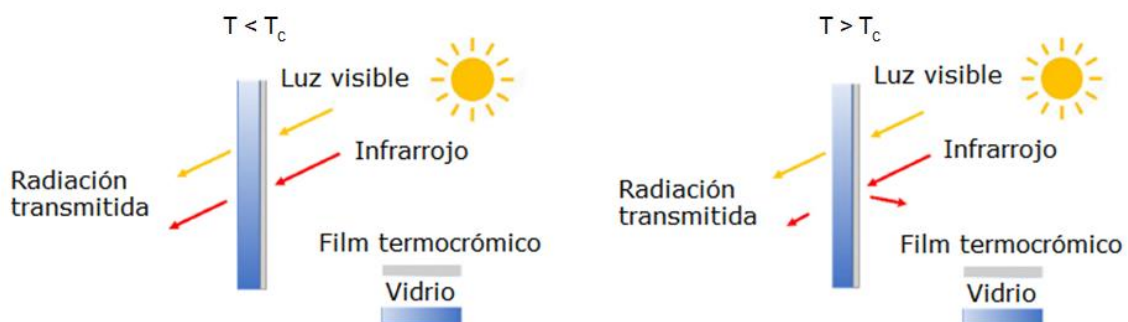
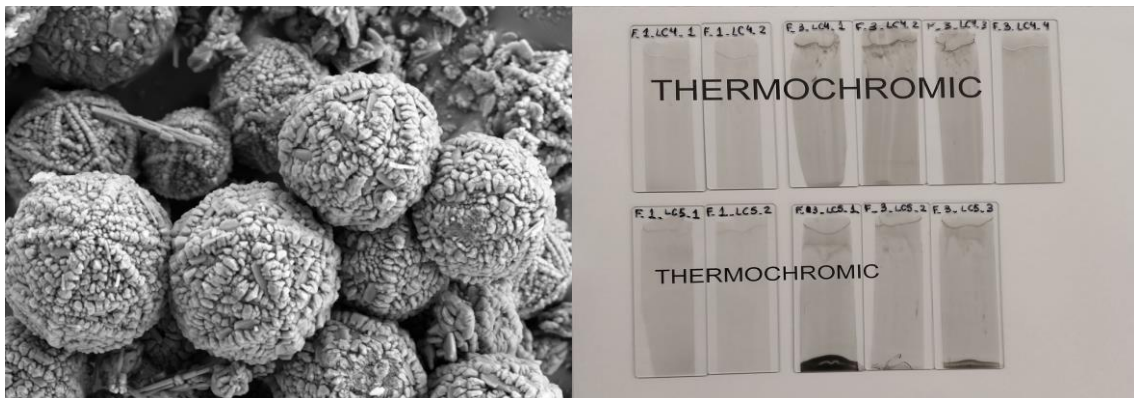


Recubrimientos inteligentes basados en nanopartículas de dióxido de vanadio



Autor: Lucas Federico Civiero

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

DNI: 36382540 - Legajo: 8689

lucas.civiero@hotmail.com

Directora: Dra. Julieta Puig

Co-director: Dr. Rodrigo Parra

Mar del Plata, 22 de abril 2025



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

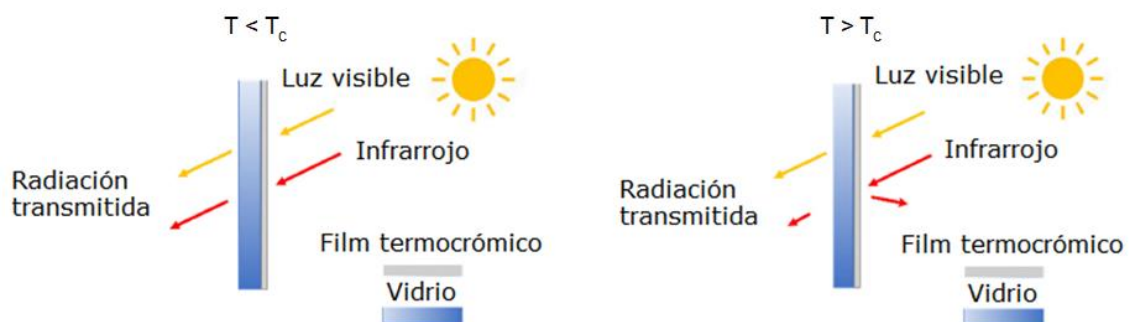
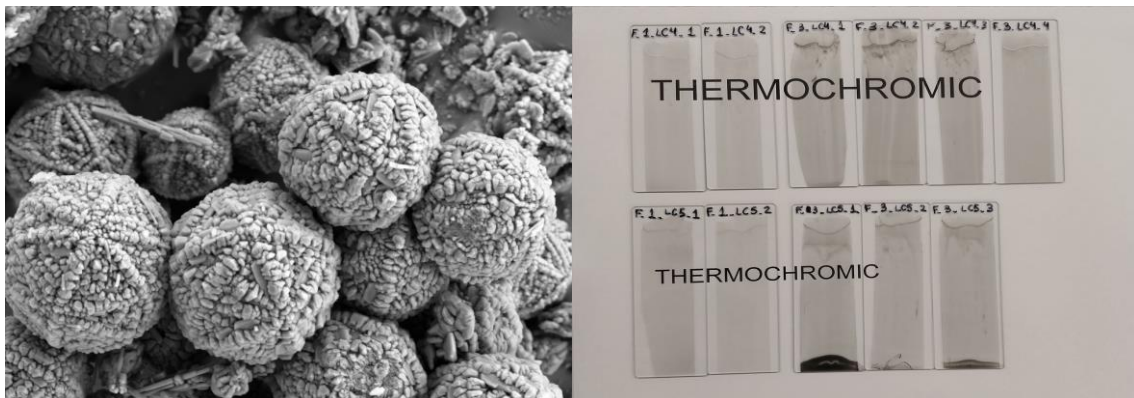
Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Recubrimientos inteligentes basados en nanopartículas de dióxido de vanadio



Autor: Lucas Federico Civiero

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

DNI: 36382540 - Legajo: 8689

lucas.civiero@hotmail.com

Directora: Dra. Julieta Puig

Co-director: Dr. Rodrigo Parra

Mar del Plata, 22 de abril 2025

Resumen	2
Capítulo 1: Introducción y objetivos	4
1.1 Planteo de la problemática.....	4
1.2 Ventanas termocrómicas.....	5
1.3 Dióxido de vanadio.....	7
1.4 Síntesis de dióxido de vanadio.....	9
1.5 Preparación de films	11
1.6 Optimización de parámetros.....	12
1.6.1 Dopado.....	12
1.6.2 Recubrimiento de nanopartículas	13
1.6.3 Control de tamaño de nanopartícula.....	13
1.7 Objetivos del proyecto.....	14
Capítulo 2: Técnicas de caracterización	15
2.1 Difracción de rayos X (DRX)	15
2.2 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (FE-SEM)	15
2.3 Microscopía óptica	16
2.4 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	16
2.5 Análisis térmico diferencial (DTA)	16
2.6 Termogravimetría (TGA)	17
2.7 Mediciones eléctricas	17
2.8 Perfilometría.....	18
2.9 Espectroscopía	18
2.9.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	18
2.9.2 Espectroscopía UV-vis	18
2.10 Medidores de transmitancia	19
Capítulo 3: Procedimiento experimental	20
3.1 Materiales	20
3.1.1 Precursores y polímeros	20
3.1.2 Films comerciales	20
3.2 Preparación y caracterización de los polvos.....	20
3.3 Preparación y caracterización de films	22
Capítulo 4: Resultados y discusión.....	25
4.1. Sistemas con relación molar 3:4	25
4.1.1 Caracterización de polvos	25
4.1.2 Mediciones eléctricas	29
4.1.3 Caracterización de films	31
4.2 Sistemas con relación molar 1:2	38
4.2.1 Caracterización de polvos	38
4.2.2 Caracterización de films	42
4.3 Films comerciales	46
Capítulo 5: Conclusiones	47
Capítulo 6: Trabajo futuro.....	49
REFERENCIAS.....	50

Resumen

En este trabajo se caracterizaron films de nanopartículas de dióxido de vanadio (VO_2) dispersas en polivinilbutiral y polivinilpirrolidona sobre vidrio comercial para evaluar su uso en ventanas inteligentes.

Los precursores utilizados para la síntesis de las partículas fueron metavanadato de amonio y ácido oxálico. Se analizó la influencia de las variables de la síntesis hidrotérmica sobre la composición y morfología de las nanopartículas obtenidas. El producto de la síntesis fue calcinado en un horno tubular en una atmósfera de nitrógeno para obtener $\text{VO}_2(\text{M})$ estable. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido, análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

Los films se prepararon con dispersiones de nanopartículas de VO_2 en distintas concentraciones en una mezcla polivinilbutiral o polivinilpirrolidona y etanol. Los films fueron extendidos sobre vidrio comercial en caliente utilizando una varilla de vidrio. El nivel de dispersión en la matriz polimérica fue caracterizado por microscopía óptica. La transmitancia de los films fue medida a distintas temperaturas en el rango de 400-2500 nm. Se compararon los resultados con films bloqueadores de radiación solar disponibles en el mercado.

En el **Capítulo 1** se plantea la necesidad de desarrollar materiales que puedan ajustar su transmitancia a la radiación solar según las condiciones ambientales. Se describen las propiedades de las ventanas termocrómicas, sus distintos tipos y los avances de investigación en los últimos años. Se desarrolla sobre el dióxido de vanadio, su transformación de fase y el método de síntesis utilizado en este trabajo. También se describen los tipos de films a base de dióxido de vanadio y las estrategias para mejorar la viabilidad de las ventanas termocrómicas. Por último, se presentan los objetivos de este trabajo.

En el **Capítulo 2** se describen las técnicas de caracterización de las nanopartículas y los films termocrómicos. En el **Capítulo 3** describen los materiales utilizados, el procedimiento de obtención de las nanopartículas a partir de los precursores, la dispersión de éstas en polímeros y la preparación de films. También se describen los films comerciales.

En el **Capítulo 4** se presentan los resultados. Se analizó la composición de fases cristalinas en las nanopartículas obtenidas por síntesis hidrotérmica, la morfología y los

grupos funcionales existentes en los casos que fue posible. Luego del calcinado se repitieron los mismos ensayos y se agregaron otros: La determinación de la temperatura de transición y del calor asociado, y la medición del cambio de conductividad durante la transición de fase. A los films preparados se les analizó el grado de dispersión de las nanopartículas y los espesores, además de la variación de las propiedades ópticas en función de la temperatura. Por último, se midió la transmitancia de los films comerciales. En el **Capítulo 5** se presentan las conclusiones generales del trabajo y en el **Capítulo 6** se plantean algunas posibilidades para trabajos futuros.

Capítulo 1: Introducción y objetivos

1.1 Planteo de la problemática

Las ventanas de los edificios representan un componente energéticamente ineficiente. El vidrio posee una conductividad térmica similar a los demás componentes y tiende a cubrir una menor superficie del edificio. Sin embargo, su espesor relativo a las paredes lo vuelve el principal medio de transferencia de calor con el exterior. Los edificios ya poseen una carga térmica generada por los componentes eléctricos y sus habitantes. Si a esto se le suma una temporada del año donde es necesaria la refrigeración, el calor adicional que ingresa por las ventanas representa un mayor consumo de energía. Para poner la situación en contexto, el consumo de energía asociado a los edificios representa alrededor del 30% del consumo global (IEA, 2023). A su vez, el consumo de energía asociada a la climatización de los edificios representa un 50% de éste (Aburas et al., 2019). Este problema tiene una naturaleza compleja. No basta con utilizar un recubrimiento para reducir el ingreso de la radiación solar, ya que en una temporada de baja temperatura eso sería contraproducente. Los cambios de estación y de clima hacen que la solución tenga que adaptarse a las condiciones del entorno.

El espectro de radiación solar se puede dividir en 3 intervalos: El ultravioleta (UV, 100-400 nm), el visible (380-780 nm) y el infrarrojo cercano (NIR, 800-2500 nm). Como muestra la **Figura 1.1**, la radiación del infrarrojo cercano representa el 52% de la energía de radiación solar mientras que la luz visible representa el 43%. Si bien la radiación UV está asociada a fotones de mayor energía, sólo representa el 5% de la radiación total.

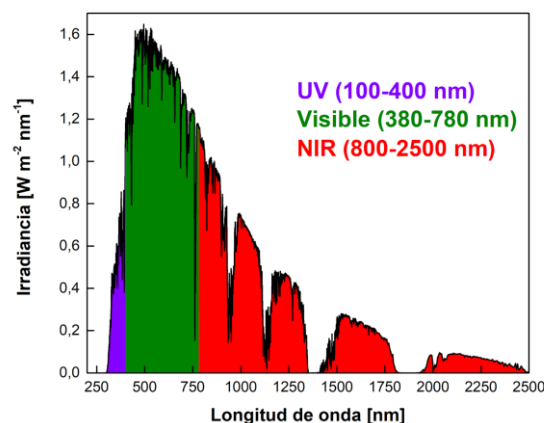


Figura 1.1. Espectro de irradiancia solar en una masa de aire de 1,5 correspondiente al Sol a 37° por encima del horizonte.

La estrategia es hallar materiales que reduzcan su transmitancia al NIR a alta temperatura, sin tener mucho impacto en la transmitancia al visible para conservar el confort visual. Aquí es donde las ventanas inteligentes surgen como una alternativa. Se caracterizan por su habilidad de regular dinámicamente el ingreso de radiación solar, que minimiza la pérdida o ganancia de calor según la situación. Existen distintos tipos de ventanas inteligentes según la naturaleza del mecanismo que provoca este comportamiento. El estímulo puede ser calor (Zhang et al., 2021), electricidad (Matsumoto et al., 2022), luz (Zou et al., 2021) o humedad (Feng et al., 2016).

1.2 Ventanas termocrómicas

Las ventanas termocrómicas cambian su transmitancia según la temperatura. Dentro de las ventajas de este tipo de ventanas se incluye su bajo costo, su facilidad de implementación y su pasividad, ya que no requiere de energía adicional para funcionar (Ke et al., 2019; Zhao et al., 2022). Cuentan con tres parámetros importantes. La temperatura crítica, T_c , es la temperatura a partir de la que ocurre la transición de fase que produce la disminución de la transmitancia en el intervalo 700-2500 nm. La transmitancia luminosa T_{lum} , es una medida de la cantidad luz que atraviesa un material y está relacionada con el confort visual en un ambiente interior. Se la puede evaluar cualitativamente a partir de valores puntuales de transmitancia a una determinada longitud de onda o con un análisis más riguroso integrando los valores de transmitancia en el rango de sensibilidad del ojo adaptado a la luz (Babulanam et al., 1987). Por último, la capacidad de modulación solar, ΔT_{sol} , es la diferencia en transmitancia solar entre los estados a baja y alta temperatura. Está asociada con la eficiencia del material termocrómico y se la puede evaluar de forma cualitativa como la diferencia de transmitancia a determinadas longitudes de onda (por ejemplo, ΔT_{1500} , ΔT_{2000}) o teniendo en cuenta el espectro de irradiancia solar.

Los valores integrales de la T_{lum} y T_{sol} se obtienen a partir de la ecuación (1)

$$T_{lum, sol} = \frac{\int \Phi_{lum, sol}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int \Phi_{lum, sol}(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

donde $T(\lambda)$ representa la transmitancia en función de la longitud de onda, Φ_{lum} es la función de eficiencia standard para la visión (380-780 nm) y Φ_{sol} es el espectro de irradiancia solar en una masa de aire de 1,5, que se corresponde con el Sol a 37° encima del horizonte. ΔT_{sol} se calcula como la diferencia entre T_{sol} a baja y alta temperatura (Xun Cao & Ping Jin, 2018). La ventana termocrómica ideal posee una T_c cercana a la temperatura ambiente y valores altos de T_{lum} y ΔT_{sol} .

El material activo más utilizado es el dióxido de vanadio (VO_2) aunque también pueden ser a base de hidrogeles o de perovskita. La **Figura 1.2** muestra un resumen del desarrollo de estas ventanas en los últimos años. Este trabajo hace enfoque en las ventanas termocrómicas a base de dióxido de vanadio. Estas aprovechan la transición reversible conductor-aislante a aproximadamente $68\text{ }^\circ\text{C}$ (Morin, 1959) para regular la transmitancia al infrarrojo cercano. Desde que fue propuesto como material para ventanas eficientes en 1987 por Granqvist (Babulanam et al., 1987) se investigan formas de optimizar T_{lum} y ΔT_{sol} . Nuevas tecnologías buscan combinar los efectos electrocrómicos del TiO_2 y termocrómicos del VO_2 (Yang et al., 2016) en sistemas de doble respuesta para obtener valores de $\Delta T_{\text{sol}} = 17\%$ y $T_{\text{lum}} = 44,7\%$ con un potencial externo de 3 V .

En el caso de los hidrogeles, se utilizan materiales como poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAm) (Wang et al., 2014), hidroxipropilcelulosa (HPC) (X. Liu & Wu, 2021) y poli(N-vinilcaprolactam) (PNVCL) (Sala et al., 2018). La configuración de estas ventanas consiste en el hidrogel entre dos sustratos de vidrio. En la T_c sufren una transición hidrofílica-hidrofóbica reversible que provoca la ruptura de los enlaces de hidrógeno tanto intermoleculares como con el agua del medio. Con el aumento del carácter hidrofóbico se forman agregados de polímero. Estos *clusters* de agregados actúan como centros de dispersión que bloquean la radiación. Pueden alcanzar T_c tan bajas como $32\text{ }^\circ\text{C}$ (X.-H. Li et al., 2019), con $T_{\text{lum}} = 70,7\%$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y $\Delta T_{\text{sol}} = 25,5\%$ (Zhou 2014 et al., 2014). Sin embargo, la ruptura del hidrogel y su contracción durante el calentamiento afectan la durabilidad y la vida útil de la ventana.

Las perovskitas de haluro metálico tienen aplicación como material termocrómico (Y. Liu et al., 2024). Poseen una estructura ABX_3 , donde A es un catión monovalente orgánico o inorgánico, B es un catión divalente (como Pb^{+2} y Sn^{+2}) y X es un haluro (como Cl^- y I^-). Con el aumento de la temperatura se producen cambios en la banda prohibida que altera las propiedades ópticas del material. Estas perovskitas exhiben un cambio de color de amarillo transparente a naranja, rojo o incluso negro (De Bastiani et al., 2017). La modulación solar ocurre principalmente en el rango UV-vis, por lo que se requiere más investigación para extenderla al rango infrarrojo. La T_c de estos materiales depende de la combinación de A, B y X elegidos, se han reportado T_c de $62,5^\circ$ (Du et al., 2022), 90° (S. Liu, Du, et al., 2021) y $165\text{ }^\circ\text{C}$ (Y. Zhang et al., 2019).

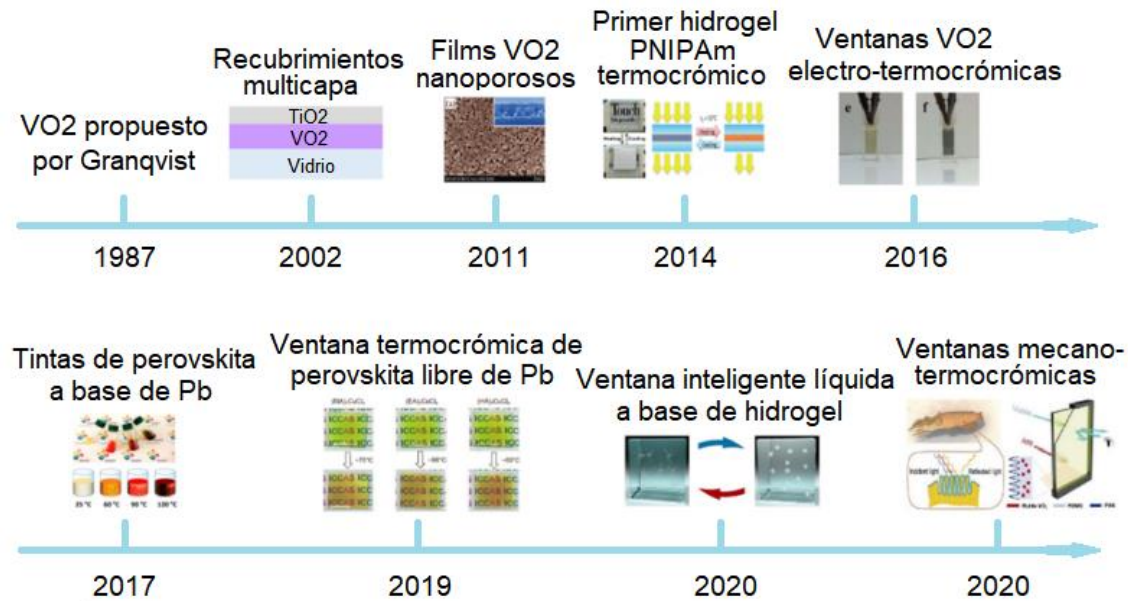


Figura 1.2. Cronología del desarrollo de las ventanas termocrómicas. Adaptado de Z. Zhang et al., 2023.

1.3 Dióxido de vanadio

El vanadio es un elemento de transición que presenta diversos estados de oxidación (+2, +3, +4, +5), lo que da lugar a un número extenso de fases y compuestos posibles. Uno de ellos es el dióxido de vanadio, un óxido para el que se conocen diversas fases cristalinas, tanto estables como metaestables. Dentro de los polimorfos estables se encuentra el VO₂(R) que posee estructura tetragonal de rutilo de alta simetría. Está conformado por una cadena lineal de octaedros VO₆ con átomos de V equidistantes. Los parámetros de red de esta estructura son $a = b \approx 455$ pm y $c \approx 288$ pm. En 1959, Morin (Morin, 1959) demostró que este material sufre una transición reversible de primer orden, de carácter aislante-conductor, a la temperatura crítica de 68 °C, como muestra la **Figura 1.3**. Por debajo de esta temperatura existe como VO₂(M), que posee estructura monoclinica de baja simetría con parámetros de celda $a \approx 575$ pm, $b \approx 452$ pm y $c \approx 538$ pm, con ángulo interaxial $\beta = 122,6^\circ$. La estructura monoclinica se forma por la combinación de dos unidades de celda y el desplazamiento de átomos de V formando una estructura en *zig-zag*.

Una consecuencia de este desplazamiento es la dimerización de las cadenas de V-V de longitudes alternadas de 260 y 319 pm. Esto genera el desdoblamiento del orbital d en la banda $d_{//}$ de energía baja llena y en la banda vacía de alta energía π^* , con una banda prohibida de 0,7 eV (Whittaker et al., 2009) entre bandas, y explica el comportamiento aislante a baja temperatura. Durante la transición de fase monoclinica a rutilo, las bandas $d_{//}$ y π^* se solapan y el nivel de Fermi se ubica sobre la banda π^* , dando lugar

al comportamiento metálico. Acompañado a este cambio también se observa una importante variación en la transmitancia en el rango infrarrojo, mientras que en el visible la variación es despreciable (Wang et al., 2016).

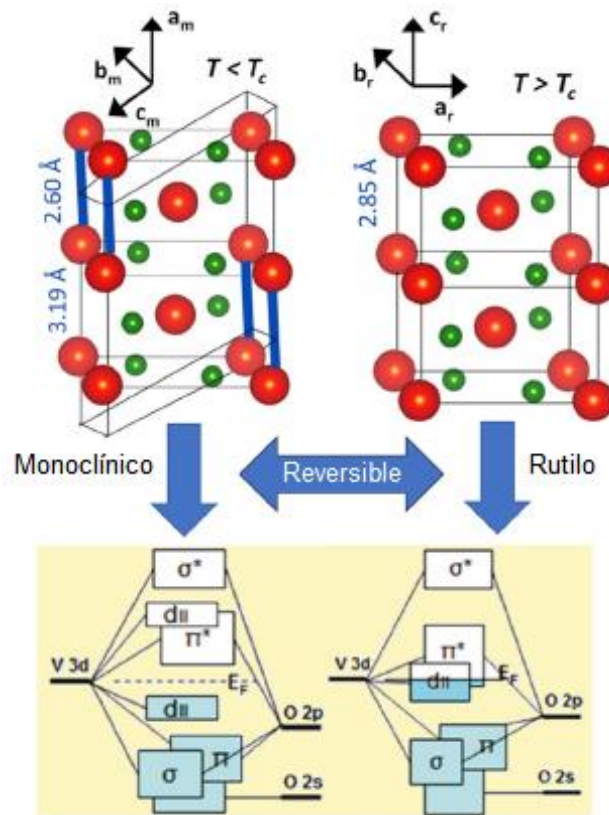


Figura 1.3 Cambios en la estructura cristalina y en la estructura de banda de VO_2 durante la transición de fase. Adaptado de Bhupathi et al., 2023.

Aunque la transición ha sido investigada extensamente, no hay un acuerdo sobre el mecanismo de la fuerza impulsora. El modelo Peierls sugiere que la transición es impulsada por una distorsión en la estructura cristalina, mientras que el modelo Mott que es por la interacción entre electrón-electrón. Un análisis teórico apoya la idea de que es una combinación parcial de ambos mecanismos (Eyert, 2011; Liebsch et al., 2005; Petrov et al., 2002; Rice et al., 1994; Wentzcovitch et al., 1994).

Además del $\text{VO}_2(\text{M})$ y $\text{VO}_2(\text{R})$, es posible hallar VO_2 en forma de metaфases. Se han reportado más de una decena de fases cristalinas, como $\text{VO}_2(\text{A})$, $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{C})$, $\text{VO}_2(\text{D})$ y $\text{VO}_2(\text{P})$. La existencia de estos polimorfos hace más difícil la obtención de $\text{VO}_2(\text{M})$, debido a que algunos métodos para sintetizarlo dan como producto una fase metaestable o una mezcla de fases metaestables. Como solución, se realiza un tratamiento térmico con las condiciones apropiadas de temperatura, tiempo, atmósfera y presión para obtener $\text{VO}_2(\text{M})$.

El $\text{VO}_2(\text{B})$ es la fase comúnmente obtenida de la síntesis hidrotérmica. Las partículas suelen tener morfología de nanovarillas o nanoplaquetas debido al crecimiento preferencial a lo largo del eje $[010]$ (X. Li et al., 2007; Mao & Liu, 2008). La estructura del $\text{VO}_2(\text{B})$ está formada por dos capas diferentes de octaedros $[\text{VO}_6]$. Durante el calcinado en atmósfera inerte, el $\text{VO}_2(\text{B})$ se mantiene estable hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ y por encima de esa temperatura comienza la transición irreversible de fase hacia VO_2 estable (M), seguido de un rango de temperaturas donde ambas fases coexisten. La transición se completa alrededor de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Popuri et al., 2013).

El $\text{VO}_2(\text{D})$ posee una estructura distinta de las demás; el átomo de V no se encuentra localizado en el centro del octaedro $[\text{VO}_6]$, sino que está ligeramente desplazado hacia vacantes de V. Cuando ocurre la transición de $\text{VO}_2(\text{D})$ a $\text{VO}_2(\text{R})$, los átomos de V solo deben desplazarse hacia el centro para alcanzar la nueva estructura. Por este motivo, la transformación requiere menor energía de formación respecto del $\text{VO}_2(\text{B})$ y, por lo tanto, tratamientos térmicos de menor temperatura. Esto conduce a la formación de partículas de menor tamaño y hace que la fase sea interesante desde el punto de vista de la aplicación en ventanas inteligentes.

1.4 Síntesis de dióxido de vanadio

Los métodos de obtención de polvos de $\text{VO}_2(\text{M})$ pueden clasificarse en tres categorías: reacción en estado sólido, reacción en estado gaseoso y reacción en estado líquido (**Figura 1.4**). Las reacciones en estado sólido incluyen la síntesis en estado sólido, termólisis de precursores y reducción termal desde un estado de oxidación superior. Las ventajas de estas reacciones son la producción masiva y el bajo costo. Dentro de las desventajas se encuentra el nivel de impurezas en el producto, las condiciones experimentales rígidas, baja estabilidad del producto y el agregado de partículas.

Las reacciones en estado gaseoso incluyen tanto la deposición física de vapores (PVD) como la deposición química de vapores (CVD). La primera permite obtener nanovarillas con un control preciso del tamaño de partícula, mientras que la última permite obtener alta cristalinidad. El problema es que se obtiene poco producto y el sustrato tiene mucha influencia en el film de dióxido de vanadio.

Las reacciones en estado líquido comprenden la síntesis hidrotérmica, método de transformación de precursores y combustión directa. Dentro de todas las mencionadas, la síntesis hidrotérmica es uno de los métodos más utilizados para obtener nanopartículas debido a la diversidad de morfologías y tamaños que se pueden obtener y la dependencia de éstas con las condiciones empleadas (Bahena et al., 2022).

La síntesis hidrotérmica consiste en inducir una reacción química en presencia de un solvente en un sistema cerrado. Se colocan los reactivos en un medio acuoso, en un reactor sellado para evitar la fuga de gases durante la reacción. Se eleva la temperatura del sistema por encima de la temperatura de ebullición del solvente y se mantiene durante cierto tiempo. Las condiciones de alta temperatura y presión promueven la reacción. La reacción comienza con la disolución de los reactivos para formar iones. La nucleación ocurre cuando la solubilidad alcanza la sobresaturación. El crecimiento de estos núcleos ocurre por varios mecanismos. Por un lado, los iones son transportados hasta los centros de crecimiento donde se fijan. También se forman pequeños núcleos inestables que terminan siendo disueltos, lo que vuelve a aumentar el grado de saturación y conlleva a la recristalización sobre núcleos más grandes. Este efecto es conocido como *maduración de Ostwald*. Por último, los núcleos pequeños pueden agregarse entre sí para formar cristales más grandes. Al finalizar la reacción, el producto se obtiene como precipitado.

Los reactores deben ser de un material capaz de soportar altas temperaturas y presiones, además del ataque corrosivo de la solución durante la reacción. Usualmente se utilizan reactores de acero inoxidable con un recipiente interno de Teflon que contiene la solución. Este método posee variables que permiten un buen control de la morfología, tamaño de partícula y fase cristalina, entre otros. Variables como la temperatura, pH, concentración y aditivos permiten controlar las tasas de nucleación y crecimiento de cristal que influyen directamente sobre el tamaño de las partículas obtenidas. La presencia de aditivos también afecta la morfología porque pueden ser adsorbidos en determinadas caras cristalográficas. Estos pueden inhibir su crecimiento, regular la afinidad con el solvente para promover la dispersión y también estabilizar carga superficial de las nanopartículas obtenidas. El tiempo de reacción permite controlar el tamaño de partícula, ya que a mayores tiempos de reacción se obtienen mayores tamaños. Es posible aplicar agitación durante la reacción que afecta al tamaño y forma de las partículas. Esto ocurre porque la agitación modifica la probabilidad de nucleación espontánea que afecta la tasa de crecimiento. El grado de llenado del recipiente tiene influencia sobre la presión que se desarrolla durante la reacción, porque esta depende de la temperatura y del volumen de solución en el reactor.

Como el producto de la síntesis hidrotérmica es una fase o mezcla de fases metaestables, es necesario realizar un tratamiento térmico o calcinación para obtener $\text{VO}_2(\text{M})$. Este es un proceso de calentamiento en una atmósfera controlada utilizado para generar cambios físicos y químicos en un compuesto sin que ocurra fusión.

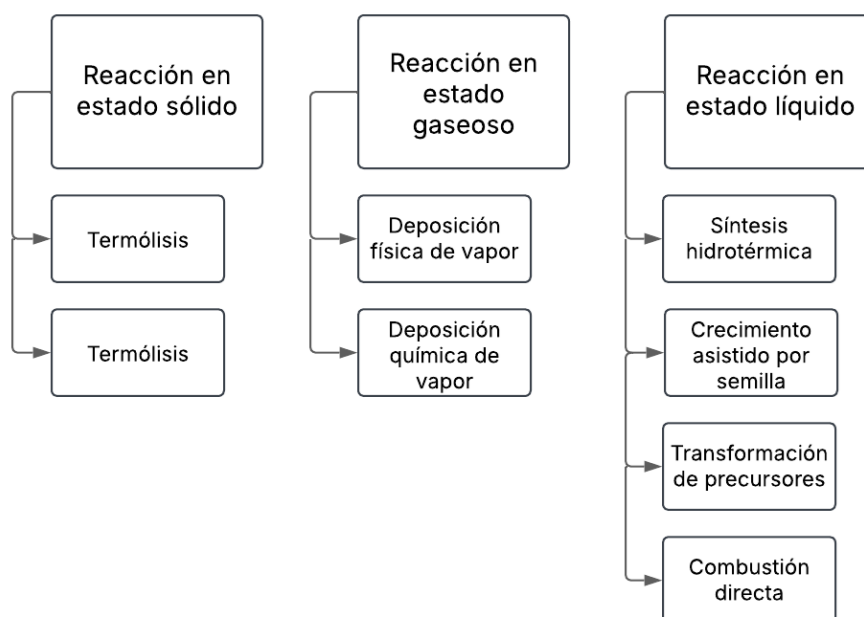


Figura 1.4 Resumen de los métodos de síntesis de partículas de dióxido de vanadio.

1.5 Preparación de films

Los films de dióxido de vanadio pueden dividirse en films continuos y discontinuos, esquematizados en la **Figura 1.5**. Films continuos pueden obtenerse mediante *magnetron sputtering* (Aijaz et al., 2016; Azhan et al., 2015), CVD (Warwick & Binions, 2014), PVD (Cheng et al., 2012), sol-gel (Z. Chen et al., 2014) y deposición a partir de solución (Malarde et al., 2018). Este último es un proceso más costo-efectivo, con mayor rendimiento y flexible, pero sólo permite una producción a pequeña escala con un producto de baja pureza. En cambio, las técnicas de deposición de vapor permiten obtener films de alta calidad pero requieren un equipamiento costoso. Los films continuos tienen la desventaja que necesitan aumentar el espesor para aumentar los bajos valores de ΔT_{sol} , pero esto a su vez reduce T_{lum} . Una alternativa es utilizar films multifuncionales antirreflejo que poseen estructuras del tipo $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ (Mlyuka et al., 2009). Con la optimización de estas estructuras fue posible obtener films multicapa con $\Delta T_{\text{sol}} = 15\%$ y $T_{\text{lum}} = 50\%$ (Z. Chen et al., 2011), aunque los costos de producción son muy elevados. La técnica más utilizada para la fabricación de films multicapa es probablemente *magnetron sputtering*.

Los films discontinuos presentan una alternativa al dilema del espesor en los films continuos y a la complejidad y costos de las estructuras multicapa. Los más comunes son los films porosos y los films compuestos. Los films porosos se obtienen con el uso de aditivos removibles como polivinilpirrolidona (Kang et al., 2011). La preparación de polímero y dióxido de vanadio es depositada en un sustrato para aplicarle un tratamiento

térmico. Los poros se generan por la degradación del aditivo; estos poros de aire mejoran los valores de ΔT_{sol} . Mientras que el tamaño de los poros sea menor a la longitud de onda de la luz visible, contribuyen a disminuir el índice de reflexión sin tener un impacto significativo en la dispersión de luz, lo que resulta en una alta T_{lum} . Los films compuestos se preparan con una dispersión de partículas en una matriz dieléctrica para luego ser aplicadas sobre vidrio. Se han utilizado una amplia variedad de polímeros como poliuretano (Shen et al., 2016), polietilenglicol (Bai et al., 2022), polivinil alcohol (S. Liu, Tso, et al., 2021) y polivinilpirrolidona (Xygkis et al., 2019). Para obtener buenas propiedades se requieren partículas de un tamaño menor que la longitud de onda visible, una buena dispersión en la matriz y cristales de dióxido de vanadio de alta calidad que permitan obtener buenos valores de ΔT_{sol} . Se ha podido alcanzar valores de $\Delta T_{sol} = 10\%$ y transmitancias en el rango visible de 70% a baja temperatura (Cool et al., 2022).

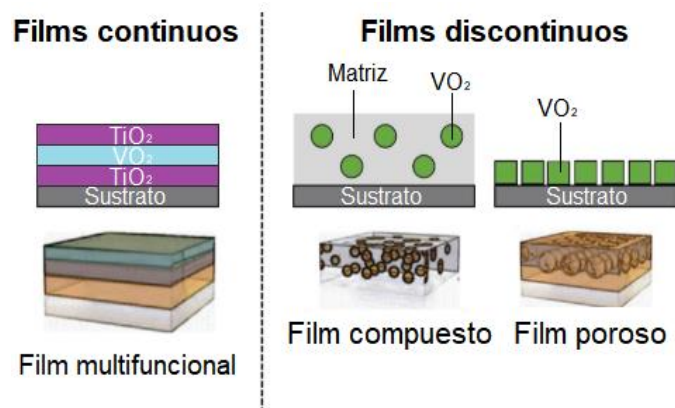


Figura 1.5 Resumen de los films de dióxido de vanadio. Adaptado de Guan, 2019.

1.6 Optimización de parámetros

En este apartado se describen algunas de las estrategias para mejorar la viabilidad de las ventanas termocrómicas a base de dióxido de vanadio.

1.6.1 Dopado

El dopado de VO_2 con elementos ajenos a la estructura cristalina puede generar dos efectos. Por un lado, es aceptado que los elementos dopantes inyectan huecos o electrones en el dióxido de vanadio, lo que puede acelerar o retrasar su transición de fase (Cui et al., 2015), que se traduce en una disminución de la T_c . Por otro lado, cuando los dopantes ocupan sitios intersticiales o sustitucionales, reemplazando átomos de O o V, se generan distorsiones en la estructura cristalina (L. L. Chen et al., 2016). El wolframio (W) es uno de los elementos que reduce la temperatura de transición, con una variación de 0,2 a 0,6% at. de W se observó un cambio en T_c de 58,9 °C a 39,5 °C (B. Li et al., 2019). Sin embargo, la reducción de T_c con W y otros elementos de similar valencia provoca la degradación de las propiedades ópticas de las nanopartículas de

dióxido de vanadio. Alternativamente, el dopaje con elementos de menor valencia como magnesio (Mg) y zirconio (Zr) genera cambios en la banda de energía de electrones que mejoran tanto ΔT_{sol} como T_{lum} (Guo, Wang, Fu, et al., 2021). La estrategia actual del dopaje gira en torno a usar múltiples dopantes para hallar combinaciones que permitan reducir T_c y mantener valores altos de ΔT_{sol} y T_{lum} (Guo, Wang, Jain, et al., 2021; Ji et al., 2018).

1.6.2 Recubrimiento de nanopartículas

En los films compuestos, la diferencia entre el índice de refracción ($n = 2,0 - 2,8$) de las nanopartículas y las matrices poliméricas más comunes ($n = 1,48 - 1,53$) es una fuente de dispersión de luz e impacta en sus propiedades ópticas. Por otro lado, el dióxido de vanadio se oxida fácilmente a pentóxido de vanadio (V_2O_5) en presencia de oxígeno y humedad, generando problemas de durabilidad en sus aplicaciones. Por estas razones se investiga sobre la encapsulación de las nanopartículas en sílice (SiO_2 ; $n = 1,8$) para reducir la dispersión de luz y brindar resistencia a la oxidación de las nanopartículas del film que se encuentren expuestas al ambiente (Fleer et al., 2018; Naoi & Amano, 2016; Currie et al., 2017; Horwitz, 2011; El-Din & Sabaa, 1995).

Es posible también funcionalizar el recubrimiento de sílice con el fin de mejorar la dispersión de las nanopartículas de dióxido de vanadio en la matriz polimérica. Se investiga sobre agentes de acoplamiento de silano que se anclan en la superficie de SiO_2 y promueven la formación de enlaces con la matriz polimérica, lo que reduce la formación de agregados (Cool et al., 2022).

1.6.3 Control de tamaño de nanopartícula

Otra alternativa para no degradar las propiedades ópticas es reducir el tamaño de partícula, ya que esto disminuye la formación de agregados en la dispersión del film compuesto. En general, parámetros como la temperatura y el tiempo de la síntesis de dióxido de vanadio influyen en el tamaño final de las partículas. Disminuir estos parámetros, evitando disminuir la pureza del producto, es otra forma de obtener partículas de menor tamaño o en escala nanométrica. También se puede utilizar un molino de bolas con el fin de reducir el tamaño medio de las partículas de dióxido de vanadio. Se han reportado reducciones hasta un tamaño medio de 20 nm (C. Liu et al., 2014).

1.7 Objetivos del proyecto

Desarrollar recubrimientos compuestos con propiedades termocrómicas, basados en nanopartículas de dióxido de vanadio dispersas en polivinilbutiral o polivinilpirrolidona, para su uso en ventanas inteligentes, es el objetivo general de este trabajo.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Sintetizar nanopartículas de VO_2 en condiciones hidrotérmicas.
- Elucidar la relación entre las variables de síntesis de las nanopartículas de VO_2 con respecto a la morfología y las propiedades ópticas, térmicas y eléctricas de las mismas.
- Determinar las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de las nanopartículas sintetizadas.
- Preparar recubrimientos VO_2 -PVB o PVP y evaluar su comportamiento frente a su uso en ventanas inteligentes en condiciones realistas.
- Comparar los resultados con films existentes en el mercado.

Capítulo 2: Técnicas de caracterización

2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para analizar los sólidos cristalinos. Permite analizar la pureza de la fase presente y, en el caso que hubiera más fases presentes, hacer un análisis cuantitativo de la proporción de las fases. Cuando un haz de rayos X impacta sobre un arreglo tridimensional de átomos, moléculas o iones, se produce una difracción puede ser descrita por la Ley de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin(\theta) . \quad (2)$$

Esta ley relaciona el ángulo de reflexión (θ) con la longitud de onda de la radiación (λ) y la distancia interplanar (d), señalados en la **Figura 2.1**. Un detector capta la dispersión y crea un patrón de intensidad. La estructura regular del arreglo de átomos genera una difracción en ángulos bien definidos. De esta forma, la posición de los picos en el patrón depende de la longitud de onda utilizada y del arreglo periódico de átomos o moléculas.

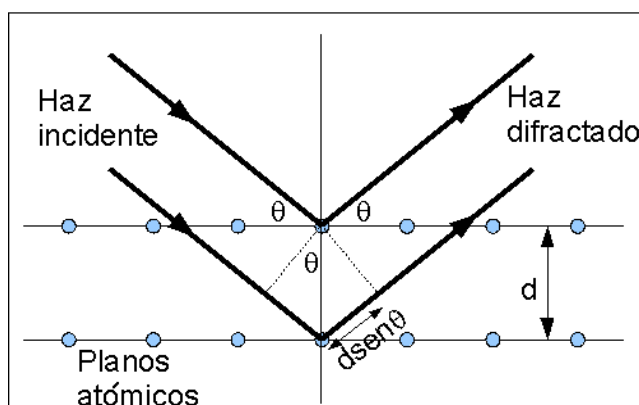


Figura 2.1 Esquema de la Ley de Bragg, donde θ es el ángulo de radiación incidente y d es la distancia interplanar.

Se empleó un difractómetro PANalytical X'Pert Pro, con una fuente de radiación CuK α ($\lambda = 0,1546$ nm), operado a 40 kV y 40 mA.

2.2 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (FE-SEM)

Esta técnica permite examinar la morfología de partículas y la superficie de los materiales. Brinda imágenes de alta magnificación con un buen campo de profundidad. El principio de funcionamiento consiste en un haz de electrones que es generado a partir de una fuente que puede ser un filamento de W (emisión termoiónica) o de un cañón de emisión de campo (*field emission gun*) que consiste en un monocristal de W pulido con un radio de 100 nm en la punta. Este haz es acelerado y pasa a través de un sistema

de aperturas y lentes electromagnéticas para producir un haz coherente y muy delgado de electrones. Este se utiliza para escanear la superficie de la muestra. Los microscopios electrónicos operan normalmente en alto vacío (10^{-3} - 10^{-7} mbar) para disminuir la dispersión de los electrones del haz antes de alcanzar la muestra. De esta interacción se emiten electrones que son captados por un detector que procesa las señales para generar una imagen. Se utilizaron los microscopios FE-SEM Jeol JSM-6460LV y Zeiss Gemini300. En el primero de ellos, las muestras se recubrieron con una película de cromo.

2.3 Microscopía óptica

El microscopio óptico consta de un arreglo de lentes que permite generar una imagen magnificada del objeto de estudio. Permite el estudio hasta el nivel micrométrico, se limita hasta el espectro visible. Posee incorporados detectores especializados para la digitalización de imágenes, que potencia la posibilidad de análisis. Se utilizó un microscopio de transmisión Leica DMLB acoplado a una video cámara (Leica DC 100).

2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica consiste en medir la diferencia del flujo de calor entre la muestra y una referencia, a medida que son calentadas bajo condiciones controladas. Durante el ensayo, tanto la muestra como la referencia se colocan en cápsulas para evitar pérdidas de material y son calentadas por dos fuentes de calor diferentes. El calentamiento es tal que ambas se mantienen a la misma temperatura. El equipo proporciona calor a ambas para aumentar su temperatura de forma lineal con el tiempo. Cuando la muestra sufre una transformación física, el equipo debe entregar más o menos calor dependiendo de la naturaleza de la transformación. Durante un proceso endotérmico, más calor debe ser proporcionado a la muestra para mantener el mismo calentamiento que la referencia. Mientras que en un proceso exotérmico la muestra libera calor, por lo que el equipo tiene que entregar menos calor para continuar con el aumento de temperatura de la muestra. El resultado de esta medición proporciona datos de diferencia de flujo de calor en función de temperatura, lo que permite determinar la temperatura a la que ocurren estos procesos y la cantidad de calor liberada o absorbida durante los mismos.

Es la técnica de análisis térmico más utilizada por su rapidez, disponibilidad y simplicidad. Apenas unos pocos miligramos de muestra son necesarios para realizar la medición. Se utilizó un DSC Perkin Elmer modelo Pyris 1.

2.5 Análisis térmico diferencial (DTA)

Es una técnica que mide la diferencia de temperaturas entre la muestra y un material de referencia durante un barrido de temperatura creciente o decreciente bajo atmósfera

controlada. Consta de una celda de medición que contiene las termocuplas en los centros de la muestra y referencia que mide las temperaturas de cada una. El equipo utilizado fue un Shimadzu DT-50.

2.6 Termogravimetría (TGA)

Un análisis termogravimétrico consiste en registrar la variación de masa de una muestra en el tiempo mientras se la somete a un programa de temperatura en una atmósfera específica. Esta técnica consta de un contenedor colocado sobre una balanza de precisión. Este conjunto se encuentra dentro de un horno que es calentado o enfriado durante la medición. Permite detectar variaciones de masa (del orden de 10^{-6} g) producto de descomposición, sublimación u oxidación. Debido a esto se utiliza para caracterizar la estabilidad térmica de un material. No brinda información en procesos donde la masa de la muestra se mantiene constante, como en una transición de fase. El equipo utilizado fue Shimadzu TGA-50.

2.7 Mediciones eléctricas

Para medir las propiedades eléctricas de la pastilla conformada a partir de $\text{VO}_2(\text{M})$ se montó un circuito como muestra la **Figura 2.2**. El circuito consistió en una fuente de corriente continua conectada a la pastilla que actuó como resistencia. En serie a la resistencia se conectó un amperímetro y en paralelo un voltímetro. A su vez, la pastilla se ubicó dentro de una celda que fue calentada lentamente desde 25 °C hasta 81 °C. Para cada temperatura registrada se tomaron los valores de voltaje de la fuente 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 1 V, para los cuales se midieron los valores de corriente y tensión indicados por el amperímetro y el voltímetro, respectivamente.

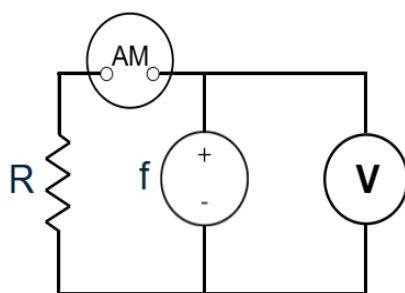


Figura 2.2 Esquema simplificado del circuito donde f es la fuente de corriente continua, R es la resistencia, AM es el amperímetro y V el voltímetro.

Se utilizaron los multímetros digitales Rigol 3062 y 3058E, y la fuente de tensión Siglent SPD3003D.

2.8 Perfilometría

Es una técnica que permite extraer datos topográficos de una superficie, ya sea la rugosidad, la textura o una variación específica en el espesor. Puede medir espesores en lugares puntuales en una superficie, a lo largo de una línea o con un escaneo completo de tres dimensiones. Los perfilómetros pueden ser de varios tipos. Los de contacto utilizan un palpador que se mueve a lo largo de la superficie para examinar la muestra. Si bien son extremadamente sensibles y brindan buena resolución, es sensible a las superficies con poca consistencia y el palpador puede contaminarse con la superficie. Los ópticos utilizan la luz para escanear la superficie y generar un perfil, mientras que los perfilómetros láser utilizan un haz láser para medir la distancia entre el dispositivo y la superficie. En este trabajo el equipo utilizado fue KLA Tencor D100 perfilómetro mecánico.

2.9 Espectroscopía

2.9.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El espectrofotómetro FTIR utiliza luz infrarroja que se absorbe a frecuencias específicas directamente relacionadas con las energías de enlace vibratorio interatómico de la molécula. Cuando la energía de enlace vibratorio y la luz infrarroja son equivalentes, el enlace puede absorber dicha energía. Los diversos enlaces de una molécula vibran a energías diferentes, por lo tanto, absorben a longitudes de onda distintas. La frecuencia e intensidad de cada una de estas bandas de absorción contribuye al espectro total, que crea la identificación de la molécula. En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro Nicolet 67700 Thermo-Scientific en el rango 400 cm^{-1} - 11000 cm^{-1} .

2.9.2 Espectroscopía UV-vis

Es un tipo de espectroscopía de absorción en la que se ilumina una muestra con rayos electromagnéticos de varias longitudes de onda en el rango ultravioleta y visible. Según la sustancia, la muestra absorbe parcialmente la radiación porque la longitud de onda de la luz absorbida corresponde a una excitación electrónica. El resto de la luz, es decir, la luz transmitida, se registra como función de la longitud de onda mediante un detector adecuado. Este detector produce el espectro de absorción de la muestra. La **Figura 2.3** muestra un esquema simplificado del funcionamiento en el rango del visible. En este trabajo se utilizó el espectrofotómetro Agilent 8453 en el rango 190-1100 nm.

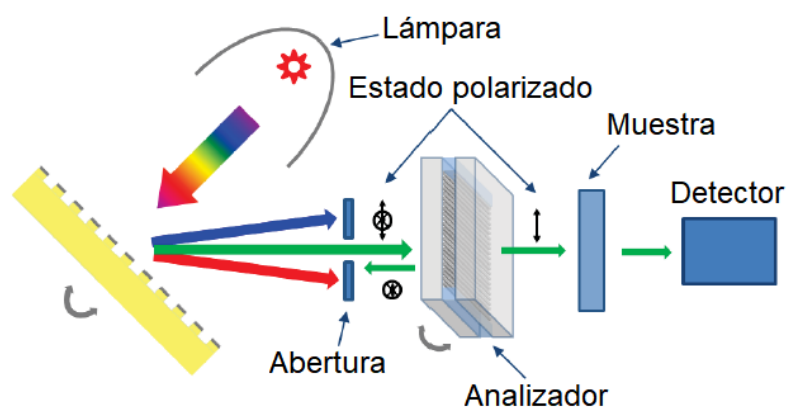


Figura 2.3 Esquema de un espectrofotómetro. Adaptado de Guan, 2019.

2.10 Medidores de transmitancia

Se utilizaron dos medidores de transmitancia portátiles. Son medidores compactos que permiten obtener de forma rápida y simultánea los valores de transmitancia luminosa (T_{lum}), el rechazo al UV y al IR. Este rechazo se define como el porcentaje de radiación que no es transmitido, comprende la absorción y la reflectancia. Para los valores de UV y IR toman longitudes de onda puntuales para la medición.

Los medidores utilizados fueron los modelos LS162 y LS162A de la marca *Linshang Technology* (**Figura 2.4**). El modelo LS162 utiliza 365 nm para el rango UV y 940 nm para el rango IR, mientras que el modelo LS162A utiliza 365 y 1400 nm respectivamente.

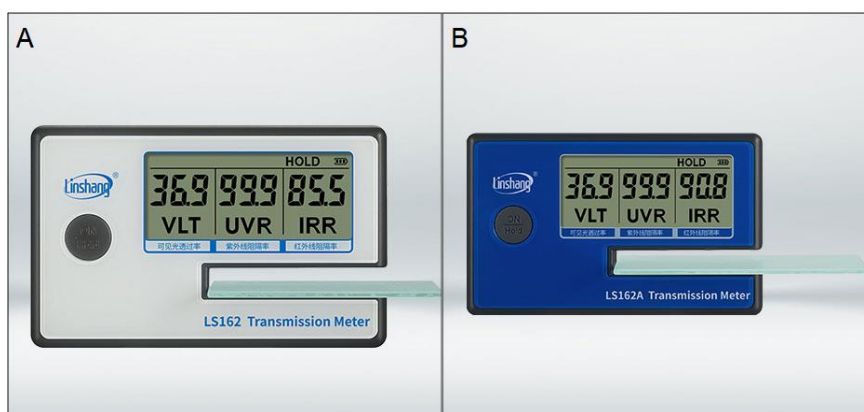


Figura 2.4 Medidores de transmitancia (A) LS162 y (B) LS162A.

Capítulo 3: Procedimiento experimental

3.1 Materiales

3.1.1 Precursores y polímeros

Como precursores de la síntesis de VO_2 , se utilizaron metavanadato de amonio como fuente de vanadio y ácido oxálico dihidratado como agente reductor, ambos de la marca Sigma-Aldrich con pureza mayor al 99,0%. Los polímeros utilizados fueron polivinilbutiral (PVB, Sigma-Aldrich) y polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich). El PVB se escogió debido a que ya es utilizado en la industria del vidrio para la fabricación de laminados debido a su capacidad de adherirse fuertemente al vidrio.

3.1.2 Films comerciales

Se seleccionaron dos films comerciales, uno de marca reconocida (3M™ Serie Prestige 70) y otro menos conocido pero más económico (AFDB). El film 3M™ Serie Prestige 70 es una película multicapa a base de poliéster/PMMA, diseñada para instalarse en vidrios arquitectónicos de edificios. Se trata de un film de control solar no metalizada que rechaza selectivamente algunos componentes de la radiación solar para mantener el confort en el interior. El film AFDB es una película fabricada a base de policloruro de vinilo (PVC) que se especializa en bloquear la radiación infrarroja y ultravioleta. Ambos son autoadhesivos, por lo que no se necesita pegamento extra; solo requieren que la superficie de la ventana esté completamente limpia y absolutamente libre de imperfecciones. Se instalan en la cara interior de la ventana.

3.2 Preparación y caracterización de los polvos

Las relaciones molares utilizadas de metavanadato de amonio y ácido oxálico fueron 1:2 y 3:4, respectivamente. La mezcla de polvos se colocó en un matraz de Erlenmeyer de 100 mL donde se agregaron 32 mL de agua miliQ para las preparaciones de relación 1:2, y 64 mL para las de relación 3:4. Para homogeneizar la suspensión se realizaron 2 ciclos de 5 min de agitación magnética a 800 rpm y 10 min de sonicación. Al final del proceso no se observaron partículas sin disolver. La suspensión resultante es de color amarillo y de pH de aproximadamente 1. La suspensión se trasvasó a un recipiente de Teflon de 120 mL dentro de un reactor de acero inoxidable. El calentamiento se realizó en una mufla Indef 237. La temperatura de reacción fue 220 °C y se utilizaron tres tiempos de reacción 5, 8 y 20 h. Se trabajó con 2 niveles de llenado del reactor, 27 y 53% de su capacidad. En la Tabla 3.1 se detallan todas las condiciones de reacción utilizadas con su respectiva nomenclatura.

Tabla 3.1 Parámetros de síntesis de los polvos de VO₂.

Nomenclatura	Relación molar	Tiempo [h]	Metavanadato de amonio [mol]	Ácido oxálico [mol]	Agua [ml]	Rendimiento [%]
C5	3:4	5	$3,0 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	32	87,8
C8	3:4	8	$3,0 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	32	89,7
C20	3:4	20	$3,0 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	32	89,4
O5	1:2	5	$6,0 \times 10^{-3}$	$12,0 \times 10^{-3}$	64	77,4
O8	1:2	8	$6,0 \times 10^{-3}$	$12,0 \times 10^{-3}$	64	86,5
O20	1:2	20	$6,0 \times 10^{-3}$	$12,0 \times 10^{-3}$	64	93,1

Luego de la reacción se obtuvo un precipitado negro/azul oscuro como se observa en la **Figura 3.1**. Con una pipeta se extrajo el precipitado junto con el líquido de reacción y se centrifugó a 10000 rpm durante 20 min. Al finalizar, se extrajo el sobrenadante con una pipeta. Se añadió, en volúmenes similares, agua miliQ y etanol absoluto hasta cargar aproximadamente el 75% del tubo para realizar otro centrifugado. Por último, se repitió el proceso, pero con 75% del tubo cargado solo con etanol. Al finalizar se extrajo el sobrenadante y se dejó el sistema en una campana durante 24 h para asegurar la evaporación del etanol. Por último, se secó el polvo en una estufa de vacío durante 20 h a 60 °C. El producto fue calcinado en un horno tubular. En este se aplicó vacío y se hizo circular nitrógeno (N₂) para generar una atmósfera inerte durante el tratamiento y así evitar la oxidación de la muestra. El calentamiento se realizó a 2 °C/min desde 22 °C hasta 550 °C. Allí se mantuvo durante 5 h para luego enfriarse a 2 °C/min hasta 22 °C. En la **Figura 3.2** se esquematiza todo el proceso para obtener las partículas de VO₂.

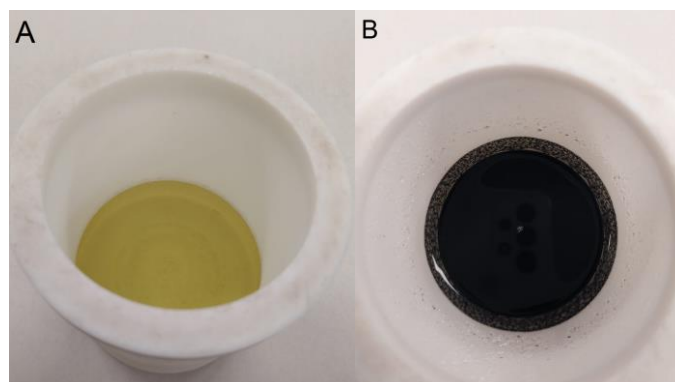


Figura 3.1 Recipientes de Teflon con la mezcla de reactivos (A) antes y (B) después de la síntesis hidrotérmica.

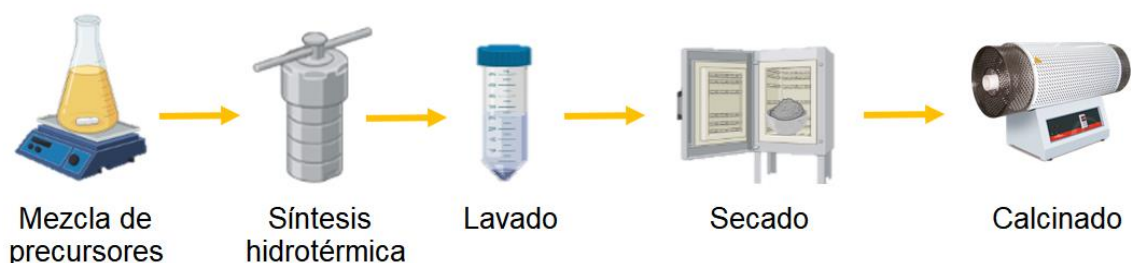


Figura 3.2 Esquema de la preparación de nanopartículas de VO_2 . Adaptado de Miguel et al., 2025.

Las fases cristalinas del polvo previo al calcinado se caracterizaron mediante DRX, la morfología y tamaño de partículas mediante SEM. Para la caracterización por FTIR se prepararon pastillas a partir de los polvos con bromuro de potasio (KBr). La estabilidad de las nanopartículas en aire fue analizada mediante TGA. Solamente al sistema C20 se le realizó un ensayo de DTA.

El producto del calcinado fue caracterizado nuevamente por DRX y SEM. Para la caracterización de FTIR se prepararon pastillas con todos los sistemas C. La temperatura de transición de fase y el calor asociado fueron caracterizados mediante DSC. Para caracterizar las propiedades eléctricas, se preparó una pastilla mediante el prensado uniaxial (150 kg/cm^2) de polvo de composición C20.

3.3 Preparación y caracterización de films

Los films se realizaron a partir de una solución de PVB en etanol 14% p/v. Se utilizó agitación magnética por unos minutos para evitar que la gelación del PVB impida obtener una solución e inmediatamente después se agregaron partículas de $\text{VO}_2(\text{M})$. Se

prepararon dispersiones de concentraciones 1, 3, 7 y 14% p/p respecto a PVB. Para estabilizar la dispersión se aplicó nuevamente agitación magnética.

Los films se depositaron sobre placas de vidrio de dimensiones 25,4 x 76,2 x 1 mm. Estas fueron lavadas previamente con agua y detergente, luego enjuagadas con agua destilada y acetona para luego ser secadas con aire comprimido. El vidrio fue colocado sobre una placa calefactora a 40 °C. Para generar films de distinto espesor se utilizó cinta adhesiva 3M de espesor 50 µm en los bordes del vidrio. Se prepararon dos films de C20 con un espesor de cinta de 100 µm y el resto fue preparado con un espesor de cinta de 50 µm. Para preparar los films se depositó la dispersión de partículas en un extremo del vidrio en cantidad suficiente para cubrir todo el ancho de este. Con una varilla de vidrio se extendió la dispersión a lo largo del sustrato como se observa en la **Figura 3.3**. Luego se dejó el vidrio sobre la placa durante 5 min para la evaporación del etanol. Debido al carácter artesanal del proceso se debe tener en cuenta ciertas prácticas para asegurar la uniformidad y reproducibilidad de los films. Una vez que la dispersión es colocada sobre el vidrio es importante extenderla con la varilla lo más pronto posible debido a que el etanol se evapora y modifica la viscosidad de la dispersión, haciendo que el film final no sea uniforme. Asimismo, al extender la dispersión de manera rápida, se obtienen resultados más homogéneos que al hacerlo a una velocidad lenta pero más controlada.

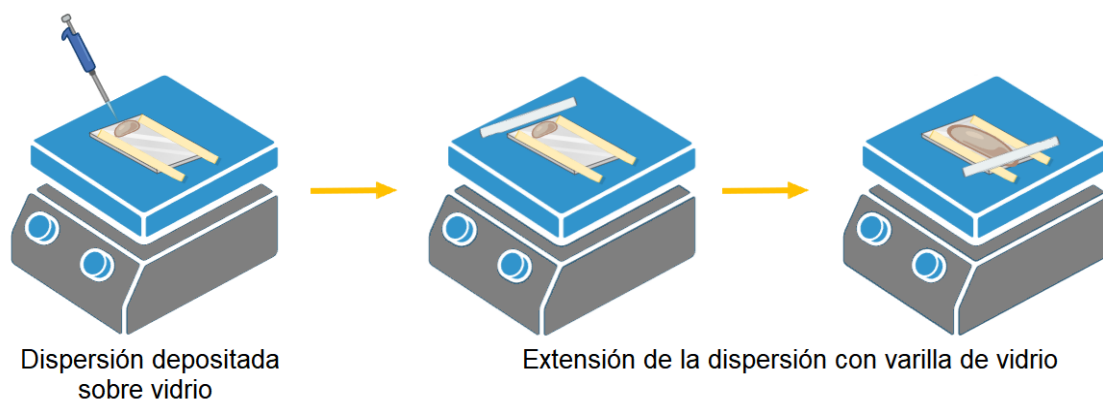


Figura 3.3 Esquema del proceso de preparación de films.

La dispersión de partículas en el polímero fue analizada con microscopía óptica. Los espesores obtenidos se caracterizaron mediante perfilometría. Las propiedades ópticas en función de la temperatura se midieron con un espectrofotómetro UV-vis y uno NIR. Para medir la transmitancia a $T < T_c$ se realizaron mediciones a temperatura ambiente. Para las mediciones a $T > T_c$ se utilizó una placa calefactora. Las placas de vidrio con films fueron calentadas hasta que se midió 80 °C sobre el film utilizando una termocupla. Una vez alcanzada esta temperatura se removió rápidamente la muestra de la placa y

se colocó en el espectrofotómetro para realizar la medición. También se utilizaron 2 medidores de transmitancia portátiles para obtener los valores de T_{lum} y valores de transmitancia en longitudes de onda puntuales dentro del rango UV e IR.

Además de los films a base de dióxido de vanadio, se utilizaron dos films comerciales. Se lavaron dos placas de vidrio con agua y jabón. Se removió la capa protectora de los films mientras se aplicaba abundante agua enjabonada sobre la parte adhesiva. Luego de colocar el film sobre el vidrio se alisó la superficie para remover burbujas de aire y otras imperfecciones. En la **Figura 3.4** se muestran los vidrios cubiertos con films comerciales. Las propiedades ópticas fueron caracterizadas usando los medidores de transmitancia portátiles.

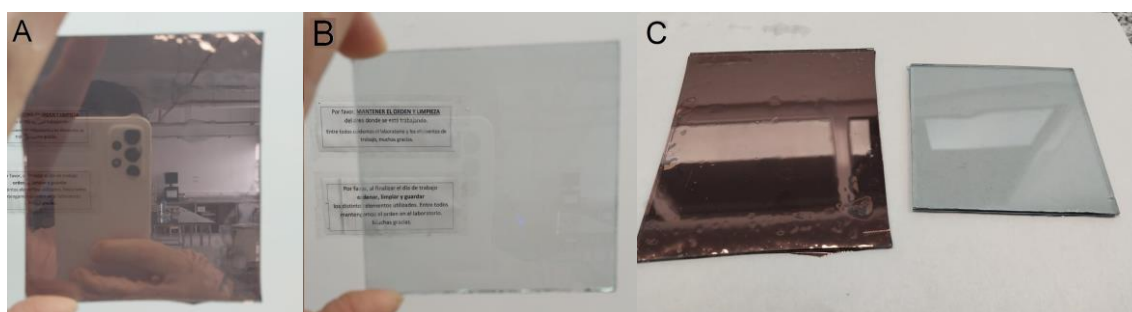


Figura 3.4 Films de control solar disponibles en el mercado. (A) Film AFDB, (B) film 3M™ Serie Prestige y (C) comparación lado a lado.

Capítulo 4: Resultados y discusión

En el siguiente capítulo se presentan los resultados de los sistemas con relación 3:4 y los sistemas 1:2 en distintos apartados. Primero se comparan las características de los polvos antes y después del calcinado. Luego se presentan los resultados de las mediciones eléctricas del C20. También se realizan comparaciones entre la calidad de la dispersión de $\text{VO}_2(\text{M})$ en los films y los resultados obtenidos en los parámetros termocrómicos. Por último, se comparan los resultados con los de films comerciales mediante medidores de transmitancia portátiles.

4.1. Sistemas con relación molar 3:4

4.1.1 Caracterización de polvos

La **Figura 4.1** muestra los patrones de DRX de los productos de síntesis hidrotérmica para los sistemas con relación molar 3:4. Los patrones de difracción fueron indexados de acuerdo con la ficha JCPDS 081-2392 de la fase metaestable $\text{VO}_2(\text{B})$. El número y la posición de los picos se mantienen constante para los distintos tiempos de reacción y sólo se observan cambios en las intensidades relativas. Por lo tanto, el tiempo de reacción no tuvo efecto en la composición del producto obtenido.

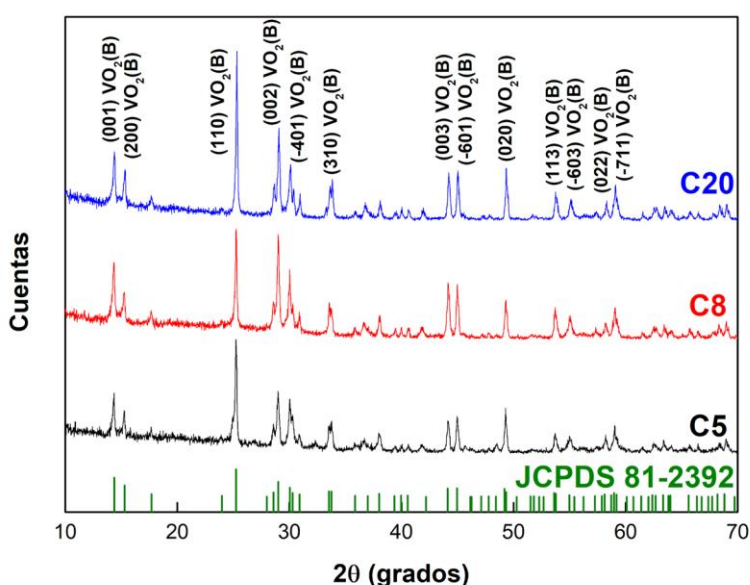


Figura 4.1 Patrones de DRX de los sistemas C5, C8, C20 y patrón de referencia JCPDS 81-2392.

La **Figura 4.2** muestra las imágenes SEM obtenidas. Las partículas tienen morfología de varillas, característica de $\text{VO}_2(\text{B})$ debido a su crecimiento preferencial a lo largo de un eje. El sistema C5 produjo partículas con longitudes de 400-1000 nm y diámetros de 100-300 nm. En C8 se observan tamaños promedio de partícula mayor, con longitudes

de 600-1400 nm y diámetros de 100-350 nm. Por último, en C20 se observaron longitudes de partícula de 600-1600 nm y sus diámetros de 50-250 nm. También se realizaron ensayos de FTIR para caracterizar los grupos funcionales, como se observa en la **Figura 4.3**. Las bandas características en 535, 933 y 1000 cm^{-1} corresponden a la flexión V–O–V, la vibración de los enlaces V=O y V–O–V, y el modo de estiramiento V=O, respectivamente (Liang et al., 2016; Popuri et al., 2013; Valmalette & Gavarri, 1998). La **Figura 4.4** muestra los resultados de la medición de estabilidad de las partículas de C20 en una atmósfera de aire. Se observa la de oxidación a pentóxido de vanadio (V_2O_5) cerca de 400 °C.

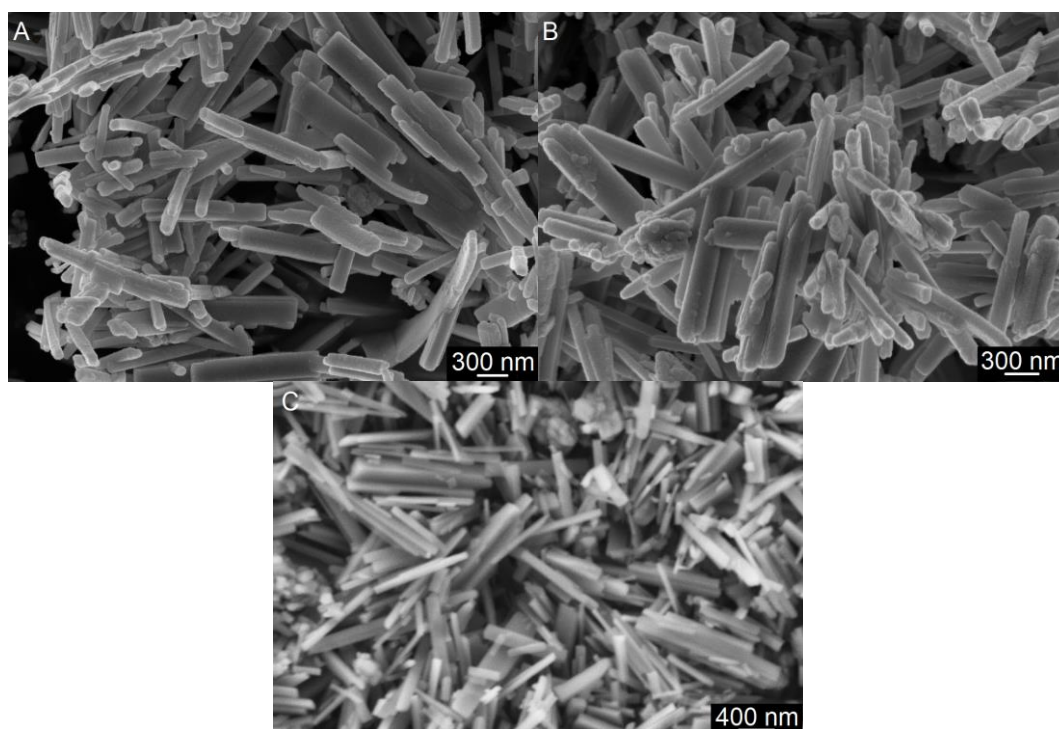


Figura 4.2. Imágenes SEM post-síntesis hidrotérmica de (A) C5, (B) C8 y (C) C20.

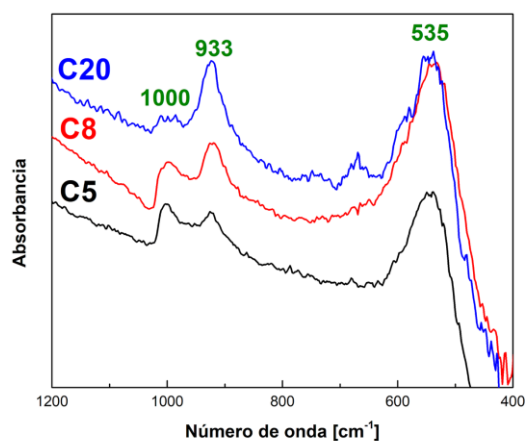


Figura 4.3 Espectros de FTIR de C5, C8 y C20.

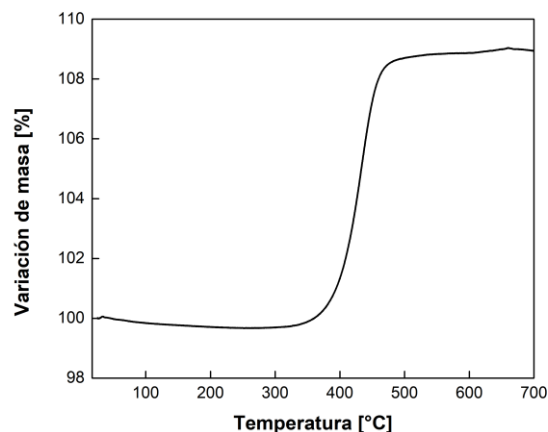


Figura 4.4 Resultados de TGA de C20.

La **Figura 4.5** muestra los patrones de DRX para estos sistemas luego del tratamiento térmico de 550 °C durante 5 h. En todos los casos, se observan los picos característicos del VO₂(M) según JCPDS 43-1051. En C5, es posible ver en 25°2θ el pico característico de VO₂(B) que no está presente en los demás patrones. Esto sugiere que no hubo conversión completa VO₂(B) → VO₂(M) con 5 h de reacción.

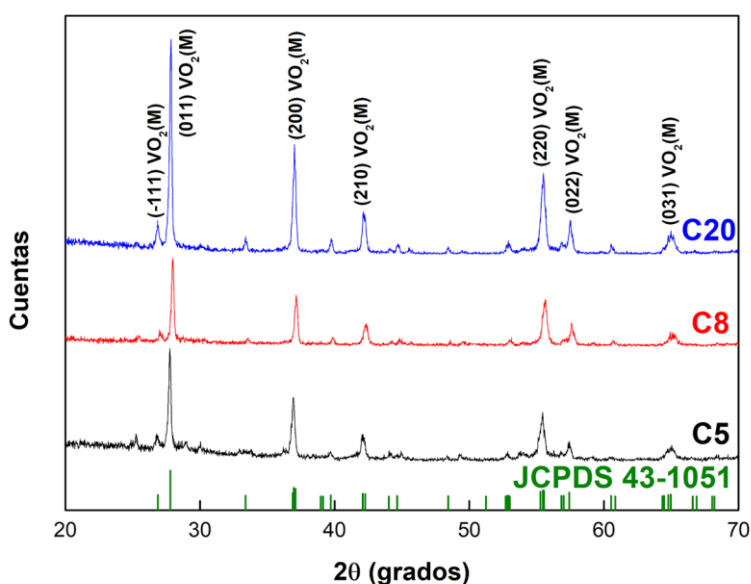


Figura 4.5 Patrones de DRX post-calcinado de C5, C8, C20 y patrón de referencia JCPDS 43-1051.

Las imágenes SEM de la **Figura 4.6** muestran una diferencia en las morfologías de las nanopartículas. En el sistema C5 se halló una mezcla de varillas y láminas, mientras que en los otros dos casos predominó la morfología de varillas. En este último, la longitud de las láminas es de 100-800 nm y el ancho 130-400 nm. En C8, las varillas tienen longitudes de 500-1000 nm y diámetros de 100-260 nm. Las partículas de C20

tienen longitudes de 400-1200 nm y diámetros de 60-320 nm. En todos los casos puede verse un cambio en la morfología con respecto a la obtenida antes del tratamiento térmico por procesos de sinterizado o coalescencia a alta temperatura. La **Figura 4.7** muestra la caracterización por FTIR. A diferencia del FTIR previo al tratamiento térmico, no se observa la banda 933 cm^{-1} . En todos los espectros aparece una nueva banda ancha en 715 cm^{-1} que es característica del primer empaquetamiento de rutilo de los octaedros (Valmalette & Gavarri, 1998). También se encontró otra banda en 445 cm^{-1} asociada con la vibración de estiramientos del enlace V-O-V. (Zomaya et al., 2020).

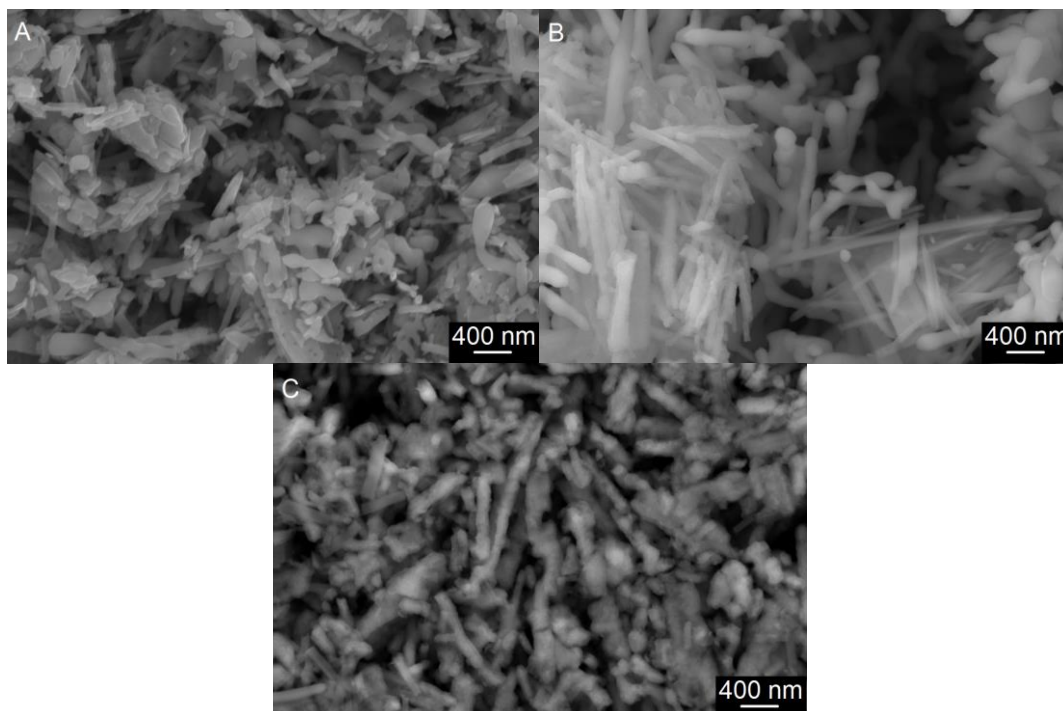


Figura 4.6 Imágenes SEM post-calcinado de (A) C5, (B) C8 y (C) C20.

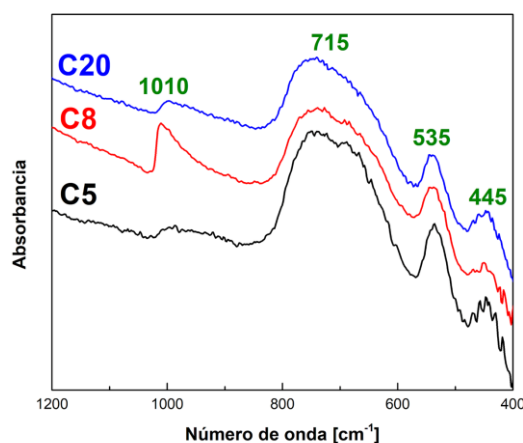


Figura 4.7 Espectros de FTIR post-calcinado de C5, C8 y C20

La transición $\text{VO}_2(\text{M}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{R})$ puede observarse en las curvas de DSC de la **Figura 4.8**, de las cuales es posible obtener la temperatura de la transición. El sistema C20 con una $T_c = 65,3^\circ\text{C}$ mostró la temperatura más baja, mientras que las transiciones en C5 y C8 ocurrieron a $66,7$ y $68,1^\circ\text{C}$, respectivamente. La **Tabla 4.2** muestra los calores asociados. Se observa un mayor calor a medida que aumenta el tiempo de reacción de la síntesis hidrotérmica, lo que implica que se obtuvo una mayor cantidad de fase cristalina $\text{VO}_2(\text{M})$ a 20 h que a 5 h.

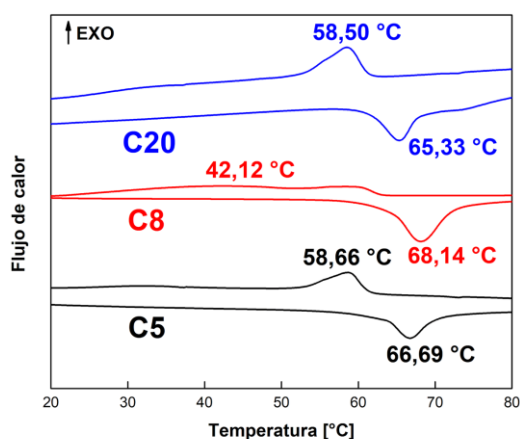


Figura 4.8 Curvas de DSC para los sistemas C5, C8 y C20.

Tabla 4.2 Calores asociados a cada transición de fase.

Sistema	Calor asociado [J/g]
C5	26,2
C8	33,5
C20	37,9

4.1.2 Mediciones eléctricas

Se realizaron medidas tensión-corriente en calentamiento con el fin de calcular valores de resistencia de pastillas de VO_2 mediante la Ley de Ohm,

$$V = I \times R, \quad (3)$$

donde V es el potencial, I es la corriente y R es la resistencia. A partir de una regresión lineal se calcularon los valores de resistencia a diferentes temperaturas. La **Figura 4.9** muestra ejemplos de esta operación a distintas temperaturas.

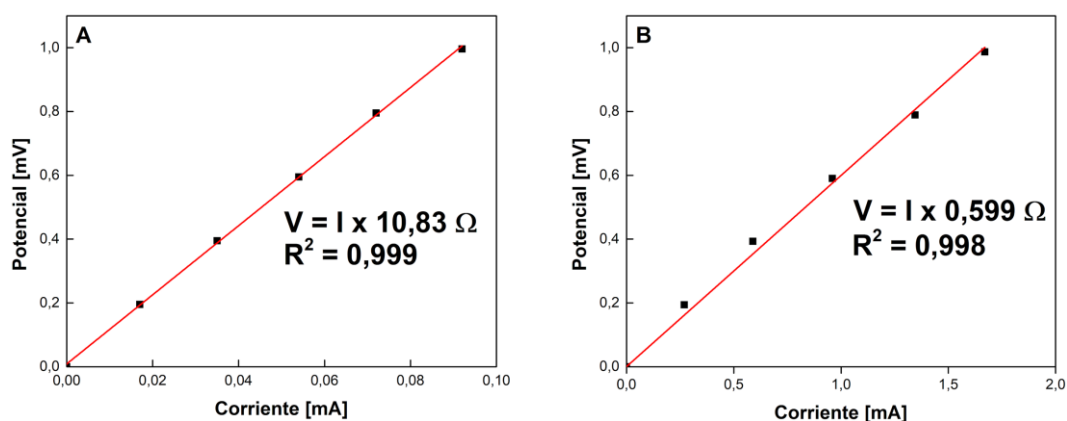


Figura 4.9 Mediciones de corriente en función de la tensión aplicada a (A) 25 °C y (B) 63°C, ecuaciones de las rectas y coeficiente de la regresión (R^2).

Con estos datos es posible hallar la conductividad del material a cada temperatura y evaluar su variación en función de la temperatura. La conductividad σ se calcula como

$$\sigma = \frac{L}{AxR}, \quad (4)$$

donde R es la resistencia, A y L son el área y la longitud de la misma. Con los datos de resistencia a cada temperatura y las dimensiones de la pastilla (12,08 mm de diámetro y 0,64 mm de espesor) se estimó la conductividad del material. La **Figura 4.10** muestra el cambio en la conductividad con la variación de temperatura del sistema C20. Se analizó este sistema porque fue el que presentó un valor mayor de ΔH , de acuerdo con una mayor proporción de fase $\text{VO}_2(\text{M})$ tal como confirman las curvas de DSC en la **Figura 4.8**. Se observa un aumento en la conductividad que comienza cerca de la temperatura de transición. La intersección de las rectas tangentes a la curva indica una T_C de 64,2 °C. Antes del calentamiento se registró una conductividad de $0,51 \, \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ a temperatura ambiente. Luego de concluir con las mediciones se volvió a medir la conductividad y se obtuvo $0,54 \, \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. El valor más alto de conductividad fue $70,1 \, \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ a 81 °C. El cambio en el orden de magnitud de este valor es el esperado para el VO_2 . (Morin, 1959)

No se alcanzó el valor constante de conductividad esperado a alta temperatura debido a la interrupción de las mediciones a 81 °C por la magnitud de la corriente ($>10 \text{ mA}$) y la necesidad de proteger el equipamiento utilizado.

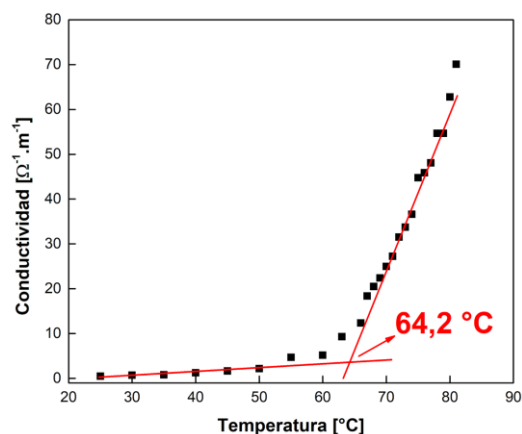


Figura 4.10 Cambio de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para C20.

4.1.3 Caracterización de films

Nanopartículas de C5, C8 y C20 se dispersaron en PVB en varias proporciones 1, 3, 7 y 14% p/p. Además, se utilizaron diferentes espaciadores para generar films con distintos espesores, los cuales fueron medidos a través de perfilometría como se indica en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3 Preparación de dispersiones de nanopartículas en PVB.

Muestra	Concentración de partículas [% p/p]	Espesor [μm]
C5	1	3,6
C5	3	3,6
C8	1	3,4
C8	3	3,4
C20	1	5,4
C20	3	3,4
C20	7	2,5
C20	7	5,4
C20	14	6,5

La **Figura 4.11** muestra algunas de los films preparados. Se observa que no son homogéneas porque el proceso de depositar y extender la dispersión sobre el vidrio no

es fácil de reproducir. Esto provoca distintas transmitancias a lo largo del film y hace que sea necesario trabajar sobre una misma área a la hora de realizar las mediciones para mantener la consistencia.

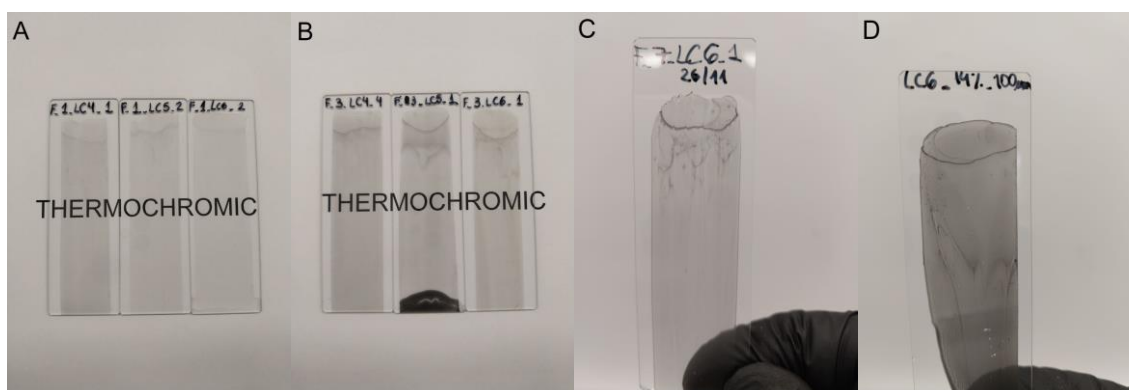


Figura 4.11 Comparación visual de algunos films. (A) C5, C8 y C20 1% p/p; (B) C5, C8 y C20 3% p/p; (C) C20 7% p/p de 2,5 μm y (D) C20 14% p/p.

Asimismo, a medida que aumenta la carga de nanopartículas, aumenta la viscosidad de la dispersión. Esto dificulta el extendido de las gotas sobre el vidrio y, por lo tanto, la obtención de films homogéneos. Debido a esto, no se trabajó con concentraciones mayores que 1% p/p.

La **Figura 4.12** muestra algunas imágenes de microscopía óptica de estos films. Todos los films con 1% p/p presentaron una mínima cantidad de agregados, lo cual no es extraño debido a bajo contenido de partículas. El sistema C5 fue el que presentó la mayor cantidad de agregados de todas las dispersiones con 3%. Las micrografías de los films con 7 y 14% p/p muestran mayor cantidad de agregados.

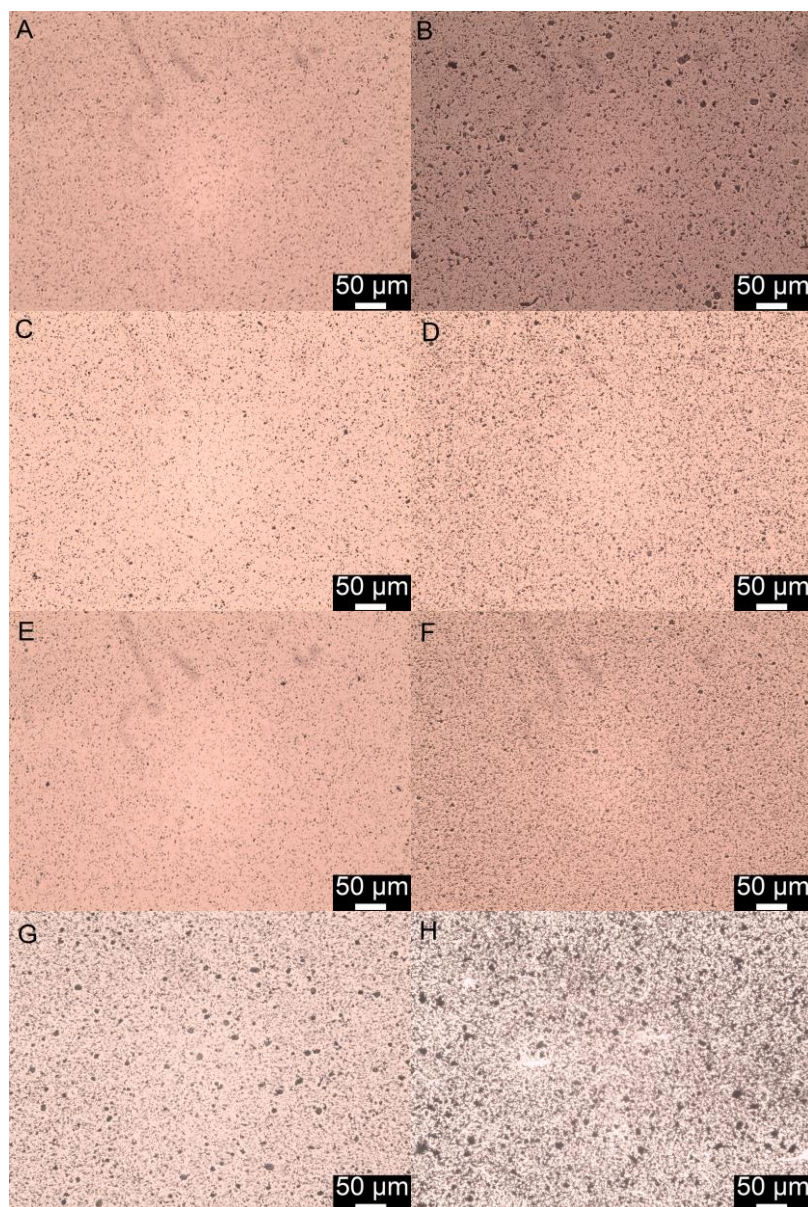


Figura 4.12 Imágenes de microscopía óptica: (A) C5 1%, (B) C5 3%, (C) C8 1%, (D) C8 3%, (E) C20 1%, (F) C20 3%, (G) C20 7% de 2,5 µm y (H) C20 14%.

La transmitancia óptica se midió en el rango 400-2500 nm. Por limitaciones en los equipos de medición, se realizó en dos partes. Se midió en la región del UV-visible con un equipo y en la del NIR, con otro. El resultado puede verse en la **Figura 4.13**. Se observa en todos los casos que, por encima de la temperatura de transición, la transmitancia es mayor en el intervalo del visible (380-780 nm) y menor en el rango del NIR (700-2500 nm), en comparación con el estado a temperatura ambiente. Esto provoca que haya una intersección entre las dos curvas, la cual solo puede observarse en el sistema C20 ya que ocurre dentro del rango de las mediciones con FTIR. La tendencia de las transmitancias para C5 y C8 indica que esta intersección está presente en estos sistemas, solo que ocurre dentro del intervalo discontinuo entre las dos

mediciones. Para las aplicaciones en ventanas termocrómicas, se busca que esta intersección ocurra a baja longitud de onda, para tener un intervalo amplio en el que la variación de transmitancia en el NIR sea efectiva. Para obtener una alta capacidad de modulación solar, la diferencia entre la transmitancia a 22 °C y 80 °C en el rango NIR debe ser lo mayor posible. En cuanto a los pares de curvas para cada sistema, C5 1% y C8 1% poseen una diferencia de transmitancia en el rango NIR comparable, mientras que en C20 1% la diferencia es menor. Esto la hace menos efectiva para la aplicación deseada. Al aumentar la carga de partículas a 3%, C20 muestra una mayor diferencia de transmitancia en el rango NIR mientras que en C5 y C8 el agregado de partículas no tuvo un efecto de la misma magnitud. Además de la diferencia de transmitancia en el NIR, es importante que no haya pérdida de transmitancia en el rango visible para mantener cierto grado de confort visual. En todos los casos se obtuvo mayor transmitancia en el visible por encima de la temperatura de transición.

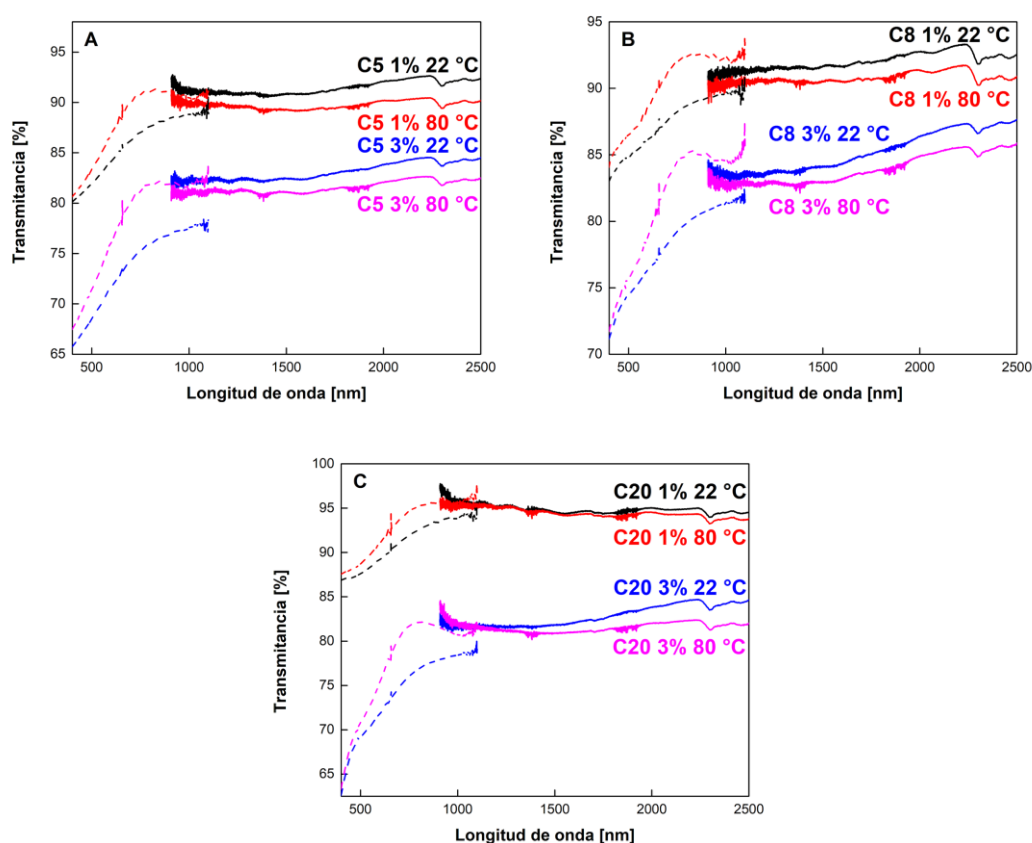


Figura 4.13 Mediciones de transmitancia en el espectro UV-Vis-NIR. (A) C5 1 y 3%, (B) C8 1 y 3%, y (C) C20 1 y 3%. (Línea punteada: Espectrofotómetro UV-vis / Línea continua: NIR).

La **Figura 4.14** muestra los sistemas con mayor número de partículas. Al aumentar el espesor de C20 7%, la intersección de las curvas se desplazó hacia longitudes de onda

más altas. Esto reduce el rango de efectividad del efecto termocrómico. Además, la transmitancia en el rango visible se redujo considerablemente. Por lo que aumentar el espesor empeoró el rendimiento del material. Incrementar la carga de partículas a 14% provocó un aumento en la diferencia de transmitancia en el rango NIR luego de la intersección. Sin embargo, respecto al C20 7% de menor espesor se obtuvo un menor rango de efectividad del efecto termocrómico. En este caso la transmitancia en el rango visible fue menor a 35%.

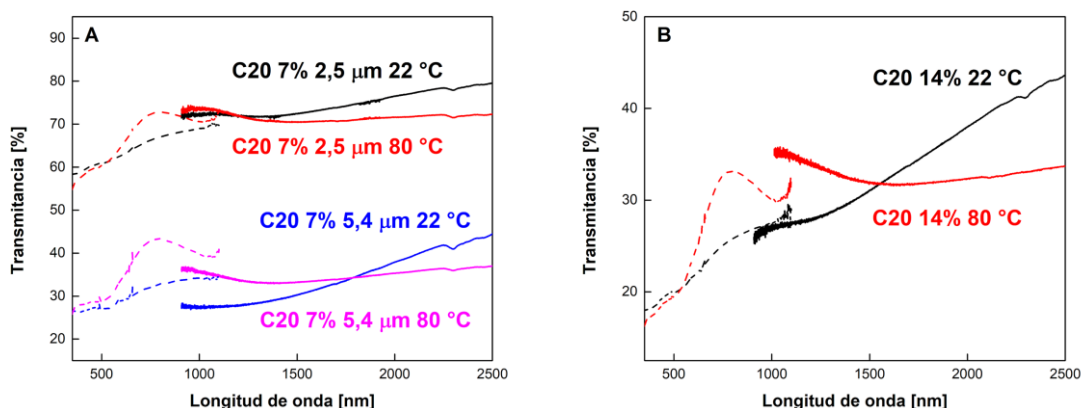


Figura 4.14 Mediciones de transmitancia en el espectro UV-vis-NIR. (A) C20 7% a distintos espesores y (B) C20 14%. (Línea punteada: Espectrofotómetro UV-vis / Línea continua: NIR).

Con las curvas de FTIR se calculó la transmitancia luminosa de los materiales a partir de la **Ecuación (1)**. La función $\Phi_{lum}(\lambda)$ es la función de visión fotópica que extiende de 380 a 780 nm. Para calcular el numerador, se realizó el producto de esta función con el espectro de transmitancia en ese intervalo. A la curva resultante se le calculó el área bajo la curva para obtener el resultado de la integral. Por otra parte, el denominador se obtuvo mediante el área bajo la curva de la función de visión fotópica. La **Figura 4.15** muestra un ejemplo de esta operación.

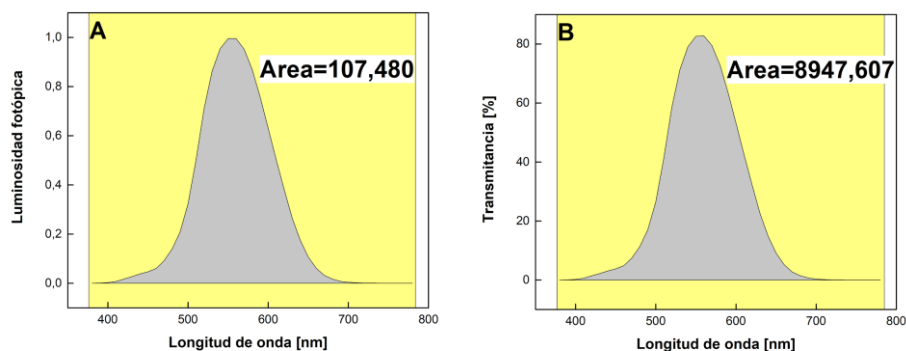


Figura 4.15 Operaciones de cálculo de T_{lum} . (A) Integral de la función Φ_{lum} y (B) integral del producto entre la función Φ_{lum} y el espectro FTIR de C5 1% a 22 °C.

La transmitancia luminosa T_{lum} se calculó a partir de un espectro continuo en el intervalo de la función de visión fotópica. Sin embargo, no se cuenta con un espectro continuo de 300 a 2500 nm, necesario para obtener la transmitancia solar T_{sol} . Por esta razón, no se calculó la capacidad de modulación solar ΔT_{sol} . La alternativa es informar la diferencia de transmisión a 22 °C y 80 °C, para diferentes valores de longitud de onda. Esto permite comparar la capacidad de regular la transmitancia de los films a lo largo del espectro NIR. La **Figura 4.16** muestra los resultados de transmitancia luminosa del UV-vis y medidores portátiles de transmitancia. La **Tabla 4.4** muestra la diferencia de transmitancia a distintas longitudes de onda.

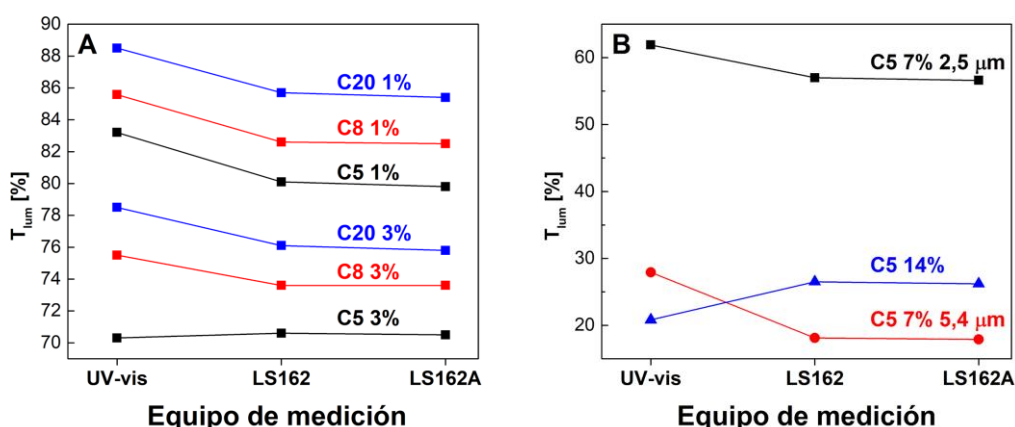


Figura 4.16 Transmitancia luminosas de C5, C8 y C20 con (A) 1 y 3% y (B) 7 y 14%.

Los valores calculados mediante el UV-vis son comparables con los obtenidos con los otros medidores. En el caso de C5 14% se observa un mínimo cambio. Las mediciones en UV-vis y FTIR se realizan en un área que se mantiene constante para mantener la consistencia. Los *testers* tienen 3 sensores que miden la transmitancia en 3 zonas diferentes, por lo que no es posible trabajar con la misma área. Como era de esperar, al aumentar la carga de partículas disminuye la transmitancia luminosa. En los sistemas con 3% ésta se mantuvo por encima de 70%, por lo que no hubo una pérdida considerable de transmitancia en el rango visible al aumentar la carga de partículas. Para todas las concentraciones se observa que C20 posee el valor más alto, seguido de C8 y C5. El resultado esperado era que C5 14% tuviera la menor transmitancia luminosa ya que posee la mayor carga de partícula y mayor espesor. Sin embargo, fue el C5 7% de mayor espesor el que obtuvo la más baja según los medidores. Esta diferencia puede deberse a la heterogeneidad del film y la zona de medición pudo haber afectado el resultado.

Tabla 4.4. Diferencia de transmitancia entre estados frío y caliente (ΔT_λ) de los films de C5, C8 y C20, y comparación con los *testers* LS162 y LS162A.

Film	ΔT_{940} [%]		ΔT_{1400} [%]		ΔT_{2000} [%]	ΔT_{2500} [%]
	FTIR	LS 162	FTIR	LS 162A	FTIR	FTIR
C5 1%	2,2	0,3	1,5	1,1	1,9	2,2
C5 3%	0,4	-1,5	1,5	1,2	1,7	2,1
C8 1%	0,4	-1,6	1,1	-0,4	1,4	1,6
C8 3%	0,4	-2,5	1,1	-2,5	1,5	1,8
C20 1%	0,5	-0,9	0,3	0	0,5	0,7
C20 3%	-0,8	-1,2	0,9	0,4	1,8	2,6
C20 7% 2,5 μm	-1,0	-3,5	1,0	0,8	4,5	7,3
C20 7% 5,4 μm	-8,5	-5	-3,8	1,8	1,8	7,4
C20 14%	-4,3	-8,8	-2	1,3	4,2	9,9

Tanto para C5 como C8, el aumento de la carga de partículas no aumentó los valores de ΔT_λ a partir de 1400 nm. El sistema C20 3% fue el que tuvo el mayor aumento de ΔT_λ al aumentar la carga de partículas de 1 a 3%. Tuvo un valor más bajo de ΔT_{1400} debido al cruce entre las curvas a 22 °C y 80 °C que se desplazó hacia la derecha como se mostró la **Figura 4.13**. Esto provocó que disminuyera la diferencia de transmitancia a menores longitudes de onda.

En cuanto a los sistemas con mayor carga de partículas, C20 7% 2,5 μm y C20 14% tienen valores similares de ΔT_{2000} y ΔT_{2500} . La diferencia se encuentra en ΔT_{1400} debido a que C20 14% tiene un menor rango de efectividad producto del cruce de las curvas de 22 °C y 80 °C. En C20 7% 5,4 μm se observa el mismo comportamiento solo que recién en ΔT_{2500} posee valores comparables a los demás. A pesar de tener valores más altos de ΔT_λ respecto a los sistemas con 1 y 3%, sólo C20 7% 2,5 μm tiene una transmitancia luminosa cercana a 60%. En los demás sistemas el sacrificio de transmitancia luminosa y el desplazamiento del cruce a longitudes de onda más altas, no justifican los valores de ΔT_λ obtenidos.

4.2 Sistemas con relación molar 1:2

4.2.1 Caracterización de polvos

Los patrones de DRX para los sistemas de relación molar 1:2 pueden verse en la **Figura 4.17**. Los patrones muestran los picos de la metafase $\text{VO}_2(\text{D})$ que, como se explicó anteriormente, al tener una estructura similar a la estable de $\text{VO}_2(\text{M})$, requiere una menor energía de activación. Esto abre la posibilidad de reducir la temperatura de calcinado.

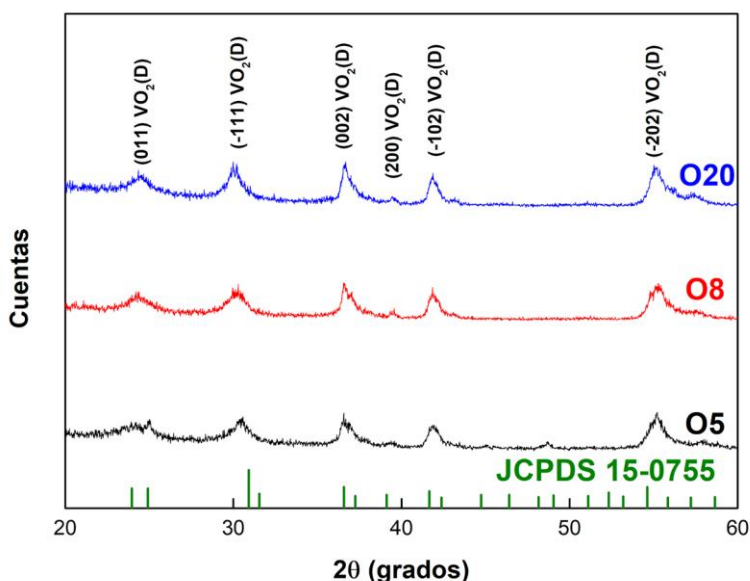


Figura 4.17. Patrones de DRX de O5, O8, O20 y patrón de referencia JCPDS 15-0755.

En las imágenes SEM de la **Figura 4.18** se ve una morfología de partículas tipo ovillos. En el sistema O5 se encuentran tanto ovillos como láminas y varillas, mientras que en las imágenes de O20 los ovillos conforman la mayor parte de la muestra. Además, se observa que en el patrón de O5 (**Figura 4.17**) hay un pico en $2\theta = 48^\circ$ que no está presente en los demás. Este puede ser atribuido al plano cristalino (020) de $\text{VO}_2(\text{B})$, lo cual sugiere que a bajos tiempos de reacción es posible encontrar ambas fases presentes, aunque la formación de $\text{VO}_2(\text{D})$ se ve favorecida a mayor tiempo de reacción. El mecanismo propuesto por (Song et al., 2016) sugiere que en la síntesis hidrotérmica los reactivos se descomponen en iones y forman $\text{VO}_2(\text{B})$. Este precipita como varillas y láminas conectadas por los bordes debido a que comparten octaedros de VO_6 . Para reducir la energía del sistema, éstas se combinan por los efectos de autoensamblado y maduración de Ostwald que resultan en estructuras de tipo ovillo o cilíndricas. Cuando crece la fase $\text{VO}_2(\text{D})$, ésta lo hace a expensas de $\text{VO}_2(\text{B})$. La presencia de algunas nanoláminas de $\text{VO}_2(\text{B})$ a altos tiempos de reacción puede deberse a que están

impedidas para llegar a los centros de nucleación de los ovillos de $\text{VO}_2(\text{D})$. En O5 se observan ovillos de 7 μm de diámetro y varillas de 12 μm de largo. En O8 los ovillos alcanzan hasta 8 μm de diámetro y en O20 los ovillos regulares llegan a 4 μm , aproximadamente. La **Figura 4.19** muestra el análisis de estabilidad de las partículas de O20 en atmósfera de aire, la oxidación comienza en 400 °C y termina en 600 °C.

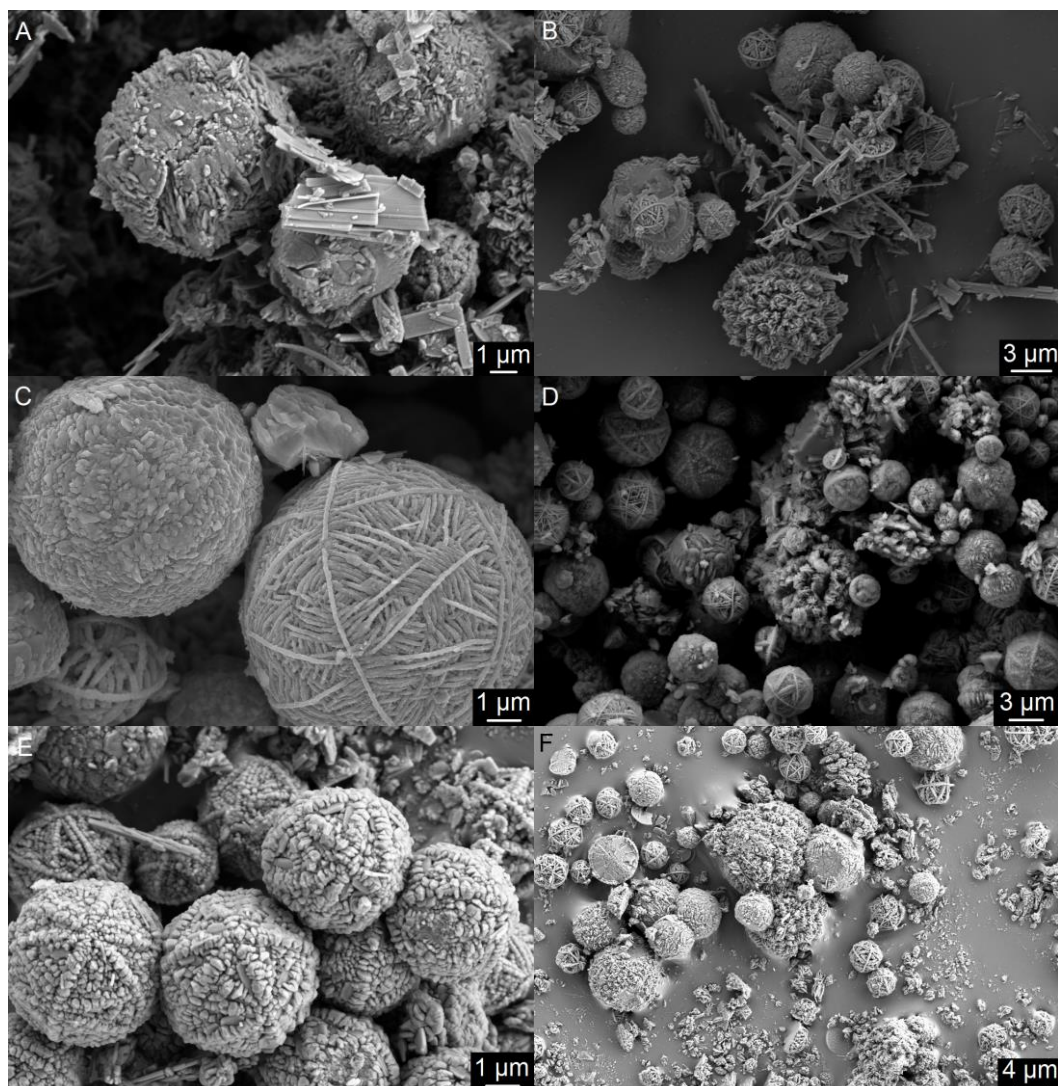


Figura 4.18 Imágenes SEM post-síntesis hidrotérmica de (A) y (B) O5; (C) y (D) O8 y (E) y (F) O20.

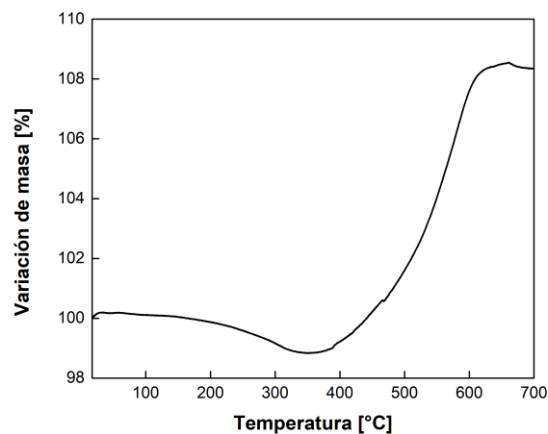


Figura 4.19 Resultado de TGA de O20.

Luego del tratamiento térmico a 550 °C durante 5 h se caracterizaron los sistemas mediante DRX. En la **Figura 4.20** se observan los picos de $\text{VO}_2(\text{M})$ pero de poca intensidad y anchos comparado con los otros sistemas y otros picos que no corresponden a la fase M.

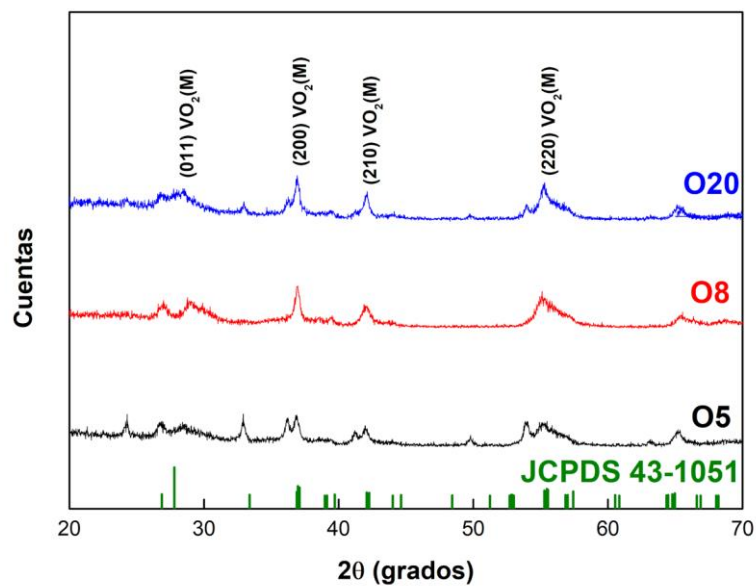


Figura 4.20 Patrones de DRX después del tratamiento térmico para O5, O8 y O20 y patrón de referencia JCPDS 43-1051.

A pesar de la presencia de la fase M en las curvas de DRX, las curvas de DSC en la **Figura 4.21** muestran la ausencia de transición $\text{VO}_2(\text{M}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{R})$. Lo esperado era que al tener metafase $\text{VO}_2(\text{D})$, se obtuviera $\text{VO}_2(\text{M})$ con mayor facilidad que en los sistemas que partieron de $\text{VO}_2(\text{B})$.

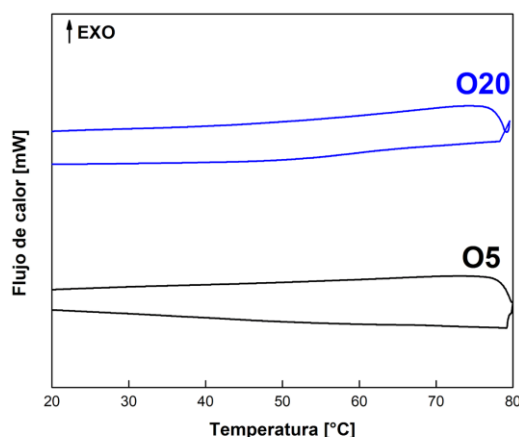


Figura 4.21 Curvas de DSC luego del tratamiento a 550 °C durante 5 h.

Para probar otras temperaturas de reacción de una forma que requiriera menos tiempo, se realizaron ensayos de DTA sobre O20 a 400, 500 y 600 °C. El ciclo de calentamiento fue de 10 °C/min, seguido de 30 min a la temperatura establecida y luego un enfriamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno. Al producto se lo analizó mediante DSC, como se observa en la **Figura 4.22**.

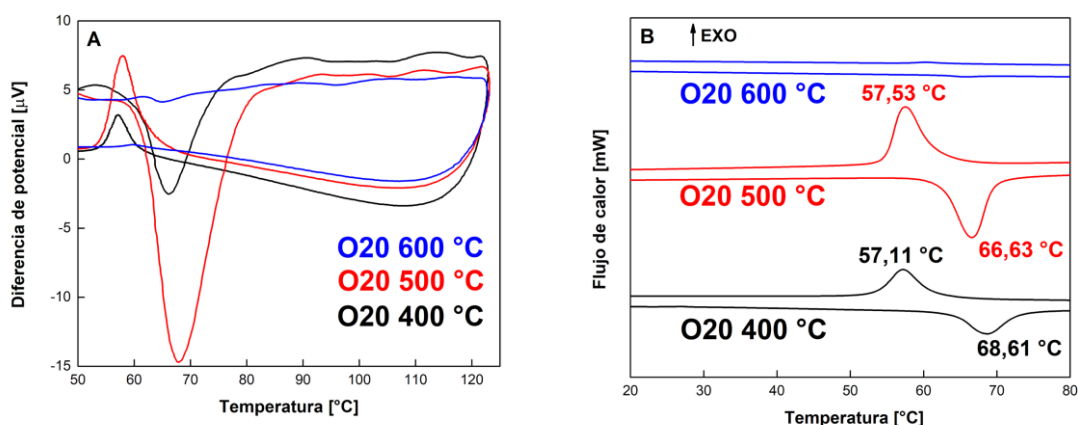


Figura 4.22 (A) Resultados de DTA y (B) curvas de DSC de O20.

Solo las muestras tratadas a 400 y 500 °C muestran la transición $\text{VO}_2(\text{M}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{R})$. Con esto se puede suponer que existe un intervalo de temperatura óptimo para obtener la fase M a partir de la fase D. En el DTA de 500 °C también se observó una mayor área bajo la curva para la transición respecto del DTA de 400 °C, debido probablemente a una mayor cantidad de $\text{VO}_2(\text{M})$ que pasó a $\text{VO}_2(\text{R})$. La morfología de las partículas puede observarse en la **Figura 4.23**. Las partículas mantuvieron su forma de ovillos luego del tratamiento térmico con diámetros entre 3,4 y 7,3 μm .

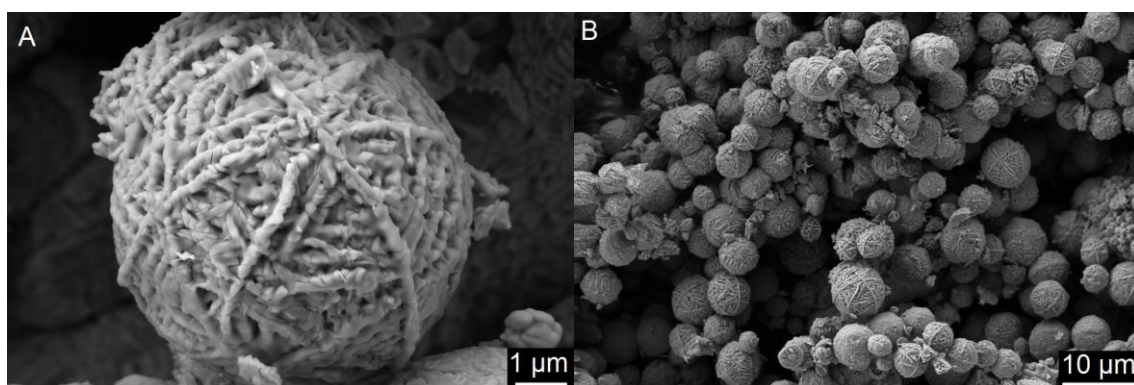


Figura 4.23 Imágenes SEM de O20 tratado por DTA a 500 °C.

4.2.2 Caracterización de films

Las características de las dispersiones preparadas se observan en la **Tabla 4.5** y los films en la **Figura 4.24**. El sistema O20 tuvo dificultad de ser dispersado en PVB. Este inconveniente puede deberse a un efecto del mayor tamaño de partícula que promueve la formación de aglomerados y también a un efecto de la morfología. Con fines comparativos, se preparó una dispersión en PVP.

Tabla 4.5 Dispersiones preparadas de O20.

Muestra	Polímero	Cantidad de partículas [% p/p]	Espesor del film [µm]
O20	PVB	3	3,2
O20	PVP	3	3,2

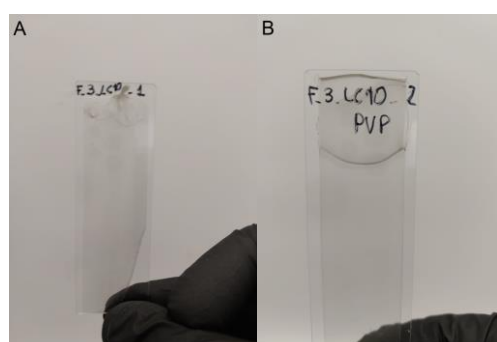


Figura 4.24 Films de O20 preparadas a partir de dispersiones en (A) PVB y (B) PVP.

La dispersión preparada con PVP tuvo una menor viscosidad que las preparadas con PVB. Esto facilitó el deslizamiento de las gotas sobre el vidrio, lo que generó films de mayor homogeneidad. Uno de los factores que afecta la viscosidad es la carga de partículas. El hecho de tener una menor viscosidad con PVP podría permitir utilizar una mayor carga de partículas conservando la capacidad de producir films homogéneos.

Las micrográficas de los films pueden observarse en la **Figura 4.25**. En el caso del film con PVB se encontró la formación de aglomerados que era de esperar debido al tamaño de las partículas. En el film con PVP además de aglomerados se hallaron “caminos” que recorren la superficie. Estos generan “islas” de partículas.

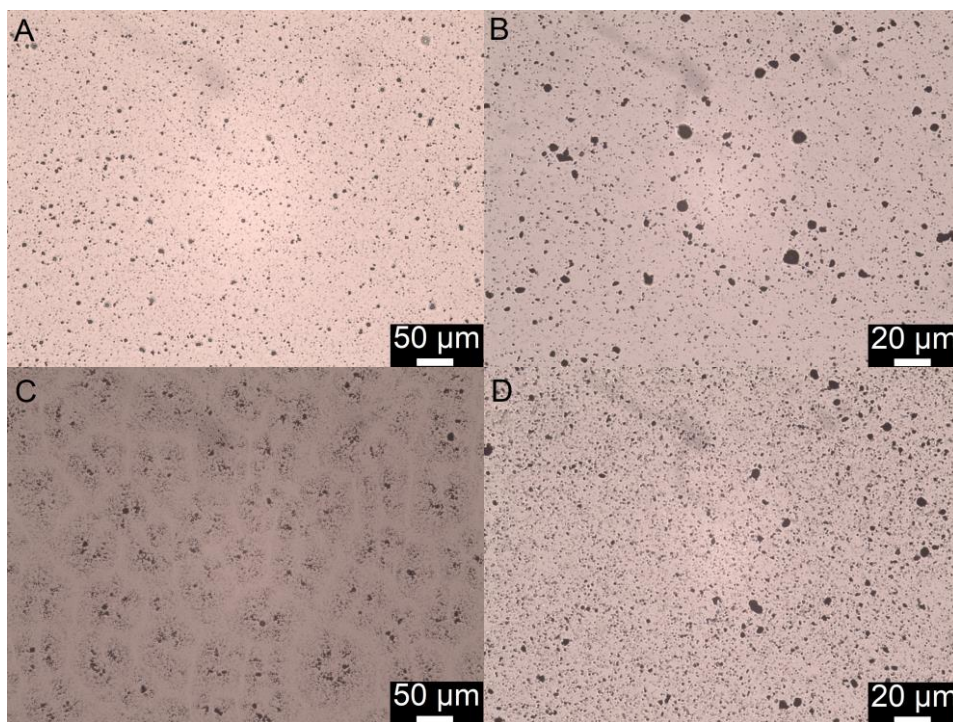


Figura 4.25 Micrográficas de films O20 3% p/p con (A) y (B) PVB y (C) y (D) PVP.

La transmitancia óptica fue analizada en el rango 400-2500 nm para caracterizar las propiedades termocrómicas, como muestra la **Figura 4.26**. En el caso de O20 3% PVB se observa un cruce entre las curvas en 1710 nm. Esto implica que el film posee una mayor transmitancia en el infrarrojo por encima de la temperatura de transición. El efecto buscado para este material es que el cruce se produzca a longitudes de onda menores para poder aprovechar el cambio de la transmitancia en un intervalo mayor del NIR. Esto se acentúa aún más en el caso del film O20 3% PVP. En todo el intervalo de longitud de onda medido, la transmitancia es mayor por encima de la temperatura de transición.

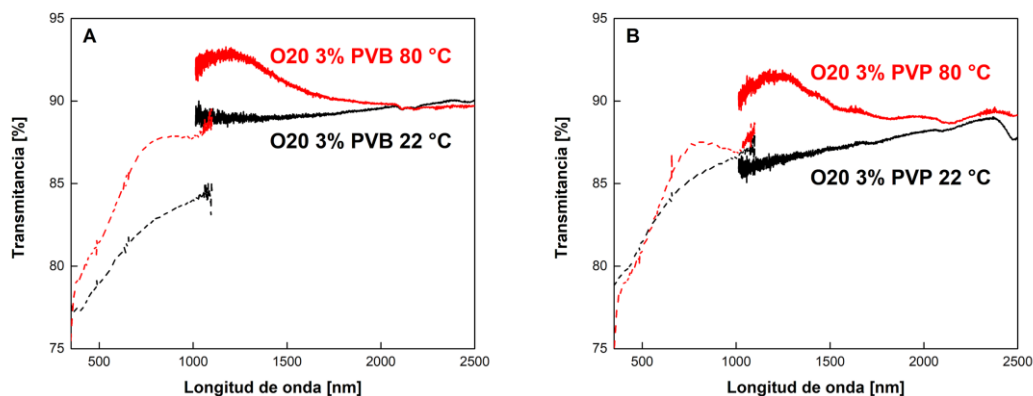


Figura 4.26 Curvas de transmitancia de O20 3% (A) PVB y (B) PVP. (Línea punteada: Espectrofotómetro UV-vis / Línea continua: NIR).

Las medidas de transmitancia luminosa fueron calculadas a partir del área bajo la curva en el intervalo de 380 a 780 nm. Estas se presentan en la **Figura 4.27**. Se obtuvo un mayor valor de T_{lum} en PVP. La diferencia en la transmisión puede estar dada por la mayor presencia de aglomerados en la dispersión en PVB. Esto puede verse en las micrografías (B) y (D) de la **Figura 4.25**. Se mantiene la tendencia de obtener valores de transmitancia más bajos a partir de los medidores portátiles que se acentúa para longitudes de onda mayores

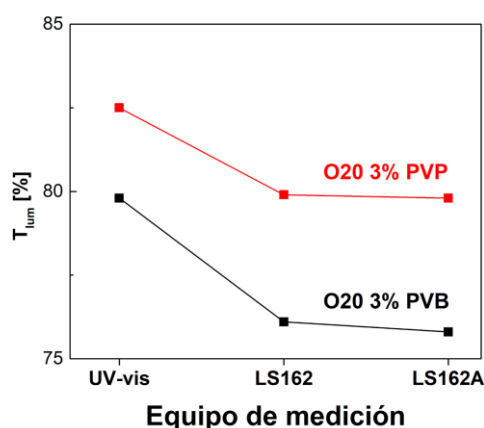


Figura 4.27 Transmitancias luminosas de O20 3% en PVP y PVB.

La **Tabla 4.6** muestra la diferencia de transmitancia a distintas longitudes de onda. Opuesto al comportamiento esperado, se ve que la mayoría son negativas. Hay discrepancia con los valores obtenidos por FTIR y los medidores en ΔT_{940} y ΔT_{1400} . En cuanto a los parámetros termocrómicos, ninguno de los dos sistemas mostró buenos resultados. El tamaño de las partículas está en el orden de los micrones al igual que los espesores de los films, esto pudo ser una causa del bajo rendimiento. Los valores de transmitancia luminosa son comparables con los de C5, C8 y C20.

Tabla 4.6 Diferencia de transmitancia entre el estado frío y caliente (ΔT_{λ}) de los films de O20, y comparación con los *testers* LS162 y LS162A.

Film	ΔT_{940} [%]		ΔT_{1400} [%]		ΔT_{2000} [%]	ΔT_{2500} [%]
	FTIR	LS 162	FTIR	LS 162A	FTIR	FTIR
O20 3% PVB	-3,5	-0,2	-1,1	3,6	-0,3	0,3
O20 3% PVP	-5,1	-0,9	-2,0	2,5	-0,8	-1,3

Los sistemas con relación 1:2 tuvieron la dificultad de no poder ser calcinados mediante el tratamiento propuesto originalmente. La temperatura utilizada en el DTA se empleó en el horno tubular con el tiempo de calcinado original pero no se recreó el mismo resultado para los sistemas O. Se puede suponer que la temperatura no fue el limitante de la transformación VO_2 (D) $\rightarrow$ VO_2 (M). Una diferencia entre los métodos de procesamiento es que en el horno tubular se puede mantener una atmósfera inerte durante el tratamiento. En el DTA no se puede asegurar que la atmósfera permaneció inerte durante el proceso.

4.3 Films comerciales

Según el fabricante, el film 3M Prestige 70 incorpora una tecnología patentada MOP (*Multi-layer Optical Film*) que consta de 220 capas de poliéster ópticamente selectivo. Esta estructura permite rechazar hasta un 65% de la energía solar total. Al ser no-metalizada, no interfiere con la recepción de señales de radiofrecuencia (radio, telefonía, GPS). Con un espesor de 51 μm , este film permite bloquear el 99% de la radiación UV y hasta el 97% de la radiación IR en el rango 900-1000 nm. Por otro lado, el film AFDB ofrece una protección inferior, bloqueando hasta un 91% de la radiación UV y un 88% de la radiación IR, con un espesor de 150 μm .

La **Tabla 4.7** muestra los resultados de las mediciones de transmitancia de estos films comerciales. Ambos films tienen un elevado rechazo a la radiación solar en las longitudes de onda medidas, como informan los fabricantes. El film 3M Prestige tiene una mayor capacidad de bloqueo de radiación solar para longitudes de onda cercanas a 940 nm, pero esta diferencia disminuye para mayores longitudes de onda. Sin embargo, la principal diferencia está en la transmitancia luminosa. El film AFDB tiene el valor más bajo de todas las mediciones que se realizaron en este trabajo. Si bien tiene un elevado rechazo en el infrarrojo, la pérdida de transmitancia luminosa puede significar un aumento en el costo de iluminación del interior. Aunque tienen valores de transmitancia más bajos que los films a base de dióxido de vanadio, no cuentan con la capacidad de regular la transmitancia con la temperatura. También se debe tener en cuenta el costo de ambos. Un rollo de 1 x 1,52 m de film 3M Prestige 70 cuesta 450.000 pesos argentinos (*Lámina 3m Pr 70 Control Solar Transparente X 1m - \$ 450.000*, s.f.). El film AFDB es más económico, un rollo de 40 x 100 cm cuesta 7.490 pesos argentinos (*Película de privacidad para ventana de espejo unidireccional, anti UV diurna, bloqueo solar, Control de calor, tinte reflectante para ventana para el hogar, oficina y sala de estar - AliExpress 15*, s.f.)

Tabla 4.7 Parámetros ópticos de los films comerciales. T_{lum} es la transmitancia luminosa y R_{λ} es el rechazo a una determinada longitud de onda.

Muestra	T_{lum} [%]		R_{365} [%]		R_{940} [%]	R_{1400} [%]
	LS 162	LS 162A	LS 162	LS 162A	LS 162	LS 162A
3M Prestige	73,1	72,3	100	100	99,2	87,4
AFDB	11,1	11,3	99,9	99,8	80,1	88,1

Capítulo 5: Conclusiones

Este trabajo se enfocó en la obtención de nanopartículas de dióxido de vanadio y la preparación de films para su uso en ventanas inteligentes. Los films mostraron la capacidad de regular la transmitancia en el rango UV-NIR en función de la temperatura.

La relación molar de los precursores tuvo la mayor influencia sobre la morfología y composición de las nanopartículas obtenidas. Los sistemas C con relación molar de 3:4 proporcionaron varillas de $\text{VO}_2(\text{B})$, mientras que los sistemas O con relación 1:2, ovillos de $\text{VO}_2(\text{D})$. Los sistemas C, con menor tiempo de reacción (5 h) dieron lugar a partículas de menor tamaño. Los sistemas O, con 5 h de reacción, dieron mezclas de morfologías (ovillos, varillas y láminas), lo cual no ocurre con 8 y 20 h de reacción.

El calcinado a 550 °C durante 5 h en el horno tubular fue suficiente para lograr la transformación $\text{VO}_2(\text{B}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{M})$ de los sistemas C. En todos los casos se obtuvo un producto que mostró tanto la composición como la transición de fase propia del $\text{VO}_2(\text{M})$. Incrementar la temperatura de reacción aumentó el calor asociado a la transición y por ende la cantidad de fase M presente. La menor T_c (65,6 °C) se obtuvo con el mayor tiempo de síntesis hidrotérmica de 20 h.

En los sistemas O, no se observó la transición $\text{VO}_2(\text{M}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{R})$ en las curvas de DSC. La morfología y el tamaño de partícula podrían dificultar la reacción del material en el núcleo de los ovillos inhibiendo la conversión $\text{VO}_2(\text{D}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{M})$.

Se formularon dispersiones de partículas de $\text{VO}_2(\text{M})$ en PVB y PVP para generar films termocrómicos. Las dispersiones con 1% p/p mostraron la misma capacidad de modulación solar que los sistemas con 3% p/p, pero con transmitancias en el rango infrarrojo superiores al 90%. Los sistemas con 3% p/p mantuvieron una transmitancia luminosa superior a 70%, con valores de transmitancia menores a lo largo del rango infrarrojo. Esto las hace las mejores formulaciones. El sistema C5 3% tuvo los mejores valores de ΔT_λ a lo largo del espectro NIR, mientras que C20 3% tuvo el valor más alto de ΔT_{2000} y ΔT_{2500} . Esto hace que C20 3% tenga el mayor potencial de modulación solar de los sistemas C.

Al comparar los films a base de dióxido de vanadio con las opciones comerciales, se observa una gran diferencia entre los valores de transmitancia en el rango infrarrojo. Para poder competir, se necesita mejorar la capacidad de modulación solar para aprovechar la ventaja de los films a base de vanadio. Los films producidos en este trabajo poseen transmitancia luminosa superior a la del film AFDB y comparable con la del film 3M Prestige. Estos representan una mejor opción en condiciones ambientales

donde haya constantemente temperaturas altas, ya que es el equivalente a tener un film a base de dióxido de vanadio que se encuentra todo el tiempo a una temperatura mayor a T_c . Sin embargo, la capacidad de autorregulación de las ventanas termocrómicas acompañado de una mayor investigación para mejorar sus parámetros, puede permitir satisfacer un mercado en climas moderados.

Capítulo 6: Trabajo futuro

Como parte del trabajo futuro y en base a los resultados obtenidos, se propone abordar los siguientes aspectos para optimizar el desempeño de las partículas para su aplicación en ventanas:

- Reducción del tamaño de las partículas. Se espera que la disminución de su tamaño mejore las propiedades ópticas de las películas, contribuyendo a un mejor rendimiento en términos de transmisión y reflexión de la luz.
- Incorporación de un dopante, como el wolframio. El uso de un dopante puede reducir la temperatura crítica (T_c) a la que se produce el cambio de transmitancia en el rango de infrarrojo cercano, mejorando así la eficiencia de la película en condiciones específicas de temperatura.
- Utilización de un recubrimiento de sílice. El encapsulado de las nanopartículas con sílice tendría como objetivo atenuar la diferencia de índices de refracción entre las partículas y la matriz polimérica y aumentar estabilidad de las partículas. Además, este recubrimiento permitiría funcionalizar la superficie, lo que reduciría la formación de aglomerados en las dispersiones, mejorando así las propiedades ópticas de las películas.

Además, en cuanto a las partículas con morfología de ovillos, es necesario determinar las condiciones óptimas para el tratamiento térmico posterior y explorar la viabilidad de realizar este tratamiento en aire, lo que podría simplificar el proceso, reduciendo los costos asociados al uso de un horno con atmósfera controlada.

REFERENCIAS

- Aburas, M., Soebarto, V., Williamson, T., Liang, R., Ebendorff-Heidepriem, H., & Wu, Y. (2019). Thermochromic Smart Window Technologies for Building Application: A Review. *Appl. Energy*, 255, 113522.
- Aijaz, A., Ji, Y.-X., Montero, J., Niklasson, G., Granqvist, C., & Kubart, T. (2016). Low-temperature synthesis of thermochromic vanadium dioxide thin films by reactive high power impulse magnetron sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 149, 137-144. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.01.009>
- Azhan, N. H., Su, K., Okimura, K., & Sakai, J. (2015). Radio Frequency Substrate Biasing Effects on the Insulator-Metal Transition Behavior of Reactively Sputtered VO₂ Films on Sapphire (001). *Journal of Applied Physics*, 117, 185307. <https://doi.org/10.1063/1.4921105>
- Babulanam, S. M., Eriksson, T. S., Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G. (1987). Thermochromic VO₂ films for energy-efficient windows. *Solar Energy Materials*, 16(5), 347-363. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0165-1633(87)90029-3)
- Bahena, C., Gómez, N., Garcia-Gutierrez, D., & Néstor, A. (2022). Síntesis hidrotermal de nanomateriales (pp. 239-280). <https://doi.org/10.3926/oms.409.09>
- Bai, K. H., Li, C. C., Xie, B. S., Zhang, D. Y., Lv, Y. F., Xiao, J. B., He, M. Z., Zeng, X. L., Zeng, J. L., & Chen, J. (2022). Emerging PEG/VO₂ Dual Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 239, 111686.
- Bhupathi, S., Wang, S., Ke, Y., & Long, Y. (2023). Recent progress in vanadium dioxide: The multi-stimuli responsive material and its applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 155, 100747. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2023.100747>
- Chen, L. L., Wang, X. F., Wan, D. Y., Cui, Y. Y., Liu, B., Shi, S. Q., Luo, H. J., & Gao, Y. F. (2016). Tuning the Phase Transition Temperature, Electrical and Optical Properties of VO₂ by Oxygen Nonstoichiometry: Insights from First-Principles Calculations. *RSC Adv.*, 6, 73070.
- Chen, Z., Gao, Y., Kang, L., Cao, C., Chen, S., & Luo, H. (2014). Fine Crystalline VO₂ Nanoparticles: Synthesis, Abnormal Phase Transition Temperatures and Excellent Optical Properties of a derived VO₂ Nanocomposite Foil. *J. Mater. Chem. A*, 2, 2718.
- Chen, Z., Gao, Y., Kang, L., Du, J., Zhang, Z., Luo, H., Miao, H., & Tan, G. (2011). VO₂-Based Double-Layered Films for Smart Windows: Optical Design, All-Solution Preparation and Improved Properties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95, 2677.
- Cheng, C., Liu, K., Xiang, B., Suh, J., & Wu, J. (2012). Ultra-long, free-standing, single-crystalline vanadium dioxide micro/nanowires grown by simple thermal evaporation. *Applied Physics Letters*, 100(10), 103111. <https://doi.org/10.1063/1.3693381>
- Cool, N. I., Larriuz, C. A., James, R., Ayala, J. R., Anita, Al-Hashimi, M., & Banerjee, S. (2022). Thermochromic Fenestration Elements Based on the Dispersion of Functionalized VO₂ Nanocrystals within a Polyvinyl Butyral Laminate. *ACS Engineering Au*, 2(6), 477-485. <https://doi.org/10.1021/acsengineeringau.2c00027>

- Cui, Y., Shi, S., Chen, L., Luo, H., & Gao, Y. (2015). Hydrogen-Doping Induced Reduction In the Phase Transition Temperature of VO₂: A First-Principles Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 20998.
- Currie, M., Mastro, M. A., & Wheeler, V. D. (2017). Characterizing the Tunable Refractive Index of Vanadium Dioxide. *Opt. Mater. Express*, 7(5), 1697.
- De Bastiani, M., Saidaminov, M. I., Dursun, I., Sinatra, L., Peng, W., Buttner, U., Mohammed, O. F., & Bakr, O. M. (2017). Thermochromic Perovskite Inks for Reversible Smart Window Applications. *Chem. Mater.*, 29, 3367.
- Du, Y., Liu, S., Zhou, Z., Lee, H. H., Ho, T. C., Feng, S.-P., & Tso, C. Y. (2022). Study on the Halide Effect of MA₄PbX₆·2H₂O Hybrid Perovskites – From Thermochromic Properties to Practical Deployment for Smart Windows. *Mater. Today Phys.*, 23, 100624.
- El-Din, N. M. S., & Sabaa, M. W. (1995). Thermal Degradation of Poly(vinyl butyral) Laminated Safety Glass. *Polym. Degrad. Stab.*, 47(2), 283.
- Eyert, V. (2011). VO₂: A Novel View From Band Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 107, 016401.
- Feng, W., Zou, L., Gao, G., Wu, G., Shen, J., & Li, W. (2016). Gasochromic smart window: Optical and thermal properties, energy simulation and feasibility analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144, 316-323. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.029>
- Fleer, N. A., Pelcher, K. E., Nieto, K., Braham, E. J., Zou, J., Horrocks, G. A., Naoi, Y., Depner, S. W., Schultz, B. J., Amano, J., Sellers, D. G., & Banerjee, S. (2018). Elucidating the Crystallite Size Dependence of the Thermochromic Properties of Nanocomposite VO₂ Thin Films. *ACS Omega*, 3(10), 14280.
- Guan, S. (2019). Careful investigation of vanadium dioxide synthesis: Physico-chemical properties, elemental doping and film applications.
- Guo, H., Wang, Y. G., Fu, H. R., Jain, A., & Chen, F. G. (2021). Influence of dopant valence on the thermochromic properties of VO₂ nanoparticles. *Ceramics International*, 47(15), 21873-21881. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.205>
- Guo, H., Wang, Y. G., Jain, A., Fu, H. R., & Chen, F. G. (2021). Preparation of W/Zr Co-Doped VO₂ with Improved Microstructural and Thermochromic Properties. *J. Alloys Compd.*, 878, 160352.
- Horwitz, J. (2011). Infrared Refractive Index of Polyethylene and a Polyethylene-Based Material. *Optical Engineering*, 50(9), 093603.
- IEA (2023), Final energy consumption of buildings relative to other sectors, 2022, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/final-energy-consumption-of-buildings-relative-to-other-sectors-2022>, Licence: CC BY 4.0
- Ji, C., Wu, Z., Lu, L., Wu, X., Wang, J., Liu, X., Zhou, H., Huang, Z., Gou, J., & Jiang, Y. (2018). High thermochromic performance of Fe/Mg co-doped VO₂ thin films for smart window applications. *J. Mater. Chem. C*, 6(24), 6502-6509. <https://doi.org/10.1039/C8TC01111G>

- Kang, L., Gao, Y., Luo, H., Chen, Z., Du, J., & Zhang, Z. (2011). Nanoporous Thermo-chromic VO₂ Films with Low Optical Constants, Enhanced Luminous Transmittance and Thermo-chromic Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 135.
- Ke, Y., Chen, J., Lin, G., Wang, S., Zhou, Y., Yin, J., Lee, P. S., & Long, Y. (2019). Smart Windows: Electro-, Thermo-, Mechano-, Photochromics, and Beyond. *Advanced Energy Materials*, 9(39), 1902066. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902066>
- Lámina 3m Pr 70 Control Solar Transparente X 1m - \$ 450.000.* (s.f.). Mercado Libre Argentina. https://articulo.mercadolibre.com.ar/MLA-1361104564-lamina-3m-pr-70-control-solar-transparente-x-1m- JM#polycard_client=search-nordic&position=17&search_layout=stack&type=item&tracking_id=fdcdc99e-b113-4b1c-a31e-a6bb206935e2&wid=MLA1361104564&sid=search
- Li, B., Tian, S., Tao, H., & Zhao, X. (2019). Tungsten doped M-phase VO₂ mesoporous nanocrystals with enhanced comprehensive thermo-chromic properties for smart windows. *Ceramics International*, 45(4), 4342-4350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.109>
- Li, X., Chen, X., Chen, X., Han, C., & Shi, C. (2007). Hydrothermal synthesis and characterization of VO₂ (B) nanorods array. *Journal of Crystal Growth*, 309(1), 43-47. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.003>
- Li, X.-H., Liu, C., Feng, S.-P., & Fang, N. X. (2019). Broadband Light Management with Thermo-chromic Hydrogel Microparticles for Smart Windows. *Joule*, 3, 290.
- Liang, S., Shi, Q., Zhu, H., Peng, B., & Huang, W. (2016). One-Step Hydrothermal Synthesis of W-Doped VO₂ (M) Nanorods with a Tunable Phase-Transition Temperature for Infrared Smart Windows. *ACS Omega*, 1(6), 1139-1148. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00221>
- Liebsch, A., Ishida, H., & Bihlmayer, G. (2005). Coulomb Correlations and Orbital Polarization in the Metal-Insulator Transition of VO₂. *Phys. Rev. B*, 71, 085109.
- Liu, C., Cao, X., Kamysny, A., Law, J. Y., Magdassi, S., & Long, Y. (2014). VO₂/Si-Al Gel Nanocomposite Thermo-chromic Smart Foils: Largely Enhanced Luminous Transmittance and Solar Modulation. *J. Colloid Interface Sci.*, 427, 49.
- Liu, S., Du, Y. W., Tso, C. Y., Lee, H. H., Cheng, R., Feng, S.-P., & Yu, K. M. (2021). Organic Hybrid Perovskite (MAPbI₃-xCl_x) for Thermo-chromic Smart Window with Strong Optical Regulation Ability, Low Transition Temperature, and Narrow Hysteresis Width. *Adv. Funct. Mater.*, 31, 2010426.
- Liu, S., Tso, C. Y., Lee, H. H., Du, Y. W., Yu, K. M., Feng, S. P., & Huang, B. L. (2021). Self-Densified Optically Transparent VO₂ Thermo-chromic Wood Film for Smart Windows. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 22495.
- Liu, X., & Wu, Y. (2021). Experimental Characterisation of a Smart Glazing with Tuneable Transparency, Light Scattering Ability and Electricity Generation Function. *Appl. Energy*, 303, 117521.
- Liu, Y., Lv, W., Feng, J., Tian, J., Wang, P., Xu, L., Long, Y., & Yao, L. (2024). Emerging Thermo-chromic Perovskite Materials: Insights into Fundamentals, Recent Advances

- and Applications. *Advanced Functional Materials*, 34.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202402234>
- Malarde, D., Johnson, I. D., Godfrey, I. J., Powell, M. J., Cibir, G., Quesada-Cabrera, R., Darr, J. A., Carmalt, C. J., Sankar, G., Parkin, I. P., & Palgrave, R. G. (2018). Direct and continuous hydrothermal flow synthesis of thermochromic phase pure monoclinic VO₂ nanoparticles. *J. Mater. Chem. C*, 6(43), 11731-11739.
<https://doi.org/10.1039/C8TC00859K>
- Mao, L., & Liu, C. (2008). A new route for synthesizing VO₂(B) nanoribbons and 1D vanadium-based nanostructures. *Materials Research Bulletin*, 43(6), 1384-1392.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.06.048>
- Matsumoto, I., Sekiya, R., Fukui, H., Sun, R.-D., & Haino, T. (2022). Electrochromism of Nanographenes in the Near-Infrared Region. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(17), e202200291. <https://doi.org/10.1002/anie.202200291>
- Miguel, M. de la P., Penelas, M. J., Arenas, G. F., Hoppe, C. E., Parra, R., & Puig, J. (2025). Effect of silica nanoshell on the stability and thermochromic properties of monoclinic VO₂ particles dispersed in Poly(vinylbutyral) films. *Materials Today Communications*, 44, 111858. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.111858>
- Mlyuka, N. R., Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G. (2009). Thermochromic Multilayer Films of VO₂ and TiO₂ with Enhanced Transmittance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, 1685.
- Morin, F. J. (1959). Oxides Which Show a Metal to Insulator Transition at the Neel Temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 3, 34.
- Naoi, Y., & Amano, J. (2016). Optimization of VO₂ Nanowire Polymer Composite Thermochromic Films by Optical Simulation. *J. Appl. Phys.*, 120(23), 235301.
- Película de privacidad para ventana de espejo unidireccional, anti UV diurna, bloqueo solar, Control de calor, tinte reflectante para ventana para el hogar, oficina y sala de estar - AliExpress 15. (s.f.).
 aliexpress. https://es.aliexpress.com/item/1005005240968001.html?spm=a2g0o.order_list.order_list_main.5.17e1194d54xesg&gatewayAdapt=glo2esp4itemAdapt#nav-specification
- Petrov, G. I., Yakovlev, V. V., & Squier, J. (2002). Raman Microscopy Analysis of Phase Transformation Mechanisms in Vanadium Dioxide. *Appl. Phys. Lett.*, 81, 1023.
- Popuri, S. R., Miclau, M., Artemenko, A., Labrugere, C., Villesuzanne, A., & Pollet, M. (2013). Rapid Hydrothermal Synthesis of VO₂ (B) and Its Conversion to Thermochromic VO₂ (M1). *Inorganic Chemistry*, 52(9), 4780-4785. <https://doi.org/10.1021/ic301201k>
- Rice, T. M., Launois, H., & Pouget, J. P. (1994). Comment on "VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A View From Band Theory". *Phys. Rev. Lett.*, 73, 3042.
- Sala, R. L., Goncalves, R. H., Camargo, E. R., & Leite, E. R. (2018). Thermosensitive Poly (N-vinylcaprolactam) as A Transmission Light Regulator in Smart Windows. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 186, 266.

- Shen, N., Dong, B. R., Cao, C. X., Chen, Z., Liu, J. J., Luo, H. J., & Gao, Y. F. (2016). Lowered Phase Transition Temperature and Excellent Solar Heat Shielding Properties of Well-Crystallized VO₂ by W Doping. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 28010.
- Song, Z., Zhang, L., Xia, F., Webster, N. A. S., Song, J., Liu, B., Luo, H., & Gao, Y. (2016). Controllable synthesis of VO₂(D) and their conversion to VO₂(M) nanostructures with thermochromic phase transition properties. *Inorg. Chem. Front.*, 3(8), 1035-1042. <https://doi.org/10.1039/C6QI00102E>
- Valmalette, J.-C., & Gavarri, J.-R. (1998). High efficiency thermochromic VO₂(R) resulting from the irreversible transformation of VO₂(B). *Materials Science and Engineering: B*, 54(3), 168-173. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00148-2)
- Wang, M., Gao, Y., Cao, C., Chen, K., Wen, Y., Fang, D., Li, L., & Guo, X. (2014). Binary Solvent Colloids of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel for Smart Windows. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 18462.
- Wang, S., Liu, M., Kong, L., Long, Y., Jiang, X., & Yu, A. (2016). Recent progress in VO₂ smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties. *Progress in Materials Science*, 81, 1-54. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.03.001>
- Warwick, M. E. A., & Binions, R. (2014). Chemical vapour deposition of thermochromic vanadium dioxide thin films for energy efficient glazing. Innovative processing of inorganic films and nanostructures of functional materials, Symposium Q, 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies, 30 June to 5 July 2013, Singapore, 214, 53-66. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.10.040>
- Wentzcovitch, R. M., Schulz, W. W., & Allen, P. B. (1994). VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A View From Band Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 72, 3389.
- Whittaker, L., Jaye, C., Fu, Z., Fischer, D. A., & Banerjee, S. (2009). Depressed Phase Transition in Solution-Grown VO₂ Nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 131(25), 8884-8894. <https://doi.org/10.1021/ja902054w>
- Xun Cao & Ping Jin. (2018). Solar Modulation Utilizing VO₂-Based Thermochromic Coatings for Energy-Saving Applications. En Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar, & Hyung-Shik Shin (Eds.), *Emerging Solar Energy Materials* (p. Ch. 1). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75584>
- Xygkis, M., Gagaoudakis, E., Zouridi, L., Markaki, O., Aperathitis, E., Chrissopoulou, K., Kiriakidis, G., & Binas, V. (2019). Thermochromic Behavior of VO₂/Polymer Nanocomposites for Energy Saving Coatings. *Coatings*, 9, 163.
- Yang, F., Shi, X., Chen, Z., Ma, D., Wu, Y., Luo, H., & Gao, Y. (2016). Crystallized TiO₂ (A)–VO₂ (M/R) nanocomposite films with electrochromism–thermochromism dual-response properties. *RSC Adv.*, 6(38), 32176-32182. <https://doi.org/10.1039/C6RA05700D>
- Zhang, J., Wang, T. F., Xu, W. W., Yang, X. H., Zuo, X. L., Cheng, W. W., & Zhou, C. B. (2021). Thermochromic VO₂-SiO₂ Composite Coating from Ammonium Citrate-Oxovanadate(IV). *Nanotechnology*, 32, 225402.
- Zhang, Y., Tso, C. Y., Inigo, J. S., Liu, S., Miyazaki, H., Chao, C. Y. H., & Yu, K. M. (2019). Perovskite Thermochromic Smart Window: Advanced Optical Properties and Low Transition Temperature. *Appl. Energy*, 254, 113690.

- Zhang, Z., Zhang, L., Zhou, Y., Cui, Y., Chen, Z., Liu, Y., Li, J., Long, Y., & Gao, Y. (2023). Thermochromic Energy Efficient Windows: Fundamentals, Recent Advances, and Perspectives. *Chemical Reviews*, 123(11), 7025-7080. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00762>
- Zhao, X., Sun, J., Ma, J., Liu, T., Guo, Z., Yang, Z., Yao, W., & Jiang, X. (2022). Combining reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and thiol-ene click reaction for application of core-shell structured VO₂@polymer nanoparticles to smart window. *Sustainable Materials and Technologies*, 32, e00420. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00420>
- Zhou, Y., Cai, Y. F., Hu, X., & Long, Y. (2014). Temperature-Responsive Hydrogel with Ultra-Large Solar Modulation and High Luminous Transmission for “Smart Window” Applications. *J. Mater. Chem. A*, 2, 13550.
- Zou, X., Ji, H., Zhao, Y., Lu, M., Tao, J., Tang, P., Liu, B., Yu, X., & Mao, Y. (2021). Research Progress of Photo-/Electro-Driven Thermochromic Smart Windows. *Nanomaterials*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/nano11123335>
- Zomaya, D., Xu, W. Z., Grohe, B., Mittler, S., & Charpentier, P. A. (2020). Bimodal size distribution of VO₂ nanoparticles in hydrophilic polymer films for temperature-triggered infrared transmission control. *ACS Applied Nano Materials*, 3(7), 6645-6653.