

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

ANGÉLICA MARCÍLIO DE SOUZA

**SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOESTRUTURAS DE VO₂ DOPADO COM
MOLIBDÊNIO E SUAS PROPRIEDADES TERMOCRÔMICAS**

CRICIÚMA

2022

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

ANGÉLICA MARCÍLIO DE SOUZA

**SÍNTESE HIDROTÉRMAL DE NANOESTRUTURAS DE VO₂ DOPADO COM
MOLIBDÊNIO E SUAS PROPRIEDADES TERMOCRÔMICAS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó

Coorientadora: Dra. Sabrina Arcaro

CRICIÚMA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S729s Souza, Angélica Marcílio de.

Síntese hidrotermal de nanoestruturas de VO_2
dopado com molibdênio e suas propriedades
termocrômicas/ Angélica Marcílio de Souza. - 2022.
75 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo
Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2022.

Orientação: Alexandre Gonçalves Dal Bó.

Coorientação: Sabrina Arcaro.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Dióxido de
vanádio. 3. Filmes finos. 4. Revestimento por
imersão. 5. Termocromismo. I. Título.

CDD 23. ed. 620.5

Bibliotecária Eliziane de LuccaAlosilla - CRB 14/1101

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

**SÍNTESE HIDROTERMAL E PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE
NANOESTRUTURAS DE VO₂ DOPADO COM MOLIBDÊNIO E SUAS
PROPRIEDADES TERMOCRÔMICAS**

Angélica Marcílio de Souza

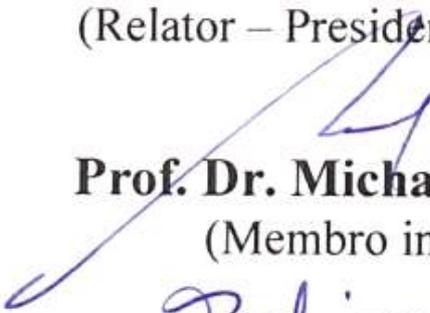
Essa Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Criciúma, agosto de 2022

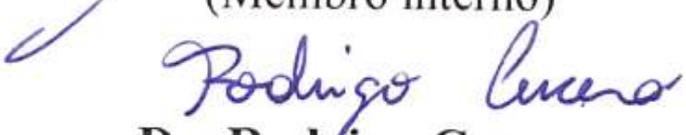
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
(Relator – Presidente da banca)



Prof. Dr. Michael Peterson
(Membro interno)



Dr. Rodrigo Cercena
(Membro externo)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Luiz Pedroso de Souza (in memoriam) e Marilda Marcílio de Souza, que sempre me motivaram a acreditar que a educação é o melhor caminho para um mundo melhor.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente quero agradecer a Deus por me conceder forças durante esta trajetória tão intensa e desafiadora. Assim, pela sua bondade permitiu que algumas pessoas maravilhosas pudessem me ajudar a tornar este desafio mais leve.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó, pela oportunidade em desenvolver este tema e pela contribuição durante a realização deste trabalho.

Agradeço a minha Coorientadora, Prof^a. Dra. Sabrina Arcaro por ser como um anjo na minha vida, por sua sensibilidade em compreender os meus medos e inseguranças e por me incentivar a enxergar mais longe. Obrigada por sempre me encaixar em sua agenda tão congestionada e me atender com tanto carinho, serei eternamente grata por sua parceria e amizade.

Agradeço aos meus pais Luiz Pedroso de Souza (in memoriam) e Marilda Marcílio de Souza por todo incentivo e por serem minha motivação em todos os momentos da minha vida.

Ao meu amor, Willian Goulart Luiz, por sempre segurar a minha mão e me encorajando a não desistir. Obrigada por permanecer ao meu lado me apoiando e tornando esta caminhada mais feliz.

Aos meus sogros Ivone de Souza Goulart e Claudécide Souza Luiz e meu cunhado Alisson Goulart Luiz pela compreensão, incentivo e por todo carinho durante o caminho até aqui.

Aos meus colegas do PPGCEM Rafaela Topanotti Meller e David Batista que durante o mestrado estiveram ao meu lado e contribuíram em diversos trabalhos realizados.

Aos meus colegas do laboratório LAPP, Rodrigo Cercena e Rodrigo Duarte, que me auxiliaram na execução dos ensaios experimentais.

Aos meus colegas do laboratório CerTec, Mariana Borges Polla, Natália Morelli Possoli, Micheli Salvaro e Jordana Mariot Inocente, que sempre me acolheram com carinho e atenção.

Ao laboratório Valora, especialmente a Mariani Nazario Sebastião, pela atenção e auxílio em diversos ensaios laboratoriais.

Ao Dr. Tiago BenderWermuth, por seu auxílio e suas dicas que contribuíram em vários ensaios para a realização do planejamento experimental.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, especialmente o prof. Carlos Pérez Bergmann e a Dra. WaleskaGuaglianoni pelo apoio nos ensaios de espectroscopia Raman.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, que ministraram aulas incríveis e foram fundamentais para expandir meu conhecimento em diferentes linhas de pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

A Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, pela estrutura e suporte durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço a FAPESC pelo apoio financeiro da bolsa de estudos e por contribuir na realização deste projeto.

As Centrais Elétricas de Santa Catarina (CELESC) pelos projetos de P&D coordenados pelo Prof. Dr. Alexandre Dal Bó, por viabilizar a execução deste trabalho.

Agradeço a todos que ao longo desta jornada foram fundamentais finalizar este mestrado. Sou grata e abençoada por ter vocês em minha vida. Obrigada!

RESUMO

Os óxidos de vanádio possuem um potencial promissor para aplicações termocrômica. No entanto, algumas alternativas têm sido desenvolvidas para obter majoritariamente o dióxido de vanádio (VO_2) do tipo monoclinico, com menor temperatura de transição de fase. Entretanto, há pouco desenvolvimento desses materiais explorando seu efeito termocrômico, no qual responde a uma variação da temperatura com uma alteração de cor. Neste contexto, foi avaliada a influência do aditivo molibdênio para redução da temperatura MIT a partir da síntese hidrotermal seguida de *dip-coating*. Foram utilizados pentóxido de vanádio como precursor de vanádio, ácido oxálico como agente redutor e molibdato de sódio como dopante em diferentes concentrações. Os materiais de partida foram homogeneizados e inseridos em um reator hidrotermal a 180 °C. Após 12, 24 e 36 h de síntese, os pós obtidos foram caracterizados com e sem a realização do tratamento térmico avaliando a sua estrutura, morfologia e propriedades térmicas. Posteriormente os pós foram utilizados para a realização de deposição dos filmes finos de $\text{VO}_2(\text{M})$ em substrato de vidro. Os resultados mostraram que os efeitos da concentração do aditivo dopante podem influenciar significativamente a redução do tamanho de cristalito. O valor do tamanho de cristalito, calculado por Scherrer, variou entre 18,20 e 46,70 nm e a realização do tratamento térmico, bem como a utilização do dopante molibdato de sódio permitiram observar que na maior parte das amostras houve uma redução no tamanho de cristalito. Além disso, foi possível comprovar a presença da fase de interesse $\text{VO}_2(\text{M})$ na maioria das amostras tratadas termicamente e obter morfologias com maior homogeneidade, como também obter a transição de fase em aproximadamente 68 °C. Desta forma, este trabalho abrange alternativas promissoras para que novas configurações de síntese permitam a obtenção da fase $\text{VO}_2(\text{M})$, a fim de favorecer a sua aplicação em filmes finos para sistemas termocrômicos como janelas inteligentes.

Palavras-chave: dióxido de vanádio, termocrômico, dip-coating, filmes finos.

ABSTRACT

Vanadium oxides have promising potential for thermochromic applications. However, some alternatives have been developed to obtain mostly monoclinic vanadium dioxide (VO_2), with lower phase transition temperature. However, there is little development of these materials exploring their thermochromic effect, in which they respond to a temperature variation with a color change. In this context, the influence of the molybdenum additive to reduce the MIT temperature was evaluated from the hydrothermal synthesis followed by dip-coating. Vanadium pentoxide was used as vanadium precursor, oxalic acid as reducing agent and sodium molybdate as dopant in different concentrations. The starting materials were homogenized and inserted in a hydrothermal reactor at 180 °C. After 12, 24 and 36 h of synthesis, the powders obtained were characterized with and without heat treatment, evaluating their structure, morphology and thermal properties. Subsequently, the powders were used for the deposition of $\text{VO}_2(\text{M})$ thin films on glass substrate. The results showed that the effects of the dopant additive concentration can significantly influence the crystallite size reduction. The use of sodium molybdate dopant allowed us to observe that in most samples there was a reduction in crystallite size. Furthermore, it was possible to verify the presence of the phase of interest $\text{VO}_2(\text{M})$ in most of the heat-treated samples and obtain morphologies with greater homogeneity, as well as obtain the phase transition at approximately 68 °C. In this way, this work covers promising alternatives for new synthesis configurations to allow obtaining the $\text{VO}_2(\text{M})$ phase, in order to favor its application in thin films for thermochromic systems such as smart windows.

Keywords: vanadium dioxide, thermochromic, dip-coating, thin films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de um material nanoestruturado formado por átomos do interior dos grãos (círculos pretos) e átomos de contornos de grão (círculos brancos).	13
Figura 2: Estrutura ortorrômbica de V_2O_5	18
Figura 3: Transição metal-isolante do VO_2	19
Figura 4: Janela inteligente demonstrando o efeito termocrômico.	21
Figura 5: Ilustração do fenômeno que ocorre nas janelas termocrômicas.	22
Figura 6: Ilustração de uma janela inteligente contendo uma camada de VO_2 , bloqueando o calor e não a luz visível.	23
Figura 7: Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos.	29
Figura 8: Ilustração do processo de obtenção dos filmes finos por meio da técnica <i>dip-coating</i>	35
Figura 9: Preparação da solução das nanopartículas de $VO_2(M)$	37
Figura 10: Obtenção dos pós a partir do precursor V_2O_5 após a realização da síntese hidrotermal.	38
Figura 11: Solução para revestimento por imersão nos filmes finos.	42
Figura 12: Resultado após imersão no substrato de vidro para obtenção dos filmes finos.	42
Figura 13: Fases cristalinas formadas durante a síntese utilizando o precursor pentóxido de vanádio e ácido oxálico antes do tratamento térmico a 400 °C durante 3 h e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3% em massa (m/m).	43
Figura 14: Fases cristalinas formadas durante a síntese utilizando o precursor pentóxido de vanádio e ácido oxálico antes do tratamento térmico a 400 °C durante 3 h e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3% em massa (m/m).	44
Figura 15: Gráfico de Pareto para o ensaio de tamanho de cristalito.	50
Figura 16: Gráfico de superfície de resposta (de contorno) para o resultado de tamanho de cristalito.	51
Figura 17: Bandas vibracionais obtidas por espectro Raman a partir do precursor pentóxido de vanádio e ácido oxálico antes do tratamento térmico a 400 °C durante 3	

h e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3% em massa (m/m).....	53
Figura 18: Bandas vibracionais obtidas por espectro Raman a partir do precursor pentóxido de vanádio e ácido oxálico após o tratamento térmico a 400 °C durante 3 h e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3% em massa (m/m).....	54
Figura 19: Espectros de FTIR dos óxidos de vanádio obtidos antes do tratamento térmico a partir do precursor pentóxido de vanádio, ácido oxálico e molibdato de sódio.....	55
Figura 20: Espectros de FTIR dos óxidos de vanádio obtidos após o tratamento térmico a partir do precursor pentóxido de vanádio, ácido oxálico e molibdato de sódio.....	55
Figura 21: Imagens obtidas por MEV antes do tratamento térmico: (a)12 h e 1%, (b) 12h e 3%, (c) 24h e 2%, (d) 24h e 2%, (e) 12 h e 3% e (f) 36h e 3%.....	57
Figura 22: Imagens obtidas por MEV após tratamento térmico: (a)12 h e 1%, (b) 12h e 3%, (c) 24h e 2%, (d) 24h e 2%, (e) 12 h e 3% e (f) 36h e 3%.....	58
Figura 23: Imagens das amostras obtidas por DSC antes do tratamento térmico: (a)12 h e 1%, (b) 12h e 3%, (c) 24h e 2%, (d) 24h e 2%, (e) 12 h e 3% e (f) 36h e ..	60
Figura 24: Imagens das amostras obtidas por DSC após tratamento térmico: (a)12 h e 1%, (b) 12h e 3%, (c) 24h e 2%, (d) 24h e 2%, (e) 12 h e 3% e (f) 36h e 3%.....	62
Figura 25: Imagens obtidas por AFM dos filmes de VO ₂ com 3 camadas de 0,5 % em massa das amostras com a presença de VO ₂ (M): (a) Branco, (b) 1% - 36 h; (c) 2% - 24 h; (d) 2% - 24 h; (e) 3% - 12 h e (f) 3% - 36 h.	64
Figura 26: Imagens obtidas por AFM dos filmes de VO ₂ com 3 camadas de 0,75 % em massa das amostras com a presença de VO ₂ (M): (a) Branco, (b) 1% - 36 h; (c) 2% - 24 h; (d) 2% - 24 h; (e) 3% - 12 h e (f) 3% - 36 h.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Transição metal-isolante dos compostos do óxido de vanádio.	17
Tabela 2: Condições de deposição e espessuras na produção de filmes de VO ₂	32
Tabela 3: Planejamento experimental fatorial 2 ² com ponto central em duplicata.....	39
Tabela 4: Resultado do tamanho médio do cristalito.....	47
Tabela 5: Resultado da análise superficial e tamanho dos poros.	52
Tabela 6: Resultado da quantificação das fases após tratamento térmico das amostras do precursor V ₂ O ₅	45
Tabela 7: Análise de variância (ANOVA) para o resultado do tamanho de cristalito.	49

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

D - Diâmetro da partícula

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria de varredura diferencial

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

MEV -Microscopia eletrônica de varredura

MIT - Transição de fase metal-isolante

AFM – Atomic Force Microscopy

PVD - Deposição de vapor físico

CVD - Deposição de vapor químico

T_c - Temperatura de transição crítica

V₂O₅ - Pentóxido de Vanádio

VO₂- Dióxido de vanádio

VO₂ (M)- Dióxido de vanádio monoclinico

Mo - Molibdênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	12
3.1.1 Materiais inteligentes	14
3.2 ÓXIDOS DE VANÁDIO	15
3.2.1 Pentóxido de vanádio(V₂O₅)	17
3.2.2 Dióxido de vanádio	18
3.3 TERMOCROMISMO	20
3.4 JANELAS INTELIGENTES	21
3.5 PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE VO ₂ (M).....	23
3.5.1 Síntese hidrotermal	26
3.6 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE VO ₂ (M)	28
3.6.1 Dip Coating	34
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1 MATERIAIS.....	36
4.2 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE VO ₂ (M)	36
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE VO ₂ (M)	39
4.3.1 Análise estrutural: Difração de raios x e espectroscopia Raman	39
4.3.2 Análise morfológica	40
4.3.3 Área superficial	40
4.3.4 Análise térmica para determinação do MIT	40
4.4 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE VO ₂ (M).....	41
4.4.1 Preparação dos filmes	41
4.4.2 Análise morfológica	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 Obtenção do dióxido de vanádio.....	43
5.2 Grupos funcionais	54
5.3 Análise morfológica.....	57
5.4 Análise térmica por DSC	59
5.5 Análise morfológica superficial dos filmes.....	63

6 CONCLUSÕES.....	65
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados representam uma alternativa promissora de desenvolvimento científico, em que novos produtos podem oferecer uma variedade de benefícios para a sociedade. Porém, o estudo de suas propriedades ainda é desafiador.

Os óxidos de vanádio vêm despertando grande interesse científico e tecnológico devido as suas propriedades envolvendo estados de oxidação do metal que variam de +II a +V, além das variações geométricas de coordenações V-O que eles podem desempenhar (FARAHMANDJOU; ABAEYAN, 2016). Entre os óxidos de vanádio, o dióxido de vanádio VO_2 se diferencia, principalmente porque possui uma transição metal-isolante (MIT) a uma temperatura relativamente baixa. Acima desta temperatura, apresenta uma característica termocrômica. Todavia, apresenta diferentes fases polimórficas como: $\text{VO}_2(\text{R})$ tetragonal rutila, $\text{VO}_2(\text{M})$ monoclinica, $\text{VO}_2(\text{A})$ tetragonal, $\text{VO}_2(\text{B})$ tetragonal, $\text{VO}_2(\text{C})$ tetragonal e $\text{VO}_2(\text{T})$ triclinica. Entre eles o mais estável é o rutilo que possui uma transição MIT totalmente reversível $\text{VO}_2(\text{M}) \leftrightarrow \text{VO}_2(\text{R})$ quando exposto a um aquecimento em torno de 68 °C (JIANG et al., 2011; CHENG et al., 2013; XU et al., 2014).

A transição de fase no VO_2 promove modificações na sua estrutura cristalina e nas suas propriedades físicas, como mudanças nas propriedades ópticas e elétricas. Este fato se deve a uma modificação na estrutura cristalina juntamente com um aumento na condutividade elétrica de um fator $> 10^5$ e uma significativa variação na transmitância óptica na região do infravermelho (SAHANA; SUBBANNA; SHIVASHANKAR, 2002; CEZAR, 2011). O VO_2 é um material que atua como isolante a temperatura ambiente e como condutor elétrico a temperaturas acima da T_c de 68 °C. Esta mudança está relacionada à sua modificação de estrutura monoclinica (estado isolante) para uma estrutura tetragonal (estado condutor) (CAVALLERI et al., 2004). Além disso, o VO_2 permite variações na propriedade óptica, pois a temperatura ambiente é transparente a comprimento de onda na faixa de infravermelho e acima da temperatura crítica de transição (T_c) pode bloquear a radiação infravermelha (FILIPA; NOGUEIRA, 2010).

O VO_2 tornou-se um material funcional em dispositivos mais desenvolvidos, como nas janelas inteligentes, atraindo maior atenção devido a sua potencial aplicação termocrômica com propriedades de transição de fase a uma temperatura

mais baixa (68 °C)(ZHENG et al., 2001; ZHANG et al., 2012). No entanto, as propriedades termocrômicas que envolvem estes materiais ainda não foram amplamente exploradas. A obtenção do (VO_2 (M)) ainda demonstra algumas limitações para o uso em janelas inteligentes como: sua T_c acima da temperatura ambiente (68 °C), a baixa eficácia na modulação solar (<10%) e baixa transmitância luminosa (40%)(WU et al., 2018; LI et al., 2019; LONG et al., 2019), além de necessidade de estudos mais avançados para estes materiais na escala nano. Sendo assim, muitas alternativas vêm sendo desenvolvidas para produzir o dióxido de vanádio do tipo monoclinico (VO_2 (M)) a fim de obter uma temperatura de transição de fase menor, incluindo modificações nos parâmetros de síntese, dopagem, fabricação de multicamadas, nanocompósitos, entre outras(WU et al., 2018; XU et al., 2018). Neste caso, sua inserção em revestimentos de modulação solar para janelas inteligentes pode promover alterações na transmitância solar, favorecendo um ambiente mais agradável e reduzindo o consumo de energia(LONG et al., 2019).

A síntese hidrotermal tem sido uma alternativa na obtenção do VO_2 (M), não requerendo temperaturas muito elevadas de tratamento térmico, ou a necessidade de moagem e levando a formação dos produtos já no meio aquoso (KIM et al., 2019). As condições hidrotermais permitem que se o tempo de cristalização não conduzir a uma formação dos cristais, as fases cristalinas poderão ser reconduzidas podendo formar novas fases relativamente mais estáveis.

Atualmente, a utilização de dopantes como o tungstênio (W) e o molibdênio (Mo) são pontos de partidas para importantes modificações nos parâmetros de síntese(DONG et al., 2016a; SOUZA et al., 2020; WANG et al., 2020) e refinamento das propriedades do VO_2 (M). Novas rotas de síntese, seguido de uma deposição de filmes finos tem demonstrado um bom desempenho na aplicação do VO_2 como filmes termocrômicos. Em contrapartida, a eficiência na produção destes filmes ainda é desafiadora, já que ao ligar-se com o oxigênio, o vanádio pode apresentar uma família de óxidos com mais de 15 estequiometrias (V_xO_y) distintas, dificultando a produção de filmes finos monofásicos(NIHOUL et al., 1999).

O uso do molibdênio (Mo) como dopante em materiais como o VO_2 vem contribuindo para aplicações termocrômicas a fim de reduzir a T_c (FILIPA; NOGUEIRA, 2010). Além disso, a concentração de dopantes como o Mo pode

interferir nos parâmetros de deposição de filmes utilizando o precursor V_2O_5 ao considerar diferentes tempos de deposição e concentração de Mo (CUI, 2005). Aliado a estes fatores, a inserção do Mo pode influenciar na redução do tamanho de cristalito, sendo interessante para o termocromismo ao considerar que materiais tornam-se mais ativos quando apresentam tamanhos menores (SOUZA et al., 2019). No entanto, estabelecer condições favoráveis para a obtenção da fase pura $VO_2(M)$ é desafiadora, pois ainda ocorre a presença de outras fases residuais ligadas aos óxidos de vanádio (CUI, 2005).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho será avaliar a influência do teor de dopante molibdênio e do tempo de síntese hidrotermal na obtenção da fase $VO_2(M)$ e no tamanho de cristalito dos cristais formados. Para isso, será obtida a fase de interesse $VO_2(M)$ por meio da síntese hidrotermal, obtidos com a adição do dopante e também com e sem a realização do tratamento térmico serão preparados para a realização de deposição dos filmes finos de $VO_2(M)$ em substrato de vidro. A obtenção destes filmes foi avaliada a partir do uso do PVA como formador de filme para possíveis aplicações em janelas termocrômicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do teor de molibdênio e do tempo de síntese hidrotermal na obtenção da fase $\text{VO}_2(\text{M})$ e no tamanho de cristalito dos cristais formados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral da proposta, são considerados os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a influência do tratamento térmico nas fases cristalinas e nanoestruturas de VO_2 obtidas por método hidrotermal;
- Identificar o potencial termocrômico e os efeitos dos aditivos utilizados.
- Avaliar o potencial de deformação de filmes finos de VO_2 em placas de vidro para possíveis aplicações em janelas termocrômicas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

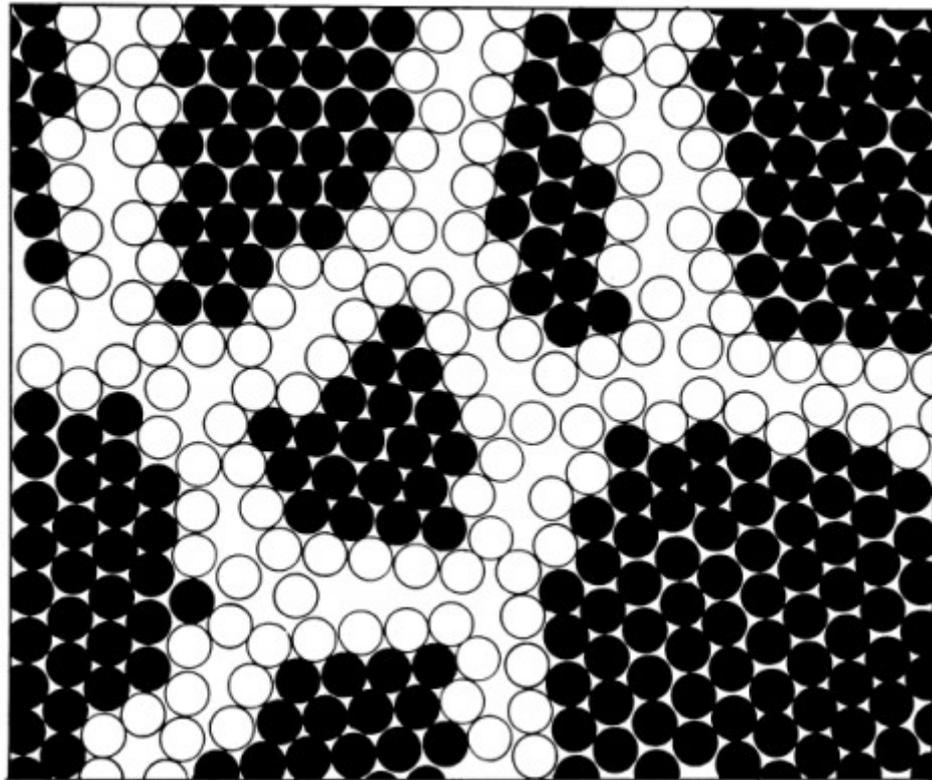
3.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

A nanotecnologia vem desempenhando ao longo dos anos um conjunto de métodos para compreender e manipular átomos e moléculas. O estudo envolvendo nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanotubos, nanocompósitos tem possibilitado aplicações em áreas como farmacêutica, industrial, eletrônica e tecnológica (FEYNMAN, 1985; FAJARDO et al., 2005; GAUI, 2016). Assim, permitindo que nesta escala nanométrica (faixa de 1 a 100 nm), novas propriedades possam ser investigadas em materiais nanoestruturados (GLEITER, 1990).

Atualmente, os materiais nanoestruturados podem ser descritos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com dimensões do tamanho de grão na ordem de nanômetros (10^{-9} m) e são formados predominantemente por cristalitos (SUNDARARAMAN, 1995). Na estrutura de um material nanoestruturado, é possível viabilizar como referência, duas componentes diferentes. A primeira sendo uma cristalina capaz de manter as particularidades estruturais dos cristais na forma volumétrica, enquanto a outra é uma componente interfacial formada por centros de defeitos como contornos de grãos, discordâncias, contornos interfaciais, etc., que podem corresponder até 50% do volume do material. Além disso, permitir modificações consideráveis nas propriedades químicas e físicas em comparação às dos materiais cristalinos convencionais (TRICHÊS, 2009; CIÊNCIA et al., 2011; AUGUSTO; VITOR, 2016).

De acordo com Figura 1 é possível observar as duas componentes mencionadas anteriormente, ilustrando a formação do material nanoestruturado a partir de átomos com arranjo cristalino (círculos pretos) e átomos com arranjo cristalinos de contorno (círculos brancos). Estes átomos de contorno são visualizados em posições regulares da rede cristalina (GLEITER, 1990; CIÊNCIA et al., 2011; AUGUSTO; VITOR, 2016).

Figura 1: Ilustração de um material nanoestruturado formado por átomos do interior dos grãos (círculos pretos) e átomos de contornos de grão (círculos brancos).



Fonte:(GLEITER, 1990).

O aumento na fração volumétrica dos contornos de grão e interface se deve a ocorrência de uma redução de tamanho. As modificações que relacionam essas características estão vinculadas à forma dos cristalitos, densidade menor e/ou número de coordenação nas interfaces dos constituintes estruturais. As propriedades de materiais nanocristalinos se diferem dos policristais convencionais e sólidos amorfos, tais como aumento de resistência ou dureza, ductilidade ou tenacidade, propriedades magnéticas e calor específico (SANTOS, 2006; CIÊNCIA et al., 2011). Além disso, as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e térmicas dos nanoestruturados estão relacionadas ao tamanho, estrutura e composição química referente aos seus cristalitos (GLEITER, 1990).

3.1.1 Materiais inteligentes

Os materiais inteligentes podem ser definidos como a classe dos materiais que apresentam a capacidade de transformar a força mecânica e o movimento em outra forma de energia e vice-versa(MARAT-MENDES; MARAT-MENDES, 2003). Estes materiais são considerados estruturas suscetíveis de sofrer alterações em reação a estímulos externos. Sua incorporação em uma estrutura inteligente pode estar de forma embutida ou em camada superficial e designar funções de controle, sensorial e/ou atuadora(FEYNMAN, 1985). Entre os exemplos considerados materiais inteligentes, estão incluídos os polímeros condutores, fluídos eletroreológicos que ficam muito viscosos quando expostos a um campo elétrico, polímeros piezoelétricos que modificam as suas dimensões em resposta a campos elétricos ou geram uma corrente elétrica em resposta ao calor ou produtos químicos e ligas de memória de forma e polímeros que voltam ao estado inicial sem deformação a uma determinada temperatura(MARAT-MENDES; MARAT-MENDES, 2003).

Diferentes nomes vêm sendo designados a estes sistemas, como estruturas ativas, adaptativas ou até mesmo multifuncionais. Isso porque, sensores podem gerar interferências, mediante atuadores específicos, ao constatar determinadas modificações processadas por unidades de comandos. Deste modo, os materiais inteligentes podem identificar e reparar a presença de alguma irregularidade, como uma mudança na temperatura, ruído ou vibração. Estes materiais apresentam de forma discreta, integrada e bem direcionada ao reunir as funções sensoras e atuadoras a uma estrutura de determinado equipamento. Esta particularidade representa um fator positivo para sua monitorização em sistemas em que o espaço e a massa são obstáculos(FEYNMAN, 1985; MARAT-MENDES; MARAT-MENDES, 2003).

Com o avanço de diversas pesquisas, setores como da construção civil, podem ser beneficiados com a utilização de materiais inteligentes ao proporcionar maior segurança no desenvolvimento e manutenção de estruturas. Assim, no caso de pontes ou prédios, quando houver a ocorrência de peso excedente ou situações que coloquem a segurança em risco, a presença desses materiais pode mudar de cor para detectar e evitar condições indevidas antes que algum acidente ocorra. Já

em automóveis, esse sistema também pode auxiliar no controle de desgastes das peças e indicar a necessidade de reposição (FEYNMAN, 1985).

Adicionalmente, a aplicação destes materiais também como revestimentos de modulação solar pode responder de forma distinta ao frio e ao calor e demonstra potenciais aplicações em janelas e portas como peças térmicas inteligentes. O dióxido de vanádio (VO_2) tem sido um material de estudo e demonstra ser promissor quando utilizado em filmes finos para a criação de janelas inteligentes. Este material possui características interessantes ao mudar de um estado transparente em temperaturas mais baixas que permite a passagem da radiação infravermelha, para um estado semitransparente em temperaturas mais altas, bloqueando a passagem da radiação infravermelha, mas deixando a luz visível passar. Esta seletividade quando envolve a transferência do calor faz com que dióxido de vanádio seja considerado um material termocrômico. No entanto, a produção do VO_2 requer de temperaturas muito altas. ZHANG et al. (2011) constatou em suas pesquisas que a utilização de uma camada de FTO (composto de óxido de estanho (SnO_2) dopada com pequenas quantidades de flúor) melhora a cristalinidade da película de VO_2 e baixa sua temperatura de síntese para aproximadamente $390\text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente, foi inserida uma camada anti-reflexiva de óxido de titânio (TiO_2)

Estes resultados buscam novas combinações envolvendo o termocromismo e a baixa emissividade para o uso em janelas que possibilitem a economia de energia. Desta forma, durante o inverno o vidro funciona como bloqueador térmico, evitando que o calor para o ambiente interno, e no verão pode ocorrer o efeito contrário (ZHANG et al., 2011; JUNG; KIM; CHO, 2018).

3.2 ÓXIDOS DE VANÁDIO

Historicamente, o vanádio foi descoberto no México pelo mineralogista Andrés Manuel Del Rio, em 1801, no mineral vanadinita. Entretanto, considerou-se que o metal vanádio se tratava de uma forma de cromo. Assim, só em 1830 o sueco Nils Sefström redescobriu o vanádio na escória de minério de ferro, permitindo então, que o óxido de ferro fosse isolado do novo elemento (MOSKALYK; ALFANTAZI, 2003; CAVALCANTE, 2018). Já em 1867, Henry Enfield Rosco foi pioneiro na obtenção do vanádio metálico por meio da redução de tricloreto de vanádio (VCl_3) com hidrogênio (NA, 2010).

O vanádio (V) é um elemento químico de número atômico 23, considerado um metal de transição do grupo 5 na tabela periódica e pode ser encontrado nos seus estados de oxidação: V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} e V^{5+} . Assim, essas valências formam os seus respectivos compostos com o oxigênio: VO, V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 . Em contrapartida, existem outros óxidos que formam sólidos com átomos de vanádio assumindo valências mistas, como por exemplo, V^{4+} e V^{5+} podem formar V_6O_{13} , V_7O_{13} e entre outros (SURNEV; RAMSEY; NETZER, 2003; JUNIOR, 2010).

Normalmente, o metal vanádio é encontrado no estado sólido com uma cor cinza e brilhante. Além disso, possui alta resistência à corrosão, é dúctil e com baixa densidade, favorecendo sua inserção em ligas de aço ao permitir a obtenção de materiais mais leves e duráveis. Seu caráter cataliticamente ativo se destaca em vários complexos moleculares e em materiais inorgânicos. Sua diversidade estequiométrica vem permitindo significativo interesse científico quanto as suas propriedades físicas e químicas, como também na possibilidade em proporcionar diversas estruturas cristalinas. (SMITH, 2016; CAVALCANTE, 2018).

Os óxidos de vanádio despertam interesse por suas transições de fases, principalmente em transições de fase em que o material pode se modificar, em função da temperatura, de um metal a um isolante. Essas transições podem ser analisadas em diversos destes óxidos, apresentando temperaturas que variam de -203 até temperaturas mais próximas da temperatura ambiente como é o caso do dióxido de vanádio(68 °C)(OLIVEIRA, 2006; NURUL, 2013). A Tabela 1 mostra a transição metal-isolante de vários compostos do óxido de vanádio.

Tabela 1: Transição metal-isolante dos compostos do óxido de vanádio.

Composto (óxidos)	Temperatura crítica "Tc" (°C/K)
VO	Metal
V ₂ O ₃	-123/150
V ₃ O ₅	-177/450
V ₄ O ₇	-33/240
V ₅ O ₉	-143/130
V ₆ O ₁₁	-103/170
V ₇ O ₁₃	Metal
V ₈ O ₁₅	-203/70
VO ₂	68/341
V ₆ O ₁₃	-123/150
V ₂ O ₅	Isolante

Fonte:(NURUL, 2013)

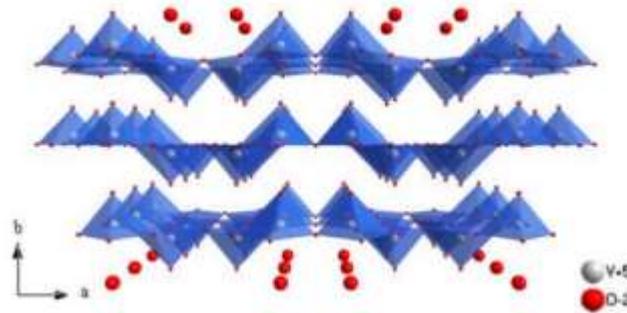
3.2.1 Pentóxido de vanádio(V₂O₅)

O pentóxido de vanádio (V₂O₅) se destaca entre os óxidos de vanádio por possuir a fase mais estável, além de demonstrar propriedades diferenciadas, como sua diversidade estequiométrica e a possibilidade em adotar diferentes estruturas cristalinas. O V₂O₅ pode ser encontrado no estado sólido cristalino, amorfo, aerogel e suspensão coloidal (gel)(JUNIOR, 2010; CAVALCANTE, 2018).

A estrutura do V₂O₅, na forma de camadas, faz com que ele seja considerado como um composto típico de intercalações, isto porque, ele possui uma propriedade de incorporar "íons hóspedes" em determinadas regiões/cavidades da sua estrutura. Essa intercalação reversível de agentes atuantes (átomos, moléculas ou íons), podem se comportar como hóspedes em uma matriz cristalina hospedeira, com uma configuração de sítios de rede capaz de manter toda a estrutura. Assim, o V₂O₅ possui uma estrutura bidimensional de camadas com uma anisotropia estrutural abrangendo as seis ligações V-O(WANG; CAO, 2006; JUNIOR, 2010).

Na Figura 2, tem-se uma ilustração da estrutura cristalina ortorrômbica do composto V₂O₅, demonstrando os átomos de vanádio por meio das esferas cinzas e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas. Já os octaedros são constituídos por um átomo de vanádio e seis de oxigênio(THOMAZINI, 2015).

Figura 2: Estrutura ortorrômbica de V_2O_5 .



Fonte: (THOMAZINI, 2015)

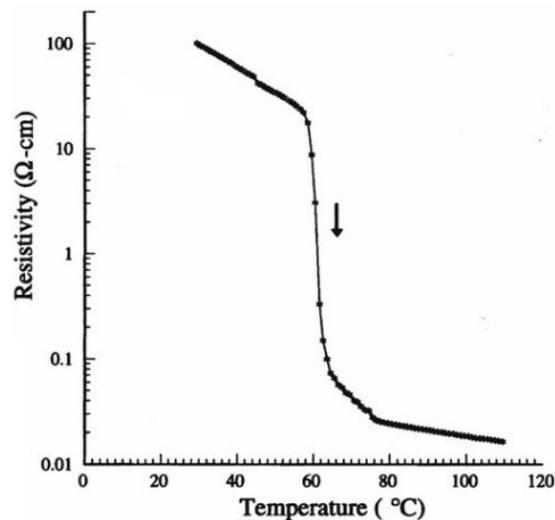
Embora o V_2O_5 vem sendo abordado em diferentes áreas, suas propriedades ópticas (luz visível e infravermelho), também tem gerado perspectivas quanto à sua aplicação em catalisador, janelas para células solares, chaves eletrônicas e ópticas (KRISHNA; BHATTACHARYA, 1997; MARCUS; LIMA, 2001). Acredita-se que este material oferece eletrocromismo multicolorido que influencia significativamente ao ser inserido em sistemas ópticos como: visores eletrocromáticos, filtros coloridos, janelas inteligentes e na produção de detectores de radiação (JEROMINEK, 1993; MARCUS; LIMA, 2001).

3.2.2 Dióxido de vanádio

O dióxido de vanádio é considerado um óxido de metal de transição e entre a diversidade dos óxidos de vanádio, ele é um material com diferentes polimorfos, pois possibilita variações em suas estruturas cristalinas (MORIN, 1959). Suas estruturas estão divididas nos polimorfos: $VO_2(R)$ tetragonal rutila, $VO_2(M)$ monoclinica, $VO_2(A)$ tetragonal, $VO_2(B)$ tetragonal, $VO_2(C)$ tetragonal e $VO_2(T)$ triclínica. No entanto, entre eles o mais estável é o rutilo, pois quando exposto a um aquecimento em torno de $68^\circ C$ possui uma transição de fase metal-isolante (MIT) totalmente reversível $VO_2(M) \leftrightarrow VO_2(R)$. A transição de fase do VO_2 é definida por uma modificação na estrutura cristalina juntamente com um salto na condutividade elétrica de um fator $> 10^5$ e uma significativa variação na transmitância óptica na região do infravermelho (SAHANA; SUBBANNA; SHIVASHANKAR, 2002; CAVALLERI et al., 2004; CEZAR, 2011; JUNG; KIM; CHO, 2018).

O VO_2 é um material isolante a temperatura ambiente, mas que se torna um condutor elétrico em temperaturas acima da temperatura crítica de transição (T_c) de 68 °C. Esta mudança está relacionada a uma modificação na estrutura de monoclinica (estado isolante) para uma estrutura tetragonal (estado condutor) (CAVALLERI et al., 2004). Além disso, o VO_2 permite variações na propriedade óptica, pois a temperatura ambiente é transparente a comprimento de onda na faixa de infravermelho e acima da temperatura crítica de transição (T_c) pode bloquear a radiação infravermelha (FILIPA; NOGUEIRA, 2010). A Figura 3 ilustra a ocorrência da transição metal-isolante no VO_2 .

Figura 3: Transição metal-isolante do VO_2 .



Fonte: (DARLING; IWANAGA, 2009)

O $\text{VO}_2(\text{M})$ tem demonstrado potencial como material inteligente na sua aplicação em dispositivos de detecção de vácuo, dispositivos de comutação óptica e principalmente como revestimento de modulação solar para janelas termocrômicas inteligentes (CHENG et al., 2018; DOU et al., 2018). Entretanto, alguns fatores ainda dificultam sua inserção e aplicação comercial, sendo eles: a temperatura de transição de fase (T_c), que ainda é considerada relativamente alta (68 $^{\circ}\text{C}$), a baixa eficiência de modulação solar (<10%) e a baixa transmitância luminosa (40%) (DOU et al., 2018; LI et al., 2019). Muitas alternativas vêm sendo desenvolvidas para produzir o dióxido de vanádio do tipo monoclinico ($\text{VO}_2(\text{M})$) a fim de obter uma temperatura de transição de fase menor, como por exemplo,

modificações nos parâmetros de síntese, doping por elemento, o uso de multicamadas, formação de nanocompósitos, alterações de estrutura e entre outras(WU et al., 2018; XU et al., 2018).

As características de transição de fase e descoloração do dióxido de vanádio monoclinico ($\text{VO}_2(\text{M})$) abriram novas perspectivas de aplicações devido as suas propriedades termocrômicas. O $\text{VO}_2(\text{M})$ emergiu como um material funcional em virtude de sua MIT reversível, tornando-se um bom candidato termocrômico por meio da produção de filmes finos de VO_2 a partir do precursor V_2O_5 (NINGYI; JINHUA; CHENGLU, 2002) e a utilização de agentes dopantes como o tungstênio (W) (LI et al., 2019) e o molibdênio (Mo) (SOUZA et al., 2020) em sua estrutura. Vale salientar, que cada óxido de vanádio possui uma temperatura de cromismo relativa e o VO_2 é considerado o óxido com a temperatura (68°C) mais próxima da temperatura ambiente (THOMAZINI, 2015).

3.3 TERMOCROMISMO

A designação dada ao cromismo se refere às alterações das propriedades ópticas em resposta a um estímulo fornecido ao material (EUGÉNIO, 2013). Neste contexto, o termocromismo pode ser definido como um dos tipos de cromismo que ocorre quando a modificação da temperatura induz alterações estruturais em nível microscópico. Este fato pode ser compreendido quando processos reversíveis, que relacionam a integração e a dissociação de moléculas, mostram dependência da temperatura(FREITAS et al., 2010). Alguns materiais são considerados termocrômicos, como por exemplo, o Fe_3O_4 , NbO_2 , NiS , Ti_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 . No entanto, as propriedades que envolvem o VO_2 e o V_2O_5 , tornam estes materiais os mais investigados(FILIPA; NOGUEIRA, 2010).

Conforme a literatura, a primeira observação envolvendo o termocromismo ocorreu em 1871, quando ao utilizar alguns sólidos sobre cobre e aquecer com bico de Bunsen, percebeu-se uma variação reversível na cor(THOMAZINI, 2015). Entretanto, foi em 1957 que pesquisadores observaram o oxitricloreto de vanádio (VOCl_3) e identificaram o termocromismo(MILLER; WHITE, 1957). Já em outros experimentos o controle do tempo em filmes de salicideno-anilina começou a ser investigado de acordo com as variações abruptas da temperatura(AHARONI;

DITKOVSKY; FREI, 1963). Diversas investigações puderam contribuir para compreensão da ocorrência do termocromismo, permitindo que este efeito seja estudado na utilização de janelas inteligentes(LI et al., 2019).

3.4 JANELAS INTELIGENTES

As janelas inteligentes podem ser definidas por sua capacidade em modificar a produção de energia radiante envolvendo luz visível e radiação solar. Esta característica pode ser alcançada pela incorporação de um material cromogênico na janela, que geralmente é na forma de um filme fino com propriedades fotocromicas, termocrômicas ou eletrocromicas(SVENSSON; GRANQVIST, 1985).O dióxido de vanádio tem se caracterizado como um dos materiais termocrômicos mais promissores para revestimento de janelas inteligentes. Sua inserção em janelas inteligentes pode dificultar a transferência de calor sem reduzir a transmitância luminosa, além de proporcionar uma economia de energia em grandes edifíciosconforme demonstra a Figura 4(CHENG et al., 2018; LI et al., 2019; LONG et al., 2019). No entanto, algumas características intrínsecas do VO₂, como sua temperatura transição MIT (68 °C), ainda necessitam ser ajustadas para a sua aplicação (WU et al., 2018; XU et al., 2018; LI et al., 2019).

Figura 4: Janela inteligente demonstrando o efeito termocrômico.

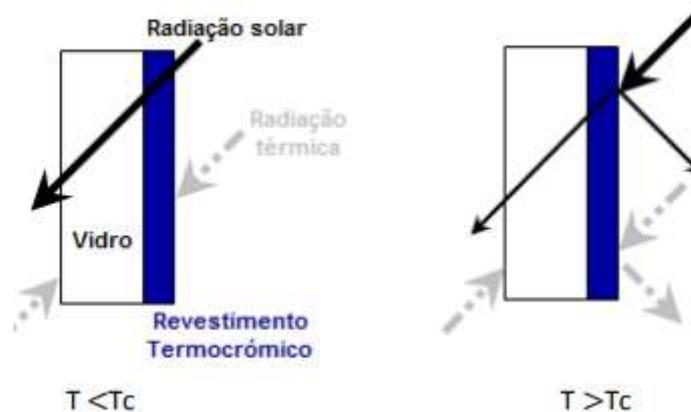


Fonte:(THOMAZINI, 2015)

As janelas inteligentes são suscetíveis a identificar e reagir a estímulos externos, equilibrando a transferência de energia(GRANQVIST et al., 1998). A

variação das propriedades ópticas em razão da temperatura, geralmente está relacionada a uma modificação de fase na estrutura após a T_c . Acredita-se que a utilização do $\text{VO}_2(\text{M})$, ao considerar sua transição MIT reversível ($\text{VO}_2(\text{M}) \leftrightarrow \text{VO}_2(\text{R})$) induz a ocorrência de duas situações. Primeiramente, em temperaturas inferiores a T_c , o material irá emitir transparência conforme a radiação do visível e infravermelho, podendo sujeitar que boa parte da radiação seja transferida para o interior do ambiente e assim elevando a sua temperatura. Em contrapartida, em temperaturas acima da T_c irá ocorrer uma reflexão dos raios infravermelhos, dificultando que o calor transfira para o interior do ambiente como ilustra a Figura 5 (FILIPA; NOGUEIRA, 2010; ZHANG et al., 2018).

Figura 5: Ilustração do fenômeno que ocorre nas janelas termocrômicas.

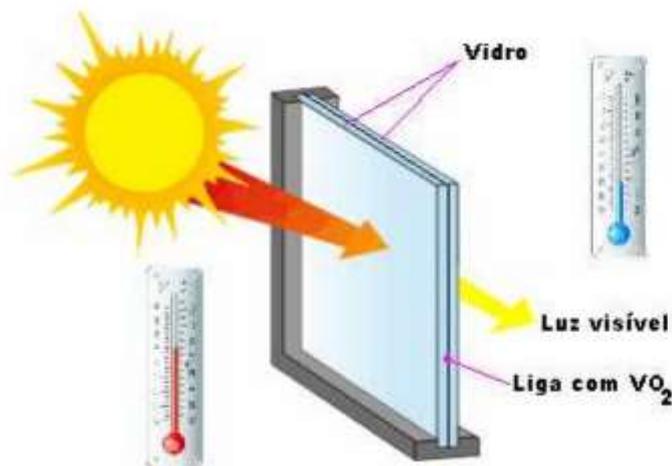


Fonte:(PARKIN; MANNING, 2006)

Regiões com muitas mudanças climáticas como, por exemplo, Europa, Japão, Estados Unidos e Canadá, são fortes candidatas para a implantação desses revestimentos termocrômicos, como exemplifica a Figura 6. Assim, os revestimentos de janelas inteligentes podem proporcionar que em dias frios, ocorra uma alteração na transmitância solar e torne o ambiente interno mais agradável. Já em dias quentes, possa ocorrer um bloqueio na transmitância solar infravermelha e mantenha o ambiente mais ameno. Sua implantação, em janelas inteligentes, fachadas ou automóveis, ainda podem beneficiar em uma redução no consumo de energia de até 30%, além de reduzir o uso de combustíveis. Isso porque, em média de 50% da energia solar total pode ser considerada dissipada na faixa espectral

infravermelha (CHENG et al., 2013; ZHANG et al., 2013; ALIE et al., 2014; JUNG; KIM; CHO, 2018; WU et al., 2018; XU et al., 2018; LI et al., 2019).

Figura 6: Ilustração de uma janela inteligente contendo uma camada de VO₂, bloqueando o calor e não a luz visível.



Fonte:(CEZAR, 2011)

3.5PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURASDE VO₂ (M)

Diferentes métodos de síntese estão sendo desenvolvidos para produzir nanoestruturas de óxidos de vanádio. A produção de nanopartículas pode ser descrita de duas formas: quando os átomos se agrupam e constituem a nanoestrutura (*bottom-up*) e, quando uma força externa é aplicada ao sólido, dividindo em partículas pequenas (*top down*). No entanto, o tipo “*bottom-up*” é o mais utilizado devido à facilidade de reprodução e pela viabilidade em proporcionar um controle maior da distribuição do tamanho e morfologia das partículas desejadas (EUSTIS; EL-SAYED, 2006; AMENDOLA; MENEGHETTI, 2009; MENDES, 2015).

O VO₂(M) pode ser obtido por diferentes métodos de síntese, incluindo pirólise de precursor, precipitação homogênea, método sol-gel e método hidrotermal(WU et al., 2018). O interesse na obtenção dessas nanopartículas está relacionado, principalmente, ao seu grande potencial na aplicação em sistemas termocrômicos. Adicionalmente, sua temperatura de transição de fase tem sido objeto de estudo para aproximá-la da temperatura ambiente. Assim, a inserção de agentes dopantes envolvendo materiais como tungstênio (W), molibdênio (Mo),

nióbio (Nb) e titânio (Ti) podem promover modificações estruturais no $\text{VO}_2(\text{M})$ (JI et al., 2010; XU et al., 2018; SOUZA et al., 2020).

SRIRODPAI et al. (2017) prepararam nanopartículas de $\text{VO}_2(\text{M})$, dopadas com tungstênio (W), por meio de processos hidrotérmicos (48h) e com a realização de tratamento térmico para posterior produção de filmes finos. Os efeitos do tempo hidrotérmico e da concentração do agente dopante W na microestrutura de VO_x sintetizado foi estudado. Os resultados por DRX demonstraram que foi obtido $\text{VO}_2(\text{B})$ intermediário durante o processo hidrotérmico entre 5 e 12 horas e que a intensidade do pico que representava a fase $\text{VO}_2(\text{M})$ aumentou com o tempo, demonstrando a influência do tempo para que a fase $\text{VO}_2(\text{B})$ fosse completamente convertida na fase $\text{VO}_2(\text{M})$.

SOUZA et al. (2020) investigaram a influência de precursores e aditivos na síntese hidrotermal de nanopartículas de VO_2 . As amostras foram produzidas de acordo com três estratégias adotadas: utilização de 15 mmol do precursor metavanadato de amônio ($\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$) e 30 mmol de ácido oxálico; utilização de 15 mmol de pentóxido de vanádio (V_2O_5) e 30 mmol de ácido oxálico; como também utilizando 2% em massa (m/m) de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em ambos os casos para avaliar a ocorrência de dopagem nas estruturas e auxiliar na redução da temperatura MIT do VO_2 . As soluções foram homogeneizadas, submetidas a condições hidrotermais durante 24 h a 180 °C e parte das amostras foram tratadas termicamente a 400 °C por 3 h. Os resultados demonstraram que a utilização dos precursores de vanádio é uma alternativa satisfatória para obtenção da fase de interesse ($\text{VO}_2(\text{M})$). Além disso, o tratamento térmico permitiu, na maioria das amostras, um aumento de cristalinidade, como também um potencial termocrômico demonstrado pelas análises térmicas. A escolha em adicionar o molibdato de sódio favoreceu uma redução da temperatura de transição de fase (MIT) em 22% quando foi utilizado o precursor V_2O_5 , indicando uma possível dopagem na estrutura, somada aos efeitos de um menor tamanho de cristalito e presença de fases cristalinas.

Atualmente, a utilização de precursores e aditivos são pontos de partida para importantes modificações nos parâmetros de síntese. Além disso, a escolha do método de síntese adequado, seguido de uma deposição de filmes finos tem demonstrado um bom desempenho na dispersão das nanopartículas do $\text{VO}_2(\text{M})$. A aplicação desses filmes finos está em crescente estudo por relacionarem

características eletrônicas, ópticas, catalíticas, eletroquímicas, como também, para uso em revestimentos de janelas inteligentes(WU et al., 2018; XU et al., 2018; ZHANG et al., 2020).Além disso, o uso do precursor V_2O_5 dopado com molibdênio consideradiferentes tempos de deposição e concentração de Mo. Assim, os resultados demonstraram uma variação na resistividade entre o aquecimento e arrefecimento do material, estando relacionado a concentração do dopante Mo. No entanto, não houve a obtenção de uma temperatura de transição definida. Mas os filmes obtidos apresentaram-se cristalinos após o recozimento a 400°C e amorfo quando não recozidos.

CUI.(2005) utilizou o V_2O_5 dopado com molibdênio utilizando a técnica de pulverização reativa com magnetron com diferentes tempos de deposição e concentração de Mo. Assim, os resultados demonstraram uma variação na resistividade entre o aquecimento e arrefecimento do material, estando relacionado à concentração do dopante Mo. No entanto, não houve a obtenção de uma temperatura de transição definida. Mas os filmes obtidos apresentaram-se cristalinos após o recozimento a 400°C e amorfo quando não recozidos.

MONFORT et al.(2014)abordaram em seus experimentos a utilização do precursor V_2O_5 na preparação de filmes de VO_2 pelo processo sol-gel. Foi utilizado 1g de pó de V_2O_5 com 100mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para obter uma solução aquosa. O gel aquoso sintetizado de $V_2O_5 \cdot nH_2$ foi depositado por *spin coating*com rotação a 60 rpm/s durante 1 minuto em um substrato de Si/SiO₂a uma temperatura de 400°C por 10 min.A redução para a fase $VO_2(B)$ foi realizada por recozimento do filme V_2O_5 em atmosfera H_2/Ar (10^{-1}Pa) utilizando diferentes parâmetros. Esta redução progrediu à medida que a temperatura foi aumentada, normalmente acima de 340°C . Assim, a fase V_2O_5 desapareceu completamente a 600°C e observou-se a formação da fase $VO_2(B)$ nesta temperatura. Entretanto, os filmes obtidos apresentaram diferentes fases presentes: V_2O_5/V_4O_9 e V_4O_9/VO_2 . Os resultados obtidos exibiram boa reprodutibilidade e que a atividade fotocatalítica do $VO_2(B)$ é promissora. Além disso, o estudo deste sistema sugere que o aumento suas propriedades catalíticas pode estar relacionado à dopagem com outro elemento ou aumentando sua área de superfície via rugosidade.

KIM et al.(2019)também sintetizaram filmes finos de VO_2 a partir do precursor V_2O_5 e confirmaram que a morfologia e estrutura influenciam nas características de

transição de fase e propriedades funcionais dos filmes. A produção dos filmes foi por corrosão iônica reativa (RIE) e processos de deposição utilizando substratos SiO_2/Si e um forno tubular. Além disso, foi observado que o tipo de substrato também provoca um efeito na qualidade dos filmes de VO_2 . Assim, filmes mais espessos foram cultivados com uma temperatura diferente. As posições do substrato e do pó foram parâmetros essenciais para fabricar filmes de alta qualidade. As melhores condições de reação para o crescimento dos filmes foram nas regiões de alta temperatura (HT) = 900-1000 e de baixa temperatura (LT) = 400-500, com pressão de 400-500 mTorr e em um tempo de 17 horas. A temperatura foi mantida na faixa de 800 a 100 °C por 180 a 360 min e então o sistema foi resfriado a temperatura ambiente. Foram obtidos filmes de VO_2 com espessuras nas faixas de 500 a 1500 nm depositados nos substratos Si e cobertos com uma camada de óxido (SiO_2) de 1,0 μm de espessura. Os resultados obtidos demonstraram que os filmes finos de VO_2 apresentaram morfologia de superfície uniforme, rugosidade relativamente baixa e exibiram boas propriedades optoeletrônicas.

3.5.1 Síntese hidrotermal

A síntese hidrotermal se refere ao processo de síntese que ocorre em um sistema fechado, e na maioria das vezes abrange reações químicas heterogêneas mantidas acima da temperatura ambiente (100 – 237 °C) e envolvendo pressões superiores a 1 atm. Em comparação com outros métodos convencionais envolvendo óxidos, esta síntese não requer temperaturas elevadas de tratamento térmico, não há necessidade de moagem e permite a obtenção dos produtos em meio aquoso. Desta forma, no método hidrotérmico ocorre um fenômeno de dissolução/precipitação, em que a força motriz necessária é a diferença de solubilidade de ao menos um reagente solúvel e o produto insolúvel (GOODENOUGH, 2003; FEDERAL et al., 2012; SOUZA et al., 2020).

As condições hidrotermais permitem que se o tempo de cristalização não conduzir a uma formação dos cristais, as fases cristalinas poderão ser reconduzidas podendo formar novas fases relativamente mais estáveis. A formação de cristais está diretamente relacionada à composição do gel, pH, temperatura e tempo de cristalização. Deste modo, a síntese hidrotermal favorece a obtenção de fases com

alto grau de cristalinidade, além disso, sugere um menor consumo de energia, podendo obter pós mais homogêneos, com maior pureza, maior cristalinidade e um controle maior de forma e tamanho(FEDERAL et al., 2012; SRIRODPAI et al., 2017; SOUZA et al., 2020).

Uma das principais rotas de obtenção de nanopartículas de $\text{VO}_2(\text{M})$ é por meio da síntese hidrotermal. Isso porque, entre os fatores que mais influenciam nesta síntese estão: o tempo da reação, a concentração e a composição dos óxidos utilizados(CAO; GAO; LUO, 2008; DONG et al., 2016b). A escolha da síntese hidrotermal do VO_2 tornou-se uma alternativa eficaz no controle do tamanho, morfologia e sua estrutura de fase. Já na produção de filmes finos de VO_2 pode permitir que a porosidade e o tamanho do cristal sejam modificados devido às condições estabelecidas do substrato e do processamento em baixa temperatura(WANG et al., 2019). Além disso, o prolongamento do tempo de síntese favorece a formação de fases cristalinas de $\text{VO}_2(\text{M})$ de acordo com a temperatura estabelecida na síntese(DONG et al., 2016b; SRIRODPAI et al., 2017).

Em relação a outros métodos, a síntese hidrotermal proporciona a preparação de nanoestruturas com maior cristalinidade, morfologias mais definidas, com menos defeitos e, conseqüentemente, podendo apresentar melhores propriedades termocrômicas(GOODENOUGH, 2003; ZHANG et al., 2020).Entretanto, a síntese e obtenção do $\text{VO}_2(\text{M})$, via hidrotermal, ainda demonstra que seu processo pode não ocorrer de forma direta. Isso porque, o óxido de vanádio (VO_x) abrange até 20 fases estáveis e a reação pode depender ainda de alguns parâmetros como a temperatura de tratamento térmico e do tamanho e/ou design do reator utilizado, fator este, que influencia o fluxo de calor e o tempo de residência (SHI et al., 2007; SRIRODPAI et al., 2017)

A síntese hidrotermal de óxidos de vanádio foi descrita pela primeira vez em 1977 por THÉOBALD (1977), que estudou a síntese do $\text{VO}_2(\text{M})$ em condições acima de 340°C e por meio da reação hidrotermal de V_2O_3 - V_2O_5 . H_2O . Ao longo do tempo, outras formas de obtenção do $\text{VO}_2(\text{M})$ trouxeram contribuições significativas. CHEN et al.(2014) e ZHANG et al.(2018) em seus experimentos, utilizaram dois estágios para a obtenção com sucesso de $\text{VO}_2(\text{M})$ por meio da redução de V_2O_5 pelo método hidrotermal e posterior tratamento térmico.JáDONG et al.(2016) demonstraram a eficiência da síntese hidrotérmica juntamente com a utilização do dopante tungstênio

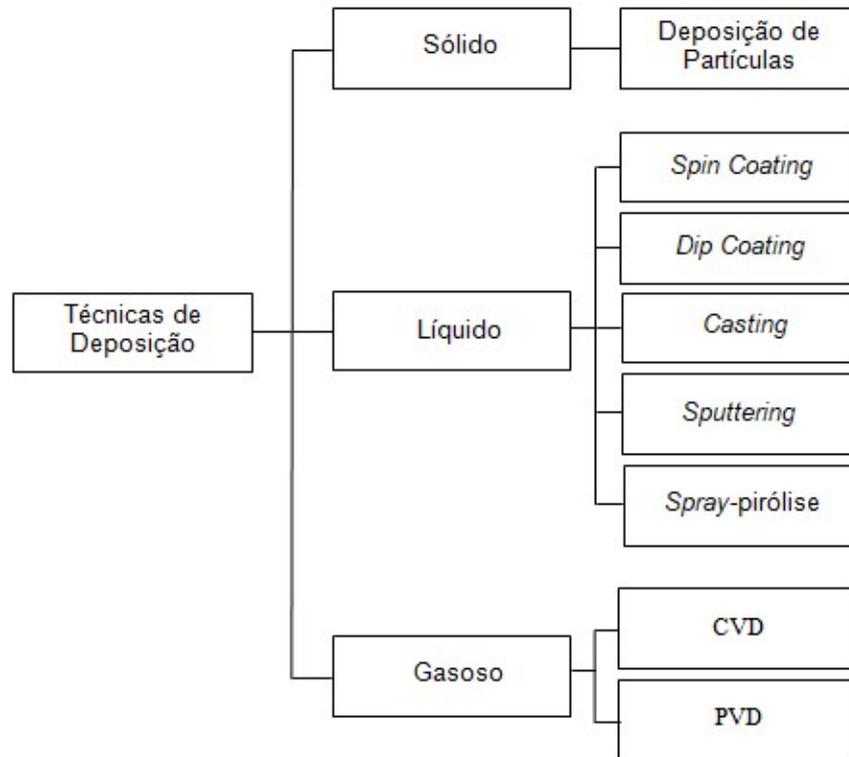
(W), permitindo assim, uma redução na T_c e induzindo a possibilidade em utilizar o $VO_2(M)$ como um material termocrômico(CHENG et al., 2018; WANG et al., 2020).

3.6 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE VO_2 (M)

A formação de filmes finos está relacionada à condensação (solidificação) de átomos ou moléculas que primeiramente formam pequenos agrupamentos de material, chamados núcleos, dispersados na superfície do substrato. As forças eletrostáticas são encarregadas de aderir os átomos nesta superfície, podendo ocorrer por meio do processo de adsorção química, que se dá pela transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada ou ainda, se necessário, pela adsorção física. Os átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato e ao interagirem com outros átomos, formam os núcleos pelo processo de nucleação. A interação proveniente dos átomos torna-se responsável pelo crescimento dos núcleos, ocorrendo a coalescência e o aumento das estruturas. Assim, o processo continua promovendo canais e buracos de substrato, preenchidos com outros núcleos até a formação de um filme contínuo (TATSCH, 2000).

Particularmente, as propriedades dos filmes dependem dos processos de deposição. Assim, o crescimento dos filmes pode ocorrer: (i) pela reação da superfície do substrato com as substâncias contidas no meio em que está envolvido, ou ainda (ii) por deposição sem reação com o substrato(HAN; GOLEMAN, DANIEL; BOYATZIS, RICHARD; MCKEE, 2019). As técnicas de deposição de filmes finos abrangem três grupos: (i) *sputtering* e deposição iônica assistida, (ii) deposição de vapor físico (PVD) ou químico (CVD) e, (iii) crescimento de filme em fase líquida(MINASSIAN-SARAGA, 1994). A Figura 7 descreve as principais técnicas de obtenção de filmes relacionando precursores em fase sólida, líquida e gasosa.

Figura 7: Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA e ZARBIN (2005).

Os processos PVD são os mais utilizados na produção de filmes envolvendo a variação de nanômetros e micrometros. Em contrapartida, outra técnica considerada adequada, principalmente, em processamento de particulados é a técnica de deposição eletroforética (EPD)(CAPRONI; MUCCILLO, 2012). Para a realização da EPD é utilizado dois eletrodos: um eletrodo de trabalho (substrato de depósito) e um contra-eletrodo. Assim, eles são imersos paralelamente na suspensão de partículas de um recipiente (célula eletroforética) e por meio de uma fonte de tensão é promovido uma diferença de potencial entre os eletrodos. Desta forma, primeiramente o campo elétrico promovido pela tensão entre os eletrodos faz com que as partículas suspensas em um líquido se movimentem até o eletrodo (eletroforese). Em seguida, as partículas são coletadas pelo eletrodo e compõem um depósito por meio da aglutinação das partículas(FRANCO, 2009). A EPD é uma técnica rápida, de baixo custo, com equipamentos simples e pode abranger a utilização de diversas combinações de materiais(BOCCACCINI et al., 2006;

CAPRONI; MUCCILLO, 2012). Além disso, permite ampla faixa de dimensões, incluindo espessura de depósitos, como também, viabiliza a conformação de pós nanométricos e tem sido um método bem explorado na produção de filmes finos como, por exemplo, em nanotubos de carbono (FRANCO, 2009).

Diferentes técnicas têm sido empregadas para a deposição de filmes finos de dióxido de vanádio (VO_2), incluindo *sputtering*, sol-gel, deposição por eletroforética (EPD), spray-pirólise, *spin-coating* e *dip-coating*. Entretanto, a eficiência na produção destes filmes ainda é desafiadora pela dificuldade em produzir filmes monofásicos de VO_2 em razão da possibilidade de formar outras fases também. Isto se deve ao fato de que ao ligar-se com o oxigênio, o vanádio pode apresentar uma família de óxidos com mais de 15 estequiometrias (V_xO_y) distintas, dificultando a produção de filmes finos monofásicos (NIHOUL et al., 1999).

A técnica de *sputtering* tem sido uma boa alternativa para o controle da estequiometria em filmes finos de VO_2 . A cristalização do filme pode ocorrer ao aquecer o substrato a temperaturas acima de 450 °C, durante a deposição do filme, ou ainda, com o recozimento após a deposição (LEE; CHO, 2000; KLIMOV et al., 2003). Para a produção de filmes de materiais obtidos via sol-gel, a técnica de deposição por *spin coating* é uma das opções mais utilizadas. Seu procedimento se baseia na deposição de gotas de uma solução sobre um substrato em movimento de rotação. Com a evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição, os processos de hidrólise e condensação são acelerados quando começa o contato com a umidade do ar ambiente. A escolha desta técnica geralmente se deve a possibilidade em obter filmes finos com alta taxa de deposição, homogeneidade em espessura e estequiometria para dimensões razoáveis, obtenção de nanoestrutura e baixo custo (GRACE, 2004; WERMUTH, 2015).

No entanto, outra técnica que vem sendo utilizada é a técnica por *dip-coating* para obtenção de filmes finos em fase líquida. Sua realização consiste basicamente em mergulhar perpendicularmente o substrato no meio em que se encontra a solução e depois retirá-lo da mesma. Neste caso, a sua deposição em fase líquida geralmente se refere a uma dissolução de um precursor em um solvente apropriado, seguida da deposição do substrato e da evaporação controlada do solvente e/ou tratamento térmico (DAL SANTOS et al., 2012; NEACŞU et al., 2016). A escolha na aplicação da técnica por *dip-coating* apresenta vantagens sobre outras rotas de

deposição, como: considerar diversos precursores disponíveis, deposição de um filme homogêneo, permite regular a espessura de acordo com a necessidade, possibilita obter estruturas complexas em solução e depositadas no substrato, além de ser uma técnica com equipamentos simples e de baixo custo(OLIVEIRA; ZARBIN, 2005b).

O uso de técnicas como spin-coating ou pordip-coating também podem ser utilizados na produção de filmes finos a partir de uma suspensão de pó e ligantes poliméricos. (KACI et al., 2017) empregaram a técnica por spin-coating quando optaram por uma suspensão constituída de pó de carbeto de silício (SiC) espalhados na forma de geada (pulverizados) em poliacetato de vinila (PVA). Assim, foi possível obter filmes finos a partir de pós de SiC revestidos com PVA e obter propriedades melhores de fotoluminescência. Já(DAL SANTOS et al., 2012) obtiveram filmes finos por meio de uma solução precursora aquosa com: ácido cítrico momo-hidratado, etileno glicol, tartarato de estanho II e algumas gotas de ácido nítrico concentrado. O processo de polimerização foi a 80°C sob agitação constante para obtenção de uma resina polimérica com alta viscosidade. Assim, os filmes foram depositados pela técnica dip-coating em substratos de vidro previamente limpo. A espessura do filme foi controlada repetindo o processo de imersão/emersão do substrato na solução e finalizando com a secagem do filme.

A variedade de técnicas na produção de filmes finos de VO₂ pode ser realizada por diferentes rotas e busca o melhor desempenho na dispersão das nanopartículas de dióxido de vanádio. Isso porque, na produção de filmes finos, a cristalinidade e a estequiometria auxiliam para a ocorrência do efeito termocrômico(XU et al., 2018; LI et al., 2019). As propriedades destes filmes estão diretamente relacionadas afatores como: escolha do substrato, grau de texturização, estrutura do grão e temperatura de deposição(DA SILVA, 2015). A Tabela 2 exemplifica algumas técnicas encontradas na literatura para a produção de filmes finos de VO₂ e suas respectivas condições de deposição e espessuras.

Tabela 2: Condições de deposição e espessuras na produção de filmes de VO₂.

Técnicas	Condições de deposição	Espessuras (nm)	Referências
Magnetron sputtering reativo	Os filmes foram preparados a partir de alvo metálico de vanádio sobre substratos de vidro e silício. A temperatura dos substratos, na deposição, foi mantida em 440 °C. Foram utilizadas atmosferas de Ar+O ₂ com pressão total de 7,5 mTorr e com uma pressão parcial de oxigênio variando entre 0.8 e 1,5 mTorr para cada amostra.	<100	(OLIVEIRA, 2006)
Eletrodeposição	Os filmes finos de VO ₂ foram depositados sobre substrato de silício a temperatura ambiente, utilizando uma célula estacionária de três eletrodos com um galvanostato/potenciostato comercial. Os filmes foram obtidos ao depositar VO _x (um xerogel composto principalmente de V ⁺⁵) seguido de armazenamento em condições atmosféricas por 45 dias e posterior tratamento térmico a vácuo a 500 °C. por 4 horas. Foram cultivados em substratos de cristal único de TiO ₂ a 390 °C sob pressão de oxigênio de 10 mtorr. Os filmes foram recozidos a 300 °C por 30 min sob 1 torr de oxigênio para preencher as lacunas de oxigênio introduzidas no substrato de TiO ₂ durante a deposição.	110 - 150	(CEZAR, 2011)
Deposição de laser pulsado	Foram cultivados em substratos de cristal único de TiO ₂ a 390 °C sob pressão de oxigênio de 10 mtorr. Os filmes foram recozidos a 300 °C por 30 min sob 1 torr de oxigênio para preencher as lacunas de oxigênio introduzidas no substrato de TiO ₂ durante a deposição.	10, 20 e 70	(NAKANO et al., 2012)
Spin coating	Os filmes foram preparados pelo método sol-gel e depositados com metanol sobre os substratos de silício, mantidos por 20 horas. A velocidade de rotação foi de 3000 rpm por 10-12 s. Foram considerados dois estágios de recozimento de filmes amorfos em nitrogênio úmido para a formação da fase VO ₂ : 1) 25-550 °C e 2) 550-600 °C.	50 - 200	(BEREZINA et al., 2020)
Deposição química de vapor (CVD)	Foi produzido filmes finos de VO ₂ (M) com e sem a	30 - 2000	(BINIONS et al., 2007)

	<p>dopagem com tungstênio em substratos de vidro revestido por SiO₂. A temperatura na deposição no substrato foi mantida em 525 °C, sendo realizada entre 30 s e 30 min, além de serem utilizadas taxas de fluxo de nitrogênio variando entre 0,5 e 10 L. min⁻¹.</p>		
Evaporação de feixes de elétrons	<p>Os filmes foram depositados sobre em substratos de SiO₂/Si e de safira termicamente oxidados. Foi mantida uma temperatura de 500 °C e taxas de deposição de 0,05 nm/s. Após a etapa inicial de deposição, os filmes foram resfriados à temperatura ambiente e submetidos a um recozimento a 550 °C em atmosfera com oxigênio por 15 min (pressão de base de 0,5 Pa).</p>	10 - 100	(UREÑA-BEGARA; CRUNTEANU; RASKIN, 2017)
Sputtering	<p>Foi utilizado substrato de Si e mantido a uma temperatura de 200 °C. Durante a deposição, foi utilizada feixe de íons de argônio (3,0 · 10⁻²Pa) e de oxigênio (4,3 · 10⁻³Pa). Após a deposição, os filmes foram recozidos por 1 h a 400 °C em atmosfera de argônio.</p>	50 - 200	(CHEN et al., 2004)
Spin coating	<p>Os filmes foram depositados em substratos de quartzo pelo processo de revestimento por rotação e secagem. O revestimento por rotação foi de 1000 rpm em 90 s com 3790 rpm/s de aceleração. As amostras foram secas em atmosfera com vácuo a 70 °C por 10 minutos para remover o excesso de solvente e realizado um recozimento a 525 °C por 5 h. O resfriamento foi realizado a temperatura ambiente por 3 h.</p>	520 - 1960	(YAZID et al., 2019)
Spin coating	<p>Os filmes finos obtidos foram dopados com MoO₃ e foi utilizado inicialmente o método sol-gel. Substratos de vidro (sílica) foram utilizados e revestidos por rotação. Posteriormente, os</p>	600	(XU et al., 2004)

	<p>substratos foram secos à temperatura ambiente por 2 dias para obtenção dos filmes e depois inseridos em um forno a vácuo em aproximadamente 500 °C por 10 h. A câmara de vácuo foi alimentada com baixa pressão de ar e operando entre 1 e 5 Pa.</p>
<p>Dipcoating</p>	<p>Foi utilizado óxido de vanádio a fim de obter uma formulação adequada de SiO₂ e VO₂ por meio da técnica de dip-coating em revestimento de xerogel aplicado em substratos de vidro (sílica) com velocidades de imersão na faixa de 1,0-5,0mm.s⁻¹ até atingir a espessura desejada.</p>

<200

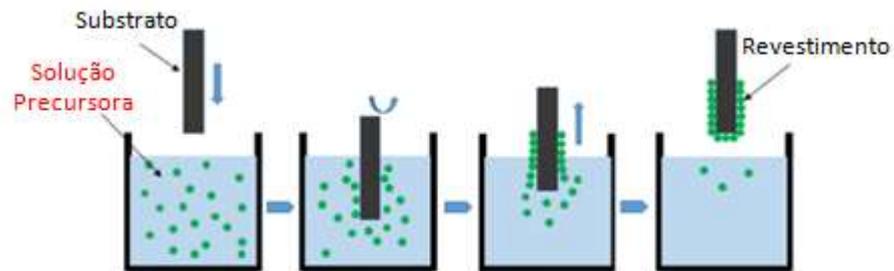
(YEUNG et al., 2021)

Fonte: Autora, 2022.

3.6.1 Dip-Coating

A técnica de deposição por *dip-coating* é relativamente simples e considerada de baixo custo. É uma técnica de revestimento por imersão utilizada para depositar filmes finos sobre substratos planos. Deste modo, consiste na imersão e emersão do substrato em uma solução precursora. O substrato é retirado da solução (emersão), aderindo uma camada de filme líquido sobre a sua superfície. A camada de precursor pode ser influenciada pela velocidade de imersão/emersão sobre o substrato, sendo que, um deslizamento homogêneo evita possíveis irregularidades na superfície do filme depositado (OLIVEIRA; ZARBIN, 2005b; NEACŞU et al., 2016). Assim, a espessura do filme fino é controlada ao repetir o procedimento de imersão/emersão do substrato na solução precursora e posterior secagem do filme (NEACŞU et al., 2016). Na Figura 8 é ilustrado o processo de obtenção dos filmes finos por meio da técnica *dip-coating*.

Figura 8: Ilustração do processo de obtenção dos filmes finos por meio da técnica *dip-coating*.



Fonte: Adaptado de NEACŞU et al., (2016).

Particularmente, esta técnica se diferencia entre os processos de deposição devido à viabilidade de precursores disponíveis, tempo ou viscosidade da solução, controle de espessura e obtenção de um filme homogêneo ao aderir no substrato (OLIVEIRA; ZARBIN, 2005b).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento desta pesquisa foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, duas estratégias foram escolhidas: a influência do dopante e do tempo de síntese hidrotermal na obtenção dos óxidos de vanádio. Na segunda etapa houve a preparação e deposição por dip-coating dos filmes finos em substrato de vidro. A metodologia utilizada em cada etapa estará descrita a seguir.

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho, os reagentes utilizados foram o pentóxido de vanádio (V_2O_5 , 99%, Sigma-Aldrich), como precursor do VO_2 , ácido oxálico ($(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, 99,5-102,5%, QM reagentes) como agente redutor, molibdato de sódio ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, 99,5-103%, Labsynth) como dopante e água destilada como solvente, álcool etílico (C_2H_6O , 95%, Êxodo Científica) para a filtragem e lavagem dos produtos finais. Além disso, foi utilizado o álcool polivinílico (PVA, Cloroquímica) como formador de filme e o Dodecil sulfato de sódio ou Lauril Sulfato de Sódio – SDS ($C_{12}H_{25}SO_4Na$, Sigma-Aldrich) para auxiliar na dispersão da solução.

4.2 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE $VO_2(M)$

A preparação das nanopartículas de $VO_2(M)$ foi realizada por meio da síntese hidrotermal, seguida da realização do tratamento térmico em parte das amostras. Inicialmente, o precursor foi dissolvido em 20 mL de água destilada, havendo a homogeneização em agitador magnético (IKA[®], C-MAG HS 7) por 10 min. Em seguida, a solução foi adicionada em um reator revestido de Teflon e aquecida a 180 °C em estufa (SPLABOR – SP100/216-A) sob condições hidrotermais durante tempos diferentes como pode ser observado na Figura 9.

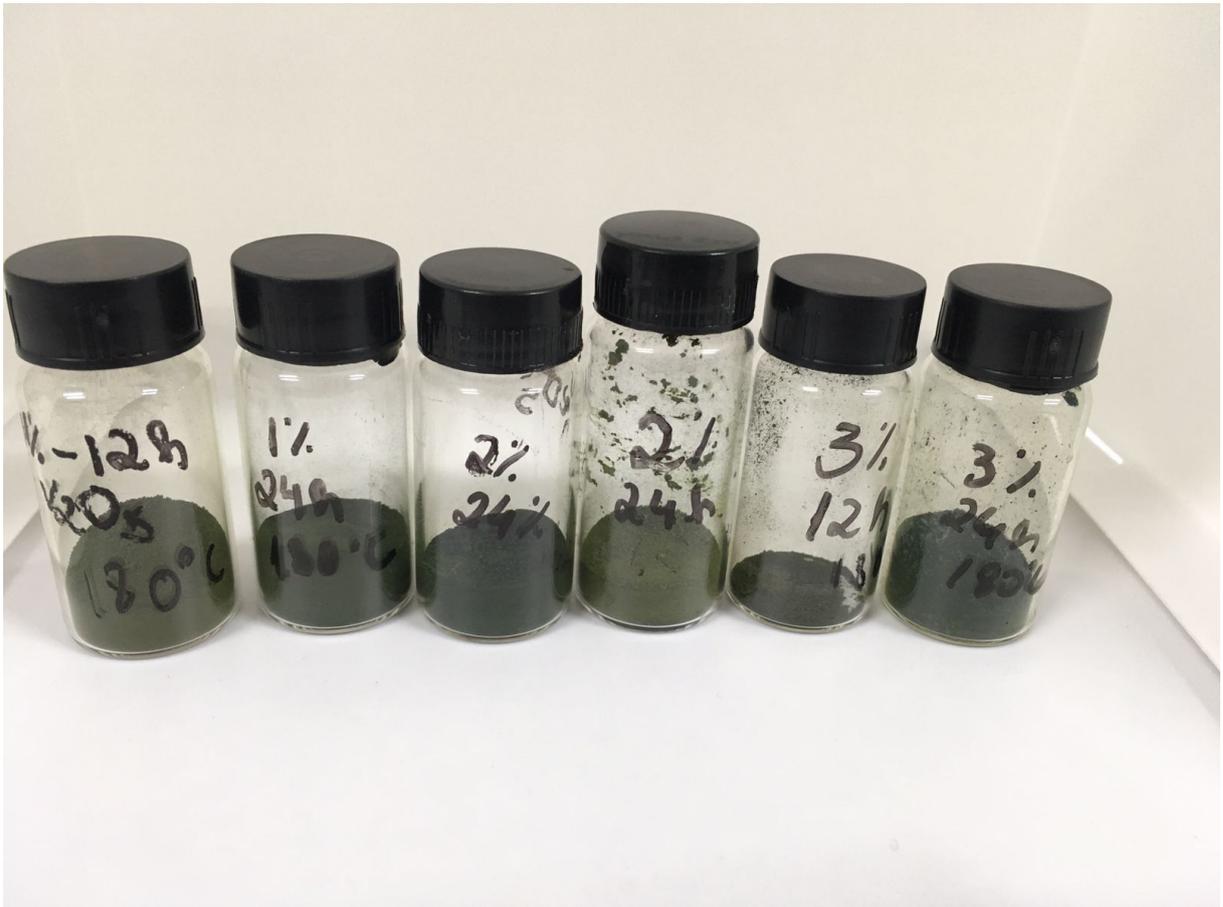
Figura 9: Preparação da solução das nanopartículas de VO₂(M) evidenciando a cor da solução precursora.



Fonte: Autora, 2022.

Posteriormente, os produtos foram filtrados, lavados com álcool etílico e mantidos em *glove-box* vácuo (10^{-3} mBar, Mbraun, MB 200B) a 60 °C por 5 min para evaporação dos solventes. Após a secagem, parte dos produtos foram submetidos ao tratamento térmico. Neste caso, foram transferidos para um balão de fundo chatolacrado com junta (10 mL), onde inseriu-se gás inerte (nitrogênio) e foram inseridos em um forno mufla (Quimis, Q318M24) a temperatura de 400 °C por 3 h. Na Figura 10, mostra os pós obtidos após a síntese hidrotérmica e após a realização do tratamento térmico.

Figura 10: Fotografia dos pós obtidos a partir do precursor V_2O_5 após a realização da síntese hidrotérmal evidenciando a cor dos pós obtidos.



Fonte: Autora, 2022.

A fim de avaliar a influência dos fatores tempo de síntese e concentração de dopante, a Tabela 3 apresenta design experimental por meio do software Statistica.10, com planejamento experimental fatorial 2^2 com um ponto central realizado em duplicata. Assim, os fatores: concentração de dopante molibdato de sódio (%) e tempo de síntese (h) foram as variáveis de entrada e o tamanho de cristalito (nm) e o % de fase VO_2 (M) obtida foram à variável resposta. Devido à existência de dois níveis e ponto central, um modelo quadrático pode ser aplicado.

Tabela 3: Planejamento experimental fatorial 2² com ponto central em duplicata.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração (g/mL)	1	2	3
Tempo (h)	12	24	36

Fonte: Autora, 2022.

Ao acrescentar um termo de interação a um modelo de efeitos principais de primeira ordem, têm-se um modelo suscetível a simular uma curvatura na variável resposta. Deste modo, quando pontos centrais são acrescentados a um planejamento fatorial, o teste de curvatura testará as hipóteses, passando do menor nível (-) para o maior (+), analisando a interação quadrática e não somente uma linearidade (MONTGOMERY; RUNGER, 1994).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE VO₂(M)

Após a preparação das nanopartículas de VO₂(M), os pós obtidos antes e após o tratamento térmico foram submetidos a caracterizações.

4.3.1 Análise estrutural: Difração de raios x, espectroscopia Raman e FTIR

A determinação das fases cristalinas foi realizada utilizando um difratômetro de raios X (DRX, Philips, X'pert MPD) equipado com uma fonte de Cu-K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) operando a 40 kV e 40 mA com uma faixa de 5 a 90°. Os bancos de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) foram utilizados para a identificação das fases cristalinas resultantes. A quantificação das fases cristalinas e os parâmetros de rede dessas fases foram determinados pelo método de *Rietveld*. O refinamento *Rietveld* foi realizado utilizando software *X'Pert HighScore Plus*® (Philips, The Netherlands). O tamanho médio do cristalito foi calculado utilizando a Equação de *Scherrer*, como mostra a Equação 1.

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Onde D é o tamanho de cristalito (nm); K a constante de Scherrer, que varia de 0,82 a 1,03, de acordo com o fator de forma (utilizado 0,91); λ é o comprimento de onda dos raios X, B a largura na meia altura (FWHM) do pico de DRX e θ é a posição de pico do DRX. A largura na meia altura (FWHM) foi obtida por meio do software winfit®.

Para avaliar os efeitos da possível dopagem na estrutura de $\text{VO}_2(\text{M})$, foi realizada espectroscopia de Raman por meio do equipamento fabricado pela RENISHAW (Invia Spectrometer System), com um laser de comprimento de onda de 532 nm. A partir da identificação das fases presentes, foram investigados os grupos funcionais encontrados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, SHIMADZU, IRAFFinity-1S).

4.3.2 Análise morfológica

As caracterizações morfológicas das amostras foram avaliadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), utilizando um equipamento Zeiss EVO-MA10.

4.3.3 Área superficial

A área superficial específica e o tamanho dos poros das amostras foram determinados por meio do método BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) e BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*), que são métodos capazes de caracterizar o material em pó a partir da isoterma de adsorção de N_2 . Desta forma, foi utilizado um avaliador de área superficial e tamanho de poros Quantachrome Instruments version 11.03 por adsorção de N_2 a 77,3 K. Antes da medição, as amostras foram desgasificadas a vácuo.

4.3.4 Análise térmica para determinação do MIT

A partir do planejamento experimental descrito na Tabela 3, os materiais produzidos foram analisados quanto a MIT. Assim, o potencial termocrômico das nanopartículas de $\text{VO}_2(\text{M})$ foi avaliado por meio de uma análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (DSC/TG, SDT Analyzer, Q600, TA Instruments).

As análises foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em ar sintético, em um intervalo de temperatura de 25 a 400°C.

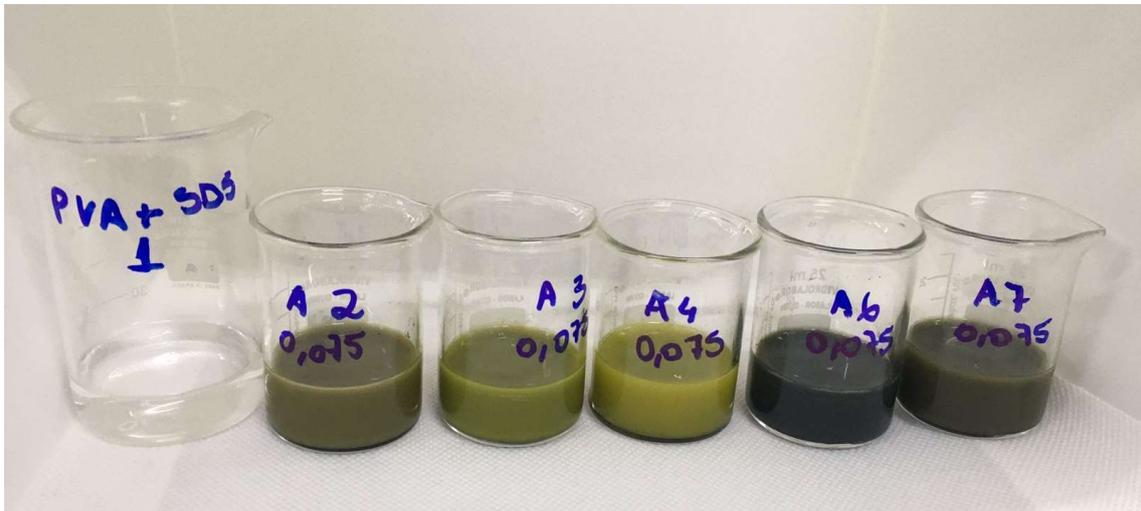
4.4 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE VO₂(M)

Os pós selecionados a partir dos melhores resultados com e sem a adição do dopante com e sem a realização do tratamento térmico foram preparados para a realização de deposição dos filmes finos de VO₂(M) em substrato de vidro.

4.4.1 Preparação dos filmes

A preparação dos filmes finos de VO₂(M) foi realizada pela técnica de deposição *dip-coating*. Primeiramente, foi preparada a solução de PVA contendo 50 mL de água deionizada e 0,5 g de pó de PVA. Para auxiliar na dispersão, utilizou-se o surfactante aniônico (Dodecil sulfato de sódio ou Lauril Sulfato de Sódio – SDS). Em seguida, a solução foi misturada durante 3 h a 80 °C sob agitação magnética em agitador magnético. Esta suspensão foi sonicada por 30 min a temperatura ambiente em um banho de ultrassom (LABORGLAS, LGI-LUC) e adicionada na solução de PVA. Após a suspensão ser adicionada, foi mantido por 1 h no ultrassom a fim de melhorar a dispersão de partículas de VO₂(M) na matriz de PVA. A suspensão obtida foi utilizada para revestimento por imersão para depositar os filmes no substrato de vidro. Os filmes finos foram preparados com diferentes condições de concentração de VO₂(M)/PVA como mostra na Figura 11. A solução foi depositada em substrato de vidro com 0,5 % e 0,75% em massa de VO₂, sendo realizado 3 camadas para obtenção dos filmes finos.

Figura 11: Solução para revestimento por imersão nos filmes finos.



Fonte: Autora, 2022.

Em seguida, os filmes finos produzidos foram submetidos a uma secagem em temperatura ambiente por 48 h. Posteriormente os filmes finos foram levados para a estufa a temperatura de 80 °C em um período de 24h como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12: Resultado após imersão no substrato de vidro para obtenção dos filmes finos.



Fonte: Autora, 2022.

4.4.3 Análise morfológica

As características morfológicas foram observadas por microscopia de força atômica (AFM) utilizando um equipamento Shimadzu (modelo SPM – 9700).

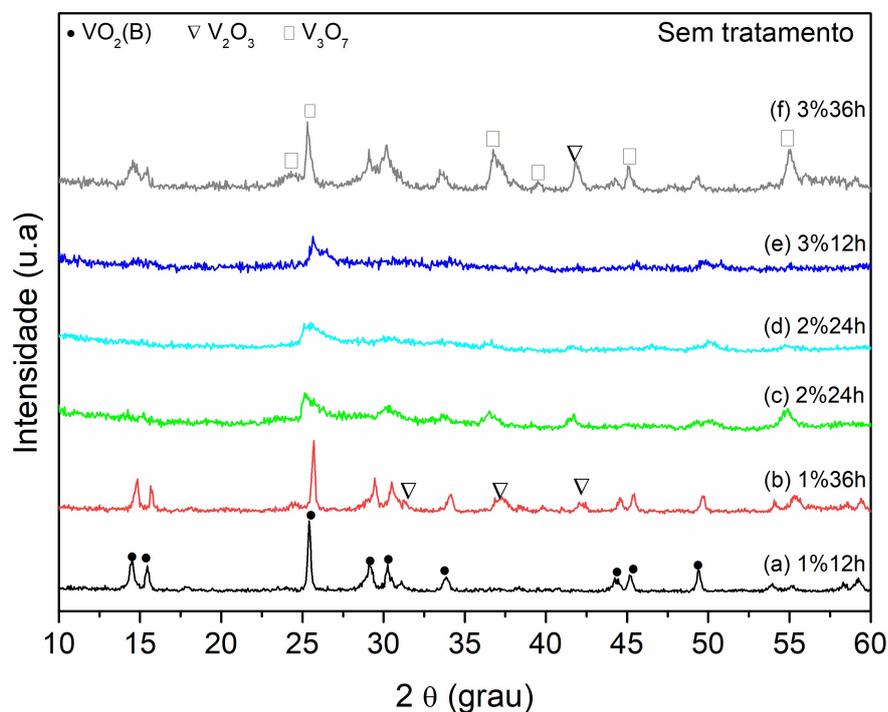
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados e discussões sobre o processo de síntese para obtenção de $\text{VO}_2(\text{M})$.

5.1 OBTENÇÃO DO DIÓXIDO DE VANÁDIO

A Figura 13 apresenta as análises de difração de raios-X antes do tratamento térmico dos pós obtidos após a síntese hidrotermal a 180°C durante 12, 24 e 36 h utilizando o precursor V_2O_5 e o agente redutor ácido oxálico assim como o aditivo dopante molibdato de sódio em 1,2 e 3 % em massa (m/m).

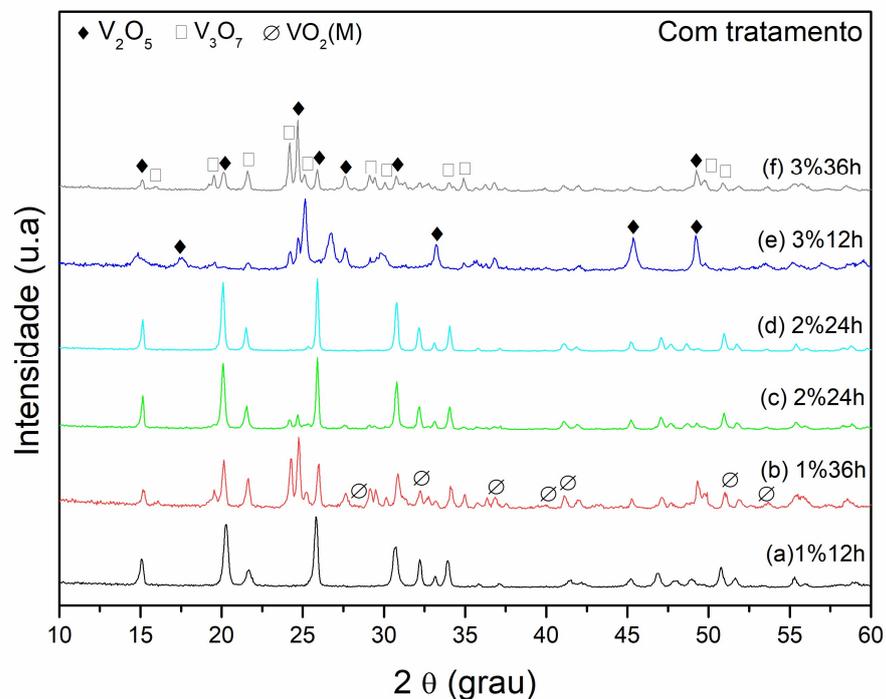
Figura 13: Fases cristalinas formadas durante a síntese utilizando o precursor pentóxido de vanádio e ácido oxálico antes do tratamento térmico a 400°C durante 3 h e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3% em massa (m/m).



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 14 apresenta as análises de difração de raios-X após o tratamento térmico dos pós obtidos após a síntese hidrotermal a 180 °C durante 12, 24 e 36 horas utilizando o precursor V_2O_5 adicionalmente ao agente redutor ácido oxálico e ao aditivo dopante molibdato de sódio em 1,2 e 3 % em massa (m/m).

Figura 14: Fases cristalinas formadas durante a síntese utilizando o precursor pentóxido de vanádio e ácido oxálico após do tratamento térmico a 400 °C durante 3 h e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3% em massa (m/m).



Fonte: Autora, 2022.

De acordo com a Figura 13, as análises dos pós obtidos nas amostras apresentam-se parcialmente cristalinas. Foi possível observar a formação das fases cristalinas indexadas no banco de dados ICSD $VO_2(B)$ 199; V_2O_3 201107; V_3O_7 2338. A presença de picos mais alargados sugere a ocorrência de uma estrutura característica de materiais amorfos. Nas amostras (c), (d), (e) e (f) é possível observar a ausência de picos definidos da fase interesse $VO_2(M)$, com reflexões características de materiais parcialmente amorfos. No entanto, reflexões associadas às fases $VO_2(B)$, V_2O_7 e V_3O_5 foram observadas. Vale destacar que a fase $VO_2(B)$ é considerada promissora para atividades fotocatalíticas e potenciais na área de

conversão de energia (MONFORT et al., 2014). Assim como o $\text{VO}_2(\text{M})$, sua estrutura em camadas permite que além da utilização como, por exemplo, em materiais catódicos para baterias de íons de lítio, o $\text{VO}_2(\text{B})$ possui duas arestas que compartilham unidades octaédricas e constituem uma estrutura similar a um túnel em que os elétrons podem transitar livremente (SAINI et al., 2019).

De acordo com a Figura 14, as análises dos pós obtidos após a realização do tratamento térmico permitiram observar a fase de interesse $\text{VO}_2(\text{M})$ na amostra (b). A formação das fases cristalinas indexadas no banco de dados ICSD como: $\text{VO}_2(\text{M})$ 34033; V_3O_7 2338; V_2O_5 60767. Assim, nos picos identificados, reflexões associadas às fases $\text{VO}_2(\text{M})$, V_3O_7 e V_2O_5 foram observadas. A presença do $\text{VO}_2(\text{M})$ pode estar relacionada ao efeito do tempo de hibridização para a conversão da fase $\text{VO}_2(\text{B})$ em $\text{VO}_2(\text{M})$, já que o $\text{VO}_2(\text{B})$ foi observado nas amostras sem tratamento térmico (AZIZNEZHAD; GOHARSHADI; NAMAYANDEH-JORABCHI, 2020). É válido mencionar, que as amostras que apresentaram maior intensidade de reflexões da fase $\text{VO}_2(\text{M})$ foram: amostra (b) e (f). No entanto, a amostra que apresenta maior intensidade de reflexões da fase $\text{VO}_2(\text{M})$ foi a amostra (f) que contém a maior concentração (3%) do aditivo molibdato de sódio e sendo obtida em meio hidrotermal após 36h. Isso pode indicar que a concentração e o tempo desta amostra foram fatores suficientes para a formação da fase de interesse $\text{VO}_2(\text{M})$. No entanto, reflexões associadas às fases V_3O_7 e V_3O_5 também foram observadas.

A quantificação das fases após tratamento térmico das amostras do precursor V_2O_5 foi realizada, como mostra na Tabela 4. A quantificação foi realizada apenas nas amostras após o tratamento térmico, já que essas foram as que a fase $\text{VO}_2(\text{M})$ foi formada. Fica claro que foi possível obter óxidos de vanádio com diferentes quantidades de oxigênio. Fica claro também que tanto o dopante, quanto o tempo de síntese influenciaram diretamente no tipo e quantidade de fase cristalina formada. A fase $\text{VO}_2(\text{M})$ foi obtida em maior quantidade nas amostras com concentração do dopante e tempo de tratamento térmico de: 1% - 36h, 3% - 12h e 3% - 36h, sendo 12, 10 e 12,9%. Após o refinamento, os parâmetros de rede da célula unitária de $\text{VO}_2(\text{M})$ foram obtidos. Observa-se uma leve mudança no volume da célula unitária que pode estar relacionado aos efeitos da dopagem na estrutura.

Tabela 4: Resultado da quantificação das fases após tratamento térmico das amostras do precursor V_2O_5 .

Fase	ICSD	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5
		+	+	+	+	+	+
		(COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO 4.2H ₂ O 1% -12h	(COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O 1% - 36h	(COOH) ₂ H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ . 2H ₂ O 2% -24h	(COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO 4.2H ₂ O 2% -24h	(COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO 4.2H ₂ O 3% -12h	(COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO 4.2H ₂ O 3% - 36h
V_6O_{13} (%)	50409					74	
V_2O_5 (%)	600767	100	34	73,3	78,5		22,8
V_3O_7 (%)	2338		53,7	11,3	16,5	16	64,4
VO_2 (M)(%)	34033		12,2	5	5	10	12,9
A (Å)			5,367	5,3442	5,3509	5,3784	5,358
B (Å)			4,5229	4,5392	4,5428	4,5214	4,529
C (Å)			5,3842	5,3736	5,3606	5,3757	5,3698
Volume (Å ³)			130,6982	130,3549	130,3058	130,7257	130,3056

Fonte: A autora, 2022

O tamanho médio de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer como é mostrado na Tabela 5. Neste sentido, observou-se a formação da fase de interesse VO_2 (M) nas amostras produzidas utilizando o precursor pentóxido de vanádio após a síntese hidrotermal, considerando também antes e depois do tratamento térmico. Avaliando o efeito do aditivo molibdato de sódio e o tempo em meio hidrotermal, com concentração de 1%, observou-se a ausência de formação da fase de interesse VO_2 (M) quando o tempo em meio hidrotermal foi de 12 h e com a realização do tratamento térmico. Já quando a concentração do aditivo foi de 3% e com tempo de 36 h em meio hidrotermal, foi possível observar um significativo aumento na presença da fase de interesse VO_2 (M).

No caso da amostra com tratamento térmico, na concentração de 1% e após 36 h de síntese hidrotermal observou-se um tamanho de cristalito menor (19,57nm) quando comparada as amostras utilizadas na mesma concentração (1%) e sem tratamento térmico. Já na amostra com tratamento térmico, concentração de 3% e após 36 h de síntese hidrotermal também foi possível observar um tamanho de cristalito menor (35,38nm) do que a amostra com a mesma concentração (3%) e sem tratamento térmico (46,70nm). Isso pode estar relacionado ao fato de que a adição do molibdato de sódio também pode interferir no tamanho médio do cristalito,

ao favorecer mudanças estruturais e uma possível dopagem do molibdênio na estrutura $\text{VO}_2(\text{M})$. Além disso, o tratamento térmico ao permitir uma redução no tamanho do cristalito e a formação da fase de interesse, compreende uma alternativa para contribuir no efeito termocrômico.

Tabela 5: Resultado do tamanho médio do cristalito.

Amostra	Concentração (%)	Tempo (h)	Tamanho médio (nm)
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	12	41,87
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} 400^\circ\text{C}-3\text{h}$	1	12	0
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	36	41,20
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} 400^\circ\text{C}-3\text{h}$	1	36	19,57
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	24	20,92
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} 400^\circ\text{C}-3\text{h}$	2	24	19,54
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	24	23,43
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} 400^\circ\text{C}-3\text{h}$	2	24	27,15
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	12	18,20
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} 400^\circ\text{C}-3\text{h}$	3	12	28,52
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	36	46,70
$\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} 400^\circ\text{C}-3\text{h}$	3	36	35,38

Fonte: A autora, 2022.

A Tabela 6 mostra a análise de variância (ANOVA) para os dados de tamanho de cristalito (nm) em função da concentração do aditivo molibdato de sódio (%) e tempo de síntese (h). Sendo que, SQ é a soma dos quadrados, gL os graus de liberdade do experimento, MQ as médias quadráticas, e F e p são os testes estatísticos de significância.

Tabela 6: Análise de variância (ANOVA) para o resultado do tamanho de cristalito.

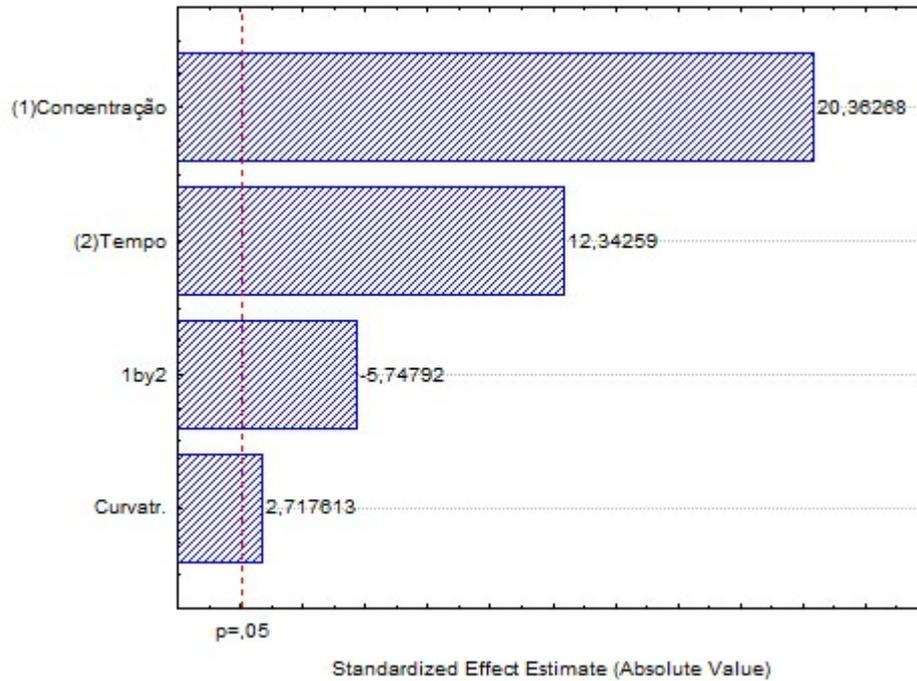
Fator	SQ	gL	MQ	F	P
Curvatura	43,214	1	43,214	7,3854	0,011768
Concentração (1)	2426,164	1	2426,164	414,6388	0,000000
Tempo (2)	891,380	1	891,380	152,3395	0,000000
Interação 1 x 2	193,318	1	193,318	33,0386	0,000005
Erro	146,28	25	65,851		
Total SQ	3700,357	29			

Fonte: A autora, 2022.

Por meio da análise de variância (ANOVA) para curvatura, concentração (%), tempo (h) e interação entre concentração e tempo é possível compreender que o resultado do tamanho de cristalito possui significância estatística. Sendo assim, a variável de resposta (tamanho de cristalito) é afetada pelos fatores concentração e tempo. Considerando que para $p < 0,05$ o fator (ou interação) é significativamente estatístico com 95% de confiabilidade, os valores de R^2 e R^2_{ajustado} são de 0,96047 e 0,95414 respectivamente, indicam uma correlação fortíssima para valores de coeficientes entre 0,81 e 0,9801 segundo a classificação do coeficiente de determinação ajustado (COUTINHO et al., 2012).

A Figura 15 mostra o gráfico de Pareto referente ao resultado do tamanho de cristalito.

Figura 15: Gráfico de Pareto para o ensaio de tamanho de cristalito.

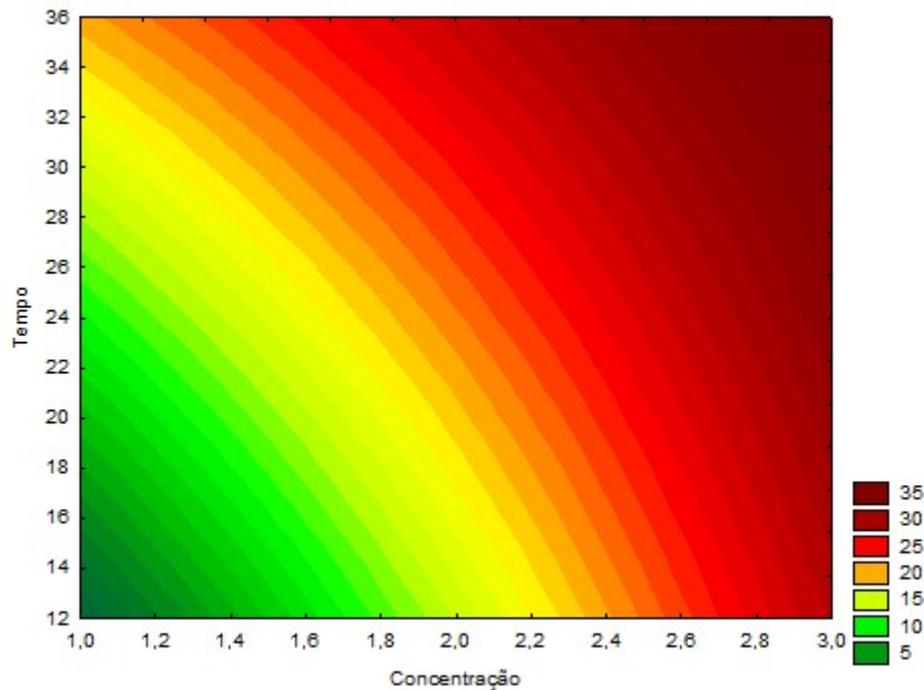


Fonte: A autora, 2022.

Analisando o gráfico de Pareto, é possível compreender que tanto a curvatura, concentração (%), tempo (h) e interação entre concentração e tempo tem significância estatística. No entanto, os efeitos da concentração de aditivo dopante é o mais significativo para o aumento no tamanho de cristalito. Existe uma relação positiva direta da concentração, tempo e curvatura com o aumento do tamanho de cristalito e uma relação negativa com a interação tempo x concentração. Ou seja, a interação entre essas variáveis contribui para um menor tamanho de cristalito. Essa afirmação pode ser confirmada por meio da análise de superfície de resposta na Figura 16.

Como a interação entre os fatores principais (concentração e tempo) foram significativas, o gráfico de superfície de resposta pode ser utilizado para auxiliar na interpretação dos resultados. A Figura 16 apresenta o gráfico de superfície de resposta.

Figura 16: Gráfico de superfície de resposta (de contorno) para o resultado de tamanho de cristalito.



Fonte: A autora, 2022.

As amostras também foram analisadas quanto à área superficial por meio do método BET e o tamanho dos poros pelo método BJH por dessorção. Conforme a Tabela 7, os resultados demonstram que para as amostras com 1% do aditivo é possível observar que em meio hidrotermal de 12 h e com tratamento térmico, houve uma diminuição da área superficial após tratamento térmico. No entanto, na amostra com tratamento térmico não apresentou a fase de interesse $\text{VO}_2(\text{M})$, o que pode indicar que o tempo não foi suficiente para a formação de novas fases cristalinas, como já observado na difração de raios X. Já nas amostras em meio hidrotermal por 36h, observou-se um aumento da área superficial e do tamanho de poros após o tratamento térmico. O que pode indicar que ao aumentar o tempo em meio hidrotermal pode-se obter também este aumento na área superficial e no tamanho de poros.

Nas amostras com 3% do aditivo é possível observar que em meio hidrotermal de 12 h, houve um aumento da área superficial e do tamanho de poros após tratamento térmico. Enquanto nas amostras em meio hidrotermal por 36h, observou-se que os valores da área superficial e do tamanho de poros mantiveram-

se constantes após o tratamento térmico. Este fato sugere que o tempo em meio hidrotermal e a realização do tratamento térmico podem induzir para estabilizar o sistema sem alterar os valores da área de superfície específica e o tamanho de poros.

As amostras foram analisadas quanto a sua área superficial específica pelo método BET e o tamanho de poros pelo método BJH por dessorção.

Tabela 7: Resultado da análise superficial e tamanho dos poros.

Amostra	Concentração (%)	Tempo (h)	BET (m²/g)	Diâmetro de poros (BJH) (nm)
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	1	12	10,1	4,2142
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O 400°C-3h	1	12	6,0	4,2198
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	1	36	1,9	4,2008
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O 400°C-3h	1	36	2,5	10,2608
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	2	24	1,6	4,323
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O 400°C-3h	2	24	2,9	4,2648
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	2	24	1,5	4,181
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O 400°C-3h	2	24	2,3	4,2096
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	3	12	4,4	4,2082
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O 400°C-3h	3	12	8,3	4,1978
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	3	36	3,0	48,6602
V ₂ O ₅ + (COOH) ₂ 2H ₂ O – Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O 400°C-3h	3	36	3,0	51,585

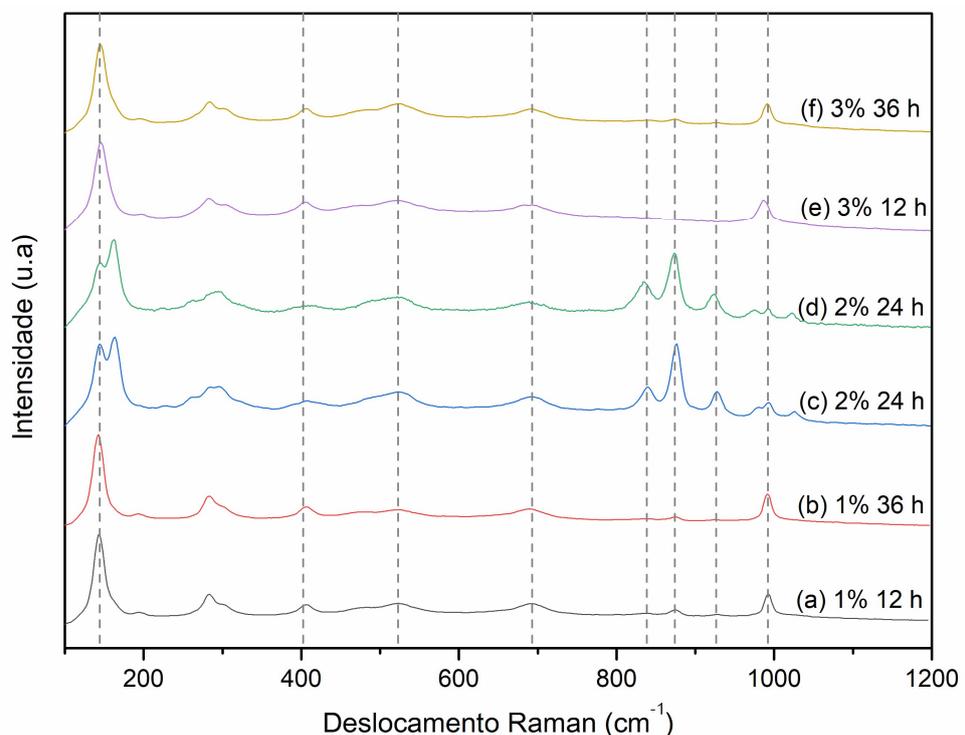
Fonte: A autora, 2022.

Na Figura 17e 18é possível analisar informações importantes por espectroscopia Raman das amostras após a síntese hidrotermal a 180 °C durante 12, 24 e 36 horas utilizando o precursor V_2O_5 adicionalmente ao agente redutor ácido oxálico e ao aditivo dopante molibdato de sódio em 1,2 e 3 % em massa (m/m). As análises mostram os espectros a fim de avaliar as diferentes fases dos óxidos de vanádio relacionadas aos modos vibracionais apresentados do material.

A Figura 17 se refere às amostras sem a realização do tratamento térmico e apresenta picos em 144, 285, 838, 870, 920 e 990 cm^{-1} e que são atribuídas aos óxidos de vanádio. Os picos 144 e 990 podem estar atribuídos ao V_2O_5 e são caracterizadas por pontes V-O-V(SANTOS et al., 2021).

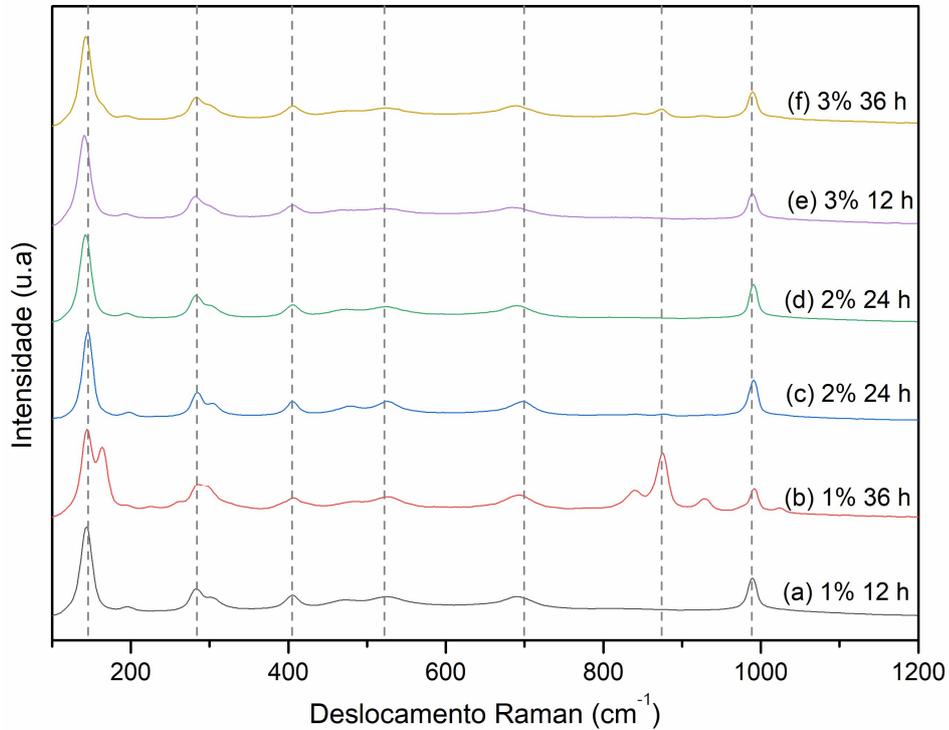
Já a Figura 18 se refere às amostras após a realização do tratamento térmico e apresenta picos em 144, 285, 405, 875 e 990 cm^{-1} , que também são atribuídas aos óxidos de vanádio. O pico 405 está relacionado ao $VO_2(M)$ e são caracterizadas por pontes V-O-V. O maior modo de número de onda é observado em 990 cm^{-1} que corresponde às vibrações de alongamento das ligações V=O(SANTOS et al., 2021).

Figura 17:Bandas vibracionais obtidas por espectro Raman a partir do precursor pentóxido de vanádio e ácido oxálico antesdo tratamento térmico e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3%em massa (m/m).



Fonte: Autora, 2022.

Figura 18: Bandas vibracionais obtidas por espectro Raman a partir do precursor pentóxido de vanádio e ácido oxálico após o tratamento térmico a 400 °C durante 3 h e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3% em massa (m/m).

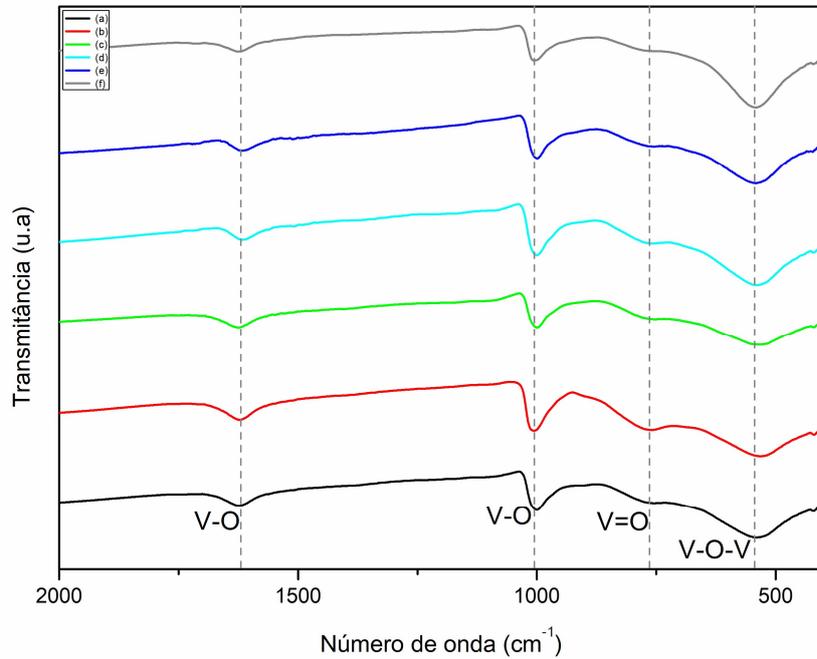


Fonte: Autora, 2022.

5.2 GRUPOS FUNCIONAIS

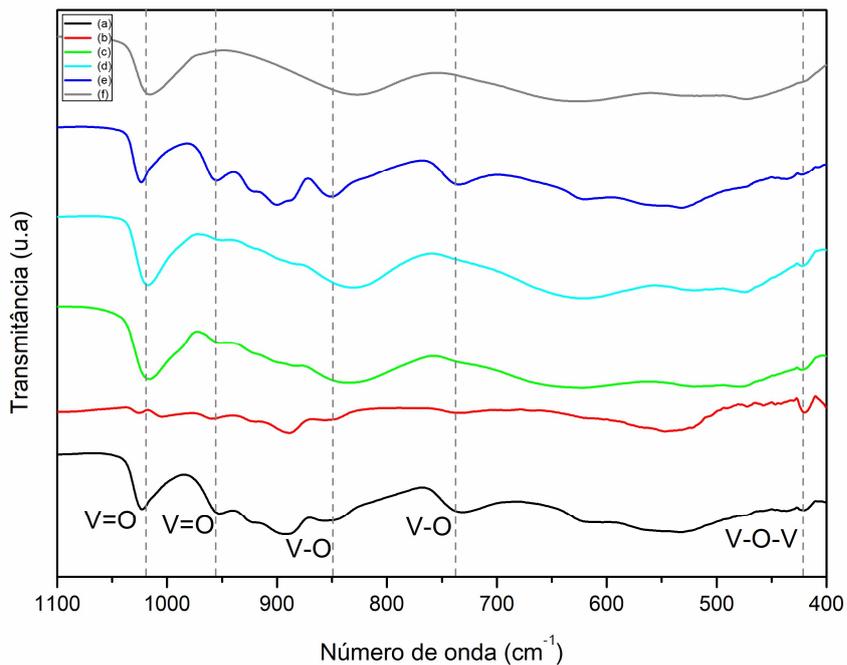
Os pós obtidos do precursor pentóxido de vanádio foram avaliados antes e após o tratamento térmico, com variações de tempo em meio hidrotermal e também da concentração do aditivo molibdato de sódio. Os grupos funcionais presentes foram identificados por espectros de FTIR apresentados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19: Espectros de FTIR dos óxidos de vanádio obtidos antes do tratamento térmico a partir do precursor pentóxido de vanádio, ácido oxálico e molibdato de sódio.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 20: Espectros de FTIR dos óxidos de vanádio obtidos após o tratamento térmico a partir do precursor pentóxido de vanádio, ácido oxálico e molibdato de sódio.



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 19, com as amostras antes do tratamento térmico, indica que as principais bandas vibracionais estão em 542, 764, 1006 e 1620 cm^{-1} e são atribuídas às bandas vibracionais das ligações V-O-V, V=O, V-O e V-O (SAINI et al., 2019). É possível observar que as bandas 1006 e 1620 cm^{-1} atribuída à vibração V-O, se mantém em praticamente todas as amostras, até mesmo na amostra (c) e (f) em que a sua absorção demonstra uma relativa diminuição. Além disso, quando comparado aos resultados descritos na literatura, a localização dessas bandas podem estar intrínsecas ao óxido de vanádio (MLYUKA; KIVAISI, 2006; LIANG et al., 2016a).

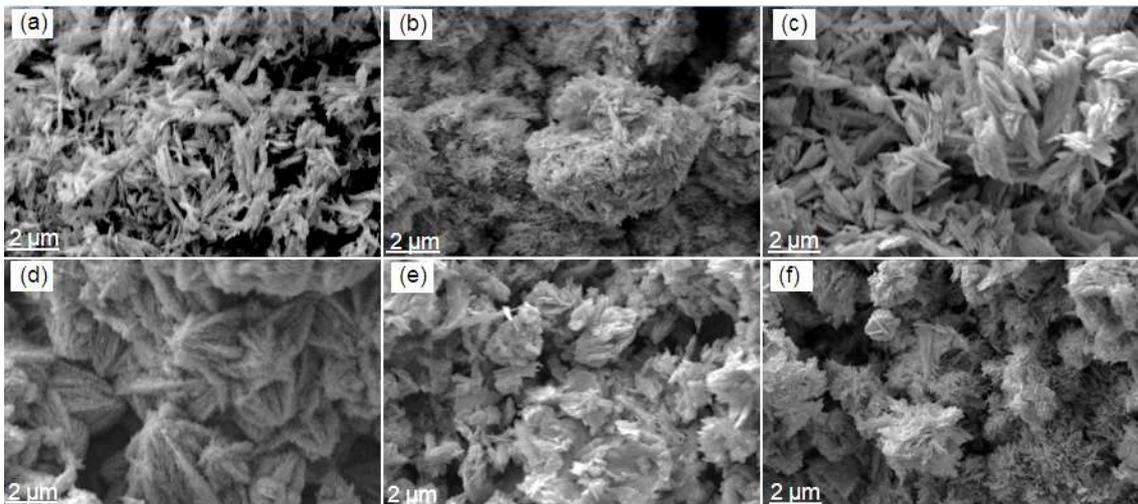
Já na Figura 20, os resultados após o tratamento térmico mostram uma variação na presença das bandas relacionadas ao VO_2 . As bandas observadas são 420, 737, 850, 957 e 1020 cm^{-1} e que são referentes às vibrações V-O-V, V-O e V=O (SAINI et al., 2019). É possível observar que os principais picos são relacionados a diferentes sistemas vanádio-oxigênio, sendo que a banda vibracional em torno de 420 cm^{-1} é atribuída aos modos de reflexão octaédrica $\nu(\text{V-O-V})$; já as bandas em 737 e 850 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento de ligações curtas $\nu(\text{V-O})$ e as bandas em 957 e 1220 cm^{-1} são atribuídas à vibração $\nu(\text{V=O})$. A variação observada quanto às bandas referentes a ligações vanádio-oxigênio, sugere que novas fases cristalinas provenientes dos óxidos de vanádio foram formadas (SOUZA et al., 2020).

Os resultados mostrados por FTIR estão em comum acordo com o DRX, em que não houve a presença da fase de interesse $\text{VO}_2(\text{M})$ nas amostras sem tratamento térmico. No entanto, observam-se bandas de absorção características da fase $\text{VO}_2(\text{B})$ em número de onda 542 cm^{-1} , que indicam modos de flexão e estiramento do V-O-V (SAINI et al., 2019). Já vibrações com banda de absorção com números de ondas mais baixos (420) sugerem a transformação para $\text{VO}_2(\text{M})$ e estão atribuídas as vibrações de flexão das pontes V-O-V. É possível observar também, que a presença de bandas de absorção mais alargada pode estar relacionada às vibrações de alongamento e flexão do grupo OH, que são provenientes das moléculas de água (H_2O) absorvidas na superfície do VO_2 (LIANG et al., 2016b).

5.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA

As Figuras 21 e 22 apresentam as micrografias obtidas por MEV durante 12, 24 e 36 horas em meio hidrotermal a 180°C e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3% antes e após a realização do tratamento térmico.

Figura 21: Imagens obtidas por MEV antes do tratamento térmico: (a) 1% e 12 h, (b) 1% e 36 h (c) 2% e 24 h, (d) 2% e 24 h, (e) 3% e 12 h e (f) 3% e 36 h.



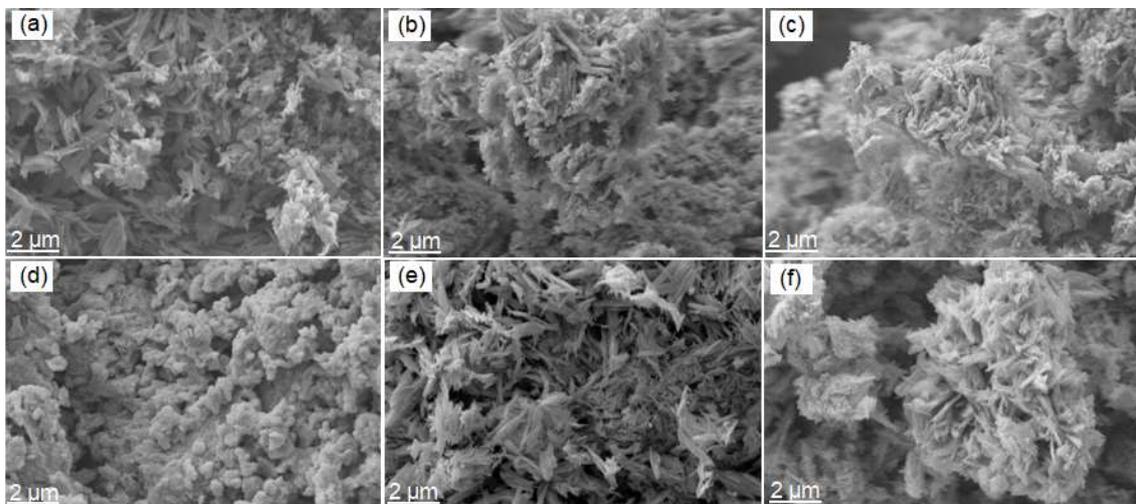
Fonte: Autora, 2022.

Pela análise da Figura 21, pode-se confirmar os resultados já vistos por DRX, em que as amostras que não foram tratadas termicamente apresentaram uma cristalinidade menor e conseqüentemente com estruturas morfológicas menos definidas.

Na amostra (e), foi possível observar um aglomerado com morfologias indefinidas. Este fato pode estar associado ao tempo que não foi o suficiente para que houvesse a cristalização das fases, já que a concentração do aditivo foi de 3%. Em contrapartida na amostra (a) que também foi de 12 h de síntese, mas com 1% do aditivo, já é perceptível a formação de estruturas semelhantes a bastões. Portanto, à medida que a concentração do aditivo e o tempo em meio hidrotermal são aumentados, observa-se a formação diferentes tipos de morfologias, demonstradas nas amostras (b), (c), (d) e (f). No entanto, como já era esperado e observado por DRX, não houve a presença da fase VO₂(M), apenas a fase VO₂(B) e outras fases residuais.

Por outro lado, na Figura 22 foi possível observar a formação de morfologias mais definidas. No entanto, com diferentes estruturas e com variações no formato, o que já era previsto e que foi demonstrado por DRX. Além disso, as amostras (b) e (f) que foram realizadas em meio hidrotermal por 36 h, demonstram a presença de estruturas com formato de bastões e que são semelhantes à morfologia do VO₂(M). De acordo com a difração de raios X e quantificação de fases, estas amostras foram as que mais apresentaram a fase VO₂(M) também. Isso explica a forte dependência do tempo para a realização da síntese hidrotermal na formação das morfologias obtidas. Em contrapartida, a amostra (d) apresenta algumas partículas com morfologias arredondadas, o que pode estar relacionado à cristalização de outras fases (WU et al., 2018; SOUZA et al., 2020). Desta forma, observam-se que após o tratamento térmico a homogeneidade nos tamanhos das estruturas torna-se mais aparente, mas também algumas aglomerações podem ser vistas.

Figura 22: Imagens obtidas por MEV após tratamento térmico: (a) 1% e 12 h, (b) 1% e 36 h (c) 2% e 24 h, (d) 2% e 24 h, (e) 3% e 12 h e (f) 3% e 36 h.



Fonte: Autora, 2022.

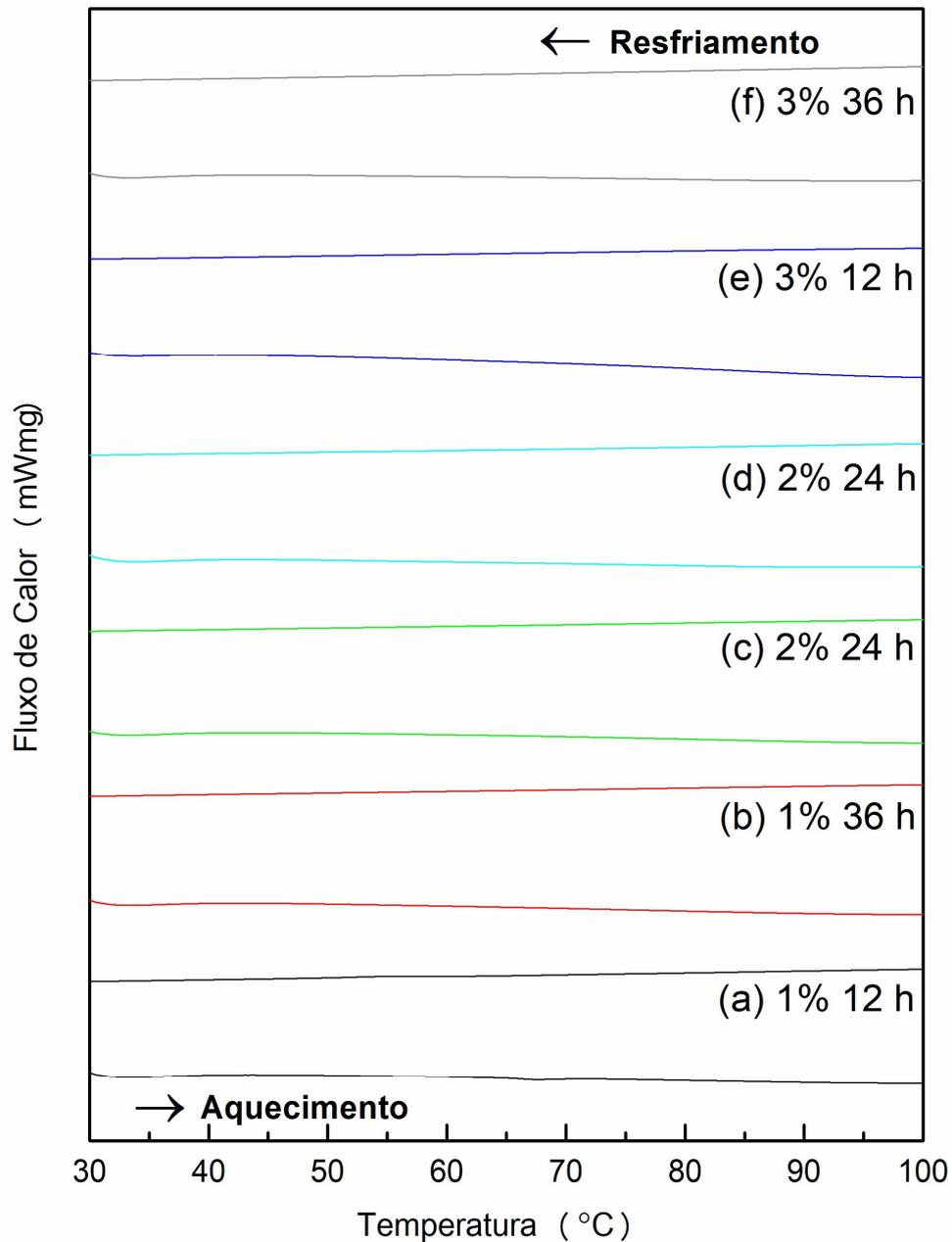
5.4 POTENCIAL TERMOCRÔMICO

O potencial termocrômico foi investigado por análise térmica por calorimetria diferencial explanatória (DSC). É válido ressaltar, que a fase de interesse $\text{VO}_2(\text{M})$ caracteriza-se como uma transição de fase reversível, quando exposta a um aquecimento em torno de $68\text{ }^\circ\text{C}$ (JUNG; KIM; CHO, 2018; SOUZA et al., 2020). Assim, o VO_2 é considerado um material isolante a temperatura ambiente, mas que se torna um condutor elétrico em temperaturas acima da temperatura crítica de transição (T_c) de $68\text{ }^\circ\text{C}$ (CAVALLERI et al., 2004).

As Figuras 23 e 24 mostram os dados por DSC dos produtos obtidos durante 12, 24 e 36 horas em meio hidrotermal a $180\text{ }^\circ\text{C}$ e com o aditivo molibdato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3% antes e após a realização do tratamento térmico. Na Figura 23, que mostra os dados de DSC dos produtos obtidos após a síntese hidrotermal e sem a realização do tratamento térmico, foi observado que não houve a formação da fase de transição característica. Este fato já era previsto, visto que por DRX a fase de interesse do $\text{VO}_2(\text{M})$ também não foi encontrada nas amostras sem tratamento térmico.

Para as amostras com 2% e 24 h e 3% e 12 h, o tamanho de cristalito resultou nos menores tamanhos (20,92, 23,43 e 18,20nm) entre as amostras sem tratamento térmico, mesmo sem apresentar a transição de fase. E a amostra com 3% e 12 h resultou no menor tamanho de cristalito (18,20nm) entre todas as configurações de sínteses realizadas. De acordo com a literatura, a T_c do $\text{VO}_2(\text{M})$ aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Este aumento da T_c pode estar associado à influência do tamanho e que são mais detalhadas por meio da teoria da nucleação (LOPEZ; HAYNES; BOATNER, 2002; ZHU et al., 2015; KIM et al., 2019). Em contrapartida, a amostra com 3% e 36 h, apresentou o maior tamanho de cristalito. Ao considerar nanopartículas maiores têm-se a ocorrência de vacâncias de oxigênio nos contornos de grãos, que são os defeitos relacionados pela nucleação heterogênea da transição de fase. Assim, a temperatura de transição de fase está ligada ao total de defeitos por unidade de volume. Deste modo, nanopartículas menores necessitam de elevadas forças motrizes térmicas para que ocorram transições de fase, promovendo aumento de T_c (APPAVOO et al., 2012; KIM et al., 2019).

Figura 23:Imagens das amostras obtidas por DSC antes do tratamento térmico: (a) 1% e 12 h, (b) 1% e 36 h(c) 2% e 24 h,(d) 2% e 24 h, (e) 3% e 12 h e (f) 3% e 36 h.



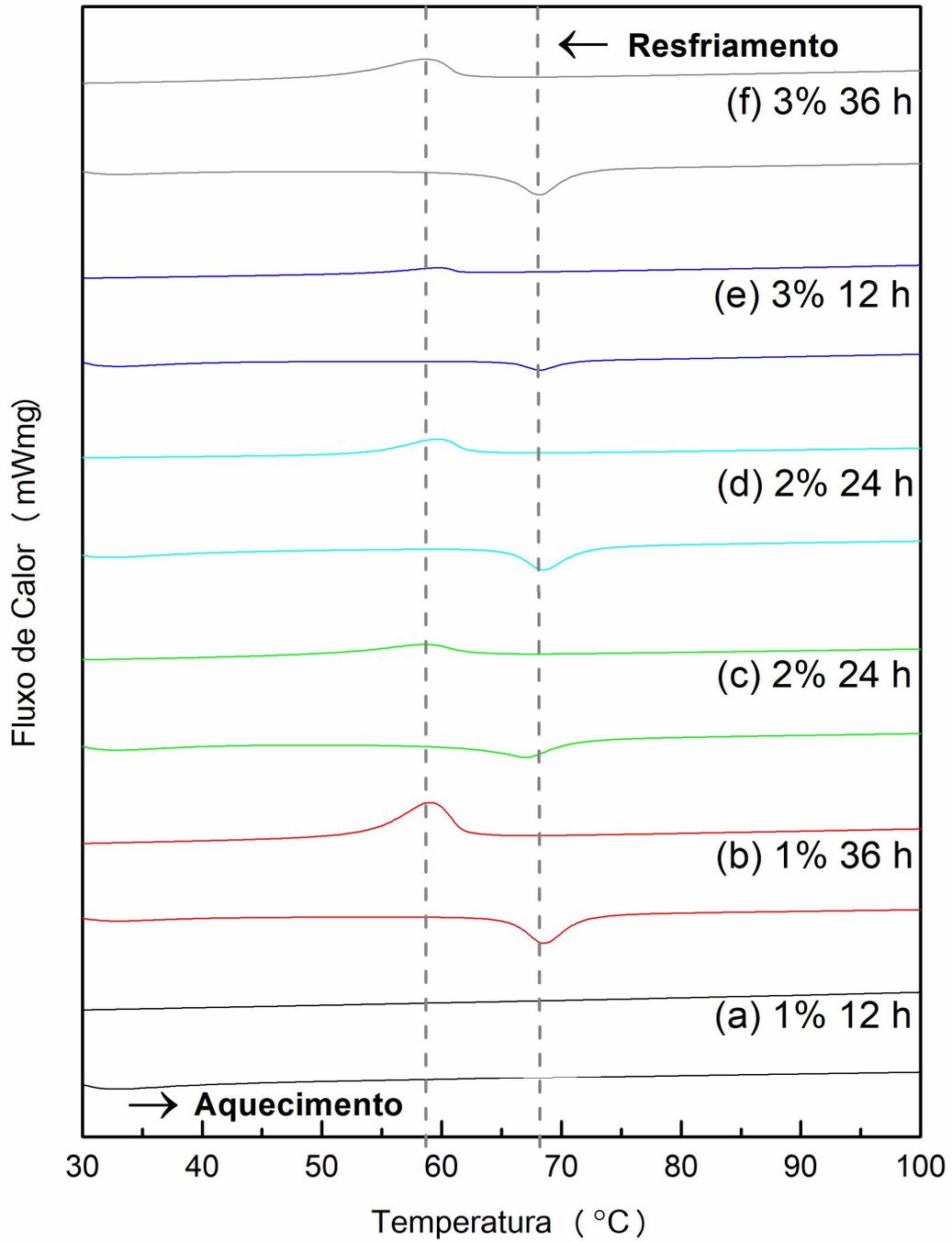
Fonte: Autora, 2022.

A Figura 24 mostra os dados de DSC dos produtos obtidos após a síntese hidrotermal e com a realização do tratamento térmico para diferentes configurações de síntese. Nota-se que apenas a amostra (a) não apresentou nenhuma transição de fase. Já nas demais amostras é possível observar um evento endotérmico no aquecimento, sendo reversível, e um evento exotérmico no resfriamento, correspondendo à transição MIT(ZHANG et al., 2012; CHENG et al., 2018; SOUZA

et al., 2020). O que de fato, também era previsto, já que por DRX a fase de interesse do $\text{VO}_2(\text{M})$ foi observada na maioria das amostras tratadas termicamente. A transição de fase que foi observada nas amostras ocorreu em aproximadamente 68 °C.

Vale destacar, que a amostra (b) apresentou-se com seus eventos (endotérmico e exotérmico) mais acentuados quando comparados as outras amostras. Aliado a este fato, para esta amostra também foi obtido um dos menores tamanhos de cristalitos (19,57 nm). No entanto, é possível observar por MEV que neste caso, temos a presença de diferentes morfologias e não apenas da fase de interesse $\text{VO}_2(\text{M})$, que possuem estruturas semelhantes a bastões.

Figura 24:Imagens das amostras obtidas por DSC após tratamento térmico: (a) 1% e 12 h, (b) 1% e 36 h (c) 2% e 24 h, (d) 2% e 24 h, (e) 3% e 12 h e (f) 3% e 36 h.



Fonte: Autora, 2022.

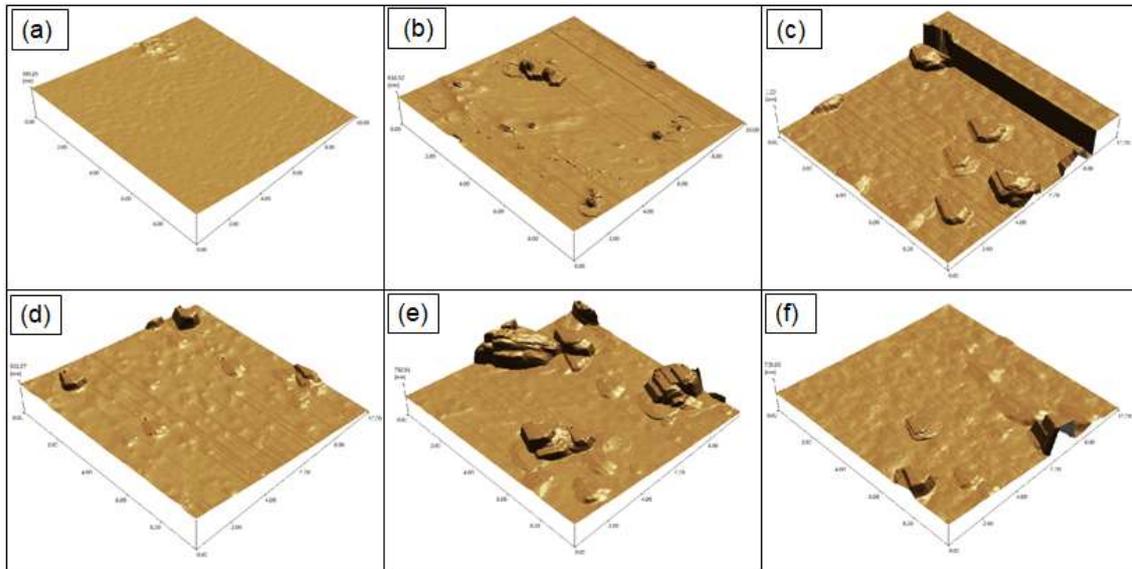
5.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA SUPERFICIAL DOS FILMES

Materiais termocrômicos podem ser utilizados para a produção de filmes para serem aplicados em locais onde se necessita de mudança de cor com variações de temperatura. Pode ser aplicado tanto em janelas inteligentes, quanto como sensor de pontos quentes. As Figuras 25 e 26 mostram as imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de VO₂ a partir das amostras tratadas termicamente e com a presença da fase VO₂(M). Os filmes foram obtidos com 3 camadas, depositados em substrato de vidro e realizados por *dip-coating*.

Na Figura 25, com 0,5 % em massa de VO₂, pode-se analisar a morfologia tridimensional dos aglomerados de VO₂ sobre as superfícies dos filmes. As imagens por AFM dos filmes obtidos demonstraram alguns pontos aglomerados que possivelmente está relacionado ao acúmulo de partículas em algumas regiões, influência de bolhas de ar e até mesmo da forma de inserção dos substratos de vidro na solução de PVA/VO₂(M). Assim, foi possível obter valores como: 595,85 nm (a), 616,52 nm (b), 501,57 nm, (d), 792,91 nm (e), 735,85 nm (f) para as regiões de vale que foram analisadas. É válido mencionar que as partes mais claras são os picos (regiões mais altas) e as partes mais escuras são os vales(OLIVEIRA et al.,).

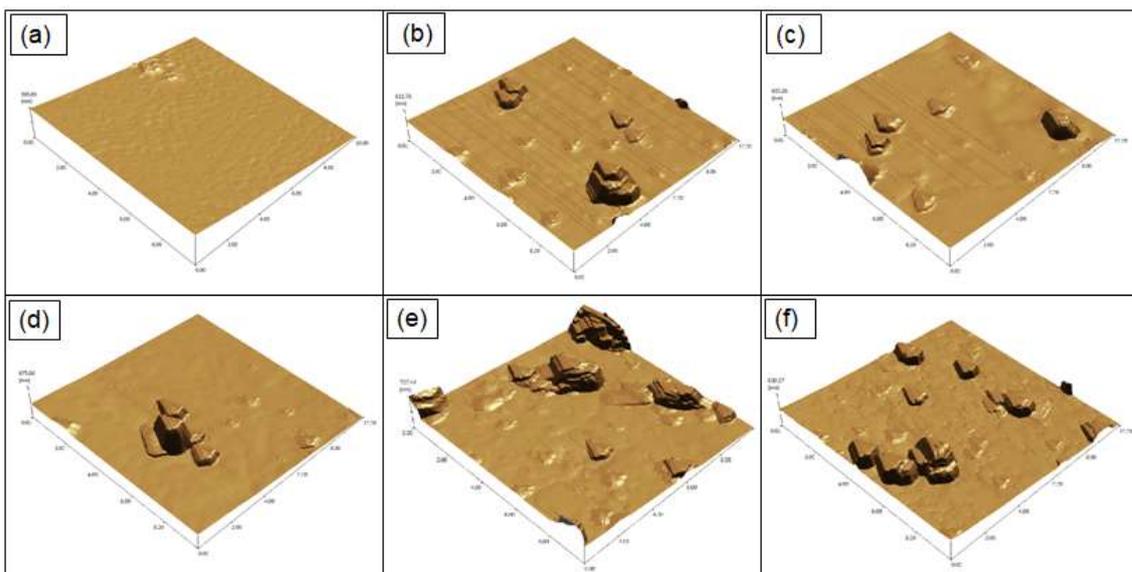
Já na Figura 26, com 0,75% em massa de VO₂, é possível observar uma diminuição na ocorrência dos aglomerados de VO₂ sobre as superfícies dos filmes. A amostra (d) foi a que apresentou melhor homogeneidade na formação do filme fino. As amostras apresentaram regiões de vale com: 595,85 nm (a), 611,76 nm, (b) 603,26 nm (c), 675,86 nm (d), 727,44 nm (e) e 650,17 nm (f). De acordo com a literatura, a variação do comportamento das superfícies pode estar associada ao processo de formação do filme, em que determinadas regiões podem ter gerado aglomerações maiores da solução de PVA/VO₂(M)(OLIVEIRA et al., ; FILHO; MATTOSO, 2003; DE LIMA ALMEIDA et al., 2020).

Figura 25:Imagens obtidas por AFM dos filmes de VO₂com 3 camadas de 0,5 % em massa das amostras com a presença de VO₂(M): (a) Branco, (b) 1% - 36 h; (c) 2% - 24 h; (d) 2% - 24 h; (e) 3% - 12 h e (f) 3% - 36 h.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 26:Imagens obtidas por AFM dos filmes de VO₂ com 3 camadas de 0,75 % em massa das amostras com a presença de VO₂(M): (a) Branco, (b) 1% - 36 h; (c) 2% - 24 h; (d) 2% - 24 h; (e) 3% - 12 h e (f) 3% - 36 h.



Fonte: Autora, 2022.

6 CONCLUSÕES

Foi possível obter com sucesso óxidos de vanádio sintetizados por meio da síntese hidrotermal. A utilização de molibdênio (Mo) como agente dopante permitiu a formação de diferentes fases cristalinas e morfologias obtidas a partir da variação de composições e parâmetros de síntese na produção de filmes finos.

O valor obtido para o tamanho de cristalito, calculado por Scherrer, variou entre 18,20 e 46,70 nm, demonstrando a formação de nanoestruturas. Além disso, a realização do tratamento térmico e a utilização do dopante molibdato de sódio permitiram observar que na maior parte das amostras houve uma redução no tamanho de cristalito. O que pode estar relacionado a mudanças estruturais devido à dopagem do molibdênio na estrutura do precursor pentóxido de vanádio. Já que por meio das análises de DRX, foi possível comprovar a presença da fase de interesse $\text{VO}_2(\text{M})$ na maioria das amostras tratadas termicamente. Aliado a este fato, as morfologias obtidas apresentaram maior homogeneidade nos tamanhos das estruturas. Já as análises térmicas evidenciaram a ocorrência da transição de fase, ocorrendo em aproximadamente 68 °C. Estes fatores foram interessantes para a produção de filmes a partir das amostras tratadas termicamente e com a presença da fase $\text{VO}_2(\text{M})$. As imagens por AFM dos filmes obtidos apresentaram aglomerados que pode estar relacionado à influência de bolhas de ar ou até mesmo da forma de inserção dos substratos de vidro na solução de PVA/ $\text{VO}_2(\text{M})$.

Os resultados mostraram que é possível obter diferentes fases cristalinas controlando a concentração de dopante e o tempo em meio hidrotermal. A configuração estabelecida para esses parâmetros reflete diretamente na obtenção da fase de interesse $\text{VO}_2(\text{M})$, bem como proporcionar a sua aplicação em filmes finos para materiais termocrômicos como janelas inteligentes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos, torna-se relevante estudar a utilização que novas configurações de síntese envolvendo a adição do dopante molibdênio (Mo) na estrutura de precursores do dióxido de vanádio. Diante do potencial termocrômico do $\text{VO}_2(\text{M})$ é de extrema importância que alternativas possam ser testadas a fim de obter esta fase de interesse majoritariamente.

Os óxidos de vanádio vêm apresentando potenciais aplicações e merecem atenção para o desenvolvimento de filmes finos utilizando outras técnicas de deposição como spin coating para obtenção de:

- Materiais termocrômicos como janelas inteligentes;
- Sensores térmicos;
- Catalisadores.

REFERÊNCIAS

- AHARONI, A.; DITKOVSKY, H.; FREI, E. H. OF ANILS ". v. 24, p. 927–931, 1963.
- ALIE, D. et al. Direct synthesis of thermochromic VO₂ through hydrothermal reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 212, p. 237–241, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.10.023>>.
- AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 20, p. 3805–3821, 2009.
- APPAVOO, K. et al. Role of defects in the phase transition of VO₂ nanoparticles probed by plasmon resonance spectroscopy. **Nano Letters**, v. 12, n. 2, p. 780–786, 2012.
- AUGUSTO, P.; VITOR, M. SÍNTESE DE PÓS NANOESTRUTURADOS DE ESPINÉLIO MgAl₂O₄ POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO, SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, SINTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE AÇÃO ANTIOXIDANTE PARA O CARBONO. p. 1–94, 2016. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/150500/001008289.pdf?sequencia=1>>.
- AZIZNEZHAD, M.; GOHARSHADI, E.; NAMAYANDEH-JORABCHI, M. Surfactant-mediated prepared VO₂ (M) nanoparticles for efficient solar steam generation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 211, p. 110515, 1 jul. 2020.
- BEREZINA, O. et al. Vanadium oxide thin films and fibers obtained by acetylacetonate sol-gel method. **arXiv**, p. 1–12, 2020.
- BINIONS, R. et al. Doped and un-doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: The effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 44, p. 4652–4660, 2007.
- BOCCACCINI, A. R. et al. The electrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 1325, p. 1–14, 2006.
- CAO, C.; GAO, Y.; LUO, H. Pure single-crystal rutile vanadium dioxide powders: Synthesis, mechanism and phase-transformation property. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 18810–18814, 2008.
- CAPRONI, E.; MUCCILLO, R. Aplicação da técnica de deposição eletroforética para

a obtenção de tubos cerâmicos de zircônia-ítria. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 131–136, 2012.

CAVALCANTE, M. D. S. Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos: Argilominerais, Óxidos E Polímeros. p. 132, 2018.

CAVALLERI, A. et al. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale [2]. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 16, p. 1–4, 2004.

CEZAR, A. B. Crescimento de filmes finos de óxidos de vanádio depositados eletroquimicamente. p. 115, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/25571>>.

CHEN, S. et al. Optical switch based on vanadium dioxide thin films. **Infrared Physics and Technology**, v. 45, n. 4, p. 239–242, 2004.

CHEN, Z. et al. Fine crystalline VO₂ nanoparticles: Synthesis, abnormal phase transition temperatures and excellent optical properties of a derived VO₂ nanocomposite foil. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 8, p. 2718–2727, 28 fev. 2014.

CHENG, X. H. et al. Synthesis, characterization and formation mechanism of metastable phase VO₂(A) nanorods. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3383–3388, 1 set. 2013.

CHENG, Y. et al. Synthesis, structure and properties of printable W-doped thermochromic VO₂ with a low phase transition temperature. **Ceramics International**, v. 44, n. 16, p. 20084–20092, 1 nov. 2018.

CIÊNCIA, C. D. E. et al. “OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO NANOESTRUTURADO NO SISTEMA cBN – TiB₂ – Al” NANOESTRUTURADO NO SISTEMA cBN – TiB₂ – Al”. 2011.

COUTINHO, L. S. de A. L. et al. Modelagem do tempo de execução de obras civis: estudo de caso na Universidade Federal do Pará. **Ambiente Construído**, v. 12, n. 1, p. 243–256, 2012.

CUI, H.-N. Preparation and characterization of optical multilayered coatings for smart windows applications. n. July, p. 1–200, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1822/3341%5Cnhttp://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3341/1/All-CoverPages-Contents>

List.pdf%5Cnhttp://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3341/6/Chapter8-

V2O5.pdf%5Cnhttp://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/33>.

DA SILVA, L. J. V. Transição semicondutor-metal em nanocristais de VO_{2-x} termoeletricamente ativada. 2015.

DAL SANTOS, M. A. et al. Filmes finos nanoestruturados de dióxido de estanho obtidos pelo método dos precursores poliméricos. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 32, n. 2, p. 243–254, 2012.

DARLING, R. B.; IWANAGA, S. Structure, properties, and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides. **Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences**, v. 34, n. 4, p. 531–542, 2009.

DE LIMA ALMEIDA, L. et al. Effect of the addition of calcium salts on the structure and anticorrosion properties of siloxane-poly(hydroxyethyl methacrylate) hybrid coating applied on Ti-6Al-4V alloy. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 96, n. 3, p. 690–701, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10971-020-05394-w>>.

DONG, B. et al. Phase and morphology evolution of VO_2 nanoparticles using a novel hydrothermal system for thermochromic applications: The growth mechanism and effect of ammonium (NH_4^+). **RSC Advances**, v. 6, n. 85, p. 81559–81568, 2016a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA14569H>>.

DONG, B. et al. An intermediate phase $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ and its effects on the hydrothermal synthesis of VO_2 (M) nanoparticles. **CrystEngComm**, v. 18, n. 4, p. 558–565, 2016b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CE02004B>>.

DOU, S. et al. A facile method for the preparation of W-doped VO_2 films with lowered phase transition temperature, narrowed hysteresis loops and excellent cycle stability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 215, p. 91–98, 15 ago. 2018.

EUGÉNIO, R. Vanessa Raquel dos Santos Eugénio Materiais termocrômicos de filme fino. p. 1–56, 2013.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 3, p. 209–217, 2006.

FAJARDO, H. V et al. Estudo da Influência do Método de Preparação e Adição do Dopante Y_2O_3 na Morfologia e Propriedades Catalíticas do SnO_2 Study of Effects of Nanometric Y-doped Tin Oxides on the Morphological and Catalyst Properties. n.

June 2016, p. 350–357, 2005.

FARAHMANDJOU, M.; ABAEYAN, N. Simple Synthesis of Vanadium Oxide (V_2O_5) Nanorods in Presence of CTAB Surfactant. **Colloid and Surface Science**, v. 1, n. 1, p. 10–13, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencepublishinggroup.com/j/css>>.

FEDERAL, U. et al. Síntese Citrato-Hidrotermal E Caracterização Eletroquímica De Lscf Para Aplicação Como Síntese Citrato-Hidrotermal E Caracterização. 2012.

FEYNMAN, R. P. Da Pedra Lascada aos Nanomateriais. 1985.

FILHO, R. B.; MATTOSO, L. H. C. Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica. **Comunicado Técnico. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento**, p. 2–5, 2003.

FILIPA, A.; NOGUEIRA, T. Desenvolvimento de materiais termocrômicos/termoelétricos em filmes finos. 2010.

FRANCO, J. R. Deposição eletroforética de nanotubos de carbono. **Dissertação(mestrado)- Universidade Federal de Viçosa**, p. 75, 2009.

FREITAS, A. C. de et al. Termocromismo em soluções de alcóxidos de Vanádio(IV): uma abordagem pela modelagem molecular. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 52–56, 2010.

GAUI, R. Modelagem Matemática e Computacional de Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos baseado em Nanoestruturas. p. 123, 2016. Disponível em: <http://cassiopea.ipt.br/teses/2016_PI_Roberto_Gaiui.pdf>.

GLEITER, H. NANOCRYSTALLINE MATERIALS. v. 33, p. 223–315, 1990.

GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion electrolytes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 91–128, 2003.

GRACE, M. Spin. **British Dental Journal**, v. 197, n. 6, p. 289, 2004.

GRANQVIST, C. G. et al. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy**, v. 63, n. 4, p. 199–216, 1998.

HAN, E. S.; GOLEMAN, DANIEL; BOYATZIS, RICHARD; MCKEE, A. 濟無No Title No Title. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2019.

JEROMINEK, H. Vanadium oxide films for optical switching and detection. **Optical Engineering**, v. 32, n. 9, p. 2092, 1993.

Jl, S. et al. Direct formation of single crystal $VO_2(R)$ nanorods by one-step hydrothermal treatment. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 2, p. 282–286, 2010.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.10.026>>.

JIANG, W. et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of VO₂ (B) with controlled crystal structures. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 8, p. 3253–3258, 1 fev. 2011.

JUNG, D.; KIM, U.; CHO, W. Fabrication of pure monoclinic VO₂ nanoporous nanorods via a mild pyrolysis process. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6973–6979, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.130>>.

JUNIOR, W. A. Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidas pela decomposição de peróxido. **Tese De Doutorado/Ufscar**, 2010.

KACI, S. et al. PL investigations of spin coated thin films of porous SiC powder embedded in PVA. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 668–676, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.128>>.

KIM, H. J. et al. Size and shape control of monoclinic vanadium dioxide thermochromic particles for smart window applications. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 4123–4127, 15 fev. 2019.

KLIMOV, V. A. et al. Effect of crystallization of amorphous vanadium dioxide films on the parameters of a semiconductor-metal phase transition. **Semiconductors**, v. 37, n. 4, p. 370–374, 2003.

KRISHNA, M. G.; BHATTACHARYA, A. K. Optical and structural properties of bias sputtered vanadium pentoxide thin films. **Vacuum**, v. 48, n. 10, p. 879–882, 1997.

LEE, M. H.; CHO, J. S. Better thermochromic glazing of windows with anti-reflection coating. **Thin Solid Films**, v. 365, n. 1, p. 5–6, 2000.

LI, B. et al. Tungsten doped M-phase VO₂ mesoporous nanocrystals with enhanced comprehensive thermochromic properties for smart windows. **Ceramics International**, v. 45, n. 4, p. 4342–4350, 1 mar. 2019.

LIANG, S. et al. One-Step hydrothermal synthesis of W-Doped VO₂ (M) nanorods with a tunable phase-transition temperature for infrared smart windows. **ACS Omega**, v. 1, n. 6, p. 1139–1148, 2016a.

LIANG, S. et al. One-Step hydrothermal synthesis of W-Doped VO₂ (M) nanorods with a tunable phase-transition temperature for infrared smart windows. **ACS Omega**, v. 1, n. 6, p. 1139–1148, 31 dez. 2016b.

LONG, S. et al. Application-oriented VO₂ thermochromic coatings with composite structures: Optimized optical performance and robust fatigue properties. **Solar**

Energy Materials and Solar Cells, v. 189, p. 138–148, 1 jan. 2019.

LOPEZ, R.; HAYNES, T. E.; BOATNER, L. A. Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles. v. 65, p. 1–5, 2002.

MARAT-MENDES, J. N.; MARAT-MENDES, R. *Materiais E Estruturas Inteligentes E Sua*. **1º Encontro LusoBrasileiro de Manutenção**, n. May 2014, 2003.

MARCÍLIO DE SOUZA, A. et al. The influence of precursors and additives on the hydrothermal synthesis of VO₂: A route for tuning the metal–insulator transition temperature. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23560–23566, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.127>>.

MARCUS, A.; LIMA, N. Caracterizagao e modelagem das propriedades opticas de sensores de dióxido de vanadio Marcio Font ana. n. c, 2001.

MENDES, M. S. da S. Métodos “verdes” de produção de nanomateriais que promovem nanotecnologias sustentáveis. p. 178, 2015.

MILLER, F. A.; WHITE, W. B. Electronic spectrum and apparent thermochromism of VOCL₃. **Spectrochimica Acta**, v. 9, n. 1, p. 98–100, 1957.

MINASSIAN-SARAGA, L. Ter. Thin films including layers: Terminology in relation to their preparation and characterization (IUPAC Recommendations 1994). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1667–1738, 1994.

MLYUKA, N. R.; KIVAISI, R. T. Correlation between optical, electrical and structural properties of vanadium dioxide thin films. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 17, p. 5619–5624, 2006.

MONFORT, O. et al. Reduction of V₂O₅ thin films deposited by aqueous sol-gel method to VO₂ (B) and investigation of its photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 322, p. 21–27, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.009>>.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Applied Statistics and Probability for Engineers. **European Journal of Engineering Education**, v. 19, n. 3, p. 383, 1994.

MORIN, F. J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. **Physical Review Letters**, v. 3, n. 1, p. 34–36, 1959.

MOSKALYK, R. R.; ALFANTAZI, A. M. Review of copper pyrometallurgical practice: Today and tomorrow. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 10, p. 893–919, 2003.

NA, D. I. O. Anádio na. 2010.

NAKANO, M. et al. Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic

- surface charge accumulation. **Nature**, v. 487, n. 7408, p. 459–462, 2012.
- NEACȘU, I. A. et al. Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering. **Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering: Applications of Nanobiomaterials**, p. 271–295, 2016.
- NIHOUL, G. et al. 0467.SolidStateIonics1999,117,105.pdf. v. 117, p. 105–112, 1999.
- NINGYI, Y.; JINHUA, L.; CHENGLU, L. Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 191, n. 1–4, p. 176–180, 2002.
- NURUL, mas'ud waqiah. 濟無No Title No Title. **Persepsi Masyarakat Terhadap Perawatan Ortodontik Yang Dilakukan Oleh Pihak Non Profesional**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.
- OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. A cheap and simple procedure for building a dip-coating equipment for thin film deposits in the laboratory. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 141–144, 2005a.
- OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 141–144, 2005b.
- OLIVEIRA, J. T. D. de. Filmes finos de óxidos de vanádio depositados por “sputtering” reativo. p. 75, 2006.
- OLIVEIRA, F. et al. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MORFOLÓGICA DE BLENDS DE POLIETILENO E POLIPROPILENO A PARTIR DE MATERIAIS PÓS-CONSUMO . Introdução Parte Experimental Resultados e Discussão. [s.d.]
- PARKIN, I. P.; MANNING, T. D. Intelligent thermochromic windows. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 3, p. 393–400, 2006.
- SAHANA, M. B.; SUBBANNA, G. N.; SHIVASHANKAR, S. A. Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO₂ deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 11, p. 6495–6504, 2002.
- SAINI, M. et al. Phase modulation in nanocrystalline vanadium di-oxide (VO₂) nanostructures using citric acid via one pot hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 45, n. 15, p. 18452–18461, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.063>>.
- SANTOS, A. J. et al. Controlled grain-size thermochromic VO₂ coatings by the fast oxidation of sputtered vanadium or vanadium oxide films deposited at glancing

angles. **Surfaces and Interfaces**, v. 27, p. 101581, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101581>>.

SANTOS, R. I. dos. Universidade Federal Do Amazonas Instituto De Ciências Exatas Departamento De Física Programa De Pós-Graduação Em Física Universidade Federal Do Amazonas Programa De Pós-Graduação Em Física. **Dissertação de mestrado**, 2006.

SHI, J. et al. Preparation and thermochromic property of tungsten-doped vanadium dioxide particles. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 19, p. 1856–1862, 23 nov. 2007.

SMITH, T. A. No Title血清及尿液特定蛋白检测在糖尿病肾病早期诊断中的意义. n. August, 2016.

SOUZA, A. M. De et al. Síntese e caracterização de nanoestruturas de dióxido de vanádio com propriedades termocrômicas obtidas por método hidrotermal. 2019.

SRIRODPAI, O. et al. Preparation, characterization and thermo-chromic properties of EVA/VO₂ laminate films for smart window applications and energy efficiency in building. **Materials**, v. 10, n. 1, 2017.

SUNDARARAMAN, D. Nanocrystalline state and solid state amorphization. **Materials Science and Engineering B**, v. 32, n. 3, p. 307–313, 1995.

SURNEV, S.; RAMSEY, M. G.; NETZER, F. P. Vanadium oxide surface studies. **Progress in Surface Science**, v. 73, n. 4–8, p. 117–165, 2003.

SVENSSON, J. S. E. M.; GRANQVIST, C. G. Electrochromic coatings for “smart windows”. **Solar Energy Materials**, v. 12, n. 6, p. 391–402, 1985.

TATSCH, P. Deposição de filmes finos. **Jacobus W. Swart. Oficina de**, p. 203–208, 2000. Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/monica/materiais/filmes_finos_campinas_cap11.pdf>.

THÉOBALD, F. Étude hydrothermale du système VO₂-VO_{2,5}-H₂O. **Journal of The Less-Common Metals**, v. 53, n. 1, p. 55–71, 1977.

THOMAZINI, E. F. Síntese E Caracterização De Óxidos Termocrômicos Para Aplicação Em Dispositivos Optoeletrônicos. p. 45, 2015. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5319/1/LD_COEMA_2015_2_01.pdf>.

TRICHÊS, D. M. CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS BINÁRIAS

NANOESTRUTURADAS DOS SISTEMAS Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb E Co-Sb PRODUZIDAS POR SÍNTESE MECÂNICA. 2009.

UREÑA-BEGARA, F.; CRUNTEANU, A.; RASKIN, J. P. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 717–727, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>>.

WANG, R. K. et al. Two-step hydrothermal growth of a thin film of vanadium dioxide on sapphire with large terahertz modulation depth. **Journal of Applied Physics**, v. 125, n. 16, 2019.

WANG, S. et al. Facile synthesis of VO₂ (D) and its transformation to VO₂(M) with enhanced thermochromic properties for smart windows. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 14739–14746, 1 jul. 2020.

WANG, Y.; CAO, G. Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 12, p. 2787–2804, 2006.

WERMUTH, T. B. SÍNTESE DE FILMES FINOS DOS ÓXIDOS BaTiO₃, PbTiO₃ e (Ba,Pb)TiO₃ VIA SOL-GEL POLIMÉRICO E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS. p. 112, 2015. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/131405/000980407.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>.

WU, S. et al. Facile synthesis of mesoporous VO₂ nanocrystals by a cotton-template method and their enhanced thermochromic properties. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 176, n. August 2017, p. 427–434, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.001>>.

XU, F. et al. Broadband thermochromic VO₂-based composite film with ultra-high solar modulation ability. **Materials Letters**, v. 222, p. 62–65, 1 jul. 2018.

XU, H. F. et al. From VO₂(B) to VO₂(A) nanorods: Hydrothermal synthesis, evolution and optical properties in V₂O₅H₂C₂O₄H₂O system. **Optik**, v. 125, n. 20, p. 6078–6081, 1 out. 2014.

XU, S. et al. Study on optical and electrical switching properties and phase transition mechanism of Mo⁶⁺-doped vanadium dioxide thin films. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 2, p. 489–493, 2004.

- YAZID, I. M. et al. Study on the grain size of vanadium dioxide thin films using sol-gel spin coating method. **2018 9th IEEE Control and System Graduate Research Colloquium, ICSGRC 2018 - Proceeding**, n. August, p. 50–53, 2019.
- YEUNG, C. P. K. et al. Phase separation of VO₂ and SiO₂ on SiO₂-Coated float glass yields robust thermochromic coating with unrivalled optical properties. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 230, n. May, p. 111238, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111238>>.
- ZHANG, L. et al. VO₂(A) nanorods: One-pot synthesis, formation mechanism and thermal transformation to VO₂(M). **Ceramics International**, v. 44, n. 16, p. 19301–19306, 1 nov. 2018.
- ZHANG, L. et al. Facile synthesis, formation mechanism and thermochromic properties of W-doped VO₂(M) nanoparticles for smart window applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 38, p. 13396–13404, 2020.
- ZHANG, Y. et al. A novel route to fabricate belt-like VO₂(M)@C core-shell structured composite and its phase transition properties. **Materials Letters**, v. 71, p. 127–130, 15 mar. 2012.
- ZHANG, Y. et al. Influence of different additives on the synthesis of VO₂ polymorphs. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 8363–8376, 2013.
- ZHANG, Z. et al. Solution-based fabrication of vanadium dioxide on F:SnO₂ substrates with largely enhanced thermochromism and low-emissivity for energy-saving applications. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 4290–4297, 2011.
- ZHENG, C. et al. Preparation and characterization of VO₂ nanopowders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 156, n. 2, p. 274–280, 1 fev. 2001.
- ZHU, J. et al. Vanadium Dioxide Nanoparticle-based Thermochromic Smart Coating: High Luminous Transmittance, Excellent Solar Regulation Efficiency, and Near Room Temperature Phase Transition. 2015. Disponível em: <www.acsami.org>. Acesso em: 11 jul. 2022.