

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Patrick de Souza de Carvalho

**Obtenção e caracterização de novos materiais vítreos e vitrocerâmicos no sistema
 $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$**

Juiz de Fora

2025

Patrick de Souza de Carvalho

**Obtenção e caracterização de novos materiais vítreos e vitrocerâmicos no sistema
NaPO₃-MoO₃-V₂O₅**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Juiz de Fora

2025

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Carvalho, Patrick de Souza de.

Obtenção e caracterização de novos materiais vítreos e vitrocerâmicos no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ / Patrick de Souza de Carvalho. -- 2025.

110 p.

Orientador: Maurício Antonio Pereira da Silva

Coorientador: Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.

1. Vidros. 2. Vitrocerâmicas. 3. Espectroscopia Molecular. 4. Polifosfato. 5. Metais de Transição. I. Silva, Maurício Antonio Pereira da, orient. II. Oliveira, Luiz Fernando Cappa de, coorient. III. Título.

Patrick de Souza de Carvalho

Obtenção e caracterização de novos materiais vítreos e vitrocerâmicos no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

Dissertação
apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Mestre em
Química. Área de
concentração: Química.

Aprovada em 19 de fevereiro de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira - Coorientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Gael Yves Poirier
Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Alexandre Cuin
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 27/01/2025.



Documento assinado eletronicamente por **Maurício Antonio Pereira da Silva, Professor(a)**, em 19/02/2025, às 16:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Professor(a)**, em 19/02/2025, às 16:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Cuin, Professor(a)**, em 19/02/2025, às 16:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gael Yves Poirier, Usuário Externo**, em 19/02/2025, às 16:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2212602** e o código CRC **924E6A08**.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Lúcia Elena, minhas irmãs Paola, Sharon, Pâmela e meu padrasto Paulo, por todo o amor e apoio na vida e nos meus sonhos, meu grande obrigado a todos pelos esforços que realizaram, amo muito vocês. Aos meus tios e tias, que em muitas ocasiões são como pais.

Ao meu amigo da vida e de moradia, Marcio, pela grande amizade desde a escola e por toda a vida na UFJF.

A todos da família NEEM, Julliana, Thais, Camille, Gabriel, Gabi e a todos os outros que estiveram por lá nestes 6 anos de caminhada, pelos cafés, conversas e contribuições desde a época de iniciação científica ao mestrado.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva e Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira, pessoas geniais, exemplos de brilhantismo e referências de excelência de trabalho. Pessoas com quem aprendi muito, desde a IC em 2018 até aqui no mestrado, acreditando em mim e me auxiliando. Sinto que nuclearam o meu crescimento como profissional.

Aos grandes amigos do prédio de materiais, com quem troquei ideias e a companhia perfeita para cafés e RU as 11h em ponto, em especial Paulo, Rafael, Hudson, Flávia, Kaique e Daphne. Ao Linus Paulling por me ajudar sempre e ter ótimas ideias. Também ao meu aluno de IC Daniel, por toda ajuda. A May por todas as suas contribuições neste período estressante.

Aos amigos Abdu, Daniel e Mello, pelos momentos de descontração dentro e fora da UFJF. Ao meu grande amigo Pedro, pela amizade sempre importante mesmo distante.

Ao Iuri, pela grandiosa ajuda em todos os dados de condutividade que realizei, até os que não foram bem sucedidos, sempre mostrando boa vontade. Ao Kaique e a Tamires pelas ajudas em diversos dos dados de DRX que apresento aqui.

Aos membros da banca de qualificação e defesa, prof. Dr. Alexandre Cuin, profa. Dr. Celly Mieko Shinohara Izumi, prof. Dr. Antônio Carlos Sant'Ana, prof. Dr. Gael Yves Poirier e prof. Dr. Marcelo Nalin, pelas contribuições neste trabalho.

A Capes pela bolsa concedida durante o mestrado.

A UFJF, FAPEMIG, FADEPE, INMETRO e CNPq pela infraestrutura e equipamentos.

RESUMO

Estudos sobre os sistemas $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ e $\text{NaPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ já são amplamente reportados na literatura, porém grandes divergências acerca das estruturas formadas nestes sistemas são relatadas. Neste presente trabalho foram explorados vidros nestes ambos sistemas por técnicas de análise térmica e análise estrutural de curto e longo alcance, difração de raios-X e espectroscopia vibracional, afim de observar quais trabalhos existentes na literatura podem indicar com maior veracidade as estruturas encontradas com a formação vítrea. Diante disto, o sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ é um sistema inédito na literatura e estudo estrutural é de grande interesse, devido a possibilidade de propriedades de condutividade elétrica serem observadas. Assim este sistema vítreo e algumas composições de suas vitrocerâmicas foram preparadas e investigadas por técnicas de análise térmica (DSC/DTA) e estruturais como DRX e espectroscopias na Raman e no infravermelho. Os vidros foram obtidos pelo método de fusão e resfriamento rápido do fundido, e posteriormente composições foram escolhidas para serem recozidas e tratadas termicamente além de avaliadas frente a condutividade elétrica e exposição a atmosfera devido a vidros a base de fosfatos serem amplamente conhecidos por sua propriedade higroscópica. Uma ampla faixa de composições vítreas e de vitrocerâmicas foram preparadas no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, e as caracterizações estruturais realizadas por espectroscopia Raman e no infravermelho, indicaram um padrão nos sistemas binários $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ e $\text{NaPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ e posteriormente no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. A incorporação de baixos teores dos metais de transição produziu novas ligações Mo-O-P e V-O-P, proporcionando o aumento da rede vítrea e das temperaturas de transição vítrea (T_g). Este aumento da rede vítrea apresentou-se limitado a determinadas frações dos óxidos de metais de transição, e para valores acima destes foi observada a diminuição dos valores de T_g nos sistemas binários. Isto pode ter ocorrido devido à quebra da rede a base de fosfatos, gerando espécies de Q^0 e Q^1 isoladas na matriz vítrea ligadas aos metais de transição, o que não proporcionam a formação de redes vítreas maiores, e a formação na matriz vítrea de estruturas contendo ligações entre espécies dos próprios metais de transição, Mo-O-Mo e V-O-V, formando assim clusters que agem como modificadores de rede vítrea. Para o sistema ternário em específico, além destas observações, o aumento do teor de V_2O_5 causou a diminuição dos valores de T_g em relação a introdução de MoO_3 , pois a incorporação de óxido de vanádio demonstrou a formação mais eficiente destes aglomerados estruturais. Já a introdução de molibdênio faz com que a rede formada por ligações Mo-O-P fosse formada para maiores teores de MoO_3 antes da conversão

dos íons de metais de transição a aglomerados modificadores de rede vítrea. O sistema ternário não apresentou ligações Mo-O-V pela rede vítrea, assim dependente da presença de espécies de fosfatos presentes para ser formada, por toda a faixa estudada. As vitrocerâmicas preparadas apresentaram o crescimento de fases cristalinas que refletem a ordenação da estrutura do respectivo vidro, confirmando as estruturas identificadas pelas técnicas espectroscópicas. Tais estruturas cristalinas dentro da matriz vítrea apresentaram íons de metais de transição em diferentes geometrias e possibilidades de diferentes estados de oxidação. Íons V^{IV} e V^V estão presentes como espécies em geometria penta e hexacoordenadas, enquanto indícios de íons Mo^{IV} , Mo^V e Mo^{VI} são relatados, também como possíveis em espécies octaédricas pelas vitrocerâmicas investigadas. A fase cristalina $Na_{0.76}V_6O_{15}$ (COD ID 9000884) recebe destaque devido a ser encontrada em vitrocerâmicas de diferentes composições e tratadas termicamente de diferentes maneiras. A avaliação da condutividade dos vidros e vitrocerâmicas selecionados demonstrou uma relação com a estrutura observada, em que amostras com menor teores de MoO_3 em relação a V_2O_5 apresentaram a menor resistência à 1V, podendo ser relacionado a presença de íons de molibdênio em diversos estados de oxidação em relação aos íons de vanádio, além da possibilidade de estar relacionada a uma maior conexão da rede vítrea, como observado pelos valores de T_g . O crescimento de cristais na matriz vítrea contribuiu para uma maior condutividade para cada estágio do tratamento térmico. A avaliação de estabilidade dos vidros por exposição a umidade atmosférica demonstrou que vidros contendo com altos teores de vanádio possuem melhor estabilidade que vidros com altos teores de molibdênio.

Palavras-chave: vidros; vitrocerâmica; espectroscopia vibracional; condutividade; metais de transição.

ABSTRACT

Studies on the $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ and $\text{NaPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ systems have been widely reported in the literature, but significant discrepancies regarding the structures formed in these systems have been reported. In the present work, glasses in both systems were explored using thermal analysis techniques and short- and long-range structural analysis, X-ray diffraction, and vibrational spectroscopy, in order to observe which existing studies in the literature might more accurately indicate the structures found with glass formation. In this context, the $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ternary system is a novel system in the literature, and a structural study is of great interest due to the potential for observing electrical conductivity properties. Thus, this glass system and some compositions of its glass-ceramics were prepared and investigated using thermal analysis techniques (DSC/DTA) and structural techniques such as X-ray diffraction and Raman and infrared spectroscopy. The glasses were obtained by the fusion method and rapid cooling of the melt, and compositions were later selected to be annealed and thermally treated, as well as evaluated for electrical conductivity and exposure to the atmosphere, since phosphate-based glasses are widely known for their hygroscopic property. A broad range of glass and glass-ceramic compositions were prepared in the $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ system, and structural characterizations carried out by Raman and infrared spectroscopy showed a pattern in the binary systems $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ and $\text{NaPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ and subsequently in the ternary system $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. The incorporation of low amounts of transition metals produced new Mo-O-P and V-O-P bonds, increasing the glass network and the glass transition temperatures (T_g). This increase in the glass network was found to be limited to certain fractions of the transition metal oxides, and for values above these, a decrease in the T_g values was observed in the binary systems. This may have occurred due to the breakdown of the phosphate-based network, generating Q^0 and Q^1 species isolated in the glass matrix bound to the transition metals, which do not contribute to the formation of larger glass networks, and the formation of structures in the glass matrix containing bonds between species of the transition metals themselves, Mo-O-Mo and V-O-V, thus forming clusters that act as network modifiers. Specifically, for the ternary system, in addition to these observations, the increase in V_2O_5 content caused a decrease in T_g values compared to the introduction of MoO_3 , as the incorporation of vanadium oxide demonstrated a more efficient formation of these structural clusters. On the other hand, the introduction of molybdenum caused the network formed by Mo-O-P bonds to form at higher MoO_3 contents before the transition metal ions converted into network-modifying clusters. The ternary system

did not present Mo-O-V bonds in the glass network, as these depend on the presence of phosphate species to form, throughout the studied range. The glass-ceramics prepared exhibited the growth of crystalline phases that reflect the ordering of the respective glass structure, confirming the structures identified by the spectroscopic techniques. These crystalline structures within the glass matrix showed transition metal ions in different geometries and possible different oxidation states. V^{IV} and V^V ions are present as species in penta- and hexacoordinated geometries, while Mo^{IV} , Mo^{IV} , and Mo^{VI} ions were also reported, potentially present as octahedral species in the investigated glass-ceramics. The crystalline phase $Na_{0.76}V_6O_{15}$ (COD ID 9000884) is noteworthy due to its presence in glass-ceramics with different compositions and thermally treated in various ways. The evaluation of conductivity of the selected glasses and glass-ceramics showed a relationship with the observed structure, where samples with lower MoO_3 contents compared to V_2O_5 exhibited lower resistance at 1V, which may be related to the presence of molybdenum ions in various oxidation states compared to vanadium ions, as well as possibly being related to a greater connectivity of the glass network, as observed from the T_g values. Crystal growth in the glass matrix contributed to higher conductivity at each stage of thermal treatment. The stability evaluation of the glasses upon exposure to atmospheric moisture showed that glasses with high vanadium content have better stability than glasses with high molybdenum content.

Keywords: glasses; glass-ceramics; vibrational spectroscopy; conductivity; transition metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura da sílica cristalina a esquerda, e a direita representação da estrutura da sílica vítrea.	20
Figura 2 – Representação da curva típica de viscosidade para um vidro de silicato de cálcio.	21
Figura 3 – Representação de uma rede vítrea de vidro de sílica, contendo os átomos formadores da rede, modificadores, oxigênio ponteantes e não ponteantes.	22
Figura 4 – Representação da estrutura do polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$, Sal de Graham.	23
Figura 5 – Representação das estruturas dos fosfatos Q^i	24
Figura 6 – (a) Estrutura cristalina do $\alpha\text{-MoO}_3$ constituída pelos octaedros compartilhando seus vértices em uma estrutura em bicamada. (b) Estrutura unitária da espécie de molibdênio, contendo 3 diferentes tipos de ligações com os átomos de oxigênio, onde O_3 se trata de uma ligação dupla.....	26
Figura 7 – Estrutura cristalina do V_2O_5 ortorrômbico e suas três ligações diferentes com átomos de oxigênio.	30
Figura 8 – Representação ilustrativa da estrutura de um vidro (A), e de sua vitrocerâmica (B).	33
Figura 9 – Diagrama ternário das composições preparadas na matriz $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	41
Figura 10 – Difração de raios-X das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-xMoO}_3$ e dos compostos de referência NaPO_3 e MoO_3	42
Figura 11 – DRX da amostra cristalizada $0.1\text{NaPO}_3\text{-}0.9\text{MoO}_3$ bem como a fase cristalina referente.	43
Figura 12 – Curvas DSC das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-xMoO}_3$	44
Figura 13 – Valores de Transição Vítrea observado para as amostras no sistema vítreo $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-xMoO}_3$	45
Figura 14 – Espectros Raman das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-xMoO}_3$ e dos compostos de referência MoO_3 e $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	45
Figura 15 – Espectro na região do infravermelho das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-xMoO}_3$ e do composto de referência MoO_3	48
Figura 16 – Difração de raios-X das amostras no sistema vítreo $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-xV}_2\text{O}_5$ e do composto de referência V_2O_5	52
Figura 17 – Curvas de DTA das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-xV}_2\text{O}_5$	53

Figura 18 – Valores de Transição Vítreo observado para as amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$	54
Figura 19 – Espectros Raman das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	54
Figura 20 – Espectro na região do infravermelho das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e do composto de referência V_2O_5	58
Figura 21 – Curvas de DTA das amostras no sistema vítreo ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, contendo 20%MT, 30%MT, 40%MT e 50%MT em suas composições.	61
Figura 22 – Valores de Tg observado para as amostras no sistema vítreo ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, contendo 20%MT, 30%MT, 40%MT e 50%MT em suas composições, em função de $x\text{V}_2\text{O}_5$	62
Figura 23 – Espectros Raman das amostras no sistema vítreo ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, contendo 20%MT, 30%MT, 40%MT em suas composições e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , Vidro de NaPO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	63
Figura 24 – Espectros Raman das amostras no sistema vítreo ternário $0.5\text{NaPO}_3\text{-(}0.5\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , Vidro de NaPO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	63
Figura 25 – Espectros na região do infravermelho das amostras no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, contendo 20%MT, 30%MT, 40%MT em suas composições e dos compostos de referência Vidro de NaPO_3 , MoO_3 e V_2O_5	66
Figura 26 – Espectros na região do infravermelho das amostras no sistema $0.5\text{NaPO}_3\text{-(}0.5\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência Vidro de NaPO_3 , MoO_3 e V_2O_5	67
Figura 27 – Análise de difração de raios-X das amostras no sistema vítreo ternário $0.1\text{NaPO}_3\text{-(}0.9\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$	70
Figura 28 – Curvas de DTA das amostras no sistema vítreo ternário $0.3\text{NaPO}_3\text{-(}0.7\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$	71
Figura 29 – Análise de DTA das amostras no sistema vítreo $0.1\text{NaPO}_3\text{-(}0.9\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$	71
Figura 30 – Valores de Tg observados para as amostras nos sistemas vítreos ternários $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ contendo 70%MT e 90%MT.	72
Figura 31 – Espectros Raman das amostras no sistema vítreo $0.3\text{NaPO}_3\text{-(}0.7\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , Vidro de NaPO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	73
Figura 32 – Espectro Raman das amostras no sistema vítreo $0.1\text{NaPO}_3\text{-(}0.9\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	73

Figura 33 – Espectros na região do infravermelho das amostras no sistema vítreo $0.3\text{NaPO}_3\text{-}(0.7\text{-}x)\text{MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 , Vidro de NaPO_3 e V_2O_5	77
Figura 34 – Espectros na região do Infravermelho das amostras no sistema vítreo $0.1\text{NaPO}_3\text{-}(0.9\text{-}x)\text{MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5	77
Figura 35 – Análise por DRX das amostras no sistema $(1.0\text{-}x)\text{MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ a esquerda, e análises por DTA a direita.	80
Figura 36 – A esquerda imagem dos vidros após recozimento e o corte das amostras. A direita imagem do equipamento utilizado para avaliação do perfil de condutividade das amostras. ..	82
Figura 37 – DRX das amostras vítreas com condutividade avaliada no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	82
Figura 38 – Gráfico de medidas de I-V das amostras vítreas no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	83
Figura 39 – Estudo por DRX da vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.3\text{MoO}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5$ por tratamento térmico à $370\text{ }^\circ\text{C}$ e identificação das fases cristalizadas.	87
Figura 40 – Estudo por DRX da vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.3\text{MoO}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5$ por tratamento térmico à $405\text{ }^\circ\text{C}$ e identificação das fases cristalizadas.	87
Figura 41 – Estudo por DRX da vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.4\text{MoO}_3\text{-}0.3\text{V}_2\text{O}_5$ por tratamento térmico à $360\text{ }^\circ\text{C}$ e identificação das fases cristalizadas.	88
Figura 42 – Estudo por DRX da vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.6\text{MoO}_3\text{-}0.1\text{V}_2\text{O}_5$ por tratamento térmico à $390\text{ }^\circ\text{C}$ e identificação das fases cristalizadas.	89
Figura 43 – Espectros Raman do vidro e vitrocerâmicas de $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.6\text{MoO}_3\text{-}0.1\text{V}_2\text{O}_5$ em diferentes tempos de tratamento térmico à $390\text{ }^\circ\text{C}$	90
Figura 44 – DRX do vidro $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.4\text{MoO}_3\text{-}0.3\text{V}_2\text{O}_5$ e as medidas de condutividade para as diferentes etapas do tratamento térmico à $360\text{ }^\circ\text{C}$	92
Figura 45 – DRX do vidro $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.3\text{MoO}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5$ e as medidas de condutividade para as diferentes etapas do tratamento térmico à $370\text{ }^\circ\text{C}$	92
Figura 46 – Imagem dos vidros analisados durante o processo de avaliação de estabilidade frente exposição a atmosfera, onde acima se tem o vidro, a abaixo a esquerda o vidro após 90 dias e a direita o vidro após 180 dias.	94
Figura 47 – Espectros Raman dos vidros no sistema $(1.0\text{-}x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{MoO}_3$ antes e após a exposição à atmosfera por tempos variados.	95
Figura 48 – DRX do vidro $0.2\text{NaPO}_3\text{-}0.8\text{MoO}_3$ e fase cristalizada após 180 dias de exposição a atmosfera.	95

Figura 49 – Espectros Raman dos vidros no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ antes e após a exposição à atmosfera por tempos variados. 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro Raman das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e dos compostos de referência MoO_3 e $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	47
Tabela 2 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro no infravermelho das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e do composto de referência MoO_3	50
Tabela 3 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro Raman das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	57
Tabela 4 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro no Infravermelho das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e do composto de referência V_2O_5	59
Tabela 5 – Atribuição das principais bandas observadas no espectros Raman das amostras nos sistemas (a) $0.8\text{NaPO}_3-(0.2-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; (b) $0.7\text{NaPO}_3-(0.3-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; (c) $0.6\text{NaPO}_3-(0.4-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	65
Tabela 6 – Atribuição das principais bandas observadas nos espectros Raman das amostras no sistema $0.5\text{NaPO}_3-(0.5-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	66
Tabela 8 – Atribuição das bandas encontradas nos espectros no infravermelho das amostras nos sistemas vítreos (a) $0.8\text{NaPO}_3-(0.2-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; (b) $0.7\text{NaPO}_3-(0.3-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; (c) $0.6\text{NaPO}_3-(0.4-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5	68
Tabela 9 – Atribuição das bandas observadas nos espectros no infravermelho das amostras no sistema vítreo $0.5\text{NaPO}_3-(0.5-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5	68
Tabela 10 – Atribuição das principais bandas observadas nos espectros Raman das amostras no sistema vítreo $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	75
Tabela 11 – Atribuição das bandas observadas no espectro Raman das amostras no sistema vítreo ternário $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	76
Tabela 12 – Atribuição das principais bandas observadas nos espectros no infravermelho das amostras no sistema $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5	78

Tabela 13 – Atribuição das bandas observadas no espectro no infravermelho das amostras no sistema vítreo ternário $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5	79
Tabela 14 – Valores de resistência calculados para os vidros no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e linearidade dos seus respectivos gráficos de I-V.	84
Tabela 15 – Valores de resistência calculados para os vidros no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e linearidade dos seus respectivos gráficos de I-V.	84
Tabela 16 – Valores de resistência calculados para os vidros no sistema $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e linearidade dos seus respectivos gráficos de I-V.	84
Tabela 17 – Valores de resistência calculados para a vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3-0.4\text{MoO}_3-0.3\text{V}_2\text{O}_5$ antes e após cada tratamento térmico.	93
Tabela 18 – Valores de resistência calculados para a vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3-0.3\text{MoO}_3-0.4\text{V}_2\text{O}_5$ antes e após cada tratamento térmico.	93

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

LSR – Líquido super-resfriado

Tg – Transição vítrea

Pa.s – Pascal segundo

SiO₂ – Dióxido de silício

P₂O₅ – Pentóxido de difósforo

GeO₂ - Dióxido de germânio

B₂O₃ – Trióxido de diboro

PO₄³⁻ - Íon fosfato, ortofosfato

(P₂O₇)⁴⁻ - Pirofosfato

(NaPO₃)_n – Polifosfato de sódio, Sal de Graham

Qⁱ – Conectividade dos tetraedros de fosfatos

MAS NMR – Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

UV-VIS – Ultravioleta-Visível

MT – Metais de Transição

XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure

Ω – Ohm

K – Kelvin

MoO₃ – Óxido de molibdênio

β – Beta

α – Alfa

MoO₆ – Molibdênio hexacoordenado

MoO₄ – Molibdênio tetracoordenado

V₂O₅ – Pentóxido de divanádio

VO – Monóxido de vanádio

V₂O₃ – Trióxido de divanádio

VO₂ – Dióxido de vanádio

DRX – Difração de raios-X

DSC – Differential Scanning Calorimetry

DTA – Differential Thermal Analysis

Å – Ângström

θ – Ângulo de Bragg

λ – Comprimento de onda da radiação

n – Ordem de difração

d – Distâncias interplanares

sen – Seno

ICTAC – International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

\vec{P} – Vetor momento de dipolo elétrico induzido

α – Polarizabilidade da molécula

\vec{E} – Vetor campo elétrico da radiação incidente

Pt/Au – Platina/Ouro

T_x – Temperatura de início do processo de cristalização

T_p – Temperatura do pico da cristalização

N₂ – Gás nitrogênio

mL – Mililitro

v – Estiramento

s – Simétrico

as – Antissimétrico

δ – Deformação angular

P-O_t – t (terminal)

Mo-O_t – t (terminal)

Td – Tetraédrico

Oh – Octaédrico

Ca(MoO₄) – Powellita

Pb₅(VO₄)₃Cl – Vanadinita

20%MT – Sistema 0.8NaPO₃-(0.2-x)MoO₃-xV₂O₅

30%MT – Sistema 0.7NaPO₃-(0.3-x)MoO₃-xV₂O₅

40%MT – Sistema 0.6NaPO₃-(0.4-x)MoO₃-xV₂O₅

50%MT – Sistema 0.5NaPO₃-(0.5-x)MoO₃-xV₂O₅

70%MT – Sistema 0.3NaPO₃-(0.7-x)MoO₃-xV₂O₅

90%MT – Sistema 0.1NaPO₃-(0.9-x)MoO₃-xV₂O₅

MT-O-P – MT = (Mo/V)

pA – PicoAmpère

EPR – Eletron Paramagnetic Resonance

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	VIDROS A BASE DE FOSFATOS.....	22
1.2	POLIFOSFATO DE SÓDIO, $(\text{NaPO}_3)_n$	23
1.3	CONDUTIVIDADE EM VIDROS.....	25
1.4	VIDROS CONTENDO MoO_3	26
1.5	VIDROS CONTENDO V_2O_5	30
1.6	VITROCERÂMICAS	32
1.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
1.7.1	Difração de raios-X.....	34
1.7.2	Análise térmica	34
1.7.3	Espectroscopia vibracional	35
1.7.4	Condutividade	36
2	OBJETIVOS	38
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
3	METODOLOGIA	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	SISTEMAS VÍTREOS BINÁRIOS	42
4.1.1	$(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$	42
4.1.2	$(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$	51
4.2	SISTEMA TERNÁRIO $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	61
4.2.1	Composições de 20-50% de óxidos de metais de transição.....	61
4.2.2	Sistemas ternários $0.3\text{NaPO}_3\text{-(}0.7-x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ e $0.1\text{NaPO}_3\text{-(}0.9-x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$	69
4.3	CONDUTIVIDADE EM VIDROS.....	81
4.4	VITROCERÂMICAS	86
4.4.1	Caracterização estrutural por drx	86

4.4.2	Caracterização estrutural por Espectroscopia Raman	90
4.4.3	Condutividade elétrica	91
4.5	ESTABILIDADE FRENTE A INCORPORAÇÃO DE METAIS	93
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
5.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	100
	<u>REFERÊNCIAS</u>	102

1 INTRODUÇÃO

Dentre os materiais mais antigos feitos pelo homem encontra-se o vidro, que desde os primórdios da civilização esteve presente na confecção de ferramentas de corte, estendendo-se para objetos decorativos e ornamentos. O vidro de ocorrência natural, obsidiana, originado pelo resfriamento rápido das lavas de erupções vulcânicas, foi usado pela primeira vez há milhares de anos como arma de caça ou ferramenta de corte (1).

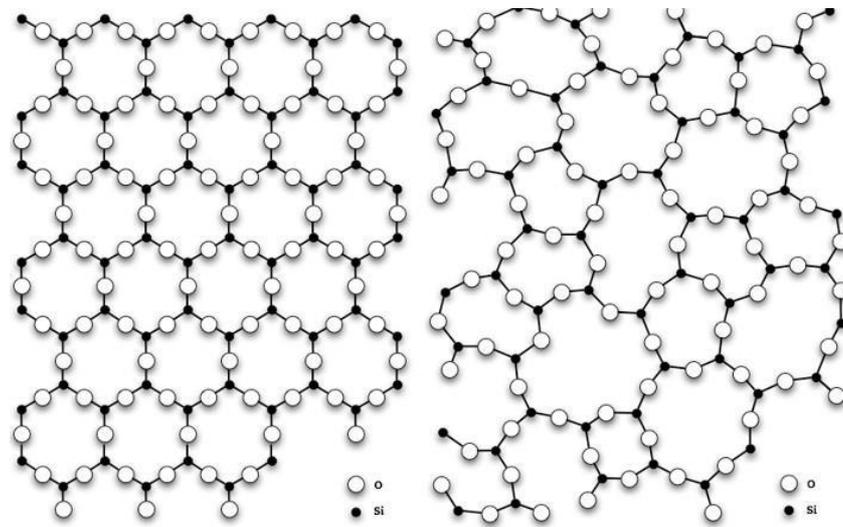
O vidro é um dos materiais mais utilizados ou o mais utilizado no campo da ciência, porém sua participação é às vezes despercebida, por se tratar de um objeto de uso cotidiano, estando em muitos lugares de diferentes maneiras. Devido às suas propriedades ópticas, os vidros são materiais de grande interesse tecnológico. Suas aplicações possuem potencial na fotônica, guias de onda e fibras ópticas, amplificadores ópticos, lasers, dentre outros (2,3).

Uma das definições mais aceitas atualmente para vidros é dada por:

O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar (4).

Materiais sólidos podem ser de estrutura cristalina quando os átomos que os constituem estão em posições fixas organizadas de forma periódica, ou então não cristalinos (ou amorfos) quando este padrão de ordenação periódica não existe, como é apresentado na Figura 1. Os sólidos cristalinos são formados por unidades regulares repetitivas, como células unitárias, onde cada uma destas é definida em termos de pontos de rede. Materiais não cristalinos não podem ter sua estrutura descrita em termos de células unitárias, por não possuírem um padrão periódico da sua estrutura, pois desta forma existiria uma única unidade de célula unitária, já que esta compreenderia todos os átomos que compõem a estrutura do material (1,5).

Figura 1 – Representação da estrutura da sílica cristalina a esquerda, e a direita representação da estrutura da sílica vítrea.



Fonte: Adaptado de Glass Flake limited, 2021 (6).

Sólidos não-cristalinos podem ser definidos em duas classes, os materiais amorfos e materiais vítreos. Todos os vidros são amorfos, mas nem todos os sólidos amorfos são vidros, então caracterizar um material vítreo somente com base nisto não é suficiente. Contudo, apenas os materiais vítreos apresentam o fenômeno de transição vítrea (5).

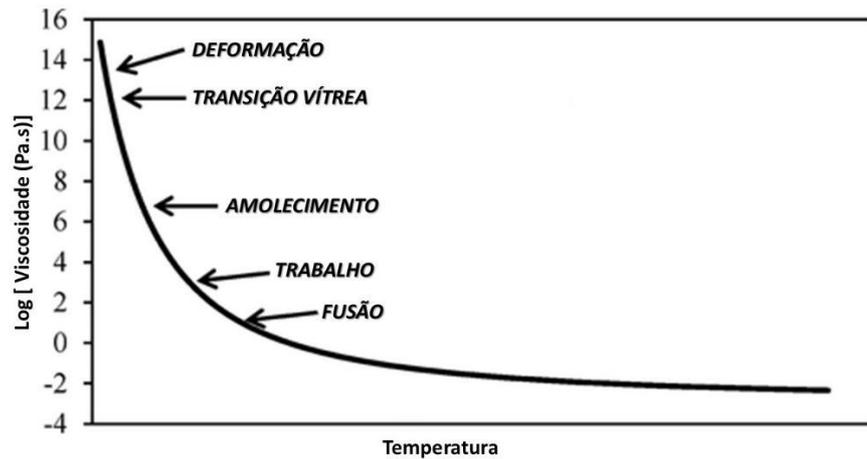
Transição vítrea (T_g) corresponde a uma faixa de temperatura na qual são observadas algumas mudanças em certas propriedades do material, como por exemplo, coeficiente de expansão térmica, capacidade calorífica e coeficiente de compressibilidade. As variações de magnitude destas propriedades vão desde valores próximos a encontrados em sólidos cristalinos até materiais líquidos. De modo geral, a T_g representa a passagem de um líquido super-resfriado para um estado vítreo (7). Os valores de T_g são resultados do histórico térmico do vidro, ou seja, da cinética do resfriamento.

Abaixo da T_g o material apresenta-se rígido, assim é um líquido super-resfriado com viscosidade da ordem de sólidos convencionais. Apesar disto, em geral os vidros são materiais frágeis. Por definição, um líquido, ao ser resfriado, transforma-se em vidro quando sua viscosidade é igual a 10^{12} Pa.s ou 10^{13} Poise. (1)

A viscosidade é definida como a medida da resistência de um líquido à deformação por cisalhamento com o tempo. Ela varia em mais de 12 ordens de grandeza durante o processo de preparo do vidro, desde a fusão do líquido até o congelamento da sua estrutura. A viscosidade

muda drasticamente com a temperatura, e o controle desta é importante em diferentes etapas da produção do vidro, como a fusão, refinação, conformação e recozimento. Alguns destes pontos são apresentados na Figura 2, para um vidro de sílica (8).

Figura 2 – Representação da curva típica de viscosidade para um vidro de silicato de cálcio.



Fonte: Adaptado de Zheng e Mauro, 2017 (8).

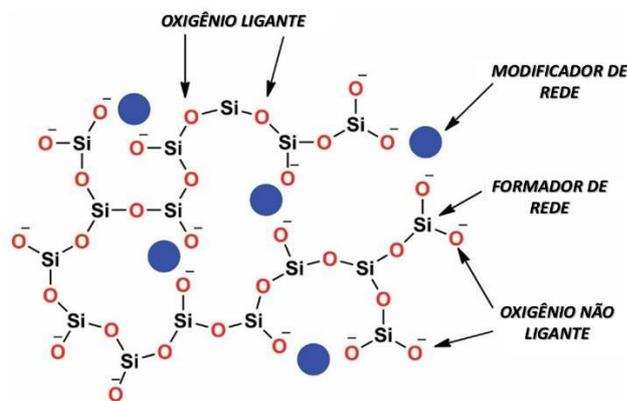
Os vidros podem conter diferentes proporções estequiométricas de seus componentes base, levando assim à uma infinidade de possíveis composições. Os compostos utilizados para a formação de um vidro podem ser classificados de acordo com a sua contribuição para a formação vítrea: formadores, modificadores e intermediários, sendo as duas primeiras classes apresentadas na Figura 3 (2).

Os formadores são substâncias que apresentam propriedades de vitrificação, em que mesmo quando puras possuem a capacidade de formar um vidro. A estrutura desses materiais difere em termos de periodicidade das suas ligações a longo alcance quando comparados a materiais cristalinos. É o caso de óxidos de elementos metaloides (ou semimetais), como SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 e B_2O_3 , devido à sua capacidade de formar redes tridimensionais covalentes. Modificadores de rede são elementos que possuem alto caráter iônico, e atuam causando uma descontinuidade na rede covalente. Estes são óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e elementos terras raras. (2,9)

Intermediários são compostos que, quando puros, não possuem a capacidade de formar vidros e não são iônicos o suficiente para promover a descontinuidade na rede covalente. Porém,

quando inseridos na rede covalente, podem aumentar a capacidade de formação vítrea e a dissolução de modificadores. Este grupo é composto geralmente por óxidos de metais de transição. Além disso, alguns aditivos podem ser utilizados para conferir coloração específica e agentes de refino que permitem otimizar a homogeneidade do líquido e eliminar impurezas (2,9).

Figura 3 – Representação de uma rede vítrea de vidro de sílica, contendo os átomos formadores da rede, modificadores, oxigênio ponteantes e não ponteantes.



Fonte: Adaptado de Deshmukh e colaboradores, 2020 (10).

1.1 VIDROS A BASE DE FOSFATOS

Com o avanço da tecnologia a demanda por materiais com maior potencial tecnológico tem crescido de maneira exponencial nos últimos anos. Essa demanda engloba a utilização de materiais vítreos e vitrocerâmicos em diversos campos da tecnologia, desde utensílios domésticos, como panelas, refratários e *cooktops*, até dispositivos com aplicabilidade fotônica, como painéis solares e fibras ópticas. (2)

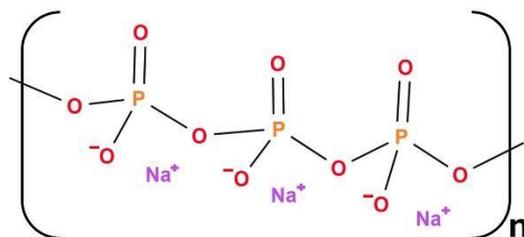
Vidros a base de fosfatos, em especial os polifosfatos, são uma classe de materiais com interessantes aplicações, desde aplicações no campo biológico, tecnológico ou alimentício (11–15), devido a sua biocompatibilidade e por conta de os vidros formados apresentarem algumas propriedades com melhor desempenho se comparados aos vidros convencionais. Os fosfatos são espécies formadas por átomos de fósforo e oxigênio, sendo o fósforo o átomo central, com geometria tetraédrica e ligado a 4 átomos de oxigênio. Eles podem ser divididos em duas classes distintas, sendo estas os ortofosfatos e os fosfatos condensados. Os ortofosfatos são formados

apenas por íons PO_4^{3-} livres, no entanto também existem os fosfatos condensados, que podem ser divididos entre pirofosfatos, metafosfatos, ultrafosfatos e polifosfatos lineares. Os fosfatos condensados levam este nome devido a polimerizações condensadas de íons PO_4^{3-} , formando pequenas ou grandes cadeias ligadas entre si por átomos de oxigênio em pontes. O pirofosfato (P_2O_7)⁴⁻, ou também difosfato, é formado por apenas duas repetições de PO_4^{3-} , e ele é o fosfato condensado de estrutura mais simples. Já os metafosfatos são os fosfatos com cadeia cíclica, chamados também de ciclofosfatos, enquanto os ultrafosfatos são os fosfatos que apresentam cadeias tridimensionais (14).

1.2 POLIFOSFATO DE SÓDIO, $(\text{NaPO}_3)_n$

Os polifosfatos lineares são fosfatos formados a partir da polimerização de íons PO_4^{3-} em cadeias lineares. Estes polifosfatos podem ser classificados de acordo com o tamanho das cadeias polifosfáticas, sendo: cadeias curtas ($n < 10$), cadeias intermediárias ($n = 10 - 30$) e cadeias longas ($n > 50$), onde n corresponde unidades básicas $(\text{PO}_{4/2})^-$ que se repetem o longo da estrutura (14). O polifosfato de sódio, Figura 4, é classificado como um polifosfato de cadeia média, oligofosfato, com $n = 3 - 30$. É um dos polifosfatos mais comercializados, sendo conhecido também como Sal de Graham. (16,17)

Figura 4 – Representação da estrutura do polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$, Sal de Graham.

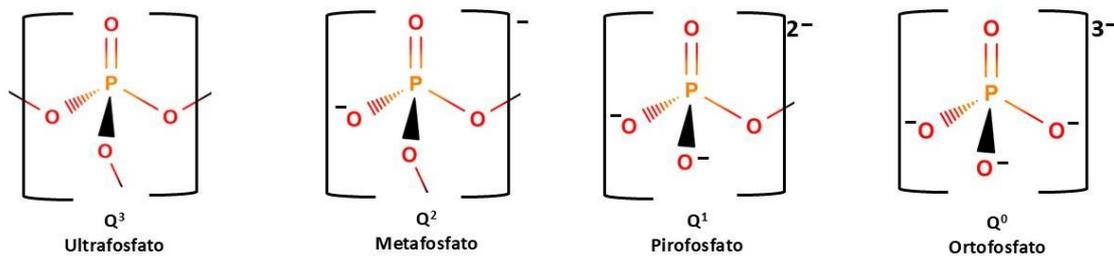


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2025.

O polifosfato possui cadeia linear devido a cada um de seus tetraedros constituintes realizarem no máximo duas interações com os seus tetraedros vizinhos e o íon presente na sua estrutura. Por conta de uma das ligações entre o átomo de fosforo e um átomo de oxigênio ser

uma ligação dupla, inviabiliza que este oxigênio faça outra interação na estrutura, o que caracteriza a estrutura sendo linear. Os tetraedros podem ser classificados de acordo com a terminologia Q^i , Figura 5, onde i corresponde a números de átomos de oxigênio desta estrutura que estão em ponte (16). Esta análise pode ser feita através de Ressonância magnética nuclear de núcleo de ^{31}P (RMN ^{31}P).

Figura 5 – Representação das estruturas dos fosfatos Q^i .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2025.

Os vidros de fosfatos apresentam propriedades que podem torná-los materiais com aplicações biocompatíveis, como hospedeiros de íons de terras raras para vidros laser, amplificadores ópticos, fibras e lentes ópticas (18,19). Os vidros a base de fosfatos apresentam propriedades interessantes se comparados aos vidros convencionais de silicatos, como alta transparência na radiação UV-VIS, alto coeficiente de expansão térmica e índices de refração, baixa temperatura de transição vítrea e ponto de fusão (20,21).

A alta solubilidade dos vidros a bases de fosfatos é uma de suas características mais interessantes para aplicações biológicas, podendo esta ser de acordo com a sua composição, no entanto esta é muita das vezes uma limitação ao uso destes materiais (21,22). A carga e o tamanho do íon de formação das cadeias polifosfáticas do vidro pode ser determinante para sua estabilidade e características, bem como a proporção de seus componentes, sejam estas unidades fosfáticas, óxidos ou demais materiais (23). A incorporação de íons de metais de transição em vidros de fosfato em geral leva a uma melhora na resistência química (24,25), aumenta a estabilidade térmica contra a devitrificação (26,27), e atua diretamente nas propriedades eletrônicas, condutividades iônicas e absorção óptica na região visível (28).

O método mais comum para preparação dos vidros é através da fusão seguida de um rápido resfriamento do líquido fundido abaixo da sua temperatura de transição vítrea, de modo

a evitar a ordenação da estrutura e formação de fases cristalinas. Porém outros métodos podem ser utilizados para o preparo de vidros, como têmpera do fundido, deposição física de vapor, reações de estado sólido, irradiação de sólidos cristalinos, amorfização por altas pressões, e o método sol-gel. Este último método é interessante pois pode produzir materiais com maior pureza, homogeneidade e uma maior faixa de composição se comparado a técnica de produção através da fusão. Os vidros preparados por este método estão limitados a possuírem inferiores propriedades mecânicas. (9,29,30)

1.3 CONDUTIVIDADE EM VIDROS

De modo geral, vidros de óxidos sem íons alcalinos ou metais transição (MT) em sua composição são materiais altamente resistivos. No entanto, ao se incorporar íons de metais alcalinos ou de metais de transição aos vidros durante sua produção, estes materiais podem se tornar semicondutores amorfos, através dos métodos de condutividade iônica ou condutividade eletrônica, respectivamente. (31)

A grande diversidade composicional dos vidros óxidos permite a combinação da condução iônica com o transporte eletrônico, viabilizada pela introdução de óxidos de metais de transição, como WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 ou Fe_2O_3 (32). A condutividade iônica está relacionada ao movimento dos cátions de metais geralmente alcalinos e alcalinos terrosos através da rede vítrea, assim tornando-os condutores pelo transporte de carga iônica dentro da matriz vítrea, devido a sua chamada estrutura “aberta” (32,33).

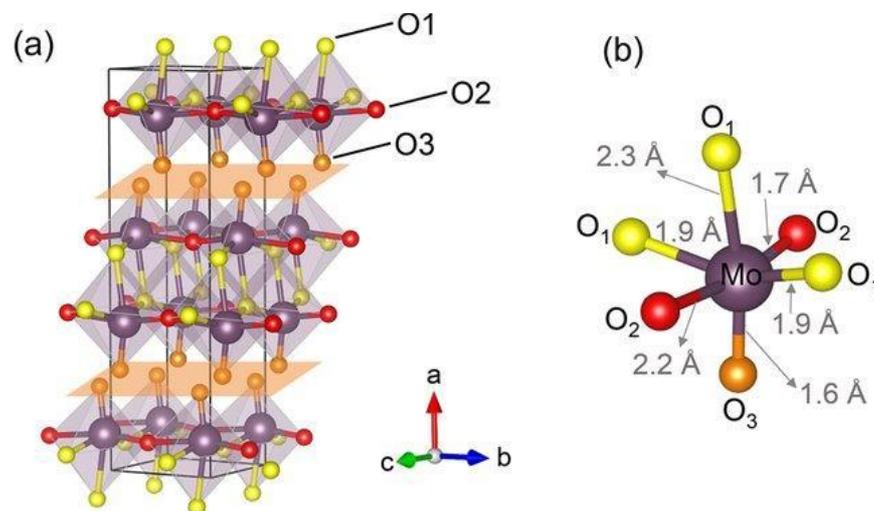
Já para estes materiais se tornarem semicondutores através do método de condutividade eletrônica, a introdução dos metais de transição na matriz vítrea deve ser capaz de produzir a existência do íon de MT em mais de um estado de oxidação, para que seja permitida a transferência de elétrons de íons de um estado de valência mais baixo a um estado de valência mais alto, apresentando uma condutividade de 10^{-4} a $10^{-11} \Omega^{-1}$ a 300K (34). Os elétrons desemparelhados induzem uma polarização do íon de MT ao seu redor e forma assim um polaron. Vidros que contenham metais de transição trazem interesses devido aplicações como materiais de cátodos em baterias, comutação de memória, limiar elétrico e dispositivos de comutação óptica.

Embora a condução iônica e por polarons (eletrônica) em vidros óxidos sejam amplamente estudadas de maneira independentes, sua dependência ou independência parece estar intimamente ligada à composição vítrea do sistema analisado, podendo haver a existência de ambos os mecanismos na condutividade elétrica do material. (32,35,36) A introdução de íons de metais de transição em vidros a base de fosfatos em geral leva a um aprimoramento das propriedades eletrônicas, aumento da condutividade iônica e modificação significativa do perfil de absorção óptica na região visível. (37)

1.4 VIDROS CONTENDO MoO₃

O óxido de molibdênio, MoO₃, pode ser encontrado em seus diferentes polimorfos, como o de estrutura monoclinica β-MoO₃, hexagonal h-MoO₃ e o mais comum e termodinamicamente mais estável de estrutura ortorrômbica, α-MoO₃, Figura 6. Este polimorfo de estrutura ortorrômbica é formado por espécies de molibdênio octaédricas ligeiramente distorcidas, MoO₆, contendo três diferentes tipos de oxigênio, que ligam estes octaedros através de seus vértices para formar longas cadeias em zigue-zague com bicamadas paralelas ao plano (38).

Figura 6 – (a) Estrutura cristalina do α-MoO₃ constituída pelos octaedros compartilhando seus vértices em uma estrutura em bicamada. (b) Estrutura unitária da espécie de molibdênio, contendo 3 diferentes tipos de ligações com os átomos de oxigênio, onde O₃ se trata de uma ligação dupla.



Fonte: Adaptado de Duwal e colaboradores, 2018. (39)

O molibdênio tem número atômico 42 e está no grupo 6 da tabela periódica, o que faz com que este possua características interessantes, como possibilidade de compostos em diferentes estados de oxidação, desde +2 a +6, sendo os estados de oxidação +4 e +6 os mais comuns (40). Molibdênio (VI) é conhecido por ser um formador de rede não convencional (41). Vidros contendo molibdênio são conhecidos por possuírem propriedades de transporte iônico e eletrônico, podendo ser aplicados materiais semicondutores. (42–44)

Vidros no sistema $A_2O-MoO_3-P_2O_5$ (sendo A um cátion monovalente ou divalente) tem sido investigado desde 1964 (45). É amplamente reconhecido que a incorporação de óxido de molibdênio rompe as ligações P-O-P da rede vítrea, formando novas ligações P-O-Mo e Mo-O-Mo (37,46–49). É reportado que a adição de MoO_3 é responsável pela despolimerização da rede fosfatada, levando até os tempos atuais a discussões sobre a configuração do ambiente do átomo de molibdênio dentro da matriz vítrea, especialmente seu número de coordenação e estado de oxidação (49).

Chowdari e colaboradores investigaram a estrutura de vidros no sistema $xLi_2O-(1-x)[50MoO_3-50P_2O_5]$. Através da espectroscopia Raman os autores identificaram duas bandas em 983 e 945 cm^{-1} , referentes às vibrações das ligações terminais Mo-O em espécies MoO_6 hexacoordenadas e tetraédricas MoO_4 , respectivamente. Os autores relatam que com o aumento do teor de Li_2O , os poliedros MoO_6 são progressivamente convertidos em unidades tetraédricas MoO_4 (50). Muthupari e colaboradores utilizaram a técnica de EXAFS para analisar a coordenação do molibdênio em vidros no sistema ternário $Na_2O-MoO_3-P_2O_5$. Os resultados obtidos indicaram que os octaedros MoO_6 , conectam-se terminalmente aos grupos tetraédricos PO_4 , atuando como agentes de formação da estrutura nesses vidros (51).

Santagneli e colaboradores, por técnicas de análise térmica, espectroscopia Raman e MAS NMR ^{95}Mo analisaram o sistema $(100-x)NaPO_3-xMoO_3$. Através dos espectros Raman, as bandas em 943 e 911 cm^{-1} foram associadas à vibração dos átomos de oxigênio terminais ($Mo-O^-$ ou $Mo=O$), ligados a átomos de Mo com coordenação tetraédrica, pentacoordenada ou octaédrica. Os autores relatam que aglomerados (clusters) de MoO_n são formados na estrutura vítrea em amostras onde há alta concentração de MoO_3 em sua composição. Os espectros de MAS NMR ^{95}Mo foram realizados para os vidros de composição $70NaPO_3-30MoO_3$ e $50NaPO_3-50MoO_3$, onde duas largas ressonâncias foram identificadas em 0 e -500 ppm, atribuídas as espécies tetraédricas MoO_4 e octaédricas MoO_6 , respectivamente (37). Santagneli também explorou amostras vítreas no sistema $(100-x)AgPO_3-xMoO_3$ ($0 \leq x \leq 50$), com destaque para as amostras de composição $80AgPO_3-20MoO_3$, $70AgPO_3-30MoO_3$ e $60AgPO_3-40MoO_3$

que foram analisadas utilizando MAS NMR ^{95}Mo , onde em contradição ao observado no sistema apresentado anteriormente, uma ressonância em 0 ppm foi relacionada a espécies de molibdênio em um ambiente octaédrico para todas as composições estudadas. (52)

Bodiang e colaboradores prepararam quatro séries de vidros no sistema ternário $(100-x)\text{APO}_3-x\text{MoO}_3$ ($A = \text{Na, Ag, Rb, Cs}$), onde determinaram que octaedros de MoO_6 são inseridos na estrutura do vidro formando assim uma rede fosfato/molibdato por ligações P-O-Mo, onde para amostras com maiores frações de MoO_3 , a formação de ligações Mo-O-Mo causam uma diminuição dos valores de Tg. O autor também determinou que uma cristalização superficial é originada por uma estrutura vítrea formada por ligações Mo-O-Mo, que atuam como locais nucleantes preferenciais (49). Estudos de vidros no sistema $\text{MoO}_3\text{-ZnO-NaPO}_3$ através das técnicas de espalhamento de nêutrons sugerem a presença de espécies octaédricas de MoO_6 em vidros molibdofosfatos, assim como em vidros nos sistemas $\text{ZnO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ e $\text{PbO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (53,54). Durante o processo de preparo da vitrocerâmica $25\text{PbO-50MoO}_3\text{-25P}_2\text{O}_5$, o composto $\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ foi formado, cuja estrutura é formada por tetraedros PO_4 conectados a octaedros MoO_6 , em pontes Mo-O-P. Neste mesmo sistema ternário, apenas vidros com altas concentrações de PbO apresentaram frações de espécies tetraédricas MoO_4 (53,54).

O trióxido de molibdênio pode atuar como modificador ou formador auxiliar de rede em vidros no sistema $x\text{MoO}_3(1-x)[\text{P}_2\text{O}_5\text{CaO}]$, a depender de sua concentração. Toloman e colaboradores determinaram que se o teor de MoO_3 for inferior a 1 mol%, uma rede formada por espécies Q^2 de fosfatos é dominante. Caso o teor de MoO_3 esteja entre 5 a 10 mol%, as estruturas Q^2 são diminuídas e espécies Q^1 surgem na rede vítrea. Caso o teor exceda 20 mol%, átomos de molibdênio possuem preferência por se ligarem a átomos de oxigênio (que não pertencem a tetraedros PO_4) e assim criarem as próprias unidades formadores de MoO_6 . (47)

Poirier e colaboradores estudando o sistema $\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ por estrutura de absorção de raios-X próximo da borda (XANES), com $x = 0\text{-}0.5$, observaram que os sítios do átomo de molibdênio são octaédricos para todas as composições estudadas (55). Investigações estruturais em vidros “molibdofosfatos” sugerem que a incorporação de molibdênio (MoO_3) em vidros a base de fosfatos possui um comportamento semelhante a incorporação de tungstênio (WO_3), onde ocorre a formação de aglomerados contendo espécies de WO_n octaédricas em amostras contendo maiores teores de WO_3 , assim despolimerizando as cadeias fosfáticas. Deste modo a rede vítrea seria construída principalmente por através destas unidades octaédricas em compartilhamento de seus vértices com tetraedros de fosfatos. (37)

Bih e colaboradores prepararam vidros no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ com $x = 0-0.5$, onde observaram um máximo de Tg para o vidro com $x = 0.2$, enquanto Santagneli e colaboradores observaram para o mesmo sistema um máximo de Tg para a composição com $x = 0.45$. (37,56)

Vidros contendo MoO_3 em sua composição possuem a coloração a depender da composição utilizada, bem como o método de preparo. A absorção óptica destes é atribuída a presença de espécies reduzidas de molibdênio, Mo^{V} e Mo^{VI} , que são formadas no processo de fusão do vidro, por meio da reação redox que pode ser influenciada pela temperatura de fusão, tempo, atmosfera, tipos de matérias primas utilizadas, presença de outros agentes na composição e até taxa de resfriamento (55,57). A presença destas espécies é capaz de promoverem tanto transições eletrônicas d-d quanto transições de polarón entre espécies oxidadas e reduzidas, assim resultando em uma grande banda de absorção (55).

Estudos de propriedades ópticas de vidros contendo espécies reduzidas de molibdênio se limitam devido à baixa transparência na região do visível e infravermelho próximo dos vidros preparados, devido a absorção das espécies Mo^{V} , capazes de criar centros de cor pelas vacâncias de oxigênio (58–63). Investigações de ressonância paramagnética eletrônica em vidros de borofosfatos de molibdênio demonstram que os íons de molibdênio coexistem como Mo^{V} e Mo^{VI} , onde as espécies reduzidas ocupam sítios octaédricos e espécies oxidadas sítios tetraédricos e também octaédricos. A razão da presença destas espécies $[\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}]$ aumentam com o aumento do teor de MoO_3 (64).

Vidros de fosfatos de molibdênio são conhecidos por possuírem interessantes propriedades de transporte iônico e eletrônico (65–67). Šantić e colaboradores prepararam uma série de vidros de fosfatos contendo MoO_3 e WO_3 e os analisou por espectroscopia Raman, espectroscopia de spin eletrônico e espectroscopia de impedância. Os dados obtidos pelo autor indicam que as espécies de molibdênio são incorporadas de forma uniforme aos vidros fosfatados, formando uma rede mista de fosfato-molibdênio, enquanto as unidades de tungstênio apresentam uma maior tendência a formação de clusters ou aglomerados. Desta forma, o mecanismo de transporte elétrico em vidros de molibdênio foi como sendo majoritariamente iônico, enquanto em vidros contendo tungstênio o mecanismo seria majoritariamente eletrônico, devido a formação dos aglomerados e assim a facilidade de transporte de polarons (68). Já Ibrahim preparou vidros no sistema $47\text{P}_2\text{O}_5-24\text{ZnO}(29-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ com $x = 0, 2, 4, 6, 8$ e 10 mol%, onde determinou que a predominância da contribuição do mecanismo iônico para a condutividade elétrica é relacionada a vidros com maiores

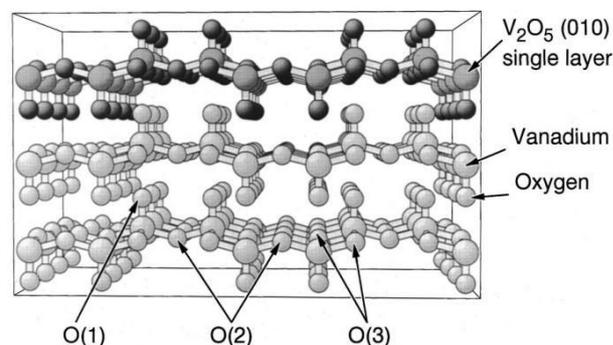
concentrações de MoO_3 (10 mol%), devido ao aumento do volume molar com a inserção de MoO_3 , podendo criar caminhos adicionais e assim facilitar a transporte de íons de sódio pela rede vítrea (69).

1.5 VIDROS CONTENDO V_2O_5

O vanádio é o 20º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo o sexto mais abundante dentre os metais de transição. Este metal tem pertence ao grupo 5 da tabela periódica, podendo assim ter variados estados de oxidação, onde +5 a +2 são os mais observados (70).

O óxido de vanádio pode ser encontrado em diferentes polimorfos, como o monóxido de vanádio de estrutura cúbica, VO , o trióxido de vanádio de estrutura hexagonal do tipo *Corindon*, V_2O_3 . Além destes, também é conhecido o dióxido de vanádio, VO_2 , de estrutura cristalina como rutilo e mais estável dentre seus polimorfos, o pentóxido de vanádio, V_2O_5 , de estrutura ortorrômbica, onde o átomo de vanádio é ligado a cinco átomos de oxigênio em uma geometria de pirâmide de base quadrada, onde três destas ligações são diferentes, Figura 7 (71). Estes quatro óxidos de vanádio apresentam estados de oxidação simples, ou seja, não ocorre uma mistura como em outros casos. O V_2O_5 possui o óxido de vanádio em estado de oxidação +5 (70).

Figura 7 – Estrutura cristalina do V_2O_5 ortorrômbico e suas três ligações diferentes com átomos de oxigênio.



Fonte: Adaptado de Chakrabarti e colaboradores, 1999 (72).

Assim como ocorre com vidros contendo óxido de molibdênio, os íons de vanádio também são considerados íons dopantes de grande interesse, devido ao fato de que existem em diferentes estados de valência e em diferentes coordenações na rede vítrea (73). Vidros de vanádio possuem uma estrutura complexa devido a possibilidade de os íons vanádio existirem em espécies de coordenações tetra, penta e hexacoordenadas (74). Vidros contendo V_2O_5 têm sido empregados em dispositivos de memória e comutação (36), e a presença dos íons de vanádio em dois estados de valência (V^{IV} e V^V) facilita a difusão eletrônica entre os íons, resultando em um aprimoramento da condutividade eletrônica (75). A presença destas espécies de V^{IV} e V^V apesar de possuírem diferentes estados de valência, podem formar grupos estruturais semelhantes, tornando determinação da estrutura dessa classe de vidros mais complexa (76). Espécies V^{III} ocorrem predominantemente com simetria octaédrica, já espécies V^{IV} podem ser observadas como geometrias de pirâmides quadradas ou octaédricas. Íons V^V podem ser encontrados em diferentes sítios geométricos, como tetraédricos, pirâmides quadradas e octaédricas (77,78).

Nabavi e colaboradores sugerem que óxido de vanádio (V_2O_5) amorfo é formado por estrutura de VO_4 e VO_5 que compartilham seus vértices e arestas, onde espécies VO_4 são dominantes no fundido e espécies VO_5 são formadas principalmente através das espécies VO_4 no processo de resfriamento (79).

O conhecimento sobre a estrutura desses vidros ainda é limitado. Alguns autores sugerem um modelo simplificado, onde há uma substituição contínua e gradual dos tetraedros PO_4 por unidades VO_4 , considerando a semelhança estrutural entre os componentes vítreos P_2O_5 e V_2O_5 no sistema de vidros fosfovanadatos. Estas estruturas foram descritas como redes formadas por conexões terminais dos tetraedros de fosfatos (PO_4) ou de espécies de vanádio VO_4 (80,81).

Wadsworth e France estudaram vidros de fosfato de vanádio por RMN de ^{51}V , onde foram observados indícios de três diferentes geometrias de sítio para V^V em vidros contendo de 50 à 80 mol% de V_2O_5 . Fora identificados sítios de V^V tetra e hexacoordenados. Para um terceiro tipo de sítio, foi sugerida espécie de vanádio pentacoordenadas. Já espécies V^{IV} não foram analisadas através das técnicas devido ao seu paramagnetismo (82). Cozar e colaboradores explorando vidros de fosfatos de chumbo e vanádio observaram a presença de íons V^{IV} pentacoordenados (83).

Landsberger e Bray investigaram o sistema $V_2O_5-P_2O_5$ através de RMN ^{51}V determinaram a existência de dois tipos de estruturas VO_5 diferentes com base em suas conectividades. Os autores sugerem que existem espécies VO_5 ligadas apenas a espécies VO_5 , formando assim clusters, enquanto existem também espécies VO_5 ligadas a espécies tetraédricas de fosfatos PO_4 (84). Sakurai e colaboradores investigando vitrocerâmicas de vidros de fosfatos de vanádio observaram uma diferença entre estruturais de vanádio de acordo com os teores de V_2O_5 na composição vítrea. Quando o teor de V_2O_5 é superior que 78 mol%, observa-se a cristalização do próprio V_2O_5 , enquanto em teores inferiores a este, a possibilidade de cristalização de fases de VPO_5 é observada (85). Estudos de Aoyagi e colaboradores demonstram que as principais estruturas em vidros fosfovanadatos correspondem a unidades VO_4 simétricas e distorcidas, espécies VO_5 e VO_6 , ondem todas estas possuem o átomo de vanádio no estado de valência +5 (76).

Tricot e colaboradores estudando o sistema $xV_2O_5-(100-x)NaPO_3$ observaram que para incrementos abaixo de $x = 0.2$, espécies de vanádio tetraédricas e octaédricas se fazem presentes, indicando que V_2O_5 age parcialmente como modificador e formador de rede, com a quantidade de espécies tetraédricas (formadoras) aumentando com o teor de V_2O_5 . O autor observou que com a introdução de V_2O_5 ao sistema, é observado a diminuição do comprimento de cadeias de metafosfatos, mas a introdução de espécies octaédricas fazem com que ocorra um aumento da rede vítrea e o aumento da T_g , onde íons V^{IV} também poderiam contribuir para este alongamento da rede. Espécies octaédricas de vanádio tendem à zero com o aumento do teor de V_2O_5 acima de 20 mol%, e que o teor de espécies reduzidas de vanádio V^{IV} são indicadas como sempre abaixo de 10 mol% para todas as composições estudadas neste sistema (77).

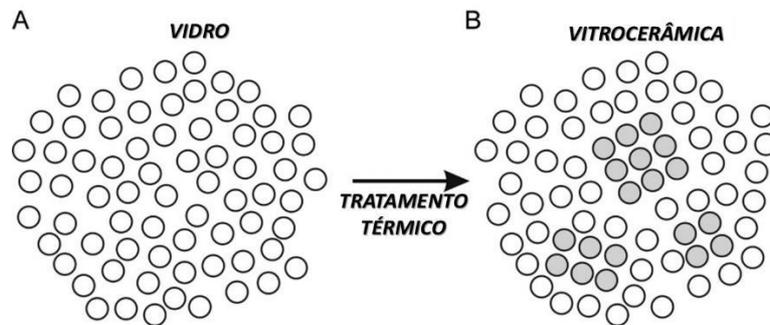
1.6 VITROCERÂMICAS

O termo vitrocerâmica foi pela primeira vez descrito por S.D. Stookey, quando produziu um novo material por este método, em 1957. Sua definição descreve que é fruto de um processo onde inicialmente se funde e molda-se um vidro, contendo agente nucleante, e assim causando a cristalização controlada das partículas de vidro, Figura 8. Na sequência, diversas pesquisas foram desenvolvidas neste campo, onde leva-se em conta o preparo do vidro e após sua cristalização interna por um protocolo de tempo-temperatura escolhido. Assim, as vitrocerâmicas são amplamente descritas como sólidos policristalinos sintetizados pela

nucleação e cristalização controlada de seu vidro de partida. Logo, possuem ao menos uma fase cristalina funcional e outra fase vítrea residual. (86)

Quando definidas, em 1957, vitrocerâmicas eram consideradas materiais cuja fração volumétrica de cristais superiores a 50% do volume total do vidro, no entanto, esta condição foi contornada e atualmente frações muito inferiores de cristais nas vitrocerâmicas são preparadas. Uma das interessantes características no preparo das vitrocerâmicas é o controle no crescimento de diferentes fases cristalinas, de maneira independente ou simultânea. (86,87)

Figura 8 – Representação ilustrativa da estrutura de um vidro (A), e de sua vitrocerâmica (B).



Fonte: Adaptado de Antuezevics, 2019 (88).

Induzir a cristalização interna do vidro por tratamentos térmicos controlados depende do conhecimento da história térmica deste, ou seja, da sua cinética de transformação de líquido-cristal, de modo a determinar as condições de temperatura e tempo do tratamento térmico desejado. O tempo necessário para desenvolver uma fração cristalina depende de certos fatores, como o número de locais disponíveis por unidade de volume para nucleação destes cristais e da taxa de crescimento dos cristais em função do tempo de tratamento (87).

1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para realizar a caracterização estrutural e das propriedades dos materiais utilizados neste trabalho, as técnicas de Difração de raios-X (DRX), Análise Térmica (DSC e DTA), espectroscopia vibracional (Raman e espectroscopia no infravermelho), e a técnica de I-V.

1.7.1 Difração de raios-X

No ano de 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, descobriu uma nova radiação, e devido a isto levou o nome de raios-X. Röntgen foi agraciado com o prêmio Nobel de Física em 1901 pela descoberta desta nova radiação. Os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de 1 Å (um Ângstrom), e assim possuem alta energia associada. Por volta de 1912, Max von Laue tornou possível a realização de difração de raios-X (DRX), ao utilizar uma estrutura cristalina como a rede de difração tridimensional. Laue também foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física no ano de 1914, por esta descoberta. (89)

Ao ocorrer a incidência de um feixe de raios-X em um material, e este apresentar uma distribuição espacial dos átomos de repetição periódica, isto causa a difração deste feixe de raio-X por meio do material cristalino, e é constituída pela interferência construtiva das ondas eletromagnéticas.

William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg determinaram experimentalmente a constante de rede do retículo cristalino de alguns cristais por meio de difração de raios-X. Logo depois formularam a chamada “Lei de Bragg” que estabelece uma relação entre o ângulo de difração ou ângulo de Bragg (θ), comprimento de onda da radiação incidente (λ), ordem da difração (n) e das distâncias interplanares (d) (90). A difração de raios-X ocorre quando a Lei de Bragg é satisfeita, esta é apresentada abaixo:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}\theta$$

1.7.2 Análise térmica

Por Mackenzie em conjunto com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria - ICTAC (do inglês, International Conference of Thermal Analysis and Calorimetry), Análise Térmica é definida como “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seu produto de reação é medido com função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (91).

As técnicas de análise térmica permitem obter informações do material analisado como variações de massa, calores específicos, calores de transição, estabilidade térmica, cinética de reação, transições vítreas, ponto de fusão, ponto de ebulição, diagrama de fases, temperatura de

cristalização, etc. Dentre as técnicas mais utilizadas, destacam-se como utilizadas neste trabalho a Análise Térmica Diferencial - DTA (do inglês, Differential Thermal Analysis) e a Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC (do inglês, Differential Scanning Calorimetry) (90,91).

A DTA é uma técnica utilizada para medir de maneira contínua as temperaturas de uma amostra e de um material de referência termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a um processo de aquecimento ou resfriamento em um forno, de maneira controlada. Já a DSC é uma técnica que mede a diferença de energia fornecida à uma substância e a um material de referência, este termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a um programa controlado de variação de temperatura. (92)

1.7.3 Espectroscopia vibracional

A espectroscopia trata-se da interação entre a radiação eletromagnética com a matéria, onde determina-se os níveis de energia de átomos e moléculas. Em um espectro, as bandas correspondem a diferença energética entre dois níveis, inicial e final, onde ocorre a transição. A região espectral onde são analisadas as transições ocorridas dependem da energia dos dois níveis envolvidos, como níveis eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. As técnicas espectroscópicas permitem a obtenção de informações acerca da estrutura do material, e assim caracterizar o composto analisado. (92)

A espectroscopia vibracional proporciona informações das ligações químicas presentes no material. Para a análise sobre as transições a nível vibracional, utiliza-se da espectroscopia Raman e da espectroscopia na região do infravermelho. O fenômeno Raman foi descoberto experimentalmente em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, onde o fenômeno é baseado no espalhamento inelástico da radiação monocromática incidente em uma amostra. (92)

Ao incidir uma radiação de comprimento de onda definido em um material, um momento de dipolo elétrico é induzido através da interação do campo elétrico da radiação com os elétrons do material. A emissão do fóton por este processo é conhecida como espalhamento da luz, que pode ser de modo elástico (o fóton possui energia igual à da radiação incidente) ou inelástico (o fóton espalhado possui energia diferente em relação ao fóton incidente).

Classicamente, o vetor momento de dipolo elétrico induzido (\vec{P}) é descrito pelo produto entre a polarizabilidade da molécula (α) e o vetor campo elétrico da radiação incidente (\vec{E}). (92)

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Outra técnica de transições a nível vibracional é a espectroscopia na região do infravermelho. A radiação no infravermelho foi descoberta em 1800 por Sir William Herschel por um experimento em que a luz solar atravessa um prisma, e assim decompondo-a em um espectro contínuo de cores, como o arco-íris. Porém somente cerca de 100 anos após, William Weber Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho através de medições sistemáticas de uma grande gama de compostos orgânicos e inorgânicos. (92)

Apesar de ambas técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia na região do infravermelho avaliar as energias necessárias para as transições entre níveis vibracionais, estas tratam-se de fenômenos físicos diferentes. Enquanto na espectroscopia Raman a atividade do modo vibracional está relacionada a mudança na polarizabilidade da molécula com a incidência da radiação monocromática, na espectroscopia na região do infravermelho, apenas vibrações que resultam em variações no momento de dipolo da molécula são observadas no espectro no infravermelho. Na espectroscopia Raman avalia-se o espalhamento de uma radiação monocromática, enquanto na espectroscopia no infravermelho se tem uma absorção de uma radiação policromática. (92,93)

1.7.4 Condutividade

A técnica de medidas I-V (corrente versus voltagem) é amplamente utilizada para caracterizar as propriedades elétricas de materiais, incluindo vitrocerâmicas. Ao submeter uma amostra a diferentes tensões aplicadas e medir a corrente resultante, é possível obter informações sobre a condutividade, resistividade, e comportamento elétrico do material em questão. Para as vitrocerâmicas, esse método revela características importantes relacionadas à sua estrutura, além de fornecer dados cruciais para otimização de seu desempenho em aplicações específicas. (94,95)

Em vitrocerâmicas, as medições I-V podem também ser usadas para estudar a relação entre a composição do material e suas propriedades elétricas. A análise I-V permite observar a

formação de regiões com diferentes comportamentos de condução, fornecendo uma compreensão detalhada de como as fases cristalinas interagem no contexto elétrico. (94)

Neste trabalho, foi proposto a determinação das composições formadoras de vidros no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, o estudo estrutural de amostras de diferentes composições estequiométricas e uma breve análise quanto a estabilidade destes pela exposição a atmosfera. Na sequência a análise de propriedades condutoras de vidros e vitrocerâmicas selecionados, devido à ausência de uma análise estrutural para todo o sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, ainda não explorada pela literatura e seu potencial aplicação semicondutora.

2 OBJETIVOS

Sintetizar novos materiais vítreos e vitrocerâmicos no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, caracterizando-os por meio de técnicas de análise e estudos estruturais, como DRX e espectroscopia vibracional, além de avaliar o perfil de condutividade elétrica destes materiais.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar o diagrama de composições formadoras de vidros no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ através do método de fusão e resfriamento rápido;
- b) caracterizar termicamente as amostras vítreas obtidas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) ou Análise Térmica Diferencial (DTA);
- c) obter vitrocerâmicas (produtos da cristalização controlada de vidros) de composições selecionadas;
- d) investigar estruturalmente as amostras vítreas e vitrocerâmicas a partir das técnicas de difração de raios-X, análise térmica (DSC e DTA), espectroscopia Raman e no infravermelho;
- e) avaliar o perfil de condutividade destes novos materiais;
- f) investigar a estabilidade dos vidros preparados frente a exposição a atmosfera e umidade do ar.

3 METODOLOGIA

Todas as amostras foram obtidas através do método de fusão e resfriamento rápido do líquido. Para a produção das amostras, os materiais precursores (NaPO_3 , MoO_3 e V_2O_5) foram pesados em proporções estequiométricas, misturados e homogeneizados em almofariz de ágata com pistilo. Após levados à fusão em cadinho de Pt/Au à $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos para homogeneização final dos componentes no líquido. Em seguida o material fundido foi depositado em um molde de aço e resfriado rapidamente por prensagem, para dar origem à amostra que poderia ser vítrea, semicristalina ou cristalina, dependendo da capacidade formadora de vidro da composição preparada. Variadas composições foram preparadas a fim de obtermos um diagrama de composições formadoras de vidros para o sistema ternário.

As amostras vítreas utilizadas para o crescimento controlado de cristais em sua matriz e/ou utilizadas para realização das medidas de condutividade, foram preparados pelo método descrito acima, mas agora após a fusão do material, este foi depositado em um molde de aço carbono e levado a outra mufla com temperatura previamente ajustada para cerca de $10\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo da temperatura de transição vítrea onde permaneceu por duas horas. Este processo de recozimento do vidro preparado foi realizado afim de diminuir as tensões na estrutura deste, além do preparo de um vidro de área e volume padronizados.

Para o preparo das vitrocerâmicas, o vidro selecionado foi submetido a tratamento térmico controlado em uma mufla, previamente aquecida na temperatura escolhida, em geral na temperatura onde há o início da cristalização do material, T_x , que permaneceu por diferentes períodos.

Caracterizações estruturais e de condutividade foram feitas através das técnicas:

Análises térmicas (DSC/DTA): As análises térmicas foram realizadas com pedaços da amostra em calorímetro DSC-60 e termogravimetria DTG-60, ambos utilizando o software modelo TA-60 WS da marca Shimadzu. Utilizando atmosfera de N_2 em fluxo de 50 mL por minuto e velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto, a partir da temperatura ambiente até $550\text{ }^\circ\text{C}$. As análises foram realizadas afim de obter informações sobre as temperaturas características de vidros, como a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperaturas de início (T_x) e do pico da cristalização (T_p), indicando a estabilidade térmica e contribuindo para a confirmação de que amostra obtida realmente se tratar de um vidro. Além disso, a temperatura T_x foi usada como parâmetro para os tratamentos térmicos na obtenção das vitrocerâmicas.

Espectroscopia Vibracional: Através da espectroscopia Raman, utilizando linha de excitação em 532 nm, em um espectrômetro Raman dispersivo Bruker modelo Senterra equipado com detetor CCD e microscópio para obtenção de espectros na faixa de 50 a 1500 cm^{-1} com potência de laser de 2 mW e 5mW, acumulando 10 coadições de 15 segundos cada. Para espectroscopia na região do infravermelho, utilizou-se de um em equipamento interferométrico Bruker Vertex 70v acoplado com diamante de platina ATR variando de uma faixa espectral de 400 à 4000 cm^{-1} . Estas técnicas foram utilizadas para analisar as vibrações da estrutura na rede vítrea.

Os espectros Raman dos padrões experimentais $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$ e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ obtidos em linha de excitação em 632.8 nm foram coletados através do banco de dados mineralógico RRUF, disponível em rruff.info, onde possuem a identificação como (RUFF ID R050355) e (RUFF ID R050376) respectivamente.

DRX: Através da técnica de difração de raios-X de pó, em um difratômetro Bruker modelo DaVinci D8 Advanced, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com tempo de acumulação de 0.5 segundos, com objetivo de determinar a veracidade das condições amorfas do vidro e crescimento de fases cristalinas na matriz de vitrocerâmicas.

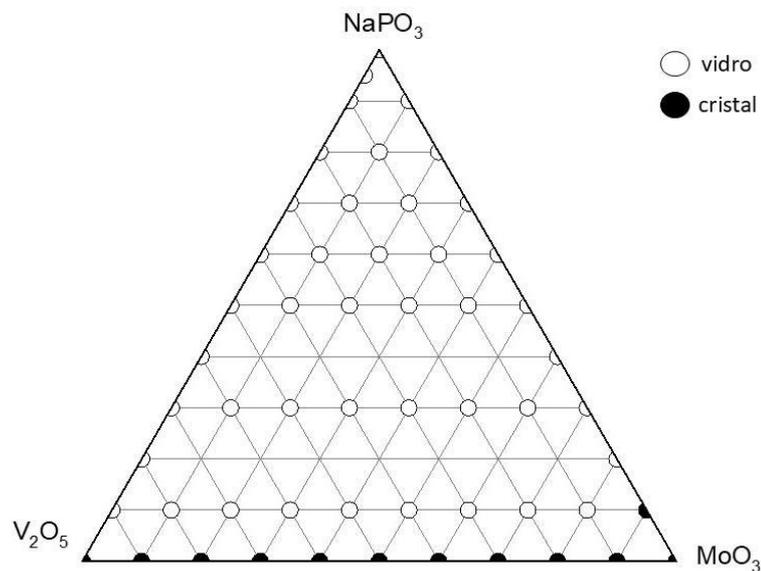
Os difratogramas coletados experimentalmente foram comparados aos existentes no banco de dados do programa QualX versão 2.24, disponível em www.ic.cnr.it. Posteriormente estes padrões teóricos de difração de fases cristalinas foram todos obtidos através da base de dados da COD – Crystallography Open Database, disponível em crystallography.net, onde serão apresentados junto a composição das fases o correspondente CIF do material.

I-V: As medições I-V foram realizadas com o uso de um potenciostato/galvanostato CompactStat da Ivium Technologies, em uma configuração de dois eletrodos, aplicando uma faixa de tensão de -2 a 2 Volts. O vidro/vitrocerâmica é conectado a uma placa de circuito impresso (PCB), a qual está vinculada ao potenciostato por meio de uma configuração de dois eletrodos. Esse potenciostato é encarregado de enviar sinais elétricos e captar a resposta do material. Dessa forma, os resultados são apresentados em um computador que executa o software responsável pelo controle do equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 9 é apresentado o diagrama ternário contendo óxido de vanádio (V_2O_5), óxido de molibdênio (MoO_3) e o polifosfato de sódio ($NaPO_3$), onde constam todas as amostras sintetizadas do sistema $NaPO_3$ - MoO_3 - V_2O_5 . As amostras que deram origem a materiais vítreos são indicadas por círculos abertos e aquelas que geraram cristais por círculos fechados.

Figura 9 – Diagrama ternário das composições preparadas na matriz $NaPO_3$ - MoO_3 - V_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Além do sistema ternário $NaPO_3$ - MoO_3 - V_2O_5 , também foram sintetizados vidros dos sistemas binários $NaPO_3$ - MoO_3 , $NaPO_3$ - V_2O_5 , além da tentativa de preparo no sistema não vítreo MoO_3 - V_2O_5 . Estes sistemas foram estudados separadamente e, nas seções a seguir, são mostrados os principais resultados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas.

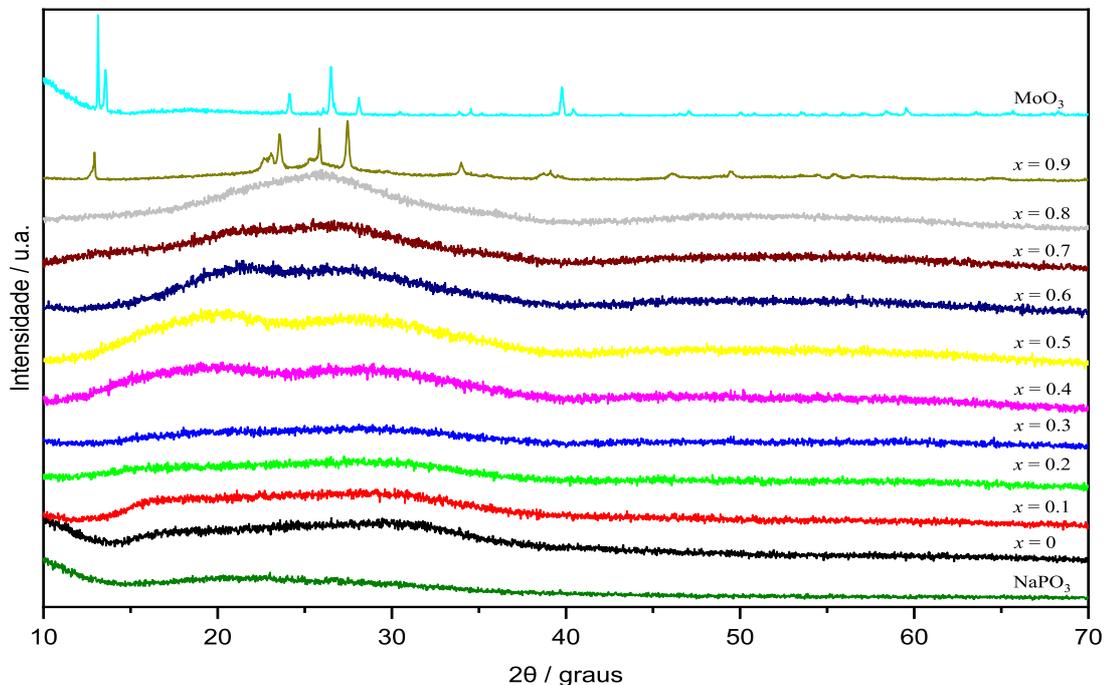
4.1 SISTEMAS VÍTREOS BINÁRIOS

Aqui serão apresentados os resultados e discussões acerca das amostras vítreas investigadas nos sistemas binários $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$.

4.1.1 $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$

Neste sistema vítreo, as amostras com o menor teor de $x\text{MoO}_3$ ($x = 0.1$ a 0.4) apresentaram coloração verde, com a tonalidade ficando cada vez mais intensa e escura com o aumento do teor de óxido de molibdênio. Para amostras com teor superior a $x = 0.4$, apenas amostras com coloração próxima ao que seria a cor preta foram obtidas. A Figura 10 mostra os difratogramas das amostras de composição $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$, onde x é a fração molar, que varia de 0 (vidro de NaPO_3) a 0.9 (amostra de composição 0.9 de MoO_3 e 0.1 de NaPO_3).

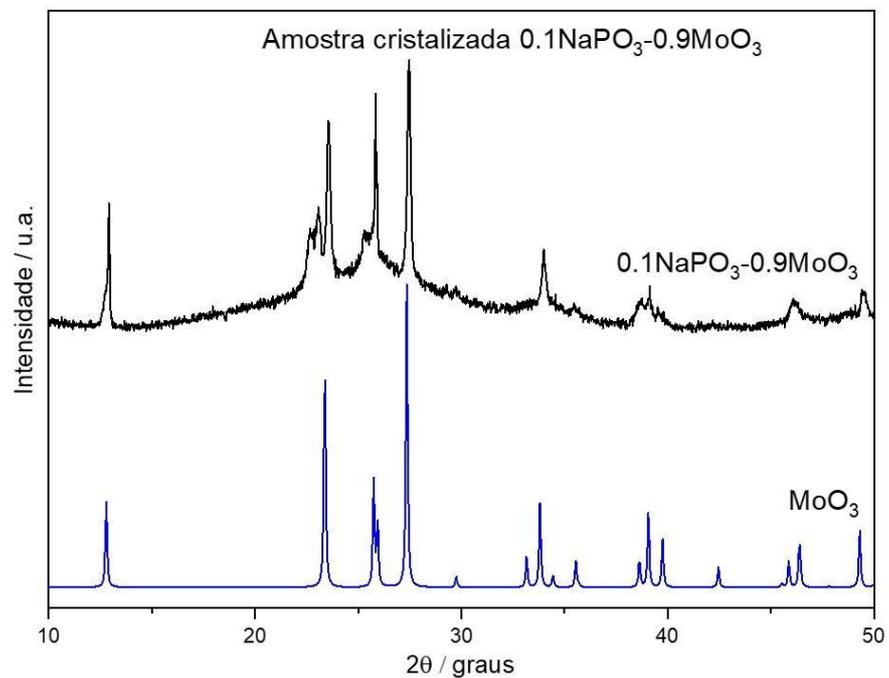
Figura 10 – Difração de raios-X das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e dos compostos de referência NaPO_3 e MoO_3 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

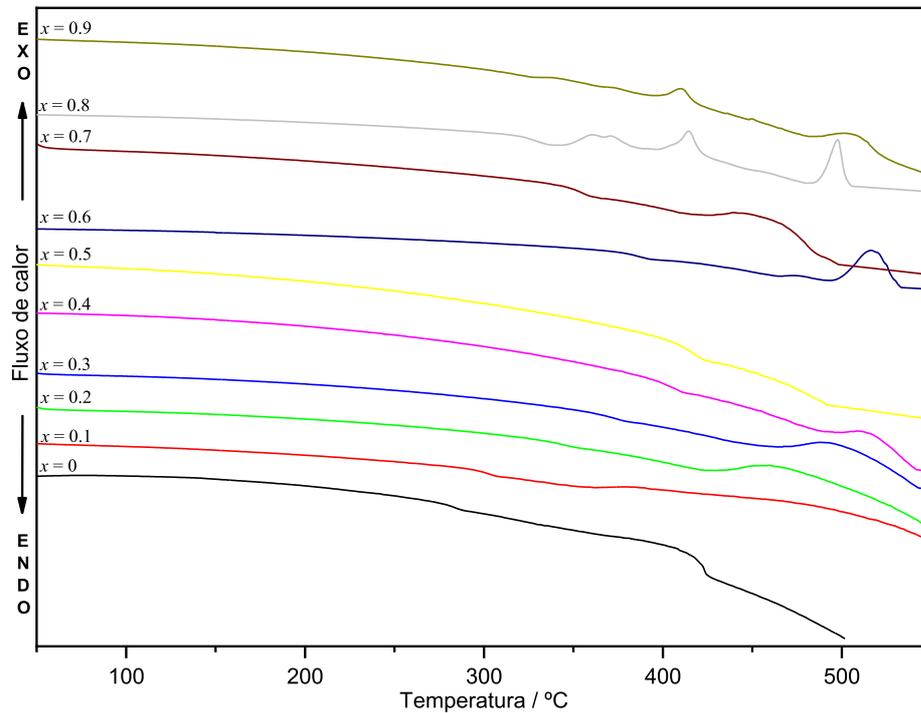
Através da análise por Difração de raios-X das amostras neste sistema, foi possível determinar que a grande maioria das amostras sintetizadas possuem caráter amorfo, e a faixa máxima para preparo de um vidro neste sistema é uma matriz com $x = 0.8$. A amostra $0.1\text{NaPO}_3-0.9\text{MoO}_3$ apresenta em seu difratograma picos de difração bem definidos, que podem corresponder ao crescimento da fase cristalina de MoO_3 (COD ID 1537654), apresentados na Figura 11. A Figura 12 mostra as curvas DSC para essas amostras.

Figura 11 – DRX da amostra cristalizada $0.1\text{NaPO}_3-0.9\text{MoO}_3$ bem como a fase cristalina referente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

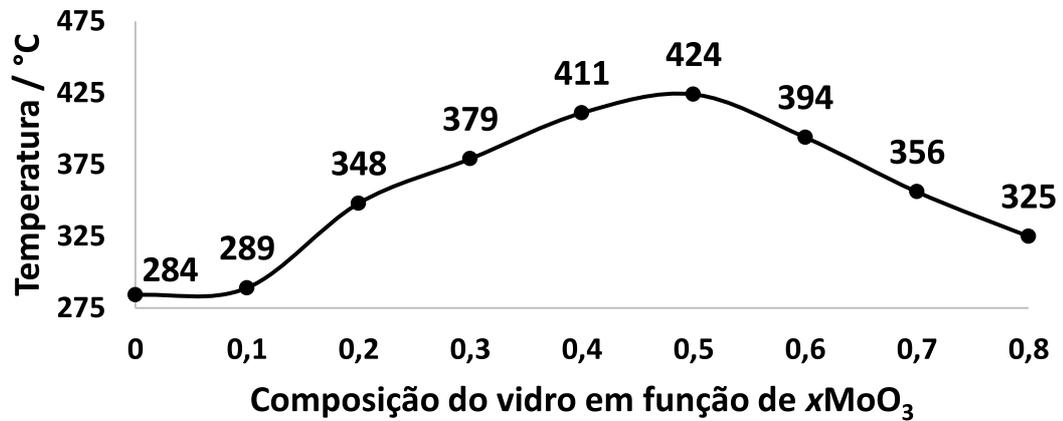
Figura 12 – Curvas DSC das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Nestas curvas, a temperatura de T_g é observada como uma mudança na linha de base, enquanto que picos exotérmicos representam os processos de cristalização do líquido super-resfriado. Com exceção a amostra com $x = 0.9$, todas as demais analisadas neste sistema binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ apresentam o fenômeno de T_g associado à sua curva de DSC. A Figura 13 relaciona os valores de T_g com a composição dos vidros. A análise demonstra que o vidro de NaPO_3 ($x = 0$) tem a temperatura de transição vítrea em $284\text{ }^\circ\text{C}$. Com a adição progressiva de MoO_3 , nota-se um aumento dos valores de T_g até a composição contendo $x = 0.5$, que possui valor de transição vítrea em $424\text{ }^\circ\text{C}$. Prosseguindo com o aumento do teor de MoO_3 , nota-se o decréscimo dos valores de T_g , até a temperatura de $325\text{ }^\circ\text{C}$ para o vidro $0.2\text{NaPO}_3-0.8\text{MoO}_3$, que de acordo com a análise de difração por raios-X, e pelos dados de análise térmica, era a composição neste sistema binário a se tratar de um vidro.

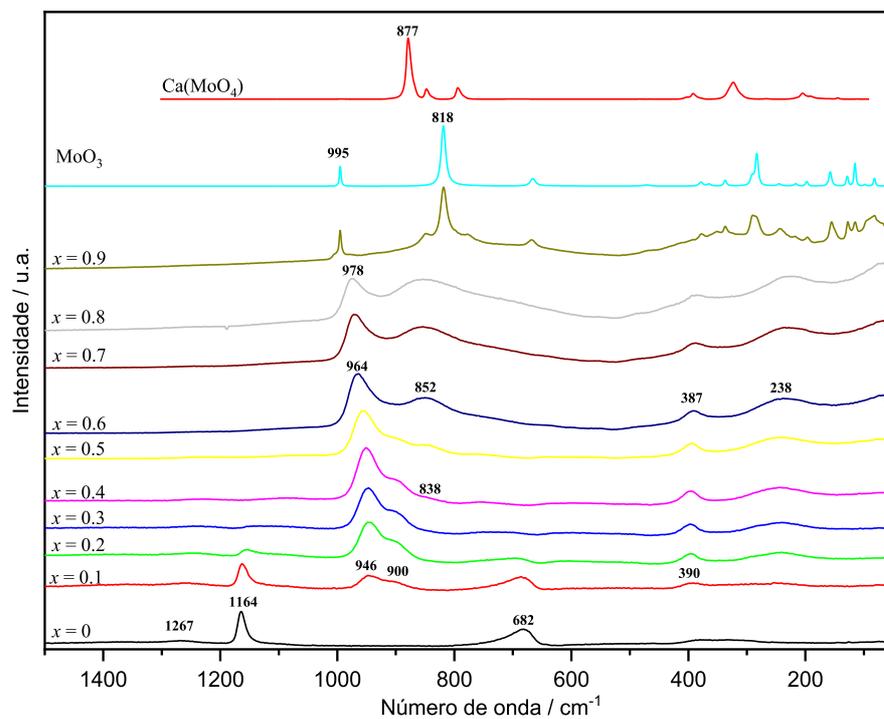
Figura 13 – Valores de Transição Vítrea observado para as amostras no sistema vítreo $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Foi realizada a análise por espectroscopia Raman, Figura 14, afim de verificar como a estrutura da rede vítrea se comporta com as adições do óxido de molibdênio, MoO_3 , conhecido amplamente como um formador condicional (96).

Figura 14 – Espectros Raman das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e dos compostos de referência MoO_3 e $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A Tabela 1 relaciona as bandas e atribuições vibracionais encontrados nos espectros Raman dessas amostras. O espectro Raman do vidro contendo $x = 0$ (1.0NaPO_3 ou vidro de NaPO_3) revela um comportamento de um vidro onde tem-se a rede formada totalmente por espécies de tetraedros de fosfatos Q^2 . Assim se observa no espectro deste vidro bandas em 334 cm^{-1} referente a deformação destes tetraedros presentes na rede, $\delta(\text{PO}_4^{3-})$, além da banda em 682 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico das ligações P-O-P que compõem a rede vítrea, $\nu_s(\text{P-O-P})$ (97,98). Em maior valor de número de onda se tem bandas referentes ao estiramento simétrico e antissimétrico das ligações P-O terminais da rede vítrea de fosfatos, $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ e $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$, em 1164 e 1267 cm^{-1} , respectivamente (98). Logo, para um vidro totalmente a base de NaPO_3 , tem-se apenas espécies de tetraedros de fosfatos Q^2 , chamados metafosfatos.

Como descrito por trabalhos anteriores (37,55,99,100), a inserção inicial de molibdênio a rede vítrea pode ocorrer por espécies em diferentes números de oxidação de geometria tetraédrica e octaédrica. Para os vidros analisados, com adição de MoO_3 ao sistema vítreo de NaPO_3 , nota-se mudanças estruturais relacionadas a incorporação destas espécies de molibdênio a rede vítrea. Com adições iniciais de MoO_3 ao sistema, o espectro Raman apresenta diminuição das intensidades das bandas referentes a espécies de metafosfato, Q^2 , sugerindo que agora o molibdênio vai tomando parte da rede vítrea, inicialmente por ligações em pontes de espécies de molibdênio e tetraedros de fosfatos, Mo-O-P, devido a presença da banda em 390 cm^{-1} , referente também a deformação desta ligação, $\delta(\text{Mo-O-P})$ (98). Tal indício de incorporação também pode ser evidenciado pelo deslocamento da banda $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ terminal, que sofre deslocamento desde 1267 cm^{-1} , para $x = 0$, a menores valores de número de onda, já que é enfraquecida devido a incorporação das novas ligações Mo-O-P.

A inserção de MoO_3 também apresenta o surgimento de novas bandas em 946 cm^{-1} e 900 cm^{-1} de espécies de molibdênio, associadas aos estiramentos das ligações Mo=O e Mo-O_t terminais, de espécies de molibdênio tetra, penta e hexacoordenadas (37,98). Devido à presença na rede vítrea de ligações Mo-O-P, além de indícios de presença de espécies de molibdênio não apenas octaédricas, mas também tetracoordenadas, tem-se um deslocamento da banda referente ao estiramento da ligação Mo=O, quando se comparado ao material de partida apenas com espécies octaédricas, em 995 cm^{-1} (101). Aumentando-se o teor de MoO_3 na matriz, nota-se um aumento da intensidade destas bandas referentes a ligações em espécies de molibdênio, bem com uma diminuição de intensidade das bandas de metafosfatos, e para um vidro com $x = 0.3$ já quase não se nota a presença das bandas de Q^2 .

Para um sistema $x = 0.4$, há no espectro Raman deste o surgimento de uma banda em 838 cm^{-1} de $\nu(\text{Mo-O-Mo})$, entre pontes de oxigênio conectando espécies octaédricas de molibdênio, como no material de partida, MoO_3 (37). O surgimento desta banda é acompanhado da diminuição de intensidade da banda em 900 cm^{-1} $\nu(\text{Mo-O}^-)$. Estas modificações são observadas com o aumento do teor de MoO_3 , sugerindo que aumentando o teor de óxido de molibdênio neste sistema, a estrutura deste vidro passa a ser composta majoritariamente por espécies de molibdênio hexacoordenadas, conectadas entre si por pontes de oxigênio e assim formando aglomerados como clusters dentro da matriz vítrea, apesar da presença da banda em aproximadamente 390 cm^{-1} indicando ligações entre fosfatos e espécies de molibdênio formando a rede vítrea do material.

Com o aumento do teor de molibdênio, ocorre o deslocamento da banda intensa e larga referente a $\nu(\text{Mo=O})$ de diversas espécies de molibdênio para valores maiores de número de onda, em 978 cm^{-1} para $x = 0.8$, o que condiz com a tendência de a estrutura estar sendo compostas majoritariamente por espécies octaédricas de molibdênio.

Já para a última composição a ser preparada neste sistema binário, com $x = 0.9$, não se obteve um material vítreo como visto pelas análises por DRX e DSC. Seu difratograma de raios-X indica que o material cristalino formado possui estrutura próxima ao do MoO_3 pela concordância das reflexões obtidas pela técnica de DRX do material e dos picos desta fase cristalina. Além disto, vale destacar a presença de bandas de baixa intensidade em 775 e 848 cm^{-1} , que podem ser associadas ao estiramento da de ligações Mo-O^- de espécies tetraédricas, $\nu(\text{Mo-O}^-)$, como observados no espectro de $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, indicando a possibilidade de presença de espécies tetracoordenadas para os átomos de molibdênio nesta amostra.(102)

Tabela 1 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro Raman das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e dos compostos de referência MoO_3 e $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$.

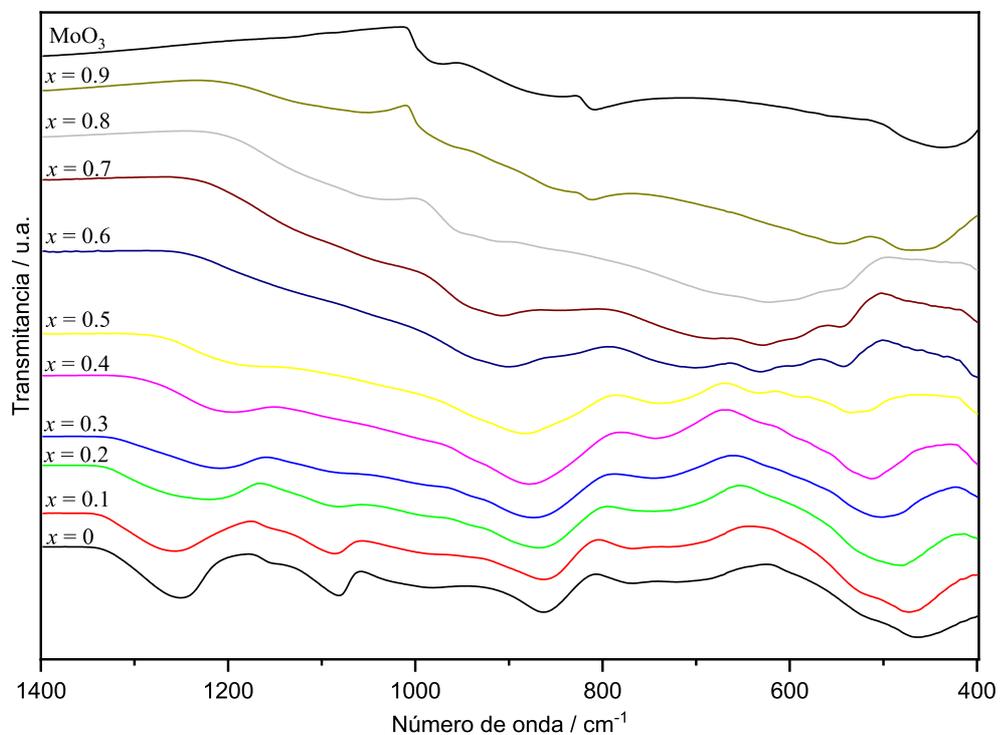
$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.7$	$x=0.8$	$x=0.9$	MoO_3	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	Atribuição
-	390	397	397	396	393	390	387	387	-	-	-	$\delta(\text{Mo-O-P} + \text{Mo-O})$ (98,102)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	390	$\delta(\text{Mo-O})$ (102)
682	687	692	730	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P})$ (98)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	775	-	-	$\nu_{as}(\text{Mo-O}^-)\text{Td}$ (102)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	818	818	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$ (101)
-	-	-	-	838	846	852	854	854	-	-	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$ (37,101)

-	-	-	-	-	-	-	-	-	848	-	-	$v_{as}(\text{Mo-O}^-)\text{Td}$ (102)
											877	$v(\text{Mo-O}_i)\text{Td}$ (102)
-	900	902	904	899	902	-	-	-	-	-	-	$v(\text{Mo-O}_i)\text{Td}$ (37,102)
-	946	945	946	950	955	964	971	978	-	-	-	$v(\text{Mo=O})$ (37,101)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	995	995	-	$v(\text{Mo=O})$ (101)
									1005			$v(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}\text{Q}^1$ (103)
1164	1162	1154	1123	1088	1091	-	-	-	-	-	-	$v_s(\text{PO}_2^-)\text{Q}^2$ (98)
1267	1254	1251	1237	1230	-	-	-	-	-	-	-	$v_{as}(\text{PO}_2^-)\text{Q}^2$ (98)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Foi realizada a análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Figura 15, para complementar na determinação da estrutura destes materiais, junto aos dados obtidos pela espectroscopia Raman.

Figura 15 – Espectro na região do infravermelho das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e do composto de referência MoO_3 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A Tabela 2 relaciona os principais modos vibracionais encontrados nos espectros no infravermelho dessas amostras. Observa-se para um vidro a base de NaPO_3 bandas em 462 e 520 cm^{-1} $\delta(\text{PO}_2)$, 720 e 769 cm^{-1} $\nu_s(\text{P-O-P})$, 862 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{P-O-P})$, 981 cm^{-1} $\nu_s(\text{P-O}_t)$, 1082 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{P-O}_t)$, 1154 cm^{-1} $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ e 1251 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$, sendo estas referentes a uma rede vítrea formada apenas por espécies de metafosfatos Q^2 (37,96,104–107).

Ao inserir MoO_3 à esta matriz vítrea, há um decréscimo gradual das intensidades de bandas referentes a espécies de fosfato Q^2 , indicando que a rede totalmente formada por espécies de metafosfatos vai sendo destruída. Para baixos teores de MoO_3 , $x < 0.3$, ocorre o surgimento de novas bandas em 740 cm^{-1} $\nu(\text{P-O-P})$ de espécies Q^1 , 633 cm^{-1} $\delta(\text{Mo-O-P})$ e 941 cm^{-1} $\nu(\text{Mo=O})$, sendo esta última referente a espécies hexacoordenadas, e o deslocamento à menores valores de número de onda da banda em 1251 cm^{-1} , além da possibilidade de se ter, juntamente a banda larga em 862 cm^{-1} , vibrações de $\nu(\text{P-O-P})$ de espécies Q^1 (46,97,99,108). Tais espécies Q^1 tratam-se de tetraedros de fosfatos conectados a um outro tetraedro de fosfato e a uma espécie do metal de transição em questão, molibdênio (**Mo-O-P-O-P**). De acordo com o comportamento observado destas bandas no espectro, assim como visto no Raman, há indícios que as espécies de molibdênio se insiram a rede pela troca de tetraedros de fosfato por poliedros de molibdênio, em uma possibilidade de rede alternada entre estas espécies, formando assim inicialmente espécies de pirofosfatos, Q^1 , para baixos teores de MoO_3 .

Ao se aumentar o teor de MoO_3 , $x \geq 0.4$, observa-se o início de um deslocamento para maiores valores de número de onda da banda larga em 876 cm^{-1} e que a cada adição indica ser relacionada a espécies de pirofosfatos $\nu(\text{P-O-P})$ Q^1 , bem como o aumento de intensidade e surgimento de uma nova banda em 633 cm^{-1} $\nu(\text{Mo-O-P} + \text{MoO}_2)$ e 535 cm^{-1} $\delta(\text{PO}_4^{3-})$ (37,93,108). Para esta última banda em destaque, demonstra que a incorporação de molibdênio forma uma rede vítrea a base deste, e assim produzindo cada vez mais espécies de ortofosfatos Q^0 isolados na rede vítrea, como um tetraedro de fosfato entre duas espécies do metal de transição (**MT-O-P-O-MT**). Com o aumento progressivo de molibdênio, para $x \geq 0.5$, a banda em 940 cm^{-1} , anteriormente fraca em intensidade vai sendo deslocados a maiores valores de número de onda, o que sugere que a rede passar estar sendo formada principalmente por espécies de molibdênio hexacoordenados, conectadas a tetraedros de fosfatos formando a rede vítrea e/ou conectadas entre si pelas pontes de ligações Mo-O-Mo formando clusteres, assim como observado no espectro Raman.

Adicional a isto, há o surgimento de uma banda larga e intensa centrada em 1037 cm^{-1} referente ao estiramento de unidades de espécies de tetraedros de ortofosfatos isolado dentro da

rede vítrea, PO_4^{3-} (93), indicando que a rede é ainda mais alternada por ligações entre espécies de molibdênio e fosfatos. Para a última amostra sintetizada neste sistema, $x = 0.9$, o espectro na região do infravermelho apresenta um comportamento muito semelhante ao do material de partida, MoO_3 na sua estrutura formada por octaedros de molibdênio MoO_6 , no entanto ocorre a presença da banda larga em 1037 cm^{-1} $\nu(\text{PO}_4^{3-})$.

Tabela 2 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro no infravermelho das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e do composto de referência MoO_3 .

$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.7$	$x=0.8$	$x=0.9$	MoO_3	Atribuições
462	473	479	474	-	-	-	-	-	-	-	$\delta(\text{PO}_2)$ (37)
-	-	-	-	535	535	541	544	541	545	-	$\delta(\text{PO}_4^{3-}) \text{ Q}^0$ (93)
-	-	-	-	633	634	631	627	624	-	-	$\delta(\text{Mo-O-P} + \text{O-Mo-O})$ (46,108)
720	717	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{ Q}^2$ (104,105)
-	-	740	742	741	736	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{ Q}^1$ (104- 106,109)
769	769	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P}) \text{ Q}^2$ (104,105)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	818	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$ (101)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	851	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
862	862	865	872	876	883	900	908	911	-	-	$\nu_{as}(\text{P-O-P}) \text{ Q}^2/\text{Q}^1$ (107,108)
-	-	941	938	941	940	940	946	950	961	973	$\nu(\text{Mo=O})$ (101)
981	986	991	995	992	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{PO}_i)$ $\text{Q}^2(96)$
-	-	-	-	-	-	-	1037	1038	1046	-	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-}) \text{ Q}^0$ (93)
1082	1086	1083	1083	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_{as}(\text{P-O}_i) \text{ Q}^2$ (106)
1154	1152	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{PO}_2^-) \text{ Q}^2$ (37)
1251	1257	1219	1209	1194	1184	-	-	-	-	-	$\nu_{as}(\text{PO}_2^-) \text{ Q}^2$ (37)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Diante disto, nota-se uma possível relação entre a variação da T_g e a composição estrutural destes vidros. Com a inserção inicial de molibdênio à rede, tem-se um aumento na T_g de maneira gradual até a composição com $x = 0.5$, enquanto que o aumento de MoO_3 a valores superiores a este na composição do vidro leva à uma diminuição das temperaturas associadas a T_g . Diretamente relacionado a isto, é observado pelas espectroscopias vibracionais que a incorporação de molibdênio à rede deste vidro, desde baixos teores até $x = 0.4$, se tem

uma quantidade maior de molibdênio sendo inserido a rede e formando novas ligações Mo-O-P com presença de espécies tetra, penta e hexa coordenadas do metal de transição, fazendo que assim haja uma extensão da rede vítrea e acarretando em maiores valores de Tg, com o máximo observado para o vidro contendo $x = 0.5$.

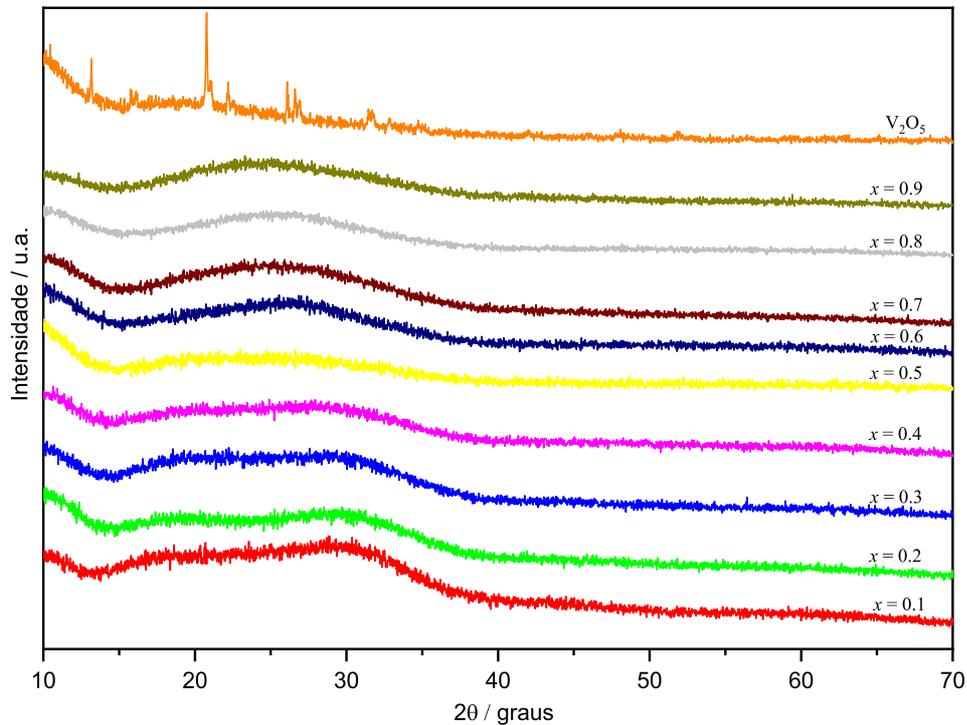
Para $x > 0.4$, o surgimento e aumento progressivo da banda em 846 cm^{-1} $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ no espectro Raman mostra a conversão gradual das espécies de molibdênio que formavam tais ligações Mo-O-P pela rede vítrea, por ligações entre espécies octaédricas de molibdênio, Mo-O-Mo, formando cluster pela estrutura do vítrea do material e estes tornam-se dominante nos espectros, indicando que há um domínio também destas espécies no sistema estudado. A ocorrência de ligações Mo-O-P indica que a rede vítrea esteja sendo aumentada, e na sequência os indícios de ligações majoritariamente entre espécies de molibdênio indicam que a rede possa estar sendo diminuída, pois a presença destas ligações sugerem a formação de clusters de espécies de molibdênio conectadas entre si, que podem agir como modificadores de rede vítrea, quebrando-a e assim tornando a estrutura dorsal do material menor, diminuindo os valores de temperatura de transição vítrea.

Para altos teores de $x\text{MoO}_3$, observamos nos espectros no infravermelho a presença de espécies Q^0 de fosfatos, indicando que ocorre a presença cada vez menor de espécies de tetraedros de fosfatos ligados entre si compondo a rede vítrea, e assim também favorecendo a formação de rede vítreas menores.

4.1.2 (1.0-x)NaPO₃-xV₂O₅

Neste sistema vítreo todas as amostras preparadas apresentaram coloração preta. A Figura 16 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de composição no sistema vítreo binário (1.0-x)NaPO₃-xV₂O₅, e para o precursor V₂O₅.

Figura 16 – Difração de raios-X das amostras no sistema vítreo $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e do composto de referência V_2O_5 .

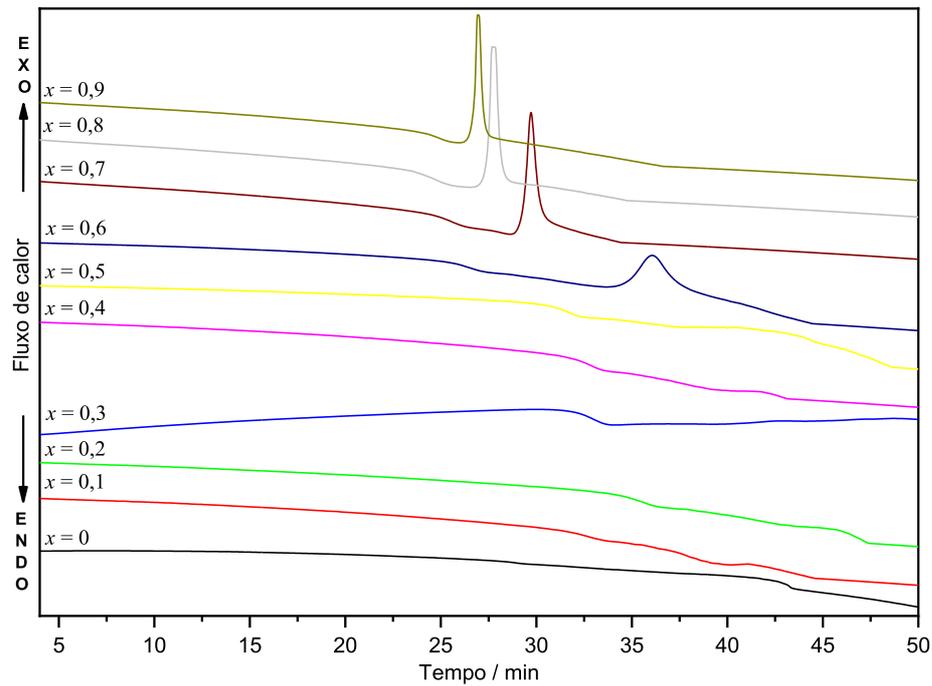


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os dados de DRX demonstram que todas as amostras sintetizadas no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ são materiais amorfs, devido à ausência de picos de difração em seus difratogramas.

Foi realizada a análise térmica deste sistema por DTA, conforme indicado na Figura 17. Todas as amostras apresentaram o fenômeno de T_g , o que demonstra que todas as amostras sintetizadas entre $x = 0.1$ e $x = 0.9$ se tratam de vidros, de acordo com os dados de DRX e DTA. Observa-se que com as variações na composição dos vidros, tem-se modificações nos valores de T_g e T_c , para os vidros preparados neste sistema. Foi apresentado o eixo x da Figura 17 abaixo em função do tempo do procedimento de modo a deixar a representação mais conveniente, devido a fenômenos de aumento de temperatura do forno com o processo de cristalização do material.

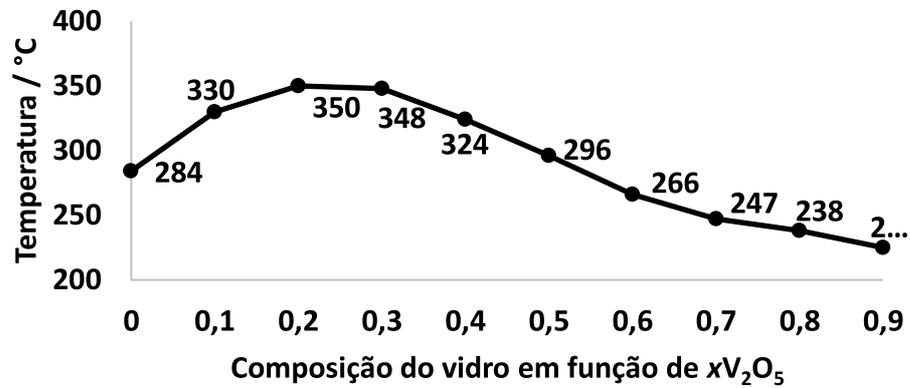
Figura 17 – Curvas de DTA das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A Figura 18, apresenta estas variações nos valores de T_g . A análise demonstra que inicialmente modificando-se a rede de tetraedros de fosfatos por pequenos teores de óxido de vanádio, tem-se o aumento da temperatura de transição vítrea até o vidro com $x = 0.3$. Para teores a partir de $x = 0.3$, nota-se um decréscimo rápido dos valores de T_g para estes vidros, que diminuem com o aumento do teor de V_2O_5 , e para o último vidro sintetizado neste sistema vítreo, $x = 0.9$, possui $T_g = 225\text{ }^\circ\text{C}$, que é menor que a T_g encontrada para o vidro totalmente a base de NaPO_3 , $x = 0$.

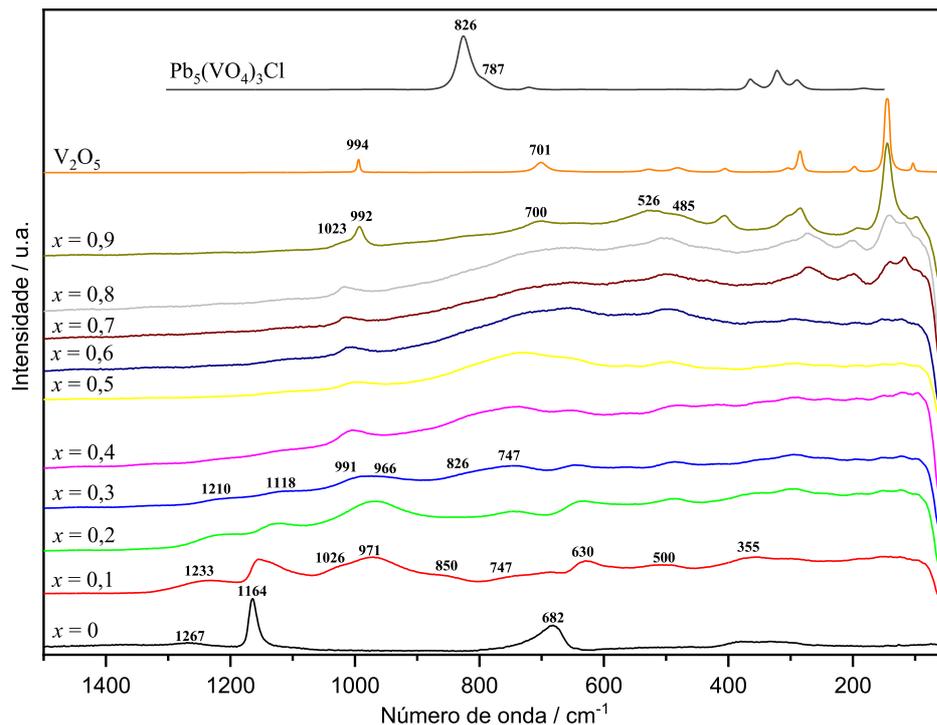
Figura 18 – Valores de Transição Vítreo observado para as amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Foi realizado, assim como no sistema binário descrito anteriormente, a análise por espectroscopia vibracional, Raman e no infravermelho, a fim de determinar-se como a matriz vítrea se comporta com a incorporação de vanádio ao sistema. Na Figura 19 tem-se os espectros Raman obtidos.

Figura 19 – Espectros Raman das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Adicionando óxido de vanádio ao sistema vítreo a base de NaPO_3 , nota-se assim como com adições de óxido de molibdênio, modificação na rede vítreo evidenciadas através do espectro Raman, como diminuição de intensidade das bandas referentes a estiramentos existentes entre os átomos de fósforo e oxigênio dos tetraedros de fosfato que compõem a rede vítreo, sendo estes de espécies Q^2 . Simultaneamente a estas modificações, observa-se o surgimento de diversas bandas no espectro com $x = 0.1$, em 500 cm^{-1} $\nu(\text{V-O-V})$, 630 cm^{-1} $\nu(\text{V-O-P} + \text{P-O-P})$, a banda larga e intensa em 971 cm^{-1} $\nu(\text{V=O}$ em espécies tetra- e pentacoordenadas) com dois ombros, em 850 cm^{-1} $\nu(\text{V-O}^-$ de espécies tetraédricas) e 1025 cm^{-1} $\nu(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ de espécies de pirofosfatos Q^1 , conectados entre si. (103,105,107,110–116).

A presença destas bandas, bem como o comportamento das bandas de espécies de fosfatos, indica que com as adições de vanádio a rede, mesmo em baixos teores, causa uma descontinuidade desta rede formada por espécies de fosfatos Q^2 , devido a novas ligações V-O-P, fazendo com que espécies Q^1 de fosfatos e Q^0 de fosfatos sejam formadas a cada adição de V_2O_5 , como visto em trabalhos anteriores, por RMN de estado sólido de ^{31}P (77). Tais espécies Q^1 e Q^0 são caracterizadas aqui por serem tetraedros de fosfatos conectados a apenas um outro tetraedro de fosfato vizinho e a uma espécie de vanádio, ou por ser presente entre duas espécies de vanádio, respectivamente. Assim como no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$, estas novas ligações fazem com que ligações P-O sejam enfraquecidas e deslocadas à menores valores de número de onda, como ocorre na banda de estiramento simétrico e assimétrico das ligações P-O terminais de espécies Q^2 , sofrendo deslocamento a menores valores de número de onda, observadas respectivamente em 1116 e 1211 cm^{-1} para o vidro com $x = 0.4$.

A presença de vanádio como espécies em outra geometria, como a tetraédrica e octaédrica, além da entropia relacionada ao sistema amorfo pode proporcionar um ambiente químico local diferente daquele encontrado no cristal de V_2O_5 , contendo apenas espécies em uma geometria de pirâmide tetragonal, onde a banda referente a esta vibração $\nu(\text{V=O})$ surge em 994 cm^{-1} , como é observado em diversos trabalhos na literatura, onde se observa este deslocamento para diferentes matrizes vítreas (107,109,112,117,118).

A incorporação de vanádio no vidro de composição $x = 0.1$ sugere-se ocorrer principalmente através de espécies de vanádio V^{IV} e V^{V} devido a possibilidade de ocorrer em geometrias tetra, penta e hexacoordenadas. Esta suposição justifica-se pela presença da intensa banda em 971 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações de V=O de espécies tetra e pentacoordenadas, além das bandas em 850 cm^{-1} de vanádio em uma geometria tetraédrica como observado para a estrutura de $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ (115). Em trabalhos semelhantes é retratado

a presença de espécies octaédricas de vanádio compondo a rede vítrea, além de ser presente nos aglomerados existentes no material, assim como observado nas vitrocerâmicas apresentadas neste trabalho mais a frente no sistema vítreo contendo 70%MT. Diferentemente do sistema de fosfato e molibdênio, nota-se que neste sistema, a inserção inicial de V_2O_5 causa além de novas ligações entre espécies de vanádio e os tetraedros de fosfatos, V-O-P, também com que novas ligações entre espécies de metavanadato ocorram, pela banda em 500 cm^{-1} , presente em todas os vidros analisados, o que corrobora a diminuição da rede vítrea formada por fosfatos, pois estas espécies geradas na estrutura podem agir como modificadores.

Ao prosseguir a adição de óxido de vanádio ao sistema, nota-se que a banda larga centrada em 742 cm^{-1} que pode ser atribuída a espécies de fosfatos isoladas na rede vítrea, MT- PO_4 -MT, $\nu(PO_4)^{3-}$ e $\nu(V-O-V)$ possui uma alta intensidade, bem como a banda em 647 cm^{-1} $\nu(V-O-P)$ e $\nu(P-O-P)$ de espécies de cadeia curta de fosfato (103,114,119). Tal comportamento indica que a rede agora está sendo formada ainda por espécies de poliedros de vanádio e fósforo alternados entre si, porém há uma maior presença de ligações entre espécies de vanádio, formando aglomerados na estrutura.

Para altos teores de V_2O_5 no sistema, observa-se nos espectros Raman a banda larga entre $600\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, referente as espécies de vanádio e fosfatos isoladas, mas também a espécies destas conectas entre si, além da alta intensidade da banda da ligação V-O-V em aproximadamente 500 cm^{-1} , e de estiramento da curta ligação V=O próximo a 1000 cm^{-1} . Cada adição de V_2O_5 torna o perfil do espectro Raman do vidro mais próximo ao perfil do V_2O_5 cristalino, que é formado por pirâmides tetragonais de vanádio conectadas entre si, assim indica que de maneira similar há uma possibilidade de existência de estruturas de vanádio conectadas entre si dentro da matriz vítrea, podendo ser estas de geometria e organização semelhante ao do precursor cristalino V_2O_5 (pirâmide tetragonal), mas também de geometria diferente a esta, como observado nos DRX de vitrocerâmicas do sistema ternário contendo 70%MT com presença de fases cristalinas de vanádio octaédricas e octaédricas distorcidas.

Para o último vidro sintetizado para este sistema, $x = 0.9$, tem-se um espectro Raman muito semelhante ao material de partida, no entanto nota-se a presença de uma banda ombro em 1023 cm^{-1} $\nu(P_2O_7)^{4-}$ e uma banda de baixa intensidade em 826 cm^{-1} $\nu(V-O^-)$ de tetraedros de vanádio. A Tabela 3 relaciona os principais modos vibracionais encontrados nos espectros Raman dessas amostras.

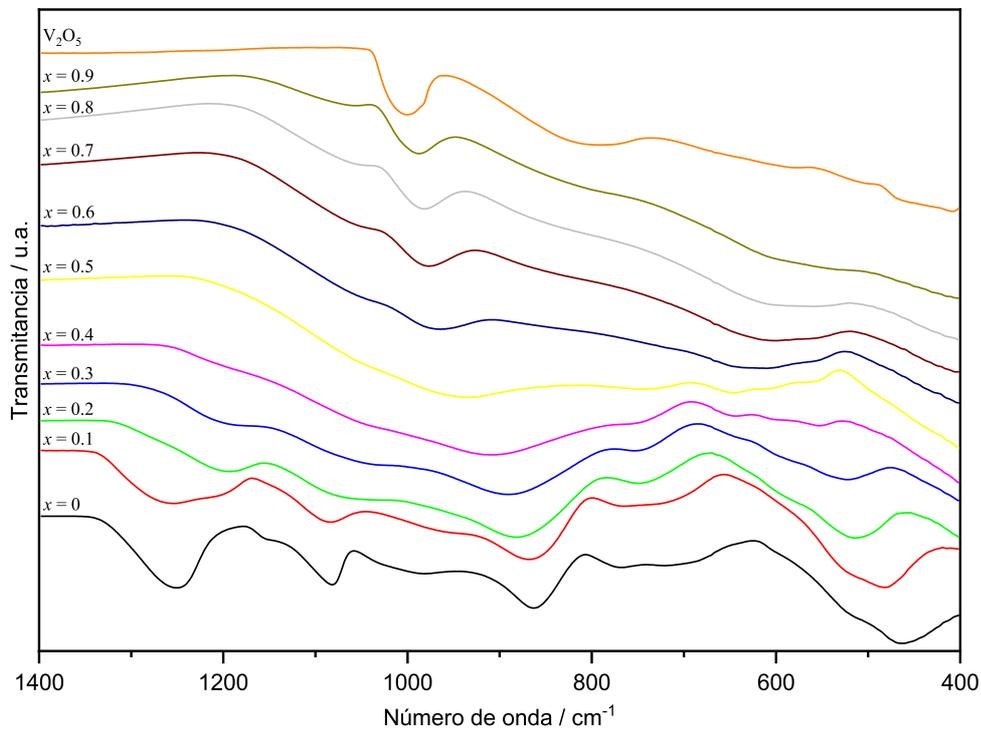
Tabela 3 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro Raman das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.

$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.7$	$x=0.8$	$x=0.9$	V_2O_5	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	Atribuição
334	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\delta(\text{PO}_4^{3-})$ (97)
-	355	358	350	350	348	350	-	-	-	-	-	$\delta(\text{V-O-P})$ (97)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	406	406	-	$\delta(\text{V-O}_{(3)}\text{-V})$ (110,111)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	485	481	-	$\delta(\text{V-O}_{(3)}\text{-V})$ (110,111)
-	500	487	486	483	492	497	500	500	-	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$ (114)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	526	527	-	$\nu(\text{V-O}_{(2)})$ (110,111)
-	630	639	647	652	651	656	653	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-P}) + \nu(\text{P-O-P})$ (107)
682	686	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P})$ (98)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	700	701	-	$\nu(\text{V-O-V})$ (110)
-	747	748	742	742	733	721	735	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-V} + \text{PO}_4^{3-}\text{Q}^0)$ (103,110,114,119)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$ (104)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	826	$\nu_s(\text{V-O}^-)$ (93,115)
-	850	-	826	821	822	820	821	824	826	-	-	$\nu_s(\text{V-O}^-)$ (115)
-	971	973	966	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{P-O-P} + \text{V=O})$ (116)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	992	994	-	$\nu(\text{V=O}) \text{VO}_5$ (35,110,111)
-	1026	1022	991	1005	1000	1007	1013	1017	1023	-	-	$\nu(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-} \text{Q}^1$ (103)
1164	1156	1123	1118	1116	1114	1106	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{PO}_2^-)$ (98)
1267	1233	1218	1210	1211	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ (98)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Foi realizada a análise vibracional também por espectroscopia na região do infravermelho, Figura 20, a fim de se determinar a estrutura juntamente ao Raman.

Figura 20 – Espectro na região do infravermelho das amostras no sistema vítreo binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e do composto de referência V_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

No espectro no infravermelho para este sistema binário, é possível observar o comportamento coerente ao demonstrado pelos espectros Raman, relacionado a modificações da estrutura vítrea de um vidro a base de fosfato Q^2 . Inicialmente, de forma semelhante ao sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$, com as adições de V_2O_5 ao sistema também ocorre diminuição em relação a intensidade das bandas de espécies de metafosfato, Q^2 , e o aumento de intensidade da banda larga e já intensa em 864 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico das ligações que compõem a rede vítrea $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})\text{ Q}^1$, mas também nesta região é esperado a presença de vibrações referentes a espécies de vanádio, como $\nu(\text{VO}_2)$ conectando espécies de vanádio, mas principalmente devido ao estiramento de espécies de fosfatos menos conectadas a outros tetraedros de fosfatos, como Q^1 (37,103,104,107,108). Simultaneamente ocorre o deslocamento de uma destas bandas a menores valores de número de onda, e o surgimento de um ombro em 1198 cm^{-1} $\nu(\text{PO}_2^-)\text{ Q}^2$ para o vidro contendo $x = 0.1$, e de outra banda em 745 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P Q}^1 + \text{V-O-P})$ para o vidro seguinte, $x = 0.2$ (37,105,106). Tal comportamento pode demonstrar que o vanádio está sendo inserido a rede de fosfatos e a quebrando formando assim espécies Q^1 conectadas entre si e à espécies de vanádio por formação de ligações de V-O-P entre seus poliedros.

Observa-se que com o aumento do teor de vanádio há o surgimento de novas bandas em 646 cm^{-1} $\delta(\text{V-O-P})$ e 546 cm^{-1} $\delta(\text{PO}_4^{3-})$, que aumentam suas intensidades com adições de V_2O_5 (93,112). As bandas de estiramento simétrico e assimétrico das ligações P-O-P tem cada vez mais sua intensidade diminuída, assim como as bandas relacionadas as ligações V-O-P. Este comportamento sugere que a estrutura do material vai sendo também composta por espécies de vanádio ligados entre si através de pontes de oxigênio, como clusters, com possibilidade de espécies em variados estados de oxidações e geometrias, e que a rede vítrea é formada por espécies de fosfatos como unidades isoladas de tetraedros de fosfatos, conectados a espécies de vanádio, suportados pela presença da banda em 1057 cm^{-1} referentes a um dos modos normais de vibração destas espécies $\nu(\text{PO}_4^{3-})$ para os vidros a partir de $x = 0.5$ (93).

Para vidros com teor de vanádio superior a $x = 0.4$, observa-se que o espectro na região do infravermelho vai tornando-se semelhante ao de seu precursor V_2O_5 , com a presença da banda larga em $\sim 1058\text{ cm}^{-1}$. A Tabela 4 mostra as atribuições das principais bandas observadas nos espectros.

Tabela 4 – Atribuição das principais bandas observadas no espectro no Infravermelho das amostras no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e do composto de referência V_2O_5 .

$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.7$	$x=0.8$	$x=0.9$	V_2O_5	Atribuições
462	483	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\delta(\text{PO}_2)$ (37)
-	-	-	546	551	557	-	-	-	-	-	$\delta(\text{PO}_4^{3-})\text{Q}^0$ (93)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	576	$\nu(\text{V-O})$ (110)
-	-	-	-	-	-	625	600	578	570	-	$\nu(\text{V-O}) +$ $\delta(\text{PO}_4^{3-})\text{Q}^0$
-	-	639	646	646	645	-	-	-	-	-	$\delta(\text{V-O-P})$ (112)
720	722	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P})$ (104,105)
-	-	745	746	747	741	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P})\text{Q}^1 +$ V-O-P (104– 106)
771	768	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P})\text{Q}^2$ (104,105)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	791	$\nu(\text{V-O}_{(2)}-\text{V})$ (112)
-	-	-	-	-	-	-	835	835	835	-	$\nu(\text{V-O-V})$ (112,113)
861	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_{as}(\text{P-O-P})\text{Q}^2$ (107,108)
-	868	882	891	908	934	-	-	-	-	-	$\nu_{as}(\text{P-O-P})\text{Q}^2/\text{Q}^1$ $+ \nu(\text{VO}_2)$ (37,105,108,113)
981	962	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-V})$ (96)
-	-	-	-	-	-	964	978	982	987	-	$\nu(\text{V=O})$ (105,110)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	$\nu(\text{V=O})$ (110)
-	-	-	-	-	1048	1057	1058	1058	1059	-	$\nu(\text{PO}_4^{3-})\text{Q}^0$ (93)
1082	1082	1063	1069	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_{as}(\text{P-O-V})$ (106)
1154	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(\text{PO}_2)\text{Q}^2$ (37)
-	1198	1192	1192	1200	-	-	-	-	-	-	$\nu_{as}(\text{PO}_2)\text{Q}^2$

1251 1256 - - - - - - - - - - $v_{as}(PO_2^-) Q^2 (37)$
 Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Assim como no sistema binário $NaPO_3-MoO_3$, observa-se para o sistema binário $NaPO_3-V_2O_5$ um comportamento estrutural que pode ser refletido nos valores de temperatura de transição vítrea para esta matriz. Inicialmente, com a adição de vanádio na rede vítrea, nota-se um aumento dos valores de temperatura de T_g , até os vidros contendo $x = 0.2$ e $x = 0.3$, quando se tem as maiores temperaturas de transição vítrea observadas para os vidros neste sistema $(1.0-x)NaPO_3-xV_2O_5$, com $350\text{ }^\circ\text{C}$ e $348\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Também se tem para estas pequenas adições de vanádio, formação de novas ligações V-O-P e V-O-V na rede vítrea, mas também se tem bandas referentes a espécies de fosfatos mais isoladas na rede vítrea, como espécies Q^1 e Q^0 , mesmo em baixos teores de V_2O_5 no sistema.

Isto indica que a rede inicialmente vai sendo estendida pelas novas ligações entre os tetraedros de fosfatos e as espécies de vanádio, e assim observa-se um aumento dos valores de T_g . Desde valores de $x = 0.1$, tem-se presença de aglomerados de espécies de vanádio pela estrutura do material, que podem agir como espécies modificadoras de rede limitando a expansão desta, enquanto que para o sistema binário estudado anteriormente ($NaPO_3-MoO_3$) um comportamento semelhante só é observado para teores mais altos do óxido de metal de transição, e assim os valores de T_g para o sistema $NaPO_3-V_2O_5$ são mais baixos.

Ao se prosseguir com a incorporação de óxido de vanádio, majoritariamente a estrutura do material vai sendo convertida a aglomerados de vanádio com ligações V-O-V, e acompanhado a isto a formação de espécies menos conectadas entre fosfato dentro da rede vítrea, como Q^1 e principalmente Q^0 . Logo, nota-se pelos espectros Raman e no infravermelho que ao se ter estas modificações da rede vítrea ocorre também uma queda das temperaturas de transição vítrea dos vidros preparados, que continua com o aumento de V_2O_5 até o último vidro sintetizado, com $x = 0.9$ e $T_g = 225\text{ }^\circ\text{C}$, a menor dentre todos os vidros preparados neste trabalho, indicando que a rede vítrea torna-se cada vez menos extensa, por limitações de conexões entre espécies de fosfatos e por possuir modificadores na estrutura “clusters” que agem quebrando-a.

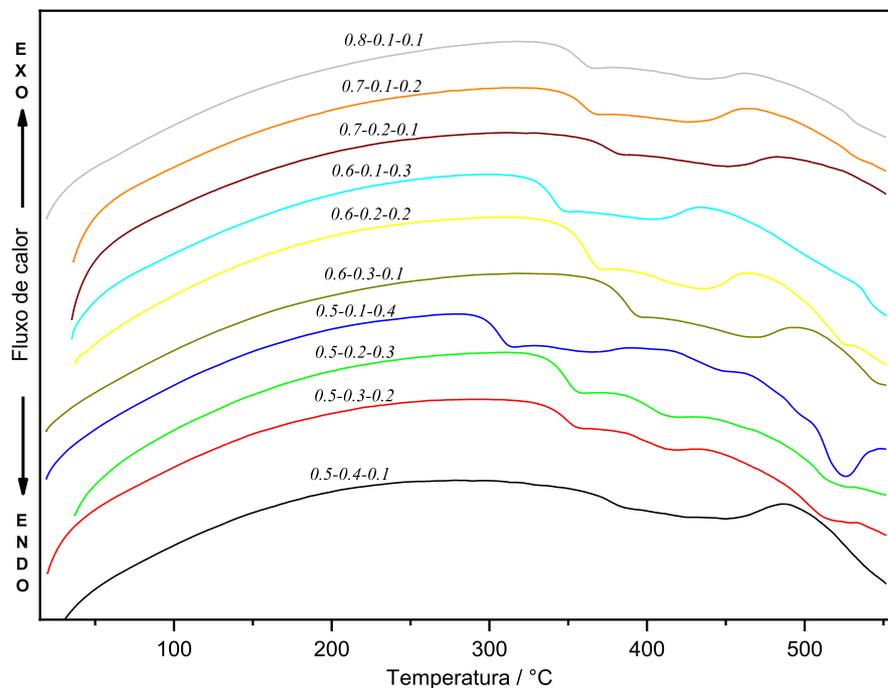
4.2 SISTEMA TERNÁRIO $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

O novo sistema ternário foi analisado por técnicas de DRX, DTA, espectroscopia Raman e no infravermelho, para observar como a rede vítrea destes materiais são formadas variando-se os teores de MoO_3 e V_2O_5 , em diversas faixas de NaPO_3 . Neste sistema vítreo todas as amostras preparadas apresentaram coloração preta.

4.2.1 Composições de 20-50% de óxidos de metais de transição

A Figura 21 apresenta as curvas de DTA para as amostras nos sistemas $0.8\text{NaPO}_3\text{-(}0.2\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ (**20%MT**); $0.7\text{NaPO}_3\text{-(}0.3\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ (**30%MT**); $0.6\text{NaPO}_3\text{-(}0.4\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ (**40%MT**); $0.5\text{NaPO}_3\text{-(}0.5\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ (**50%MT**).

Figura 21 – Curvas de DTA das amostras no sistema vítreo ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, contendo 20%MT, 30%MT, 40%MT e 50%MT em suas composições.



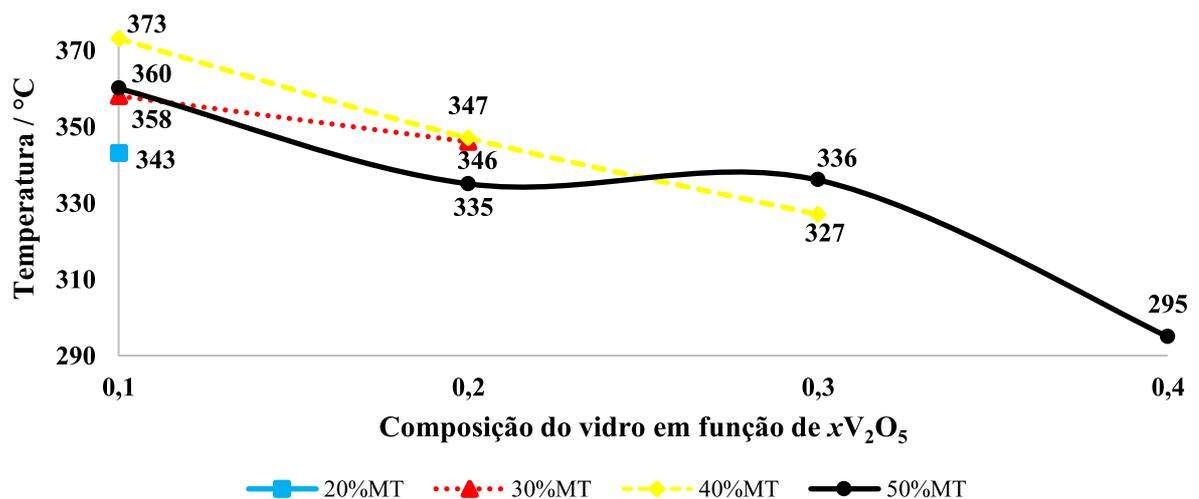
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Todas as amostras analisadas nestas diferentes faixas de composições de óxido de molibdênio e óxido de vanádio em uma incorporação simultânea em suas composições,

apresentaram o fenômeno de Tg associado à sua curva DTA, demonstrando que todas se tratam de vidros.

Observa-se modificações nos valores de Tg de acordo com a variação nas composições dos vidros preparados. A Figura 22, apresenta tais variações nos valores de Tg em função do teor de V_2O_5 no vidro preparado. De maneira análoga ao observado nos sistemas binários $NaPO_3$ - MoO_3 e $NaPO_3$ - V_2O_5 , desde o vidro contendo $x = 0.2$ há um decréscimo da Tg com o aumento de óxido de vanádio nas matrizes que contenham diferentes teores dos óxidos de metais de transição. Consta-se que a diminuição do teor de $NaPO_3$ na matriz faz com que os valores de Tg dos vidros onde $x = 0.1$ sejam os maiores.

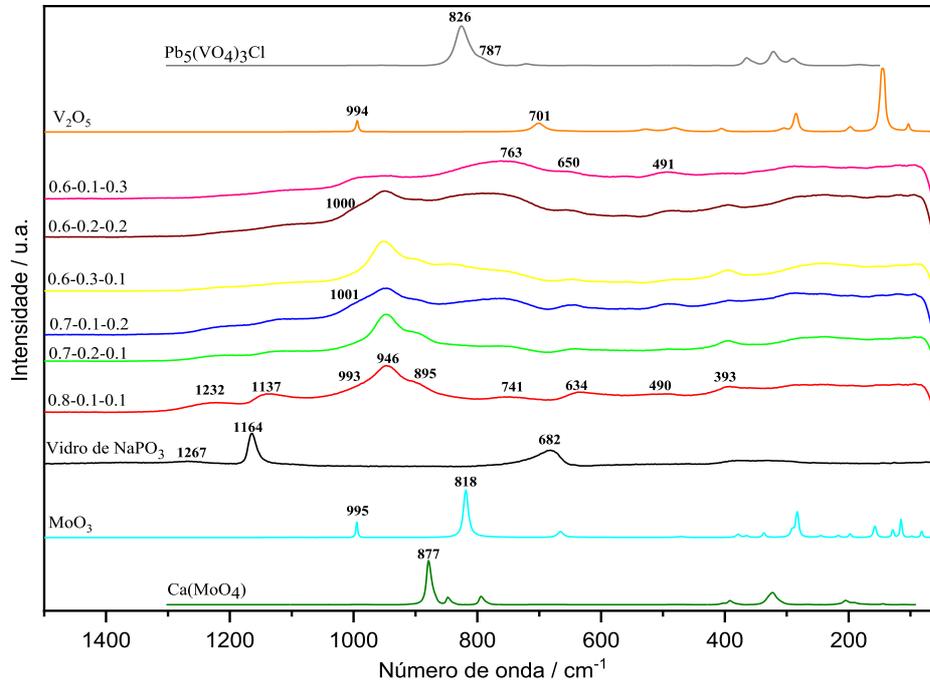
Figura 22 – Valores de Tg observado para as amostras no sistema vítreo ternário $NaPO_3$ - MoO_3 - V_2O_5 , contendo 20%MT, 30%MT, 40%MT e 50%MT em suas composições, em função de xV_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

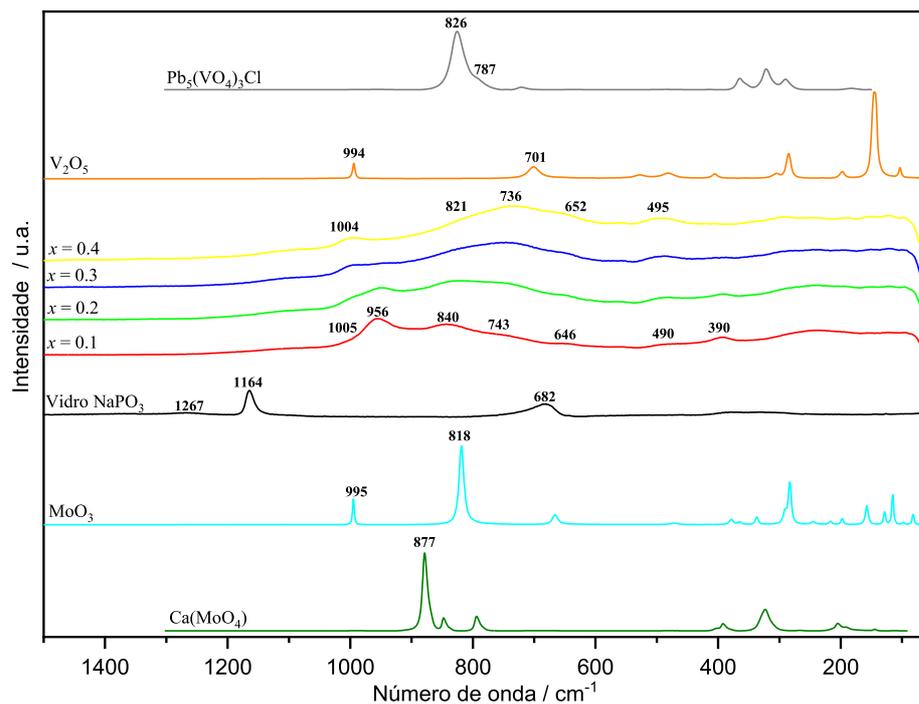
Foi realizado a análise por espectroscopia vibracional, Raman e no infravermelho, a fim de determinar-se como uma matriz vítrea a base de fosfato se comporta pela incorporação simultânea de ambos óxidos de metais de transição, MoO_3 e V_2O_5 , de baixo a médios teores nos diferentes sistemas, 20%MT a 50%MT. Para as atribuições dos modos vibracionais observados, considera-se as referências utilizadas para os sistemas binários estudados previamente. A Figura 23 e 24 apresentam os espectros Raman obtidos para estes vidros.

Figura 23 – Espectros Raman das amostras no sistema vítreo ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, contendo 20%MT, 30%MT, 40%MT em suas composições e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , Vidro de NaPO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 24 – Espectros Raman das amostras no sistema vítreo ternário $0.5\text{NaPO}_3\text{-(}0.5\text{-}x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , Vidro de NaPO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A espectroscopia Raman revela que o sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ contendo de baixos a médios teores dos óxidos de metais de transição, 20%MT a 50%MT, de forma simultânea na matriz vítrea a base de fosfatos, há um comportamento em tendência ao observado nos sistemas binários $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{MoO}_3$ e $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$, estudados previamente. As principais bandas observadas nos espectros Raman destes materiais vítreos são reportadas nas tabelas 5 e 6.

Com a incorporação dos óxidos, MoO_3 e V_2O_5 , tem-se inicialmente a quebra da rede dos fosfatos Q^2 , evidenciado pela diminuição de intensidade das bandas referentes a estes, em 334 cm^{-1} $\delta(\text{PO}_4)^{3-}$, 682 cm^{-1} $\nu_s(\text{P-O-P})$, 1164 cm^{-1} $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ e 1267 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$. A adição simultânea dos óxidos de metais de transição causa o surgimento das bandas referentes a presença dos metais na matriz, indicados estes como possíveis em diferentes geometrias e em variados estados de oxidação. Pode-se observar estas diferenças pelas bandas de espécies de molibdênio em 895 e 946 cm^{-1} referentes a $\nu(\text{Mo-O}^-)$ e $\nu(\text{Mo=O})$ de espécies de molibdênio tetra, penta e hexacoordenadas, e as bandas de espécies de vanádio em 490 , 741 e 993 cm^{-1} , onde as duas primeiras são atribuídas ao estiramento entre poliedros de sua espécie $\nu(\text{V-O-V})$, formando clusters, e a última ao $\nu(\text{V=O})$, presente para o vidro já com menor teor de metais em sua composição, 20%MT ($0.8\text{NaPO}_3\text{-}0.1\text{MoO}_3\text{-}0.1\text{V}_2\text{O}_5$).

Observa-se nos espectros Raman da grande maioria dos vidros entre 20% à 50%MT, bandas referentes a ligações entre estes metais de transição e tetraedros de fosfatos em 393 cm^{-1} $\delta(\text{Mo-O-P})$, esta não aparece para vidro com teor de V_2O_5 muito superior ao de MoO_3 , e a banda de 634 cm^{-1} à 650 cm^{-1} $\nu(\text{V-O-P})$, assim como nos sistemas binários individuais apresentados anteriormente. A presença destas ligações pode fazer com que rede vítrea anteriormente formada apenas por espécies de fosfatos seja estendida, e analogamente ao que foi observado anteriormente nos sistemas binários, os valores de T_g são maiores se comparado aos vidros com apenas conexões entre tetraedros de fosfatos Q^2 (vidro de NaPO_3).

A banda em 741 cm^{-1} pode ser principalmente atribuída ao estiramento de espécies de ortofosfatos Q^0 , isolados na rede vítrea, presente entre espécies dos metais de transição MT- PO_4 -MT. O que indicando que além da diminuição das espécies Q^2 por ligações MT-O-P (MT = Mo ou V), há quebra da rede vítrea formando espécies isoladas de fosfatos, o que pode favorecer assim um encurtamento da rede vítrea. Este comportamento é principalmente observado para os vidros cujo valor de V_2O_5 é maior em relação ao valor de MoO_3 .

Ao aumentar o teor de metais de transição como a partir de 30%MT, tem-se o surgimento de bandas entre 826 e 839 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a presença de espécies de vanádio tetraédricas e espécies octaédricas de molibdênio, $\nu(\text{V-O}^-)$ e $\nu(\text{Mo-O-Mo})$.

Nestes vidros ocorre uma diminuição dos valores de Tg pelo aumento do teor de óxido de vanádio e diminuição do teor de óxido de molibdênio na composição da matriz preparada. Isto demonstra que o vanádio não é um bom formador de rede vítreas longas como o molibdênio, pois com o aumento do seu teor há uma quebra da rede de fosfatos de maneira mais eficiente que com a inserção de molibdênio, devido a formação de aglomerados de espécies de vanádio, podendo agir como modificadores, além do fato de a sua inserção causar maior presença de espécies de fosfatos isolados de outros tetraedros de fosfatos (Q^1 e Q^0), que são os principais responsáveis pela formação da rede vítrea. Assim observa-se uma maior predominância de ligações entre espécies de vanádio do que destas espécies de vanádio com tetraedros de fosfatos.

Tabela 5 – Atribuição das principais bandas observadas no espectros Raman das amostras nos sistemas (a) $0.8\text{NaPO}_3-(0.2-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; (b) $0.7\text{NaPO}_3-(0.3-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; (c) $0.6\text{NaPO}_3-(0.4-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.

						Reagentes e padrões				Atribuição
(a)	(b)		(c)			MoO_3	V_2O_5	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	
$x =$ 0.1	$x =$ 0.1	$x =$ 0.2	$x =$ 0.1	$x =$ 0.2	$x =$ 0.3					
393	395	392	394	394	-	-	-	-	-	$\delta(\text{Mo-O-P} + \text{Mo-O})$
-	-	-	-	-	-	-	406	-	-	$\delta(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	-	-	481	-	-	$\delta(\text{V-O-V})$
490	-	490	487	493	491	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	-	-	527	-	-	$\nu(\text{V-O})$
634	647	648	645	652	650	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-P} + \text{P-O-P})$
-	-	-	-	-	-	-	701	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$
741	742	752	742	751	763	-	-	-	-	$\nu(\text{PO}_4)^{3-} Q^0 + \nu(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	-	818	-	-	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	826	$\nu(\text{V-O})\text{Td}$
-	826	822	839	826	824	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O})\text{Td} + \nu(\text{Mo-O-Mo})$
-	-	-	-	-	-	-	-	877	-	$\nu(\text{Mo-O})\text{Td}$
895	892	896	900	900	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Mo-O})\text{Td}$
946	946	950	949	949	950	-	-	-	-	$\nu(\text{Mo=O})$
-	-	-	-	-	-	-	994	-	-	$\nu(\text{V=O})$
-	-	-	-	-	-	995	-	-	-	$\nu(\text{Mo=O})$
993	996	1001	997	1000	1000	-	-	-	-	$\nu(\text{V=O})$
1137	1127	1117	1111	1108	1105	-	-	-	-	$\nu_s(\text{PO}_2^-) Q^2$
1232	1225	1217	1217	1217	1208	-	-	-	-	$\nu_{as}(\text{PO}_2^-) Q^2$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

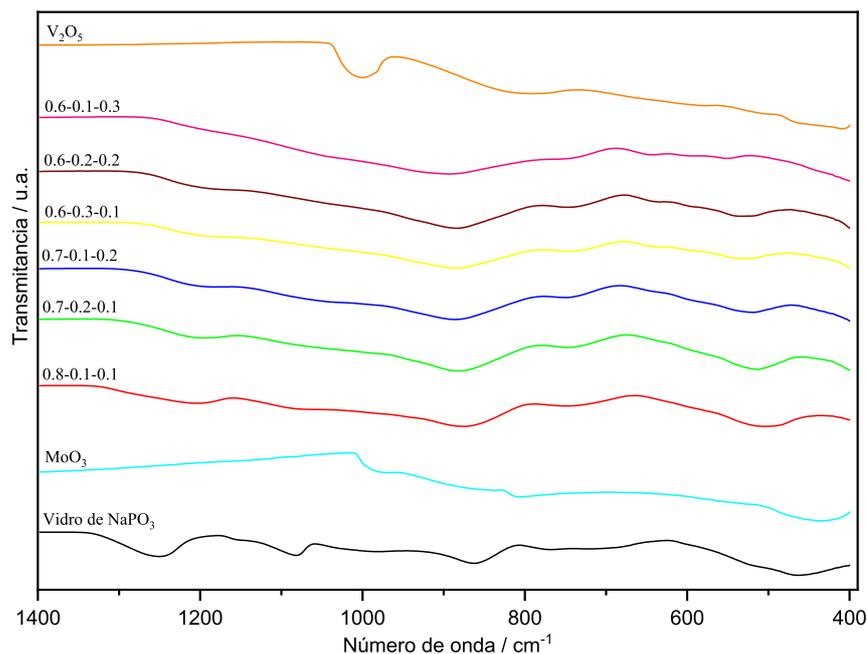
Tabela 6 – Atribuição das principais bandas observadas nos espectros Raman das amostras no sistema $0.5\text{NaPO}_3-(0.5-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.

$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	MoO_3	V_2O_5	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	Atribuição
-	-	-	-	-	-	390	-	$\delta(\text{Mo-O}^-)\text{Td}$
390	394	389	-	-	-	-	-	$\delta(\text{Mo-O-P} + \text{Mo-O}^-)$
-	-	-	-	-	406	-	-	$\delta(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	481	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$
490	487	489	495	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$
646	651	650	652	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-P} + \text{P-O-P})$
-	-	-	-	-	701	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$
743	736	743	736	-	-	-	-	$\nu(\text{PO}_4)^{3-} \text{Q}^0 + \nu(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	818	-	-	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
-	-	-	-	-	-	-	826	$\nu(\text{V-O}^-)\text{Td}$
840	830	820	821	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O}^- + \text{Mo-O-Mo})$
-	-	-	-	-	-	877	-	$\nu(\text{Mo-O}^-)\text{Td}$
956	951	941	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Mo=O} + \text{V=O})$
-	-	-	-	-	994	-	-	$\nu(\text{V=O})$
-	-	-	-	995	-	-	-	$\nu(\text{Mo=O})$
1005	1003	1003	1004	-	-	-	-	$\nu(\text{V=O}) + \nu(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-} \text{Q}^1$
1098	1114	1104	1111	-	-	-	-	$\nu_s(\text{PO}_2^-) \text{Q}^2$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

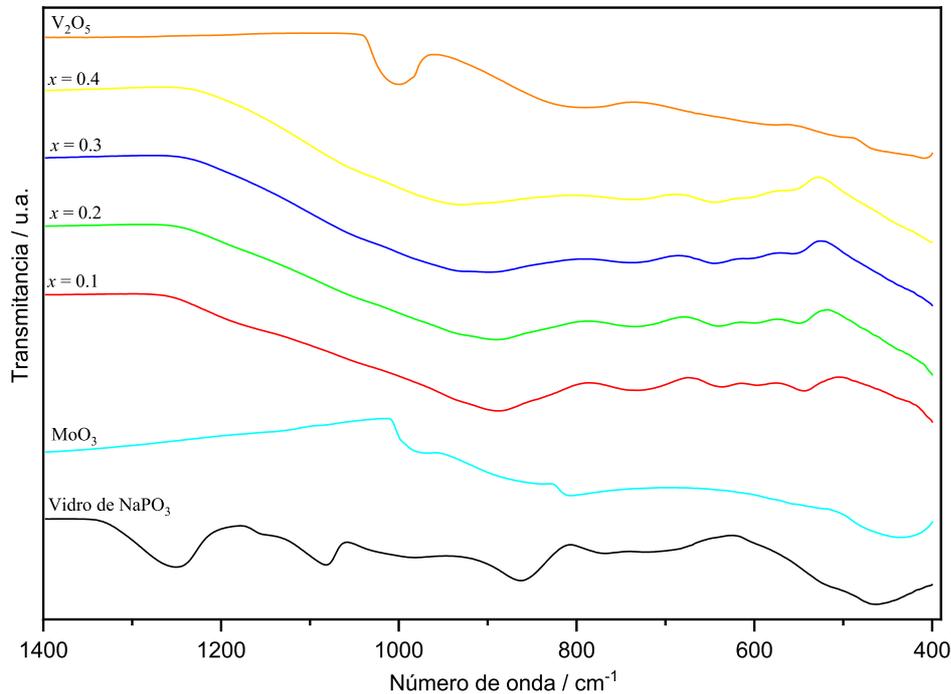
Foi realizado também análises vibracionais de espectroscopia na região do infravermelho, Figuras 25 e 26, de modo a contribuir a espectroscopia Raman para determinar a estrutura dos vidros estudados.

Figura 25 – Espectros na região do infravermelho das amostras no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, contendo 20%MT, 30%MT, 40%MT em suas composições e dos compostos de referência Vidro de NaPO_3 , MoO_3 e V_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 26 – Espectros na região do infravermelho das amostras no sistema $0.5\text{NaPO}_3-(0.5-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência Vidro de NaPO_3 , MoO_3 e V_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

As principais bandas encontradas pela análise espectroscópica na região do infravermelho são apresentadas nas tabelas 7 e 8. Os dados concordam com os observados nos espectros Raman, sobre a quebra da rede de fosfatos Q^2 e agora o surgimento de estruturas de fosfatos menos polimerizadas, como inicialmente Q^1 , pela diminuição de intensidade das bandas em 720 e 769cm^{-1} $\nu_s(\text{P-O-P})$, 981 $\nu_s(\text{P-O})_t$, 1082 $\nu_{as}(\text{P-O})_t$ e 1154 cm^{-1} $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ todas de espécies Q^2 e o surgimento de uma nova banda em 741 cm^{-1} $\nu_s(\text{P-O-P})$ Q^1 e pelo alargamento e deslocamento a maiores valores de número de onda da banda em 874 cm^{-1} com o aumento do teor dos óxidos de metais de transição, esta presente para todos os vidros preparados nesta faixas de composições de 20%MT a 50%MT.

A banda em 1251cm^{-1} $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ Q^2 no vidro de NaPO_3 , é deslocada inicialmente para 1208 cm^{-1} , e para cada aumento no teor de óxido de metais de transição no vidro preparado prossegue a valores de número de onda ainda menores, juntamente a diminuição de sua intensidade. O que ocorre devido ao surgimento de novas ligações MT-O-P (MT = Mo/V) indicadas pela banda de deformação angular desta em 645 cm^{-1} .

A banda de alta intensidade na faixa de 862 cm^{-1} , que sofre deslocamento para maiores valores de energia pode também ser relacionada a presença de espécies de vanádio conectadas entre si, para baixos teores do mesmo, como visto no sistema binário. Ao se aumentar os teores dos óxidos de metais de transição, e especialmente em casos onde é observado o teor maior de V_2O_5 em relação a MoO_3 (especialmente para os vidros com menor teor de NaPO_3), espécies de fosfatos Q^0 podem ser observadas devido a bandas de em aproximadamente 540 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , relacionadas a deformação e estiramento de modos normais destas espécies isoladas de outros fosfatos.

Tabela 7 – Atribuição das bandas encontradas nos espectros no infravermelho das amostras nos sistemas vítreos (a) $0.8\text{NaPO}_3-(0.2-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; (b) $0.7\text{NaPO}_3-(0.3-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; (c) $0.6\text{NaPO}_3-(0.4-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$; e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5

(a)	(b)		(c)			Reagentes		Atribuições
$x = 0.1$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	MoO_3	V_2O_5	
490	513	522	515	516	-	-	-	$\delta(\text{PO}_2)$
-	-	-	540	540	550	-	-	$\delta(\text{PO}_4^{3-})\text{Q}^0$
-	-	-	-	-	-	558	-	$\nu(\text{OMo}_3)$
-	-	-	-	-	-	-	576	$\nu(\text{V-O})$
-	590	598	596	595	598	-	-	$\nu(\text{V-O})$
-	-	645	641	640	645	-	-	$\delta(\text{Mo-O-P} + \text{V-O-P})$
739	741	747	740	744	738	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P})\text{Q}^1 + \nu(\text{V-O-P})$
-	-	-	-	-	-	-	793	$\nu(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	-	808	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
-	-	-	-	-	-	848	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
874	882	887	882	882	893	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})\text{Q}^2/\text{Q}^1 + \nu(\text{VO}_2)$
-	930	931	931	938	-	-	-	$\nu(\text{Mo=O})$
-	-	-	-	-	-	973	-	$\nu(\text{Mo=O})$
-	-	-	-	-	-	-	1000	$\nu(\text{V=O})$
1081	1075	-	-	-	-	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O}^-)_t\text{Q}^2$
-	-	-	-	-	1048	-	-	$\nu(\text{PO}_4^{3-})\text{Q}^0$
1208	1196	1197	1202	1193	1193	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)\text{Q}^2$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 8 – Atribuição das bandas observadas nos espectros no infravermelho das amostras no sistema vítreo $0.5\text{NaPO}_3-(0.5-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5

$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	MoO_3	V_2O_5	Referências
544	547	553	552	-	-	$\delta(\text{PO}_4^{3-})\text{Q}^0$
-	-	-	-	558	-	$\nu(\text{OMo}_3)$
-	-	-	-	-	576	$\nu(\text{V-O})$

597	598	602	600	-	-	$v(V-O)$
640	639	645	646	-	-	$\delta(Mo-O-P + V-O-P)$
730	732	731	737	-	-	$v_s(P-O-P) Q^1 + v(V-O-P)$
-	-	-	-	-	793	$v(V-O-V)$
-	-	-	-	808	-	$v(Mo-O-Mo)$
-	-	-	-	848	-	$v(Mo-O-Mo)$
886	887	891	-	-	-	$v_{as}(P-O-P) Q^2/Q^1 + v(VO_2)$
937	938	935	932	-	-	$v(Mo=O)$
-	-	-	-	973	-	$v(Mo=O)$
-	-	-	-	-	1000	$v(V=O)$
-	1062	1062	1061	-	-	$v(PO_4^{3-}) Q^0$
1189	-	-	-	-	-	$v_{as}(PO_2^-) Q^2$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.2.2 Sistemas ternários $0.3NaPO_3-(0.7-x)MoO_3-xV_2O_5$ e $0.1NaPO_3-(0.9-x)MoO_3-xV_2O_5$

A incorporação de ambos os óxidos de metais de transição MoO_3 e V_2O_5 em altos teores, 70%MT e 90%MT, pode causar grandes mudanças no sistema vítreo a base de fosfato, desde a formação de um vidro com estrutura de alta semelhança ao material cristalino de partida até a não formação de um vidro, pela ausência de estruturas formadoras de rede, presença de espécies de estrutura de alta rigidez para formação de estrutura amorfa ou até mesmo pela possibilidade de formação de espécies modificadores de rede vítrea.

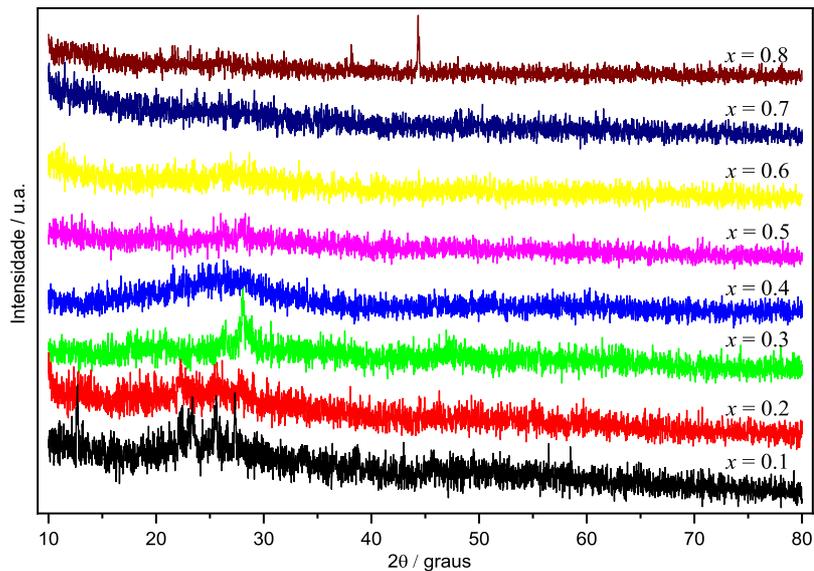
Como observado nos sistemas binários e no sistema ternário com 20% a 50%MT estudados anteriormente, seções 4.1.1, 4.1.2 e 4.2.1, ambos os óxidos de metais de transição MoO_3 e V_2O_5 , quando adicionados a rede vítrea a base de fosfato, inicialmente em baixos teores, causam a formação de novas ligações do tipo P-O-MT (MT = Mo/V), através de pontes de oxigênios entre os tetraedros de fosfato e os poliedros destes metais, podendo ser tetra-, penta- ou hexa-coordenados.

Neste sistema contendo 70%MT e 90%MT de uma mistura dos óxidos de metais de transição, MoO_3 e V_2O_5 , analisou-se como a incorporação simultânea de ambos em altos teores é capaz de afetar a rede vítrea. As propriedades estruturais puderam ser observadas através das técnicas de DTA, DRX e, principalmente, pela espectroscopia Raman e no Infravermelho.

Foi observado, através da análise por Difração de raios-X, Figura 27, que todas as amostras no sistema vítreo $0.1NaPO_3-(0.9-x)MoO_3-xV_2O_5$ (90%MT) são materiais amorfos ou possuem uma grande proporção de uma fase amorfa estrutural. Alguns destes materiais apresentaram um ou dois picos de difração de fase cristalina em seus difratogramas de raios-X,

como os vidros no sistema contendo 90%MT, em $x = 0.8$; 0.3; 0.2 e 0.1, indicando que o material teria presença de cristais pequenos e que a estrutura poderia estar tendendo-se a ordenação, mas esta não foi alcançada devido ao congelamento rápido da estrutura no processo de resfriamento do fundido.

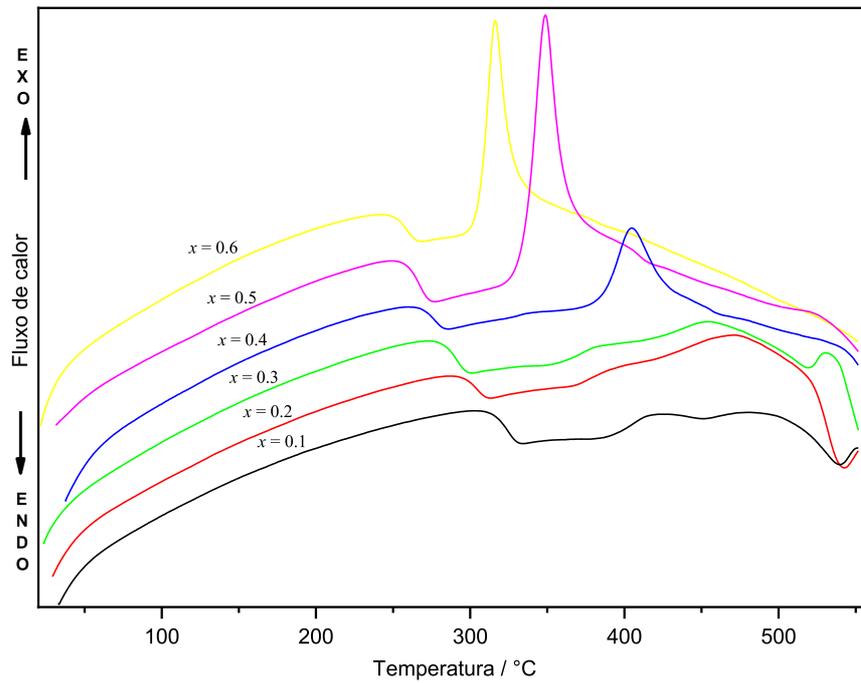
Figura 27 – Análise de difração de raios-X das amostras no sistema vítreo ternário $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

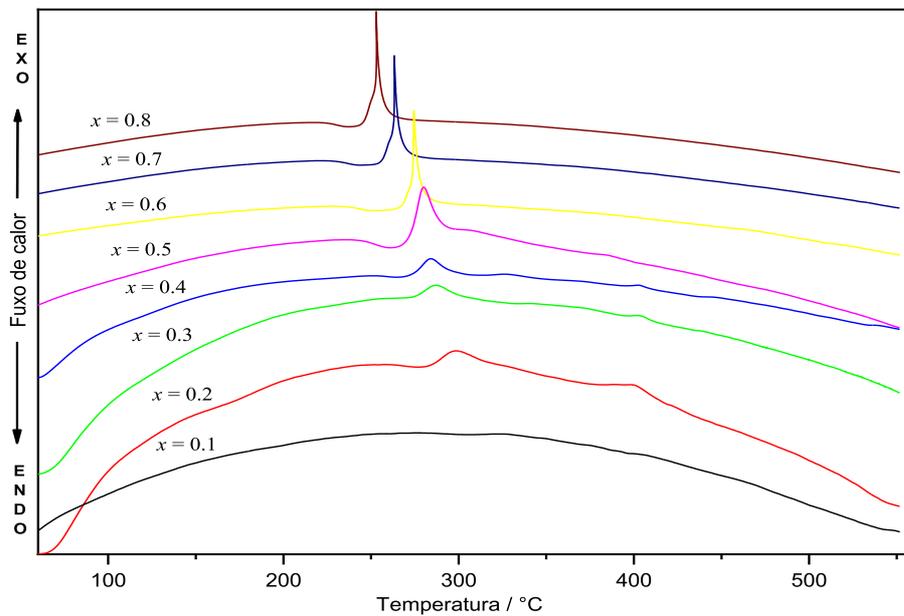
Nas Figura 28 e 29, são observadas as curvas de DTA para estes sistemas ternários, onde todas as amostras apresentam o fenômeno de Tg, indicando que todas tratam-se de vidros. Apesar de não ser apresentado os DRX dos materiais no sistema contendo 70%MT, é possível sugerir que estes tratam-se de vidros, pois são materiais com menor teor de modificadores da rede de fosfatos do que os do sistema contendo 90%MT, e principalmente pela presença do fenômeno de Tg em suas curvas de DTA.

Figura 28 – Curvas de DTA das amostras no sistema vítreo ternário $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 29 – Análise de DTA das amostras no sistema vítreo $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$.

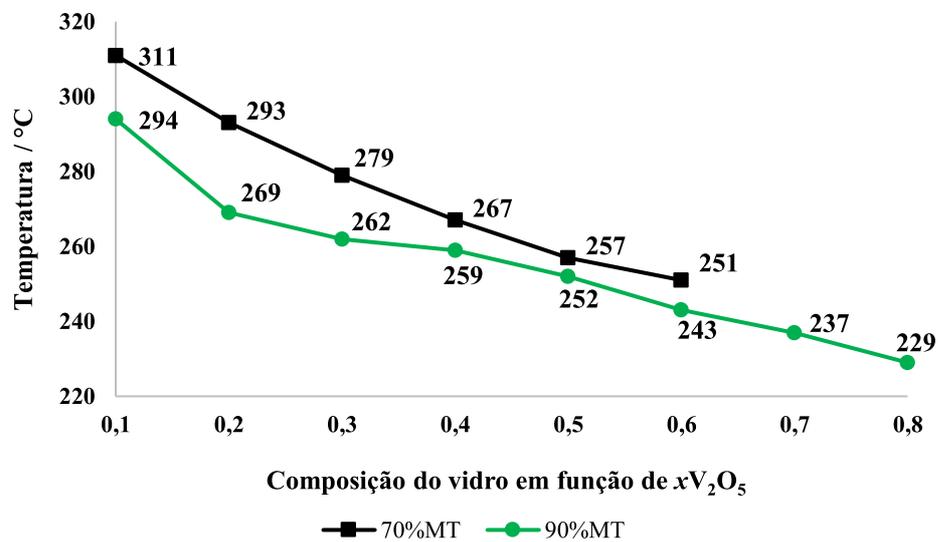


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

De maneira semelhante ao visto nos sistemas ternários estudados na seção anterior, 4.2.1, se tem a tendência do decréscimo da temperatura de Tg com a adição de V_2O_5 ao sistema,

e para os sistemas contendo 70%MT e 90%MT é observado uma ligeira linearidade com este decréscimo dos valores de Tg. Para o vidro $0.1\text{NaPO}_3\text{-}0.8\text{MoO}_3\text{-}0.1\text{V}_2\text{O}_5$ uma Tg em cerca de $294\text{ }^\circ\text{C}$ é observada, e com as adições de V_2O_5 esta temperatura diminui, até atingir $229\text{ }^\circ\text{C}$ para o último vidro sintetizado neste sistema ternário, $0.1\text{NaPO}_3\text{-}0.1\text{MoO}_3\text{-}0.8\text{V}_2\text{O}_5$, sendo o com maior teor de óxido de vanádio dentre os analisados no sistema $\text{NaPO}_3\text{-}\text{MoO}_3\text{-}\text{V}_2\text{O}_5$ estudado, e com a menor Tg entre todos os vidros sintetizados neste sistema ternário.

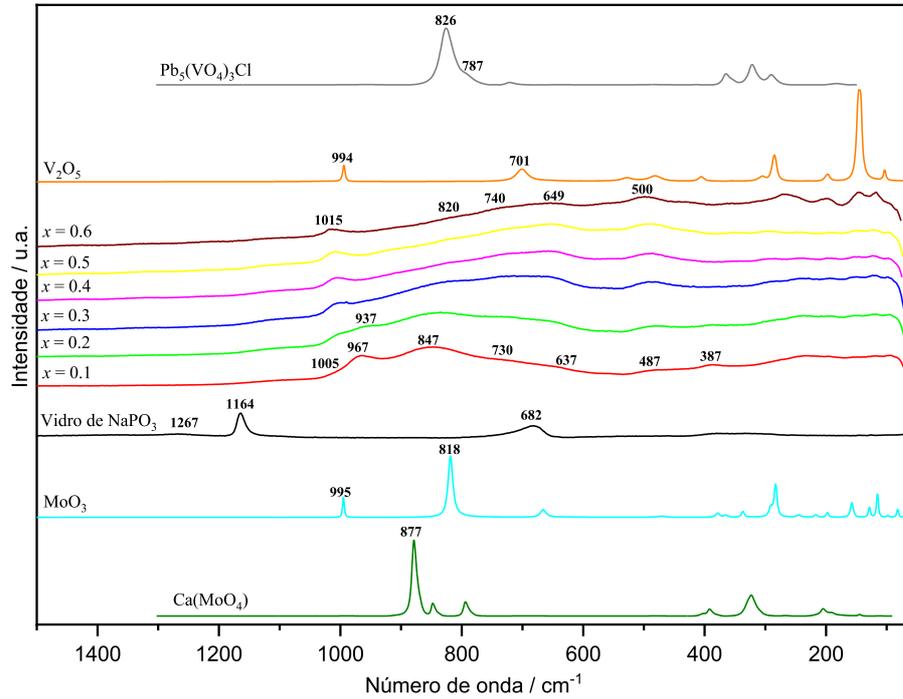
Figura 30 – Valores de Tg observados para as amostras nos sistemas vítreos ternários $\text{NaPO}_3\text{-}\text{MoO}_3\text{-}\text{V}_2\text{O}_5$ contendo 70%MT e 90%MT.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

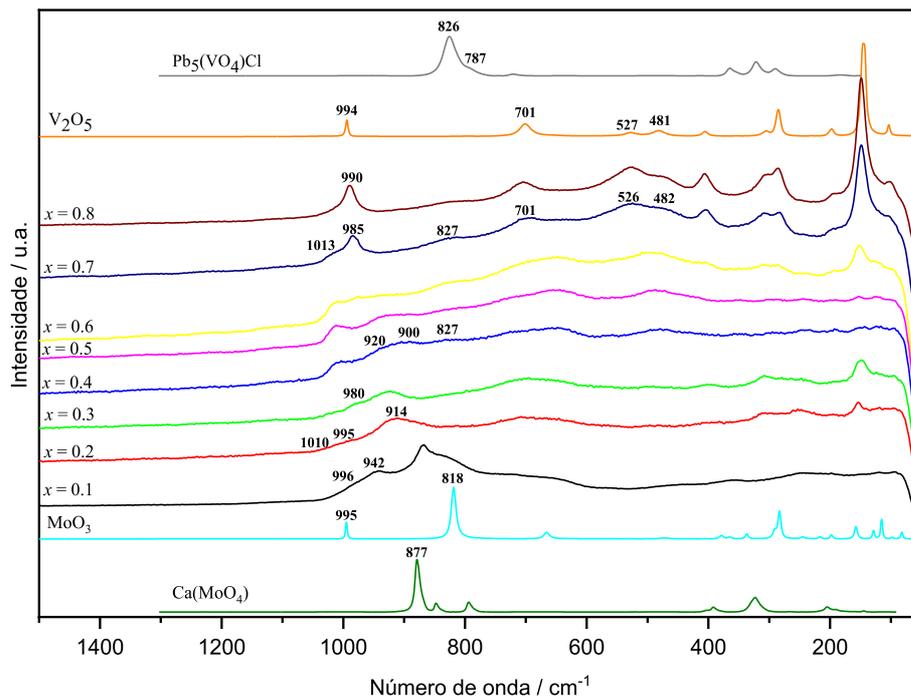
As análises por espectroscopia vibracional foram realizadas a fim de se determinar como a estrutura destes materiais estão sendo formadas, com um foco especial em como ocorreria a formação da rede vítrea, visto alta concentração de metais de transição, em ambos os sistemas. Para as atribuições dos modos vibracionais observados, considera-se as referências utilizadas para os sistemas binários estudados inicialmente. Os espectros Raman de cada uma das amostras preparadas nestes sistemas contendo 70%MT e 90%MT são apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

Figura 31 – Espectros Raman das amostras no sistema vítreo $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , Vidro de NaPO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 32 – Espectro Raman das amostras no sistema vítreo $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

As principais bandas relacionadas as vibrações existentes na estrutura dos vidros são apresentadas na tabela 9 e 10. Ambos sistemas $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ podem ter seus espectros Raman discutidos juntos, devido a semelhança encontradas nestes.

Devido à baixa concentração de NaPO_3 nos vidros, principalmente no sistema contendo 90%MT, bandas relacionadas a espécies de fosfatos Q^2 não são observadas nos espectros Raman destes materiais. No entanto, nota-se a presença de bandas relacionadas a estes tetraedros de fosfatos conectados a espécies de molibdênio e vanádio por pontes de oxigênio como observado anteriormente, MT-O-P, em 387 cm^{-1} $\delta(\text{Mo-O-P})$ e 637 cm^{-1} $\nu(\text{V-O-P})$, que se intensificam quando o teor do respectivo metal de transição é aumentado em relação ao outro.

Para todos os vidros, em exceção aos vidros $0.1\text{NaPO}_3-0.8\text{MoO}_3-0.1\text{V}_2\text{O}_5$, é observado a presença de bandas relacionadas a ligações entre espécies de vanádio, como aglomerados destas espécies possuindo o metal de transição vanádio em um ambiente com variadas geometrias, como observados nas vitrocerâmicas estudadas no capítulo seguinte. Isto indica que novamente mesmo para baixos teores, temos a inserção destas novas ligações entre espécies de vanádio na matriz vítrea, entre 480 à 500 cm^{-1} $\nu(\text{V-O-V})$, podendo agir como modificadores da rede vítrea. Já ligações entre espécies de molibdênio não são claramente observadas nos vidros sintetizados, mas devido a tendência de comportamento observado no sistema binário $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ nos sistemas ternários anteriores, elas podem estar presentes com bandas entre 868 à 820 cm^{-1} $\nu(\text{Mo-O-Mo})$, em destaque para os vidros com maiores teores de MoO_3 . Nesta mesma faixa de número de onda, há indícios de estiramentos de ligações $\nu(\text{V-O}^-)$ de espécies tetracoordenadas para todos os vidros preparados. Para valores de energias superiores podemos observar bandas que podem também indicar para vidros em baixos teores de óxido de molibdênio, espécies de molibdênio possivelmente tetracoordenadas nestes sistemas, pela banda em aproximadamente 900 cm^{-1} $\nu(\text{Mo-O}^-)$.

As bandas observadas em maiores valores de número de onda para todos os vidros, como entre 990 à 1016 cm^{-1} $\nu([\text{P}_2\text{O}_7]^{4-} + \text{V=O})$ podem indicar que para todas as composições, além da presença de espécies de vanádio de variadas geometrias (penta e hexacoordenadas) em clusters na estrutura vítrea, há também presença de espécies de fosfatos como dímeros de pirofosfatos, Q^1 , visto a alta despolimerização da rede vítrea pelas modificações causadas pela inserção dos óxidos de metais de transição, em especial para a inserção de V_2O_5 , que ao ser aumentada nota-se um alargamento e deslocamento desta banda para maiores valores de número de onda, pela presença destas espécies isoladas. Também com o aumento de óxido de

vanádio, bandas das espécies Q^0 (MT- PO_4 -MT) são intensificadas em aproximadamente 715 à 750 cm^{-1} .

Os vidros nos dois sistemas com teores de 0.4 à 0.6 em relação a x , apresentam uma alta semelhança dos seus espectros Raman se comparados os dois sistemas com teores de $NaPO_3$ distintos, e para os vidros nestes dois sistemas com $x = 0.1$ é observado uma grande diferença entre si. Quando se analisa o perfil dos espectros Raman com o aumento do teor de V_2O_5 , nota-se que estes possuem uma tendência em serem cada vez mais semelhantes ao do seu respectivo precursor cristalino, indicando que cada vez mais a rede vítrea é formada por espécies conectadas de vanádio, como as existentes nos clusters. E no sistema contendo 90%MT, com $x = 0.7$ e 0.8, se tem um espectro de altíssima semelhança ao do óxido de vanádio cristalino, apesar de ainda tratar-se de um material vítreo, como detectado por análises prévias.

Tabela 9 – Atribuição das principais bandas observadas nos espectros Raman das amostras no sistema vítreo $0.3NaPO_3-(0.7-x)MoO_3-xV_2O_5$ e dos compostos de referência $Ca(MoO_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $Pb_5(VO_4)_3Cl$.

$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	MoO_3	V_2O_5	$Ca(MoO_4)$	$Pb_5(VO_4)Cl$	Atribuições
387	384	-	-	-	-	-	-	-	-	$\delta(Mo-O-P + Mo-O)$
-	-	-	-	-	-	-	406	-	-	$\delta(V-O-V)$
-	-	-	-	-	-	-	481	-	-	$\delta(V-O-V)$
487	486	490	493	488	500	-	-	-	-	$\nu(V-O-V)$
637	647	653	649	648	649	-	-	-	-	$\nu(V-O-V + P-O-P)$
-	-	-	-	-	-	-	701	-	-	$\nu(V-O-V)$
730	728	736	729	732	740	-	-	-	-	$\nu(PO_4)^{3-} Q^0 + \nu(V-O-V)$
-	-	-	-	-	-	818	-	-	-	$\nu(Mo-O-Mo)$
847	839	823	822	823	820	-	-	-	-	$\nu(V-O)Td + \nu(Mo-O-Mo)$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	826	$\nu(V-O)Td$
-	-	-	-	-	-	-	-	877	-	$\nu(Mo-O)Td$
967	955	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu(Mo=O)$
-	-	-	-	-	-	-	994	-	-	$\nu(V=O)$
-	-	-	-	-	-	995	-	-	-	$\nu(Mo=O)$
1005	1006	1006	1007	1012	1015	-	-	-	-	$\nu(P_2O_7)^{4-} Q^1 + \nu(V=O+Mo=O)$
1112	1107	1105	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(PO_2) Q^2$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

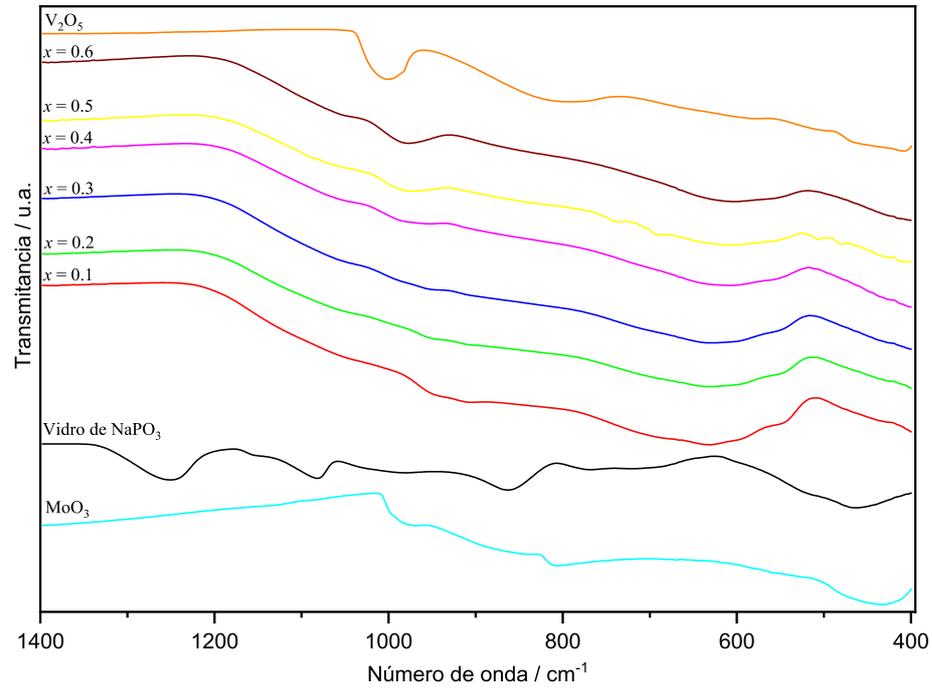
Tabela 10 – Atribuição das bandas observadas no espectro Raman das amostras no sistema vítreo ternário $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$, MoO_3 , V_2O_5 e $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$.

$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.7$	$x=0.8$	MoO_3	V_2O_5	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	Atribuições
360	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\delta(\text{Mo}=\text{O})$
-	397	402	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\delta(\text{Mo-O-P} + \text{Mo-O})$
-	-	-	-	-	408	403	407	-	406	-	-	$\delta(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	-	482	478	-	481	-	-	$\delta(\text{V-O-V})$
-	492	497	478	486	494	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	-	526	527	-	527	-	-	$\nu(\text{V-O})$ (110,111)
650	640	645	650	648	647	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-P} + \text{P-O-P})$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	701	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$ (110,111)
-	-	-	-	-	697	701	700	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O-V})$
715	703	797	726	727	-	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{PO}_4)^{3-} \text{Q}^0$ + $\nu(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	-	-	-	818	-	-	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
821	-	818	827	823	825	827	826	-	-	-	826	$\nu(\text{V-O}^-)\text{Td}$
868	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo} + \text{V-O}^-)$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{V-O}^- + \text{Mo-O-O}^- + \text{Mo-O-Mo})$
-	-	-	900	900	-	-	-	-	-	877	-	$\nu(\text{Mo-O}^-)\text{Td}$
942	914	924	920	931	944	928	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Mo-O}^-)$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{V}=\text{O} + \text{Mo}=\text{O})$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	994	-	-	$\nu(\text{V}=\text{O})$
-	-	-	-	-	-	-	-	995	-	-	-	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
996	995	980	-	-	977	985	990	-	-	-	-	$\nu(\text{V}=\text{O})$
-	1010	1015	1012	1009	1008	1013	1016	-	-	-	-	$\nu(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

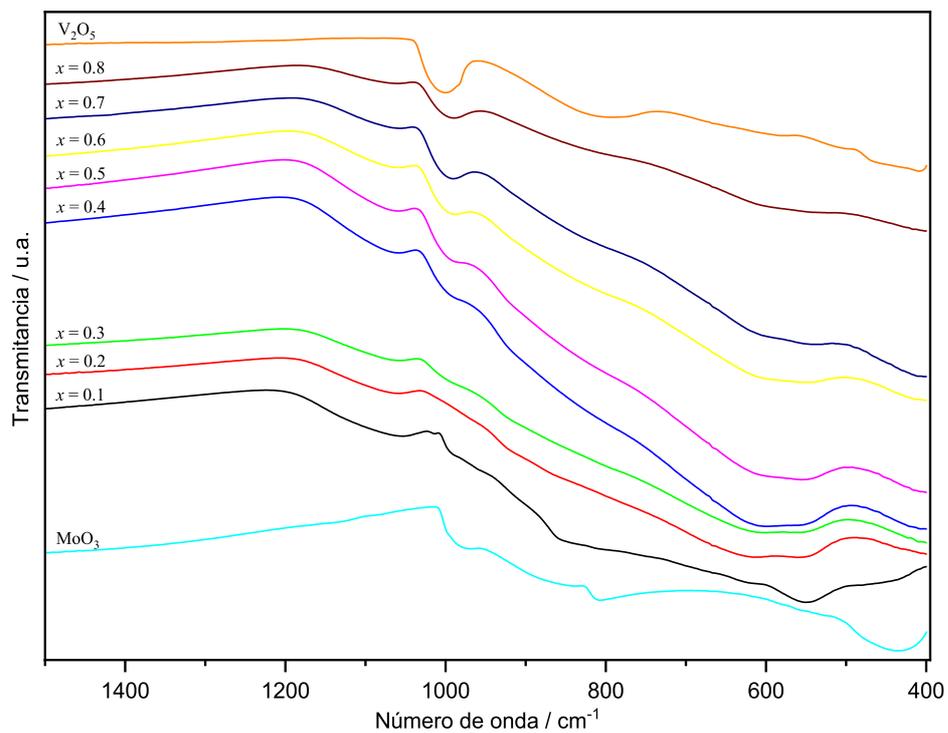
Foi realizado também a análise por espectroscopia no infravermelho, Figura 33 e 34, para se obter informações adicionais, para uma maior determinação da rede estrutural destes vidros.

Figura 33 – Espectros na região do infravermelho das amostras no sistema vítreo $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 , Vidro de NaPO_3 e V_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 34 – Espectros na região do Infravermelho das amostras no sistema vítreo $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os espectros no infravermelho destas amostras vítreas contendo altos teores de metais de transição não apresentam mais bandas relacionadas a espécies Q^2 de fosfatos da rede vítrea, visto a mudança ocasionada pela presença de espécies de vanádio e molibdênio. São observadas claramente bandas relacionadas a espécies de fosfatos isoladas na rede vítrea, como ortofosfatos Q^0 entre espécies de metais de transição por todas as amostras analisadas nesta seção por espectroscopia no infravermelho, onde bandas referentes a estas espécies estão na faixa de 550 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , de deformação e estiramento destes tetraedros de fosfatos, respectivamente. Estas e outras bandas são apresentadas nas tabelas 11 e 12.

Nos vidros de 70%MT ainda é possível observar bandas das espécies e fosfatos Q^1 , em 750 cm^{-1} e da banda larga em aproximadamente 900 cm^{-1} $\nu(\text{P-O-P})$. Enquanto nos vidros contendo 90%MT estas já não são mais evidentes. Para esta última faixa de composição de vidros com alto teor de MoO_3 e V_2O_5 , 90%MT, pode ser observado principalmente quando há maior teor de MoO_3 em relação a V_2O_5 , bandas relacionadas a ligações dos metais com frações das espécies de fosfatos ainda existentes na matriz vítrea, como V-O-P e Mo-O-P em aproximadamente 650 cm^{-1} .

Quando o teor de Molibdênio é muito maior em relação ao teor de vanádio na matriz vítrea, os espectros no infravermelho corroboram com o que é visto nos demais sistemas e na espectroscopia Raman, que a estrutura é majoritariamente formada por espécies de molibdênio em ligações Mo-O-Mo, apesar de indícios de possibilidades de ligações V-O-V também compondo estas, onde estas espécies são referentes a aglomerados na matriz vítrea. Mas quando o teor de vanádio é muito alto em relação ao de molibdênio na rede vítrea, o espectro fica com altíssima semelhança ao do seu precursor V_2O_5 , indicando uma alta concentração de estrutura de clusters.

Tabela 11 – Atribuição das principais bandas observadas nos espectros no infravermelho das amostras no sistema $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5 .

$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	MoO_3	V_2O_5	Atribuições
545	547	546	544	550	548	-	-	$\nu(\text{PO}_4)^{3-} Q^{0+}$ OMo_3
-	-	-	-	-	-	558	-	$\nu(\text{OMo}_3)$
-	-	-	-	-	-	-	576	$\nu(\text{V-O})$
590	590	-	-	603	611	-	-	$\nu(\text{V-O})$
631	632	634	625	-	-	-	-	(Mo-O-P + V-O-P)
714	712	710	710	-	-	-	-	$\nu_s(\text{P-O-P}) Q^1$
-	-	-	-	-	-	-	793	$\nu(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	-	808	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
-	-	-	-	-	-	848	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$

908	912	911	-	-	-	-	-	$\nu_{as}(\text{P-O-P}) \text{ Q}^1 +$
								$\nu(\text{VO}_2)$
951	951	951	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Mo=O})$
-	-	-	-	-	-	973	-	$\nu(\text{Mo=O})$
-	-	993	978	978	976	-	-	$\nu(\text{V=O})$
-	-	-	-	-	-	-	1000	$\nu(\text{V=O})$
1058	1062	1062	1052	1062	1068	-	-	$\nu(\text{PO}_4^{3-}) \text{ Q}^0$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 12 – Atribuição das bandas observadas no espectro no infravermelho das amostras no sistema vítreo ternário $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e dos compostos de referência MoO_3 e V_2O_5 .

$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.7$	$x=0.8$	MoO_3	V_2O_5	Atribuição
548	551	558	550	555	547	537	537	-	-	$(\text{PO}_4^{3-}) \text{ Q}^0$
-	-	-	-	-	-	-	-	558	-	$\nu(\text{OMo}_3)$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	576	$\nu(\text{V-O})$
622	614	614	607	612	607	604	605	-	-	$\nu(\text{V-O})$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	793	$\nu(\text{V-O-V})$
-	-	-	-	-	-	-	-	808	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
-	-	-	-	-	-	-	-	848	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
861	894	850	854	855	854	829	818	-	-	$\nu(\text{Mo-O-Mo} + \text{V-O-V})$
924	924	925	922	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Mo=O} + \text{VO}_2)$
992	-	-	-	-	-	-	-	973	-	$\nu(\text{Mo=O})$
-	-	994	992	992	988	990	989	-	-	$\nu(\text{Mo=O} + \text{V=O})$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	$\nu(\text{V=O})$
1053	1056	1057	1058	1059	1057	1057	1058	-	-	$\nu(\text{PO}_4^{3-}) \text{ Q}^0$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Novamente através das análises térmicas e espectroscopias vibracionais foi possível fazer um paralelo entre o que foi determinado pela estrutura destes vidros e seus valores de T_g , desde 20% do teor de metais de transição até 90% do teor destes no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$.

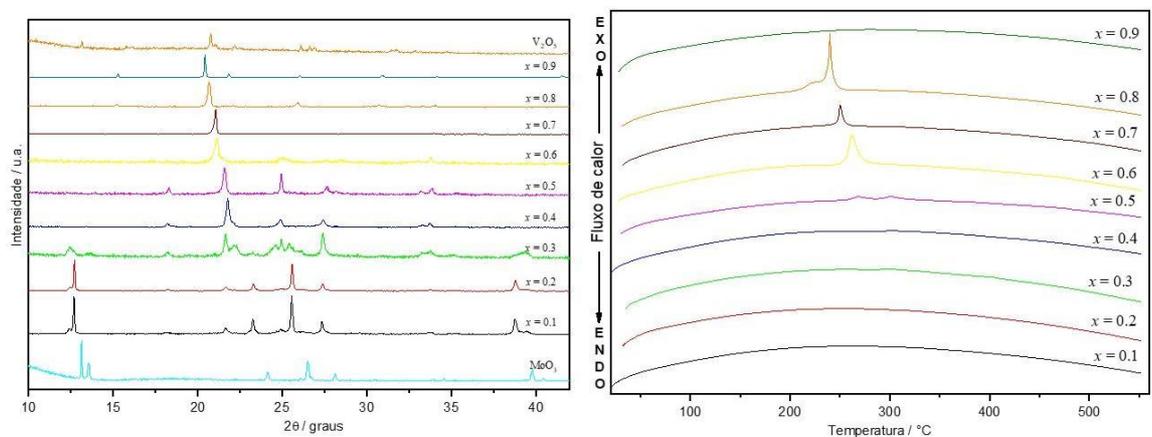
É observado que a inserção destes metais de transição acarreta mesmo em baixos teores, uma descontinuidade da rede formada apenas por espécies formadas por tetraedros de fosfatos Q^2 , mas em pequenos teores esses entram nesta rede com ligações de Mo-O-V e V-O-P , e assim os vidros possuem valores de T_g mais altos que vidro somente com ligações P-O-P entre metafosfatos, Q^2 , que pode ser devido a possibilidade de redes mais extensas e até mesmo redes tridimensionais. A troca de teores de óxido de molibdênio, MoO_3 , por óxido de vanádio, V_2O_5 , (aumentar o valor de x) faz com que os valores das T_g dos vidros diminuam progressivamente, pois as espécies de vanádio coordenam-se rapidamente a elas mesmas, formando aglomerados e acompanhado a isto tem-se cada vez mais as espécies de fosfatos isoladas, como pirofosfatos

Q^1 , enquanto que ao introduzir-se mais óxido de molibdênio, os valores de T_g são aumentados, pelo menos a teores médios desses, pois não são formados aglomerados de imediatos, e sim conexões com os tetraedros de fosfatos, Mo-O-P.

Para altos valores de ambos os óxidos de metais de transição, é claramente observado que a rede de fosfatos ligados diretamente entre si não existe mais, e pode-se encontrar os fosfatos ligados a espécies de vanádio ou molibdênio, como (MT-O-P-O-P), mas também e principalmente isolados entre estes metais de transições, como Q^0 , e com isto temos aqui os vidros com menores valores de T_g . Para estes, a rede é indicada como composta por ligações entre os metais de transição por pontes de oxigênio com os tetraedros de fosfatos, mas a matriz é indicada como constituída majoritariamente por aglomerados do respectivo metal de transição, e com isto a rede é menor devido às baixas conexões com tetraedros de fosfatos e pela presença dos modificadores de redes.

Afim de determinar se estes vidros somente são formados devido a presença de fosfatos, que formam as ligações MT-O-P (MT = Mo/V) para auxiliar na produção da rede vítrea, visto a falta de indícios de ligações cruzadas entre espécies de molibdênio e vanádio na estrutura, ocorreu a tentativa de produzir vidros no sistema $(1.0-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$. Este processo de preparo de vidros no sistema binário $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ não foi bem sucedido, e os dados de DRX e DTA destas amostras são apresentados na Figura 35 abaixo.

Figura 35 – Análise por DRX das amostras no sistema $(1.0-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ a esquerda, e análises por DTA a direita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

É observado pelos difratogramas de raios-X e pela análise térmica do sistema $(1.0-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ que possivelmente nenhuma das amostras tratam-se de vidros, pelos diversos e intensos picos de difração de fases cristalinas no DRX e pelos indícios de ausência de T_g nas curvas de DTA. Isto contribui a teoria de que a rede vítrea contendo ligações Mo-O-V não existe, como indicado pelas técnicas de espectroscopia vibracional, e apenas ligações entre as próprias espécies de vanádio (V-O-V) e molibdênio (Mo-O-Mo) são possíveis, juntamente é claro a ligações destes metais com os tetraedros de fosfatos responsáveis pela formação da rede vítrea. Um vidro somente a base destes materiais não é formado, como visto no limite de $x = 0.8$ para o sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$, e pela tentativa de realizar um vidro da composição $1.0\text{V}_2\text{O}_5$. Isto ocorre devido à ausência de tetraedros de fosfatos para também compor a rede vítrea do material.

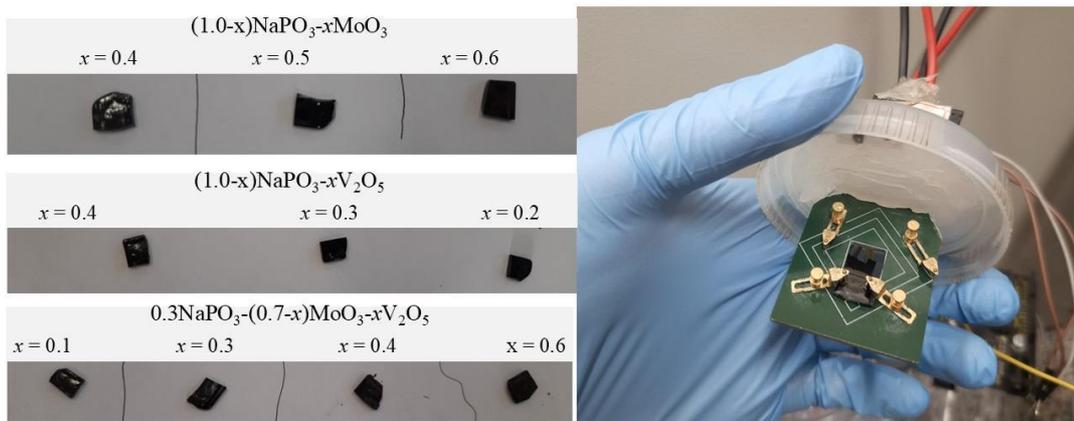
4.3 CONDUTIVIDADE EM VIDROS

Os vidros a base de fosfatos estudados neste trabalho apresentam teores de metais de transição em sua composição, o que pode acarretar em diversas propriedades estruturais e de aplicações, como a condutividade elétrica através do fenômeno de condutividade eletrônica por polarons (43,104). De modo a avaliar como a estrutura dos vidros estudados influencia em sua condutividade elétrica, foi aplicada a caracterização por I-V em diferentes vidros no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, podendo assim analisar o comportamento da corrente elétrica com a variação da tensão.

Para as amostras nos sistemas binários $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ e $\text{NaPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, a seleção levou em consideração as mudanças observadas no perfil dos espectros Raman, onde são observados um claro aumento das bandas relacionadas a presença de espécies formando clusters na matriz vítrea, também acompanhado das modificações dos valores de T_g nas curvas de DTA. Para as amostras investigadas no sistema ternário, a escolha inicial levou em consideração amostras com os maiores teores de óxidos de metais de transição de maneira simultânea, e com isto foi escolhido amostras no sistema ternário $0.3\text{NaPO}_3\text{-(}0.7-x\text{)MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$, pela maior possibilidade de realizar o recozimento do vidro evitando sua cristalização. A partir disto, as composições selecionadas neste sistema contendo 70%MT foi feita baseada na diferença dos teores dos óxidos de metais de transição, onde amostras contendo ligeiras mudanças nos teores de MoO_3 e V_2O_5 foram estudadas.

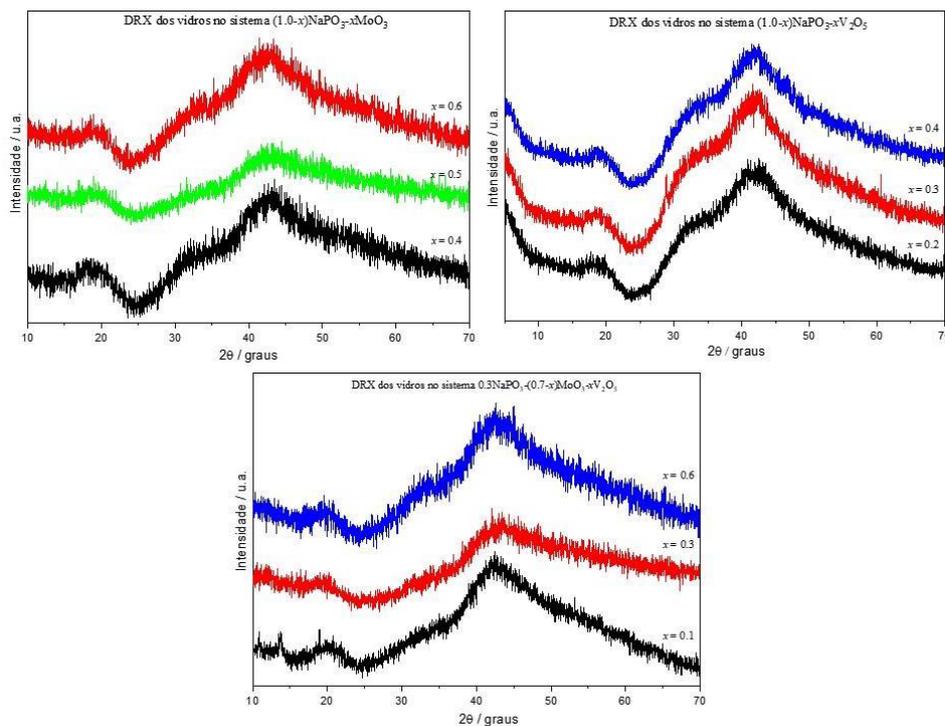
A Figura 36 apresenta a imagem das amostras após o recozimento em uma temperatura de 10 °C abaixo da Tg por duas horas em cada vidro, e de como estas são preparadas para a avaliação do seu perfil de condutividade. Os dados de DRX destas amostras, estão dispostos na Figura 37.

Figura 36 – A esquerda imagem dos vidros após recozimento e o corte das amostras. A direita imagem do equipamento utilizado para avaliação do perfil de condutividade das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

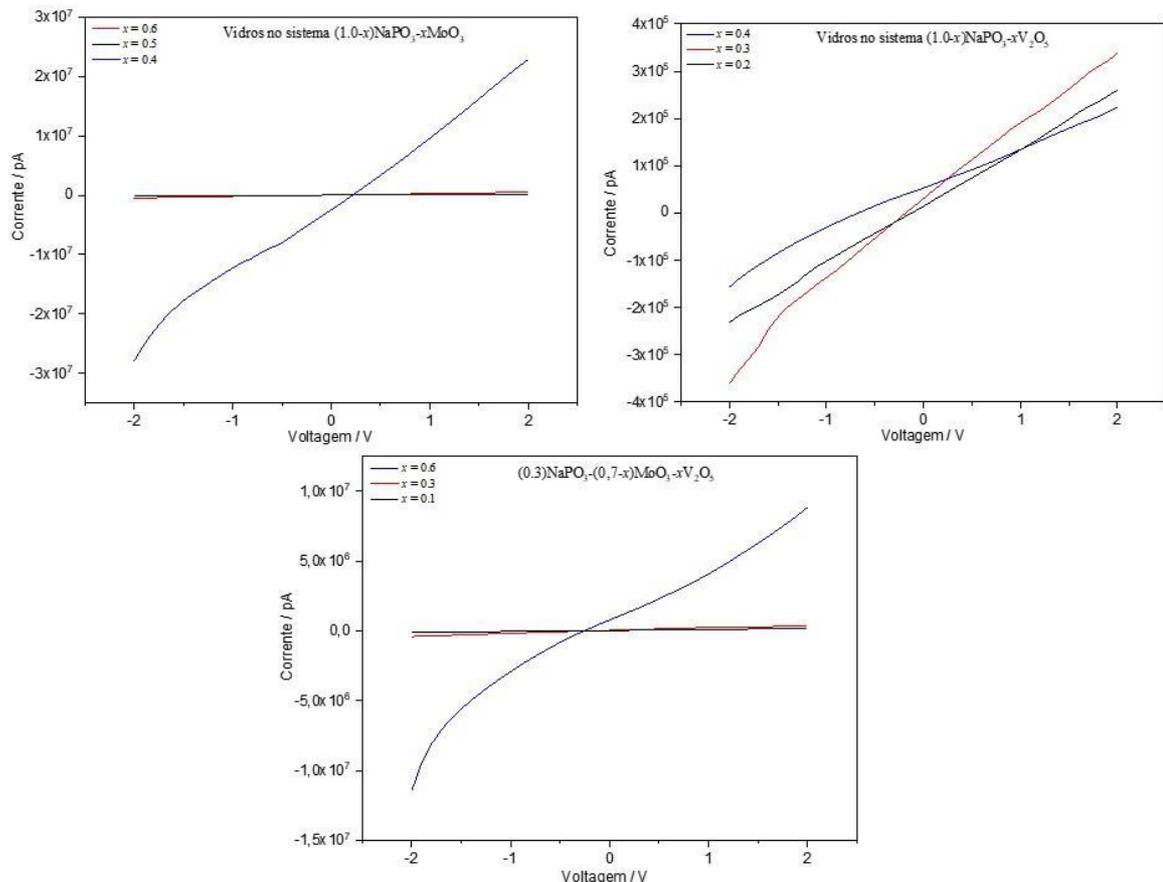
Figura 37 – DRX das amostras vítreas com condutividade avaliada no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os difratogramas de raios-X destas amostras confirmam seus caracteres amorfos após a etapa de recozimento das mesmas. Como as amostras tratam-se de vidros padronizados, as pequenas variações da condutividade podem ser relacionadas a estrutura dos vidros e não a presença de cristalinidade e variações do perfil físico das amostras. Os dados de condutividades estão dispostos em gráficos de I-V, apresentados na Figura 38.

Figura 38 – Gráfico de medidas de I-V das amostras vítreas no sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Pode-se afirmar que os gráficos I-V apresentados possuem comportamento ôhmico, este representa a relação entre a corrente elétrica I e a tensão V aplicada a um material que segue a Lei de Ohm, que estabelece que $V = R \cdot I$ onde R é a resistência do material. É observado também que as retas passam pela origem $(0,0)$, indicando que a corrente aumenta de forma proporcional à tensão aplicada. A inclinação dessa linha é determinada pela resistência R do material: quanto maior a resistência, menor a inclinação da reta. A linearidade do gráfico é uma característica

essencial dos materiais ôhmicos, pois significa que a relação entre V e I permanece constante em toda a faixa de operação, sem variações não-lineares. Nas tabelas 13-15 abaixo essas propriedades são evidenciadas.

Tabela 13 – Valores de resistência calculados para os vidros no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ e linearidade dos seus respectivos gráficos de I-V.

$(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$			
	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$
Resistência (1V)	80,61 M Ω	9922,14 M Ω	3658,52 M Ω
Linearidade	99,89 %	99,91 %	99,89 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 14 – Valores de resistência calculados para os vidros no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e linearidade dos seus respectivos gráficos de I-V.

$(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$			
	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$
Resistência (1V)	7349,28 M Ω	5685,86 M Ω	8188,89 M Ω
Linearidade	99,93 %	99,69 %	99,98 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 15 – Valores de resistência calculados para os vidros no sistema $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ e linearidade dos seus respectivos gráficos de I-V.

$0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$			
	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$
Resistência (1V)	8862,58 M Ω	4087,79 M Ω	235,64 M Ω
Linearidade	99,999 %	98,78 %	96,81 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

É observado variações do perfil de condutividade com mudanças na composição dos vidros, como esperado. No sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$, observa-se que o vidro contendo menor teor de MoO_3 possui a menor resistência à 1V. Este comportamento pode ser devido ao fato de durante o processo de fusão serem formadas espécies reduzidas de molibdênio na matriz vítrea, como Mo^{IV} e Mo^{V} , além de espécies Mo^{VI} , acompanhado da possibilidade de nestes vidros a condutividade também estar associada ao transporte de íons sódio pela rede vítrea, condutividade iônica, sendo estas justificativas amplamente reportadas na literatura. Além destas possibilidades, o fato da rede vítrea no vidro com menos teor de MoO_3 ser uma rede contendo maiores conexões entre os tetraedros de fosfatos e a espécies de molibdênio (tornado-

a mais extensa) e menores presenças de aglomerados de espécies de molibdênio, podendo trazer uma maior facilidade de transportes de elétrons através das espécies oxidadas-reduzidas de molibdênio pela rede vítrea (47,55).

Já nas amostras estudadas no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$, observa-se pequenas variações no perfil de condutividade dos vidros analisados, sendo as resistências observadas cerca de 100 vezes menores que no vidro com melhor perfil de condutividade estudado no sistema binário contendo molibdênio. Tal característica pode estar associada ao fato de que neste vidro as espécies de vanádio estão sim em estados de oxidação diferentes, como é observado por dados de RMN de estado sólido de núcleo de ^{51}V , que demonstram que há espécies V^{IV} e V^{V} em todos os vidros, no entanto o teor de espécies mais reduzidas ainda é muito pequeno em relação a espécies oxidadas, e desta maneira a condutividade relacionada ao salto de elétrons entre espécies de diferentes estados de oxidação é menor (77). Outro fator que pode estar atrelado a estas diferenças de condutividade é o fato de a rede dos vidros de Molibdênio ser mais contínua em relação a conexões entre espécies de molibdênio e tetraedros de fosfatos alternadamente, enquanto que para os vidros de fosfato de vanádio, há uma grande formação de clusters de vanádio mesmo para baixos teores destes, diminuindo a capacidade de formação de redes mais extensas e podendo afetar a mobilidade de elétrons entre as espécies de vanádio de diferentes estados de oxidação na estrutura.

Já para o sistema $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ contendo 70%MT, observa-se um comportamento em tendência ao observado nos dois sistemas anteriores. É observado que os vidros contendo elevados e médios teores de MoO_3 , com 0.6MoO_3 ($x = 0.1$) e 0.3MoO_3 ($x = 0.4$), possuem uma resistência à 1V maior que o vidro com o menor teor de molibdênio no vidro analisado. Isto pode estar novamente relacionado a presença do metal molibdênio como espécies de geometrias e estados de oxidações variados, entre Mo^{IV} , Mo^{V} e Mo^{VI} acompanhado da presença das espécies de vanádio em diferentes geometrias e estados de oxidação, principalmente V^{V} . Desta forma, esperava-se então que a condutividade encontrada neste vidro seria bem maior que a encontrada no vidro $0.6\text{NaPO}_3-0.4\text{MoO}_3$, no entanto se tem uma condutividade cerca de três vezes mais baixa. Isto pode estar relacionado ao fato da rede vítrea deste vidro preparado não ser tão conectada, devido à presença maior de aglomerados de espécie dos metais de transição que fazem com que atuem como modificadores da rede vítrea, e desta forma podendo afetar o salto de elétrons, devido a distância entre espécie do mesmo metal em diferentes estados de oxidação, visto que esta transferência de elétrons ocorra apenas entre espécies do próprio metal de transição.

4.4 VITROCERÂMICAS

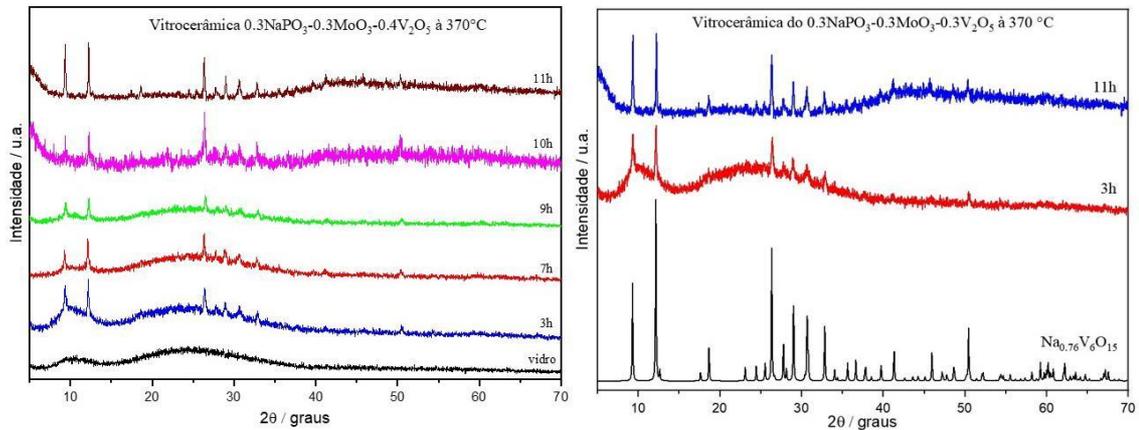
De modo a compreender de melhor forma a estrutura de alguns vidros preparados e do crescimento de fases cristalinas nestes de acordo com a variação da composição e do tempo de tratamento térmico, algumas amostras no sistema vítreo ternário contendo 70%MT, $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ foram tratadas termicamente para a formação de vitrocerâmicas.

Foram selecionadas amostras no sistema vítreo ternário $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ devido à alta concentração dos metais de transição molibdênio e vanádio, para uma posterior avaliação da condutividade das mesmas. Amostras no sistema $0.1\text{NaPO}_3-(0.9-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ não foram selecionadas devido à dificuldade metodológica em realizar o preparo de moldes de vidro padronizados por recozimento das mesmas sem evitar a cristalização.

4.4.1 Caracterização estrutural por drx

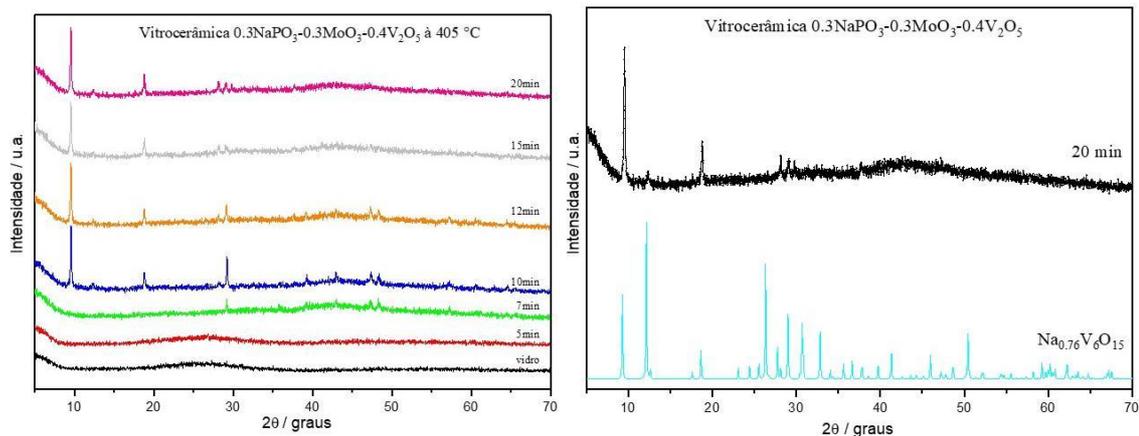
Os vidros de composição $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ foram tratados termicamente para o preparo de vitrocerâmicas por duas rotas diferentes. A rota 1 trata-se do método mais comum, em um tratamento térmico abaixo da temperatura de início da cristalização do vidro, em $370\text{ }^\circ\text{C}$ determinada por DTA, até a cristalização total deste e produção de sua vitrocerâmica, apresentados na Figura 39. A rota 2 é o processo onde o tratamento térmico ocorre em uma temperatura acima da temperatura de início da cristalização, $405\text{ }^\circ\text{C}$, para o preparo da vitrocerâmica, com seus resultados apresentados na Figura 40.

Figura 39 – Estudo por DRX da vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.3\text{MoO}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5$ por tratamento térmico à 370°C e identificação das fases cristalizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 40 – Estudo por DRX da vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.3\text{MoO}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5$ por tratamento térmico à 405°C e identificação das fases cristalizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

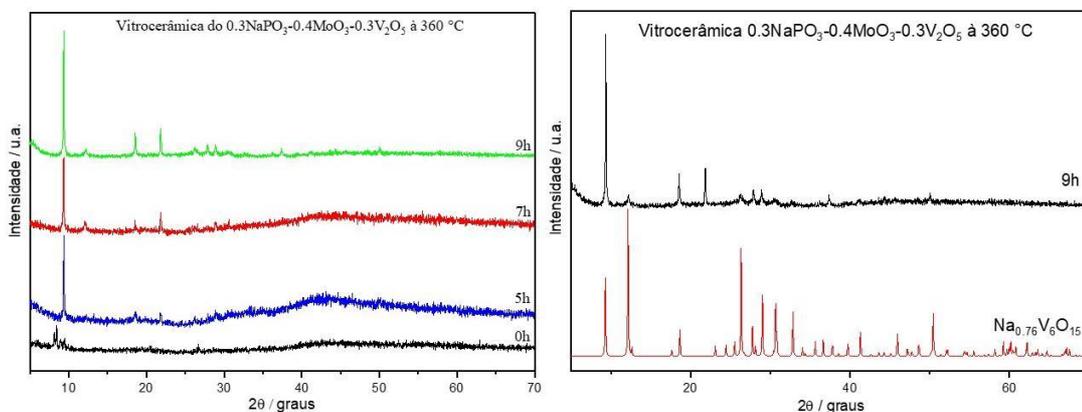
Através dos dois métodos, podem ser esperados resultados diferentes devido à variações na cinética relacionada a nucleação e crescimento de cristais dentro da amostra vítrea (5,9,87). Pela rota 1, uma nucleação e crescimento de cristais acontece de forma mais lenta e assim ocorre uma possibilidade de maior organização do sistema e de formação de fases cristalinas mais definidas. Para o sistema estudado, o DRX dos mesmos vidros tratados termicamente por diferentes cinéticas apresenta diferenças. Ambas as rotas preparam vitrocerâmicas com predominância da fase cristalina $\text{Na}_{0.76}\text{V}_6\text{O}_{15}$ (COD ID 9000884), devido a concordância da grande maioria dos picos de difração encontrados como os reportados para a determinada fase. Esta fase possui o átomo vanádio em coordenação octaédrica distorcida e de pirâmide tetragonal

pela estrutura cristalina, além de existir a mistura de espécies de vanádio em estados de oxidação, V^{IV} e V^V .

Pela rota 1 é possível observar que esta é a única fase cristalina presente na vitrocerâmica preparada, com picos de cristalização bem definidos e bem concordantes com o DRX do padrão de referência, onde desde o início do tratamento térmico até o seu fim, esta é a única fase cristalizada. Já pela rota 2, a fase cristalina $Na_{0.76}V_6O_{15}$ também se faz presente durante todo o tratamento térmico do vidro para a produção da vitrocerâmica, no entanto observa-se mudanças quando comparados ao material preparado pela rota 1, onde alguns picos de difração não crescem adequadamente durante seu preparo, ou até não aparecem no DRX da vitrocerâmica. Além disto, pela rota 2 há indícios da possibilidade de crescimento de uma outra fase cristalina residual, não identificada através dos estudos realizados. Isto vai de acordo com o observado por espectroscopia Raman de seu vidro partida e de estudos reportados na literatura da presença de vanádio em um ambiente octaédrico em vidros, com presença de mistura de espécies de V^V e V^{IV} .

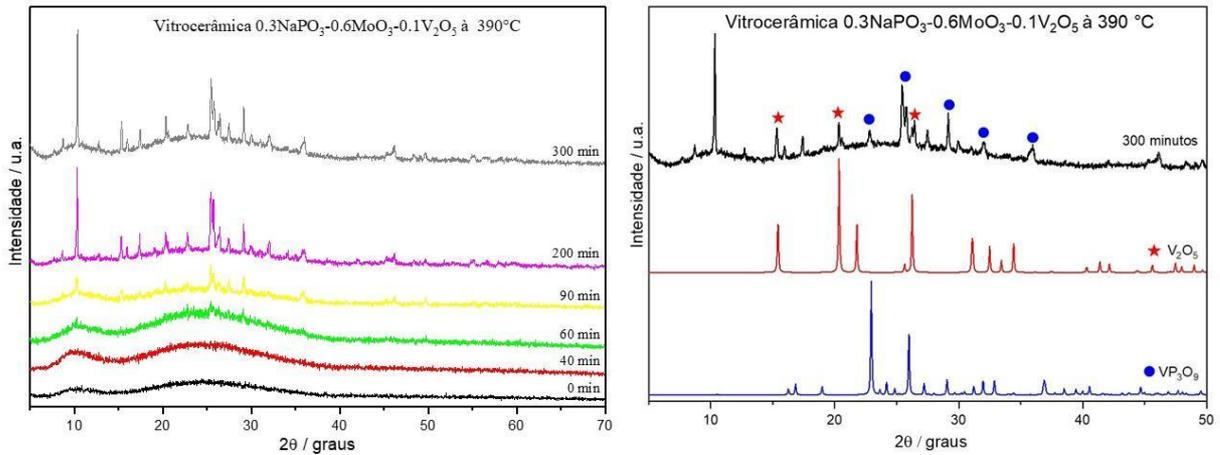
As Figuras 41 e 42 apresentam os difratogramas de raios-X das amostras no sistema $0.3NaPO_3-(0.7-x)MoO_3-xV_2O_5$ com $x = 0.3$ e $x = 0.1$, respectivamente, para avaliação da estrutura das fases cristalinas crescidas durante o tratamento térmico destes vidros para produção de suas vitrocerâmicas, utilizando a “rota 1”, onde o tratamento térmico é realizado em uma temperatura abaixo da temperatura de início da cristalização do vidro, determinada pelo estudo por DTA.

Figura 41 – Estudo por DRX da vitrocerâmica $0.3NaPO_3-0.4MoO_3-0.3V_2O_5$ por tratamento térmico à $360\text{ }^\circ\text{C}$ e identificação das fases cristalizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 42 – Estudo por DRX da vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.6\text{MoO}_3\text{-}0.1\text{V}_2\text{O}_5$ por tratamento térmico à 390°C e identificação das fases cristalizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Novamente, o vidro com $x = 0.3$ apresenta uma cristalização produzindo o crescimento da fase de $\text{Na}_{0.76}\text{V}_6\text{O}_{15}$. O crescimento desta fase cristalina está de acordo com o que é previsto pelos espectros Raman e no infravermelho do respectivo vidro, pois é observado que o vidro no sistema vítreo ternário contendo 70%MT, possui a formação de estruturas agregadas de vanádio chamada “clusters”, mesmo em baixos teores de V_2O_5 se fazem presentes. Com isto é observado o crescimento de uma fase cristalina relacionada a presença destas estruturas contendo ligações semelhantes no processo de produção de sua vitrocerâmica.

Já para o vidro em que $x = 0.1$, há o processo de cristalização controlado faz com que cresçam duas diferentes fases cristalinas no respectivo vidro no sistema ternário contendo 70%MT; V_2O_5 (COD ID 1011126) e VP_3O_9 (COD ID 1530419). Estas fases contêm apenas espécies de vanádio em sua estrutura cristalina, apesar do alto teor de MoO_3 nesta composição. Tais observações vão de acordo com os estudos prévios de espectroscopia vibracional para o respectivo vidro de partida, que em baixos teores de V_2O_5 nesta composição, se tem uma rede vítrea conectada por tetraedros de fosfatos a metais de transição, em destaque para as ligações Mo-O-Mo majoritárias na rede vítrea devido ao alto teor de MoO_3 . No entanto também é observado também conexões entre espécies de vanádio e tetraedros de fosfato pela rede vítrea ou até mesmo pelos aglomerados, como observado na fase cristalizada de VP_3O_9 .

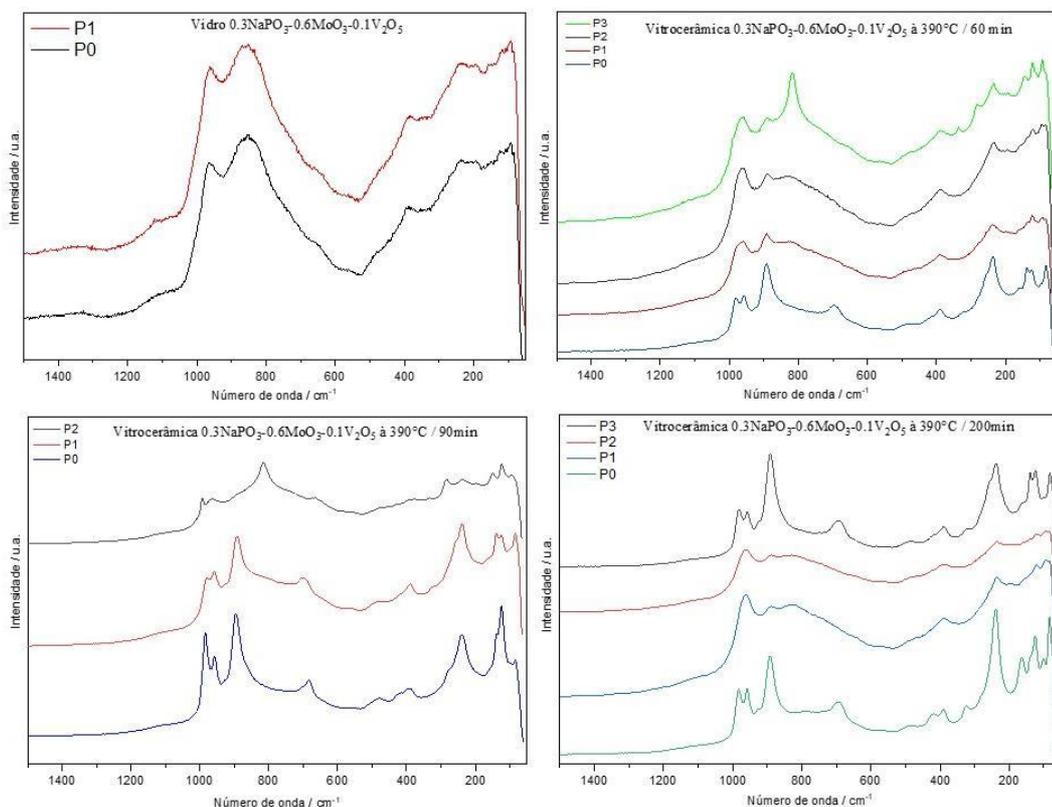
Esta fase cristalina de fosfato de vanádio, VP_3O_9 possui o metal de transição em geometria octaédrica, indo em acordo ao descrito em demais trabalhos relatados na literatura, com cadeias de fosfáticas contendo de 4 a 7 tetraedros de fosfatos conectados entre si, como

espécies Q^2 e Q^3 . É interessante observar a presença de espécies V^{III} para esta vitrocerâmica, que pode ser relacionada a encontrada em seu respectivo vidro. Também é observado o crescimento de uma fase cristalina de V_2O_5 que pode ser relacionada aos clusters presentes na estrutura vítrea do material vítreo, que possuem o vanádio em uma geometria de pirâmide tetragonal e de espécies V^V .

4.4.2 Caracterização estrutural por Espectroscopia Raman

Foi escolhido a vitrocerâmica $0.3NaPO_3-0.6MoO_3-0.1V_2O_5$ para ser realizada a análise desta por espectroscopia Raman, de modo a observar o comportamento local da matriz vítrea com o tratamento térmico sofrido. Os espectros são apresentados na Figura 43. Os espectros Raman dos pontos Pn, onde $n = 0; 1; 2;$ ou 3 não correspondem necessariamente ao mesmo local.

Figura 43 – Espectros Raman do vidro e vitrocerâmicas de $0.3NaPO_3-0.6MoO_3-0.1V_2O_5$ em diferentes tempos de tratamento térmico à $390^\circ C$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Através dos espectros Raman é possível observar que o material após começo da sua cristalização não possui uma distribuição igual desta em por toda matriz, pois análises em diferentes regiões do material apresentaram diferentes padrões de espectros Raman. No vidro tratado a 390°C por 60 minutos, foi analisado quatro regiões que apresentaram 3 diferentes padrões de espectros Raman, onde em duas destas regiões é possível observar algumas semelhanças quanto ao espectro do vidro sem o tratamento térmico realizado, com algumas diferenças de intensidade das bandas Raman, mas ainda um perfil de material com alta entropia da estrutura, indicando que nesta parte da matriz vítrea, o crescimento de cristais ainda não era tão pronunciável quanto as demais.

Já em outras duas regiões, é possível observar que o material apresenta um perfil de maior ordenação de sua estrutura, devido ao afinamento das bandas presentes, onde estas tratam-se são de vibrações das espécies de vanádio, fosfatos e principalmente de molibdênio, presentes tanto no vidro quanto agora em sua vitrocerâmica, como visto na caracterização deste em seu sistema ternário.

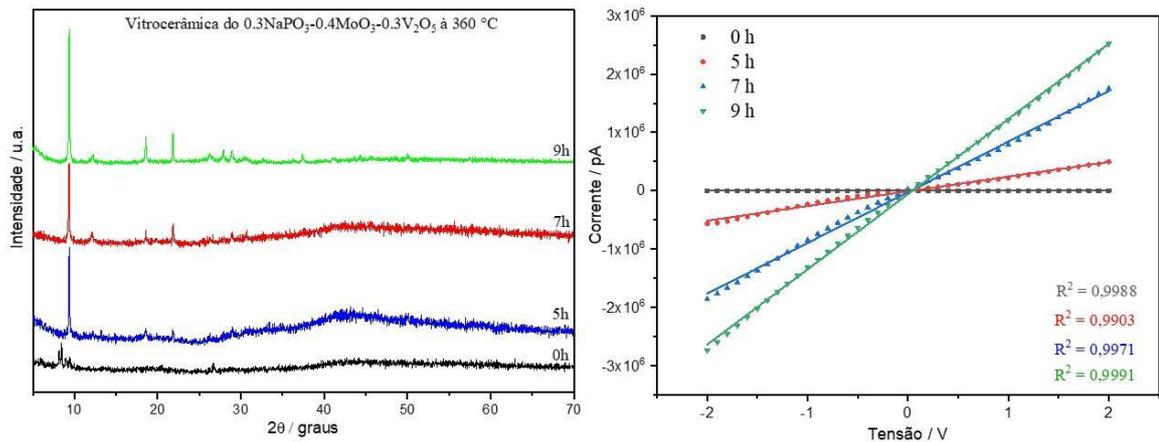
Ao aumentar o tempo de aquecimento do material, para 90 minutos e posteriormente para 200 minutos, observamos que ainda a matriz não possui uma total homogeneidade quanto a ordenação e assim cristalização da estrutura, indicando que no processo de resfriamento, a distribuição de agentes nucleantes não foi a mesma por todo o vidro. Novamente bandas referentes aos modos vibracionais presentes no respectivo vidro são observadas, e em partes, é também observado bandas que podem ser referentes a cristalização da fase de MoO_3 e VO_2 , como observados pelos DRX da respectiva vitrocerâmica na Figura 42. Algumas regiões, mesmo após o vidro permanecer a 390 °C por 200 minutos possuem um perfil de espectro Raman de um sólido amorfo, e de grande semelhança ao vidro de partida.

4.4.3 Condutividade elétrica

Duas vitrocerâmicas no sistema $0.3\text{NaPO}_3-(0.7-x)\text{MoO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ de $x = 0.3$ e $x = 0.4$ foram estudadas em relação a variação de sua condutividade pelo processo de crescimento controlado de cristais na sua matriz vítrea, vitrocerâmica. As amostras foram selecionadas devido ao alto teor de óxidos de metais de transição, e por possuírem composições próximas, apenas com variações dos teores dos óxidos de metais de transição. Para isso foi realizado o recozimento dos respectivos vidros em temperatura ligeiramente abaixo da T_g por 2h, para

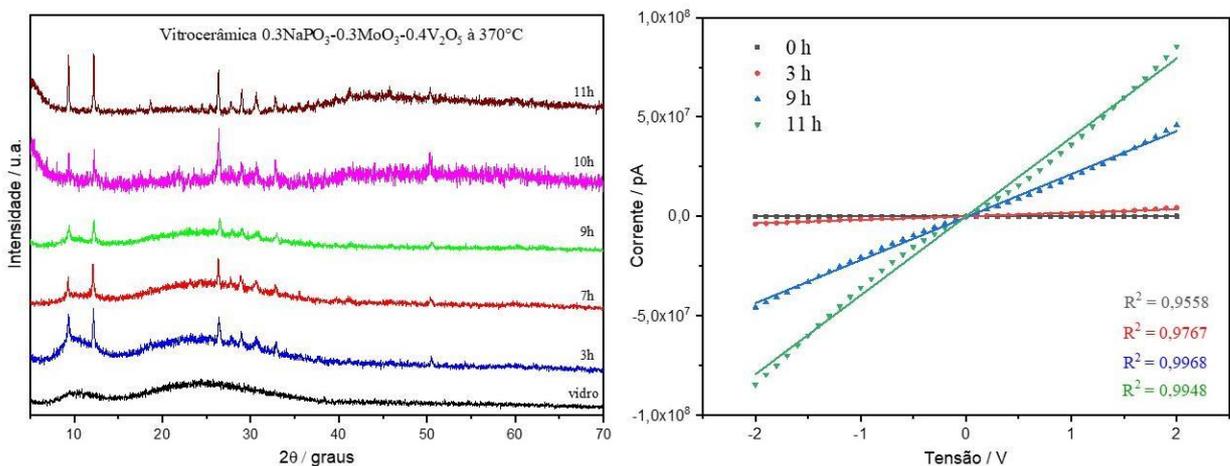
formar amostras padronizadas. Os difratogramas de raios-X e curvas de IxV destas amostras são apresentados nas Figuras 44 e 45.

Figura 44 – DRX do vidro $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.4\text{MoO}_3\text{-}0.3\text{V}_2\text{O}_5$ e as medidas de condutividade para as diferentes etapas do tratamento térmico à 360°C .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 45 – DRX do vidro $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.3\text{MoO}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5$ e as medidas de condutividade para as diferentes etapas do tratamento térmico à 370°C .



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Para as ambas vitrocerâmica no sistema $0.3\text{NaPO}_3\text{-}(0.7-x)\text{MoO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$ analisadas quanto a variação da condutividade elétrica com o crescimento controlado de cristais dentro da matriz vítrea, observa-se que há uma grande variação do perfil de condutividade destas com a taxa de cristalização do material.

Se comparado a amostra vítrea de estrutura amorfa e está após sua cristalização total, a resistência (1V) do material varia entre 10^6 a 10^7 ordens de grandeza, assim a vitrocerâmica possui uma baixa resistência em relação ao seu respectivo vidro. A vitrocerâmica com $x = 0.3$ apresentou uma maior resistência à 1V comparando-se a vitrocerâmica contendo $x = 0.4$, ou seja, novamente o material vitrocerâmico contendo menor teor de MoO_3 ($0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.3\text{MoO}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5$) apresentou-se como o melhor condutor, de maneira semelhante aos vidros analisados nos sistemas binários e no sistema ternário investigados previamente.

Foi possível determinar a resistência de cada uma das vitrocerâmicas preparadas, nos diferentes tempos de tratamento térmico. Estes dados são apresentados nas tabelas 16 e 17 abaixo.

Tabela 16 – Valores de resistência calculados para a vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.4\text{MoO}_3\text{-}0.3\text{V}_2\text{O}_5$ antes e após cada tratamento térmico.

Vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.4\text{MoO}_3\text{-}0.3\text{V}_2\text{O}_5$	
Tempo	Resistência (1V)
0h	9660,75 M Ω
5h	4,52 M Ω
7h	1,27 M Ω
9h	0,83 M Ω

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 17 – Valores de resistência calculados para a vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.3\text{MoO}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5$ antes e após cada tratamento térmico.

Vitrocerâmica $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.3\text{MoO}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5$	
Tempo	Resistência (1V)
0h	74,19 M Ω
3h	0,74 M Ω
9h	0,05 M Ω
11h	0,03 M Ω

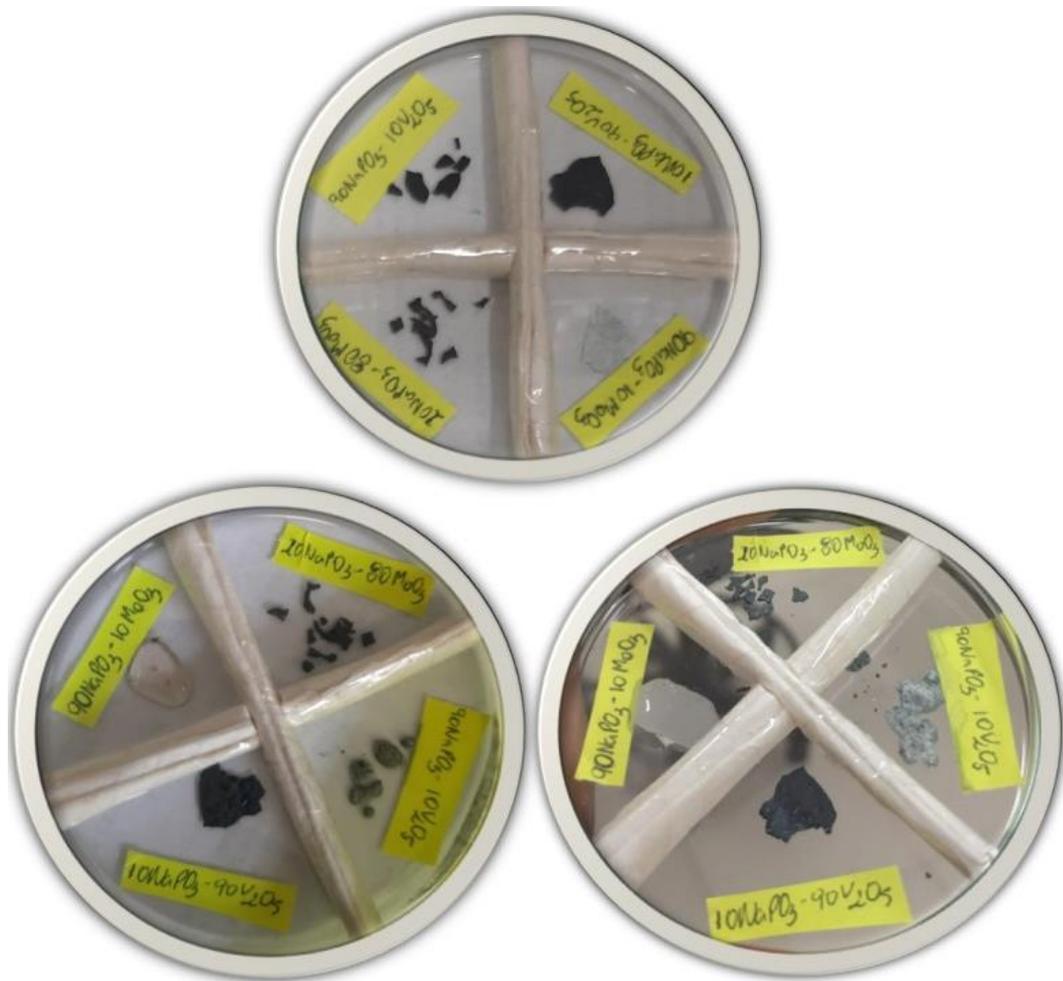
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.5 ESTABILIDADE FRENTE A INCORPORAÇÃO DE METAIS

Vidros a base de fosfatos são conhecidos por possuírem baixa estabilidade quando expostos a atmosfera, e a incorporação de metais na estrutura desses tornam esta classe de vidros mais resistentes e estáveis, pelas alterações em sua estrutura. (21,22,37)

Desta maneira, vidros dos sistemas vítreos binários $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ com $x = 0.1$ e $x = 0.8$ e $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ com $x = 0.1$ e $x = 0.9$ foram analisados frente a avaliação da estabilidade dos mesmos após exposição a atmosfera por dois diferentes períodos de tempo. Estas amostras foram fotografadas nos três estágios de tempo expostos a atmosfera onde há vidro (0 dias), vidro em 90 dias e vidro em 180 dias, e estão apresentadas na Figura 46.

Figura 46 – Imagem dos vidros analisados durante o processo de avaliação de estabilidade frente exposição a atmosfera, onde acima se tem o vidro, a abaixo a esquerda o vidro após 90 dias e a direita o vidro após 180 dias.

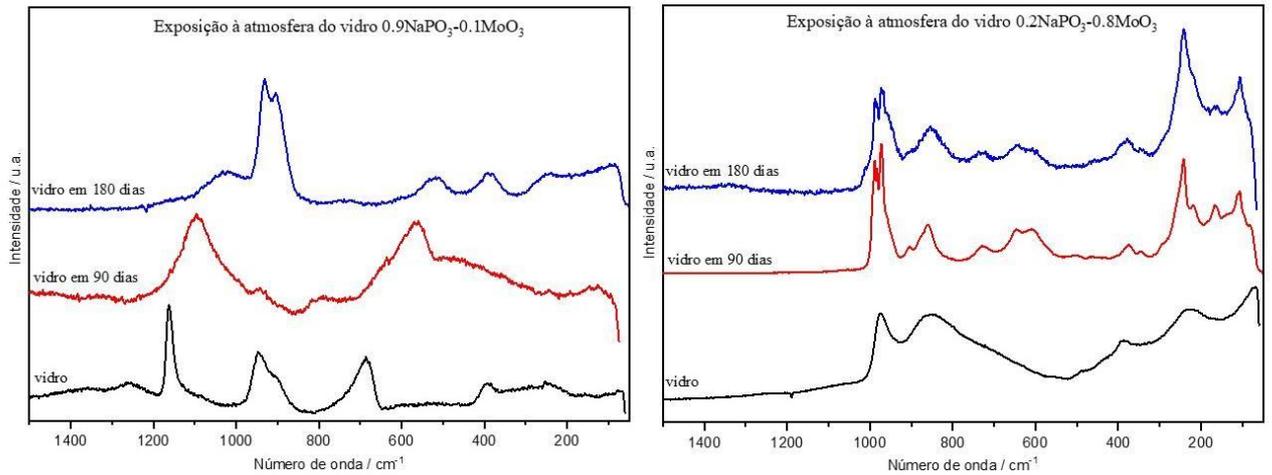


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

É possível observar claras mudanças visuais no aspecto da maioria dos vidros após 90 e 180 dias expostos a atmosfera. Para entender como a estrutura estaria sendo afetadas a nível molecular, foram realizadas análises por espectroscopia Raman, que são apresentadas nas Figuras 47 e 49. Para auxiliar em uma melhor determinação da estrutura destes materiais, foi

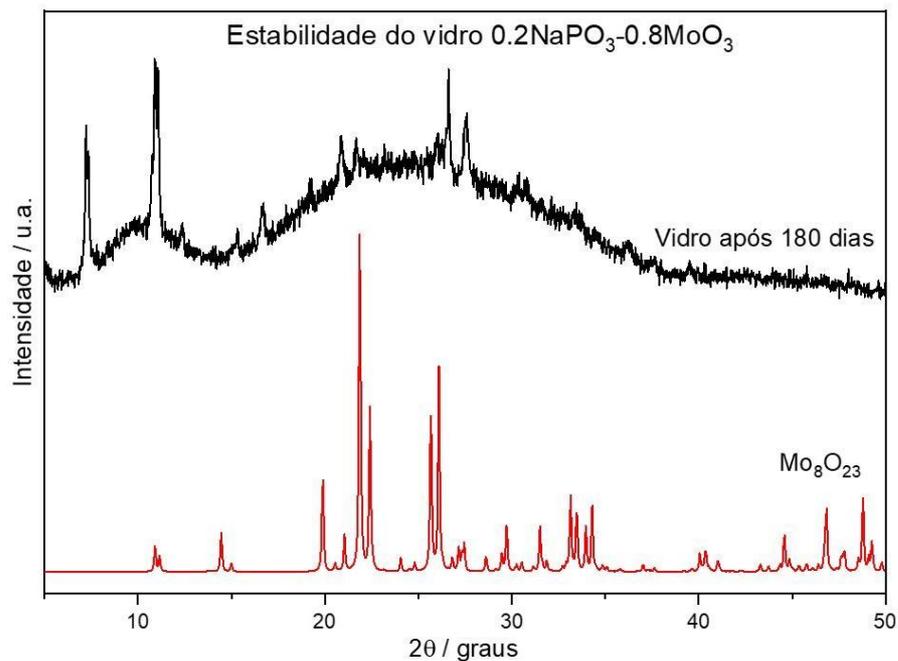
realizado a análise por DRX do vidro $0.2\text{NaPO}_3-0.8\text{MoO}_3$ após 180 dias e apresentada na Figura 48. A análise por difração de raio-X foi apresentada apenas para o vidro $0.2\text{NaPO}_3-0.8\text{MoO}_3$ após 180 dias devido às limitações das outras amostras e do uso do equipamento.

Figura 47 – Espectros Raman dos vidros no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ antes e após a exposição à atmosfera por tempos variados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 48 – DRX do vidro $0.2\text{NaPO}_3-0.8\text{MoO}_3$ e fase cristalizada após 180 dias de exposição a atmosfera.

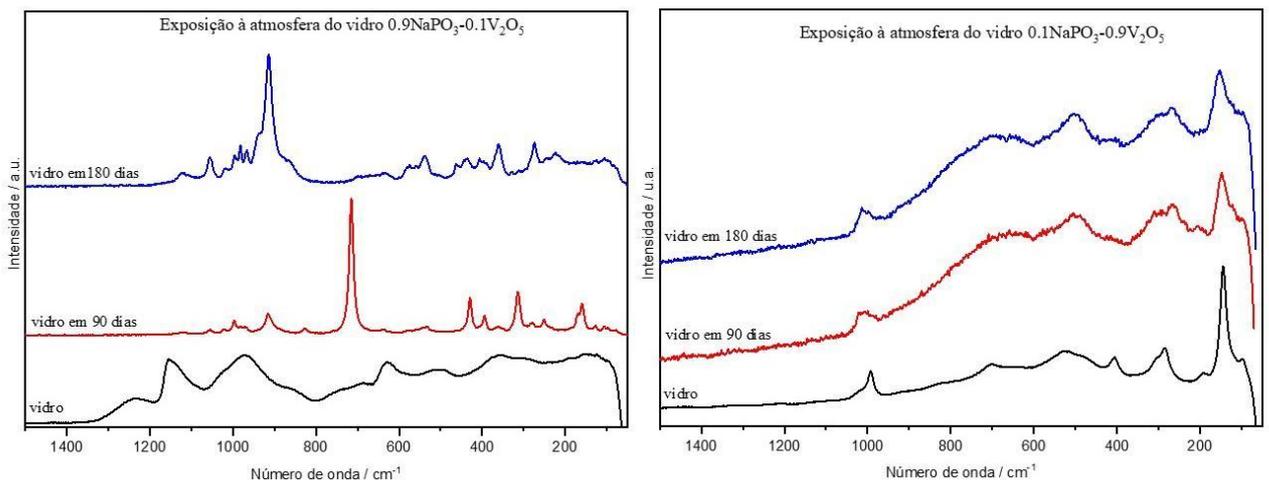


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Para o sistema vítreo $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$, temos clara diferenças nos espectros Raman dos vidros antes e após exposição total a atmosfera pelo período de 180 dias. Para o vidro com $x = 0.1$, é possível observar diferentes espectros Raman nos três diferentes estágios analisados, onde após 90 dias temos um espectro com intensidade grande de bandas associadas a vibrações de ligações de espécies de fosfatos, e após 180 dias claramente há um espectro relacionado a vibrações de espécies de molibdênio na estrutura. Associado a isto, o aspecto visual do vidro apresentou-se como uma solução aquosa com o decorrer do tempo de análise.

Já no vidro com alto teor de MoO_3 , $x = 0.8$, temos apenas duas mudanças do perfil dos espectros Raman relacionados a estrutura do material. Após a exposição do vidro a atmosfera temos uma modificação total de seu espectro Raman, que permanece a mesma após o prosseguimento do processo de exposição, por mais 90 dias e totalizando 180 dias. Este mesmo vidro apresenta um DRX onde é possível observar o início da cristalização do material, onde uma fase cristalina de Mo_8O_{23} (COD ID 1529950) está em crescimento no material com a exposição atmosférica. O que é condizente com o espectro Raman deste, que possui o surgimento de bandas em baixo número de onda relacionada a modos de rede de uma estrutura ligeiramente ordenada. Nesta fase cristalina, o molibdênio possui geometria octaédrica.

Figura 49 – Espectros Raman dos vidros no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ antes e após a exposição à atmosfera por tempos variados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Nos vidros no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$, apenas para o vidro cujo valor de V_2O_5 é baixo, $x = 0.1$, é possível observar mudanças relacionadas ao espectro Raman do vidro antes e

após a exposição a atmosfera. Quando há alto teor de fosfatos em sua matriz, novamente nas três etapas analisadas temos três espectros Raman totalmente diferentes, demonstrando modificações da estrutura do material ao decorrer da exposição desta a atmosfera. É possível constatar que o material vai sendo cristalizado com o passar dos dias, devido ao grande afinamento das bandas observadas nos respectivos espectros Raman. O vidro em seu aspecto visual também vai sofrendo grandes modificações ao passar do tempo de exposição.

Já vidro com grande conteúdo de óxido de vanádio, $x = 0.9$, pequenas alterações são observadas no espectro Raman do material, indicando que apesar da grande exposição à atmosfera e umidade, sua estrutura vítrea sofre poucas modificações, devido ao alto teor de metal de transição, em específico V_2O_5 .

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se observar que a matriz ternária $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ apresentou uma ampla faixa suscetível a formação de vidros, devido ao NaPO_3 ser um ótimo sistema binário formador de rede vítrea, e os óxidos de metais de transição serem bons formadores condicionais de rede vítrea.

Pelos dados de espectroscopia Raman e no infravermelho, sugere-se que a incorporação de óxido de Molibdênio e Vanádio nos sistemas estudados ocorrem inicialmente estendendo a rede por ligações P-O-MT (MT = Mo/V), e que estas ligações são feitas através dos íons de metais de transição em diferentes geometrias e estados de oxidação com espécies tetraédricas de fosfatos. Esta extensão é refletida nos valores da temperatura de transição vítrea, onde observa-se que há um aumento dos valores de T_g , até determinadas faixas para os respectivos sistemas binários. Esta faixa é maior para o sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{MoO}_3$, $x = 0.5$, do que no sistema $(1.0-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5$, $x = 0.3$.

Para composições com teores de $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ acima desta faixa observa-se o surgimento e intensificação de bandas relacionadas ao estiramento de ligações entre espécies dos metais de transição conectados entre si (Mo-O-Mo e V-O-V) devido a formação de aglomerados, associados ao surgimento e intensificação das bandas de espécies de fosfatos Q^1 e Q^0 , indicando que agora a matriz vítrea também está sendo formada com clusters de poliedros dos metais de transição. Para estas modificações, há o decréscimo dos valores de T_g , com o aumento do teor de óxido de vanádio ou molibdênio na composição vítrea. Isto pode ocorrer devido a rede vítrea formada em um ambiente com clusters de metais de transição não ser tão extensa, devido ao comportamento de modificadores de redes que estas estruturas podem proporcionar, além do fato de ocorrer a conversão das estruturas de fosfatos a espécies mais isoladas dentro da rede vítrea, Q^1 e principalmente Q^0 , que são fundamentais para a formação de redes vítreas maiores.

O sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ apresenta um padrão de organização estrutural semelhante observado nos sistemas binários $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ e $\text{NaPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. Os espectros vibracionais revelam que a incorporação inicial dos metais de transição acarreta no aumento da rede vítrea, devido a presença de bandas relacionadas a deformação e estiramento de ligações (MT-O-P), e assim se tem novamente vidros com temperaturas de transição vítrea superior ao do vidro de NaPO_3 . Com o aumento do teor dos metais na matriz, é observado que os valores e T_g novamente diminuem, devido ao surgimento de espécies de fosfatos menos polimerizadas,

como Q^1 e Q^0 isoladas na rede vítrea e ligadas a espécies dos íons de metais de transição, e o surgimento de uma estrutura vítrea composta por ligações entre espécies dos metais de transição conectadas a espécies semelhantes do próprio metal, Mo-O-Mo e V-O-V, que formam clusters que agem como modificadores e limitantes de redes vítreas mais extensas.

No entanto, no sistema ternário é observado que a troca de Molibdênio por Vanádio na matriz faz com que essa quebra da rede vítrea contendo espécies de fosfatos ocorra de maneira mais rápida e em maior intensidade, pois com a troca do teor de MoO_3 por V_2O_5 , há o surgimento de bandas relacionadas ao pirofosfatos Q^1 , em maior intensidade e principalmente bandas de espécies de ortofosfatos, Q^0 , isolados na rede. Além disto, os espectros vão sendo dominados por bandas referentes a espécies de vanádio, como no precursor cristalino V_2O_5 , que podem indicar a formação de estruturas dentro da matriz vítrea semelhantes a encontradas no material cristalino de partida, indicadas como clusters. Com todas estas modificações estruturais ocorrentes na rede vítrea, as temperaturas de transição vítrea diminuem a cada adição de óxido de vanádio em relação ao óxido de molibdênio.

Mesmo para altos teores de metais de transição na rede vítrea, não foi possível observar modos vibracionais relacionados a ligações entre os diferentes metais de transição compondo a rede vítrea, V-O-Mo. Isto pode ser um dos fatores determinantes para a não formação de vidros na matriz $(1.0-x)MoO_3-xV_2O_5$, pois torna-se necessária a presença de espécies de tetraedros de fosfatos para formar a rede vítrea, menos que relativamente curta.

As amostras vítreas e de vitrocerâmicas selecionadas para avaliação de condutividade elétrica demonstraram um padrão sobre esta propriedade e a estrutura. Vidros e vitrocerâmicas, cujo valor de MoO_3 na matriz vítrea era menor que de V_2O_5 , apresentaram um perfil de condutividade mais eficiente. Isto pode estar relacionado ao fato de que vidros contendo menor teor de MoO_3 apresentarem uma composição de íons molibdênio em uma maior variação de números de oxidação, em relação aos íons de vanádio quando este está em um menor teor, já que a presença de V^{IV} é bem menor que de V^V , como relata também trabalhos anteriores aqui citados. Quando estes metais estão em grades teores, há uma predominância de um único estado de oxidação. Outro fator que pode estar ligado a este padrão de condutividade dos materiais aqui estudados, é o fato de quem vidros com teor de MoO_3 e V_2O_5 equivalentes, a rede vítrea não é tão conectada de forma semelhante, devido à quebra desta de maneira maior em vidros contendo V_2O_5 que em vidros contendo MoO_3 , e assim para vidros onde se tem maior mistura de íons de vanádio, há também uma menor rede destes, e conexões entre eles.

As vitrocerâmicas preparadas apresentaram o crescimento de fases compostas por estruturas próximas a determinadas previamente para seus respectivos vidros através da espectroscopia vibracional, o que suporta de as caracterizações estruturais realizadas para estas amostras vítreas, e posteriormente suas vitrocerâmicas. Além disto, foi possível observar o crescimento de fases cristalinas que podem indicar como o ambiente local dos íons de metais de transição eram presentes nos seus respectivos vidros, como respectiva geometria e estado de oxidação. Foi observado um crescimento não homogêneo de fases pelo vidro selecionado, o que indica uma não separação igualitária de agentes nucleantes por toda a matriz. As vitrocerâmicas apresentaram um aumento da condutividade com o crescimento controlado de cristais pela estrutura dos vidros escolhidos para tal procedimento.

Por fim, a avaliação da estabilidade frente a exposição a atmosfera e umidade do ar destes materiais, levou em conta vidros no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ e $\text{NaPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, contendo altos e baixos teores dos respectivos óxidos de metais de transição. Onde foi constatado que amostras contendo altos teores de polifosfato de sódio, possuíram uma menor estabilidade, tanto com avaliação visual, quanto em avaliação por espectroscopia vibracional, onde os vidros apresentaram diferentes perfis de espectro Raman com o avanço da exposição a atmosfera e umidade.

Já os vidros contendo altos teores de metais de transição apresentaram diferentes perfis de resistência a degradação estrutural. Onde o vidro $0.1\text{NaPO}_3\text{-}0.9\text{V}_2\text{O}_5$ se mostrou bem resistente, sem grandes modificações visuais ou na sua estrutura local através dos espectros Raman nos diferentes estágios de exposição. Já o vidro do sistema $0.2\text{NaPO}_3\text{-}0.8\text{MoO}_3$, apresentou um diferente espectro Raman após a exposição a atmosfera, indicando uma degradação da estrutura inicial, e assim demonstrando que o óxido de vanádio em vidros a base de fosfato é capaz de proporcionar uma maior estabilidade estrutural ao vidro, em relação a inserção de óxido de molibdênio.

5.1 Perspectivas Futuras

Este trabalho demonstra que mais informações podem ser tiradas para uma maior compreensão da estrutura vítrea preparadas neste sistema $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. Devido ao alto número de amostras preparadas, uma parte destas não foram analisadas por técnicas de

condutividade ou preparo de sua respectiva vitrocerâmica, o que pode ser realizado para uma maior avaliação das propriedades dos vidros estudados.

Espera-se a possibilidade de avaliação dos vidros e vitrocerâmicas preparados utilizando-se técnicas de investigação estrutural como RMN de estado sólido de núcleo de ^{31}P ; ^{51}V ; e ^{95}Mo . Além de técnicas com o potencial de identificar totalmente as possíveis estruturas presentes em cada vidro, como absorção de raios-X e EPR.

Para uma maior compreensão de potencial de aplicação dos materiais analisados, novas técnicas de avaliação de condutividade podem ser empregadas, como espectroscopia de impedância, afim de avaliar a possibilidade de acúmulo de carga e aplicações como capacitores dos materiais preparados.

REFERÊNCIAS

1. Ojovan MI. Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2008;2008:1–23.
2. Alves O, Gimenez I, Mazali I. Vidros. *Quimica Nova na Escola*. 2001;13–24.
3. Nalin M, Ribeiro SJL, Manzani D, Gonçalves RR, Poirier G, Cassanges FC, et al. MATERIAIS VÍTREOS E LUZ: PARTE 1. *Quim Nova*. 2016;39.
4. Zanotto ED, Mauro JC. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 2017;471:490–5. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309317302685>
5. Adalbert Feltz. *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*. 1st ed. 1993.
6. Glass Flake limited. *Molecular Engineering – Perfecting Glass Composition*. 2021.
7. Aliprandi G. *Glasses and the vitreous state*: J. Zarzycki, Cambridge University Press, Cambridge, 1991. *Mater Chem Phys*. 1992;30.
8. Zheng Q, Mauro JC. Viscosity of glass-forming systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017 Jan 31;100(1):6–25.
9. Shelby J.E. *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry C, editor. 2015.
10. Deshmukh K, Kovářík T, Křenek T, Docheva D, Stich T, Pola J. Recent advances and future perspectives of sol–gel derived porous bioactive glasses: a review. *RSC Adv*. 2020;10(56):33782–835.
11. Jiang S, Mendes SB, Hu Y, Conti GN, Chavez-Pirson A, Kaneda Y, et al. Compact multimode pumped erbium-doped phosphate fiber amplifiers. *Optical Engineering* [Internet]. 2003 Oct 1;42(10):2817–20. Available from: <https://doi.org/10.1117/1.1600460>
12. Lee YW, Sinha S, Digonnet MJF, Byer RL, Jiang S. 20 W single-mode Yb³⁺-doped phosphate fiber laser. *Opt Lett* [Internet]. 2006;31(22):3255–7. Available from: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-31-22-3255>
13. Pickup D, Newport R, Barney E, Kim JY, Valappil S, Knowles J. Characterisation of phosphate coacervates for potential biomedical applications. *J Biomater Appl*. 2013 Sep 16;28.
14. Rashchi F, Finch JA. Polyphosphates: A review their chemistry and application with particular reference to mineral processing. *Miner Eng* [Internet]. 2000;13(10):1019–35. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089268750000087X>
15. Wang K, Chen F, Liu C, Rüssel C. The effect of polymeric chain-like structure on the degradation and cellular biocompatibility of calcium polyphosphate. *Materials Science and Engineering: C* [Internet]. 2008;28(8):1572–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092849310800088X>
16. Casas JM, García MP, Sanz M, Cacho F, Pérez J. 31P NMR spectroscopic studies of the influence of the environment in the degradation process of the Graham's salt. *Ceram Int*

- [Internet]. 2010;36(1):39–46. Available from:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884209002788>
17. Willot G, Gomez F, Vast P, Andries V, Martines M, Messaddeq Y, et al. Preparation of zinc sodium polyphosphates glasses from coacervates precursors. Characterisation of the obtained glasses, and their applications. *Comptes Rendus Chimie* [Internet]. 2002;5(12):899–906. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074802014546>
 18. Ehrt D. Phosphate and fluoride phosphate optical glasses - Properties, structure and applications. In: *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. Society of Glass Technology; 2015. p. 217–34.
 19. Saranti A, Koutselas I, Karakassides MA. Bioactive glasses in the system CaO–B₂O₃–P₂O₅: Preparation, structural study and in vitro evaluation. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 2006;352(5):390–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309306000585>
 20. Brow RK. Review: the structure of simple phosphate glasses. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 2000;263–264:1–28. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309399006201>
 21. Karabulut M, Melnik E, Stefan R, Marasinghe GK, Ray CS, Kurkjian CR, et al. Mechanical and structural properties of phosphate glasses. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 2001;288(1):8–17. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309301006159>
 22. Lakhkar NJ, Lee IH, Kim HW, Salih V, Wall IB, Knowles JC. Bone formation controlled by biologically relevant inorganic ions: Role and controlled delivery from phosphate-based glasses. *Adv Drug Deliv Rev* [Internet]. 2013;65(4):405–20. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X12001962>
 23. Ahmed I, Lewis M, Olsen I, Knowles JC. Phosphate glasses for tissue engineering: Part 2. Processing and characterisation of a ternary-based P₂O₅–CaO–Na₂O glass fibre system. *Biomaterials* [Internet]. 2004;25(3):501–7. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961203005477>
 24. Al-Hawary AS. Infrared absorption and differential scanning calorimetry studies of sodium tungstate dihydrate glasses containing iron oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [Internet]. 1997;58(9):1325–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002236979700036X>
 25. Rothermel JJ, Sun KH, Silverman A. PHOSPHATE GLASS: PbO-WO₃-P₂O₅ SYSTEM*. *Journal of the American Ceramic Society* [Internet]. 1949 May 1;32(5):153–62. Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1949.tb18942.x>
 26. Boudlich D, Bih L, Archidi MEH, Haddad M, Yacoubi A, Nadiri A, et al. Infrared, Raman, and Electron Spin Resonance Studies of Vitreous Alkaline Tungsten Phosphates and Related Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* [Internet]. 2002 Mar 1;85(3):623–30. Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00141.x>
 27. Yafan Q, Li H. Glass formation, properties and structure of glasses in the P₂O₅-WO₃-K₂O-Al₂O₃ system. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 1986;80(1):527–32. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309386904412>

28. Muthupari S, Rao KJ. Cluster model of glass transition. The variation of T_g with cage vibrational frequency of Na^+ ions in sodium borovanadate glasses. *Chem Phys Lett* [Internet]. 1994;223(1):133–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149400417X>
29. Juhasz JA, Best SM. Bioactive ceramics: processing, structures and properties. *J Mater Sci* [Internet]. 2012;47(2):610–24. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6063-x>
30. Kaur G, Pandey OP, Singh K, Homa D, Scott B, Pickrell G. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication and apatite formation. *J Biomed Mater Res A* [Internet]. 2014 Jan 1;102(1):254–74. Available from: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34690>
31. MURAWSKI L, BARCZYNSKI R. Electronic and ionic relaxations in oxide glasses. *Solid State Ion*. 2005 Aug 15;176(25–28):2145–51.
32. Pavić L, Šantić A, Nikolić J, Mošner P, Koudelka L, Pajić D, et al. Nature of mixed electrical transport in Ag_2O – ZnO – P_2O_5 glasses containing WO_3 and MoO_3 . *Electrochim Acta*. 2018 Jun;276:434–45.
33. Martin SW. Ionic Conduction in Phosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* [Internet]. 1991 Aug 1;74(8):1767–84. Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07788.x>
34. Mugoni C, Montorsi M, Siligardi C, Jain H. Electrical conductivity of copper lithium phosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2014 Jan;383:137–40.
35. Garbarczyk J. Studies of silver–vanadate–phosphate glasses by Raman, EPR and impedance spectroscopy methods. *Solid State Ion*. 2000 Nov 2;136–137(1–2):1077–83.
36. Garbarczyk JE, Machowski P, Wasiucionek M, Jakubowski W. Electrical properties of AgI – Ag_2O – V_2O_5 – P_2O_5 glasses. *Solid State Ion* [Internet]. 2003;157(1):269–73. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273802002205>
37. Santagneli SH, de Araujo CC, Strojek W, Eckert H, Poirier G, Ribeiro SJL, et al. Structural Studies of NaPO_3 – MoO_3 Glasses by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopy. *J Phys Chem B* [Internet]. 2007 Aug 1;111(34):10109–17. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp072883n>
38. Zhang CC, Zheng L, Zhang ZM, Dai RC, Wang ZP, Zhang JW, et al. Raman studies of hexagonal MoO_3 at high pressure. *physica status solidi (b)*. 2011 May 23;248(5):1119–22.
39. Duwal S, Kim M, Kawaguchi S, Hirao N, Ohishi Y, Yoo CS. Phase Transitions and Resistivity Anomaly of Layered MoO_3 at High Pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018 Oct 4;122(39):22632–41.
40. Shaikh AA, Bhattacharjee J, Datta P, Roy S. A comprehensive review of the oxidation states of molybdenum oxides and their diverse applications. *Sustainable Chemistry for the Environment*. 2024 Sep;7:100125.
41. Rada M, Rada S, Pascuta P, Culea E. Structural properties of molybdenum-lead-borate glasses. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2010 Nov;77(4):832–7.

42. Bih L, Omari M, Réau JM, Haddad M, Boudlich D, Yacoubi A, et al. Electronic and ionic conductivity of glasses inside the $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system. *Solid State Ion.* 2000 Jul 1;132:71–85.
43. Bih L, El Omari M, Réau JM, Nadiri A, Yacoubi A, Haddad M. Electrical properties of glasses in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system. *Mater Lett [Internet]*. 2001;50(5):308–17. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X01002452>
44. Moguš-Milanković A, Šantić A, Karabulut M, Day DE. Study of electrical properties of $\text{MoO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses by impedance spectroscopy. II. *J Non Cryst Solids [Internet]*. 2003;330(1):128–41. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309303006161>
45. Kierkegaard P, Eistrat K, Rosén-Rosenthal A, Sparrow DR. Studies on Molybdenum and Wolfram Oxide Phosphate Glasses. *Acta Chem Scand.* 1964;18:2237–47.
46. Renuka C, Shinde AB, Krishna PSR, Reddy CN. Structural analysis of molybdo-zinc-phosphate glasses: Neutron scattering, FTIR, Raman scattering, MAS NMR studies. *J Mol Struct.* 2016 Aug;1118:83–90.
47. Toloman D, Ciceo-Lucacel R, Magdas DA, Regos A, Biris AR, Leostean C, et al. The modifier/former role of MoO_3 in some calcium-phosphate glasses. *J Alloys Compd.* 2013 Apr;556:67–70.
48. Moguš-Milanković A, Šantić A, Gajović A, Day DE. Spectroscopic investigation of $\text{MoO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. Part I. *J Non Cryst Solids.* 2003 Sep;325(1–3):76–84.
49. Bodiang K, Delevoye L, Podor R, Méar FO. Role of molybdenum on the structure and properties of $\text{A}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ (A = Na, Ag, Rb, Cs) glasses. *J Non Cryst Solids.* 2023 Apr;606:122193.
50. Chowdari BVR, Tan KL, Chia WT. Structural and Physical Characterization of $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{MO}_3$ (M = Cr_2 , Mo, W) Ion Conducting Glasses. *MRS Proceedings.* 1992 Feb 25;293:325.
51. Muthupari S, Kulkarni GU, Rao KJ. EXAFS and MAS NMR studies of sodium molybdophosphate and sodium tungstophosphate glasses. *Bulletin of Materials Science.* 1994 Nov;17(6):1029–37.
52. Santagneli SH, Ren J, Rinke MT, Ribeiro SJL, Messaddeq Y, Eckert H. Structural studies of $\text{AgPO}_3-\text{MoO}_3$ glasses using solid state NMR and vibrational spectroscopies. *J Non Cryst Solids.* 2012 Apr;358(6–7):985–92.
53. Koudelka L, Rösslerová I, Holubová J, Mošner P, Montagne L, Revel B. Structural study of $\text{PbO}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses by Raman and NMR spectroscopy. *J Non Cryst Solids.* 2011 Jul;357(15):2816–21.
54. Masse R, Averbuch-Pouchot MT, Durif A. Crystal structures of phosphomolybdyl salts: $\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$. *J Solid State Chem.* 1985 Jul;58(2):157–63.
55. Poirier G, Cassanjes FC. Structural study of glasses in the binary system $\text{NaPO}_3-\text{MoO}_3$ by X-ray absorption spectroscopy at the Mo K and L3 edges. *Mater Chem Phys.* 2010 Apr;120(2–3):501–4.

56. Bih L, Nadiri A, El Amraoui Y. Investigation of the physico-chemical properties of NaPO_3 - MoO_3 glasses. *Journal de Physique IV (Proceedings)*. 2005 Mar;123:165–9.
57. Poirier G, Ottoboni FS, Castro Cassanjes F, Remonte Á, Messaddeq Y, Ribeiro SJL. Redox Behavior of Molybdenum and Tungsten in Phosphate Glasses. *J Phys Chem B [Internet]*. 2008 Apr 1;112(15):4481–7. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp711709r>
58. Wang Y, Wang F, Zhou J, Zhu H, Liao Q, Li L, et al. Effect of molybdenum on structural features and thermal properties of iron phosphate glasses and boron-doped iron phosphate glasses. *J Alloys Compd*. 2020 Jun;826:154225.
59. Krzystyniak M, Druźbicki K, Tolnai I, Fabian M. Local structure and dynamics of tungsten oxide-based glasses: insights from concurrent neutron diffraction and Compton scattering. *J Phys Commun*. 2021 Jul 1;5(7):075013.
60. Krzystyniak M, Druźbicki K, Rudić S, Fabian M. Positional, isotopic mass and force constant disorder in molybdate glasses and their parent metal oxides as observed by neutron diffraction and Compton scattering. *J Phys Commun*. 2020 Sep 1;4(9):095027.
61. Renka S, Pavić L, Tricot G, Mošner P, Koudelka L, Moguš-Milanković A, et al. A significant enhancement of sodium ion conductivity in phosphate glasses by addition of WO_3 and MoO_3 : the effect of mixed conventional–conditional glass-forming oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23(16):9761–72.
62. Caurant D, Majérus O. Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Immobilization. In: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Elsevier; 2021. p. 762–89.
63. Biswas D, Das AS, Mondal R, Banerjee A, Dutta A, Kabi S, et al. Structural properties and electrical conductivity mechanisms of semiconducting quaternary nanocomposites: Effect of two transition metal oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020 Sep;144:109505.
64. Ravi Kumar AV, Srinivasa Rao Ch, Murali Krishna G, Ravi Kumar V, Veeraiah N. Structural features of MoO_3 doped sodium sulpho borophosphate glasses by means of spectroscopic and dielectric dispersion studies. *J Mol Struct*. 2012 May;1016:39–46.
65. Ibrahim MM, Fanny MA, ElBatal HA, Hassaan MY, Abdelghany AM. Spectroscopic studies of preparation conditions role on the shielding properties of MoO_3 -doped Na_2O - ZnO - P_2O_5 . *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2022 Sep 21;58(4):1345–56.
66. Černošek Z, Chládková M, Holubová J. Phosphate glasses, what is the actual chemical composition and structure of these glasses? The view of a chemist. *J Solid State Chem*. 2022 Oct;314:123366.
67. Wang F, Wang Y, Zhang D, Hao Y, Liao Q, Zhu H, et al. Effects of MoO_3 and Nd_2O_3 on the structural features, thermal stability and properties of iron-boron-phosphate based glasses and composites. *Journal of Nuclear Materials*. 2022 Mar;560:153500.
68. Šantić A, Nikolić J, Renka S, Pavić L, Mošner P, Koudelka L, et al. A versatile role of WO_3 and MoO_3 in electrical transport in phosphate glasses. *Solid State Ion*. 2022 Feb;375:115849.
69. Ibrahim AM. Structural, optical and electrical investigation of sodium phosphate glasses doped MoO_3 for high power visible laser safety. *Mater Chem Phys*. 2020 Sep;252:123237.

70. Hu P, Hu P, Vu TD, Li M, Wang S, Ke Y, et al. Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications. *Chem Rev.* 2023 Apr 26;123(8):4353–415.
71. Lúcia Irala Leitão. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE VANÁDIO (V₂O₅.n_H₂O) DOPADOS COM ÁTOMOS DE COBALTO [Dissertação de Mestrado]. [Pelotas]: Universidade Federal de Pelotas; 2012.
72. Chakrabarti A, Hermann K, Druzinic R, Witko M, Wagner F, Petersen M. Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study. *Phys Rev B.* 1999 Apr 15;59(16):10583–90.
73. Takahashi H, Shishitsuka K, Sakuma T, Shimojo Y, Ishii Y. Characteristic features of ionic conduction in AgI–Ag₂O–V₂O₅ glasses. *Solid State Ion* [Internet]. 1998;113–115:685–90. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273898003956>
74. Hoppe U, Ghosh A, Feller S, Hannon AC, Keen DA, Neuefeind J. Structural units of binary vanadate glasses by X-ray and neutron diffraction. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 2021;572:121120. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002230932100483X>
75. Langar A, Sdiri N, Elhouichet H, Ferid M. Conductivity and dielectric behavior of NaPO₃–ZnO–V₂O₅ glasses. *J Alloys Compd* [Internet]. 2014;590:380–7. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813031095>
76. Aoyagi T, Kohara S, Naito T, Onodera Y, Kodama M, Onodera T, et al. Controlling oxygen coordination and valence of network forming cations. *Sci Rep.* 2020 Apr 28;10(1):7178.
77. Tricot G, Montagne L, Delevoye L, Palavit G, Kostoj V. Redox and structure of sodium-vanadophosphate glasses. *J Non Cryst Solids.* 2004 Oct;345–346:56–60.
78. Szalay Z, Rohonczy J. A multinuclear NMR study of sodium–borovanadophosphate glasses. *J Non Cryst Solids.* 2007 Mar;353(3):295–301.
79. Nabavi M, Sanchez C, Livage J. Structure and properties of amorphous V₂O₅. *Philosophical Magazine B.* 1991 Apr 20;63(4):941–53.
80. Mosset A, Lecante P, Galy J, Livage J. Structural analysis of amorphous V₂O₅ by large-angle X-ray scattering. *Philosophical Magazine B.* 1982 Aug;46(2):137–49.
81. Galeener FL, Mikkelsen JC. The Raman spectra and structure of pure vitreous P₂O₅. *Solid State Commun.* 1979 May;30(8):505–10.
82. Wadsworth M, France PW. NMR quadrupole interactions in vanadium phosphate glass. *Journal of Physics C: Solid State Physics.* 1986 Dec 30;19(36):7129–43.
83. Cozar O, Ardelean I, Simon V, David L, Mih V, Vedean N. The local structure and interactions between V⁴⁺ ions in soda-phosphate glasses. *Appl Magn Reson.* 1999 Apr;16(4):529–37.
84. Landsberger FR, Bray PJ. Magnetic Resonance Study of the V₂O₅–P₂O₅ Semiconducting Glass System. *J Chem Phys.* 1970 Oct 1;53(7):2757–68.
85. SAKURAI Y, YAMAKI J. ChemInform Abstract: Correlation Between Microstructure and Electrochemical Behavior of Amorphous V₂O₅-P₂O₅ in Lithium Cells. *ChemInform.* 1988 Aug 2;19(31).

86. Jairo Felipe Ortiz Mosquera. Estudo sistemático da condutividade iônica de vitrocerâmicas Nasicon: Influência de tratamentos isotérmicos e novas substituições iônicas [Tese de Doutorado]. [São Carlos]: Universidade Federal de São Carlos; 2020.
87. Deubener J, Allix M, Davis MJ, Duran A, Höche T, Honma T, et al. Updated definition of glass-ceramics. *J Non Cryst Solids*. 2018 Dec;501:3–10.
88. Antuzevics A. EPR in glass ceramics. In 2019. p. 161–90.
89. Tita DL. Caracterização de polimorfos em comprimidos distribuídos pela Secretaria de Saúde de Araraquara por difração de raios X [Dissertação (Mestrado em Química)]. [Araraquara]: Universidade Estadual Paulista; 2014.
90. Oliveira TL. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COACERVATOS DE POLIFOSFATOS E SEUS PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA. [Juiz de Fora]: Universidade Federal de Juiz de Fora; 2022.
91. Ionashiro M. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial. GIZ editorial, editor. São Paulo: Araraquara; 2004.
92. Sala O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. 1st ed. São Paulo: UNESP; 2008.
93. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley; 2008.
94. Ivon AI, Kolbunov VR, Chernenko IM. Voltage-current characteristics of vanadium dioxide based ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2003 Nov;23(12):2113–8.
95. Cruz ECA. Eletricidade básica: Circuitos em corrente contínua. 2nd ed. Série eixos; 2020.
96. Šubčík J, Koudelka L, Mošner P, Montagne L, Revel B, Gregora I. Structure and properties of MoO₃-containing zinc borophosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2009 Jun;355(16–17):970–5.
97. Vedeanu N, Cozar O, Ardelean I, Filip S. Spectroscopic investigation on some calcium-phosphate glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006;8(3):1135.
98. Mošner P, Kupetska O, Koudelka L. Sodium phosphate glasses modified by MoO₃ and WO₃. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2018 Oct 22;59(5):213–20.
99. Muthupari S, Rao KJ. Thermal and infrared spectroscopic studies of binary MO₃·P₂O₅ and ternary Na₂O·MO₃·P₂O₅ (M = Mo or W) glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [Internet]. 1996;57(5):553–61. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369795002987>
100. Selvaraj U, Rao KJ. Characterization studies of molybdophosphate glasses and a model of structural defects. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 1985;72(2):315–34. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309385901875>
101. Seguin L, Figlarz M, Cavagnat R, Lassègues JC. Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃ · xH₂O molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* [Internet]. 1995;51(8):1323–44. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0584853994002479>

102. Xiao EC, Ren Q, Cao Z, Dou G, Qi ZM, Shi F. Phonon characteristics and intrinsic properties of phase-pure CaMoO₄ microwave dielectric ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020 Apr 24;31(7):5686–91.
103. Kaoua S, Krimi S, El Jazouli A, Hlil EK, de Waal D. Preparation and characterization of phosphate glasses containing titanium and vanadium. *J Alloys Compd*. 2007 Feb;429(1–2):276–9.
104. Ibrahim S, Marzouk MA, El komy GM. Structural Characteristics and Electrical Conductivity of Vanadium-doped lithium Ultraphosphate Glasses. *Silicon*. 2017 May 27;9(3):403–10.
105. VEDEANU NS, COZAR IB, STANESCU R, STEFAN R, VODNAR D, COZAR O. Structural investigation of V₂O₅–P₂O₅–K₂O glass system with antibacterial potential. *Bulletin of Materials Science*. 2016 Jun 1;39(3):697–702.
106. Raskovalov AA, Saetova NS, Popov IS. Structural changes in V₂O₅-P₂O₅ glasses: non-constant force field molecular dynamics and IR spectroscopy. *Chimica Techno Acta*. 2021 Jun 10;8(2).
107. Marijan S, Razum M, Klaser T, Mošner P, Koudelka L, Skoko Ž, et al. Tailoring structure for improved sodium mobility and electrical properties in V₂O₅–Nb₂O₅–P₂O₅ Glass(es)- (Ceramics). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [Internet]. 2023;181:111461. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369723002512>
108. Renuka C, Raju RK, Rakkappan C. Structural studies of molybdo-phosphate glasses doped with Zn²⁺ and Cl⁻ ions. *Mater Today Proc*. 2023 May;
109. El Boukili A, Boudad L, Taibi M, El Amraoui M, Aride J, Rouzières M, et al. Synthesis and investigation of the V₂O₅ effect on the properties of Na₂O–NiO–(1-x)P₂O₅–xV₂O₅ (0≤x≤0.6) system. *Ceram Int* [Internet]. 2024;50(1, Part B):1693–705. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884223033382>
110. Shvets P, Dikaya O, Maksimova K, Goikhman A. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. *Journal of Raman Spectroscopy* [Internet]. 2019 Aug 1;50(8):1226–44. Available from: <https://doi.org/10.1002/jrs.5616>
111. Baddour-Hadjean R, Golabkan V, Pereira-Ramos JP, Mantoux A, Lincot D. A Raman study of the lithium insertion process in vanadium pentoxide thin films deposited by atomic layer deposition. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2002 Aug 17;33(8):631–8.
112. Yadav AK, Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Adv* [Internet]. 2015;5(83):67583–609. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA13043C>
113. Lewandowska R, Krasowski K, Bacewicz R, Garbarczyk JE. Studies of silver-vanadate superionic glasses using Raman spectroscopy. *Solid State Ion*. 1999 Apr;119(1–4):229–34.
114. Vedeanu N, Cozar O, Ardelean I, Lendl B, Magdas DA. Raman spectroscopic study of CuO–V₂O₅–P₂O₅–CaO glass system. *Vib Spectrosc*. 2008 Nov;48(2):259–62.
115. Frost RL, Henry DA, Weier ML, Martens W. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO₄: clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to (VO₄)³⁻-bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2006 Jul 20;37(7):722–32.

116. Ardelean I, Rusu D, Andronache C, Ciobotă V. Raman study of $x\text{MeO}\cdot(100-x)[\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ ($\text{MeO}\Rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3$ or V_2O_5) glass systems. *Mater Lett*. 2007 Jun;61(14–15):3301–4.
117. Eftimie M, Filip AV, Danescu CB, Nutescu A, Sava BA. Obtaining and conductive properties of a vanadate-borate-phosphate glass. *Sci Rep* [Internet]. 2023;13(1):16054. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-43302-8>
118. Dimitrov V, Dimitriev Y, Montenero A. IR spectra and structure of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses. *J Non Cryst Solids*. 1994 Dec;180(1):51–7.
119. Magdas DA, Vedeanu NS, Toloman D. Study on the effect of vanadium oxide in calcium phosphate glasses by Raman, IR and UV–vis spectroscopy. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 2015;428:151–5. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309315301496>