

ESTUDIOS DE OXIDACIÓN DE MICRO- Y NANO-PARTICULAS Y DE CAPAS DELGADAS DE VANADIO

Santos A.J., Escanciano M., Lacroix B., Yeste M.P., Jiménez, J.J., Casas-Acuña, A., García R., Morales F.M.

Dto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Instituto IMEYMAT, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz.

Tras su oxidación, el vanadio puede originar mezclas de una gran diversidad de estequiometrías, e incluso a muchas variedades cristalinas del mismo polimorfo de óxido de vanadio. El dióxido monoclínico VO₂ (M1) se transforma en fase rutilo VO₂(R), mediante una abrupta transición termocrómica. Asimismo, con la incorporación en el M1-VO₂ cristalino de pequeñas cantidades de átomos ajenos a su red, como W, Mo, Nb, o Fe se consigue modular la temperatura de transición (T_c) a valores por debajo de los 68°C, mejorando, de este modo, su aplicabilidad en sectores como el de los habitáculos acristalados (casas, coches, etc.), donde se dispondría de un material que integrado en los vidrios, ya fuese en forma nanopartículas o como revestimiento, haría que las ventanas dejaran pasar a bajas temperaturas la radiación solar con sus componentes visible e infrarroja, pero que, a temperaturas más elevadas, bloquearían el paso del calor (IR), pero seguiría dejando pasar la luz (iluminación visible).

Sin embargo, la mayoría de métodos para sintetizar productos de alta carga de VO₂ (M1) conllevan algunas desventajas como condiciones experimentales rígidas, toxicidad del reactivo, presencias de impurezas, poca estabilidad del producto o el uso de mezclas de reactivos líquidos y tensioactivos. Conscientes de esta oportunidad, el reto

principal del proyecto liderado por el Dr. Santos fue plantear procedimientos simples de fabricación de partículas y capas delgadas de VO₂ por vía seca mediante nanopartículas y capas delgadas de vanadio (colaboración internacional con el Instituto FEMTO-ST, Francia) que permitan una tecnología limpia, segura y barata, fácil de implementar incluso para la producción industrial. De este modo, gracias al control exhaustivo de los parámetros de tratamiento térmico, se logró la formación de sistemas con elevadas concentraciones de VO₂(M1).

A tal fin, nos centramos, en primera instancia, en la oxidación de nanopartículas de vanadio, abordando la caracterización estructural, composicional y térmica de los productos de reacción mediante técnicas XRD, SEM, HR-TEM y DSC. El conjunto de todas estas técnicas, así como la retroalimentación continua de los resultados obtenidos a través de las mismas, permitió la optimización del proceso, el cual fue evaluado mediante los calores latentes de transición metal-aislante (MIT) obtenidos mediante DSC. De este modo, se determinó una vía de máxima carga de VO₂(M1) para nanopartículas de vanadio sometidas a dos ciclos térmicos consecutivos a 625°C durante 300 segundos (>70% en peso de VO₂, calor latente de 21–23 J·g⁻¹). Esta estrategia de tratamiento térmico también demostró

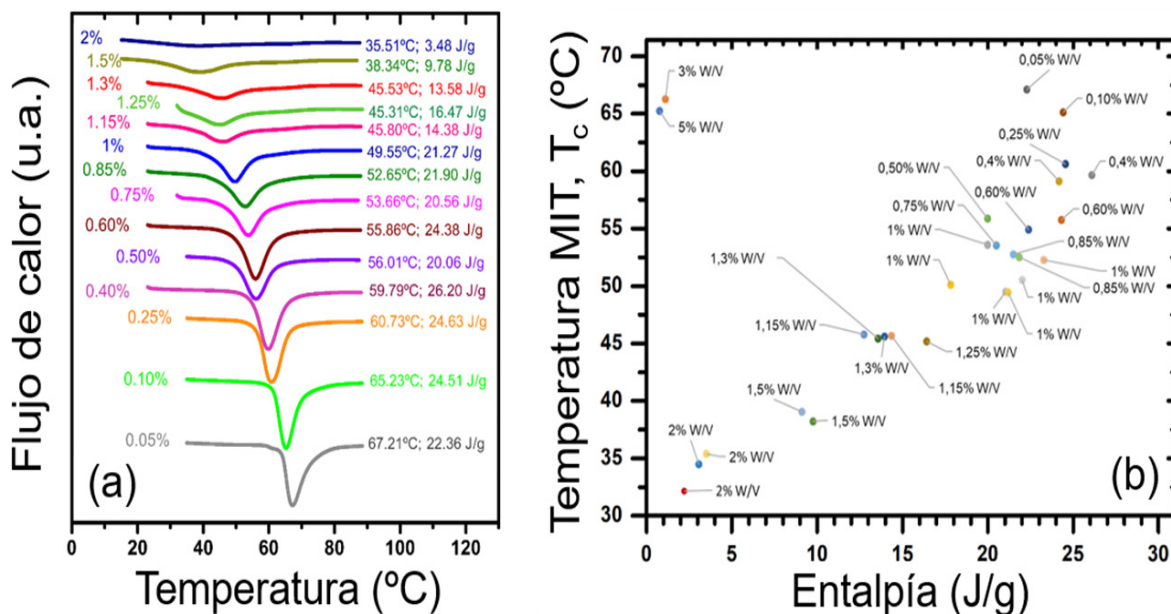


Figura 1. (a) Picos endotérmicos DSC para la mayoría de las composiciones (% at. W/V) ensayadas (tratamiento consistente en 2 ciclos térmicos a 625°C durante 300s). (b) T_c vs ΔH para todos los dopados con W de 2 ciclos.

Esta estrategia de tratamiento térmico también demostró ser compatible con procesos de dopado mediante impregnación simple de polvos de vanadio con una disolución acuosa de un precursor de W previa al tratamiento térmico.

ser compatible con procesos de dopado mediante impregnación simple de polvos de vanadio con una disolución acuosa de un precursor de W previa al tratamiento térmico, resultando en bajadas considerables de la temperatura de transición (30–50°C) sin mermar en exceso los valores de entalpía de transformación (Fig. 1).

La experiencia y criterios adquiridos durante la oxidación de los sistemas anteriores sirvió de base para abordar la oxidación de capas delgadas de V. En esta ocasión, los sistemas resultantes fueron estudiados mediante técnicas de espectroscopía Raman, microscopía electrónica SEM y (S) TEM-EELS, y microscopía KPFM a temperatura variable

(Fig. 2), lo cual permitió valorar el efecto de los parámetros de tratamiento térmico sobre la formación de VO₂, el tamaño del grano generado, y las características termocrómicas de la película. Asimismo, se determinaron las condiciones óptimas para la síntesis de capas delgadas de VO₂(M1), las cuales consistían en combinar procesos GLAD ($\alpha = 85^\circ$) y RGPP (pulsos de oxígeno $\leq 2s$) durante los procesos de deposición, seguidos de tratamientos térmicos rápidos ($\leq 45s$) en atmósfera de aire a 550°C.

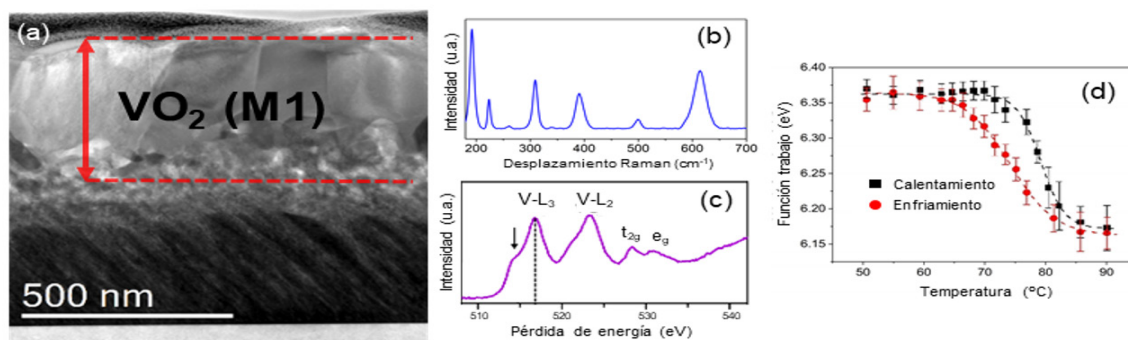


Figura 2. (a) Micrografía (S)TEM-BF de una capa delgada de vanadio tras ser sometida a un tratamiento térmico de calentamiento rápido. Espectros (b) Raman y (c) (S)TEM-EELS obtenidos en la zona resaltada en (a). (d) Gráfico función trabajo vs temperatura para la capa delgada mostrada en (a) obtenido durante experimentos de calentamiento (cuadrados negros) y enfriamiento (círculos rojos).



El Dr. Antonio J. Santos Izquierdo-Bueno es Ingeniero Químico por la Universidad de Cádiz desde 2015. Entre 2017-2021 realizó su Tesis Doctoral, con mención internacional y calificación sobresaliente “cum laude”, dentro del Grupo de Investigación “Ciencia e Ingeniería de Materiales” (TEP-120). Desde 2022, es beneficiario de un contrato Margarita Salas gracias al cual se encuentra realizando una estancia de investigación postdoctoral por dos años en el Instituto FEMTO-ST de Besançon (Francia), centrado sus investigaciones en el desarrollo de materiales nanoestructurados multifuncionales basados en la actividad termocrómica del dióxido de vanadio para su utilización en ventanas inteligentes.