

ESTUDIO ELECTROCRÓMICO DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE MOLIBDENO OBTENIDAS POR DIP COATING

David Alejandro Gómez Campo

Directora:

MSc. Sandra Patricia Castro Narvéez

Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas
Programa de Química
Cali, Colombia
2020

ESTUDIO ELECTROCRÓMICO DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE MOLIBDENO OBTENIDAS POR DIP COATING

David Alejandro Gómez Campo

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar
al título de Químico.**

**Directora:
MSc. Sandra Patricia Castro Narvárez**

**Línea de Investigación:
Estudio de nuevos materiales
Grupo de Investigación en Electroquímica y Medio Ambiente**

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas
Programa de química
Cali, Colombia
2020**

IMPACTOS

IMPACTO	PRODUCTO	BENEFICIARIO(S)
Científico	Informe científico (artículo) Socialización de resultados con la comunidad académica	GIEMA
Tecnológico	Se presenta síntesis de xerosoles de diferentes fuentes de molibdeno útiles en la construcción de materiales electrocromicos	Comunidad científica, nuevos materiales
Social	Capacitación de talento humano para investigación en áreas afines a la química	Programa de Química Universidad Santiago de Cali

*Participación en:

XVI Encuentro Interno de Investigación Formativa 2020. Avance. Ponencia Oral.

VI Congreso Colombiano de Electroquímica. Ponencia oral aceptada. Octubre 2020

ESTUDIO ELECTROCRÓMICO DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE MOLIBDENO OBTENIDAS POR DIP COATING

David Alejandro Gómez Campo, Sandra Patricia Castro Narváez

david.gomez00@usc.edu.co, sacastro@usc.edu.co

Grupo de Investigación en Electroquímica y Medio Ambiente.

Facultad de Ciencias Básicas.

Universidad Santiago de Cali. Campus Pampalinda Calle 5 # 62-00.

Santiago de Cali. Colombia

RESUMEN

Se presentan aspectos relacionados con la influencia de ácido acético y peróxido de hidrógeno en la síntesis de xerosoles de diferentes fuentes de molibdeno (MoO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y Na_2MoO_4) para la deposición Dip Coating sobre sustratos de vidrio conductor de dióxido de estaño dopadas con flúor (FTO) aplicables en la construcción de sistemas de conversión de energía electrocrómica. Los xerosoles fueron caracterizados por técnicas IR-TF, TGA, DSC y técnicas voltamperométricas que evidencia la presencia de sistemas cristalinos con tratamiento térmico a temperaturas superiores de 176°C , exceptuando para fuentes Na_2MoO_4 , con entalpías de cristalización promedio de $-0,047\text{kJ/g}$. Los xerosoles son estables entre $400-750^\circ\text{C}$ y las películas no se pueden exponen a temperaturas superiores a los 800°C porque sufren descomposición térmica. Los Band gap ópticos (Eg) de las películas oscilan entre $3,282\text{ eV}$ y $3,810\text{ eV}$ con grosores entre 736 y 1477 nm para fuentes de MoO_3 y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y para fuentes de Na_2MoO_4 presentan un band gap promedio de 3.899 eV . La activación electroquímica de las películas consistente en saltos de potencial entre -2.0 V a 2.0 v vs AgCl , en presencia de solución 1.0 LiClO_4 en PC establecen cambio de color en la película de color café claro con incremento de la absorbancia a 490 nm . Las películas sinterizadas presentan rendimientos de cambios de la transmitancia entre el estado claro y el oscuro entre 1.38 y 49.3% , eficiencias en la coloración (η) que oscilan entre 58.25 a $0.037\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$ que son dependientes de la temperatura y del tipo de xerosol utilizado en la deposición. La utilización de ácido acético y peróxido de hidrogeno en la síntesis de los xerosoles le imparte mayor eficiencia electrocrómicas a las películas comparadas con las que están sin tratamiento.

Palabras clave: Band gap, Xerosoles. Voltamperometría, Análisis térmicos,

ELECTROCHROMIC STUDY OF MOLYBDENUM OXIDE FILMS OBTAINED BY DIP COATING

ABSTRACT

Aspects related to the influence of acetic acid and hydrogen peroxide in the synthesis of xerosols from different sources of molybdenum (MoO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Na_2MoO_4) for the Dip Coating deposition on conductive glass substrates of dioxide. Fluorine-doped tin (FTO) applicable in the construction of electrochromic energy conversion systems. The xerosols were characterized by IR-TF, TGA, DSC and voltammetric techniques that evidence the presence of crystalline systems with thermal treatment at temperatures above $176\text{ }^\circ\text{C}$, except for Na_2MoO_4 sources, with crystallization enthalpies of -0.047kJ/g . Xerosols are stable between $400\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$ and films cannot be exposed to temperatures above $800\text{ }^\circ\text{C}$ because they undergo thermal decomposition. The optical band gaps (E_g) of the films range between $3,282\text{ eV}$ and $3,810\text{ eV}$ with thicknesses between 736 and 1477 nm for MoO_3 and $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sources and for Na_2MoO_4 sources they present an average band gap of $3,899\text{ eV}$. The electrochemical activation of the films consisting of potential step (-2.0 V to 2.0 V vs AgCl), in the presence of 1.0 M LiClO_4 solution in PC established a color change in the light brown film with an increase in absorbance at 490 nm . Annealing films show yields of changes in transmittance between the light and dark state between 1.38 and 49.3% , coloring efficiencies (η) that range between 58.25 to $0.037\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$ that are dependent on temperature and the type of xerosol used in the deposition. The use of acetic acid and hydrogen peroxide in the synthesis of xerosols imparts greater electrochromic efficiency to the films compared to those that not are treated.

Keywords: Band Gap, xerosol, voltammetry, thermal analysis.

1. INTRODUCCIÓN

Las crecientes demandas mundiales de energía y la disminución de los combustibles fósiles, junto con el calentamiento global, que provocan el aumento de la temperatura, son algunas de las amenazas futuras, predicen que el mundo necesitaría 30 TW de recursos energéticos para el año 2050 para mantener el crecimiento económico.¹ Los sistemas fotovoltaicos que han surgido, exhiben problemas y desafíos que recorrer para responder a la demanda mundial de energía, entre ellas se encuentran necesidad de estudios en sistemas de ventanas inteligentes que apliquen con eficiencia propiedades electrocrómicas.

El electrocromismo es la propiedad que tiene algunos materiales de cambiar reversiblemente el color impulsado por el campo eléctrico, el mecanismo para la coloración se debe a reacciones redox que involucran la transferencia de electrones en diferentes estados de valencia. Dicha transferencia generalmente depende de la intensidad del campo eléctrico y directamente al cambio en la absorción óptica con una pequeña aplicación de voltaje, estos materiales tienen aplicaciones innovadoras en ventanas inteligentes que ahorren energía, retrovisores antirreflejo.²

Unos de los óxidos metálicos que presenta propiedades electrocrómicas es el MoO_3 , que es considerado como un electrodo huésped potencial de intercalación de iones. Grupos de investigación han utilizado diferentes tipos de estrategias para mejorar el rendimiento del electrodo de MoO_3 , para ello han utilizado la nanoingeniería de materiales,³ resultados tales como semiconductor directo de banda ancha, estabilidad química relativamente, alto índice de refracción y propiedades electrónicas han colocado al MoO_3 como un candidato ideal para varias aplicaciones potenciales, como recubrimientos conductores transparentes,⁴ catalizador sólido, electrocromismo⁵, electrodo de batería,⁶ inyección de carga o capa de extracción en celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV) y diodos emisores de luz de puntos cuánticos (QLED).^{7,8} Además, se requieren películas delgadas de MoO_3 para sensores de gas,⁹ fotocatalisis.⁹ El trióxido de molibdeno exhibe nuevas bandas de absorción óptica y cambia su color y su capacidad de absorción de luz visible el radio iónico de Mo en diferentes estados de oxidación (Mo (VI), Mo (V), Mo (IV), Mo (III)) con procesos de fotointercalación de forma reversible.¹⁰

El MoO_3 se producen generalmente en la industria tostando disulfuro de molibdeno el cual adquiere un color amarillo con una estructura cristalina monoclinica (grupo espacial $Pbnm$, $a = 3.962 \text{ \AA}$, $b = 13.855 \text{ \AA}$ y $c = 3.696 \text{ \AA}$).^{11, 12} Su densidad teórica ρ es 4.692 g / cm^3 con un punto de fusión de $795 \text{ }^\circ\text{C}$ y muchos compuestos ricos en MoO_3 tienen puntos de fusión y temperaturas de sinterización proporcionalmente baja, también se conoce que el MoO_3 tiene cuatro modificaciones polimorfas, que incluyen $\alpha\text{-MoO}_3$ (ortorrómbico), $\beta\text{-MoO}_3$ (monoclinico), $\text{MoO}_3\text{-II}$ de alta presión y $h\text{-MoO}_3$ (hexagonal). Entre estos, el $\alpha\text{-MoO}_3$ es un polimorfo estable con una bicapa de octaedros distorsionados con excelentes propiedades físicas.¹⁴

La técnica de sol gel y en particular la Dip Coating, utiliza agentes de recubrimiento híbridos que consisten en un aglutinante polimérico y nanopartículas inorgánicas, el método de recubrimiento por inmersión es adecuado cuando se desea introducir nanopartículas inorgánicas en combinación con un aglutinante polimérico mediante un simple recubrimiento por inmersión.¹⁵ En la técnica se evalúa tiempos de deposición, número de inmersiones y tiempos de secado. Las ventajas de los procesos sol-gel incluyen un excelente control de la microestructura, facilidad de modificación de la composición a temperaturas relativamente bajas mediante el uso de equipos simples y económicos.¹⁶

El presente estudio hace aportes en la síntesis y caracterización de xerosoles de diferentes fuentes de molibdeno (MoO_3 , $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Na_2MoO_4) y el efecto del ácido acético y peróxido de hidrógeno en el desempeño electrocrómico de películas de MoO_3 depositadas con los xerosoles por Dip Coating sobre sustratos de vidrio dopados con FTO.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Síntesis de Xerosoles

Se realizó síntesis de xerosoles de diferentes fuentes de molibdeno (MoO_3 (Sigma Aldrich), $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), Na_2MoO_4 (Merck) adicionando inicialmente 1 mol Mo con 16 moles de H_2O y 2 moles de H_2O_2 30% (PanReac) en baño de hielo durante 30 minutos, posteriormente se agregaron 5 moles de CH_3COOH glacial (Sigma Aldrich), se dejó en ultrasonido durante 30 minutos a una temperatura entre 40-60°C. Seguidamente se colocó en horno a 110°C hasta eliminación de la humedad. La caracterización de los modos vibracionales se evaluó con espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (IRTF) (Shimadzu IRAffinity-1S), entre 400 y 4000 cm^{-1} y resolución de 0.1 cm^{-1} , utilizando el método de pastillaje con KBr. La respuesta térmica se efectuó usando escaneo de calorimetría diferencial (DSC) y pérdida de peso termogravimétrica (TGA) en un equipo TGA/DSC (TA Instruments Discovery SDT), sometiendo aproximadamente 40±1 mg a calentamiento en una rampa de 10°C/min entre la temperatura ambiente hasta 800°C con un error estimado de ± 1°C.

2.2 Deposición de las películas por Dip Coating

Los electrodos de dióxido de estaño dopadas con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) (FTO) (15 Ω/sq sobre sustrato de vidrio (XOP Glass), se sometieron a limpieza inicialmente con agua desionizada y jabón neutro para eliminar contaminantes y grasa, posteriormente etanol (Merck) y finalmente acetona (Merck), en ultrasonido durante 15 minutos en cada tratamiento. El sustrato se sinterizó a 120°C.

La solución de deposición por Dip Coating consistió en soluciones 1% de los xerosoles preparados, solubilizados en 1-butanol y 3% del surfactante Poloxamer 188 (Spectrum Chemical). Se utilizó un equipo desarrollado y calificado por el Grupo de investigación de Química y Biotecnología de la Universidad Santiago de Cali.¹⁷ Las deposiciones a temperatura ambiente contemplo diferentes números de repeticiones en las inmersiones (10, 20, 30 y 40), con control estricto del tiempo de inmersión de un 1 minuto y lapsos de 10 segundos de secado. Las películas depositadas se sinterizaron a 300, 400 y 500°C durante 1 hora en aire.

2.3 Caracterización de las películas

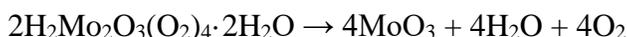
Los espectros de transmitancia de las películas a temperatura ambiente fueron medidas en un espectrómetro UV-Vis (Shimadzu UV-1800) con resolución de 0.1 nm, El band gap óptico en las películas fue evaluado usando el método de Tauc plot mediante la extrapolación la $(\alpha h\nu)^2$ con respecto a $h\nu$. El band gap electroquímico de los xerosoles se realizó por voltametría cíclica en un potenciostato (Autolab B.V Metrohm), en una monocelda constituida por electrodo de trabajo, laminilla de FTO recubierta de MoO_3 , electrodo de acero como auxiliar y electrodo de Ag/AgCl como referencia, se utilizó como electrolito perclorato de litio 1.0 M en Propilencarbonato 99.7% anhidro (Sigma Aldrich) como solvente. El comportamiento electrocrómico se evaluó midiendo la transmitancia que experimenta la película al aplicar pulsos cronoamperométricos entre -2.0 y 2.0 V por 30s.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

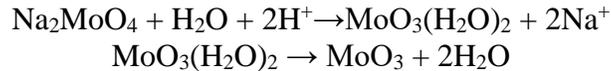
3.1 Análisis de xerosoles sintetizados

La síntesis de los xerosoles provenientes de las diferentes fuentes de molibdeno generó precipitados de color amarillo que van desde el pálido al oscuro. La disolución de iones de molibdeno en peróxido de hidrógeno tiene la capacidad de formar complejos mono y di nucleares dependientes del pH utilizado y aquellas que son diluidas en agua pueden generar especies hidroxiladas.¹⁸

Las reacciones evidencian que el Mo (VI) de las fuentes utilizadas son capaces de reaccionar con el peróxido reduciendo a oxígeno y formando complejos peroxo de molibdeno (IV) ($\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que se descomponen por factores térmicos en óxido de molibdeno acorde a:¹⁹



Los compuestos provenientes de Na_2MoO_4 en medio ácido pueden formar directamente el óxido de molibdeno el cual se puede deshidratar con medios térmicos.²⁰



3.1.1 Análisis térmicos (DSC y TGA)

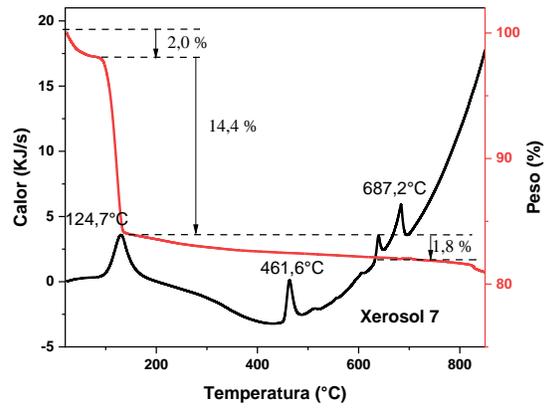
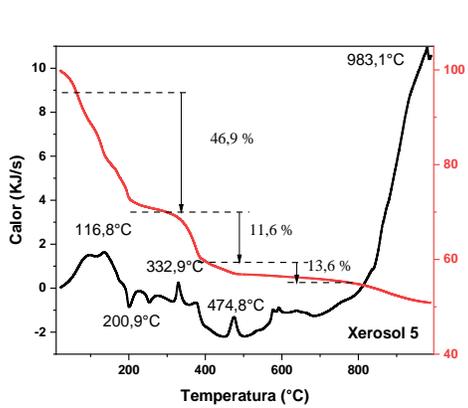
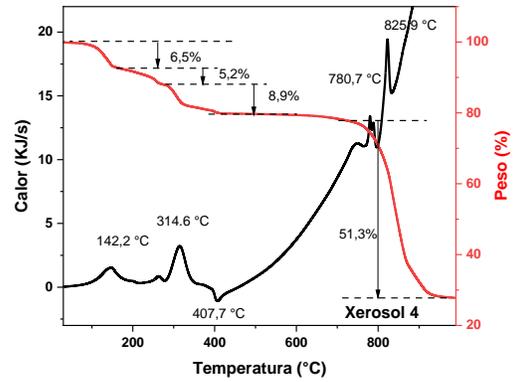
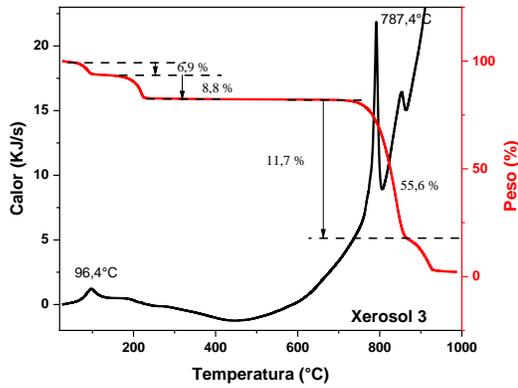
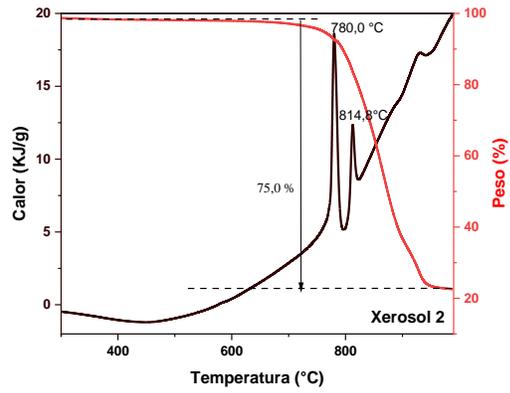
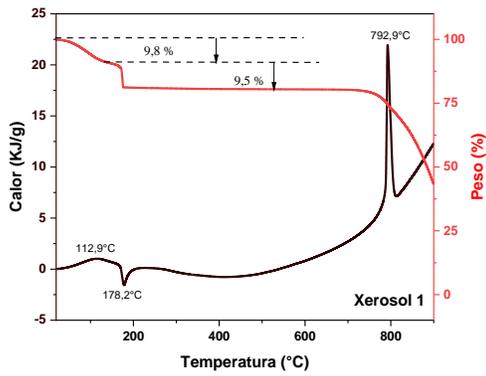
Los resultados del tratamiento térmico en análisis de TGA y DSC para los xerosoles son observables en la Figura 1. Los polvos xerosoles que fueron obtenidos por acidulación con ácido acético y adición de peróxido de hidrógeno (xerosoles 1, 5, 8) presentan temperaturas para la primera región relacionada con la pérdida de las moléculas de agua de fisisorción, la temperatura promedio va desde 19,8°C hasta 171,6°C. El xerosol 1, presenta una temperatura de vaporización de agua a 112,9°C con entalpía 0,190 kJ/g. Los xerosoles 5 y 8, pierden moléculas de agua de fisisorción y agua estructural desde 19,8°C hasta 202,0°C con entalpía de 0,520 kJ/g.²¹

Los xerosoles 1 y 5 presentan un pico exotérmico que oscila entre 176,6°C hasta 222,3°C con entalpía de -0,023 kJ/g, el cual corresponde a la cristalización de MoO₃. Para el xerosol 1 la tercera región se caracteriza por una caída acelerada y pronunciada de la masa al alrededor de 792,9 °C (entalpía 0,054 kJ/g); este pico se puede atribuir a la descomposición completa del MoO₃, y la evaporación del agua estructural. Adicionalmente los xerosoles 5 y 8 presenta la fase de transformación de los compuestos β- MoO₃ a α-MoO₃ desde los 400°C hasta 600°C.²²

La adición de peróxido de hidrógeno a la fuente de molibdeno de MoO₃ hace perder la cristalinidad (xerogeles 1, 3) los cuales las retoman con calentamiento. El xerosol 4 presenta un pico exotérmico pequeño y agudo a 407,7 °C corresponde a la liberación de moléculas de NH₃ y H₂ durante la transformación de fase; se conoce que el h-MoO₃ libera NH₃ y moléculas de H₂ en la transición de fase de h-MoO₃ a un α-MoO₃ relativamente más estable.^{23,24}

El xerosol 7, 8 y 9 obtenidos a partir de Na₂MoO₄ no evidencian picos exotérmicos, lo que establece que los óxidos que se generan con el tratamiento térmico son de carácter amorfo. También, se resalta que esta fuente de molibdeno en los xerosoles sintetizados, presentan disminución en la temperatura de descomposición en 150°C; los otros xerosoles está entre 790-850°C.

Desde los resultados de los DSC de los xerosoles se establece que los óxidos de molibdeno son estables entre 400-750°C y que las películas no se pueden exponen a temperaturas superiores a los 800°C porque pueden sufrir procesos de descomposición térmica.



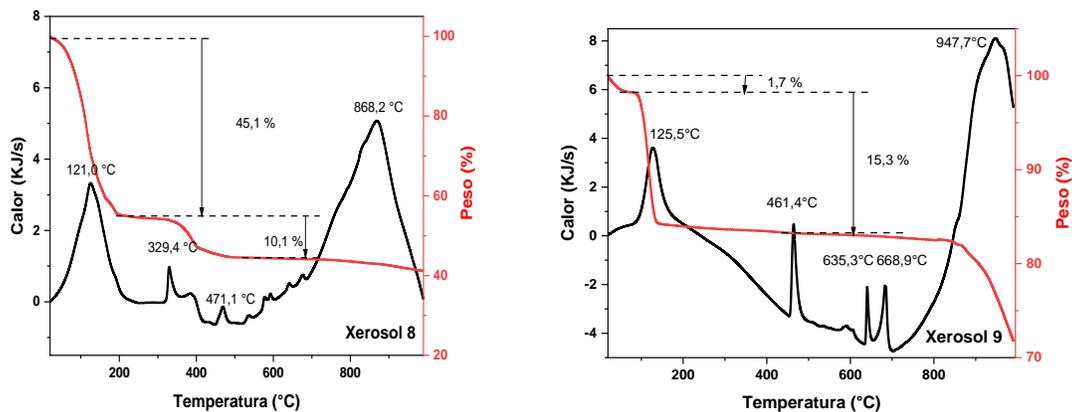


Figura 1. Termogramas y flujo de calor de los xerosoles sintetizados

El análisis TGA fue dependiente de las especies utilizadas como reactantes y están acordes con la composición de los xerosoles sintetizados (Figura 1), Por lo general, se establece pérdida de agua entre 100 y 200 °C que oscilan entre el 6.5 y 15.5%; aquellos compuestos con adsorción de amonio presentan pérdida de masa entre 670 y 890 °C que están atrapadas.²⁵ entre los intersticios. Los xerosoles obtenidos con acidulación de ácido acético presentan pérdida de CO₂ entre 170 y 200 °C. La siguiente tabla muestra el resumen de las temperaturas y pérdida de masa.

Tabla 1. Resultados de TGA para los sol gel estudiados

Xerosol	- H ₂ O	- CO ₂	Estabilidad MoO ₃ (°C)	Descomposición MoO ₃ (°C)
1	9,8% 100 °C	9,5 % 174 °C	176-790	790
2	15,7% 216 °C	---	216 – 720	840
3	6,9 %, 92,5 °C	8,8%	216-750	840
4	6,5 % 142,5 °C	---	306 - 750	839
5	6,9% 200°C	25,2% 196 °C	347-800	874
7	16,4% 121°C	1,8% 461 °C	470-820	840
8	45,1% 121 °C	10,1% 329 °C	465- 930	950
9	1,7% 100°C		156-788	860

Fuente: Elaborado por los autores

Los óxidos de molibdeno que se forman con el tratamiento térmico presentan diferentes rangos de estabilidad que oscilan entre 176°C y 750°C, temperaturas superiores a 800°C se observa pérdida de masa asociada con la descomposición de MoO₃.

En la Tabla 2 se evidencian las entalpias de vaporización de agua, CO₂ o NH₃ de los xerosoles, la entalpia de cristalización de α-MoO₃ y la descomposición del β-MoO₃ en α-MoO₃ y en la Tabla 8 se muestran las reacciones propuestas para las xerosoles dependiendo de las fuentes de molibdeno utilizado y según los resultados de los TGA.

Tabla 3. Reacciones propuestas y porcentaje de rendimiento para los xerosol

	Reacción	% R
1	$2\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{MoO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{Mo}_2(\text{O})_3(\text{OOCCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	88,71
2	$\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$	94,78
3	$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MoO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{Mo}_2(\text{O})_3(\text{O}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	97,55
4	$\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	97,28
5	$2\text{H}_2\text{O}_2 + 16\text{CH}_3\text{COOH} + 2(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{H}_2\text{Mo}_2(\text{O})_3(\text{OOCCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 14\text{O}_{2(\text{g})} + 12\text{CH}_3\text{COONH}_4_{(\text{ac})}$	85,93
6	$14\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{H}_2\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 6\text{NH}_3_{(\text{g})}$	85,64
7	$\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$	94,88
8	$2\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{Mo}(\text{O})_2(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{ac})}$	88,42
9	$2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Mo}_2(\text{O})_3(\text{O}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{NaOH}_{(\text{ac})}$	95,61

%R: Porcentaje de rendimiento. En negrita se resalta el Xerosol formado.

Fuente: Elaborado por los autores

Tabla 2. Resultados de entalpia y capacidades caloríficas de los xerosoles sintetizados.

Xerosol	Entalpia (KJ/g)				
	Vaporización H ₂ O, NH ₃ o CO ₂	Cristalización MoO ₃	Cristalización β- MoO ₃ a α-MoO ₃	Temperatura de cambio (°C) Capacidad calorífica (KJ/°C)	
				Picos endotérmicos, cambios cristalinos	Descomposición MoO ₃
1^{a, b} H₂Mo₂(O)₃(OOCCH₃)₄.2H₂O_(s)	0,190	-0,034			0,054
	19,8- 171,6	176,6- 215,6			765,9- 816,5
	0,092	0,084			0,087
2 MoO₃.H₂O_(s)	0,065	-0,047			0,009
	18,8-197,9				756,2-789,0
	0,045				0,117
3^a H₂Mo₂(O)₃(O₂)₄.2H₂O	0,159	-0,063			0,011
	43, 0-227,7	283,0-347,8			
	0,054	0,092			
4 (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O	0,143	- 0,074	-0,031		0,035
	33,7-221,5	280.0-347,8	347,8-492,4		800,2-825
	0,055	0,187	0,006		0,033
5^{a, b} H₂Mo₂(O)₃(OOCCH₃)₄. 2H₂O	0,397	-0,015	0,040		0,009
	22,7-167,7	193,7-222,3	238,9-272,1	312,-348,3	457,5-495,5
	3,028	0,650	0,314	0,406	0,457
7 Na₂MoO₄.H₂O	0,289	0,027			0,024
	21,4-85,5	85,5-173,3		445,3-490,2	650,8-702,2
	0,160	0,144		0,020	0,025
8^{a, b} Na₂Mo(O)₂(OOCCH₃)₂.2H₂O	0,637	0,011		0,004	0,152
	18,9-202,0			319,5-364,1	457,9-488,4
	0,299			0,058	0,025
9^a Na₂Mo₂(O)₃(O₂)₄. 2H₂O	0,373	0,026		0,022	0,053
	22,2-81,0	81,0-169,3		452,6-500,8	653,2-701,4
	0,011	0,183		0,042	0,022

a: Se utilizó H₂O₂ b: se utilizó A.A

Fuente: Elaborado por los autores

3.1.2 Análisis infrarrojo de los xerosoles sintetizados

Los xerosoles sintetizados exhiben picos característicos del óxido de molibdeno la Tabla 6 muestra el resumen de los espectros IRTF obtenidos por cada xerosol. Entre $400\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ se observa la vibración de flexión del grupo O-Mo-O. Los picos agudos a 914 cm^{-1} están asociados con el estiramiento del doble enlace Mo=O con la vibración de tensión de Mo-O en 840 cm^{-1} y las que se encuentran entre 688 y 899 cm^{-1} asociadas con la vibración asimétrica de Mo-O-Mo brindan información de los estados cristalinos del molibdeno.^{26,27} Aquellos que están constituidos a partir de molibdato de amonio muestran además bandas en 2345 , 1662 y el pico relativamente amplio a 3257 cm^{-1} y el pico agudo a 1414 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento y flexión de N-H en NH_4^+ .²⁸ Las especies que fueron tratadas con ácido acético también presentan bandas correspondientes al enlace C-O entre $1544\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ y al enlace C-H del grupo metilo en las cercanías de 1430 cm^{-1} . Las bandas cercanas a 3400 y 1615 cm^{-1} se correlacionan con los estados vibracionales de estiramiento del grupo M-OH y O-H debido al agua adsorbida por las especies estudiadas de MoO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Na_2MoO_4 .²⁹ Un pico amplio a 2968 cm^{-1} se debe a los modos de estiramiento del agua cristalina H-O-H.²⁹ Las bandas a 465 al 553 cm^{-1} corresponden al oxígeno en la vibración de estiramiento Mo-O-Mo, lo cual es consistente con la literatura.²⁷ La Figura 2 resalta mediante líneas punteadas la diferencia de la banda IRTF de los xerosoles sintetizados con diferentes fuentes de molibdeno, aquellas provenientes de Na_2MoO_3 presentan las vibraciones de tensión $\nu_{\text{as}} \text{ Mo=O}$ correspondiente a $\alpha\text{-MoO}_3$ desplazadas a valores menores que evidencian su baja cristalinidad, Así mismo, no presenta las bandas C=O a 1560 cm^{-1} y Mo=O terminal a 1464 cm^{-1} . El efecto acidulante del ácido acético hace que las vibraciones de tensión Mo-OH se estabilice en 3416 cm^{-1} , las vibraciones asimétricas de Mo=O procedentes del modo cristalino $\alpha\text{-MoO}_3$ se encuentren alrededor de 976 cm^{-1} y las vibraciones asimétricas de Mo-O-Mo para $\beta\text{-MoO}_3$ se encuentren en 652 cm^{-1} .³⁰

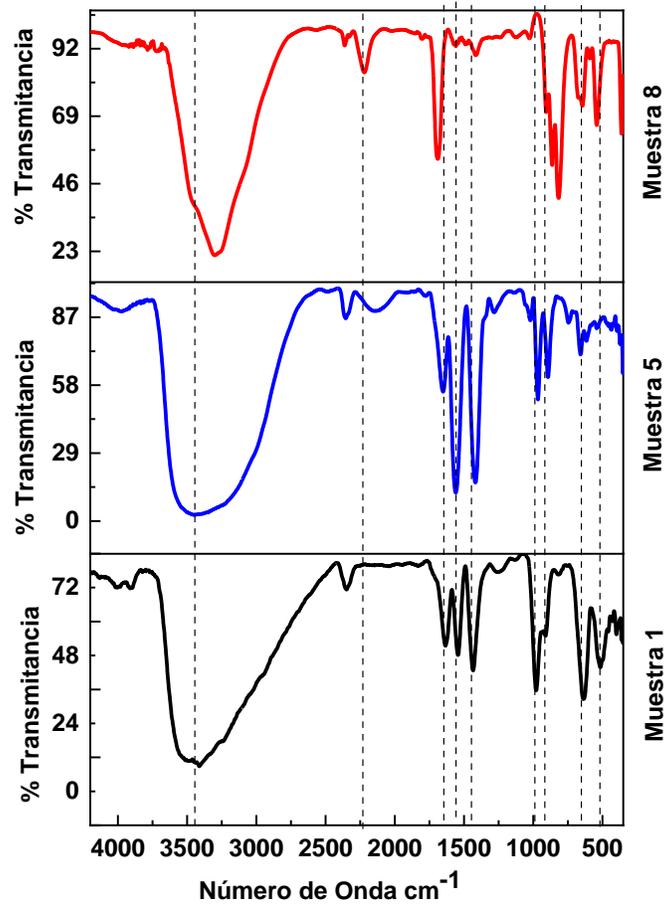


Figura 2: Espectros IR-TF de xerosoles 1, 5 y 8

Tabla 4. Resultados de las bandas IR-FT para los xerosoles sintetizados

Banda (cm ⁻¹)	Xerosol									Ref
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
v Estiramiento Mo-OH	3415	3478	3225	3581	3416	3427	3305	3417	3305	31
vibraciones de flexión de N-H				3152 3020		3187 3034				32
v C-H grupo alcoxi	2340	1957	2326	2350	2347			2363	2216	33
NH				1670	1650	1630				
Vibración tensión H-O-H adsorbida	1630	1616	1614				1684	1662	1692	31
v (C-O) + v (C-C) grupo alcoxi	1544			1579	1573	1559		1562		33
Estiramiento y flexión de N – H en NH ₄ ⁺				1414 1433		1415				28
enlace terminal (Mo =O)	1438	1428			1418		1416	1416	1410	31
δ C-O grupo acetato	1244	1139			1287			1282		32
v _{as} Mo=O α-MoO ₃	981		992	937	975	983	904	973	913	34
v _{as} Mo=O β-MoO ₃	899	875		879	897		862	892	858	35
Estiramiento v _{as} Mo-O-Mo α-MoO ₃	842			839		864	834		810	35
v _{as} Mo-O-Mo β-MoO ₃	622		636	682	652	696	647	653	646	35
v tensión O-Mo-O		559		584		564	584		584	26
v flexión O-Mo-O	516	509	507	468		465	541	470	553	26

Fuente: Elaborado por los autores

3.1.3 Caracterización electroquímica de los xerosoles

La solubilidad de 0.1% del xerosol en PC con LiClO_4 1M fue mayor para los xerosoles provenientes del molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; los xerosoles 2, 6 y 9 son de color blanco mientras que los otros corresponden a soluciones amarillas.

Los xerosoles no presentan respuesta electroquímica en medios neutros (Figura 3), lo cual está acorde con el diagrama de Pourbeux donde los procesos redox del MoO_3 se favorece a pH inferiores de 2.0³⁶

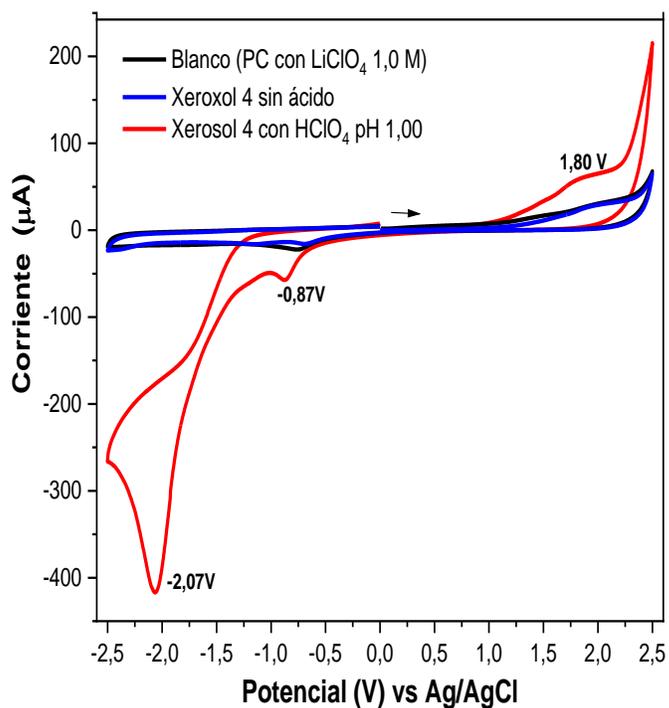


Figura 3. Voltamograma cíclico de xerosol 4, PC con LiClO_4 1.0M. 100 mVs^{-1}

Todos los xerosoles a potenciales positivos ostentan un pico de oxidación de Mo^{+4} a Mo^{+6} que se solapa con la oxidación del perclorato de litio para formar clorato y agua (1.80V).³⁷ A potenciales negativos se observan dos picos de reducción el primero observado en las cercanías de -0.87 V vs Ag/AgCl asociado con la reducción de los contraiones adsorbidos en la superficie del electrodo para el caso del ion perclorato presenta en la literatura un potencial de -0.6V vs ENH.³⁸ El segundo pico corresponde a la reducción del Mo^{+4} a $\text{Mo}(s)$ acompañado de la deposición de material de color metalizado al realizar múltiples barridos. Los procesos redox son irreversibles, en el segundo barrido no se muestran bandas adicionales.

Los voltamogramas de los xerosoles permiten establecer el HOMO y LUMO de los semiconductores el cual es considerado el Band Gap electroquímico que establece el potencial requerido para el paso del nivel de valencia ocupado (PI) al nivel de Valencia desocupado (AE). La Tabla 5 muestra las respuestas voltamperométricas para cada xerosol.

Tabla 5. Resultados de los voltamperogramas de los xerosoles.

No.	Xerosol	PI (V)	Eae (V)	Eg (V)	Epa (V)	Epc (V)	Ipa (μ A)	Ipc (μ A)
1	H ₂ Mo ₂ (O) ₃ (OOCCH ₃) ₄ .2H ₂ O _(s)	1,33	- 1,06	2,39	1,92	- 1,94	155,6	188,73
2	MoO ₃ .H ₂ O _(s)	1,58	- 1,07	2,65	2,01	- 1,54	342,1	364,2
3	H ₂ Mo ₂ (O) ₃ (O ₂) ₄ .2H ₂ O	1,33	- 1,05	2,38	1,90	- 1,92	155,6	188,7
4	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	1,30	- 1,35	2,65	1,81	- 2,06	56,6	416,2
5	H ₂ Mo ₂ (O) ₃ (OOCCH ₃) ₄ . 2H ₂ O	0,99	- 1,11	2,10	1,76	- 2,18	54,3	688,0
6*	H ₂ MoO ₂ (O ₂) ₂ . 2H ₂ O	0,85	- 1,07	1,91	1,02	-	22,9	292,6
					1,71	-	63,4	361,1
7	Na ₂ MoO ₄ .H ₂ O	1,20	- 2,02	3,22	1,59	- 2,28	30,1	409,3
9	Na ₂ Mo ₂ (O) ₃ (O ₂) ₄ .2H ₂ O	1,18	- 1,47	2,65	1,83	- 2,00	57,3	164,5

Voltaje vs Ag/AgCl. Xerosoles en PC y 1.0 M de LiClO₄

PI potencial de ionización, **Eae** Afinidad electrónica, **Eg** band gap, **Epa** Potencial de pico anódico,

Epc Potencial de pico catódico, **Ipc** Corriente de pico catódico, **Ipa** Corriente de pico anódico.

Fuente: Elaborado por los autores

La adición de ácido acético y peróxido de hidrógeno en la síntesis de los xerosoles hacen que los E_g electroquímicos disminuyan para la misma fuente de molibdeno. Siendo más significativo para el $H_2MoO_2(O_2)_2 \cdot 2H_2O$.

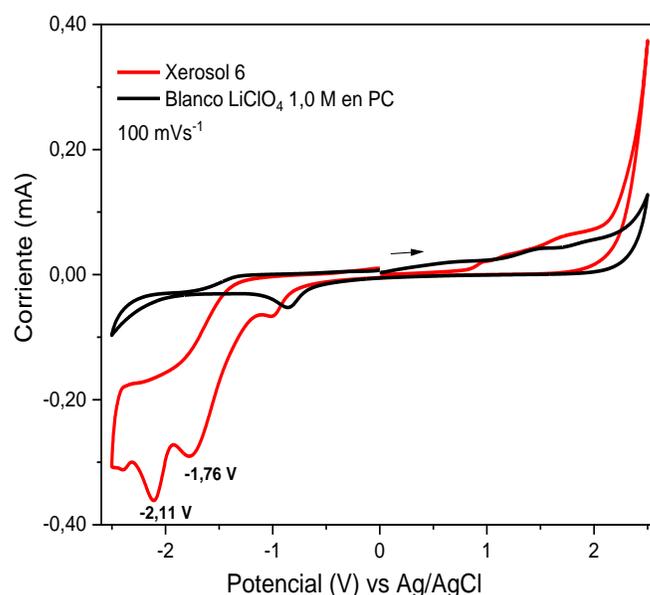


Figura 4, Voltamperograma Xerosol 6
Electrolito $LiClO_4$ 1.0 M en PC. 100 mVs^{-1} . Electrodo carbono vitreo

El xerosol 6 que se sintetizó a partir de $H_2MoO_2(O_2)_2 \cdot 2H_2O$ y peróxido de hidrógeno a velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} (Figura 4) exhibe dos picos reductivos a $-1,76\text{ V}$ y $-2,11\text{ V}$ que predicen que está constituido de especies de molibdeno con diferentes estados de oxidación (Mo^{4+} y Mo^{6+}).

3.2 Estudio de películas de MoO_3 sobre FTO

3.2.1 Band Gap óptico y grosor de películas

Las respuestas ópticas de las películas sin activación electroquímica, evidencian una baja absorción entre 800 y 400 nm, a longitudes de onda inferiores se presenta una baja transmitancia la cual está asociada con transiciones intrínsecas, banda-banda en el semiconductor.³⁹ Entre 400 y 500 nm se observa en casi todos los casos un banda de absorción tenue que corresponde a vacancias de oxígeno en el semiconductor y que ha sido reportada previamente.⁴⁰

La absorbancia en la región visible está acreditada ante la existencia de electrones d. Estos electrones pueden ser activados por la irradiación de luz solar.⁴¹ El pico de absorción observado puede atribuirse a la transición de electrones del orbital molecular ocupado más

alto (HOMO), pertenecientes al O 2p orbital hibridado con orbital Mo 4d, al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO).⁴²

Los niveles de d en el MoO₃ se dividen en e_g y t_{2g} niveles, donde los e_g son orbitales directamente en el átomo de oxígeno electronegativo, y el t_{2g} se alejan de los vecinos más cercanos al espacio vacío y, por lo tanto, tienen menos energía. Del mismo modo, el orbital 2p del oxígeno se divide en orbitales 2p_σ y 2p_π. (Figura 5). Así, el nivel de Fermi se encuentra entre las bandas t_{2g} y p_π, donde se pueden presentar conducciones de electrones al superar la barrera de fermi haciendo que el material pase de un sistema incoloro a un material con coloración.⁴³

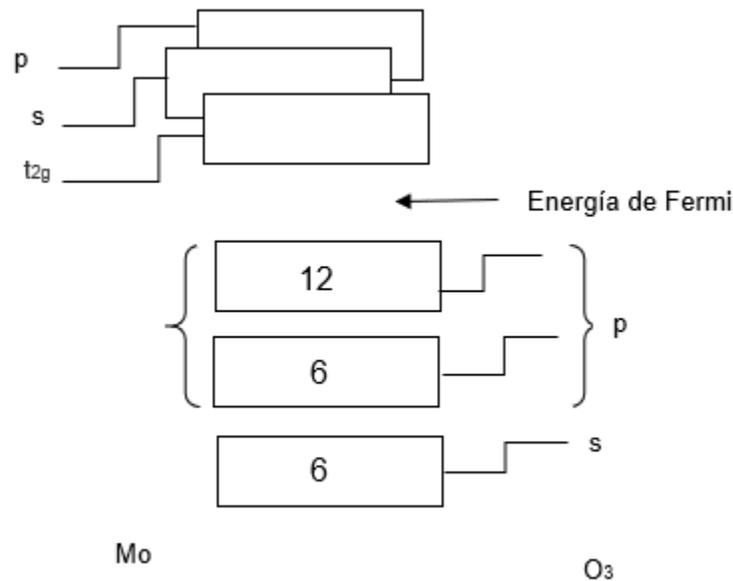


Figura 5. Niveles atómicos y moleculares incipientes se muestran mediante el modelo de los orbitales de transferencia electrónica para el MoO₃.⁴³

La brecha de energía para las películas depositadas sobre un sustrato de vidrio con FTO establecida por la relación $(\alpha hv) = A_n (hv - E_g)^{1/2}$, donde E_g corresponde a la energía “gap” y hv es a energía del fotón incidente son observables en las Figuras 6, 7 donde se extrapola la curva de $(\alpha hv)^2$ en función de hv. La cantidad de sumersiones en la solución xerogel hacen que el band gap disminuya, debido a que se incrementa la cantidad de multicapas del oxido que generan una disminución de la capa de fermi. Sin embargo, cuando la capa es demasiado gruesa la transferencia se dificulta por la baja difusión del ion Li⁺ al interior de esta.

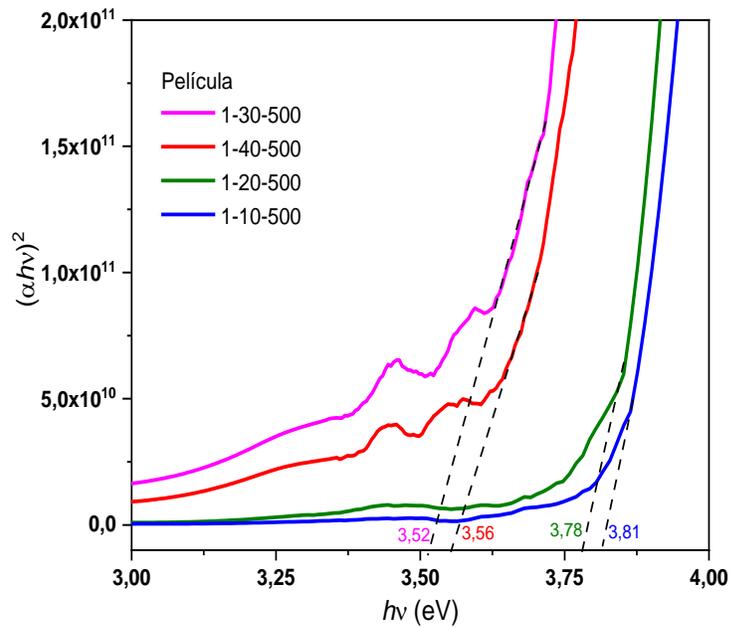


Figura 6: Espectros band gap de xerosoles 1, depositadas en 40, 30, 20 y 110 sumersiones a 500°C.

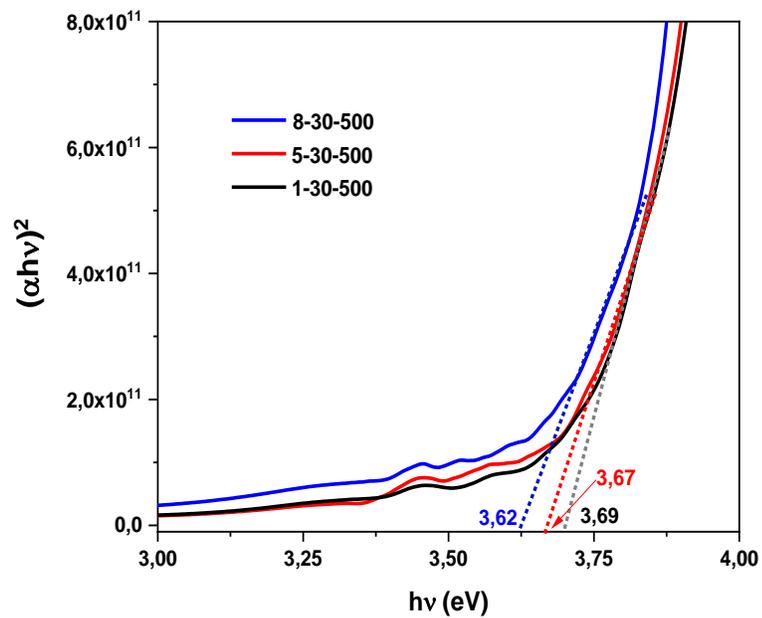


Figura 7: Espectros band gap de xerosoles 1,5 y8 depositadas a 30 sumersiones a 500 °C.

Los grosores de las películas se determinaron mediante el método de Swanepoel;⁴⁴ los índices de refracción las películas oscilaron entre 1.48 y 1.53. En la Figura 8 se pueden observar tendencias de los índices de refracción de las películas provenientes del xerogel 5, 4 y 2.

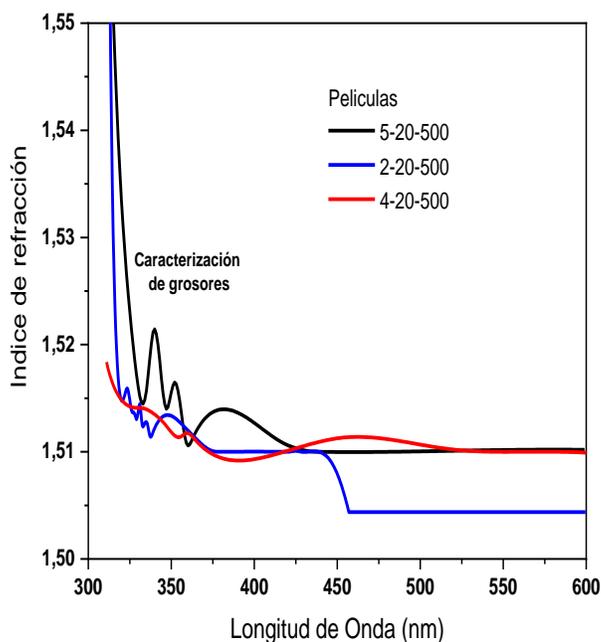


Figura 8: Índices de refracción de películas con 20 inmersiones y 500°C de sinterizado.

Los band gap ópticos (E_g) para las películas y los grosores a diferentes temperaturas de sinterizado e inmersiones en la solución de los xerosoles se puede observar en la siguiente tabla.

Tabla 6. Respuestas ópticas de las películas de MoO_3 sobre FTO

Película	Grosor (nm)	Band gap (eV)
1-20-400	1068,6	3,573
1-30-400	1032,5	3,602
1-10-500	1090.2	3,810
1-20-500	1664,1	3,780
1-30-500	1399,4	3,690
1-40-500	1064,6	3,560
2-20-500	1399,8	3,465
2-20-400	725,3	3,417
2-30-400	1727,6	3,410
2-30-500	1399,4	3,590
2-40-500	1112,8	3,282

Película	Grosor (nm)	Band gap (eV)
3-10-500	1069,9	3,726
3-20-500	1399,4	3,609
3-30-500	1399,4	3,605
3-20-400	736,8	3,613
3-30-400	797,3	3,645
4-10-500	1158,8	3,655
4-20-500	1477,2	3,549
4-20-400	926,8	3,591
4-30-500	1399,4	3,601
4-30-400	999,2	3,616
4-40-500	1223,8	3,555
5-10-500	1466,6	3,795
5-20-500	1093,4	3,640
5-20-400	1060,1	3,539
5-30-400	794,9	3,606
5-30-500	824,9	3,670
5-40-500	779,2	3,543
6-10-500	1021,0	3,723
6-20-500	1351,8	3,531
6-20-400	1199,5	3,432
6-30-400	1068,9	3,738
6-40-500	796,8	3,499
6-20-400	1199,5	3,432
7-10-500	1220,4	4,200
7-20-500	1158,5	3,940
7-30-500	1109,0	3,722
8-20-500	1165,2	3,637
8-30-500	1128,3	3,620
8-40-500	1900,2	3,677
9-10-500	1118,2	4,136
9-20-500	1183,7	4,015
9-30-500	1056,7	4,150

Análisis estadístico por Anova de Turkey a un 95% de confianza ($F_{\text{exp}} (1.77) < F_{\text{cri}} (3.10)$) demuestra que no existen diferencias en el Eg de las películas obtenidas a partir de los xerosoles 1 a 6 a 500°C, y con valores que están entre 3,410 eV y 3,810 eV con grosores entre 736 y 1477 nm. Sin embargo, aquellas que fueron obtenidas desde Na_2MoO_4 presentan un band gap promedio de 3.899 eV y presentan diferencias significativas ($(t_{\text{exp}} (7.91) > t_{\text{cri}} (2.51))$) comparadas con las obtenidas de los xerosoles con fuente de MoO_3 y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ este valor puede estar asociado con las características amorfas que

evidenció los xerosoles al tratamiento térmico. Los band gap obtenidos se encuentran en los rangos reportados en la literatura.³⁷⁻⁴⁵

Los grosores de las películas no muestran diferencias significativas en las Anova para las diferentes películas a 500 ° C. ($F_{\text{exp}}=0.818 < T_{\text{crit}}= 2.510$)

3.2.2 Respuestas electrocrómicas

Las películas de MoO₃ depositadas por Dip Coating y posterior sinterizado, exhiben buena adherencia a temperaturas superiores a 400°C se caracterizan por presentar alta transmitancia y homogeneidad dependiente del xerosol. La activación electroquímica de las películas consistente en saltos de potencial entre -2.0 V a 2.0 v vs AgCl, en presencia de solución 1.0 LiClO₄ en PC establecen cambio de color en la película de color café claro con incremento de la absorbancia a 490 nm. (Figura 9).

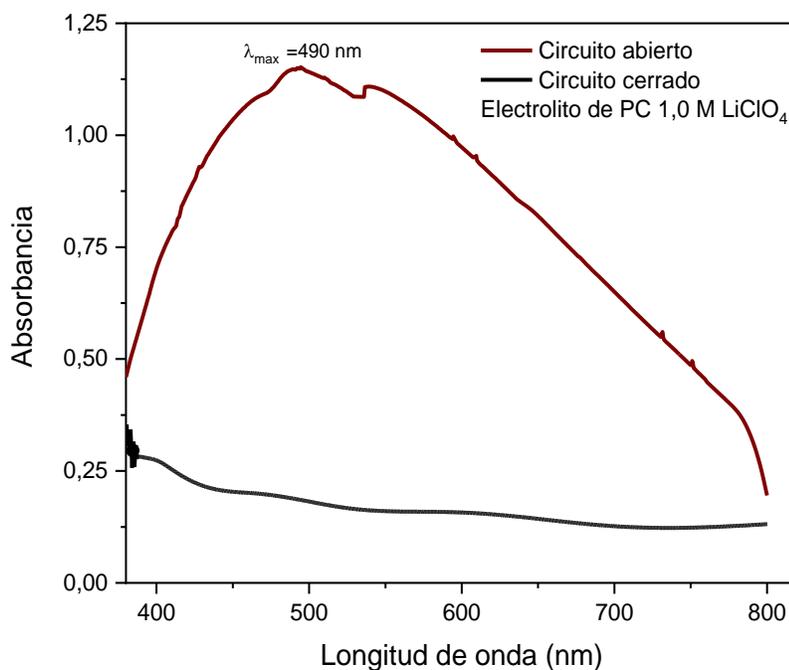


Figura 9. Respuesta electrocrómica película Salto de potencial entre 2.0 V a -2.0 v vs AgCl

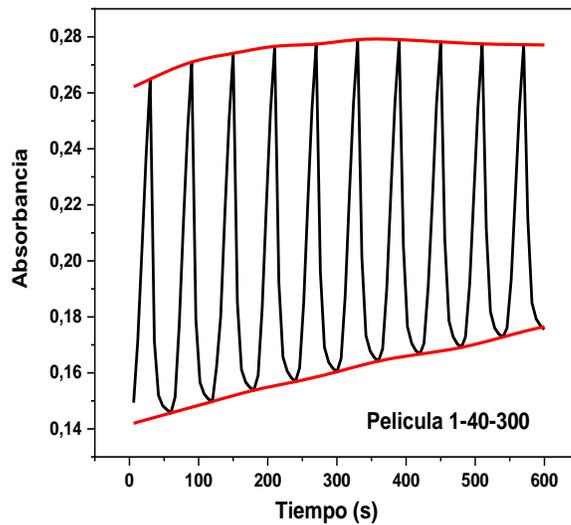


Figura 10. Respuesta electrocrómica (absorbancia) en el tiempo de apertura y cierre de circuito. Película Xerosol 1, con 40 sumersiones, sinterizada a 300°C. Pulsos de -2 a 2 V vs AgCl en PC con LiClO₄ 1.0M

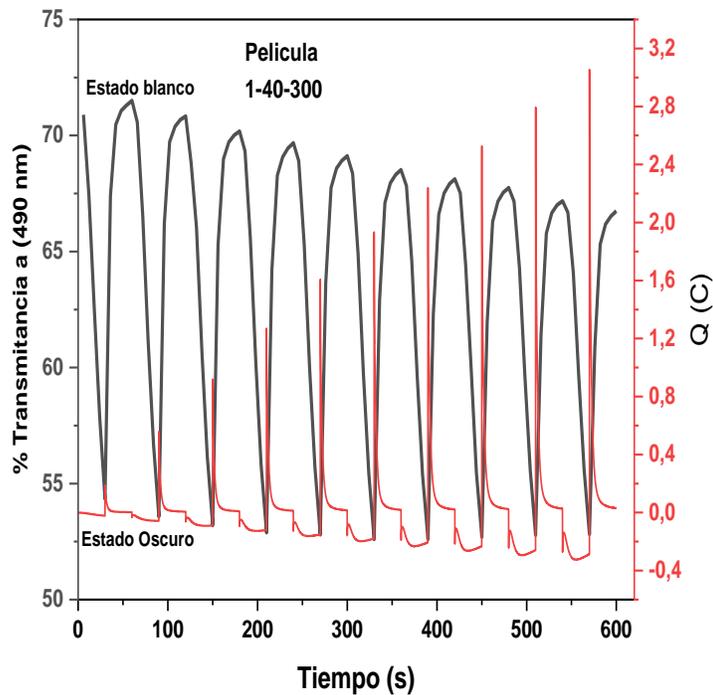


Figura 11. Respuesta electrocrómica (absorbancia) y de carga. Película Xerosol 1, con 40 sumersiones, sinterizada a 300°C. Pulsos de -2 a 2 V vs AgCl en PC con LiClO₄ 1.0M

Las películas sinterizadas presentan rendimientos de cambios de la transmitancia entre el estado claro y el oscuro entre 1.38 y 49.3%, eficiencias en la coloración (η) que oscilan entre 58.25 a 0.037 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ y band gap óptico entre 3.465 y 3.940 eV que son dependientes de la temperatura y del tipo de xerosol utilizada en la deposición. Aquellos cuya fuente es Na_2MoO_4 tienen eficiencias menores al 16,5% y genera deposiciones no homogéneas que pueden estar asociadas con la baja cristalinidad del MoO_3 que produce el xerosol ante tratamientos térmicos; en correlación, son las que presentan mayor band gap, superiores a 3.612 eV. (Tabla 7). Temperaturas de sinterizado inferiores a 400°C no presenta buenas eficiencias de coloración (inferiores a $15.0 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$), y generan pérdida de la respuesta electrocrómica con el tiempo. (Figura 10 y 11)

El grosor de la película no fue una variable significativa en los resultados electrocrómicos, pero si la fuente de molibdeno utilizada, las películas provenientes de MoO_3 presentan eficiencias entre 23.8 a $58.3 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$, la utilización de ácido acético en la síntesis de los xerosoles le imparte mayor eficiencia comparadas con las que están tratadas solo con peróxido.

Las películas provenientes del xerosol 6 que presenta dos estados de valencia para el molibdeno en él estudió electroquímico (Figura 4) generó un cambio de la transmitancia en 36.82 % y una eficiencia electrocrómica de $57.38 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$ y comparado a las películas de xerosoles de MoO_3 se constituyéndose en un excelente material electrocrómico.

Tabla 7. Respuesta electrocrómica de las películas

Película	ΔT (%)	% ΔOD	η ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)	Grosor (nm)	Band gap óptico (eV)
1-20-500 ^a	24,02	0,1929	58,2586	1451,8	3.780
6-20-500 ^c	36,82	0,2202	57,3874	1351,8	3.545
2-20-500 ^b	42,94	0,2667	41,4758	1726,8	3.465
3-20-500 ^c	27,41	0,1765	23,7860	764,7	3.609
5-40-400 ^a	47,01	0,3763	18,3571	794,9	3.543
1-40-400 ^a	19,44	0,1532	17,9529	1068,6	3.528
4-20-500 ^b	22,19	0,1421	17,0810	1477,2	3.549
8-40-400 ^a	41,86	0,3414	16,4960	1123,8	3.612
1-40-300 ^a	16,83	0,1186	14,9661	1050,5	3.615
5-20-500 ^a	20,86	0,1177	14,4578	1093,4	3.640
9-20-500 ^c	27,64	0,2330	13,7715	1183,7	4.015
7-20-500 ^b	49,31	0,2966	13,6087	1158,5	3.940
8-20-500 ^a	16,9	0,1150	13,5340	1165,2	3.937
5-40-300 ^a	5,21	0,1676	6,1579	1087,2	3.967
8-40-300 ^a	1,38	0,0096	0,0374	1162,9	3.965

Carga transmitancia (ΔT), Densidad Óptica (ΔOD), Eficiencia coloración (η)

Valores tomados entre -2 V a 2V vs Ag/AgCl en 1.0 M de LiClO_4 en PC

Películas obtenidas de a- Xerosol sintetizado con fuente de molibdeno, H_2O_2 y Ácido acético.

b- Xerosoles fuentes de molibdeno y H_2O , c-Xerosoles con fuente de molibdeno y H_2O_2

4. CONCLUSIONES

El método de Dip coating es adecuado para obtención de películas de MoO₃ con características electrocrómicas que exhiben cambio drástico en la absorbancia (ΔT 30.08% promedio) a una longitud de onda de 490 nm en saltos de potencial entre 2.0 a -2V vs Ag/AgCl. El número de inmersiones entre (20-40), estadísticamente, no mostraron un cambio significativo en el band gap (promedio 3.50 eV) y el grosor en las películas (770 a 1600 nm). La adición de ácido acético y peróxido de hidrógeno en la síntesis de los xerosoles de partida y la temperatura de sinterizado de las películas mayor a 400°C y menores de 500°C promovieron una mayor cristalinidad y grados de porosidad y eficiencia electrocrómica promedio de 31.1 cm²C⁻¹. Los xerosoles y películas provenientes de Na₂MoO₄ tienen características amorfas evidenciadas en los análisis térmicos y mayor band gap (3.895 eV), con rendimiento electrocrómico promedio de 14.6 cm²C⁻¹ y tiempos de respuesta rápidos a temperaturas mayores a 400°C. Se requiere hacer estudio morfológico de las películas y xerosoles mediante microscopia Fuerza atómica (AFM), microscopia de barrido electrónico (SEM) y difracción de rayos X rasante (DRX) para correlacionar grosores de grano, forma y cristalinidad con los resultados electrocrómicos.

5. REFERENCIAS

- (1) Wang, T.; Ren, S.; Li, C.; Li, W.; Liu, C.; Zhang, J.; Wu, L.; Li, B.; Zeng, G. Exploring Window Buffer Layer Technology to Enhance CdTe Solar Cell Performance. *Sol. Energy* **2018**, *164* (December 2017), 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.044>.
- (2) Li, C.; Hsieh, J. H.; Su, T. Y.; Wu, P. L. Experimental Study on Property and Electrochromic Function of Stacked WO₃/Ta₂O₅/NiO Films by Sputtering. *Thin Solid Films* **2018**, *660* (June), 373–379. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.041>.
- (3) Layegh, M.; Ghodsi, F. E.; Hadipour, H. Improving the Electrochemical Response of Nanostructured MoO₃ Electrodes by Co Doping: Synthesis and Characterization. *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, *121* (December 2017), 375–385. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.05.044>.
- (4) Boukhachem, A.; Mokhtari, M.; Benameur, N.; Ziouche, A.; Martínez, M.; Petkova, P.; Ghamnia, M.; Cobo, A.; Zergoug, M.; Amlouk, M. Structural Optical Magnetic Properties of Co Doped α -MoO₃ Sprayed Thin Films. *Sensors Actuators, A Phys.* **2017**, *253*, 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.11.032>.
- (5) Szkoda, M.; Trzcinski, K.; Klein, M.; Siuzdak, K.; Lisowska-Oleksiak, A. The Influence of Photointercalation and Photochromism Effects on the Photocatalytic Properties of Electrochemically Obtained Maze-like MoO₃ Microstructures. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *197* (October 2017), 382–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.033>.
- (6) Cao, L.; He, J.; Li, J.; Yan, J.; Huang, J.; Qi, Y.; Feng, L. Surface Tiny Grain-Dependent Enhanced Rate Performance of MoO₃ Nanobelts with Pseudocapacitance Contribution for Lithium-Ion Battery Anode. *J. Power Sources* **2018**, *392* (April), 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.001>.

- (7) El Jouad, Z.; Morsli, M.; Louarn, G.; Cattin, L.; Addou, M.; Bernède, J. C. Improving the Efficiency of Subphthalocyanine Based Planar Organic Solar Cells through the Use of MoO₃/CuI Double Anode Buffer Layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *141*, 429–435. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.017>.
- (8) Li, F.; Shen, J.; Liu, X.; Cao, Z.; Cai, X.; Li, J.; Ding, K.; Liu, J.; Tu, G. Flexible QLED and OPV Based on Transparent Polyimide Substrate with Rigid Alicyclic Asymmetric Isomer. *Org. Electron.* **2017**, *51*, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.09.010>.
- (9) Mohamed, M. M.; Salama, T. M.; Morsy, M.; Shahba, R. M. A.; Mohamed, S. H. Facile Strategy of Synthesizing A-MoO_{3-x} Nanorods Boosted as Traced by 1% Graphene Oxide: Efficient Visible Light Photocatalysis and Gas Sensing Applications. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *299* (August). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126960>.
- (10) Shen, Y.; Yang, Y.; Hu, F.; Xiao, Y.; Yan, P.; Li, Z. Novel Coral-like Hexagonal MoO₃ Thin Films: Synthesis and Photochromic Properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *29*, 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.03.055>.
- (11) Leisegang, T.; Levin, A. A.; Walter, J.; Meyer, D. C. In Situ X-Ray Analysis of MoO₃ Reduction. *Cryst. Res. Technol.* **2005**, *40* (1–2), 95–105. <https://doi.org/10.1002/crat.200410312>.
- (12) Zhou, D.; Pang, L. X.; Wang, D. W.; Reaney, I. M. Novel Water-Assisting Low Firing MoO₃ Microwave Dielectric Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39* (7), 2374–2378. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.052>.
- (13) Zhang, Y. D.; Zhou, D. Pseudo Phase Diagram and Microwave Dielectric Properties of Li₂O–MgO–TiO₂ Ternary System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99* (11), 3645–3650. <https://doi.org/10.1111/jace.14402>.
- (14) Varghese, J.; Siponkoski, T.; Nelo, M.; Sebastian, M. T.; Jantunen, H. Microwave Dielectric Properties of Low-Temperature Sinterable α -MoO₃. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38* (4), 1541–1547. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.027>.
- (15) Kim, H. J.; Jeung, D. G.; Oh, J. M. Random Array of Inorganic Nanoparticles on Polymer Surface for Anti-Biofouling Property through Cost-Effective and High-Performance Dip-Coating. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2020**, *188* (December 2019), 110788. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110788>.
- (16) Hong, S. A.; Suk, W. N. *Application of Sol-Gel Techniques in Fabrication of Fuel Cells*; Elsevier Masson SAS, 2006; Vol. 159. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(06\)81541-7](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(06)81541-7).
- (17) Realpe-Jaramillo, J.; Morales-Morales, J. A.; González-Sánchez, J. A.; Cabanzo, R.; Mejía-Ospino, E.; Rodríguez-Pereira, J. Effect of Modification Substrate on the Microstructure of Hydroxyapatite Coating. *J. Phys. Conf. Ser.* **2017**, *786* (1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/786/1/012024>.
- (18) Basyooni, M. A.; Zaki, S. E.; Ertugrul, S.; Yilmaz, M. Fast Response of CO₂ Room Temperature Gas Sensor Based on Mixed-Valence Phases in Molybdenum and Tungsten Oxide Nanostructured Thin Films. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (7), 9839–9853. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.259>.
- (19) Krishnan, C. V.; Muñoz-Espí, R.; Li, Q.; Burger, C.; Chu, B. Formation of Molybdenum Oxide Nanostructures Controlled by Poly(Ethylene Oxide). *Chinese J.*

- Polym. Sci. (English Ed.* **2009**, *27* (1), 11–22. <https://doi.org/10.1142/S0256767909003613>.
- (20) Bao, H.; Zhu, Y.; Wang, Q.; Yang, H.; Man, S.; Li, A.; Guo, X.; Li, X. Short Communication A Facile and Novel Synthetic Route to Al @ MoO₃ Energetic Films. *Vacuum* **2020**, *171* (October 2019), 109010. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109010>.
- (21) Lei, Q.; Zhang, M.; Shen, L.; Li, R.; Liao, B.; Lin, H. A Novel Insight into Membrane Fouling Mechanism Regarding Gel Layer Filtration : Flory-Huggins Based Filtration Mechanism. *Nat. Publ. Gr.* **2016**, No. September, 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep33343>.
- (22) Introduction, A. Preparation of H-MoO₃ and a -MoO₃ Nanocrystals: Comparative Study on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Light Irradiation †. **2013**, 14761–14769. <https://doi.org/10.1039/c3cp51796a>.
- (23) Zhang, Y.; Kuai, S.; Wang, Z.; Hu, X. Preparation and Electrochromic Properties of Li-Doped MoO₃ Films Fabricated by the Peroxo Sol – Gel Process. **2000**, 56–59.
- (24) Chithambararaj, A.; Bose, A. C. Nucleation and Growth of Hexagonal Molybdenum. **2014**, 6175–6186. <https://doi.org/10.1039/c4ce00418c>.
- (25) Sun, T.; Xu, L.; Wei, S.; Xiao, F.; Li, Z.; Fan, X.; Zhou, Y. Phase Evolution of Hydrothermal Synthesis Oxide-Doped Molybdenum Powders. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **2020**, *86* (July 2019), 105085. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105085>.
- (26) Ibrahim, A. M. Structural , Optical and Electrical Investigation of Sodium Phosphate Glasses Doped MoO₃ for High Power Visible Laser Safety. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *252* (April), 123237. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123237>.
- (27) Klinbumrung, A.; Thongtem, T.; Thongtem, S. Characterization of Orthorhombic α - MoO₃ Microplates Produced by a Microwave Plasma Process. **2012**, *2012*. <https://doi.org/10.1155/2012/930763>.
- (28) Chithambararaj, A.; Bose, A. C. Investigation on Structural , Thermal , Optical and Sensing Properties of Meta-Stable Hexagonal MoO₃ Nanocrystals of One Dimensional Structure. **2011**, 585–592. <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.62>.
- (29) Irmawati, R.; Shafizah, M. The Production of High Purity Hexagonal MoO₃ through the Acid Washing of As-Prepared Solids. **2009**, No. 09, 34–36.
- (30) Maheswari, N.; Muralidharan, G. Applied Surface Science Controlled Synthesis of Nanostructured Molybdenum Oxide Electrodes for High Performance Supercapacitor Devices. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *416*, 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.094>.
- (31) Lande, M.; Navgire, M.; Rathod, S.; Katkar, S.; Yelwande, A. Journal of Industrial and Engineering Chemistry An Efficient Green Synthesis of Quinoxaline Derivatives Using Carbon-Doped MoO₃ – TiO₂ as a Heterogeneous Catalyst. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18* (1), 277–282. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.048>.
- (32) Jiang, Y.; Yang, L.; Liang, G.; Liu, S.; Gao, W.; Yang, Z.; Wang, X.; Lin, R.; Zhu, X. The Poisoning Effect of PbO on CeO₂ -MoO₃ / TiO₂ Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. **2020**, *486* (March). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110877>.
- (33) Luo, H.; Wei, M.; Wei, K. Materials Chemistry and Physics. **2009**, *113*, 85–90.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.059>.

- (34) Lakshminarayana, G.; Kaky, K. M.; Baki, S. O.; Lira, A.; Nayar, P.; Kityk, I. V.; Mahdi, M. A. Physical, Structural, Thermal, and Optical Spectroscopy Studies of TeO_2 and B_2O_3 and MoO_3 and ZnO and R_2O ($\text{R} = \frac{1}{4}\text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) / MO ($\text{M} = \frac{1}{4}\text{Mg}, \text{Ca}, \text{and Pb}$) Glasses. **2017**, 690.
- (35) Boboriko, N. E.; Mychko, D. I. Vibrational Spectroscopy Thermostimulated Molecular Alteration in Sol – Gel Derived TiO_2 : MoO_3 Composite Materials. **2014**, 70, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.11.003>.
- (36) Saji, V. S.; Lee, C. Molybdenum, Molybdenum Oxides, and Their Electrochemistry. **2012**, 1–17. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100660>.
- (37) Feng, C.; Gao, H.; Zhang, C.; Guo, Z.; Liu, H. Electrochimica Acta Synthesis and Electrochemical Properties of MoO_3 / C Nanocomposite. **2013**, 93, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.088>.
- (38) Aramata, A. Induced Adsorption of Phosphate (H_2PO_4) Species by Zn Adatoms on Platinum. **1997**, 437, 259–262.
- (39) Sharma, R.; Jha, R.; Sarkar, A.; Kumar, A.; Sharma, D. Controlled Growth of α - MoO_3 Nanostructures with Enhanced Optical and Electrochemical Properties without Capping Agents. *Ceram. Int.* **2020**, 46 (14), 23084–23097. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.085>.
- (40) Zhiheng, Z.; Chao, Y.; Yueli, S. H. I.; Yongli, C. U. I. Synthesis and Electrochemical Behaviors of α - MoO_3 Nanobelts / Carbon Nanotubes Composites for Lithium Ion Batteries. **2018**, 73–77.
- (41) Alsaif, M. M. Y. A.; Field, M. R.; Daeneke, T.; Chrimes, A. F.; Zhang, W.; Carey, B.; Berean, K. J.; Walia, S.; Embden, J. Van. Exfoliation Solvent Dependent Plasmon Resonances in Two Dimensional Sub-Stoichiometric Molybdenum Oxide Nanoflakes. **2016**. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12076>.
- (42) Online, V. A.; Chithambararaj, A.; Sanjini, N. S.; Bose, A. C.; Velmathi, S. Catalysis Science & Technology. **2013**. <https://doi.org/10.1039/c3cy20764a>.
- (43) Granqvist, C. G. Electrochromic Oxides : A Bandstructure Approach. **1994**, 32 (July 1953), 369–382.
- (44) Shaaban, E. R.; Yahia, I. S. Validity of Swanepoel ' s Method for Calculating the Optical Constants of Thick Films Optical Constants, Dispersion and Oscillator Parameters of Different Thicknesses of Amorphous $\text{Ge}_{25}\text{Cd}_{5}\text{Se}_{70}$ Have Been Investigated by Optical Spectrophotometry Measur. **2012**, 121 (3), 628–635.
- (45) Zhao, Y.; Dong, Y.; Kuang, Q.; Liang, Z.; Lin, X.; Yan, D.; Liu, H. Synthesis of Carbon-Coated Nanoplate α - Na_2MoO_4 and Its Electrochemical Lithiation Process as Anode Material for Lithium-Ion. *Electrochim. Acta* **2015**, 154, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.082>.

Anexos

Anova band gap Películas a 500°C con diferentes inmersiones (10, 20, 30)

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
P1	3	11,18	3,72666667	0,01423333
P2	3	10,465	3,48833333	0,00850833
P3	3	10,94	3,64666667	0,00472433
P4	3	10,805	3,60166667	0,00280933
P5	3	10,95	3,65	0,019675
P6	3	10,753	3,58433333	0,01467733
P7	3	11,862	3,954	0,057268
P8	3	10,934	3,64466667	0,00085633
P9	3	12,301	4,10033333	0,00551033

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F exp</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,90213852	8	0,11276731	7,91273484	0,00014463	2,5101579
Dentro de los grupos	0,25652467	18	0,01425137			
Total	1,15866319	26				

Anova Grosos películas a 500°C con diferentes inmersiones (10, 20, 30)

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
P1	3	4153,7	1384,56667	82505,3233
P2	3	3912	1304	27418,12
P3	3	3266,6	1088,86667	90900,9033
P4	3	4035,4	1345,13333	27553,2933
P5	3	3384,9	1128,3	103858,23
P6	3	3169,6	1056,53333	77953,2133
P7	3	3487,9	1162,63333	3115,30333
P8	3	4193,7	1397,9	189569,37
P9	3	3358,6	1119,53333	4033,58333

**ANÁLISIS DE
VARIANZA**

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F Exp</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	441448,296	8	55181,037	0,81829515	0,59664247	2,5101579
Dentro de los grupos	1213814,68	18	67434,1489			
Total	1655262,98	26				