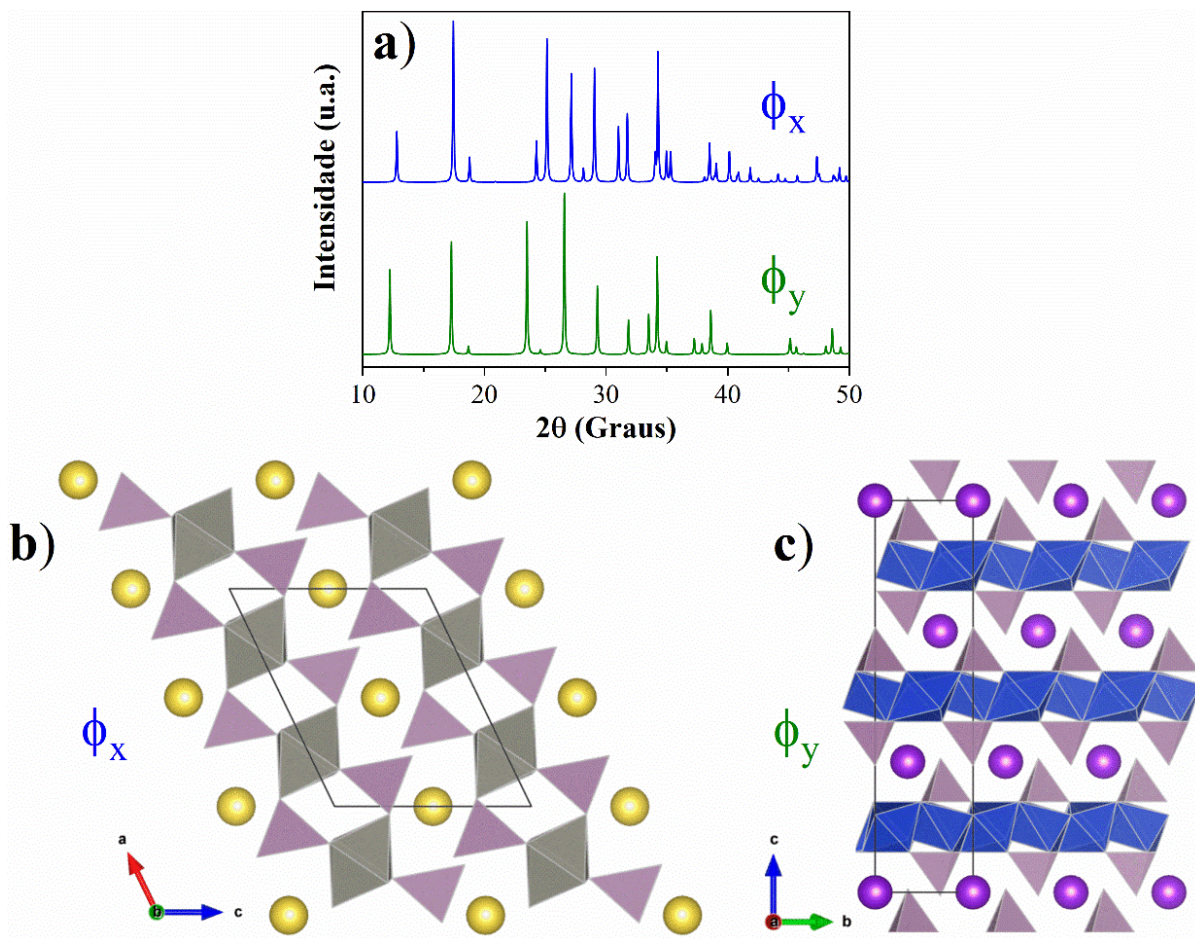


Figura 33. a) Padrões de difração simulados e diagramas esquemáticos das estruturas b) ϕ_x e c) ϕ_y dos LTMs de fórmula geral $AT_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$.

A Tabela 3 apresenta LTMs de séries conhecidas na literatura. Além desses, também são relatados os compostos trimetálicos $(NH_4)H_2Co_2O(OH)(MoO_4)_{1.6}(WO_4)_{0.4} \cdot H_2O$ [18] e $(NH_4)Ni_{2.4}Co_{0.6}O(OH)(MoO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ [152], que apresentam fase ϕ_y . LTMs com fase ϕ_x já foram reportados em síntese com os cátions monovalentes NH_4^+ , Na^+ e K^+ , todavia, a fase ϕ_y só foi observada em sistemas contendo amônio [15,17,149,153].

Tabela 3. Combinações de T^{2+} e A^+ e estruturas observadas para LTMs reportados previamente com fórmula geral $AT_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$.

T^{2+}	A^+		
	NH_4^+	Na^+	K^+
Mn^{2+}	ϕ_x [151]	ϕ_x [154]	ϕ_x [155]
Fe^{2+}	-	ϕ_x [156]	ϕ_x [17]
Co^{2+}	ϕ_y [153]	ϕ_x [157]	ϕ_x [158]
Ni^{2+}	ϕ_y [149]	ϕ_x [159]	ϕ_x [158]
Cu^{2+}	ϕ_y [17]	-	-
Zn^{2+}	ϕ_y [160]	ϕ_x [148]	ϕ_x [158]

De modo particular, os molibdatos com metais de transição são conhecidos como potenciais eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia graças a sua grande faixa de possibilidades de estados de oxidação (de Mo^{6+} a Mo^0), que resulta em uma alta capacidade teórica, além de excelente atividade eletroquímica, boa condutividade elétrica, baixo custo, síntese fácil, boa disponibilidade e natureza ecológica [81,82]. Por conta disso, várias pesquisas têm se concentrado no estudo desses materiais para obtenção de eletrodos com melhor desempenho em supercapacitores nos últimos anos [61,65,84–86].

Além disso, existe um interesse especial no estudo da decomposição térmica dos LTMs, que pode levar à formação de óxidos metálicos mistos que diferem em suas reatividades quando em sínteses em soluções aquosas contendo molibdatos [15]. Essas propriedades são exploradas em descontaminação de fluxos de águas residuais [161,162], preparação de catalisadores de base ativados [163,164] e síntese de hidróxidos duplos em camadas contendo várias espécies aniônicas que podem ser de difícil incorporação via outras rotas sintéticas. Desse modo, dependendo da extensão e decomposição térmica, as estruturas em camada das fases resultantes podem permanecer praticamente inalteradas em relação ao precursor [165], permitindo a manipulação das espécies de intercadas sem grandes variações de estequiometria ou dispersão dos cátions metálicos.

Nesse contexto, esse estudo apresenta o novo molibdato $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, sendo o primeiro LTM contendo o cátion potássio a cristalizar na fase ϕ_y . As propriedades estruturais, morfológica e composicional foram investigadas por meio de difração de raios X em pó, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia. As propriedades vibracionais são analisadas por meio de espectroscopias de infravermelho e Raman. Além disso, um estudo eletroquímico foi realizado com o objetivo de avaliar sua potencial aplicação como material eletrodo em dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica. Adicionalmente, uma extensiva investigação da decomposição térmica é conduzida utilizando termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) associada com medidas *in situ* e *ex situ* de difração de raios X em pó (DRXP) em função da temperatura em ar atmosférico e em vácuo.

4.2 Metodologia

4.2.1 Materiais e método

O método sonoquímico foi empregado para a síntese do material. Inicialmente, foram preparadas duas soluções. Na primeira, dissolveu-se 2 mmol de K_2MoO_4 (Sigma-Aldrich, 99%) em 10 mL de água destilada e, na segunda, dissolveu-se 1 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) em 10 mL de água destilada. Em seguida, uma sonda de ultrassom (19 KHz) foi imersa na solução de cloreto de cobre e simultaneamente a solução de molibdato de potássio foi adicionada gota a gota. Após a completa adição do molibdato de potássio, a mistura foi mantida sob agitação no ultrassom por 30 minutos, resultando na formação de uma suspensão coloidal esverdeada. Em seguida, a suspensão coloidal foi lavada com água destilada e centrifugada em 5000 rpm (3040 g) várias vezes para a eliminação de qualquer impureza e seca a 50 °C durante 24 horas em forno de ar quente.

4.2.2 Caracterizações

4.2.2.1 Difração de raios X em pó (DRXP) e refinamento Rietveld

As medidas de DRXP em temperatura ambiente e em função da temperatura foram realizadas em um difratômetro da *Bruker*, modelo *D8 Discover* (Fig. S1a do material suplementar), operando com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente 40 mA, geometria parafocal Bragg-Bretano, e detector linear LynxEye XE. As medidas foram realizadas em um intervalo angular (2θ) variando entre 8° e 100°, passo angular 0,02° e tempo de aquisição de 1 segundo. Para as medidas em altas temperaturas foi utilizada uma câmara da *Anton-Paar*, modelo HTK 1200N (Fig. S1b), na faixa de temperatura de 300 a 800 K. Para baixas temperaturas (300-13 K) utilizou-se uma câmara *Cryosystems* da Oxford (Fig. S1c). Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld por meio do *software* GSAS II, utilizando os dados cristalográficos coletados no banco de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As medidas foram realizadas na Central Analítica de Materiais (CeMAT) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em São Luís.

4.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

A morfologia foi investigada através de um microscópio eletrônico de varredura da *Zeiss*, modelo EVO 15 equipado com detector SE (Fig. S2a). Para realização das medidas, a amostra foi depositada e fixada em porta-amostra com fita condutora de carbono e recoberta com ouro. Adicionalmente, a composição elementar do material foi identificada por meio de espectroscopia de raios X por dispersão de energia, usando um detector da *Bruker*, modelo *XFlash 410-M* (Figura S2b). As medidas foram realizadas na Central Analítica de Materiais (CeMAT) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em São Luís.

4.2.2.3 Análises vibracionais

As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no pó foram feitas em um espectrômetro da *Nicolet*, modelo *Nexus 470* (Fig. S3b). Os dados foram obtidos utilizando a técnica de pastilhas de KBr, na faixa de número de onda entre 400 a 3900 cm^{-1} , 64 varreduras e resolução espectral de aproximadamente 4 cm^{-1} . A medida foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI) na UFMA de São Luís.

A medida de espectroscopia Raman foi feita em um espectrômetro triplo da *Jobin-Yvon*, modelo T64000 (Fig. S4a), equipado com detector CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado a nitrogênio líquido. Foi utilizado laser de estado sólido $\lambda = 532 \text{ nm}$, com filtro 50%, focalizado na superfície da amostra com uma lente objetiva de aumento de 20x e distância focal de 20,5 mm. Os espectros Raman foram coletados utilizando-se 5 acumulações e tempo de aquisição 60 segundos, com as fendas ajustadas de modo a serem obtidos espectros com resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI) na UFMA de São Luís.

4.2.2.4 Análises térmicas

A medida de TG foi feita em um analisador termogravimétrico da *TA Instruments*, modelo Q50, utilizando cadinho de alumínio, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de

ar de 100 mL/min, sob taxa de aquecimento de 10 K/min e utilizando aproximadamente 5,62 mg de amostra em um intervalo de temperatura de 30 a 1100 K. Já a medida de DSC foi feita em um equipamento *DSC-60* da *Shimadzu*, a partir de 5,80 mg de amostra, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL/min, utilizando cadinho de alumínio aberto em uma faixa de temperatura entre 300 e 720 K com taxa de aquecimento de 10 K/min. As medidas foram realizadas na Central Analítica de Química na UFMA em São Luis.

4.2.2.5 Análises eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302 N e 128 N da *Metrohm Autolab*, equipado com um módulo FRA2 e controlado com o *Software* NOVA 2.1.3. O equipamento foi utilizado para identificar o comportamento supercapacitor do material em um sistema com três eletrodos em solução aquosa de 3 M KOH, utilizada como eletrólito. Fio de Platina e Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl/sat) foram usados como contraeletrodo e eletrodo de referência, respectivamente (Fig. S7 do material suplementar).

O eletrodo de trabalho foi preparado depositando o material sintetizado em espuma de Ni, utilizada como substrato. A proporção de massa do material ativo (KCMO), *carbon black* (Super P®) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) utilizada foi de 8:1:1, com massa do material ativo de 0,3 mg. As características eletroquímicas foram estudadas por meio de voltametria cíclica e medidas de carga/descarga galvanostáticas em temperatura ambiente. A partir das análises das medidas de carga/descarga galvanostáticas, foram calculadas as capacitâncias específicas (C_{esp}) para cada densidade de corrente, conforme a equação 3 [32,63,65]:

$$C_{esp} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (3)$$

Onde I é a corrente de descarga (A), Δt é o tempo de descarga (s), m é a massa do material ativo (mg) e ΔV é a janela de potencial (V).

Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado ($\approx 0,2 \text{ cm}^2$) revestido com o material ativo. O revestimento foi preparado por gotejamento de 10 μL de uma dispersão de 5 mg/mL do material ativo em uma solução de água/etanol contendo 50 μL de Nafion a 5,0 %m. As medidas

foram conduzidas em uma solução eletrolítica de KCl 1 M contendo 5 mM de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$, na faixa de 0,01 a 100 kHz, amplitude de 10 mV, em torno do potencial de circuito aberto.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Síntese e DRXP

O método sonoquímico é normalmente utilizado para induzir reações químicas em líquidos, podendo favorecer a síntese de nanomateriais. Nesse método, o uso de ondas ultrassônicas de alta intensidade aplicadas em soluções cria flutuações rápidas de pressão, resultando na formação de bolhas microscópicas, que quando colapsam, geram calor local intenso e altas forças de cisalhamento, que podem iniciar e acelerar reações químicas a nível molecular em condições extremas que, por sua vez, quebram ligações químicas, promovem a nucleação de nanomateriais e levam à rápida formação de partículas finas ou nanoestruturadas [32,33,61].

A Figura 34 mostra uma fotografia do pó do material, obtido pelo método sonoquímico, que se apresenta na cor verde pálido.



Figura 34. Fotografia do pó molibdato $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$.

Para o material obtido, a base de dados ICSD não contém nenhum padrão correspondente para um composto de molibdato hidratado contendo potássio e cobre. Entretanto, verificou-se uma correspondência muito próxima com o padrão cristalográfico [04-018-0438] do ICSD, que descreve um composto com a fórmula $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}$ [17], pertencente à classe dos LTM.

Com base na análise qualitativa dos difratogramas, foi assumido que o material obtido é isoestrutural da fase ϕ_y , com fórmula que pode ser escrita como $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$. O

refinamento Rietveld foi feito para verificação dessa suposição, onde todos os átomos de nitrogênio do grupo NH_4 foram substituídos por átomos de potássio. O difratograma em temperatura ambiente refinado pelo método Rietveld obtido é mostrado na Figura 35.

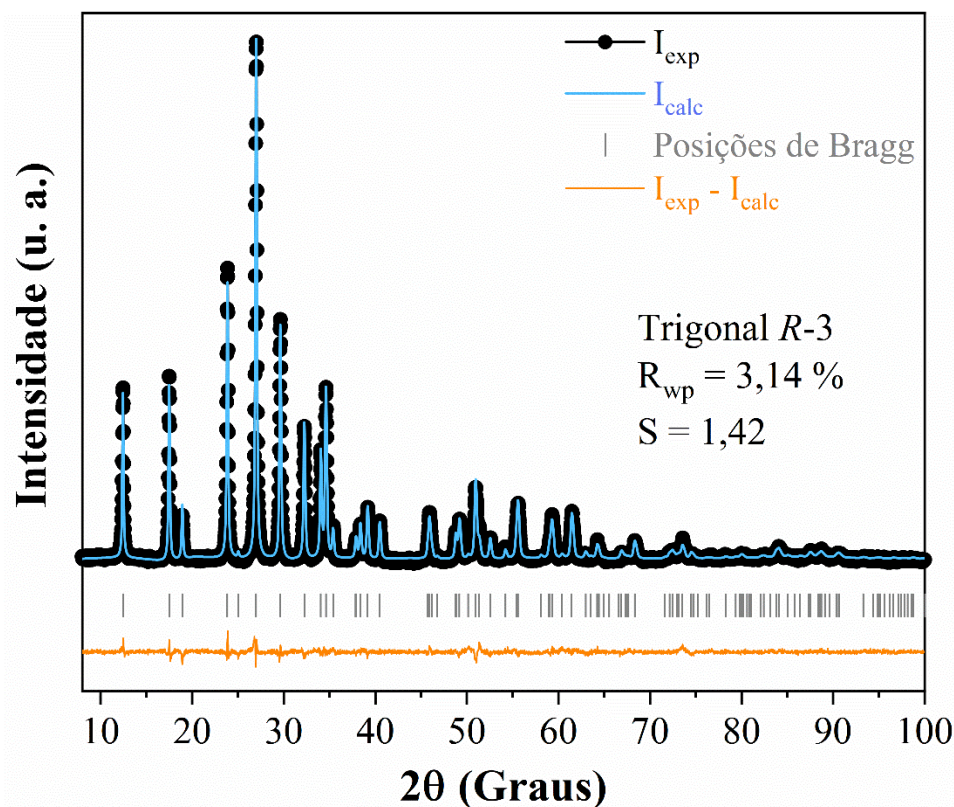


Figura 35. DRXP refinado pelo método Rietveld em temperatura ambiente (300 K) do $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$.

A análise qualitativa do refinamento e os índices de confiança $R_{\text{wp}} = 3,14 \%$ e $S = 1,42$ confirmam que o material sintetizado é um LTMs, com fórmula $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ e estrutura pertencente à fase ϕ_y , que cristaliza em um sistema trigonal com grupo espacial $R\text{-}3$ (C_{3i}^2), contendo três moléculas por célula unitária ($Z = 3$). Os parâmetros de rede são $a = b = 6,0320(3) \text{ \AA}$, $c = 21,3445(6) \text{ \AA}$ com $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ e $V = 672,58(5) \text{ \AA}^3$. Até onde sabemos, esse é o primeiro LTMs com um cátion monovalente diferente do NH_4^+ na fase ϕ_y relatado na literatura.

Os resultados obtidos revelam que o $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, daqui em diante chamado de KCMO, consiste de uma estrutura lamelar bidimensional constituída por unidades octaédricas $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6\}$ com bordas compartilhadas e tetraedros $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4\}$, conforme ilustrado na Figura 36. Além disso, o refinamento sugere que o fator de ocupação de cada átomo de cobre é $2/3$, adotando uma hexa-coordenação com octaedros distorcidos e distâncias Cu-O na faixa de $1,863(2) - 2,436(5) \text{ \AA}$. As posições atômicas, fatores de ocupação e parâmetros de

deslocamento atômicos são apresentados na Tabela 4. Adicionalmente, na Tabela 5 são mostrados comprimentos e ângulos de ligação relevantes.

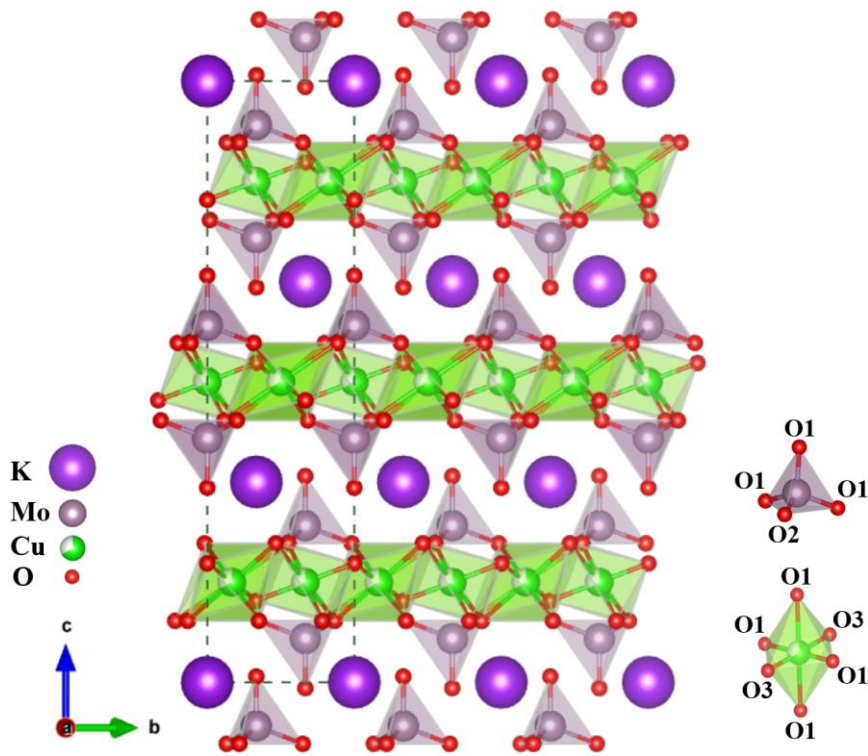


Figura 36. Estrutura cristalina do KCMO sem os átomos de hidrogênio, ao longo do eixo *a*.

Tabela 4. Posições atômicas, fatores de ocupação e parâmetros de deslocamento atômico obtidos para o KCMO com o refinamento Rietveld.

Átomo	Sítio Wyckoff	X	Y	Z	F.O.S.	$U_{iso} (\text{\AA}^2)$
Mo1	6c	0	0	0,4061(1)	1	0,0584(6)
Cu1	9d	0,5	0	0,5	0,667	0,0234(8)
K1	3a	0	0	0	1	0,091(2)
O1	18f	0,133(1)	0,782(1)	0,1022(1)	1	0,052(2)
O2	6c	0	0	0,3237(5)	1	0,166(4)
O3	6c	0	0	0,4689(3)	1	0,016(2)

Tabela 5. Comprimentos de ligações e ângulos selecionados do KCMO.

Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Ligação	Ângulo da ligação (°)	Ligação	Ângulo da ligação (°)
Mo–O1	1,784(8)	O1–Mo–O2	110,6(3)	O1 ⁱⁱⁱ –Cu–O1 ^{iv}	89,8(2)
Mo–O2	1,760(1)	O1–Mo–O1 ⁱ	108,3(3)	Mo–O1–Cu	114,3(2)
Cu–O1	2,436(5)	O3 ⁱⁱ –Cu–O3	179,9(1)	Mo–O1–K	116,8(2)
Cu–O3	1,863(2)	O3–Cu–O1 ⁱⁱⁱ	91,9(2)	Cu–O3–K	95,2(1)
K–O1	2,862(6)	O3–Cu–O1 ^{iv}	101,6(2)	Cu–O3–Cu ⁱ	144,1(1)

Transformações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes: (i) $-x+y, 1-x, z$; (ii) $2/3-x, 1/3-y/1/3-z$; (iii) $1-y, 1+x-y, z$; (iv) $x, y-1, z$.

De modo geral, o KCMO, além de representar uma nova estrutura dentro dos LTMs, o composto contendo o cátion K^+ pode apresentar algumas características mais vantajosas em relação aos materiais com NH_4^+ na fase ϕ_y . Por conta da sua natureza inorgânica, um LTMs com potássio tende a ter uma maior estabilidade térmica e química, menor desordem orientacional entre as camadas e ausência de processos de decomposição associados ao NH_4^+ , o que pode favorecer uma maior possibilidade de potenciais aplicações.

4.3.2 Morfologia e composição elementar

A Figura 37 apresenta a imagem de MEV do pó do material disperso em fita de carbono em ampliações de 20 mil e 50 mil vezes, além do espectro de EDS. A imagem de MEV mostra que a morfologia do KCMO apresenta uniformidade nos tamanhos e dimensões dos grãos, em formato de plaquetas, conforme observado na Figura 37a. Adicionalmente, como já previsto pelos resultados de DRXP, que mostraram picos relativamente largos, o tamanho dos grãos do KCMO é menor que 200 nm, conforme apresentado na Figura 37b.

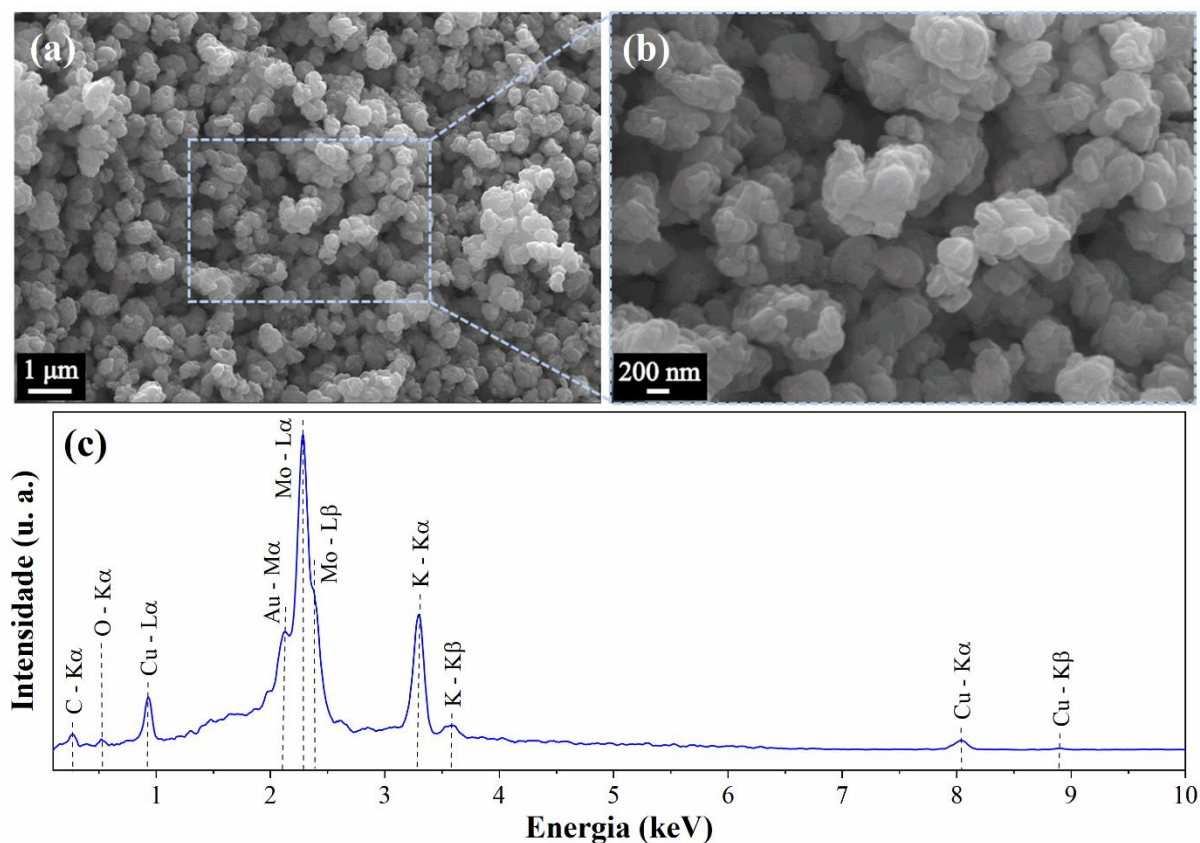


Figura 37. Imagens de MEV em 303 K em magnificações de **a)** 20 kx, **b)** 50 kx e **c)** Espectro de EDS do KCMO.

O Espectro de EDS (Fig. 37c) foi obtido a partir da imagem em magnificação de 20 kx (Fig. 37a). Observam-se picos referentes aos elementos oxigênio ($K\alpha$ - 0,53 keV), molibdênio ($L\alpha$ - 2,3 keV, $L\beta$ e 2,4 keV), potássio ($K\alpha$ - 3,3 keV e $K\beta$ - 3,6 keV) e cobre ($L\alpha$ - 0,9 keV, $K\alpha$ - 8,1 keV e $K\beta$ - 8,9 keV), confirmando a composição elementar do material e corroborando os resultados do refinamento Rietveld. Além disso, são encontrados picos referentes aos elementos carbono e ouro, utilizados para a fixação do pó no *stub* e recobrimento metálico do KCMO, respectivamente.

4.3.3 Análise vibracional

O número de modos vibracionais previstos para o $KCu_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$ foi obtido utilizando-se o método de sítios de simetria proposto por Rousseau, Bauman e Porto [121], com a análise do grupo fator sendo baseada em temperatura ambiente. O material possui estrutura cristalina com simetria trigonal e grupo espacial C_{3i}^2 , contendo três moléculas por célula unitária ($Z = 3$), com os átomos ocupando sítios de Wyckoff de acordo com a Tabela 6. Os sítios de simetria dos hidrogênios foram analisados com base na referência [149]. Cada molécula contém 18 átomos, dessa forma, a célula unitária possui um total de 54 átomos e 162 graus de liberdade.

Tabela 6. Simetria dos sítios dos átomos e modos vibracionais no grupo espacial C_{3i}^2 .

Átomo	Sítio Wyckoff	Simetria do sítio	Representação irredutível
Mo1	6c	C_3	$A_g + A_u + E_g + E_u$
Cu1	9d	C_i	$3A_u + 3E_u$
K1	3a	S_6	$A_u + E_u$
O1	18f	C_1	$3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u$
O2	6c	C_3	$A_g + A_u + E_g + E_u$
O3	6c	C_3	$A_g + A_u + E_g + E_u$
H1	18f	C_1	$3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u$
H2	6c	C_3	$A_g + A_u + E_g + E_u$

Observação: Lembrar que esta análise do grupo fator é baseada na célula unitária primitiva. Nesse caso, precisamos reduzir o número de fórmulas por célula unitária por um fator de 3, *i.e.*, $Z_B = Z/3 = 3/3 = 1$.

Os átomos ocupam sítios que contribuem com 20 modos vibracionais ativos no Raman, com simetria A_g e E_g , além de 28 modos vibracionais ativos no infravermelho, com simetria A_u e E_u , seguindo a expressão da representação irredutível total do grupo fator S_6 : $\Gamma = 10A_g + 10E_g + 14A_u + 14E_u$. Logo, considerando-se todos os sítios da célula unitária, a representação total

Γ^{total} dos modos de vibração em termos da representação irredutível é dada por $\Gamma^{total} = 10A_g + 10E_g + 14A_u + 14E_u$.

Com base na tabela 17B da referência [121], para o grupo fator S_6 , originam-se dois modos acústicos $\Gamma^{ac} = A_u + E_u$. Dessa forma, o $KCu_2OH(MoO_4)_2(H_2O)$ apresenta 26 modos ópticos ativos no infravermelho (Γ^{IR}) e 20 modos ópticos ativos no Raman (Γ^{Raman}) conforme as representações totais descritas por $\Gamma^{IR} = 13A_u + 13E_u$ e $\Gamma^{Raman} = 10A_g + 10E_g$.

A Figura 38 apresenta o espectro FT-IR em temperatura ambiente do pó do KCMO na região entre 400 e 3900 cm^{-1} , com as principais bandas e suas respectivas atribuições em destaque. O espectro medido está em boa concordância com o relatado na literatura. As bandas largas localizadas entre 3530 e 2900 cm^{-1} são devidas às vibrações de estiramentos simétricos ($\nu_s(OH)$) e antissimétricos ($\nu_{as}(OH)$) das hidroxilas presentes na estrutura do material [151]. Os modos de dobramento dos grupos OH estão em torno de 1630 cm^{-1} [150]. Já as bandas vibracionais características das ligações oxigênio-molibdênio e os grupos hidroxilas coordenados ao cobre são observadas entre 1150 e 400 cm^{-1} .

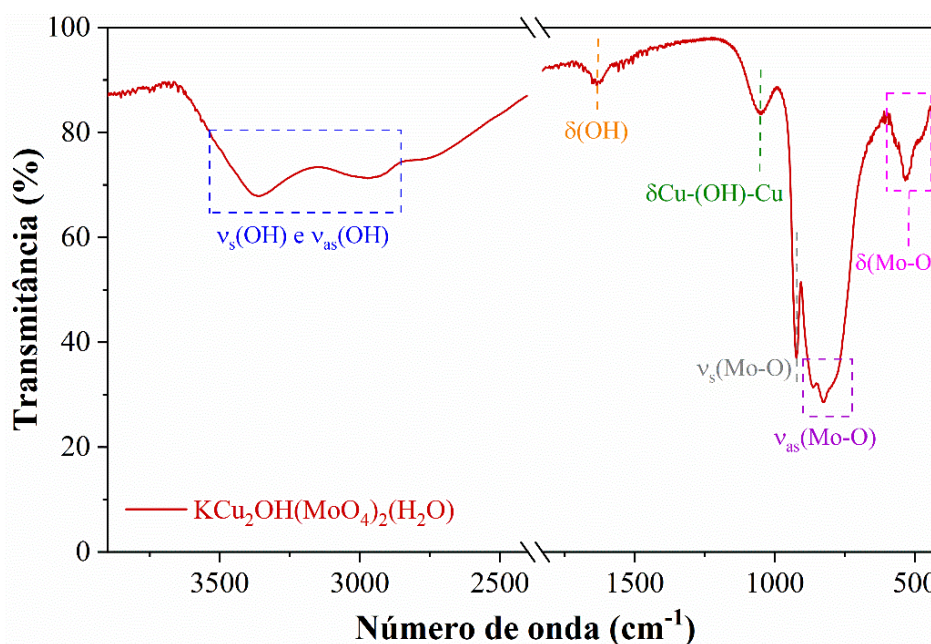


Figura 38. Espectro FT-IR do pó do KCMO na região entre 400 a 3900 cm^{-1} .

A banda em torno de 1052 cm^{-1} é atribuída às vibrações de deformações das ligações Cu-(OH)-Cu [166]. A banda centrada em 923 cm^{-1} está associada ao modo de estiramento simétrico $\nu_s(Mo-O)$ [166]. Já os modos de estiramentos antissimétricos ($\nu_{as}(Mo-O)$) do grupo molibdato são encontrados em 765-880 cm^{-1} [151,166]. Entre 590 e 450 cm^{-1} encontram-se movimentos vibracionais de deformações das ligações Mo-O [125,126].

O espectro Raman do KCMO pulverizado, na faixa de 50 a 1100 cm^{-1} em temperatura ambiente, é apresentado na Figura 39.

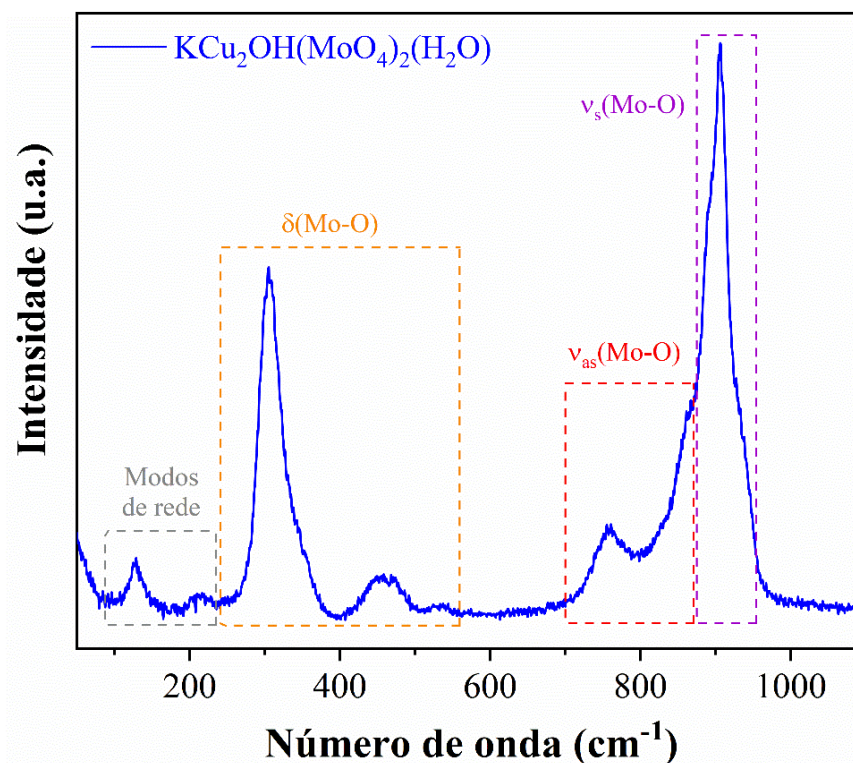


Figura 39. Espectro Raman em temperatura ambiente (300 K) do KCMO na região entre 50 a 1100 cm^{-1} .

Na região entre 950 a 880 cm^{-1} encontram-se os modos associados com os estiramentos simétricos das ligações Mo-O, enquanto que as vibrações de estiramentos antissimétricos estão na região entre 875 e 700 cm^{-1} . Os modos vibracionais relacionados às deformações das ligações terminais Mo-O estão situados na faixa de 560-190 cm^{-1} . Os modos vibracionais localizados abaixo de 170 cm^{-1} são atribuídos aos modos de rede, também chamados de modos externos, que estão relacionados a vibrações provenientes de toda a rede cristalina do material [44].

4.3.4 Medidas eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas no eletrodo KCMO por meio de voltametria cíclica e curvas de carga/descarga galvanostáticas, com o intuito de investigar possíveis processos de redução e oxidação das suas espécies moleculares, estudar os processos de carga e descarga e estimar a quantidade de energia que o material é capaz de armazenar, determinando

a sua capacitância específica em diferentes densidades de corrente, visando explorar sua potencial aplicação em armazenamento de energia.

A Figura 40 exibe os voltamogramas do eletrodo KCMO medidos em velocidades de varredura de 5 a 50 mV/s, com janela de potencial de -0,2 a 0,5 V, em eletrólito 3 M KOH. Os perfis dos voltamogramas mostram a presença de um par de picos redox bem definidos em todas as taxas de varredura, os quais estão relacionados à cinética faradaica reversível e evidenciam um comportamento de armazenamento de carga tipicamente característico de bateria faradaica do eletrodo KCMO [167,168].

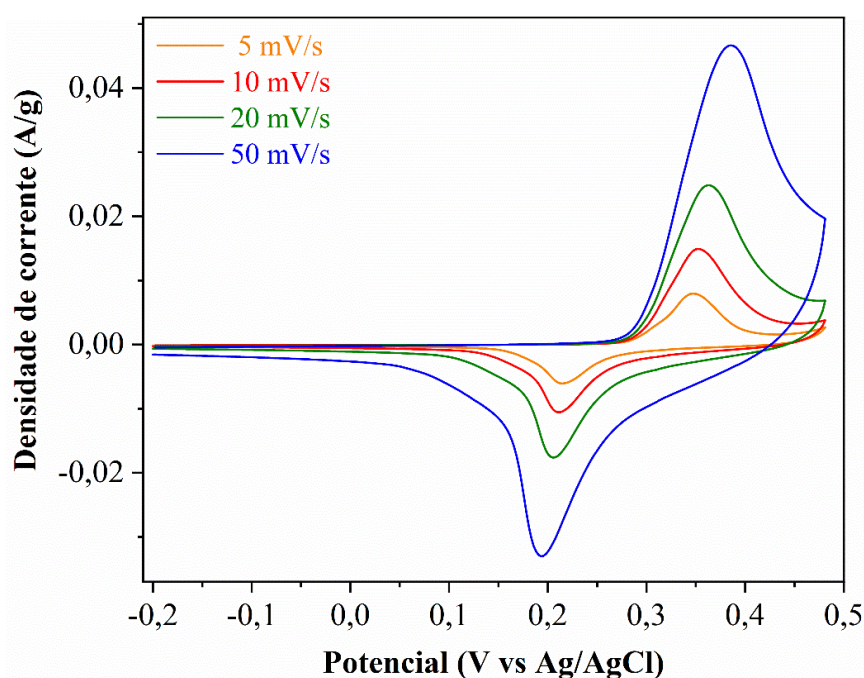


Figura 40. Voltamogramas cíclicos do KCMO em diferentes velocidades de varreduras.

O par de picos redox observados são principalmente devidos à transferência cinética de cargas do Cu^{2+} para Cu^{3+} no eletrodo KCMO [65]. Além disso, conforme aumenta a taxa de varredura, é observado um deslocamento dos picos redox, indicando a reversibilidade eletroquímica do eletrodo KCMO [169].

A Figura 41 mostra curvas de carga/descarga galvanostáticas, obtidas em densidades de corrente aplicadas, variando entre 1 a 10 A/g. As curvas revelam distintos regimes do tipo não linear que indicam um comportamento faradaico do eletrodo KCMO, tipicamente encontradas em materiais de eletrodos supercapacitivos devido a mecanismos de armazenamento de carga do tipo bateria [86,170] e estando em concordância com os perfis dos voltamogramas (Fig. 40). Adicionalmente, nota-se que, em maiores densidades de corrente, o eletrodo KCMO apresenta

carga/descarga mais rápida, enquanto que em menores densidades de corrente um melhor perfil de carga/descarga é observado.

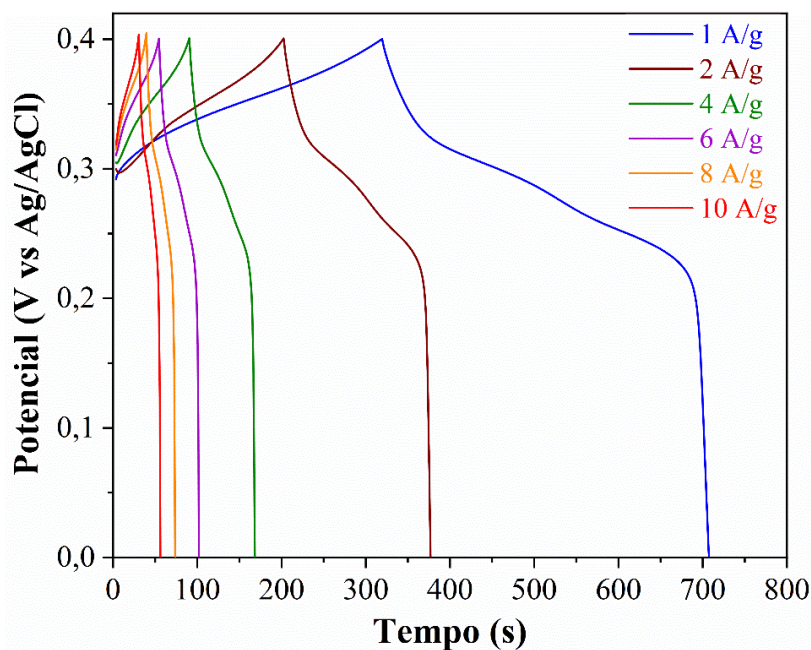


Figura 41. Curvas galvanostáticas de carga/descarga do KCMO em diferentes densidades de corrente.

A partir da análise das curvas de carga/descarga, calcularam-se os valores da capacitância específica (C_{esp}) do eletrodo KCMO em densidades de corrente de 1 a 10 A/g. Os valores calculados são apresentados na Figura 42 e Tabela 7.

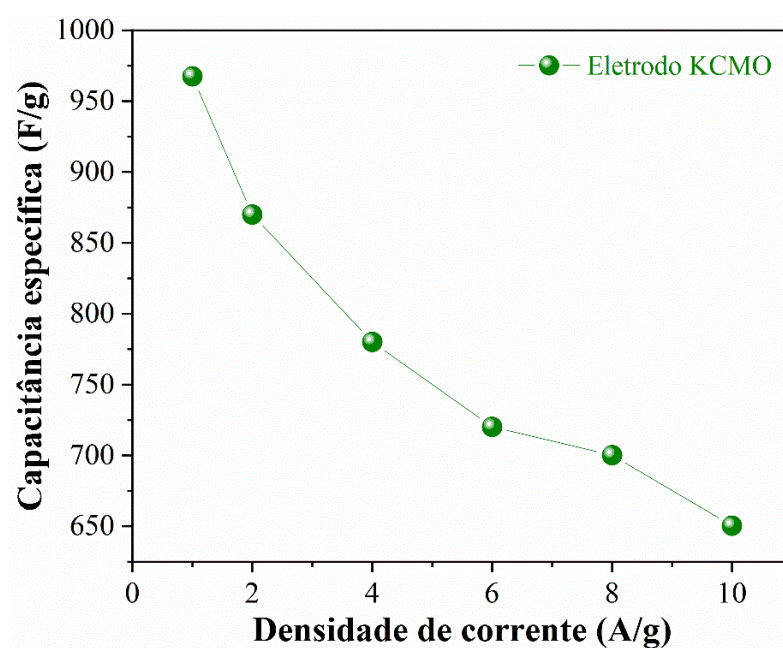


Figura 42. Capacitância específica em função da densidade de corrente do eletrodo KCMO.

Tabela 7. Valores calculados da capacitância específica do eletrodo KCMO em diferentes densidades de corrente.

Densidade de corrente (A/g)	Capacitância específica	
	(F/g)	(mAh/g)
1	967	107
2	870	97
4	780	87
6	720	80
8	700	78
10	650	72

O eletrodo KCMO apresenta valor máximo de capacitância específica de 967 F/g (107 mAh/g) em 1 A/g. Esse valor de capacitância específica calculado é maior comparado com outros trabalhos que estudam materiais a base de molibdatos, como visto na tabela 8, o que sugere um grande potencial como material eletrodo para armazenamento de energia eletroquímica.

Tabela 8. Comparação da capacitância específica do KCMO com outros materiais reportados na literatura.

Material	Eletrólito	Capacitância específica (F/g)	Referência
Sn(MoO ₄) ₂	KOH	109	[171]
Bi ₂ Mo ₂ O ₉	KOH	197	[172]
γ- CuMoO ₄	LiOH	281	[65]
Cu ₃ Mo ₂ O ₉	KOH	283,9	[173]
MnMoO ₄	Na ₂ SO ₄	424	[174]
FeMoO ₄	KOH	493	[168]
NiMoO ₄ <i>hidrate</i>	KOH	652	[175]
CoMoO ₄ /GO	KOH	226	[176]
Cu ₃ Mo ₂ O ₉ /MWCNT	KOH	553	[177]
MnMoO ₄ /MWCNT	KOH	571	[84]
KCMO	KOH	967	Este trabalho

A Figura 43 mostra a curva de estabilidade cíclica do material, que revela boa estabilidade do KCMO com retenção de aproximadamente 62 % da capacitância específica após 1000 ciclos em densidade de corrente de 10 A/g. Esse comportamento indica que o eletrodo apresenta conservação da capacitância após o regime de estabilização, sugerindo uma estrutura robusta e resistente à degradação química após os ciclos iniciais de condicionamento.

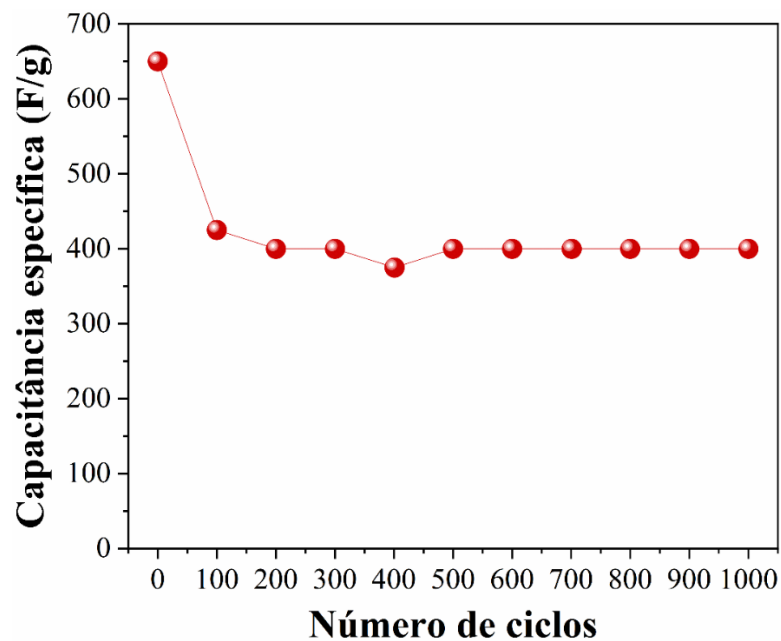
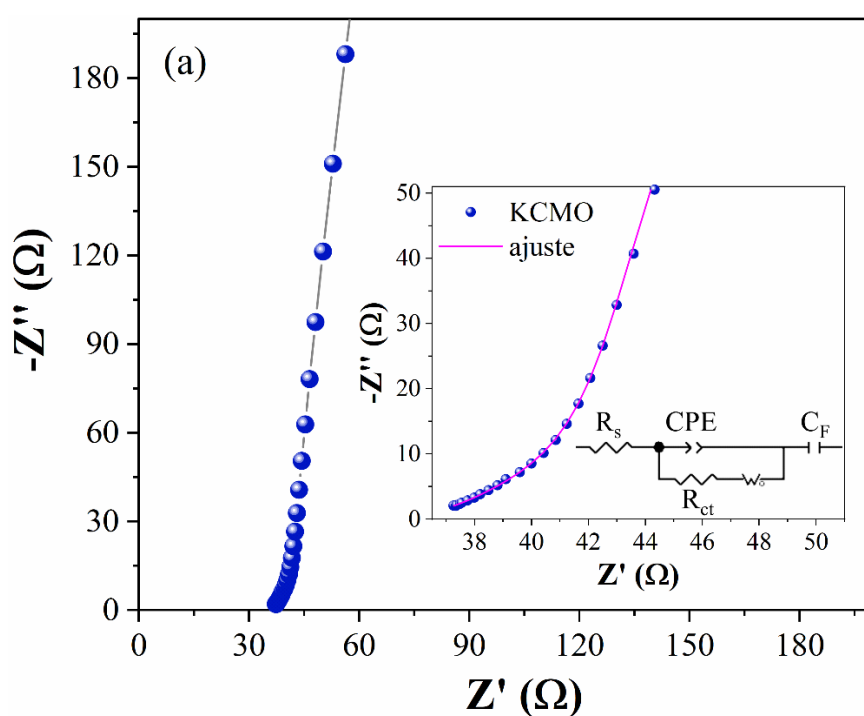


Figura 43. Capacitância específica vs número de ciclos do eletrodo KCMO em densidade de corrente 10 A/g.

A espectroscopia de impedância eletroquímica do eletrodo KCMO foi analisada utilizando gráficos de Nyquist e Bode para investigar a cinética de transferência de carga que ocorre na região interfacial eletrólito/eletrodo. O gráfico de Nyquist (Fig. 44a) mostra a presença de um quase-semicírculo na região de alta frequência, referente à resistência de transferência de carga seguida por uma linha de Warburg na região de baixa frequência, associada com a cinética de difusão iônica.



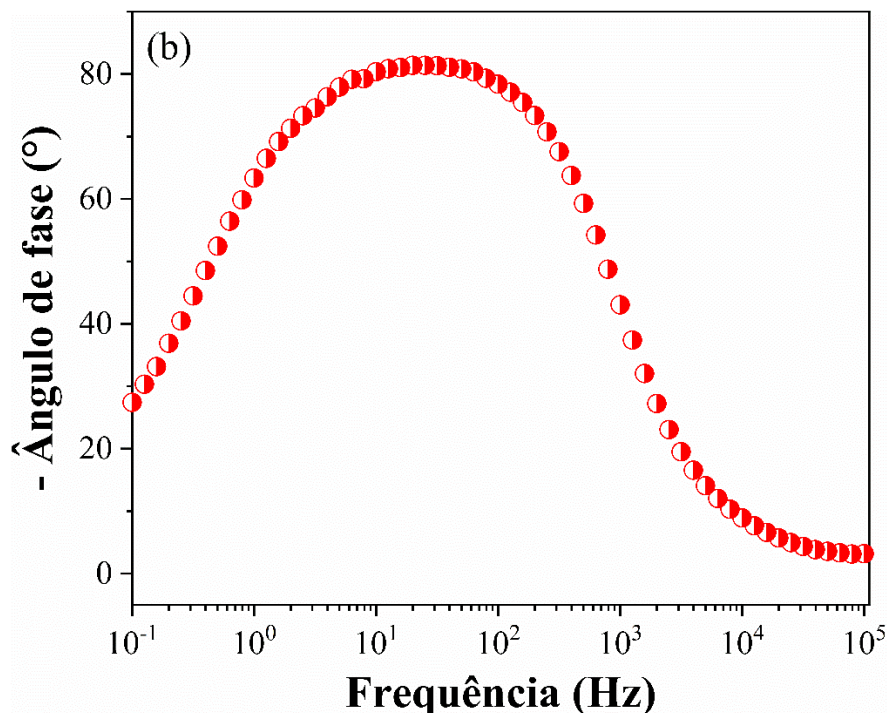


Figura 44. a) Espectro de impedância eletroquímica do KCMO com *inset* mostrando uma imagem com maior ampliação e circuito equivalente. **b)** Gráfico de Bode do ângulo de fase do eletrodo KCMO.

O circuito equivalente é apresentado no *inset* da Figura 45a. O $R_s = 37,28 \, \Omega$ está relacionado à resistência da solução, que considera a condutividade iônica do eletrólito e as resistências na configuração experimental. O baixo valor do $R_{ct} = 3,52 \, \Omega$ indica uma rápida cinética de transferência de carga e reflete as resistências às reações faradaicas na interface eletrodo-eletrólito. Esses parâmetros em conjunto descrevem o armazenamento de carga (C, W) e capacidade de potência (R_s , R_{ct}), tornando o circuito adequado para análise e otimização do eletrodo KCMO para aplicações em supercapacitores [178]. A Figura 44b mostra o gráfico de ângulo de fase de Bode e revela a natureza capacitiva do KCMO, com ângulo de fase máximo de aproximadamente 80° na região entre 10 a 100 Hz [65].

4.3.5 Análises térmicas

Os termogramas TG-DSC do KCMO são apresentados na Figura 45. Através da curva TG nota-se que o material apresenta uma perda de massa gradual até aproximadamente 640 K, contudo, entre 640 e 655 K, verifica-se uma perda de massa acentuada.

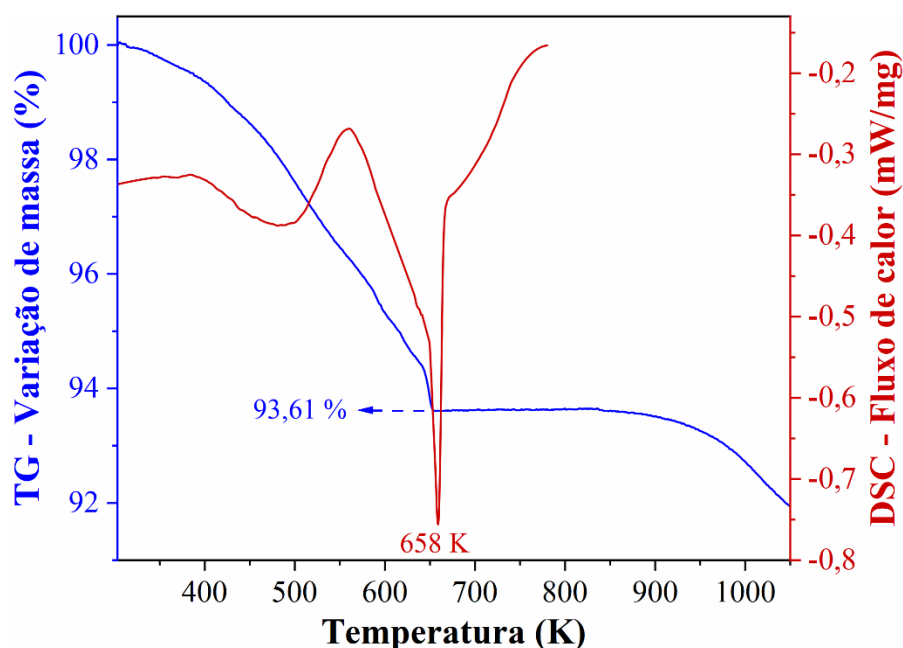


Figura 45. Termogramas de TG-DSC do KCMO.

Por outro lado, na curva DSC, observam-se dois eventos endotérmicos nas regiões entre 390-523 K e 650- 670 K e um evento exotérmico entre 523 e 590 K. Os eventos endotérmicos corroboram a curva TG, devendo estar relacionados com a desidratação do KCMO. Até 655 K, o material sofre uma perda de massa de -6,39 % (33,3 g/mol), associada à perda de moléculas de H₂O e OH da sua estrutura. Já o evento exotérmico provavelmente está associado à cristalização de novas fases conforme o molibdato desidrata, como será investigado a seguir, por meio de medidas de DRXP em função da temperatura.

4.3.6 DRXP em função da temperatura

Para um melhor entendimento dos eventos físico-químicos observados nos termogramas TG-DSC do KCMO, foram realizadas medidas de DRXP *in situ* para investigar a evolução estrutural do material em função da temperatura. As análises *in situ* foram realizadas em ar atmosférico e em vácuo. Adicionalmente, realizou-se ainda o estudo da evolução estrutural em baixas temperaturas.

4.3.6.1 DRXP *in situ* em função da temperatura em ar atmosférico

A Figura 46 apresenta os padrões de difração obtidos em ar atmosférico entre as temperaturas de 300 a 800 K.

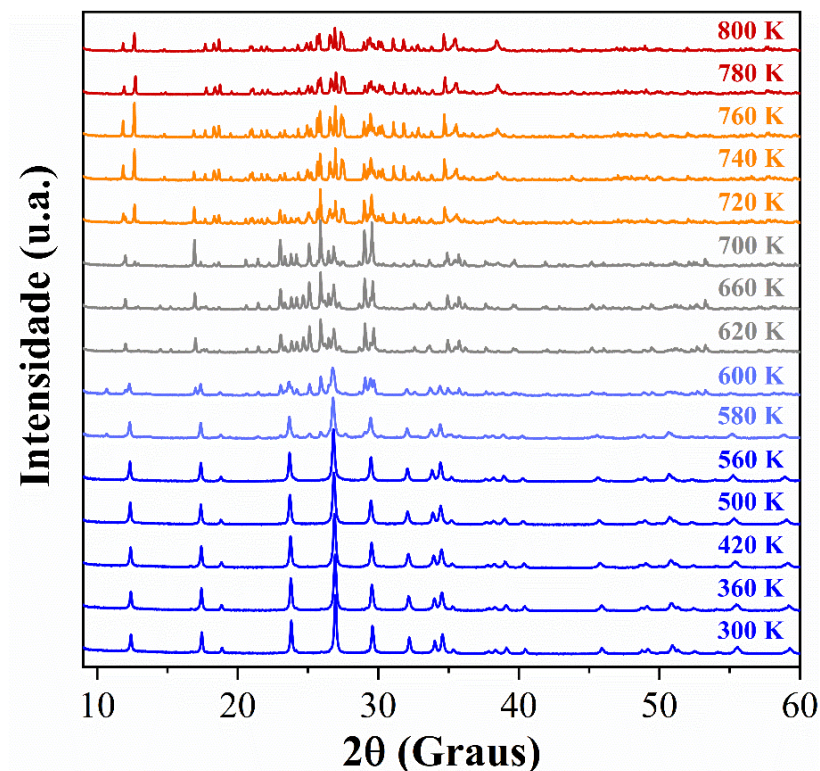


Figura 46. Difratomogramas *in situ* do KCMO em função da temperatura (300 – 800 K) em ar atmosférico.

Verifica-se que o KCMO é termicamente estável de 300 K até a temperatura de 560 K, permanecendo com sua estrutura cristalina no sistema trigonal e no grupo espacial $R\bar{3}$. Todos os difratogramas nessa faixa de temperatura foram refinados pelo método Rietveld. As Figuras 47a-b mostram as variações dos parâmetros de rede e volume da célula unitária do KCMO na faixa de temperatura entre 300 a 560 K.

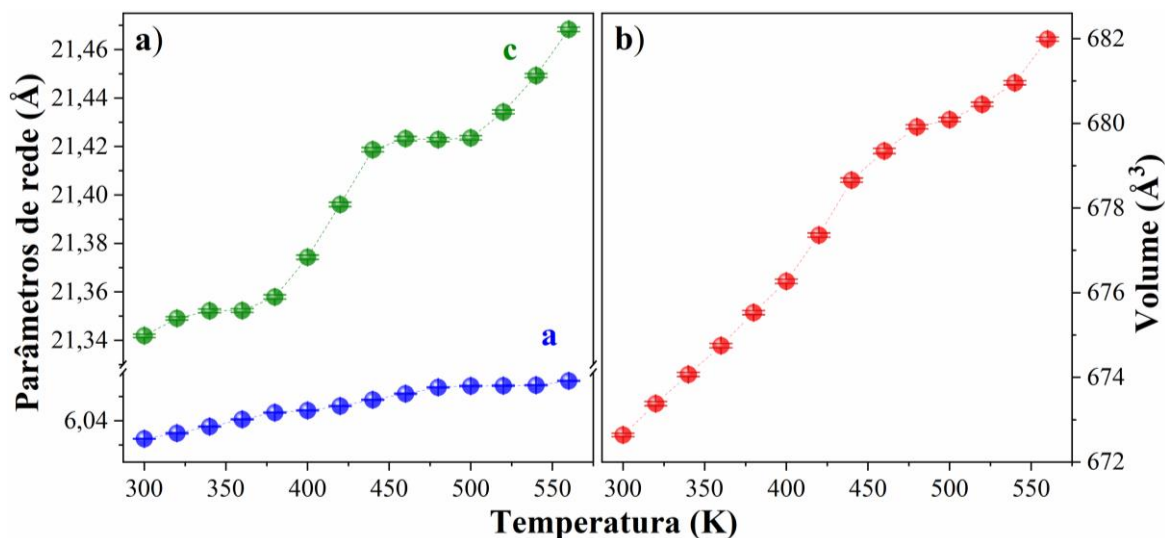


Figura 47. a) Parâmetros de rede e b) volume da célula unitária do KCMO em função da temperatura em ar atmosférico.

O KCMO apresenta um padrão anisotrópico em relação à expansão nas direções [100] e [001], uma vez que se observam diferentes inclinações da reta que une os pontos dos gráficos dos parâmetros de rede a e c da célula unitária em função da temperatura (Fig. 47a). O parâmetro a aumenta de maneira aproximadamente uniforme até 560 K. Por outro lado, o parâmetro c apresenta um padrão não uniforme nesse intervalo de temperatura, com a maior inclinação entre 380 a 440 K. Na Figura 47b é mostrada a variação do volume da célula unitária do KCMO, que aumenta conforme aumenta a temperatura.

Os coeficientes de expansão térmica para a fase trigonal ($R-3$) do KCMO foram obtidos dos refinamento até 560 K. A Figura 48 apresenta o comportamento de $\Delta L/L_0$ e os valores estimados para esses coeficientes.

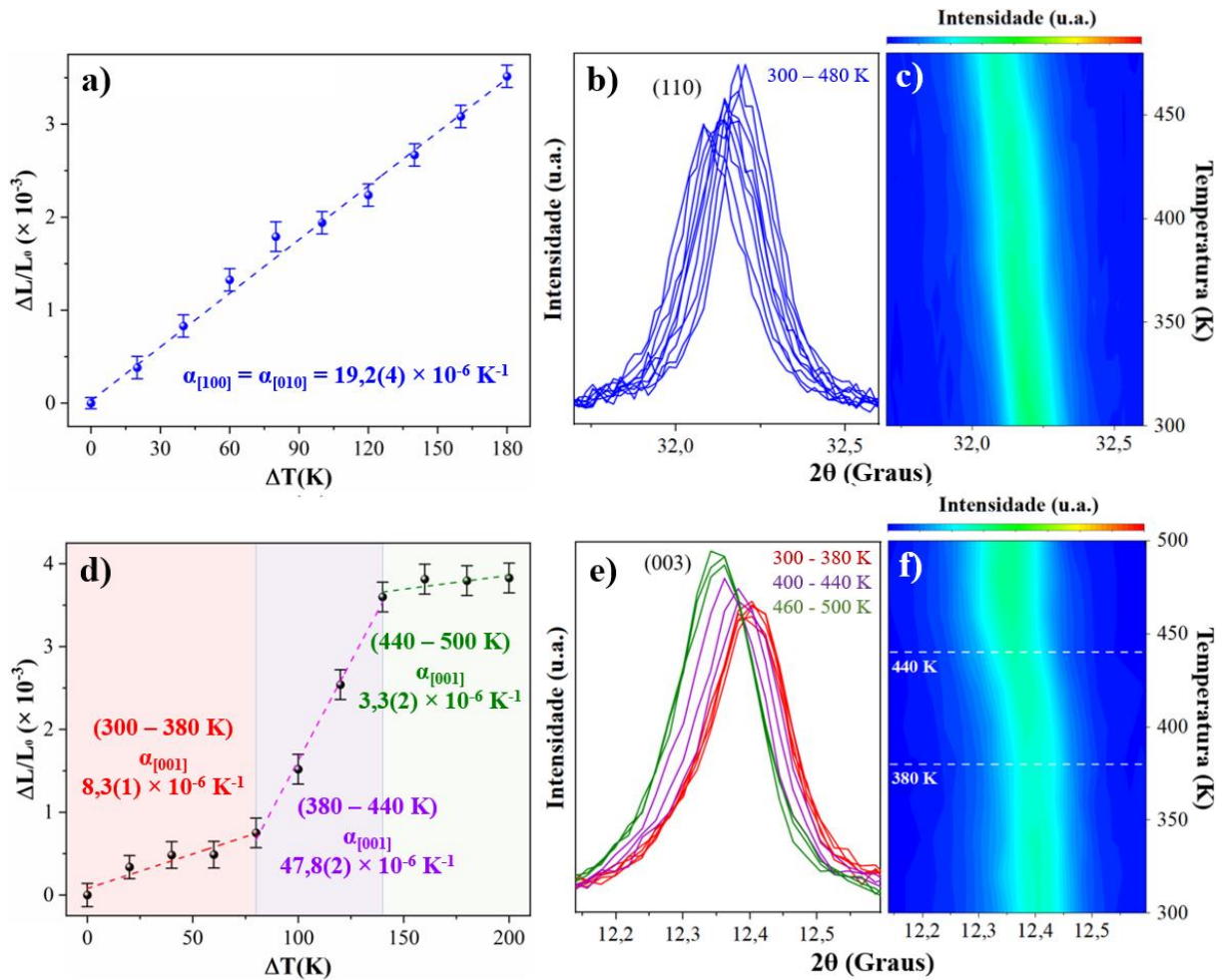


Figura 48. a) e d) Coeficientes de expansão térmica da fase trigonal ($R-3$) de KCMO em atmosfera ambiente. b) Picos e c) mapa das intensidades dos difratogramas referentes ao plano (110) no intervalo de 300 a 480 K. e) Picos e f) mapa das intensidades dos difratogramas referentes ao plano (003) no intervalo de 300 a 500 K.

Para a direção [100] tem-se $\alpha_{[100]} = 19,2(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Já para a direção [001] foram obtidos os valores de $\alpha_{[001]} = 8,3(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 300-380 K, $\alpha_{[001]} = 47,8(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para a

faixa de 380-440 K e $\alpha_{[001]} = 3,3(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ no intervalo entre 440 e 500 K. Esses resultados demonstram uma resposta anisotrópica do material, que pode estar associada ao fato das interações entre as camadas (forças de Van der Waals) serem mais fracas que as ligações dentro da camada, *e.g.*, Mo-O e Cu-O, favorecendo uma maior expansão térmica nessa direção.

Adicionalmente, para uma melhor visualização das variações dos parâmetros de rede, são apresentadas nas Figuras 48b-c e 48e-f as variações dos picos referentes aos planos (110) e (003), bem como seus respectivos mapas das intensidades dos difratogramas em função da temperatura. Os picos referentes ao plano (110) se deslocam para a esquerda (Fig. 48b-c) de maneira aproximadamente uniforme entre 300 a 480 K. Já os picos associados ao plano (003) (Fig. 48e-f) apresentam um maior deslocamento para a esquerda no intervalo entre 400 a 440 K, corroborando que o material apresenta diferentes coeficientes de expansão térmica no intervalo de temperatura entre 300 e 500 K.

A Figura 49 mostra o mapa das intensidades dos difratogramas em função da temperatura (300-800 K) e da intensidade de espalhamento, onde é possível distinguir cinco regiões bem definidas conforme a temperatura aumenta.

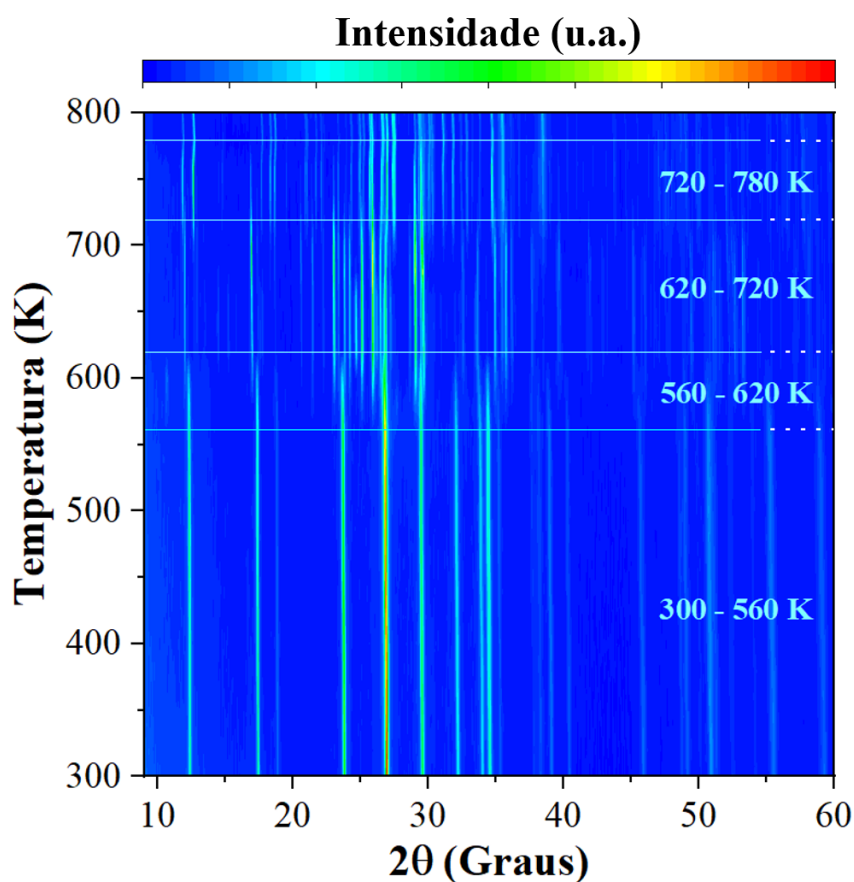


Figura 49. Mapa das intensidades dos padrões de difração do KCMO em função da temperatura (300 – 800 K) e ângulo de espalhamento em ar atmosférico.

Na primeira região, de 300 a 560 K, tem-se a estrutura trigonal do KCMO. Contudo, na segunda região (560-620 K) o material apresenta alguns picos adicionais associados ao surgimento de fases secundárias. Os resultados das análises térmicas mostraram duas regiões com picos centrados em 485 e 560 K, referentes a eventos endotérmicos e exotérmicos, respectivamente. O evento endotérmico deve estar relacionado à desidratação gradual até 640 K e o evento exotérmico à cristalização de fase secundária devido à reorganização cristalina.

A Figura 50 mostra o difratograma refinado pelo método Rietveld em 600 K, com índices de confiança $R_{wp} = 5,65 \%$ e $S = 1,48$. Conforme previsto anteriormente, durante a desidratação do KCMO ocorrem gradualmente uma diminuição da fração da fase e o surgimento de fases secundárias anidras.

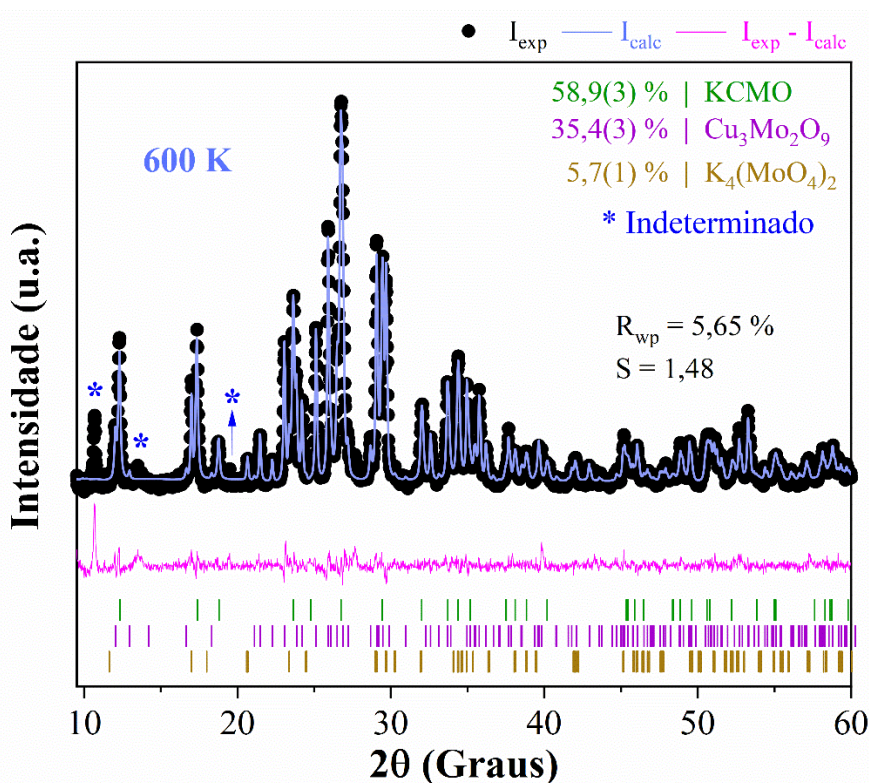


Figura 50. DRXP *in situ* do KCMO em 600 K refinado pelo método Rietveld em ar atmosférico.

Foram identificadas e quantificadas aproximadamente 58,9 % da fase trigonal *R*-3 do KCMO além de 35,4 % e 5,7 % das fases $Cu_3Mo_2O_9$ e $K_4(MoO_4)_2$, respectivamente. A fase $Cu_3Mo_2O_9$ cristaliza em um sistema triclínico $P\bar{1}$ [23] e a fase $K_4(MoO_4)_2$ é isoestrutural do $K_3Na(MoO_4)_2$ que cristaliza em sistema monoclinico $C2/c$ [179]. Os asteriscos em azul na Figura 50 indicam fases intermediárias que não correspondem a nenhum padrão disponível no banco de dados do ICSD. A partir de 620 K desaparecem os picos do KCMO e até 720 K

mantém-se as fases $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ e $\text{K}_4(\text{MoO}_4)_2$, todavia, os padrões das fases intermediárias mudam.

Em 720 K o padrão de difração volta a mudar, a Figura 51 apresenta o difratograma refinado pelo método Rietveld em 740 K, com índices de confiança $R_{\text{wp}} = 4,56 \%$ e $S = 1,18$. Observa-se que a fração da fase $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ diminuiu para 11,4 % enquanto a fase $\text{K}_4(\text{MoO}_4)_2$ manteve-se em aproximadamente 6 %. Por outro lado, houve o surgimento de outras duas fases, sendo o $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ a fase majoritária, com aproximadamente 73,1 %, que cristaliza em sistema monoclinico $P2_1/a$ [180], e 9,5 % de óxido de cobre CuO , que cristaliza em sistema monoclinico $C2/c$ [181].

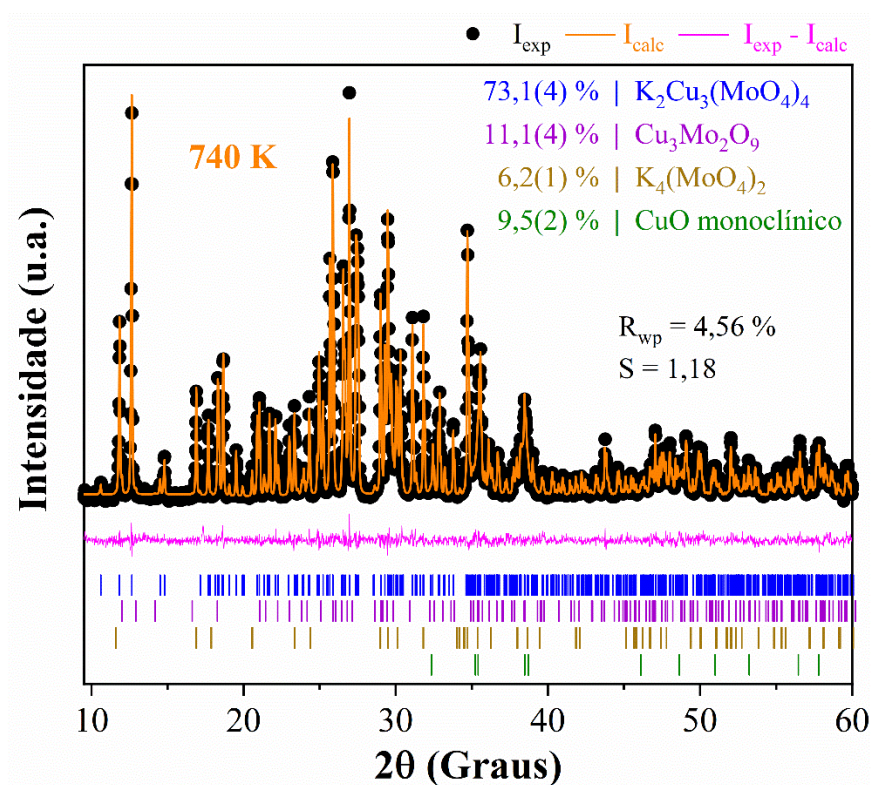


Figura 51. DRXP *in situ* do KCMO em 740 K refinado pelo método Rietveld em ar atmosférico.

Em 780 K, desaparecem os picos das fases $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ e $\text{K}_4(\text{MoO}_4)_2$. A figura 52 apresenta o difratograma refinado pelo método Rietveld em 800 K com índices de confiança $R_{\text{wp}} = 4,81 \%$ e $S = 1,23$. Nessa temperatura, o material apresenta apenas as fases $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ e CuO nas proporções de 78,9 e 21,1 %, respectivamente.

Adicionalmente, aqueceu-se o KCMO *ex-situ* até a temperatura de 780 K, com taxa de aquecimento de 5 K/min, durante duas horas, com o intuito de se obter o composto com as fases $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ e CuO . O padrão de difração refinado pelo método Rietveld é apresentado

na Figura 53, com os índices de confiança $R_{wp} = 9,01 \%$ e $S = 1,16$, mostrando as fases $K_2Cu_3(MoO_4)_4$ e CuO nas proporções de 91,9 e 8,1 %, respectivamente.

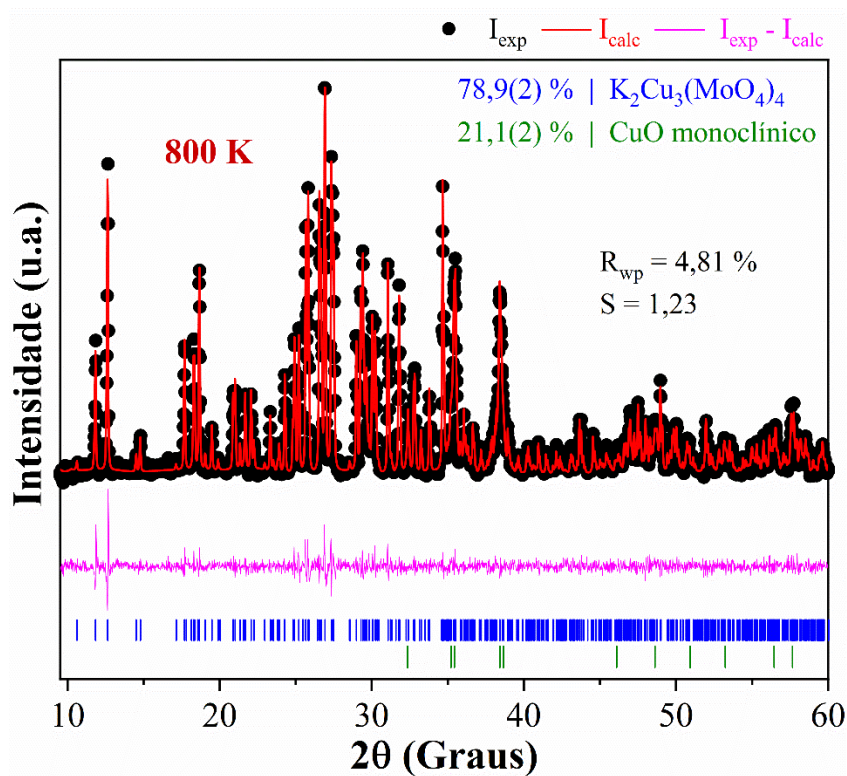


Figura 52. DRXP *in situ* do KCMO em 800 K refinado pelo método Rietveld em ar atmosférico.

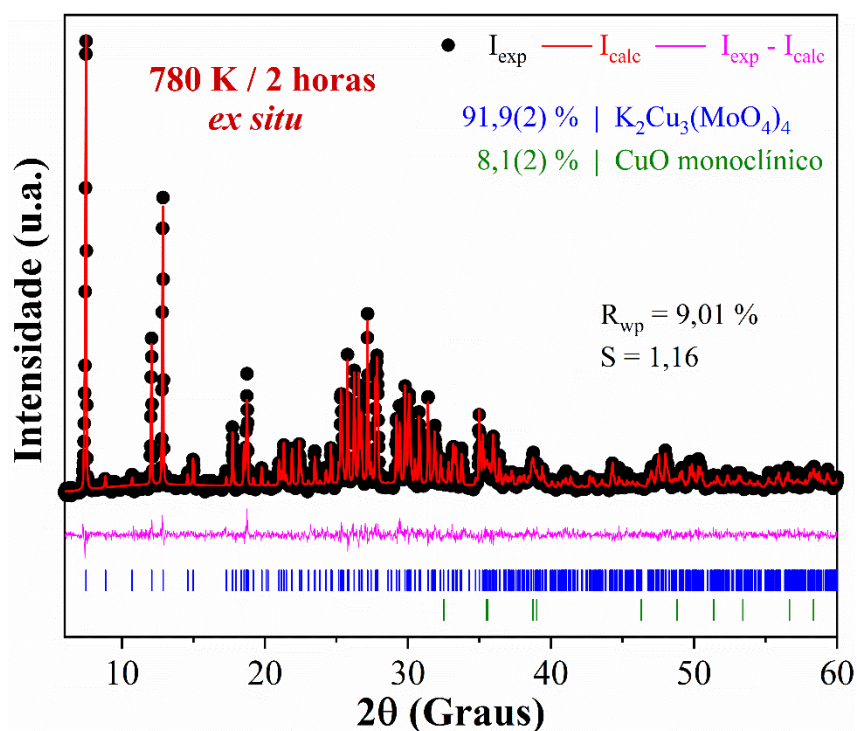


Figura 53. DRXP *ex situ* do KCMO após aquecimento em 780 K por 2 horas refinado pelo método Rietveld.

Imagens de MEV em magnificações de 25 kx, bem como espectros de EDS e os mapas composicionais dos elementos K, Mo, Cu e O são apresentados na Figura 54. As imagens de MEV mostram que o material pode ser caracterizado como uma heteroestrutura, na qual, com base nos dados obtidos no refinamento, é razoável que as estruturas com morfologia de bastões são referentes à fase $K_2Cu_3(MoO_4)_4$, uma vez que aparecem em maior quantidade, e a fase CuO pode ser associada às estruturas tipo flocos.

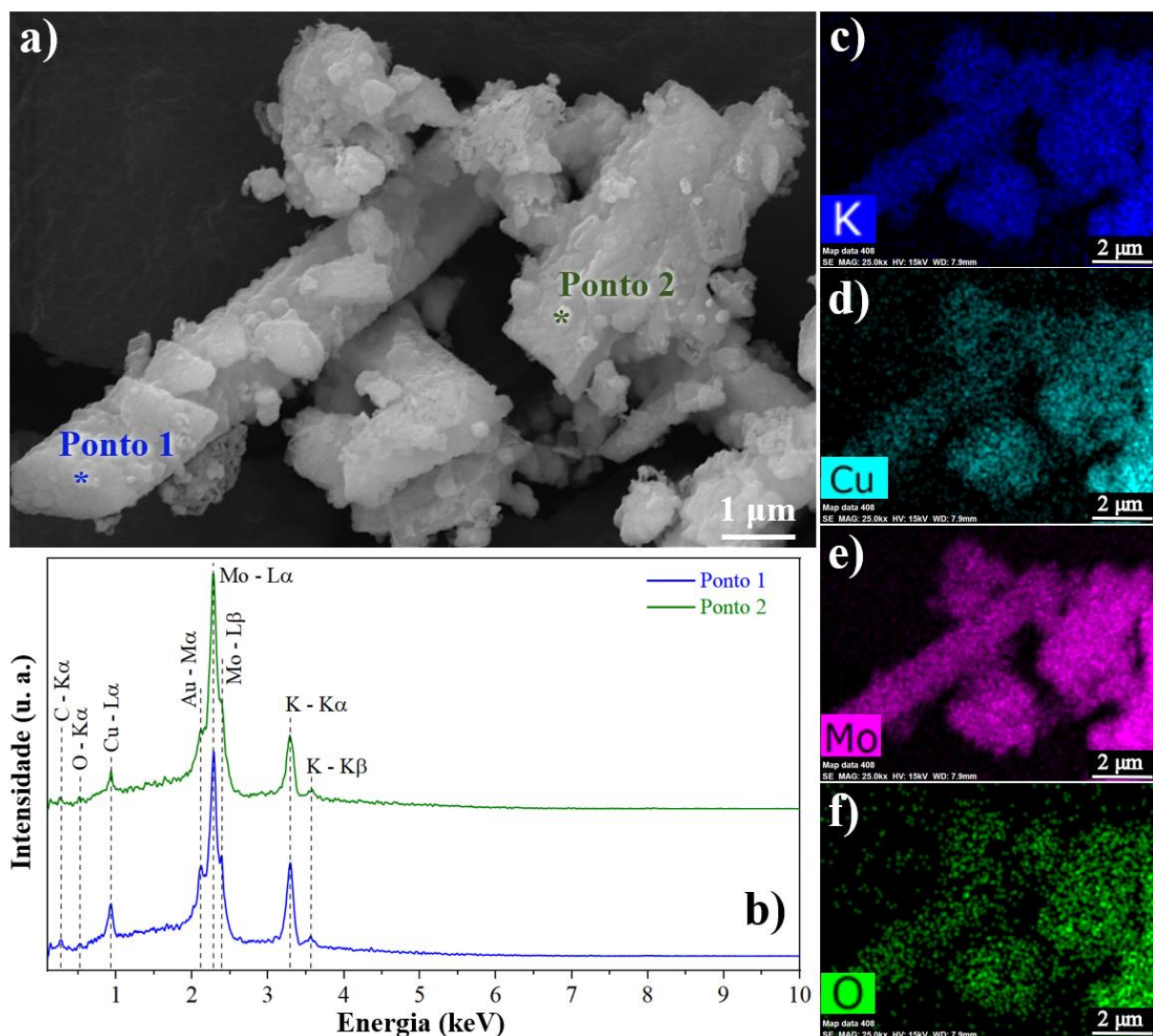


Figura 54. a) Imagem de MEV em magnificação de 25 kx do pó do KCMO em 303 K na volta do estudo *ex situ*. b) Espectros EDS dos pontos 1 e 2. Mapas composicionais referentes aos elementos c) K, d) Cu, e) Mo e f) O.

Os espectros de EDS (Fig. 54b) foram coletados nos pontos 1 e 2 da imagem de MEV (Fig. 54a), onde foram identificados os picos referentes aos elementos oxigênio ($K\alpha$ - 0,53 keV), molibdênio ($L\alpha$ - 2,3 keV, $L\beta$ e 2,4 keV), potássio ($K\alpha$ - 3,3 keV e $K\beta$ - 3,6 keV) e cobre (($L\alpha$ - 0,9 keV, $K\alpha$ - 8,1 keV e $K\beta$ - 8,9 keV), confirmando a composição elemental do

material. Os mapas composicionais (Fig. 54c-f) destacam a distribuição dos elementos. Adicionalmente, são encontrados sinais de carbono (0,28 keV) e ouro (2,12 keV) originados da fita usada como suporte para as medidas e recobrimento metálico da amostra, respectivamente.

4.3.6.2 DRXP *in situ* em função da temperatura em vácuo

A Figura 55 mostra os difratogramas obtidos *in situ* sob vácuo na faixa de temperatura entre 300 a 800 K. Observa-se que, sob vácuo, o material é estável de 300 K até a temperatura de 460 K, permanecendo com sua estrutura cristalina no sistema trigonal e grupo espacial $R\bar{3}$. Comparando-se com o estudo em ar atmosférico, observa-se que o vácuo provoca o surgimento de fases secundárias 100 K antes, provavelmente por favorecer a saída das moléculas de H₂O da estrutura do KCMO em temperaturas mais baixas. Todos os difratogramas nessa faixa de temperatura (300 a 680 K) foram refinados pelo método Rietveld.

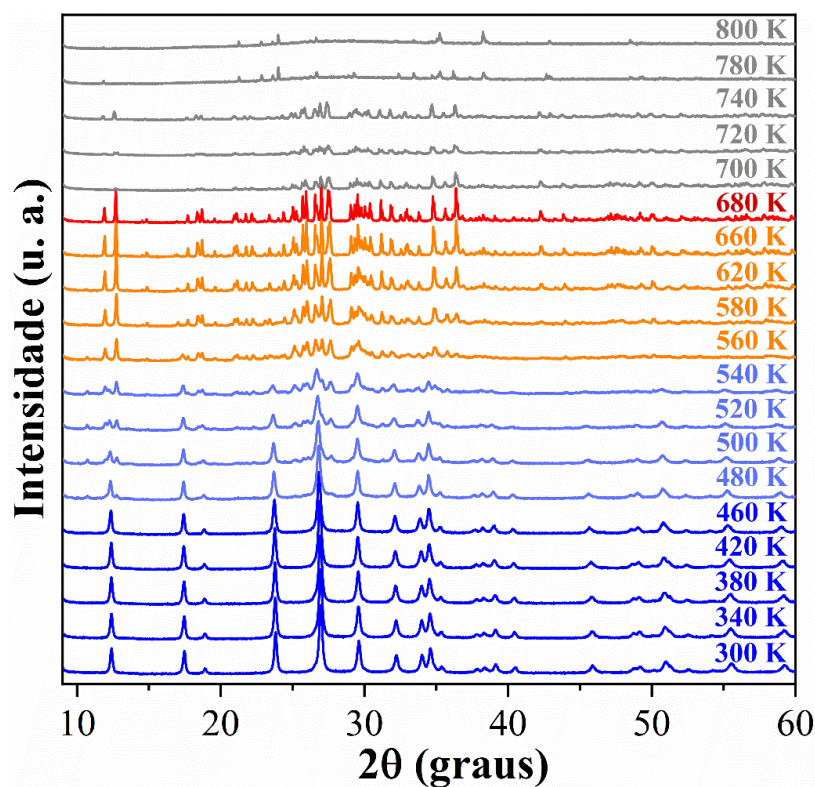


Figura 55. Difratogramas *in situ* do KCMO em função da temperatura (300 - 800 K) em vácuo.

As Figuras 56a-b mostram as variações dos parâmetros de rede e volume da célula unitária do KCMO na faixa de temperatura entre 300 a 460 K. Nota-se um padrão anisotrópico em relação à expansão térmica do material nas direções [100] e [001], uma vez que se verifica

diferentes inclinações da reta que une os pontos dos gráficos dos parâmetros de rede a e c da célula unitária (Fig. 56a). O parâmetro a aumenta de forma aproximadamente uniforme até a temperatura de 460 K, a partir da qual se inicia a desidratação do KCMO. Por outro lado, o parâmetro c não aumenta de maneira uniforme, sendo que no intervalo entre 400 a 460 K a inclinação da reta é maior. Além disso, a Figura 56b mostra o aumento do volume da célula unitária do KCMO à medida em que a temperatura aumenta.

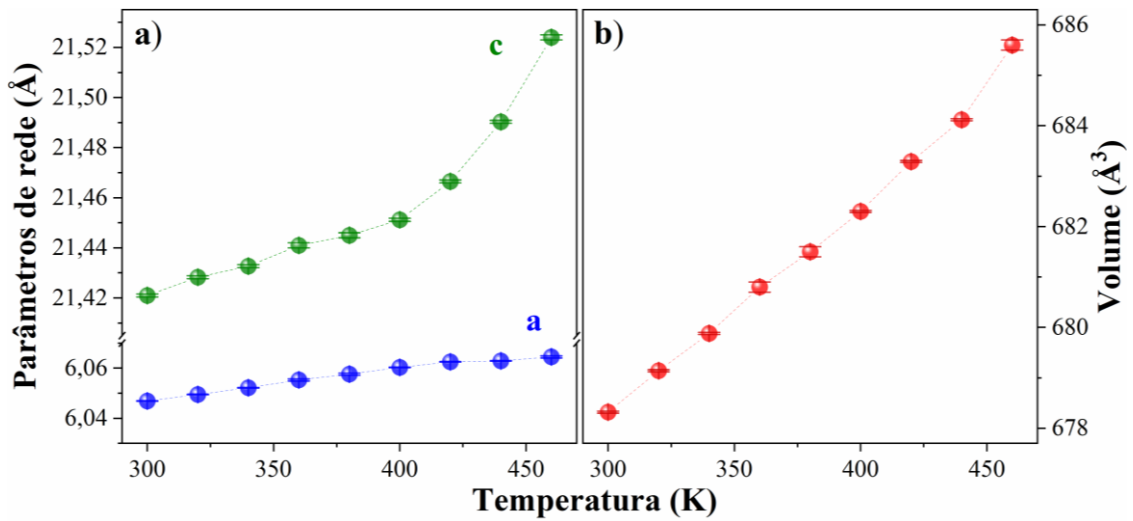


Figura 56. a) Parâmetros de rede e b) volume da célula unitária do KCMO em função da temperatura no vácuo.

Os coeficientes de expansão térmica para a fase trigonal ($R-3$) do KCMO no estudo *in situ* no vácuo foram obtidos dos difratogramas refinados até a temperatura de 460 K. A Figura 57 apresenta o comportamento dos $\Delta L/L_0$ e os valores estimados para esses coeficientes.

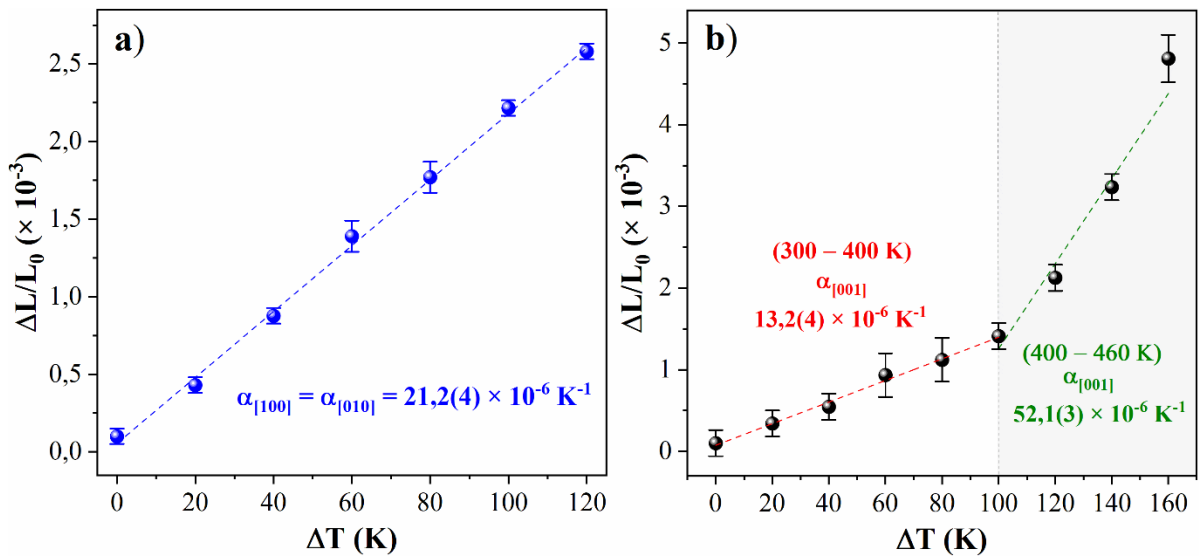


Figura 57. Coeficientes de expansão térmica do KCMO no vácuo nas direções a) [100] e b) [001].

Para a direção [100] tem-se $\alpha_{[100]} = 21,2(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Por outro lado, para a direção [001] foram obtidos os valores de $\alpha_{[001]} = 13,2(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para a faixa de 300-400 K e $\alpha_{[001]} = 52,1(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para a faixa de 400-460 K. Esses resultados corroboram um comportamento anisotrópico de expansão térmica do material.

Na Figura 58, apresenta-se o mapa das intensidades dos difratogramas em função da temperatura (300-800 K) no vácuo e da intensidade de espalhamento, no qual é possível distinguir quatro regiões bem definidas dos padrões de difração da amostra à medida em que a temperatura aumenta.

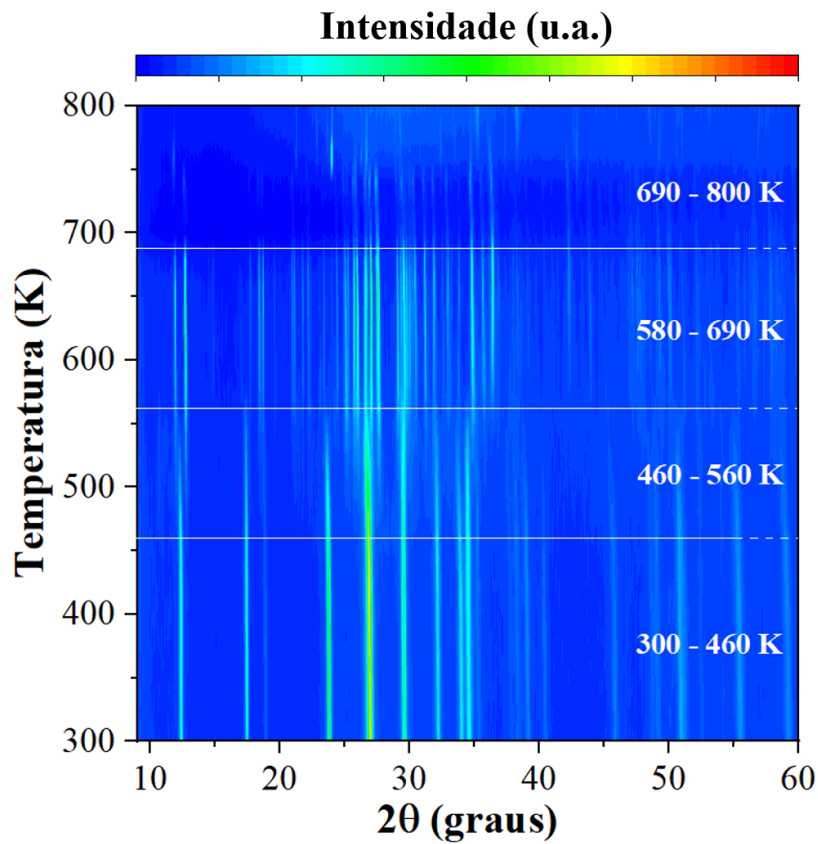


Figura 58. Mapa das intensidades dos padrões de difração do KCMO em função da temperatura (300 – 800 K) e ângulo de espalhamento no vácuo.

A primeira região, entre 300 a 460 K, mostra que o material permanece com a estrutura cristalina (sistema trigonal, grupo espacial $R\bar{3}$) do dicuprodimolibdato trihidrogenado de potássio. Entretanto, a partir de 460 K, surgem picos adicionais associados a fases secundárias. É importante destacar que, em comparação com os resultados obtidos no estudo *in situ* em atmosfera ambiente, as fases secundárias começam a aparecer 100 K antes, indicando uma grande influência do vácuo na desidratação do KCMO.

Em 480 K começam a aparecer picos relacionados à fase monoclinica $P2_1/a$ do $K_2Cu_3(MoO_4)_4$ [180]. No estudo *in situ* em atmosfera ambiente, os picos relacionados a essa fase começaram a aparecer apenas após a completa desidratação do KCMO e a partir de 720 K, sugerindo que o vácuo favorece a sua formação. Conforme a temperatura aumenta surgem mais picos relacionados a fases secundárias na medida em que o KCMO desidrata. Na Figura 59 é mostrado o difratograma em 520 K refinado pelo método Rietveld ($R_{wp} = 4,08 \%$ e $S = 1,18$), em que apresenta aproximadamente 54,7(4) % do KCMO, 40,7(6) % do $K_2Cu_3(MoO_4)_4$ e 4,5(6)% da fase $Cu_3Mo_2O_9$ triclínico $P\bar{1}$.

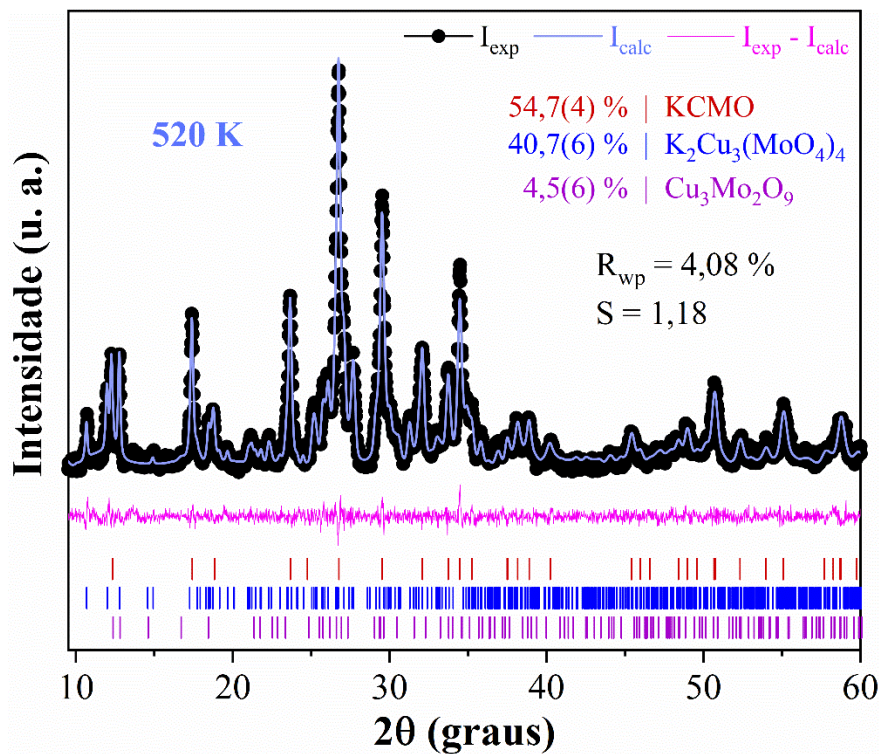


Figura 59. DRXP *in situ* em vácuo do KCMO em 520 K refinado pelo método Rietveld.

Acima de 540 K, ocorre a desidratação completa do material e os picos do KCMO desaparecem. Nessa faixa de temperatura, além dos picos relacionados às fases $K_2Cu_3(MoO_4)_4$ e $Cu_3Mo_2O_9$, surgem picos das fases $K_4(MoO_4)_2$, monoclinica $C2/c$, e Cu_2O cúbica $Pn\bar{3}m$ [182]. A Figura 60 apresenta o padrão de difração em 580 K refinado pelo método Rietveld ($R_{wp} = 4,02 \%$ e $S = 1,16$), com 79,8(3) % do $K_2Cu_3(MoO_4)_4$, 12,2(3)% do $Cu_3Mo_2O_9$, 4,4(1) % do $K_4(MoO_4)_2$ e 3,4(1) % do Cu_2O .

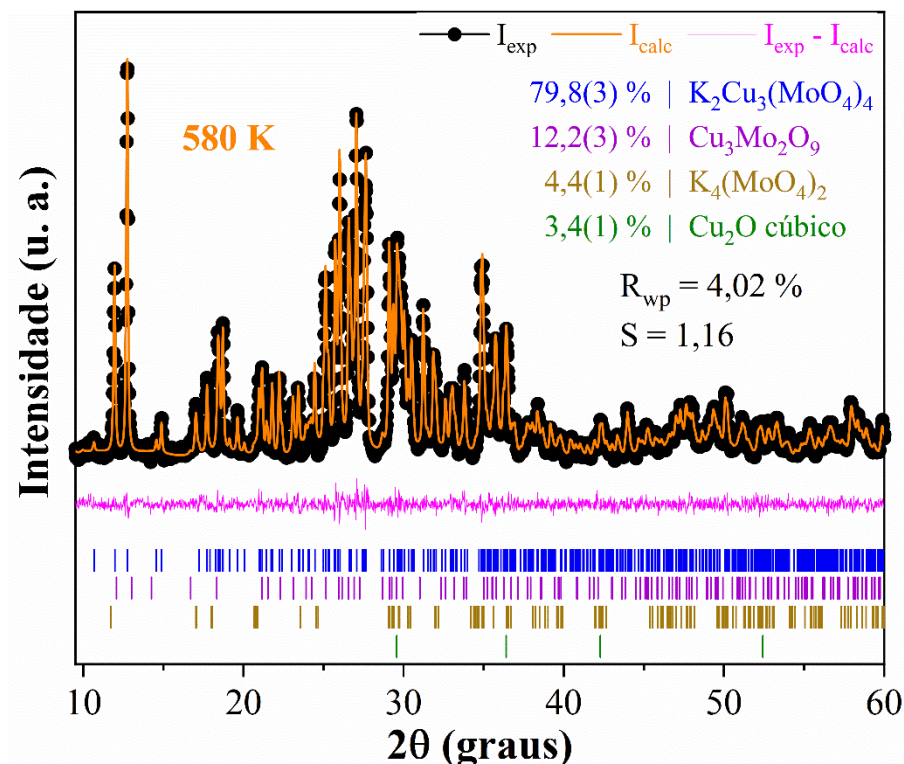


Figura 60. DRXP *in situ* em vácuo do KCMO em 580 K refinado pelo método Rietveld.

É importante destacar que todas essas fases também apareceram no estudo *in situ* com atmosfera ambiente após a desidratação completa do KCMO, contudo, existe uma diferença em relação ao óxido de cobre, que em atmosfera ambiente cristaliza no sistema monoclinico $C2/c$ enquanto que sob vácuo cristaliza no sistema cúbico $Pn\bar{3}m$. Na literatura é relatada a redução térmica do óxido de cobre induzida pelo vácuo, onde, com o aumento da temperatura e uma menor disponibilidade de oxigênio, tem-se uma menor pressão parcial de oxigênio com favorecimento de um ambiente redutor para o cobre, que passa de Cu^{2+} para Cu^{1+} , e a consequente formação do Cu_2O [183–185].

Na medida de 680 K desaparecem os picos das fases $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ e $\text{K}_4(\text{MoO}_4)_2$. A Figura 61 mostra o padrão de difração em 680 K refinado pelo método Rietveld com os índices de confiança $R_{wp} = 4,44 \%$ e $S = 1,17$, onde se encontra um composto com 89,6(2) % da fase $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ e 10,4(1) % do Cu_2O .

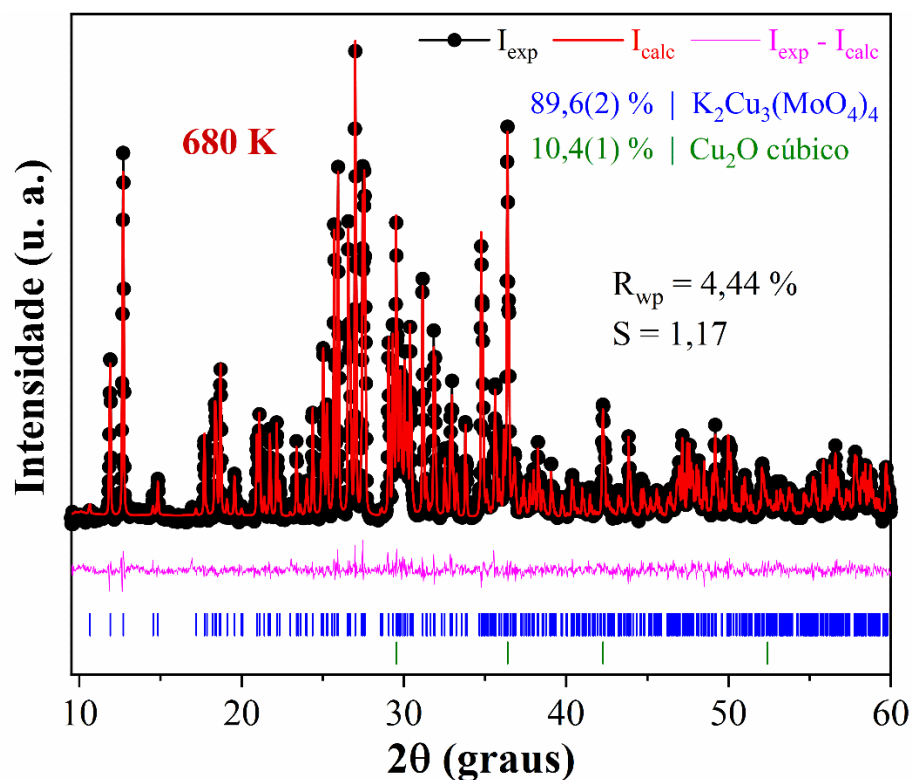


Figura 61. DRXP *in situ* em vácuo do KCMO em 680 K refinado pelo método Rietveld.

A Figura 62 mostra a evolução das porcentagens das fases do material até a temperatura de 680 K no estudo de *in situ* em vácuo.

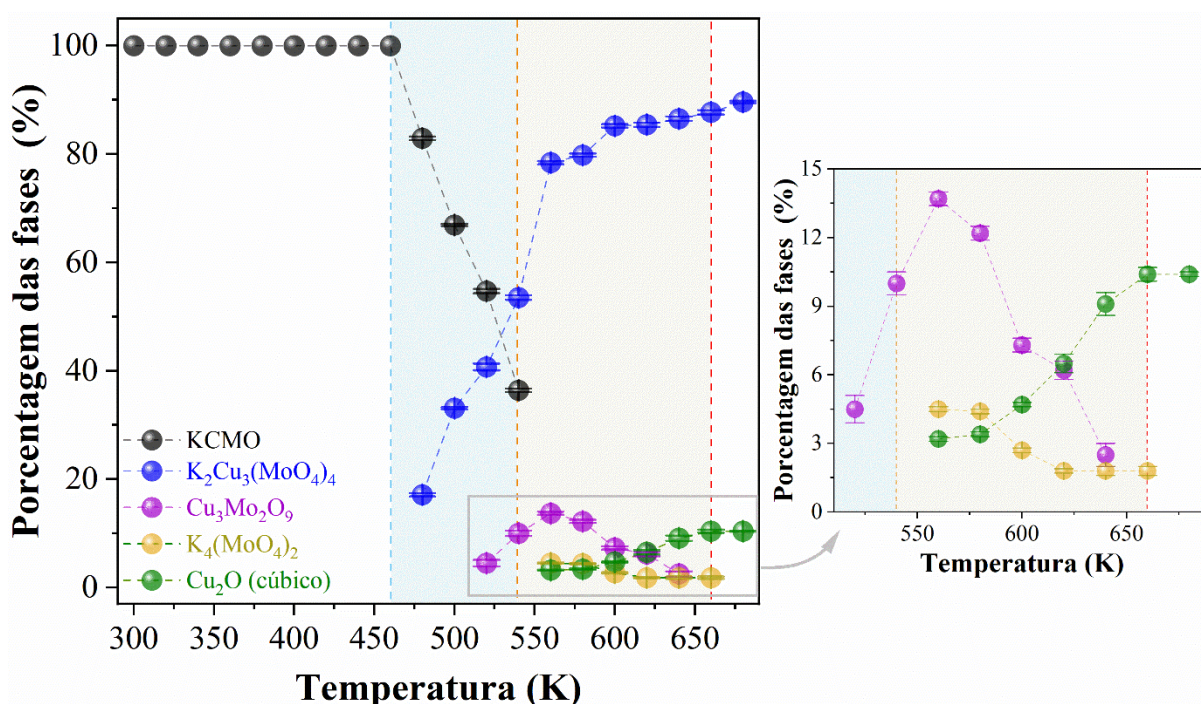


Figura 62. Porcentagem das fases até 680 K em vácuo.

Na Tabela 9 são apresentados os valores das porcentagens das fases até a temperatura de 680 K no estudo de *in situ* em vácuo, obtidos nos refinamentos Rietveld dos difratogramas e seus respectivos índices de confiança.

Tabela 9. Índices de confiança dos refinamentos e porcentagens das fases durante a decomposição térmica do KCMO no estudo de DRXP *in situ* em vácuo.

Temperatura (K)	R _{wp} (%) / S	Porcentagem das fases (%)				
		KCMO	K ₂ Cu ₃ (MoO ₄) ₄	Cu ₃ Mo ₂ O ₉	K ₄ (MoO ₄) ₂	Cu ₂ O
300	4,36 / 1,21	100	-	-	-	-
320	4,38 / 1,21	100	-	-	-	-
340	4,25 / 1,18	100	-	-	-	-
360	4,30 / 1,19	100	-	-	-	-
380	4,26 / 1,18	100	-	-	-	-
400	4,16 / 1,16	100	-	-	-	-
420	4,06 / 1,13	100	-	-	-	-
440	3,84 / 1,07	100	-	-	-	-
460	3,95 / 1,10	100	-	-	-	-
480	4,17 / 1,26	82,9(3)	17,1(3)	-	-	-
500	4,06 / 1,20	66,9(2)	33,1(2)	-	-	-
520	4,08 / 1,18	54,7(4)	40,7(6)	4,5(6)	-	-
540	3,92 / 1,14	36,4(3)	53,5(4)	10,0(5)	-	-
560	3,96 / 1,15	-	78,4(3)	13,7(3)	4,5(1)	3,2(1)
580	4,02 / 1,16	-	79,8(3)	12,2(3)	4,4(1)	3,4(1)
600	4,15 / 1,20	-	85,2(3)	7,3(3)	2,7(1)	4,7(1)
620	4,26 / 1,25	-	85,4(4)	6,2(4)	1,8(1)	6,5(4)
640	4,28 / 1,26	-	86,5(4)	2,5(5)	1,8(2)	9,1(5)
660	4,63 / 1,32	-	87,7(4)	-	1,8(2)	10,4(3)
680	4,44 / 1,17	-	89,6(2)	-	-	10,4(1)

A partir de 700 K, os picos dos difratogramas passam a perder intensidade, conforme é possível verificar nas Figuras 55 e 58, indicando que nessa faixa de temperatura o material começa a se decompor. Acima dessa temperatura não foi possível identificar as fases associadas aos picos menos intensos. Todavia, é relatada na literatura a sublimação de MoO₃ acima de 900 K, em condições normais de atmosfera, para outros LTMs contendo cobre [15]. Dessa forma, é razoável que sob vácuo esse fenômeno possa ocorrer em temperaturas mais baixas, levando a perda de massa do material e consequentemente diminuição das intensidades dos picos nos difratogramas.

4.3.6.3 DRXP *in situ* para baixas temperaturas

A Figura 63a apresenta os padrões de difração do KCMO medidos sob vácuo na faixa de temperatura entre 300 e 13 K e medida do retorno em 300 K. Para uma melhor visualização e análise do comportamento do pico mais intenso, a Figura 63b mostra uma ampliação dos difratogramas em torno de 27° , referente ao plano (1 0 -5).

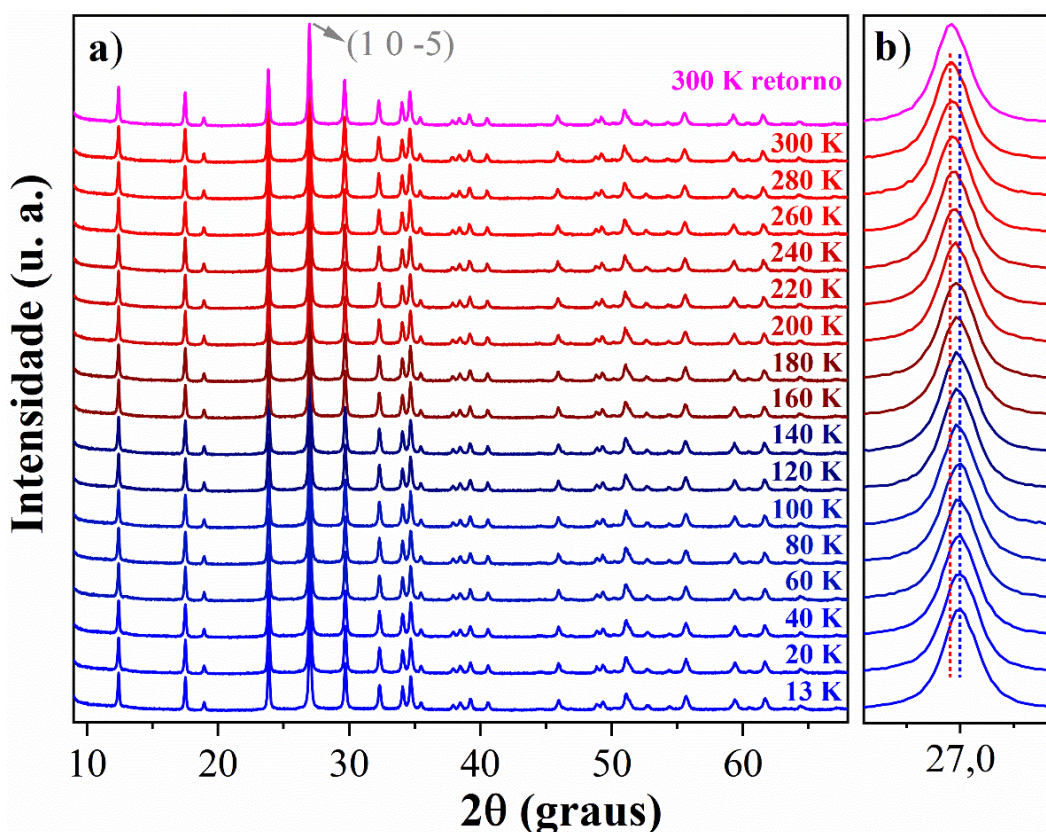


Figura 63. a) Difratogramas em função da temperatura (300 K a 13 K) do KCMO. Medida 300 K retorno referente ao retorno à temperatura ambiente e b) Ampliação do pico em torno de 27° referente ao plano (1 0 -5).

Dos difratogramas, é possível perceber que o material é termicamente estável até a temperatura de 13 K, permanecendo com sua estrutura cristalina no sistema trigonal e grupo espacial $R\bar{3}$. Todavia, conforme a temperatura diminui os picos se deslocam para maiores ângulos (2θ), indicando uma contração da célula unitária em todas as direções. Todos os difratogramas até 13 K e no retorno à temperatura ambiente foram refinados pelo método Rietveld e são mostrados nas Figuras de S11 a S14 do material suplementar.

As Figuras 64 e 65 apresentam a evolução dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária do KCMO no intervalo de temperatura de 300 a 13 K e o retorno à temperatura ambiente.

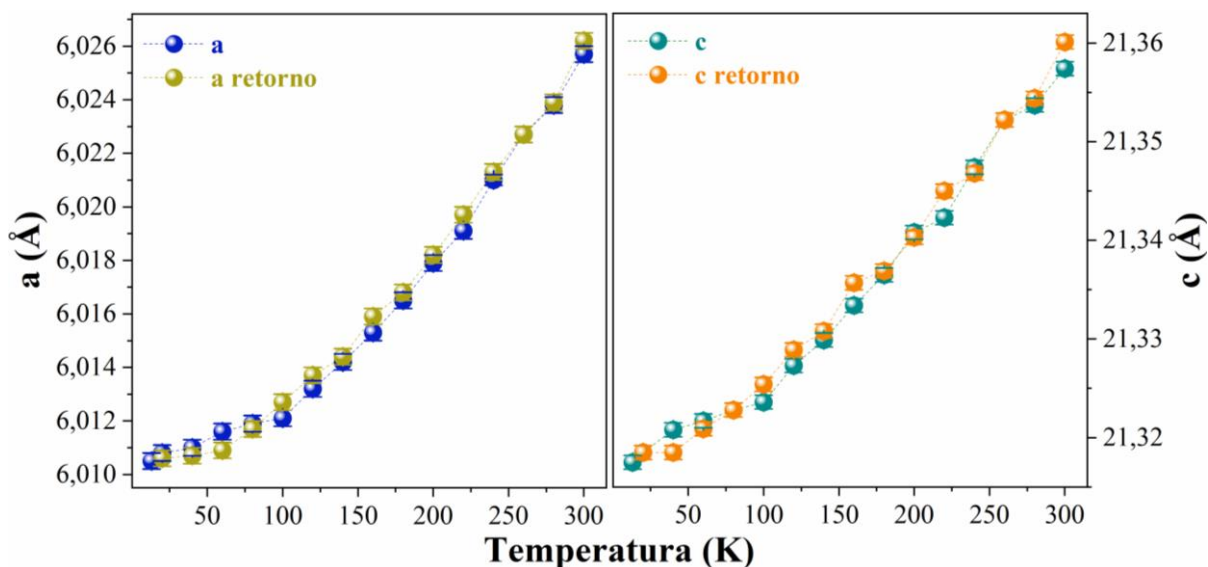


Figura 64. Evolução dos parâmetros de rede **a**) e **b**) **c** da célula unitária do KCMO para baixas temperaturas (300 – 13 K) e retorno à temperatura ambiente.

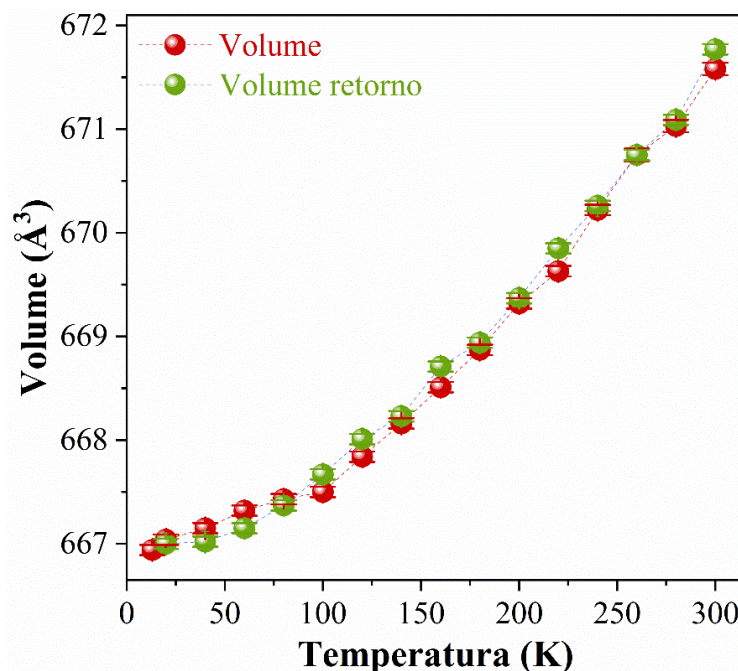


Figura 65. Evolução do volume da célula unitária do KCMO para baixas temperaturas (300 – 13 K) e retorno à temperatura ambiente.

Observa-se que até a temperatura de 100 K o material apresenta uma maior taxa de redução dos parâmetros de rede a e c , no entanto, abaixo dessa temperatura, a contração da

célula unitária até 13 K acontece em uma taxa menor. A Figura 66 apresenta o comportamento dos $\Delta L/L_0$ e os valores estimados para os coeficientes de expansão térmica até a temperatura de 13 K, onde os dados foram obtidos dos difratogramas refinados.

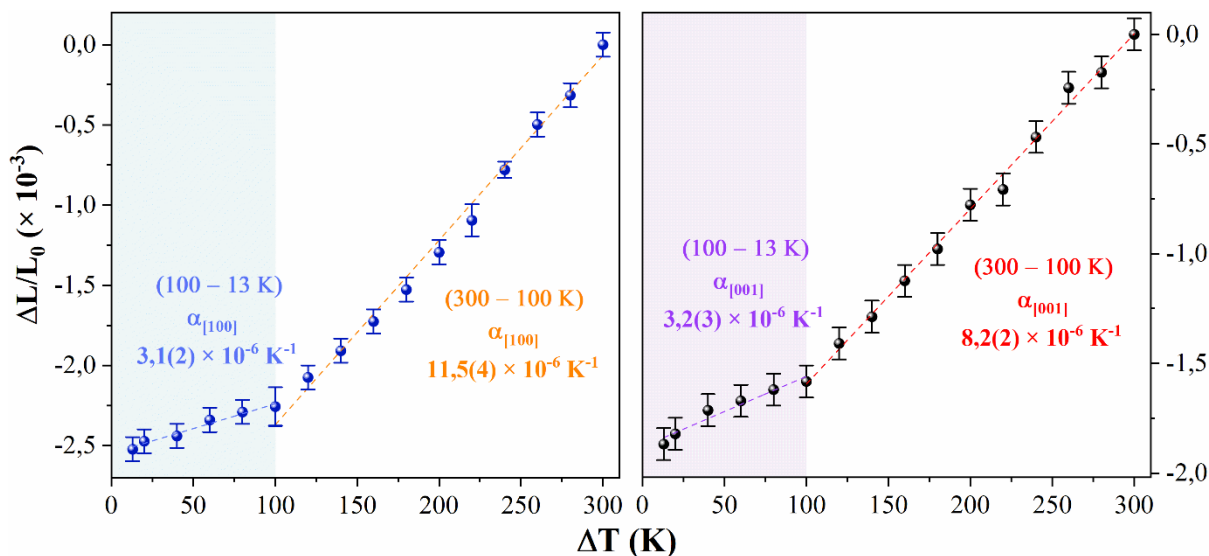


Figura 66. Coeficientes de expansão térmica da fase trigonal (R-3) do KCMO para baixas temperaturas nas direções a) [100] e b) [001].

Na faixa de descida da temperatura ambiente até 100 K o material apresentou coeficientes $\alpha_{[100]} = 11,5(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para a direção [100] e $\alpha_{[001]} = 8,2(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para a direção [001]. Já para o intervalo entre 100 a 13 K os valores dos coeficientes estimados foram de $\alpha_{[100]} = 3,1(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 3,2(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para as direções [100] e [001], respectivamente. Esses resultados corroboram o comportamento anisotrópico de expansão térmica do material observados nos estudos de altas temperaturas.

4.4 Conclusões

O novo composto $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ foi sintetizado com sucesso por meio do método sonoquímico. A estrutura do material foi identificada por DRXP e refinamento Rietveld como polimorfo de LTMs, com simetria trigonal e grupo espacial *R*-3, sendo o primeiro contendo um cátion monovalente, diferente de NH_4^+ , que apresenta fase ϕ_y . As imagens de MEV revelaram a microestrutura do material em forma de plaquetas. As propriedades vibracionais foram investigadas por meio de espectroscopias no infravermelho e Raman. O estudo eletroquímico mostrou que o eletrodo KCMO possui alta capacitância específica de 967

F/g em densidade de corrente 1 A/g e boa estabilidade retendo de $\approx 62\%$ da capacitância específica depois de 1000 ciclos em densidade de corrente de 10 A/g. Esses resultados sugerem uma potencial aplicação em materiais supercapacitores e dispositivos de armazenamento de energia.

Além disso, um extenso estudo da decomposição térmica do KCMO foi realizado. As análises térmicas revelaram que até 655 K, a amostra sofre uma perda de massa associada às saídas das moléculas de H_2O e hidroxila da sua estrutura. Os resultados de DRXP *in situ* em ar atmosférico mostraram que até 560 K, o material mantém-se na fase trigonal ($R\bar{3}$). Os resultados obtidos para os coeficientes de expansão térmica mostram que o KCMO apresenta comportamento anisotrópico. Entre 560 e 600 K, começam a aparecer picos referentes às fases secundárias $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (triclínica $P\bar{1}$) e $\text{K}_4(\text{MoO}_4)_2$ (monoclínica $C2/c$). Em 620 K, o KCMO desidrata completamente. A partir de 720 K surgem duas novas fases, a $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ (monoclínica $P2_1/a$) e o CuO (monoclínica $C2/c$). Em 780 K desaparecem as fases $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ e $\text{K}_4(\text{MoO}_4)_2$. Um estudo *ex situ* mostrou que é possível obter uma heteroestrutura de $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ e o CuO a partir do aquecimento do KCMO em 780 K. Os resultados de DRXP *in situ* mostrou ainda que o vácuo favorece os eventos de desidratação e decomposição em temperatura menor que em ar atmosférico. Em vácuo, os picos das fases secundárias aparecem a partir de 480 K e a amostra desidrata completamente a partir de 560 K. Em 680 K também se forma a heteroestrutura de $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$ e óxido de cobre, todavia, o vácuo favorece a redução térmica de Cu^{2+} para Cu^{1+} , e a consequente formação do Cu_2O em estrutura cúbica de grupo espacial $Pn\bar{3}m$. Com base nesses resultados, foi possível estabelecer uma melhor compreensão do comportamento térmico-estrutural do KCMO.

5. PERSPECTIVAS

- Investigar a estabilidade à umidade e ciclos térmicos, capacidade de ser processado em filmes ou matrizes transparentes e aderência a substratos do cristal KMO para viabilizar sua possível aplicação em filtros e sensores UV;
- Realizar medidas de DRXP e espectroscopia Raman em altas pressões no KMO e KCMO para estudar suas estabilidades estruturais e investigar possíveis novas fases cristalinas;
- Estudar as propriedades físicas dos compostos $K_2Mo_2O_7 + K_2Mo_3O_{10}$ formados a partir da decomposição térmica do KMO tanto em ar atmosférico quanto em vácuo e investigar a implicação das mudanças de morfologia nas suas estruturas;
- Investigar as propriedades físicas das heteroestruturas $K_2Cu_3(MoO_4)_4 + CuO$ e $K_2Cu_3(MoO_4)_4 + Cu_2O$ formadas a partir da decomposição térmica do KCMO;
- Desenvolver novos materiais a partir dos molibdatos sintetizados nesse estudo;

onda por um número inteiro $\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda$, com $m \in Z$. Uma vez que esse é um fenômeno de espalhamento elástico, é possível reescrever essa relação em termos dos vetores de onda, conforme a equação A1:

$$(\vec{k} - \vec{k}') = \frac{2\pi}{\vec{d}} m \quad (m \in Z) \quad (A1)$$

Expandindo-se essa equação para todos os átomos da rede cristalina, o vetor \vec{d} corresponde à distância interplanar d_{hkl} , referente a todos os vetores de distâncias interatômicas, onde h , k e l são os índices de Miller, utilizados para a indexação dos planos cristalográficos. Assim, o vetor diferença $(\vec{k} - \vec{k}')$ é definido como vetor de espalhamento \vec{Q} , com módulo igual a $\frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$. Logo, para que a condição da equação A1 seja satisfeita na rede cristalina, o vetor \vec{Q} deve ser igual a um vetor \vec{G}_{hkl} da rede recíproca¹, com módulo igual a $2\pi/d_{hkl}$. Essa relação é conhecida como condição de difração de Laue, em homenagem ao físico Max von Laue, responsável por explicar o fenômeno da difração de raios X [186,187].

Essa relação também pode ser reescrita a partir dos módulos dos vetores \vec{G}_{hkl} e \vec{Q} , de acordo com a equação A2, conhecida como Lei de Bragg, devido às contribuições dos físicos e matemáticos William Henry Bragg e William Laurence Bragg na análise de estruturas cristalinas por meio de difração de raios X [186].

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda \quad (m \in Z) \quad (A2)$$

Dessa forma, os difratômetros utilizados na análise de estruturas cristalinas são projetados de modo a satisfazer as condições da Lei de Bragg. A difração de raios X em pó é o método mais normalmente utilizado para a caracterização estrutural de policristais, uma vez que a distribuição das orientações dos cristalitos é aproximadamente contínua [186,187]. Uma vez obtido o difratograma do material, é comum a realização de um tratamento matemático, denominado refinamento, das variáveis e parâmetros cristalinos para a determinação da estrutura cristalina.

¹ Rede real é a representação do arranjo periódico dos átomos no espaço tridimensional. Já a rede recíproca é uma representação matemática da rede real no espaço de frequências ou de vetores de onda, construída de modo em que cada ponto corresponde a um conjunto de planos cristalinos (planos de Bragg) da rede real.

O refinamento Rietveld foi um método desenvolvido inicialmente por Hugo Rietveld para o tratamento de dados em difração de nêutrons [188,189], o qual, posteriormente, teve sua abordagem estendida à difração de raios X [190]. Nesse método, o ajuste dos parâmetros de uma amostra cristalina com um padrão estrutural já disposto em um banco de dados é feito por meio de cálculo numérico pelo método dos mínimos quadrados, onde através de uma variedade de parâmetros refináveis, é possível contornar o problema de sobreposições de picos sistemáticos e acidentais que é inerente do procedimento experimental [186,190].

A quantidade minimizada no refinamento é a somatória das diferenças de intensidades medidas e calculadas S_y , descrita pela Equação A3:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (A3)$$

onde $w_i = 1/y_{io}$, y_{io} é a intensidade observada no i-ésimo ponto e y_{ic} é intensidade calculada no i-ésimo ponto.

Além disso, alguns parâmetros definem a qualidade do refinamento. Esses parâmetros estimam a concordância do ajuste do refinamento, levando em consideração as condições de difração e a existência de mínimos globais, de acordo com as equações:

$$R\text{-perfil} = R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_{i=1}^n y_{io}} \times 100\% \quad (A4)$$

$$R\text{-perfil ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (y_{io})^2}} \times 100\% \quad (A5)$$

$$R\text{-esperado} = R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^n w_i (y_{io})^2}} \times 100\% \quad (A6)$$

$$\text{GOF} = S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (A7)$$

onde N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados.

De modo geral, os parâmetros estatisticamente mais significativos são o R_p e R_{wp} , que melhor refletem o progresso do refinamento, e o S (GOF, do inglês *goodness of fit*), que relaciona a qualidade do ajuste entre os difratogramas observado e calculado. Valores de R_p e R_{wp} abaixo de 10% e S o mais próximo de 1, normalmente, são indicativos de um bom refinamento. Todavia, deve-se ainda considerar o aspecto gráfico qualitativo entre os difratogramas experimentais e calculados para que o ajuste seja apontado como satisfatório [190,191].

Atualmente, vários softwares encontram-se disponíveis para refinar estruturas cristalinas por meio do método Rietveld, como o GSAS e GSAS II, TOPAS, FullProf, DBWS Tool, dentre outros, onde informações estruturais como parâmetros de rede, coordenadas atômicas e tamanho do cristalito do material estudado podem ser obtidas.

APÊNDICE B – Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das principais técnicas utilizadas para análises morfológicas e topográficas de micro e nanoestruturas de materiais inorgânicos e biológicos, fornecendo imagens com elevada profundidade, fazendo com que as imagens produzidas tenham aparência tridimensional com magnificações que podem chegar a 500 kx e resolução de 1 nm [192]. Além disso, é possível combinar o MEV com a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), possibilitando a quantificação elementar e obtenção de mapas composicionais das amostras, o que contribui para o amplo uso dessa técnica.

A Figura B-1 (esquerda) apresenta o diagrama esquemático dos componentes básicos de um MEV. O canhão de elétrons (1) é um conjunto de componentes onde os elétrons são gerados por emissão termiônica em filamentos, que podem ser de tungstênio, LaB₆ ou FEG (do inglês *field emission gun*), e acelerados para o interior da coluna selada a vácuo. Ao sair do canhão, os elétrons passam por uma fenda (2) e por lentes condensadoras (3) que controlam o tamanho do feixe gerado. Em seguida, o feixe passa por um conjunto de bobinas defletoras (4), estigmatizador (5) e lentes objetivas (6) que são responsáveis por focar a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo óptico da coluna. Por fim, o feixe atinge a amostra (10) que ao interagir com o material gera sinais que são coletados nos detectores (8, 9 e 11) [193].

Ao atingir a superfície da amostra, os elétrons do feixe irão interagir com os seus átomos gerando diferentes sinais que têm relação com a profundidade de penetração do feixe eletrônico no material (Figura B-1 direita). O elétrons Auger são normalmente emitidos nas regiões mais próximas da superfície das amostras (≈ 1 nm), envolvendo a emissão de um elétron quando outro elétron de uma camada mais interna do átomo é ejetado e um elétron de energia mais alta preenche essa lacuna. Esses elétrons possuem energias específicas e características dos elementos envolvidos no processo e fornecem informações que são úteis para a análise de superfície dos materiais [194].

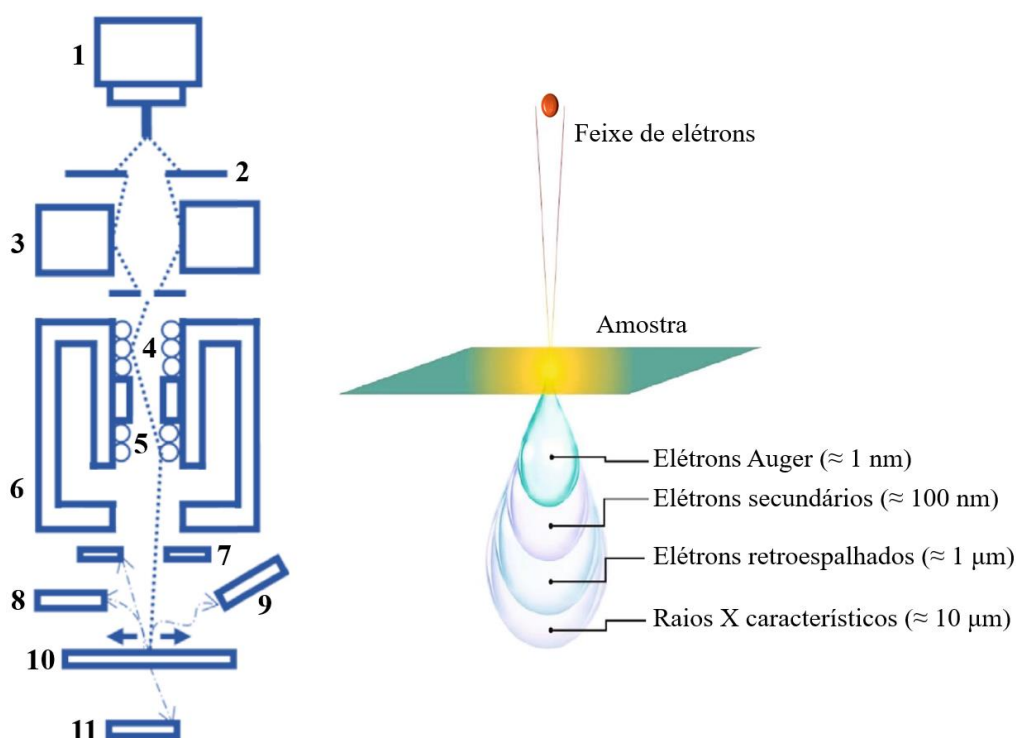


Figura B-1. Componentes básicos de um MEV (esquerda) e volume de interação feixe de elétron na amostra com origem de alguns sinais (direita). Adaptado da referência [192].

Os elétrons secundários, por sua vez, são gerados por interações inelásticas dos elétrons do feixe com os elétrons menos energéticos da banda de condução dos materiais em estudo, dando origem a informações sobre a superfície mais externa (≈ 100 nm). Os elétrons secundários são coletados sendo úteis para obtenção de imagens de morfologia e topografia de superfícies. Já os elétrons retroespalhados são produzidos em uma zona maior e mais profunda dentro do volume de interação (≈ 1 μ m) por interações elásticas de grande ângulo, sendo importantes para distinguir diferentes fases nas amostras e para análise composicional [192].

Conforme a energia do feixe aumenta, os elétrons penetram mais profundamente na amostra sendo possível ainda haver a geração de raios X durante a interação inelástica. Os raios X contínuos são produzidos na desaceleração dos elétrons com os núcleos pesados dos materiais, onde podem perder diferentes quantidades de energia nas colisões, gerando espectros contínuos. Por outro lado, quando os elétrons do feixe interagem com elétrons de camadas mais internas, provocam a ejeção dos mesmos, deixando o átomo em um estado excitado, que ao voltar ao estado fundamental emite fótons com energias específicas, os raios X característicos.

Através da detecção do sinal desses raios X característicos é possível combinar o MEV com a técnica EDS. Os raios X característicos apresentam energias específicas dependendo do elemento químico no qual foi gerado. Dessa forma, cada pico no espectro de EDS corresponde a um elemento químico específico, possibilitando a identificação da composição química das amostras estudadas, tornando o EDS uma técnica de grande importância nas diversas áreas de ciência dos materiais, geociências, metalurgia, engenharia, ciências biológicas, dentre outras.

APÊNDICE C – Espectroscopia no infravermelho

Infravermelho é a região do espectro eletromagnético subdividida em infravermelho distante ($14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) e infravermelho próximo ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$) [195], na qual, a faixa do infravermelho médio normalmente é a mais utilizada para a caracterização de amostras orgânicas e inorgânicas, já que vários grupamentos presentes nesses materiais possuem vibrações nessa região do espectro.

Para que ocorra a absorção da luz infravermelha, duas regras de seleção devem ser satisfeitas. A primeira diz respeito à energia do fóton absorvido que deve ser igual à diferença de energia entre os estados de vibração e a segunda é que haja uma variação do momento de dipolo elétrico durante a vibração [195,196]. Uma vez que as regras de seleção são satisfeitas, a energia radiação provoca mudanças nos estados vibracionais fundamentais, resultando na quantização de energia associada a um quantum de vibração no retículo cristalino rígido, denominado fônon [187,196].

Tomando-se uma molécula com N átomos, logo, temos $3N - 6$ graus de liberdade que darão origem às vibrações fundamentais, entretanto, nem todos esses modos vibracionais são ativos no infravermelho por conta às regras de seleção [195,197]. Na espectroscopia vibracional no infravermelho, as vibrações podem ser identificadas e classificadas conforme ocorrem as variações nas distâncias e ângulos interatômicos.

Vibrações de estiramento correspondem às variações das distâncias interatômicas ao longo do eixo de ligação entre os átomos, podendo ser do tipo estiramento simétrico e antissimétrico. Já nas deformações ocorre a variação entre os ângulos dessas ligações, podendo ser no plano como rotação (*rocking*) e corte (*scissoring*) e fora do plano em balanços em fase (*wagging*) e fora de fase (*twisting*). Além disso, existem as vibrações em que os átomos giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula, que são chamadas de torções.

Normalmente, os espectros de infravermelho são coletados em interferômetros e tratados matematicamente com funções que convertem o domínio de tempo, no qual o interferograma é obtido, para o domínio de frequência através de transformadas de Fourier. Assim, pode-se detectar e medir simultaneamente uma grande faixa de comprimentos de onda com baixo ruído do sinal e com maior rapidez [198]. Por isso, essa técnica de caracterização comumente é referida com espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier transform infrared*)

APÊNDICE D – Espectroscopia Raman

Complementarmente à espectroscopia no infravermelho, a espectroscopia Raman também fornece informações sobre as propriedades vibracionais dos materiais, todavia, o efeito Raman refere-se ao espalhamento inelástico, o qual pode ser observado utilizando-se luz com maior energia do que o infravermelho, como a luz visível ou a ultravioleta. Esse espalhamento inelástico da luz foi primeiramente previsto por Adolf Smekal e posteriormente comprovado experimentalmente por Chandrasekhara Venkata Raman, que observou que os deslocamentos de frequências observados tinham íntima conexão com as frequências de oscilações moleculares, que são específicas de cada material [199,200].

Diferente das vibrações no infravermelho, é necessária uma variação da polarizabilidade durante a vibração para que ocorra o efeito Raman, *i.e.*, durante a vibração, a derivada do tensor de polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio deve ser não nula [195,201]. O espalhamento Raman pode ser tratado por meio da teoria clássica de forma quantitativa analisando um campo elétrico incidente (\vec{E}) de luz monocromática, com frequência com frequência ω_0 e amplitude E_0 , como uma onda plana na forma $\vec{E}_0 \cos \omega_0 t$, a qual induz um momento de dipolo (\vec{m}), conforme Equação D1:

$$\vec{m} = \vec{\alpha}\vec{E} \quad (D1)$$

Uma vez que os vetores \vec{m} e \vec{E} não são necessariamente paralelos entre si, já que os meios materiais normalmente são anisotrópicos e não lineares, descreve-se $\vec{\alpha}$ como um tensor de segunda ordem que os relaciona, associado a vibrações atômicas caracterizada por coordenadas normais \vec{Q}_k e frequência de oscilação ω_k [201]. Como as amplitudes das oscilações em torno das posições de equilíbrio são muito pequenas quando comparadas às vibrações da rede, pode-se expandir o tensor de polarizabilidade em uma série de Taylor, de acordo com a Equação D2:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}_k}\right)_0 \vec{Q}_k + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}_k^2}\right)_0 \vec{Q}_k^2 + \dots \quad (D2)$$

onde $\vec{\alpha}_0$ é a polarizabilidade da posição de equilíbrio.

Pode-se truncar a série da Equação D2 a partir dos termos de ordem quadrática, já que as vibrações em torno das posições de equilíbrio são muito pequenas. Além disso, uma vez que os dipolos induzidos no material podem ser descritos como osciladores clássico, as coordenadas dos modos podem ser descritas como $\vec{Q}_k = \vec{Q}_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$, onde \vec{Q}_{k_0} é a amplitude da coordenada normal e δ_k é um fator de fase. Dessa forma, obtém-se a Equação D3:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}_k}\right)_0 [\vec{Q}_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k)] \quad (D3)$$

Substituindo a Equação D3 na Equação D1 chega-se à Equação D4:

$$\vec{m} = \left\{ \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}_k}\right)_0 [\vec{Q}_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k)] \right\} (\vec{E}_0 \cos \omega_0 t) \quad (D4)$$

Utilizando-se a relação trigonométrica $\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)]$ e desenvolvendo-se a Equação D4, por fim, encontra-se a Equação D5:

$$\vec{m} = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{\vec{E}_0 \vec{Q}_{k_0}}{2} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \{ \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k] + \cos[(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k] \} \quad (D5)$$

O primeiro termo da Equação D5 descreve é referente à componente de frequência (ω_0) no momento de dipolo no espalhamento Rayleigh, que é um espalhamento elástico frequências incidente e de vibração iguais. Já as outras frequências ($\omega_0 - \omega_k$) e ($\omega_0 + \omega_k$) são as que caracterizam o efeito Rama e têm origem em espalhamentos inelásticos, denominados Stokes e Anti-Stokes, respectivamente. Por inspeção na equação D5, observa-se que o efeito Raman ocorre apenas se $\left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0$ for não nulo, *i.e.*, a polarizabilidade deve variar com o deslocamento das coordenadas normais em torno da posição de equilíbrio [195,201].

APÊNDICE E – Análises térmicas (TG, DTA e DSC)

Uma das ferramentas mais importantes para a caracterização dos materiais são as análises térmicas, onde as propriedades físico-químicas podem ser analisadas fornecendo-se calor à amostra. Através dessas técnicas é possível analisar características tais como variação de massa, cinética de reação, transições vítreas, diagramas de fase, dentre outros, que podem levar à melhoria de processos de moldagem, transporte, conservação e aplicação dos materiais [202].

A termogravimetria, também chamada de análise termogravimétrica, é uma técnica utilizada para investigar mudanças de massa dos materiais em função da temperatura ou do tempo, sendo feita sob atmosfera controlada, normalmente o nitrogênio. Nesta análise, a massa é registrada continuamente enquanto a amostra é aquecida ou mantida sob temperatura constante, sendo obtidas informações sobre perda de moléculas de água (desidratação), decomposição térmica, estabilidade de compostos intermediários, dentre outras, a partir das variações de massa medidas [203].

Adicionalmente às curvas de TG, frequentemente é utilizada a termogravimetria derivada (DTG) com o intuito de contornar erros durante as análises termogravimétricas, fazendo a derivada da variação de massa em relação ao tempo. Desse modo, é possível substituir os degraus presentes nas curvas TG por picos que delimitam as áreas nas quais ocorrem maiores variações de massa (Figura E-1), permitindo distinguir com maior clareza os eventos térmicos a serem estudados [204].

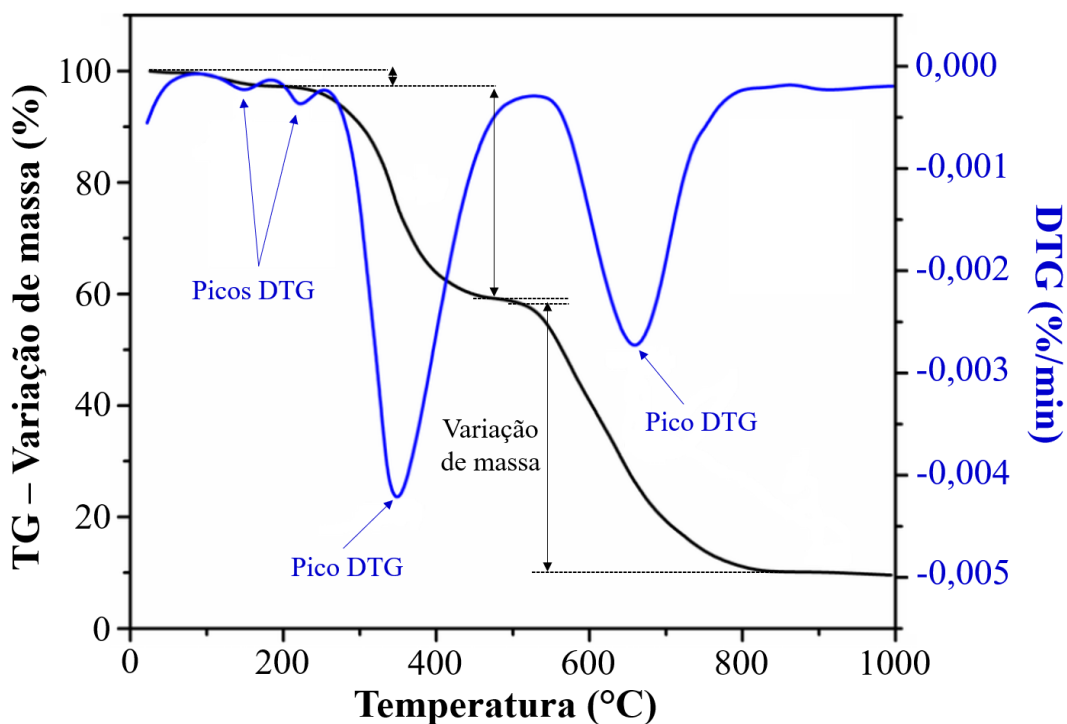


Figura E-1. Representação esquemática de termogramas TG e DTG.
Adaptado da referência [205].

Duas outras técnicas que se destacam nas análises térmicas são o DTA (do inglês *differential thermal analysis*) e o DSC (do inglês *differential scanning calorimetry*), fundamentais no estudo de transformações físicas e químicas induzidas por temperatura que envolvem absorção ou liberação de calor, tais como processos de desidratação, cristalização, transformações/transições de fase, reações de decomposição, fusão, dentre outras.

No DTA, é medida a diferença de temperatura entre a amostra de estudo e uma de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas simultaneamente são aquecidas ou resfriadas. Dessa forma, os termogramas são gerados a partir dos registros dos desvios de temperatura quando ocorrem eventos endotérmicos ou exotérmicos na amostra. Por outro lado, no DSC é medido diretamente o fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência à mesma temperatura conforme são aquecidas ou resfriadas [202,206].

Essas duas técnicas são de natureza complementar. No DTA é possível identificar qualitativamente os processos térmicos, sendo essencialmente qualitativa ou semiquantitativa, já que não fornece diretamente a quantidade de energia envolvida em cada evento. Já o DSC permite quantificar com precisão as energias envolvidas nos processos endotérmicos ou exotérmicos com alta sensibilidade, sendo mais indicada para caracterizações quantitativas das transformações térmicas [206].

A Figura E-2 apresenta alguns eventos físico-químicos típicos que podem ser observados em termogramas DTA/DSC.

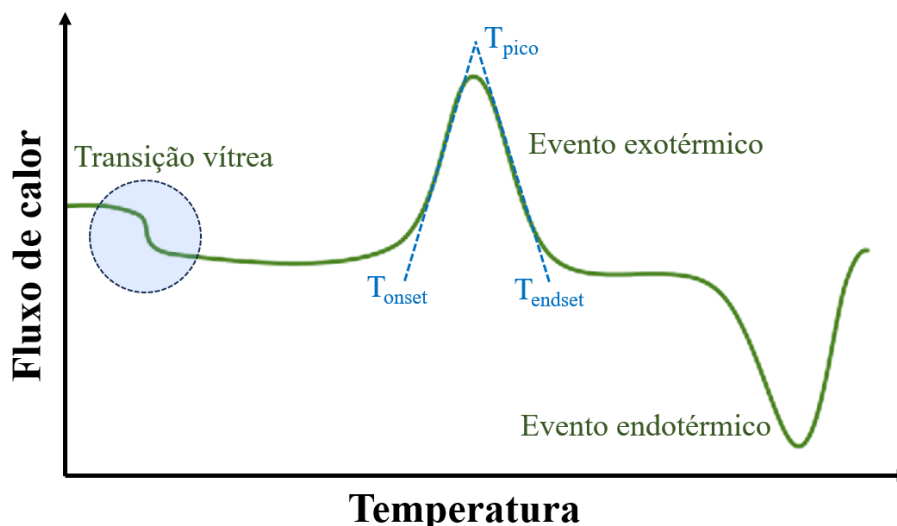


Figura E-2. Termograma típico de DTA/DSC.

A transição vítrea é caracterizada pela extrapolação da linha de base do termograma, estando associado com uma estrutura desordenada rígida, onde as moléculas do material possuem uma maior mobilidade. Os eventos exotérmicos normalmente estão associados com transições de uma fase amorfa para uma estrutura cristalina, denominado cristalização, que envolvem liberação de calor. Já nos eventos endotérmicos ocorre a absorção de calor da amostra, sendo típicos de reações de desidratação, fusão e decomposição dos materiais. Os termos T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} descrevem as temperaturas do início, final e centro dos picos, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] H.J. Lunk, H. Hartl, The fascinating polyoxometalates, *ChemTexts*. 7 (2021) 1–30. <https://doi.org/10.1007/s40828-021-00145-y>.
- [2] L. Li, Y.C. Zou, Y. Hua, X.N. Li, Z.H. Wang, H. Zhang, Polyoxometalate-viologen photochromic hybrids for rapid solar ultraviolet light detection, photoluminescence-based UV probing and inkless and erasable printing, *Dalt. Trans.* 49 (2019) 89–94. <https://doi.org/10.1039/c9dt04116h>.
- [3] X. Xu, M. Yang, Q. Lu, S. Yu, S. Ma, A. Tian, J. Ying, Three photochromic materials based on POMs and viologens for UV probing, visual detection of metal ions and amine detection, *CrystEngComm*. 24 (2022) 7677–7685. <https://doi.org/10.1039/d2ce01244h>.
- [4] T. Yimyai, D. Crespy, A. Pena-Francesch, Self-Healing Photochromic Elastomer Composites for Wearable UV-Sensors, *Adv. Funct. Mater.* 33 (2023) 1–11. <https://doi.org/10.1002/adfm.202213717>.
- [5] K. Burgemeister, D. Drewes, E.M. Limanski, I. Küper, B. Krebs, Formation of large clusters in the reaction of lanthanide cations with heptamolybdate, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2690–2694. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400037>.
- [6] M.B. Čolović, M. Lacković, J. Lalatović, A.S. Mougharbel, U. Kortz, D.Z. Krstić, Polyoxometalates in Biomedicine: Update and Overview, *Curr. Med. Chem.* 27 (2019) 362–379. <https://doi.org/10.2174/0929867326666190827153532>.
- [7] M. Xu, C. Liu, Y. Wang, J. Wang, J. Feng, J. Sha, A New Well–Dawson Polyoxometalate Based Compound Containing Helix for Electrochemical Uric Acid Biosensor, *J. Clust. Sci.* 32 (2020) 1543–1552. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01845-0>.
- [8] E.G. Ribó, N.L. Bell, D.L. Long, L. Cronin, Engineering Highly Reduced Molybdenum Polyoxometalates via the Incorporation of d and f Block Metal Ions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 61 (2022) 1–7. <https://doi.org/10.1002/anie.202201672>.
- [9] N.I. Gumerova, A. Rompel, Polyoxometalates in solution: Speciation under spotlight, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 7568–7601. <https://doi.org/10.1039/d0cs00392a>.
- [10] W. Xuan, R. Pow, N. Watfa, Q. Zheng, A.J. Surman, D.L. Long, L. Cronin, Stereoselective Assembly of Gigantic Chiral Molybdenum Blue Wheels Using Lanthanide Ions and Amino Acids, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 1242–1250. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09750>.
- [11] R.W. Pow, W. Xuan, D.L. Long, N.L. Bell, L. Cronin, Embedding alkenes within an icosahedral inorganic fullerene $\{(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{L})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]\}$ for trapping volatile organics, *Chem. Sci.* 11 (2020) 2388–2393. <https://doi.org/10.1039/c9sc06217c>.
- [12] T.N. Kovács, D. Hunyadi, A.L.A. de Lucena, I.M. Szilágyi, Thermal decomposition of ammonium molybdates, *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 (2016) 1013–1021. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5201-0>.
- [13] R. Murugan, H. Chang, Thermo-Raman investigations on thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2001) 3125–3132. <https://doi.org/10.1039/b102959m>.
- [14] K. Manukyan, D. Davtyan, J. Bossert, S. Kharatyan, Direct reduction of ammonium molybdate to elemental molybdenum by combustion reaction, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 925–930. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.080>.
- [15] S. Mitchell, A. Gómez-Avilés, C. Gardner, W. Jones, Comparative study of the synthesis of layered transition metal molybdates, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 198–

207. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.10.011>.
- [16] J. Velasquez, A. Echavarria, A. Faro, L.A. Palacio, Propane Oxidative Dehydrogenation on ZnCoMo and NiCoMo Catalysts Obtained from ϕ_y and ϕ_x Precursors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5582–5586. <https://doi.org/10.1021/ie3025856>.
- [17] C. De Wu, C.Z. Lu, X. Lin, S.F. Lu, H.H. Zhuang, J.S. Huang, Synthesis, structural characterization and properties of two new lamellar polymers: $[\text{NH}_4\text{H}_3\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}]$ and $[\text{KHF}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}]$, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.075>.
- [18] A. Echavarría, S.L. Amaya, X-ray powder diffraction data for a new compound $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{Co}_2\text{O}(\text{OH})(\text{MoO}_4)_{1.6}(\text{WO}_4)_{0.4}\cdot\text{H}_2\text{O}$ type ϕ_y , *Powder Diffr.* 33 (2018) 315–318. <https://doi.org/10.1017/S0885715618000672>.
- [19] J. Torres, L. Gonzatto, G. Peinado, C. Kremer, E. Kremer, Interaction of molybdenum(VI) oxyanions with +2 metal cations, *J. Solution Chem.* 43 (2014) 1687–1700. <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0231-y>.
- [20] R.R. Mendel, F. Bittner, Cell biology of molybdenum, *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Res.* 1763 (2006) 621–635. <https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2006.03.013>.
- [21] K.G. Bramnik, H. Ehrenberg, Study of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ system. $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ - A new oxide with anatase-related structure, and the crystal structures of Na_2MoO_4 , *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 630 (2004) 1336–1341. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400119>.
- [22] S. Keilholz, H. Uhlenhut, A. Gabke, M. García-Schollenbruch, H. Kohlmann, In situ studies on the industrial production process for molybdenum dioxide, MoO_2 , *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 649 (2023). <https://doi.org/10.1002/zaac.202300111>.
- [23] S. Hara, H. Sato, Structure and Magnetism of Novel Copper Molybdenum Oxides $n\text{-CuMoO}_4$ and $\beta\text{-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, 82 (2013) 2–6. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.054802>.
- [24] L. Yang, J. Wang, Y. Wan, Y. Li, H. Xie, H. Cheng, H.J. Seo, Structure and effective visible-light-driven photocatalytic activity of $\alpha\text{-NiMoO}_4$ for degradation of methylene blue dye, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 756–763. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.037>.
- [25] A. Müller, B. Botar, S.K. Das, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Merca, On the complex hedgehog-shaped cluster species containing 368 Mo atoms: Simple preparation method, new spectral details and information about the unique formation, *Polyhedron.* 23 (2004) 2381–2385. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.07.018>.
- [26] A. V. Nikam, B.L.V. Prasad, A.A. Kulkarni, Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: A review, *CrystEngComm.* 20 (2018) 5091–5107. <https://doi.org/10.1039/C8CE00487K>.
- [27] M. Shandilya, R. Rai, J. Singh, Review: Hydrothermal technology for smart materials, *Adv. Appl. Ceram.* 115 (2016) 354–376. <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1157131>.
- [28] J.V.B. Moura, W.C. Ferreira, J.G. da Silva-Filho, F.G. Alabarse, P.T.C. Freire, C. Luz-Lima, $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanorods under high pressure: In situ Raman spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 299 (2023) 122871. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122871>.
- [29] F.L. Theiss, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods—A review, *Appl. Surf. Sci. J.* 383 (2016) 200–2013. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>.

- [30] S.A. Rastabi, R.S. Mamoori, N. Blomquist, M. Phadatare, H. Olin, Synthesis of a NiMoO₄/3D-rGO nanocomposite via starch medium precipitation method for supercapacitor performance, *Batteries*. 6 (2020). <https://doi.org/10.3390/batteries6010005>.
- [31] R. Sheng, J. Hu, X. Lu, W. Jia, J. Xie, Y. Cao, Solid-state synthesis and superior electrochemical performance of MnMoO₄ nanorods for asymmetric supercapacitor, *Ceram. Int.* 47 (2021) 16316–16323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.211>.
- [32] G.K. Veerasubramani, K. Krishnamoorthy, S.J. Kim, Electrochemical performance of an asymmetric supercapacitor based on graphene and cobalt molybdate electrodes, *RSC Adv.* 5 (2015) 16319–16327. <https://doi.org/10.1039/c4ra15070h>.
- [33] G.K. Veerasubramani, K. Krishnamoorthy, R. Sivaprakasam, S.J. Kim, Sonochemical synthesis, characterization, and electrochemical properties of MnMoO₄ nanorods for supercapacitor applications, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 836–842. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.028>.
- [34] E. Farkas, H. Csóka, G. Micera, A. Dessi, Copper(II), nickel(II), zinc(II), and molybdenum(VI) complexes of desferrioxamine B in aqueous solution, *J. Inorg. Biochem.* 65 (1997) 281–286. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(96\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(96)00144-4).
- [35] R.H. Holm, E.I. Solomon, A. Majumdar, A. Tenderholt, Comparative molecular chemistry of molybdenum and tungsten and its relation to hydroxylase and oxotransferase enzymes, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 993–1015. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.017>.
- [36] C.S. Lim, A. Aleksandrovsky, M. Molokeev, A. Oreshonkov, V. Atuchin, The modulated structure and frequency upconversion properties of CaLa₂(MoO₄)₄:Ho³⁺/Yb³⁺ phosphors prepared by microwave synthesis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 19278–19287. <https://doi.org/10.1039/c5cp03054d>.
- [37] D. Xavier, A. George, F.J.A. Loureiro, S. Rajesh, Electrochemical properties of double molybdate LiSm(MoO₄)₂ ceramics with ultra-low sintering temperature, *Electrochim. Acta.* 452 (2023) 142317. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142317>.
- [38] Y. Mao, L. Jiang, P. Xian, Q. Fu, S. Hu, J. Yang, Hydrothermal synthesis and tunable up-conversion white luminescence properties of KSc(MoO₄)₂:Ln³⁺ (Ln = Yb, Er, Tm and Ho) crystals, *CrystEngComm*. 22 (2020) 3361–3370. <https://doi.org/10.1039/d0ce00253d>.
- [39] O.D. Chimitova, B.G. Bazarov, J.G. Bazarova, V. V. Atuchin, R. Azmi, A.E. Sarapulova, D. Mikhailova, G. Balachandran, A. Fiedler, U. Geckle, Y. Prots, A.C. Komarek, T.A. Gavrilova, I.P. Prosvirin, Y. Yang, Z. Lin, M. Knapp, H. Ehrenberg, The crystal growth and properties of novel magnetic double molybdate RbFe₅(MoO₄)₇ with mixed Fe³⁺/Fe²⁺ states and 1D negative thermal expansion, *CrystEngComm*. 23 (2021) 3297–3307. <https://doi.org/10.1039/d1ce00118c>.
- [40] J.V.B. Moura, A.A.G. de Souza, P. de T.C. Freire, C. da L. Lima, T.M.B.F. Oliveira, Blue-light-excited NaCe(MoO₄)₂ microcrystals for photoelectrochemical water splitting, *Appl. Ceram. Technol.* 18 (2020) 615–621. <https://doi.org/10.1111/ijac.13697>.
- [41] J.V.B. Moura, G.S. Pinheiro, J. V. Silveira, P.T.C. Freire, B.C. Viana, C. Luz-Lima, NaCe(MoO₄)₂ microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance, *J. Phys. Chem. Solids.* 111 (2017) 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.08.011>.
- [42] J.V.B. Moura, T.S. Freitas, R.P. Cruz, R.L.S. Pereira, A.R.P. Silva, A.T.L. Santos, J.H. da Silva, C. Luz-Lima, H.D.M. Coutinho, Antibacterial properties and modulation analysis of antibiotic activity of NaCe(MoO₄)₂ microcrystals, *Microb. Pathog.* 126 (2019) 258–262. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.11.019>.

- [43] N. Gavrilova, V. Dyakonov, M. Myachina, V. Nazarov, V. Skudin, Synthesis of Mo₂C by thermal decomposition of molybdenum blue nanoparticles, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.3390/nano10102053>.
- [44] W.O. Pereira, J.V.B. Moura, R. Lang, C.C. dos Santos, A.S. de Menezes, A.O. dos Santos, Temperature-induced phase transformation/transition in K₆Mo₇O₂₄·4H₂O, *Mater. Chem. Phys.* 345 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.131315>.
- [45] W. Zou, M. Sastry, J.J. Gooding, R. Ramanathan, V. Bansal, Recent Advances and a Roadmap to Wearable UV Sensor Technologies, *Adv. Mater. Technol.* 5 (2020). <https://doi.org/10.1002/admt.201901036>.
- [46] J. Köhrle, M. Rauner, S.A. Lanham-New, 100 YEARS OF VITAMIN D Light and health: a century after the therapeutic use of UV light and vitamin D, hormones advanced medical care, *Endocr. Connect.* 11 (2022) 0–2. <https://doi.org/10.1530/EC-21-0609>.
- [47] Z. Xie, T. Fan, J. An, W. Choi, Y. Duo, Y. Ge, B. Zhang, G. Nie, N. Xie, T. Zheng, Y. Chen, H. Zhang, J.S. Kim, Emerging combination strategies with phototherapy in cancer nanomedicine, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 8065–8087. <https://doi.org/10.1039/d0cs00215a>.
- [48] M. Raeiszadeh, B. Adeli, A Critical Review on Ultraviolet Disinfection Systems against COVID-19 Outbreak: Applicability, Validation, and Safety Considerations, *ACS Photonics*. 7 (2020) 2941–2951. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01245>.
- [49] S.R. Pinnell, Cutaneous photodamage, oxidative stress, and topical antioxidant protection, *J. Am. Acad. Dermatol.* 48 (2003) 1–22. <https://doi.org/10.1067/mjd.2003.16>.
- [50] E.R. Gonzaga, Role of UV light in photodamage, skin aging, and skin cancer: Importance of photoprotection, *Am. J. Clin. Dermatol.* 10 (2009) 19–24. <https://doi.org/10.2165/0128071-200910001-00004>.
- [51] D. McDaniel, P. Farris, G. Valacchi, Atmospheric skin aging—Contributors and inhibitors, *J. Cosmet. Dermatol.* 17 (2018) 124–137. <https://doi.org/10.1111/jocd.12518>.
- [52] F. Teng, K. Hu, W. Ouyang, X. Fang, Photoelectric Detectors Based on Inorganic p-Type Semiconductor Materials, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1706262. <https://doi.org/10.1002/adma.201706262>.
- [53] Y. Zou, Y. Zhang, Y. Hu, H. Gu, Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: A review, *Sensors*. 18 (2018) 1–25. <https://doi.org/10.3390/s18072072>.
- [54] X. Tang, J. Yang, Z. Duan, Y. Bu, Z. Yuan, Y. Jiang, H. Tai, Advances in Paper-Based Photodetectors Fabrications Performances and Applications, *Adv. Opt. Mater.* 12 (2024) 202401114. <https://doi.org/10.1002/adom.202401114>.
- [55] R. Pardo, M. Zayat, D. Levy, Photochromic organic-inorganic hybrid materials, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 672–687. <https://doi.org/10.1039/c0cs00065e>.
- [56] D.J. Wilson, F.J. Martín-Martínez, L.F. Deravi, Wearable Light Sensors Based on Unique Features of a Natural Biochrome, *ACS Sensors*. 7 (2022) 523–533. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c02342>.
- [57] J. Zhang, Q. Zou, H. Tian, Photochromic materials: More than meets the eye, *Adv. Mater.* 25 (2013) 378–399. <https://doi.org/10.1002/adma.201201521>.
- [58] R. Wang, X. Lu, L. Hao, W. Jiao, W. Liu, J. Zhang, F. Yuan, F. Yang, Enhanced and tunable photochromism of MoO₃-butylamine organic-inorganic hybrid composites, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 427–433. <https://doi.org/10.1039/c6tc04993a>.
- [59] L. Li, Y.T. Yu, Y. Hua, X.N. Li, H. Zhang, Recent progress in polyoxometalate-viologen photochromic hybrids: structural design, photochromic mechanism, and

- applications, *Inorg. Chem. Front.* 10 (2023) 1965–1985. <https://doi.org/10.1039/d3qi00040k>.
- [60] K. Hakouk, O. Oms, A. Dolbecq, H. El Moll, J. Marrot, M. Evain, F. Molton, C. Duboc, P. Deniard, S. Jobic, P. Mialane, R. Dessapt, Sulfonium polyoxometalates: A new class of solid-state photochromic hybrid organic-inorganic materials, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 555–557. <https://doi.org/10.1021/ic302477p>.
- [61] D.S. Sawant, S.B. Kulkarni, D.P. Dubal, G.M. Lohar, Transition Metal Molybdates Emerging Materials for High-Performance Supercapacitors: A Machine Learning Analysis, *Batter. Energy.* (2025). <https://doi.org/doi.org/10.1002/bte2.202400731of43>.
- [62] T. Wang, H.C. Chen, F. Yu, X.S. Zhao, H. Wang, Boosting the cycling stability of transition metal compounds-based supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 16 (2019) 545–573. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.007>.
- [63] J.D. Santos, J.P. Mendonça, V.N.S. Campos, M.M. Teixeira, A.J. Schwanke, K. Bernardo-Gusmão, A.A. Cabral, S.F. Rodrigues, A.E.M. Paiva, A.C.S. Alcântara, M.A.S. Garcia, A. Rojas, Exploring the potential of a ZIF-8@MCM-41-based heterostructured material for battery-type electrodes for supercapatteries, *New J. Chem.* (2024) 16311–16322. <https://doi.org/10.1039/d4nj02596b>.
- [64] M. Thomas, S. Veleva, B. Karamanova, A. Brigandi, N. Rey-Raap, A. Arenillas, A. Stoyanova, F. Lufrano, Highly stable and reliable asymmetric solid-state supercapacitors with low self-discharge rates, *Sustain. Mater. Technol.* 38 (2023) e00770. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00770>.
- [65] N.U.H.L. Ali, S. Manoharan, P. Pazhamalai, S.J. Kim, CuMoO₄ nanostructures: A novel bifunctional material for supercapacitor and sensor applications, *J. Energy Storage.* 52 (2022) 104784. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104784>.
- [66] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.
- [67] J.R. Miller, P. Simon, Electrochemical Capacitors for Energy Management, 321 (2008) 651–652. <https://doi.org/10.1126/science.1158736>.
- [68] S.S. Patil, T.S. Bhat, A.M. Teli, S.A. Bekenkar, S.B. Dhavale, M.M. Faras, M.M. Karanjkar, P.S. Patil, Hybrid Solid State Supercapacitors (HSSC's) for High Energy & Power Density: An Overview, *Eng. Sci.* 12 (2020) 38–51. <https://doi.org/10.30919/es8d1140>.
- [69] N.R. Chodankar, H.D. Pham, A.K. Nanjundan, J.F.S. Fernando, K. Jayaramulu, D. Golberg, Y.K. Han, D.P. Dubal, True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors, *Small.* 16 (2020) 1–35. <https://doi.org/10.1002/smll.202002806>.
- [70] J. Cao, Y. Wang, J. Chen, X. Li, F.C. Walsh, J.H. Ouyang, D. Jia, Y. Zhou, Three-dimensional graphene oxide/polypyrrole composite electrodes fabricated by one-step electrodeposition for high performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 14445–14457. <https://doi.org/10.1039/c5ta02920a>.
- [71] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185–A5189. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>.
- [72] B.E. Conway, *Electrochemical Capacitors: Scientific Fundamentals and Technology Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [73] R. Chen, M. Yu, R.P. Sahu, I.K. Puri, I. Zhitomirsky, The Development of Pseudocapacitor Electrodes and Devices with High Active Mass Loading, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1–33. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903848>.
- [74] M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.L. Taberna, C.P. Grey, B. Dunn, P. Simon, Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors, *Nat. Energy.* 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.70>.

- [75] V. Augustyn, J. Come, M.A. Lowe, J.W. Kim, P.L. Taberna, S.H. Tolbert, H.D. Abruña, P. Simon, B. Dunn, High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance, *Nat. Mater.* 12 (2013) 518–522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>.
- [76] T. Brezesinski, J. Wang, S.H. Tolbert, B. Dunn, Ordered mesoporous $\alpha\text{-MoO}_3$ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors, *Nat. Mater.* 9 (2010) 146–151. <https://doi.org/10.1038/nmat2612>.
- [77] C. Choi, D.S. Ashby, D.M. Butts, R.H. DeBlock, Q. Wei, J. Lau, B. Dunn, Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials, *Nat. Rev. Mater.* 5 (2020) 5–19. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0142-z>.
- [78] Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang, Self-assembled hierarchical MoO_2 /graphene nanoarchitectures and their application as a high-performance anode material for lithium-ion batteries, *ACS Nano*. 5 (2011) 7100–7107. <https://doi.org/10.1021/nn201802c>.
- [79] Y. Li, S. Tan, J. Jiang, Z. Huang, X. Tan, Room-temperature synthesis, growth mechanism and properties of uniform CdMoO_4 nano-octahedra, *CrystEngComm*. 13 (2011) 2649–2655. <https://doi.org/10.1039/c0ce00769b>.
- [80] J.C. Li, F. Feng, S.H. Yang, Y.R. Gu, H.G. Xue, S.P. Guo, Promising electrochemical performance of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanorods for lithium-ion batteries, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 12380–12389. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1360-7>.
- [81] B. Ramulu, S.C. Sekhar, S.J. Arbaz, M. Nagaraju, J.S. Yu, Nickel–cobalt phosphate nanoparticle-layer shielded in-situ grown copper–nickel molybdate nanosheets for electrochemical energy storage, *Energy Storage Mater.* 44 (2022) 379–389. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.10.027>.
- [82] H.K. Beere, H. Upadhyaya, U.N. Maiti, D. Ghosh, Exploring High-Entropy Molybdate as a Highly Stable Anode for Li-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 8 (2025) 4711–4721. <https://doi.org/10.1021/acsaem.5c00389>.
- [83] M. Ghaed-Amini, M. Bazarganipour, M. Salavati-Niasari, Large scale synthesis of novel flower-like strontium molybdate nanostructures via co-precipitation method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 7452–7459. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3379-3>.
- [84] K. Yousefipour, R. Sarraf-Mamoory, S. Mollayousefi, Synthesis of manganese molybdate/MWCNT nanostructure composite with a simple approach for supercapacitor applications, *RSC Adv.* 12 (2022) 27868–27876. <https://doi.org/10.1039/d2ra04691a>.
- [85] A.A. Mohammed, P.K. Panda, A. Hota, B.C. Tripathy, S. Basu, Flexible asymmetric supercapacitor based on Hyphaene fruit shell-derived multi-heteroatom doped carbon and $\text{NiMoO}_4@ \text{NiCo}_2\text{O}_4$ hybrid structure electrodes, *Biomass and Bioenergy*. 179 (2023) 106981. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106981>.
- [86] C.J. Raj, R. Manikandan, K.H. Yu, G. Nagaraju, M.S. Park, D.W. Kim, S.Y. Park, B.C. Kim, Engineering thermally activated NiMoO_4 nanoflowers and biowaste derived activated carbon-based electrodes for high-performance supercapatteries, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 369–384. <https://doi.org/10.1039/c9qi01085h>.
- [87] G. Bernardini, A.G. Wedd, A.M. Bond, Reactivity of one-, two-, three- and four-electron reduced forms of $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ generated by controlled potential electrolysis in water, *Inorganica Chim. Acta*. 374 (2011) 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.02.049>.
- [88] E.A. Eseva, M.O. Lukashov, K.A. Cherednichenko, I.S. Levin, A. V. Akopyan, Heterogeneous Catalysts Containing an Anderson-Type Polyoxometalate for the Aerobic Oxidation of Sulfur-Containing Compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021)

- 14154–14165. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03201>.
- [89] L. Yang, M. Xu, H. Wang, D. Zhang, Z. Zhou, Polyoxometalate-Based Frameworks: Construction Strategies and Photocatalytic Applications, *ChemCatChem*. 16 (2024). <https://doi.org/10.1002/cctc.202400006>.
- [90] Y. Zhang, Y. Li, H. Guo, Y. Guo, R. Song, Recent advances in polyoxometalate-based materials and their derivatives for electrocatalysis and energy storage, *Mater. Chem. Front.* 8 (2023) 732–768. <https://doi.org/10.1039/d3qm01000g>.
- [91] D. Wang, L. Liu, J. Jiang, L. Chen, J. Zhao, Polyoxometalate-based composite materials in electrochemistry: State-of-the-art progress and future outlook, *Nanoscale*. 12 (2020) 5705–5718. <https://doi.org/10.1039/c9nr10573e>.
- [92] H. Gu, C. Guo, S. Zhang, L. Bi, T. Li, T. Sun, S. Liu, Highly Efficient, Near-Infrared and Visible Light Modulated Electrochromic Devices Based on Polyoxometalates and $W_{18}O_{49}$ Nanowires, *ACS Nano*. 12 (2018) 559–567. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07360>.
- [93] P. Ma, F. Hu, J. Wang, J. Niu, Carboxylate covalently modified polyoxometalates: From synthesis, structural diversity to applications, *Coord. Chem. Rev.* 378 (2019) 281–309. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.010>.
- [94] S. Wu, B. Deng, X. Jiang, R. Li, J. Guo, F. Lai, X. Huang, C. Huang, Step-by-step assembly of 4d-4f-3d complex based on heptamolybdate anion, *J. Solid State Chem.* 196 (2012) 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.049>.
- [95] A. Bijelic, M. Aureliano, A. Rompel, The antibacterial activity of polyoxometalates: Structures, antibiotic effects and future perspectives, *Chem. Commun.* 54 (2018) 1153–1169. <https://doi.org/10.1039/c7cc07549a>.
- [96] T. Yamase, Polyoxometalates active against tumors, viruses, and bacteria, 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-41004-8_4.
- [97] D.L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, Polyoxometalates: Building blocks for functional nanoscale systems, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 1736–1758. <https://doi.org/10.1002/anie.200902483>.
- [98] X.X. Jin, W.D. Yu, Y.M. Nie, M.S. Liu, J. Yan, Synthesis and characterization of $[(HPO_3)_6Mo_{21}O_{60}(H_2O)_4]^{8-}$: A new redox active heteropoly blue cluster with layered shape containing a phosphite template that self-assembles under controlled microwave irradiation, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 3268–3271. <https://doi.org/10.1039/c5dt04977f>.
- [99] A.S. Cherevan, S.P. Nandan, I. Roger, R. Liu, C. Streb, D. Eder, Polyoxometalates on Functional Substrates: Concepts, Synergies, and Future Perspectives, *Adv. Sci.* (2020) 1903511. <https://doi.org/10.1002/advs.201903511>.
- [100] H.Y. Liu, H. Wu, J.F. Ma, Y.Y. Liu, J. Yang, J.C. Ma, Inorganic-organic hybrid compounds based on octamolybdates and metal-organic fragments with flexible multidentate ligand: Syntheses, structures and characterization, *Dalt. Trans.* 40 (2011) 602–613. <https://doi.org/10.1039/c0dt01024c>.
- [101] Q.L. Chen, R.H. Zhang, Z.H. Zhou, H.L. Wan, Formations of a nonanuclear peroxo molybdate and its heptanuclear precursor, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 1366–1369. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.07.038>.
- [102] J.J. Cruywagen, A.G. Draaijer, J.B.B. Heyns, E.A. Rohwer, Molybdenum(VI) equilibria in different ionic media. Formation constants and thermodynamic quantities, *Inorganica Chim. Acta*. 331 (2002) 322–329. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)00700-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)00700-4).
- [103] R.I. Maksimovskaya, G.M. Maksimov, ^{95}Mo and ^{17}O NMR studies of aqueous molybdate solutions, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3688–3695. <https://doi.org/10.1021/ic061549n>.
- [104] V.I. Lagunova, E.Y. Filatov, P.E. Plyusnin, N. V. Pervukhina, N. V. Kuratieva, A. V.

- Zadesenets, S. V. Korenev, Tetraamminoplatinum(II) Paramolybdate. Synthesis, Crystal Structure, Thermal Properties, *J. Struct. Chem.* 63 (2022) 1340–1348. <https://doi.org/10.1134/S0022476622080157>.
- [105] W. Dridi, M.F. Zid, M. Maczka, Electrical and Vibrational Studies of $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/6123628>.
- [106] J. Wienold, R.E. Jentoft, T. Ressler, Structural investigation of the thermal decomposition of ammonium heptamolybdate by in situ XAFS and XRD, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1058–1071. <https://doi.org/10.1002/ejic.200390138>.
- [107] A. Chithambararaj, D.B. Mathi, N.R. Yogamalar, A.C. Bose, Structural evolution and phase transition of $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 2D layered MoO_{3-x} , *Mater. Res. Express.* 2 (2015). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/5/055004>.
- [108] C.D.A. Lima, T.C.V. de Carvalho, M.E.H. Maia da Costa, C. Luz-Lima, S.D.T. de Barros, J.V.B. Moura, Z.S. Viegas, Y.D.R. Machado, B.G. Silva, R.L. Sommer, A. Ghosh, J.F.D.F. Araujo, Influence of temperature and gas atmosphere on the thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Solid State Sci.* 153 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107557>.
- [109] B.M. Gatehouse, P. Leverett, The crystal structure of potassium heptamolybdate tetrahydrate, $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Chem. Commun.* 0 (1968) 901–902. <https://doi.org/10.1039/C19680000901>.
- [110] H.T. Evans, B.M. Gatehouse, P. Leverett, Crystal structure of the Heptamolybdate(vi) (Paramolybdate) Ion, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, in the Ammonium and Potassium Tetrahydrate Salts, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1975) 505–514. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1975/dt/dt9750000505>.
- [111] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- [112] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Shriver and Atkins' *Inorganic Chemistry*, 5th ed., 2009.
- [113] H. Hassani, M. Khosravi, M. Hakimi, Synthesis of Aldehydes and Ketones via Oxidation of Alcohols with Hydrogen Peroxide in Aqueous Acetonitrile in the Presence of Potassium Heptamolybdate Tetrahydrate Catalyst, *Russ. J. Org. Chem.* 58 (2022) 1889–1894. <https://doi.org/10.1134/S1070428022120181>.
- [114] M. Wilke, N. Casati, A new route to polyoxometalates: Via mechanochemistry, *Chem. Sci.* 13 (2022) 1146–1151. <https://doi.org/10.1039/d1sc05111c>.
- [115] B.R. Srinivasan, S.M. Morajkar, S.S. Khandolkar, C. Näther, W. Bensch, Synthesis, structure and properties of a hexarubidium heptamolybdate with bridging aqua ligands, *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* 56A (2017) 601–609. <https://doi.org/10.56042/ijca.v56i6.16156>.
- [116] L. Grama, F. Boda, A.S. Gaz Florea, A. Curticăpean, D.-L. Muntean, The UV and IR Comparative Spectrophotometric Study of Some Saturated and Lacunary Polyoxometalates, *Acta Medica Marisiensis.* 60 (2014) 84–88. <https://doi.org/10.2478/amma-2014-0017>.
- [117] R. Yuan, H. You, Q. Cai, K. Dong, T. Tao, B. Liu, D. Chen, R. Zhang, Y. Zheng, A High-Performance $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 1-D Photonic Crystal UV Filter Used for Solar-Blind Photodetectors, *IEEE Photonics J.* 11 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1109/jphot.2019.2931374>.
- [118] D. Vanitha, S.S. Kumar, S. Athimoolam, S.A. Bahadur, Growth and characterization of $\text{K}_2\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mixed crystals for UV filters, *Optik (Stuttg.)* 126 (2015) 4553–4556. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.08.074>.

- [119] Y.Q. Li, Y. Yang, S.Y. Fu, Photo-stabilization properties of transparent inorganic UV-filter/epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 3465–3471. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.010>.
- [120] A.S. Hassanien, A.A. Akl, Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline $\text{Cd}_{50}\text{S}_{50-x}\text{Se}_x$ thin films, *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.231>.
- [121] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal Mode Determination in Crystals, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253–290. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jrs.1250100152>.
- [122] X.S. Le, M. Wang, Z. Dang, F.Y. Du, Meaningful differences in spectral performance, thermal behavior, and heterogeneous catalysis between ammonium molybdate tetrahydrate and its adduct of β -cyclodextrin, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 3404–3410. <https://doi.org/10.1021/jp100308x>.
- [123] V.V. Popov, A.P. Menushenkov, A.A. Yastrebtsev, A.Y. Molokova, A.A. Pisarev, E.V. Khramov, Y.V. Zubavichus, I.V. Shchetinin, K.V. Ponkratov, N.A. Tsarenko, N.V. Ognevskaya, The synthesis and studies of crystal local structures and morphology of hydrated molybdenum oxides, *J. Solid State Chem.* 301 (2021) 122356. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122356>.
- [124] Y. Song, Y. Zhao, Z. Huang, J. Zhao, Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h- MoO_3 , a- $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and h-/a- MoO_3 composites) and their photochromic properties study, 693 (2017) 1290–1296. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.092>.
- [125] Y. Liu, S. Yang, Y. Lu, N. V. Podval'naya, W. Chen, G.S. Zakharova, Hydrothermal synthesis of h- MoO_3 microrods and their gas sensing properties to ethanol, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.071>.
- [126] J. Song, X. Ni, L. Gao, H. Zheng, Synthesis of metastable h- MoO_3 by simple chemical precipitation, *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007) 245–248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.12.011>.
- [127] J.G. de Oliveira Neto, J. de O. Carvalho, J. V. Marques, G.D. Gislayllson, L.F.L. da Silva, F.F. de Sousa, P. F. Façanha Filho, A.O. dos Santos, R. Lang, Tutton $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ salt: Structural-vibrational properties as a function of temperature and ab initio calculations, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 306 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123611>.
- [128] G.M. Moura, J.O. Carvalho, M.C.D. Silva, P.F.F. Filho, A.O. Santos, Structural , vibrational and thermal characterization of phase transformation in L -histidinium bromide monohydrate single crystals, *Mater. Chem. Phys.* (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.009>.
- [129] B.M. Gatehouse, P. Leverett, The Crystal Structure of Dipotassium Trimolybdate, $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$; A Compound with Five-co-ordinate Molybdenum(vi), (1968) 1398–1405. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/J19680001398>.
- [130] S.A. Magarill, R.F. Klevtsova, The Crystal structure of potassium bimolybdate $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, (1971) 742–745.
- [131] M. Wang, J. You, A.A. Sobol, J. Wang, J. Wu, X. Lv, Temperature-dependent Raman spectroscopic studies of microstructure present in dipotassium molybdate crystals and their melts, *J. Raman Spectrosc.* 47 (2016) 1259–1265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jrs.4948>.
- [132] G.D. Saraiva, L.F. Lobato, A.V.L. Ferreira, W. Paraguassu, A.J. Ramiro de Castro, R.F. Jucá, V.O. Sousa Neto, A.M.R. Teixeira, F.F. de Sousa, A temperature-dependent Raman scattering and X-ray diffraction study of $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and ab initio calculations of $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 263

- (2021) 120184. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120184>.
- [133] M. Wojdyr, Fityk: A general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 1126–1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>.
- [134] J.M. Gonçalves, T.A. Matias, K.C.F. Toledo, K. Araki, Electrocatalytic materials design for oxygen evolution reaction, *Adv. Inorg. Chem.* 74 (2019) 241–303. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.03.002>.
- [135] D. Abrantes Leal, I. Sousa, A. C. Bastos, J. Tedim, F. Wypych, C.E. Bruno Marino, Combination of layered-based materials as an innovative strategy for improving active corrosion protection of carbon steel, *Surf. Coatings Technol.* 473 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129972>.
- [136] G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications, *Solid State Ionics.* 178 (2007) 1143–1162. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016>.
- [137] A.F. Gouveia, J.C. Sczancoski, M.M. Ferrer, A.S. Lima, M.R.M.C. Santos, M.S. Li, R.S. Santos, E. Longo, L.S. Cavalcante, Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 5589–5599. <https://doi.org/10.1021/ic500335x>.
- [138] R. Krishnan, J. Thirumalai, S. Thomas, M. Gowri, Luminescence and magnetic behaviour of almond like (Na_{0.5}La_{0.5})MoO₄:RE³⁺ (RE = Eu, Tb, Dy) nanostructures, *J. Alloys Compd.* 604 (2014) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.065>.
- [139] S.L. Amaya, G. Alonso-Núñez, J. Cruz-Reyes, S. Fuentes, A. Echavarría, Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure (NH₄)Ni₂OH(H₂O)(MoO₄)₂, *Fuel.* 139 (2015) 575–583. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.046>.
- [140] D. Li, J. Xue, M. Liu, Synthesis of Fe₂(MoO₄)₃ microspheres by self-assembly and photocatalytic performances, *New J. Chem.* 39 (2015) 1910–1915. <https://doi.org/10.1039/c4nj01731e>.
- [141] S. Vilminot, G. André, F. Bourée-Vigneron, P.J. Baker, S.J. Blundell, M. Kurmoo, Magnetic properties and magnetic structures of synthetic natrochalcites, NaM^{II}₂(D₃O₂)(MoO₄)₂, M = Co or Ni, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13490–13499. <https://doi.org/10.1021/ja804685u>.
- [142] E.T. Connolly, J. Wardell, D. Boldrin, C.C. Tang, A.S. Wills, Structural and magnetic studies of the frustrated S = 1 kagome magnet NH₄Ni₂Mo₂O₁₀H₃, *J. Phys. Condens. Matter.* 36 (2024). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ad2aab>.
- [143] H. Zheng, S. Wang, J. Wang, J. Wang, L. Li, Y. Yang, C. Feng, Z. Sun, 3D Fe₂(MoO₄)₃ microspheres with nanosheet constituents as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries, *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3254-4>.
- [144] T.C. Ke, B. Vedhanarayanan, L.D. Shao, T.W. Lin, Porous and Hierarchically Structured Ammonium Nickel Molybdate/Nickel Sulfide/Reduced Graphene Oxide Ternary Composite as High Performance Electrode for Supercapacitors, *ChemElectroChem.* 6 (2019) 3806–3814. <https://doi.org/10.1002/celc.201900885>.
- [145] C.C. Mardare, D. Tanasic, A. Rathner, N. Müller, A.W. Hassel, Growth inhibition of *Escherichia coli* by zinc molybdate with different crystalline structures, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 213 (2016) 1471–1478. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532786>.
- [146] J.V.B. Moura, T.S. Freitas, R.P. Cruz, R.L.S. Pereira, A.R.P. Silva, A.T.L. Santos, J.H. da Silva, C. Luz-Lima, P.T.C. Freire, H.D.M. Coutinho, β -Ag₂MoO₄ microcrystals: Characterization, antibacterial properties and modulation analysis of antibiotic activity, *Biomed. Pharmacother.* 86 (2017) 242–247.

- <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.016>.
- [147] H. Pezerat, Problèmes de Non-Stoechiométrie Dans Certains Molybdates Hydratés de Zinc, Cobalt et Nickel, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristal.* 90 (1967) 549–557.
 - [148] A. Clearfield, M.J. Sims, R. Gopal, Study in Heavy-Metal Molybdates. I. Crystal Structure of a Basic Zinc Molybdate, $\text{NaZn}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 335–338. <https://doi.org/10.1021/ic50156a019>.
 - [149] D. Levin, S.L. Soled, J.Y. Ying, Crystal Structure of an Ammonium Nickel Molybdate Prepared by Chemical Precipitation, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4191–4197. <https://doi.org/10.1021/ic951200s>.
 - [150] M. Everaert, I.B. Andelkovic, E. Smolders, F. Degryse, R. Baird, M.J. McLaughlin, Layered Transition Metal Molybdates as New Slow-Release Micronutrient Fertilizer Matrices for Zn, Cu, and Mo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 62 (2023) 7859–7867. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00498>.
 - [151] L.A. Palacio, A. Echavarría, D.Á. Hoyos, C. Saldarriaga, Synthesis, characterization and structural data of an ammonium manganomolybdate type Φ_x , *Solid State Sci.* 7 (2005) 1043–1048. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.10.047>.
 - [152] S. Amaya, J. Arboleda, A. Echavarría, Synthesis and characterization of a new trimetallic compound $(\text{NH}_4)\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}(\text{OH})(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, *Powder Diffr.* 29 (2014) 379–382. <https://doi.org/10.1017/S0885715614000591>.
 - [153] P. Adamski, A. Albrecht, D. Moszyński, Synthesis and crystal structure of layered molybdate $\text{NH}_4\text{Co}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Powder Diffr.* 38 (2023) 240–243. <https://doi.org/10.1017/S0885715623000350>.
 - [154] A. Clearfield, A. Moini, P.R. Rudolf, Preparation and Structure of Manganese Molybdates, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4606–4609. <https://doi.org/10.1021/ic00220a035>.
 - [155] M. Jang, T.J.R. Weakley, K.M. Doxsee, Aqueous crystallization of manganese(II) group 6 metal oxides, *Chem. Mater.* 13 (2001) 519–525. <https://doi.org/10.1021/cm000754c>.
 - [156] D.Q. Chu, C.L. Pan, L.M. Duan, J.Q. Xu, L.M. Wang, J.H. Yu, T.G. Wang, The synthesis and structural characterization of a novel layered compound $[\text{Na}_{0.5}\text{FeMoH}_{1.5}\text{O}_5]_n$, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 989–992. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00633-0](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00633-0).
 - [157] L.A. Palacio, A. Echavarría, C. Saldarriaga, Crystal structure a cobalt molybdate type ϕ_x : $\text{NaCo}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 367–371. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00030-7).
 - [158] H. Pezerat, I. Mantin, S. Kovacevi, H. Pezerat, I. Mantin, S. Kovacevi, 262 (1966), pp. 95–98, *Compt. Rend.* 262 (1966) 95–98.
 - [159] A. Moini, P.R. Rudolf, C. A., Neutron powder time-of-flight Rietveld refinement and H-atom location in $\text{NaNi}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$, *Acta Crystallogr.* 42 (1986) 1667–1669.
 - [160] D. Levin, S.L. Soled J, A.Y. Ying, Chimie Douce Synthesis of Nanostructured Layered Materials, *Chem. Mater.* 8 (1996) 836–843. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cm950427i>.
 - [161] L. Lv, Y. Wang, M. Wei, J. Cheng, Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO_3 layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1130–1137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.117>.
 - [162] M. Bouraada, M. Lafjah, M.S. Ouali, L.C. de Menorval, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 911–918. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.076>.
 - [163] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J.C. Groen, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: Structure-

- activity relationships related to the rehydration method, *Chem. - A Eur. J.* 11 (2005) 728–739. <https://doi.org/10.1002/chem.200400409>.
- [164] B. Wang, D. Wang, Y. Guan, H. Xu, L. Zhang, P. Wu, Nickel/USY Catalyst Derived from a Layered Double Hydroxide/Zeolite Hybrid Structure with a High Hydrogenation Efficiency, *ChemCatChem*. 9 (2017) 4552–4561. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701054>.
- [165] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, X. Duan, Preparation of Layered Double Hydroxides, in: *Struct Bond*, Springer, 2006: pp. 89–119. https://doi.org/10.1007/403_006.
- [166] I.E. Sajó, L.P. Bakos, I.M. Szilágyi, G. Lendvay, J. Magyari, M. Mohai, Á. Szegedi, A. Farkas, A. Jánosity, S. Klébert, L. Kótai, Unexpected Sequential $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ Solid/Gas Phase Ligand Exchange and Quasi-Intramolecular Self-Protonation Yield $[\text{NH}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{MoO}_4]$, a Photocatalyst Misidentified before as $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2$, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 13679–13692. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02261>.
- [167] B.C. Kim, R. Manikandan, K.H. Yu, M.S. Park, D.W. Kim, S.Y. Park, C. Justin Raj, Efficient supercapattery behavior of mesoporous hydrous and anhydrous cobalt molybdate nanostructures, *J. Alloys Compd.* 789 (2019) 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.033>.
- [168] P. Sivakumar, L. Kulandaivel, J.W. Park, C.J. Raj, R. Ramesh, H. Jung, Rational design and fabrication of one-dimensional hollow cuboid-like FeMoO_4 architecture as a high performance electrode for hybrid supercapacitor, *Ceram. Int.* 48 (2022) 29144–29151. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.064>.
- [169] L. Wu, X. Tang, X. Chen, Z. Rong, W. Dang, Y. Wang, X. Li, L. Huang, Y. Zhang, Improvement of electrochemical reversibility of the Ni-Rich cathode material by gallium doping, *J. Power Sources*. 445 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227337>.
- [170] N. Joseph, J.S. Sethulakshmi, A.C. Bose, Morphology-dependent electrochemical energy storage property of metallic molybdenum sulfide nanosheets, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 12684–12695. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03820-x>.
- [171] K. Sakthikumar, S.R. Ede, S. Mishra, S. Kundu, Shape-selective synthesis of $\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$ nanomaterials for catalysis and supercapacitor applications, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 8897–8915. <https://doi.org/10.1039/c6dt00208k>.
- [172] K. Seevakan, A. Manikandan, P. Devendran, Y. Slimani, A. Baykal, T. Alagesan, Structural, magnetic and electrochemical characterizations of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanoparticle for supercapacitor application, *J. Magn. Mater.* 486 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165254>.
- [173] B. Saravanakumar, G. Ravi, R. Yuvakkumar, V. Ganesh, R.K. Guduru, Synthesis of polyoxometalates, copper molybdate ($\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$) nanopowders, for energy storage applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 93 (2019) 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.002>.
- [174] S.M. Babulal, K. Venkatesh, T.W. Chen, S.M. Chen, A. Krishnapandi, S.P. Rwei, S.K. Ramaraj, Synthesis of MnMoO_4 nanorods by a simple co-precipitation method in presence of polyethylene glycol for pseudocapacitor application, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 7053–7063. <https://doi.org/10.20964/2020.07.90>.
- [175] O. Popovych, I. Budzulyak, V. Vashchynskyi, M. Khemii, R. Ilnytskyi, L. Yablon, Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline NiMoO_4 for hybrid supercapacitor applications, *Appl. Nanosci.* 13 (2023) 6803–6809. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02789-3>.
- [176] R. Rezapour Mamaghani, R. Sarraf-Mamoory, K. Yousefipour, Simple synthesis and supercapacitor characterization of cobalt molybdate/graphene oxide nanopowders, *J.*

- Mater. Sci. Mater. Electron. 35 (2024) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12958-x>.
- [177] S. Rajkumar, P. Merlin, M. Karthikeyan, M.R. Hatshan, Y.A. Kumar, Fabrication of high performance $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MWCNT}$ composite as an efficient electrode material for symmetric supercapacitors, *J. Ind. Eng. Chem.* 149 (2025) 630–644. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.02.025>.
- [178] D.S. Sawant, S. V. Gaikwad, A. V. Fulari, M. Govindasamy, S.B. Kulkarni, D.P. Dubal, G.M. Lohar, Theoretical Specific Capacity and Metal Ion Diffusion Pathway of NiMoO_4 Microspheres for Hybrid Supercapacitors, *Small*. 2500080 (2025) 1–15. <https://doi.org/10.1002/sml.202500080>.
- [179] J. Fábry, V. Petříček, P. Vaněk, I. Čisarová, Phase Transition in $\text{K}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ and Determination of the Twinned Structures of $\text{K}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{K}_{2.5}\text{Na}_{1.5}(\text{MoO}_4)_2$ at Room Temperature, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 53 (1997) 596–603. <https://doi.org/10.1107/S0108768197002164>.
- [180] L.A. Glinskaya, R.F. Klevtsova, V.G. Kim, P. V. Klevtsov, Synthesis and crystal structure of $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_4$, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 5 (1980) 1122–1126.
- [181] M. Shaw, D. Samanta, S. Bera, M.K. Mahto, M.A. Salam Shaik, S. Konar, I. Mondal, D. Dhara, A. Pathak, Role of Surface Oxygen Vacancies and Oxygen Species on CuO Nanostructured Surfaces in Model Catalytic Oxidation and Reductions: Insight into the Structure-Activity Relationship Toward the Performance, *Inorg. Chem.* 61 (2022) 14568–14581. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01467>.
- [182] R. Restori, D. Schwarzenbach, Charge density in cuprite, Cu_2O , *Acta Crystallogr. Sect. B.* 42 (1986) 201–208. <https://doi.org/10.1107/S0108768186098336>.
- [183] S.Y. Lee, N. Mettlach, N. Nguyen, Y.M. Sun, J.M. White, Copper oxide reduction through vacuum annealing, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 102–109. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01239-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01239-4).
- [184] Š. Paušová, M. Neumann-Spallart, J. Krýsa, Cu_2O photocathodes prepared by thermal reduction of CuO: Influence of O_2 concentration on photocurrent stability, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 454 (2024) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115713>.
- [185] Y. Unutulmazsoy, C. Cancellieri, L. Lin, L.P.H. Jeurgens, Reduction of thermally grown single-phase CuO and Cu_2O thin films by in-situ time-resolved XRD, *Appl. Surf. Sci.* 588 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152896>.
- [186] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, ed. 2, Springer, New York, 2009.
- [187] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8 th, John Wiley & Sons, 2005. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/8/9/012>.
- [188] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152. <https://doi.org/10.1107/s0365110x67000234>.
- [189] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- [190] G. Will, Powder diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data, Springer, 2006.
- [191] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [192] T.E. Davies, H. Li, S. Bessette, R. Gauvin, G.S. Patience, N.F. Dummer, Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy-SEM and XuM, *Can. J. Chem. Eng.* 100 (2022) 3145–3159.

- <https://doi.org/10.1002/cjce.24405>.
- [193] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and Microanalysis*, 3th ed., Springer, 2003.
 - [194] W.E.S. Unger, *Surface analysis | auger electron spectroscopy*, 3rd ed., Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11379-4>.
 - [195] P.J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, 2011. <https://doi.org/10.3390/rel9100297>.
 - [196] A. Christy, Y. Ozaki, V. Gregoriou, *Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Wilson & Wilson's, 2011.
 - [197] D.A. Skoog, J. Hanlan, D.M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed., Cengage Learning, 2016.
 - [198] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2 nd, John Wiley & Sons, 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0447.1967.tb10181.x>.
 - [199] C.V. Raman, A new radiation, *Indian J. Phys.* 2 (1928) 387–398. <https://doi.org/10.1007/BF03052651>.
 - [200] P. Rostron, S. Gaber, D. Gaber, *Raman Spectroscopy , Review*, *Int. J. Eng. Tech. Res.* 6 (2016) 2454–4698.
 - [201] D.A. Long, *The Raman effect: A unified treatment of the theory of Raman scattering b molecules*, John Wiley & Sons, 2002.
 - [202] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis: Techniques and applications*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, 2004. <http://ebooks.springerlink.com>.
 - [203] T. Ozawa, *Thermal analysis - Review and prospect*, *Thermochim. Acta.* 355 (2000) 35–42. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00435-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00435-4).
 - [204] W.W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
 - [205] O.A. Dar, S.A. Lone, M.A. Malik, M.Y. Wani, M.I.A. Talukdar, A.S. Al-Bogami, A.A. Hashmi, A. Ahmad, *Heteroleptic transition metal complexes of Schiff-base-derived ligands exert their antifungal activity by disrupting membrane integrity*, *Appl. Organomet. Chem.* 33 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1002/aoc.5128>.
 - [206] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principal of Instrumental Analysis*, 7th ed., Sunder College Publisher, New York, 2017.

ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

Mérito profissional

Aprovação em 1º colocação em concurso público. Edital UFMA PROGEP N° 10/2022.
Posse no Cargo: Físico. Categoria Funcional: Técnico Administrativo, nível E. Unidade de Lotação: Departamento de Física – CCET – UFMA, campus de São Luis, desde 20/06/2022.

Artigos publicados durante o doutorado

- **Pereira, W. O.**; Moura, J. V. B.; Lang, R.; dos Santos, C. C.; de Menezes, A. S.; dos Santos, A. O. Temperature-induced phase transformation/transition in $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. **Materials Chemistry and Physics**, 345, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.131315>.
- Marques, J.V.; Oliveira Neto, J.G.; Silva, D.S.; **Pereira, W. O.**; da Silva Filho, J.G.; de Sousa, F.F.; dos Santos, A.O.; Lang, R. Kröhnkite-type $Na_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$: First-principles analysis, thermal evolution, and application prospects. **Journal of Materials Science**. 2025. <https://doi.org/10.1007/s10853-025-11615-w>.
- Freitas, A.A.; França, J.K.P.; **Pereira, W. O.**; Menezes, A.S.; dos Santos, A.O.; da Silva, L. Gd-Pt-In *in situ* composite exhibiting enhanced relative cooling power and table-like magnetocaloric effect. **ACS Omega**. 2025. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06638>.
- J. K. P. França; A. Alves de Freitas; H. B. L. Silva; M. S. Lopes; H. A. D. Teixeira. **W. O. Pereira**; A. S. de Menezes; A. O. dos Santos; L. M. da Silva. Magnetic Properties and magnetocaloric performance in a Dy-Pt-In multiphase alloy. **IEEE Transactions on Magnetism**. 2025. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2025.3640967>.
- **Pereira, W. O.**; Oliveira Neto, J. G.; Viana, J. R.; Carvalho, G. G. C.; Pessoa, C.; Lage, M. R.; Reis, A. S.; de Sousa, F. F.; Santos, A. O. Synthesis, electronic and vibrational Properties, solvation effects, ADME and cytotoxic assay of aqua-(1,10-phenanthroline)-

tyrosinato- copper(II) nitrate dihydrate complex: experimental and theoretical studies. **Journal of Materials Science**, 2024. doi: 10.1007/s10853-024-09795-y.

- Souza Junior, M. V.; NETO, Oliveira Neto, J. G.; **Pereira, W. O.**; Rodrigues, J. A. O.; Viana, J. R.; Reis, A. S.; Lage, M. R.; G. G. C.; Pessoa, C.; Santos, A. O.; de Sousa, F. F. Comprehensive analysis of the electronic, thermodynamic, and spectroscopic properties of a Cu(II)-based complex with 1,10-phenanthroline and L-glutamine. **Heliyon**, 10, e37505, 2024. doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e37505.
- Devesa, S.; Graça, M. P. F.; **Pereira, W. O.**; Santos, G. L.; Silva Neto, J. F.; Amaral, F. M. B.; Hammami, I.; Mendes, F.; Macêdo, A. A. M. Dielectric characterization of solutions of galactomannan extracted from *Adenanthera pavonina* L.: effects of purification and ethanol concentration. **Polymers**, v. 16, 1476, 2024. doi: 10.3390/polym16111476.
- Silva Neto, J. F.; **Pereira, W. O.**; Cavalcante, L. A.; Oliveira Neto, J. G.; Graça, M. P. F.; Gavinho, S. R.; Amaral, F. M. B.; Santos, A. O.; Sombra, A. S. B.; Mendes, F.; Macêdo, A. A. M. Extraction, Purification and Electrical Characterization of Gross Galactomannan and Purified Galactomannan Obtained from *Adenanthera pavovina* L. Seeds. **Chemistry & Biodiversity**, v. 20, p. 1-9, 2023. doi: 10.1002/cbdv.202200888.
- Morais, J. P. L.; Berardino, D.V.; Batista, B.S.; **Pereira, W. O.**; Amaral, F. M. B.; Branca, M.C.M.P.; Gasparin, F.P.; Santos, A. O. ; Sombra, A. S. B.; Mendes, F.; Macêdo, A. A. M. Conductive polymer blend based on polyaniline and galactomannan: Optical and electrical properties. **Synthetic Metal**, v. 295, p. 1-11, 2023. doi: 10.1016/j.synthmet.2023.117346.

Artigos submetidos

- **Pereira, W. O.**; Sodré, D.E.F.; Almeida, M.A.P.; Tanaka, A. A.; dos Santos, C.C.; Lang, R.; de Menezes, A.S.; dos Santos, A.O. Novel ϕ_γ -type $\text{KCu}_2\text{OH}(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ compound: Synthesis, characterization and electrochemical performance. **Journal of**

Inorganic and organometallic polymers and materials. Submetido em 29 de novembro de 2025.

Patentes depositadas durante o doutorado

- Viana, J.R.; Santos, A.O.; Lima, A.D.S.G.; **Pereira, W.O.**; Oliveira Neto, J.G.; Lage, M.R. Processo de síntese do complexo cristalino de níquel(II), 1,10-fenantrolina e ácido maléico. Número do registro: BR1020220047286. Universidade Federal do Maranhão, 2022.
- **Pereira, W.O.**, Santos, A.O.; Oliveira Neto, J.G.; Viana, J.R.; Macêdo, A.A.M.; Mendes, F. Microesferas de quitosana com cristal ternário de cobre(II) complexado com 1,10-fenantrolina e L-tirosina. Número do registro: BR1020220087253. Instituto Federal do Maranhão, 2022.
- Lopes, J.B.O.; Santos, A.O.; Oliveira Neto, J.G.; Zavarize, D.G.; Viana, J.R.; **Pereira, W.O.** Cristal ternário com potencial para aplicação antitumoral. Número do registro: BR1020220265917. Universidade Federal do Maranhão, 2022.
- Oliveira Neto, J.G.; Carvalho, J.O.; Rodrigues, J.A.O.; **Pereira, W.O.**; LOPES, J.B.O.; de Sousa, F.F.; Santos, A.O.; Carvalho, R.L. Sal duplo $[(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, processo de obtenção e seu uso. Número do registro: BR1020230244661. Universidade Federal do Maranhão, 2023.

Apresentação de trabalhos em congressos

- **Pereira, W.O.**; Oliveira Neto, J.G.; Viana, J.R.; Lima, A.D.S.G.; Lage, M.R.; Santos, A.O. Growth and thermal-structural study of 1,10-phenanthroline monohydrated crystal. **XX Brazilian Materials Research Society (B-MRS) Meeting**. Foz do Iguaçu, 25 a 29 de Setembro, 2022.
- **Pereira, W.O.**; Oliveira Neto, J.G.; Viana, J.R.; Lopes, J.B.O.; Abreu, K.R.; Sousa, F.F.; Santos, A.O. Synthesis, structural, thermal and vibrational characterization of

copper (II) complex with 1,10-phenanthroline and L-glutamine for antitumor application. **XX Brazilian Materials Research Society (B-MRS) Meeting**. Foz do Iguaçu, 25 a 29 de Setembro, 2022.

- Abreu, K.R.; Viana, J.R.; Oliveira Neto, J.G.; **Pereira, W.O.**; Santos, A.O. Synthesis and characterization of the crystalline complex Bis[1,10-phenanthroline-N,N'-maleate-O,O'-copper(II)]dimethanol tetrahydrate. **XX Brazilian Materials Research Society (B-MRS) Meeting**. Foz do Iguaçu, 25 a 29 de Setembro, 2022.
- Viana, J.R.; Oliveira Neto, J.G.; **Pereira, W.O.**; Lage, M.R.; Santos, A.O. Synthesis, characterization, and crystal structure analysis of a Ni(II) complex with phenanthroline and maleate ligands. **XX Brazilian Materials Research Society (B-MRS) Meeting**. Foz do Iguaçu, 25 a 29 de Setembro, 2022.
- Lopes, J.B.O.; Oliveira Neto, J.G.; Viana, J.R.; **Pereira, W.O.**; Santos, A.O.; Lang, R. Studies of phase transformation of $\text{NH}_4\text{KNi}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ tutton salt. **XX Brazilian Materials Research Society (B-MRS) Meeting**. Foz do Iguaçu, 25 a 29 de Setembro, 2022.
- Lopes, J.B.O.; Oliveira Neto, J.G.; Viana, J.R.; **Pereira, W.O.**; Santos, A.O.; Lang, R. Growth, structural and thermal properties of $((\text{NH}_4)_x(\text{K}_{1-x}))_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ ($X = 0.0, 0.5, \text{ and } 1.0$) TUTTON SALTS. **XX Brazilian Materials Research Society (B-MRS) Meeting**. Foz do Iguaçu, 25 a 29 de Setembro, 2022.
- Abreu, K.R.; Viana, J.R.; Oliveira Neto, J.G.; **Pereira, W.O.**; Santos, A.O. Structural and thermal study of L-Histidine maleate crystal. **XX Brazilian Materials Research Society (B-MRS) Meeting**. Foz do Iguaçu, 25 a 29 de Setembro, 2022.
- Oliveira Neto, J.G.; Lopes, J.B.O.; Viana, J.R.; Abreu, K.R.; **Pereira, W.O.**; Santos, A.O.; Lang, R. Influence of $\text{Sm}(\text{SO}_4)_3$ and DyCl_3 impurities on the structural and optical properties of $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt. **XX Brazilian Materials Research Society (B-MRS) Meeting**. Foz do Iguaçu, 25 a 29 de Setembro, 2022.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A seguir são apresentadas imagens dos equipamentos utilizados para caracterização dos molibdatos estudados nesta tese.

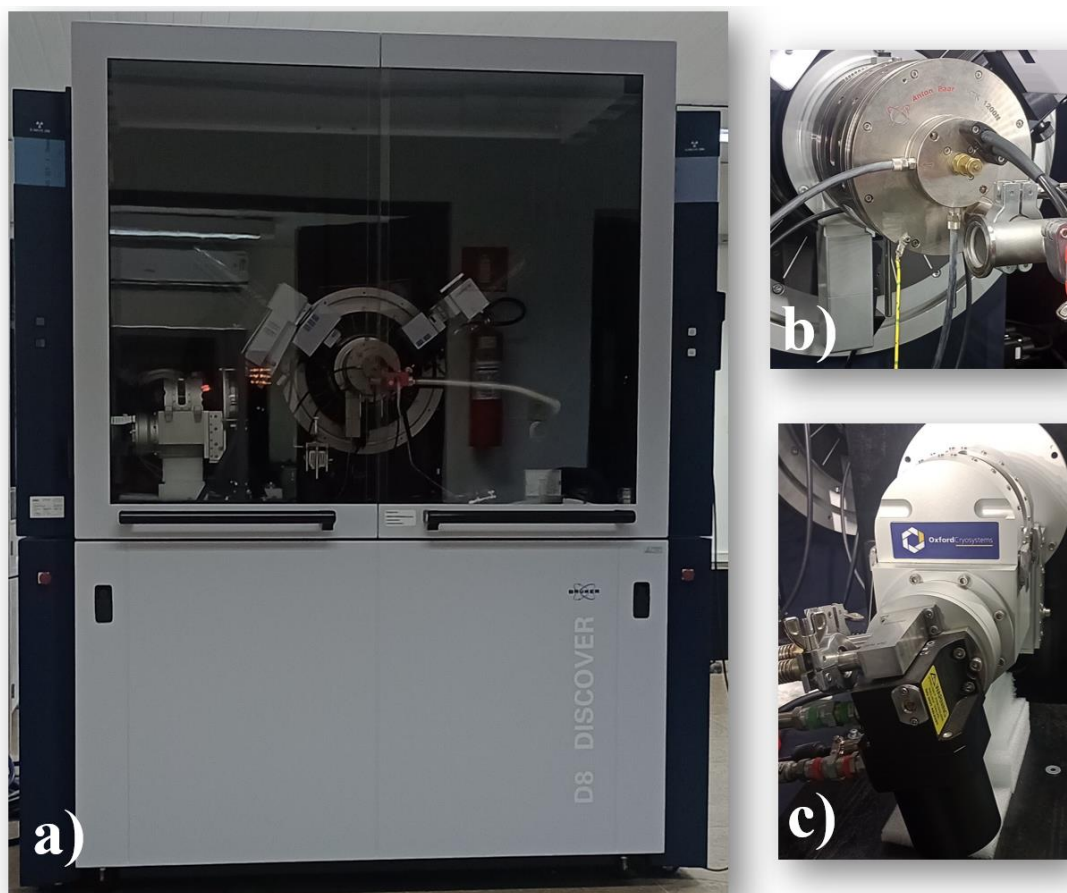


Figura S1. a) Difratorômetro *Bruker*, modelo *D8 Discover*, b) câmara de alta temperatura *Anton-Paar*, modelo *HTK 1200N* e c) câmara de baixa temperatura *Cryosystems* da *Oxford*.



Figura S2. a) Microscópio eletrônico de varredura *Zeiss*, modelo EVO 15 e b) detector EDS da *Bruker*, modelo *XFlash 410-M*.



Figura S3a. Espectrômetro FT-IR da *Perkin Elmer*, modelo *Frontier*.



Figura S3b. Espectrômetro FT-IR da *Nicolet*, modelo *Nexus 470*.

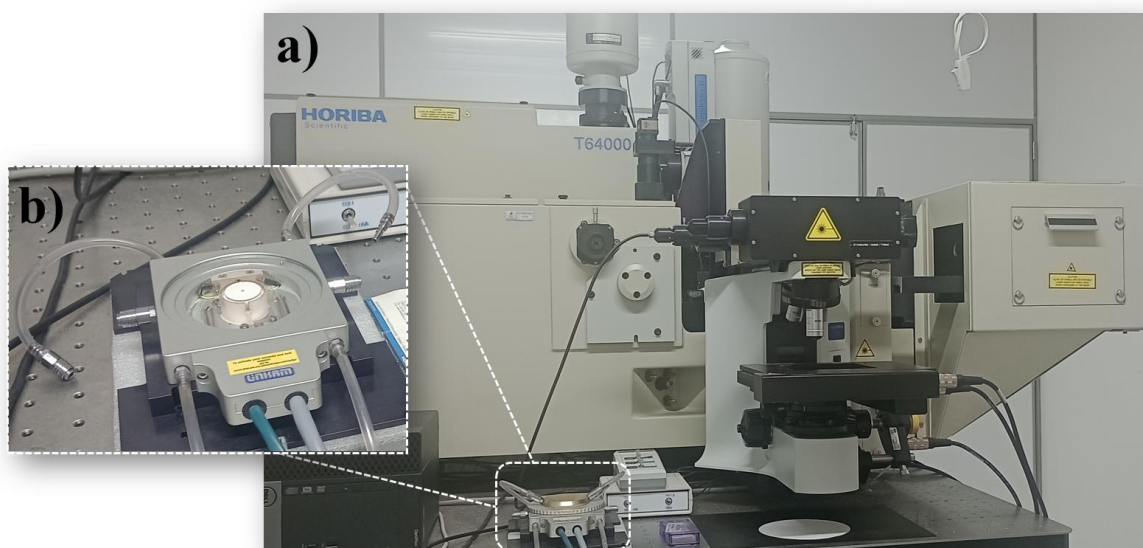


Figura S4. a) Espectrômetro Raman da *Jobin-Yvon*, modelo T6400 e b) estágio térmico THMS600 da *Linkan scientific instruments*.

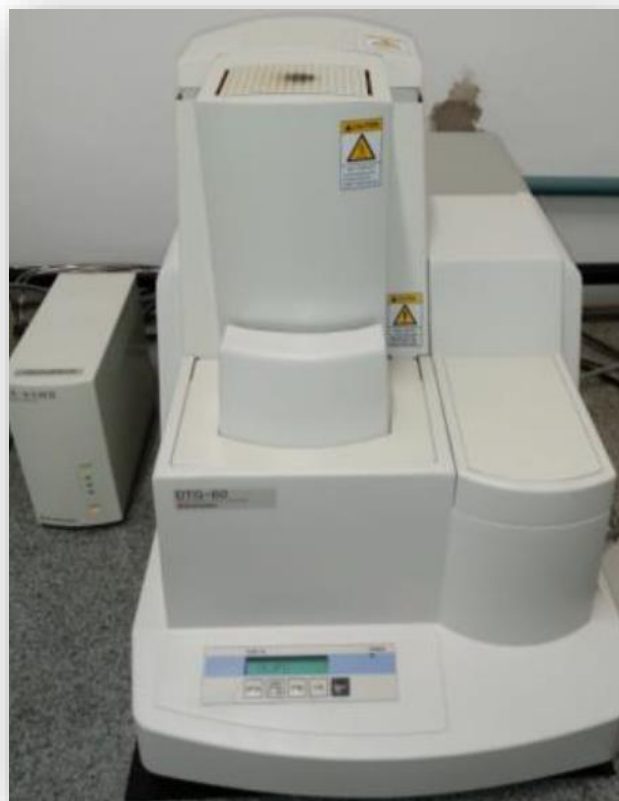


Figura S5. Analisador térmico (TG/DTA) da *Shimadzu*, modelo DTG-60.

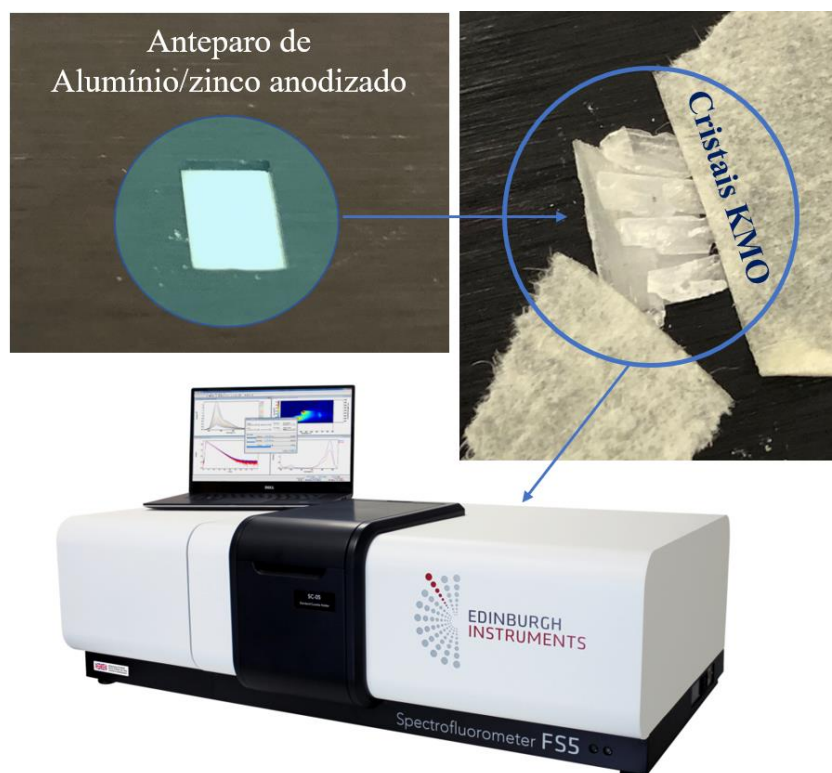


Figura S6. Configuração experimental para as medidas de UV-Vis no cristal KMO.

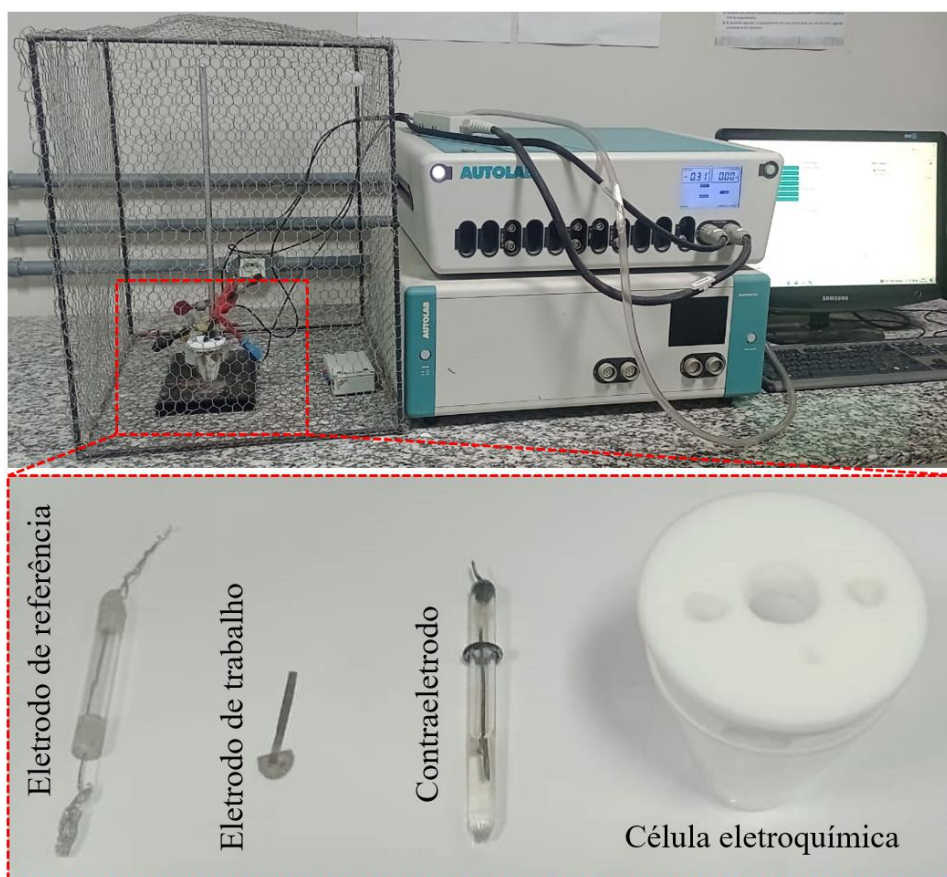


Figura S7. Configuração experimental para as medidas eletroquímicas no KCMO.

A seguir serão apresentados os difratogramas refinados pelo método Rietveld do pó do KMO no estudo *in situ* em função da temperatura em atmosfera de ar na faixa entre 303 a 383 K.

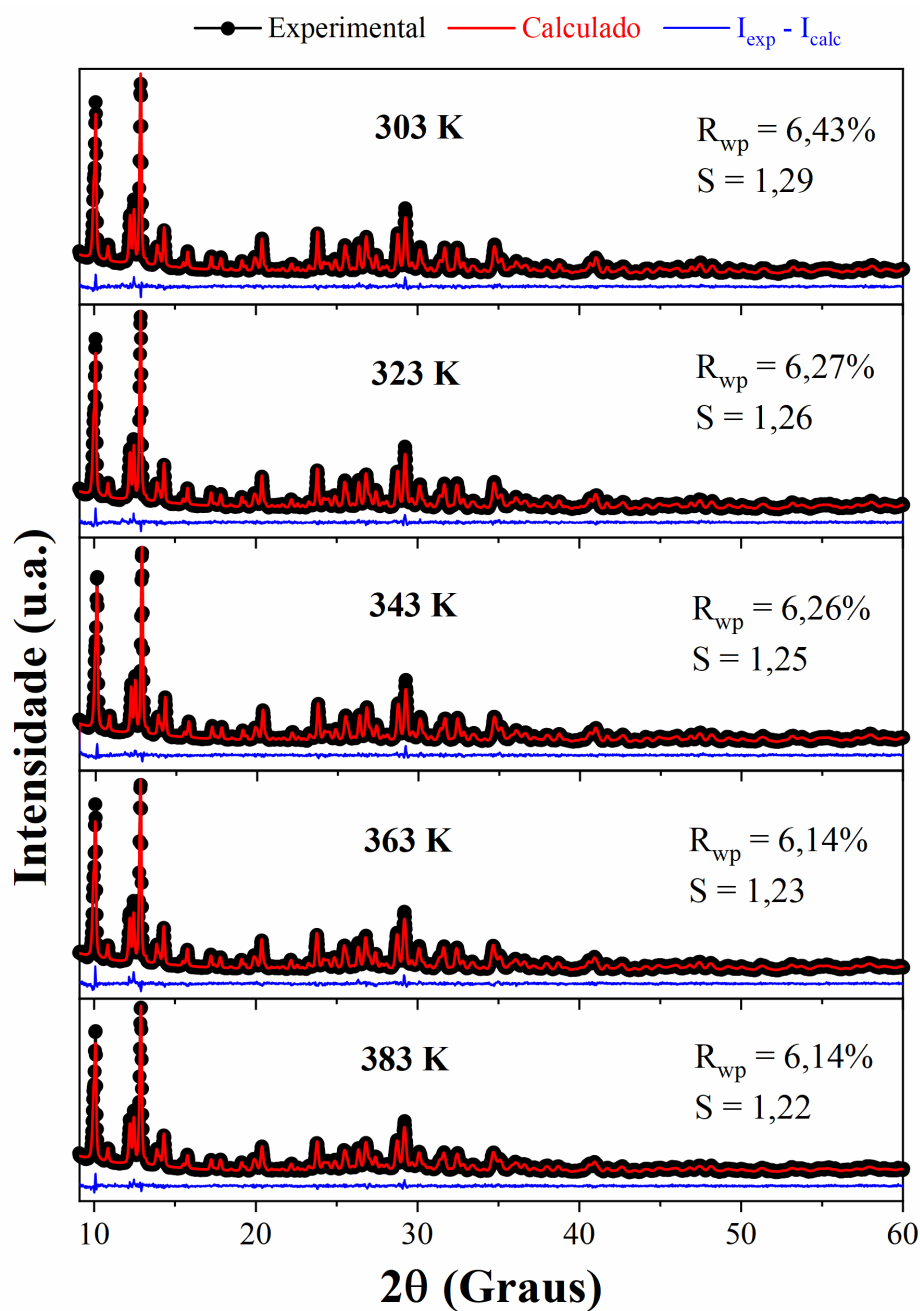


Figura S8. Difratogramas refinados pelo método Rietveld do KMO no estudo *in situ* em função da temperatura em atmosfera de ar na faixa entre 303 a 383 K.

A seguir são apresentados os difratogramas refinados pelo método Rietveld do pó do KMO no estudo *in situ* em função da temperatura em atmosfera de ar na faixa entre 483 a 683 K.

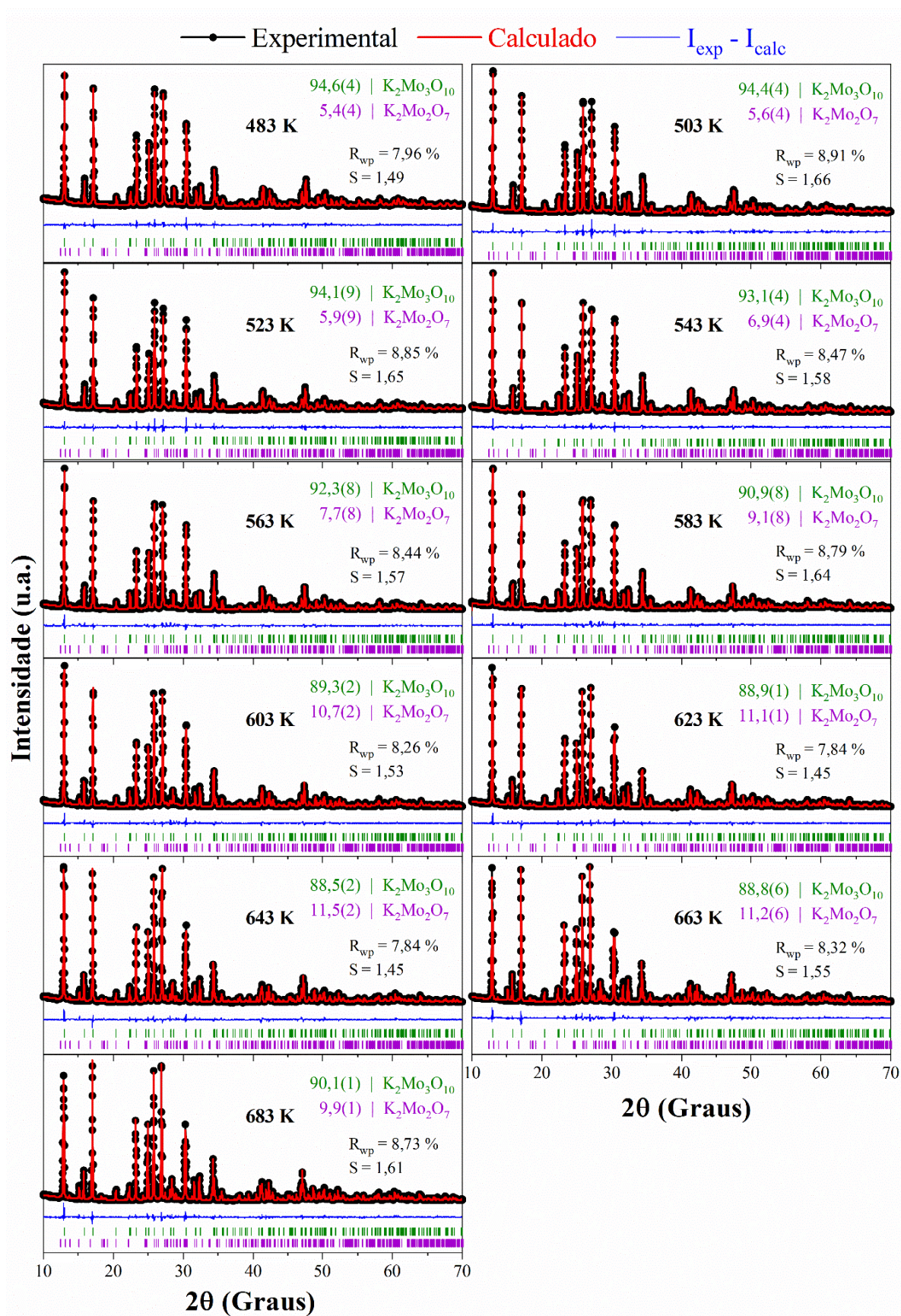


Figura S9. Difratogramas refinados pelo método Rietveld do KMO no estudo *in situ* em função da temperatura em atmosfera de ar na faixa entre 483 a 683 K.

A seguir são apresentados os difratogramas refinados pelo método Rietveld do pó do KMO no estudo *in situ* em função da temperatura em vácuo na faixa entre 543 a 683 K.

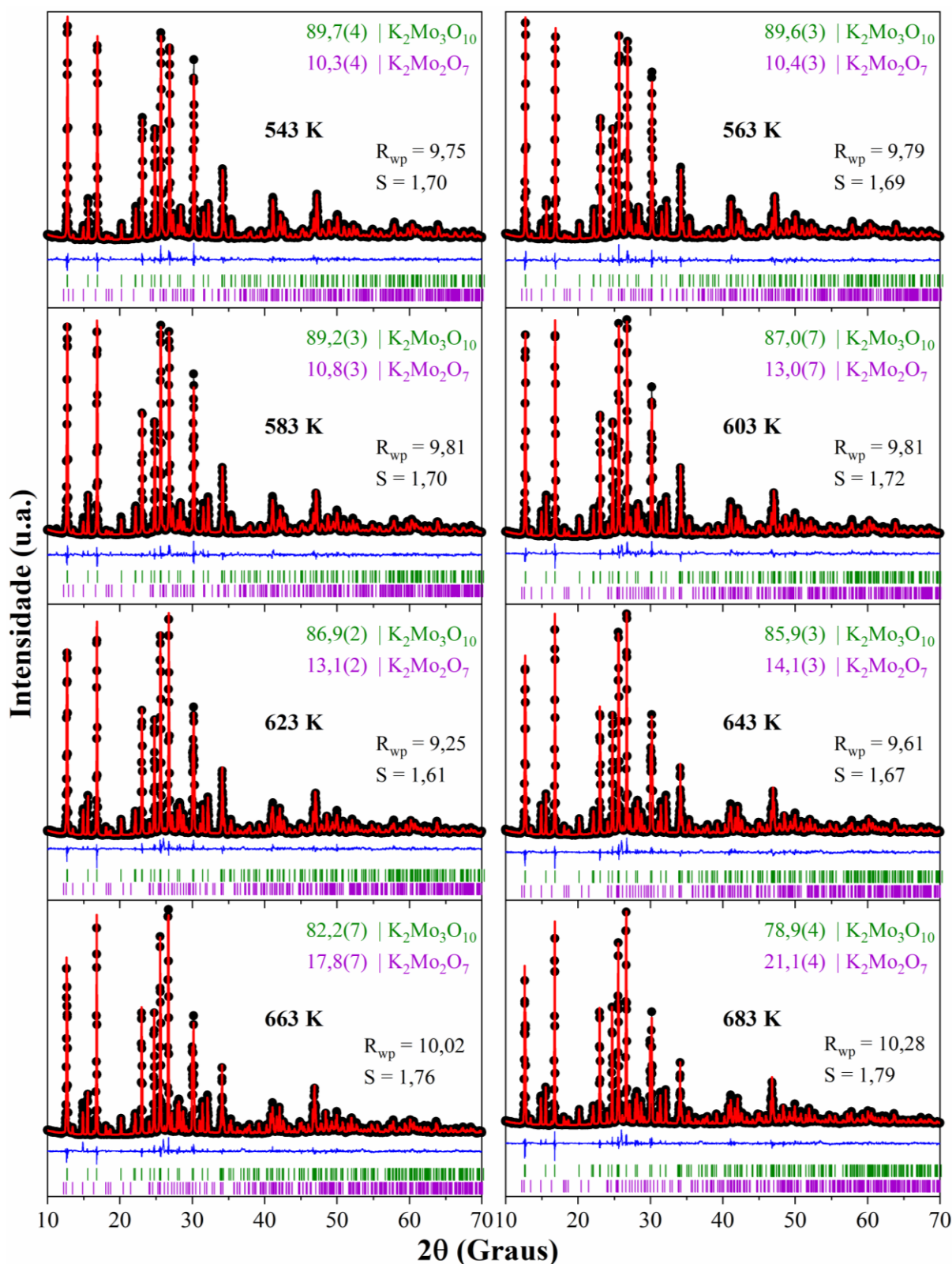


Figura S10. Difratogramas refinados pelo método Rietveld do KMO no estudo *in situ* em função da temperatura em vácuo na faixa entre 543 a 683 K.

A seguir serão apresentados os difratogramas refinados pelo método Rietveld do pó do KCMO no estudo *in situ* para baixas temperaturas na descida de 300 a 13 K e retorno à temperatura ambiente.

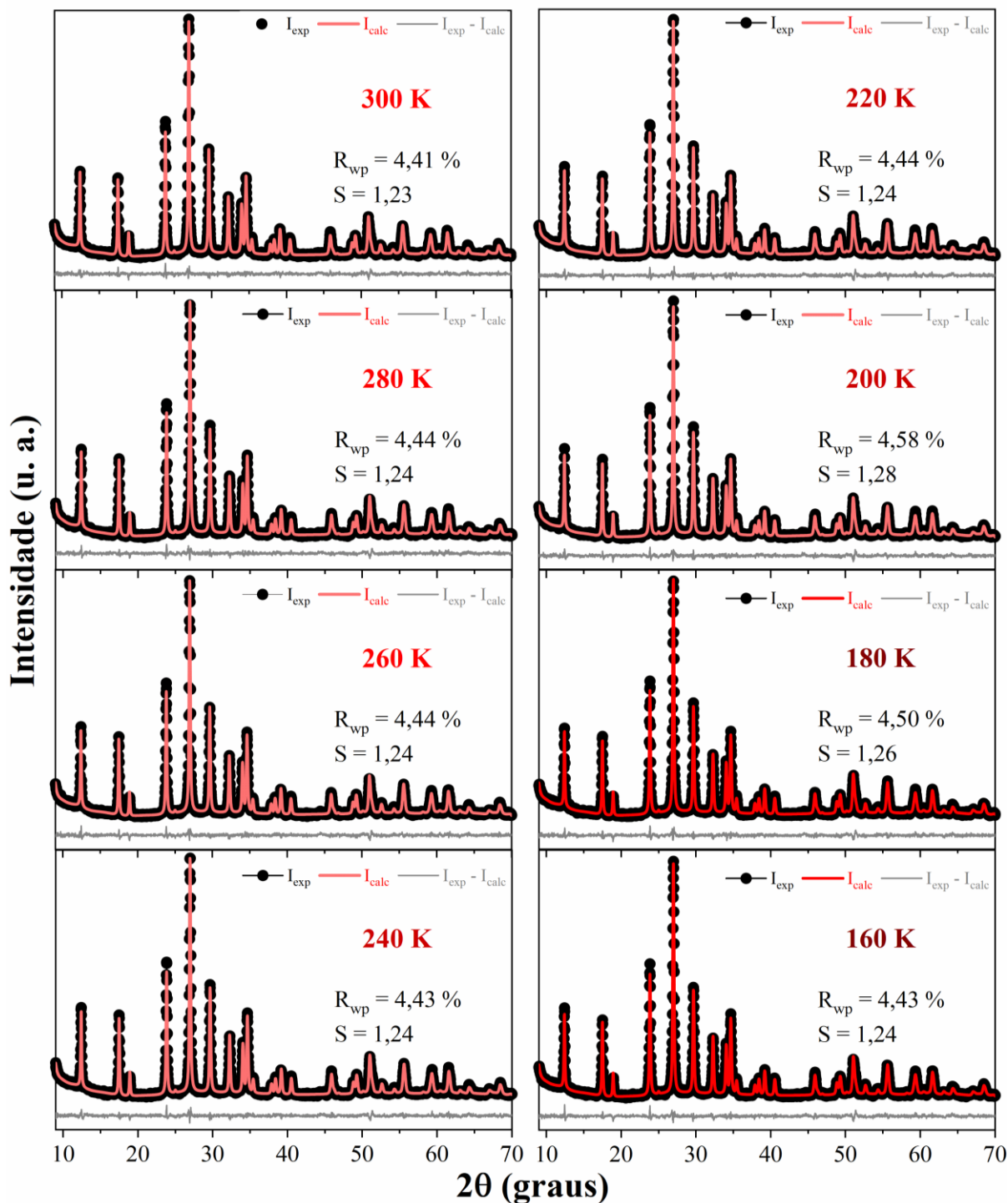


Figura S11. Difratogramas refinados pelo método Rietveld do KCMO no estudo *in situ* na descida para baixas temperaturas na faixa entre 300 a 160 K.

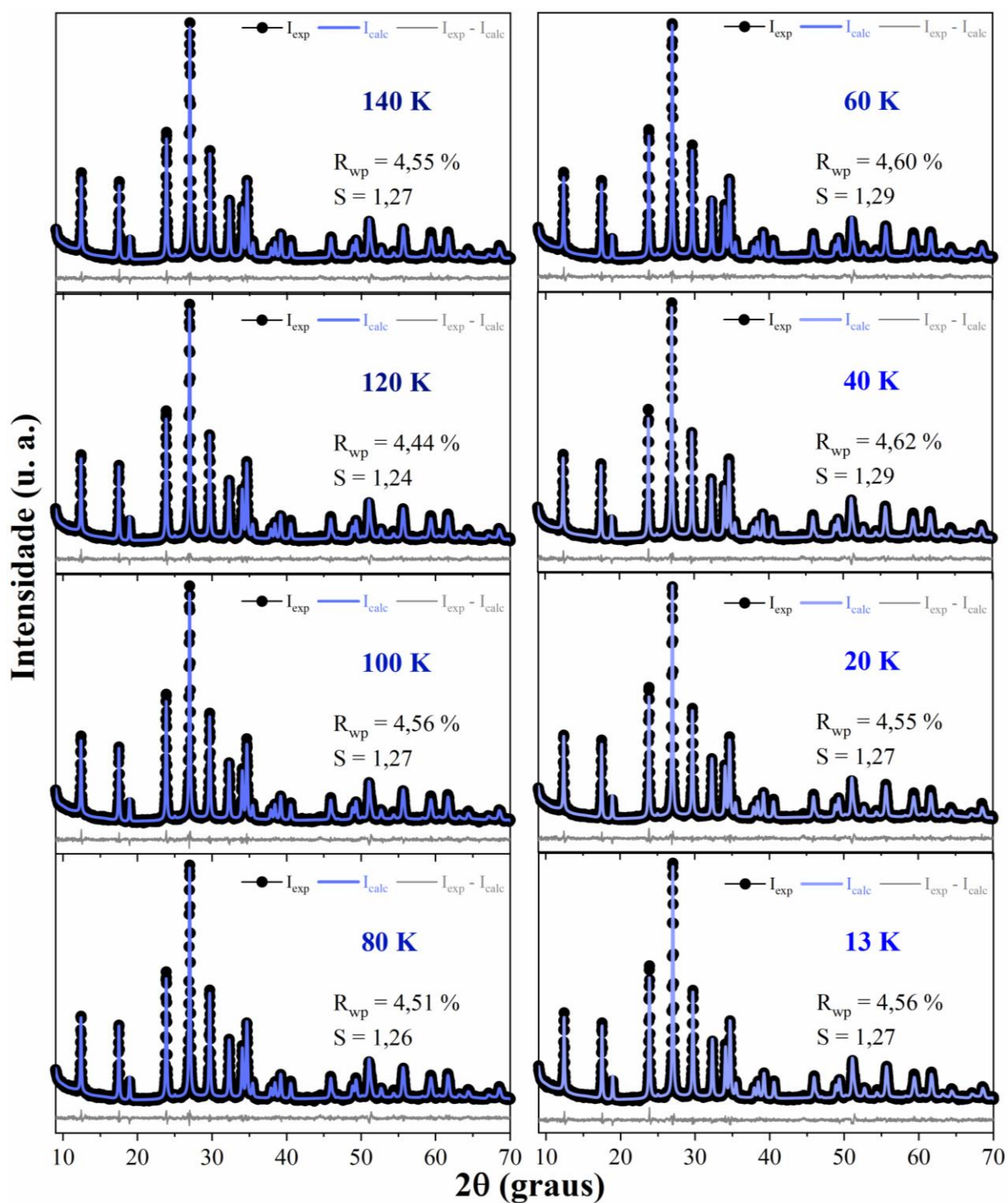


Figura S12. Difrátogramas refinados pelo método Rietveld do KCMO no estudo *in situ* na descida para baixas temperaturas na faixa entre 140 a 13 K.

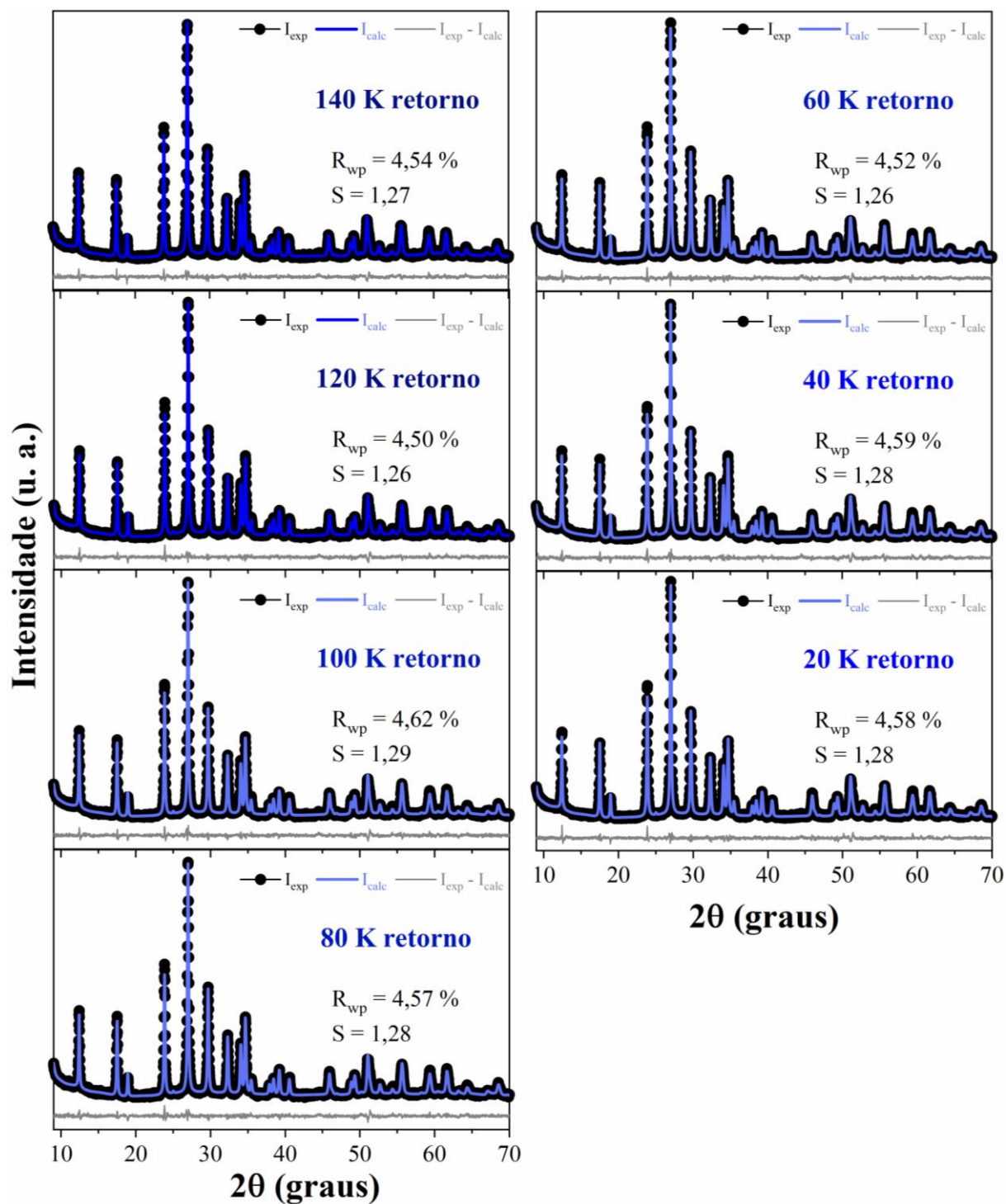


Figura S13. Difrátogramas refinados pelo método Rietveld do KCMO no estudo *in situ* para baixas temperaturas no retorno de 20 a 140 K.

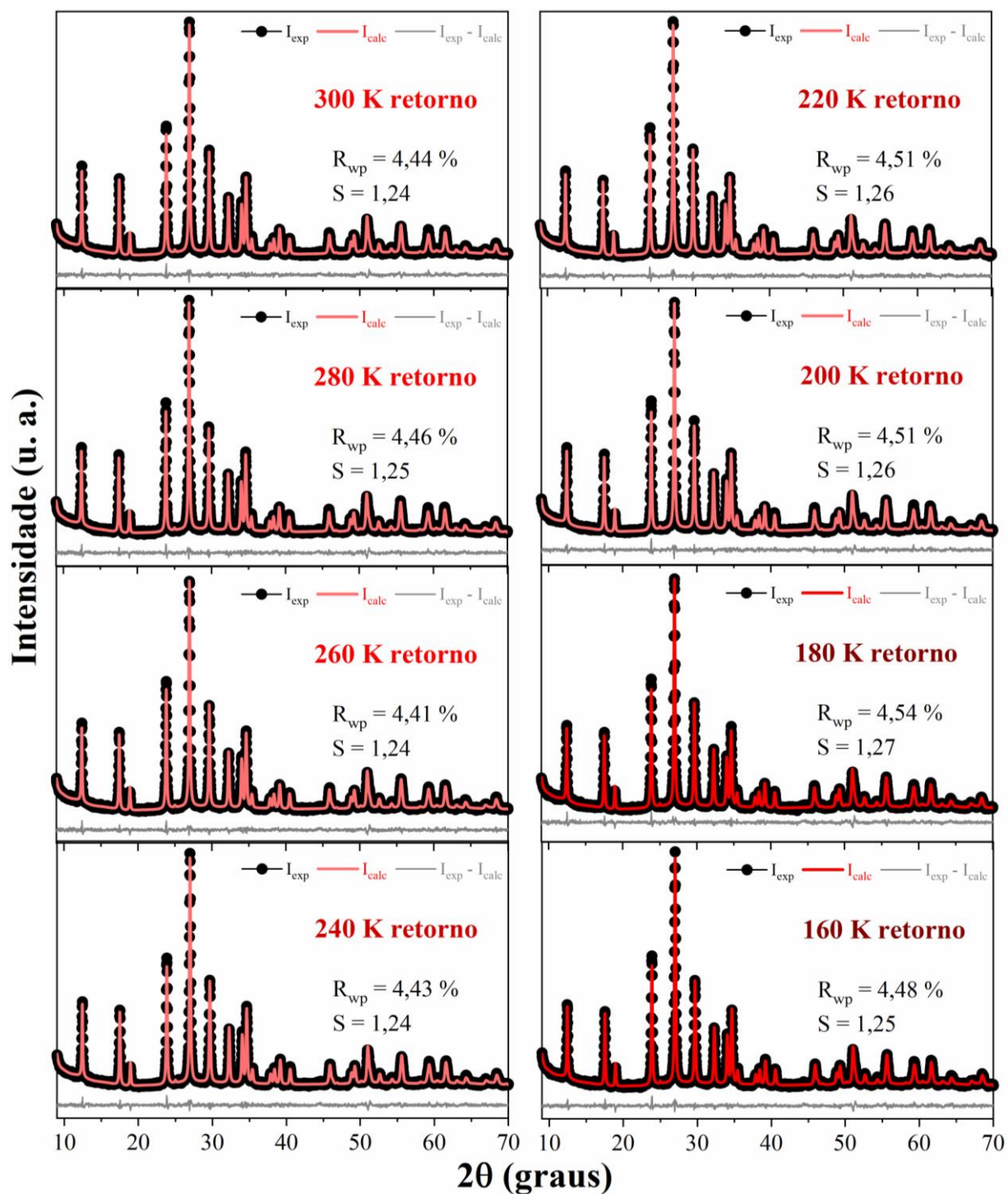


Figura S14. Difratogramas refinados pelo método Rietveld do KCMO no estudo *in situ* para baixas temperaturas no retorno de 160 a 300 K.