Informe Final

Documento 1

Proyecto de Investigación desarrollado en el ITCR con apoyo de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión bajo el código 1450026

Ventanas inteligentes: Aplicaciones a la eficiencia energética en el diseño arquitectónico de fachadas.

2020-2023

Autores

Natalia Murillo Quirós (Coordinadora)

Ricardo Starbird Pérez

Víctor Vega Garita

Índice general

Código y Título del Proyecto 3

Autores 3

Colaboradores Externos 3

Resumen 4

Introducción 5

Marco teórico 7

Materiales Termocrómicos 7

Dióxido de Vanadio 7

Recubrimientos de ventanas con VO_2 9

Métodos 12

OE 1: Fabricación de matriz polimérica (NOA-65) con inserción de nanopartículas dopadas con tungsteno de (VO_2-δWδ) y cristal líquido 12

OE 2. Establecimiento de protocolo de preparación de recubrimientos termocrómicos 15

OE 3 Caracterización energética de la película 16

OE 4. Establecimiento de protocolo de síntesis para áreas medias (20 x 20 cm^2) 17

Resultados 19

Caracterización de las muestras de VO_2 con y sin dopaje W 19

Control del tamaño de partícula 23

Incorporación del VO_2 en matriz polimérica 25

Sistema para recubrimientos de vidrio 27

Propiedades ópticas de las películas 28

Resultados Pasantía 30

Conclusiones 34

Recomendaciones 34

Agradecimientos 34

Referencias 36

Apéndice 1: Características de las resinas NOA 89H y NOA 13685 40

Apéndice 2: Diseño del Sloth Die Coater 41

Código y Título del Proyecto

Código: 1450026

Ventanas inteligentes: Aplicaciones a la eficiencia energética en el diseño arquitectónico de fachadas.

Autores

Natalia Murillo Quirós, M.Sc. (Coordinadora)	Escuela de Física
Ricardo Starbird Pérez, Ph.D.	Escuela de Química
Víctor Vega Garita, Ph.D.	Escuela de Física

Colaboradores Externos

Esteban Avendaño Soto, Ph.D.	Escuela de Física, CICIMA, UCR
Erick Castellón Elizondo, Ph.D.	Escuela de Química, CICIMA, UCR
Mónica Morales Masis, Ph.D.	Instituto Mesa+, Universidad de Twente

Resumen

Las ventanas son elementos que regulan el tránsito de radiación que define la temperatura interna de un recinto. Una ventana inteligente es un sistema capaz de modular sus propiedades ópticas y térmicas debido a un estímulo externo.

Los más recientes avances en ventanas inteligentes apuntan al uso de dióxido de vanadio que posee una temperatura crítica (68 °C), donde presenta una transición semiconductor-metal en la que aumenta la reflexión en infrarrojo del espectro solar, lo que evita el calentamiento interno del edificio, y a la vez se deja prácticamente inalterado el paso de la parte visible.

En este proyecto se propone diseñar una ventana termocrómica que combine el óxido de vanadio dopado con tungsteno en una matriz polimérica. Esta mezcla se puede laminar o utilizar como recubrimiento en substratos de vidrio, la capacidad de auto regulación del dióxido de vanadio ofrece un gran potencial en la reducción del consumo energético en edificios. Para ello se trabaja la síntesis hidrotermal con el fin de producir dióxido de vanadio dopado con tungsteno en polvo que posteriormente se mezcla con diferentes matrices poliméricas con las que luego se recubre vidrio.

Por medio de diferentes mediciones podemos comprobar que producimos óxido de vanadio termocrómico y que su inserción en diferentes matrices poliméricas no altera sus propiedades. Además, obtuvimos recubrimientos termocrómicos en vidrios de 20 x 20 cm^2. En este proyecto, por medio de una pasantía se estudiaron las propiedades de los recubrimientos del óxido de titanio, primer paso para explorar la adición de propiedades antirreflejos a los recubrimientos.

Palabras clave: ventanas inteligentes, termocromismo, dióxido de vanadio, matriz polimérica.

Introducción

El control dinámico de la luz natural ha sido un objetivo de la industria de diseño arquitectónico, especialmente en área de fachadas [1], por lo que las ventanas han sido señaladas como su componente menos eficiente desde el punto de vista energético [2]. Es importante recalcar que este problema no puede ser tratado de forma independiente al diseño arquitectónico pues responde una parte integral del mismo.

El calentamiento global, el uso excesivo de combustibles fósiles, el calor que despiden los aparatos eléctricos y el calor que genera la iluminación natural que entra por las ventanas, tienen como consecuencia el aumento del uso de aires acondicionados en ambientes internos en las edificaciones, por lo que una mejora en el rendimiento térmico de las ventanas lograría una reducción apreciable en consumo eléctrico [2].

Los avances más recientes apuntan al uso del dióxido de vanadio, principalmente en la forma de películas delgadas basados en nanopartículas [3]. El óxido de vanadio termocrómico, tiene la característica de que al alcanzar una temperatura crítica (τ_c = 68 °C), cambia de estructura cristalina y presenta una transición de semiconductor a metal. Este cambio ocurre con el consecuente aumento de la reflexión en el rango infrarrojo del espectro solar [4].

El desempeño energéticamente eficiente de dispositivos termocrómicos proviene de la modulación de fenómenos ópticos (transmitancia y reflectancia) entre el estado transparente (semiconductor) y el opaco (metálico) en el rango infrarrojo-visible del espectro solar, buscando temperaturas críticas en el rango de 20 °C a 30 °C que hacen que la capacidad modulación aumente un 30 % respecto a otras temperaturas [5].

Para alcanzar este requerimiento, se opta por dopar el óxido de vanadio con elementos como el Tungsteno (W) o Magnesio (Mg), cuyo efecto es la disminución de la temperatura crítica del material [6]. Adicionalmente, se disminuye la diferencia de temperaturas en que la transición de fase semiconductor/metal sucede entre el enfriamiento y el calentamiento (histéresis). Ambas características conllevan una disminución en la temperatura interna de una habitación [7]. La adición de este dopante en películas de diferentes capas mejora la variedad de tonalidades, saturación y opacidad de la ventana [6].

Es debido a estas razones que las ventanas inteligentes basadas en dióxido de vanadio son un campo de investigación con un gran potencial dirigido a prevalecer en el diseño de fachadas y mejorar la eficiencia energética de los edificios que poseen un gran potencial en el diseño futuro de redes inteligentes para el manejo energético eficiente de edificios [8].

En este proyecto se propone estudiar materiales termocrómicos específicamente basados en óxidos de vanadio, con el fin de ser utilizados en el diseño de ventanas inteligentes incorporados en una matriz polimérica. En esta etapa es necesario sintetizar dióxido de vanadio (con y sin dopaje) en nuestro laboratorio e integrarlo en una matriz polimérica en diferentes concentraciones manteniendo las propiedades del producto sintetizado. Para esto se estudiarán y establecerán protocolos para la aplicación de métodos de síntesis hidrotermal y spin coating y la litografía para la obtención de películas en sustratos de vidrio con tamaños mayores al de un portaobjetos. Tanto el material sintetizado como para la película serán caracterizadas por medios ópticos, térmicos.

Marco teórico

Materiales Termocrómicos

El termocromismo, puede describirse como una dependencia en función de la temperatura de las propiedades ópticas de un material. Esta se expresa como un cambio en el color, pasando de transparente a difuso u opaco y reflectivo ante un cambio en la temperatura [9]. El material termocrómico más promisorio en este momento es el dióxido de vanadio [10], porque posee una temperatura de transición cercana a la temperatura ambiente y su comportamiento termocrómico se debe a una transición metal-semiconductor por una transición de fase de primera especie activada térmicamente. Actualmente se estudian sus propiedades para el diseño de ventanas inteligentes que permiten regular el paso de radiación en espacios habitables.

La comprensión del fenómeno de termocrómico, sus mecanismos y la forma de implementarlos es de especial importancia en el ejercicio de la arquitectura moderna [9] que debe responder a criterios de eficiencia energética sin abandonar su interés en el diseño.

Dióxido de Vanadio

El dióxido de vanadio (VO_2) presenta un cambio de fase de primera especie, resultado de una transición cristalográfica pasando de un estado semiconductor (fase monocíclica) a un estado metálico (fase tetragonal) cuando su temperatura alcanza el valor crítico de 68 °C. Específicamente, por encima de la temperatura crítica, el VO_2 tiene una estructura metálica (rutilo) formada por una red cristalina tetragonal simple. En la Figura 1 se muestra la fase semiconductora que corresponde a una estructura cristalina monoclínica [11].

(a) (b)

Figura 1. Estructura Electrónica del VO_2.
(a) La estructura del VO_2, cuando $T > T_c$. Los círculos rojos representan los iones de V^{4+} y los azules son iones de O^{2-} . (b) La estructura del semiconductor VO_2 cuando $T < Tc$ [12].

En la práctica, dos posibles maneras de detectar el cambio de fase pueden ser: por medio de la medición de la resistencia eléctrica del material [11] o utilizando la técnica de Calorimetría Diferencial del Barrido (DSC) [13]. En la Figura 2 se presentan los resultados experimentales que fueron obtenidos para una muestra de polvo nanométrico de VO_2, que verifican la reversibilidad del cambio de fase, lo que es esencial para el funcionamiento de una ventana.

Es importante notar que la transición no se produce a una temperatura fija, si no alrededor de ella, para la muestra analizada sucede aproximadamente entre los 67 °C para el calentamiento y a 62 °C en el enfriamiento, la histéresis se atribuye a efectos del tamaño y distribución de las partículas.

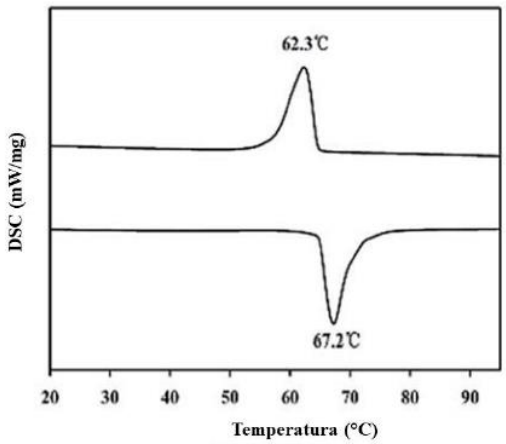


Figura 2. Análisis de DSC para una muestra de polvos de VO_2 [13].

Recubrimientos de ventanas con VO_2

Es posible depositar nanopartículas de óxido de vanadio sobre un vidrio y modular la entrada de energía solar en el infrarrojo (calentamiento) mientras que el paso de luz visible se mantiene casi inalterado (ver Figura 3). El cambio en el rango infrarrojo, donde se observa una resistividad baja al calentar el material adquiriendo un carácter metálico, es consistente con el aumento de la reflectancia y por ende el bloqueo del paso de calor por encima de la temperatura crítica. Estos cambios, producto de la respuesta del material a estímulos ambientales hace del VO_2 un material ideal para la fabricación de ventanas inteligentes.

Figura 3. Reflectancia y transmitancia para un recubrimiento delgado de VO_2. A la izquierda debajo la temperatura crítica de 68 °C, a la derecha por encima de la misma.

En la Figura 4 se pueden ver los diferentes espectros de reflectancia y transmitancia para un recubrimiento delgado (≈ 50 nm) de VO_2, en ella se observa la naturaleza metálica del compuesto. Aun cuando la temperatura crítica de 68 °C es un valor significativamente mayor que la temperatura ambiente, es el que tiene el valor más cercano por lo que sigue siendo atractivo para el diseño de dispositivos dinámicos para el control de luz y el calor [3]. Adicionalmente, se puede reducir esta temperatura crítica significativamente algunas decenas de grados mediante el dopado del óxido [6].

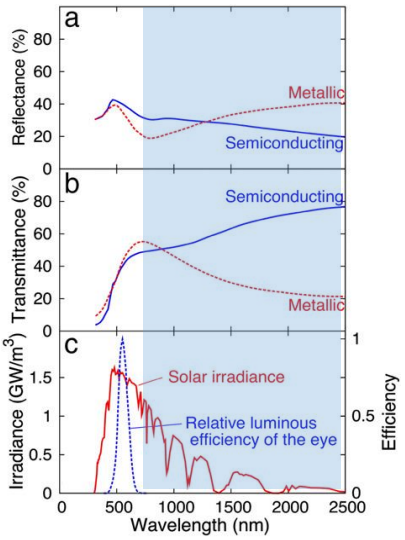


Figura 4. Espectro de reflectancia y transmitancia para una película delgada de VO_2. (a) reflectancia, (b) transmitancia para una película de VO_2 de 0.05 µm de espesor en estados semiconductor ($\tau<\tau c$) y metálico ($\tau>\tau c$); (c) ilustra los espectros típicos de eficiencia del ojo humano y de irradiación solar. El sombreado corresponde a la longitud de onda del infrarrojo cercano [14].

La fabricación y ensamblaje de ventanas seguras y útiles, representa un reto, esto porque en condiciones normales el vidrio se comporta como un material elástico lineal que se quebrará cuando el estrés realizado sobre el mismo sobrepase un valor crítico. Para alcanzar un nivel de seguridad se debe aumentar la plasticidad estructural de la ventana, esto se logra con la construcción de paneles laminados individuales, alternados con capas de resinas poliméricas transparentes y elásticas, comúnmente conocido como vidrio laminado [15]. Esta estrategia de ensamblaje es ideal para las características de las ventanas termocrómicas, porque permitiría la adición de otras tecnologías, tales como películas “self cleanning”, antirreflejo, baja emisividad, entre otros.

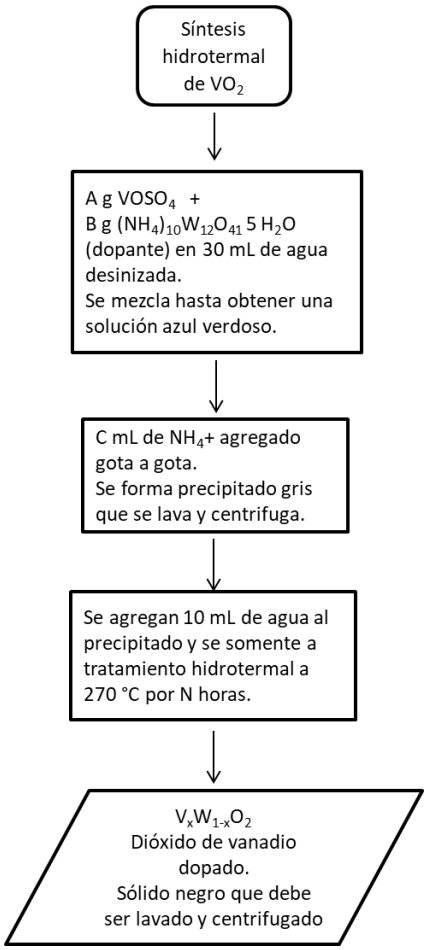
Los estudios que modelan y calculan la eficiencia energética y la transferencia de calor de las ventanas termocrómicas apuntan a que el ahorro energético de esta tecnología tiene un mejor desempeño en climas cálidos que demandan enfriamiento dentro de los edificios [16]. Este resultado se repite en un reciente estudio en el que se corrieron modelos para diferentes climas: frío (Moscú), variable (París) y caliente (El Cairo). En los tres las ventanas termocrómicas generaron un ahorro de energía, sin embargo el clima caliente llamó la

atención pues con una temperatura crítica de 20 °C llegó a registrarse un ahorro de 45.3 % (2170 kWh) para necesidades de enfriamiento de una habitación, respecto a una ventana convencional [17], por lo que es razonable desarrollar una investigación de este tema en climas tropicales, como el costarricense y ofrecer una solución deseable para una fachada arquitectónica que contemple el ahorro energético al controlar la temperatura al mismo tiempo que el bienestar y confort lumínico dentro de un recinto.

Métodos

OE 1: Fabricación de matriz polimérica (NOA-65) con inserción de nanopartículas dopadas con tungsteno de (VO_2-δWδ) y cristal líquido

Se utilizó la síntesis de nanopartículas de óxido de vanadio con valencia +4 por el método hidrotermal, representado en la Figura 5, posee la virtud de realizar el dopaje mediante un único paso en la misma producción del óxido de vanadio.



Nombre	Fórmula
Oxido de sulfato de vanadio (IV)	$VOSO_4$ H_2O
Paratungsteno de Amonio	$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ 5 H_2O
Amonio	NH_4

Figura 5. Diagrama de síntesis hidrotermal para obtener dióxido de vanadio dopado con Tungsteno. En experiencias anteriores se determinó un tiempo N= 6 horas.

Para aplicaciones de ventanas termocrómicas inteligentes la síntesis hidrotermal debe realizarse de forma que se alcance aproximadamente un 2 % de dopante, según lo muestra

la literatura [18] (ver Figura 6), con el fin de alcanzar una temperatura de transición de alrededor de 20 °C.

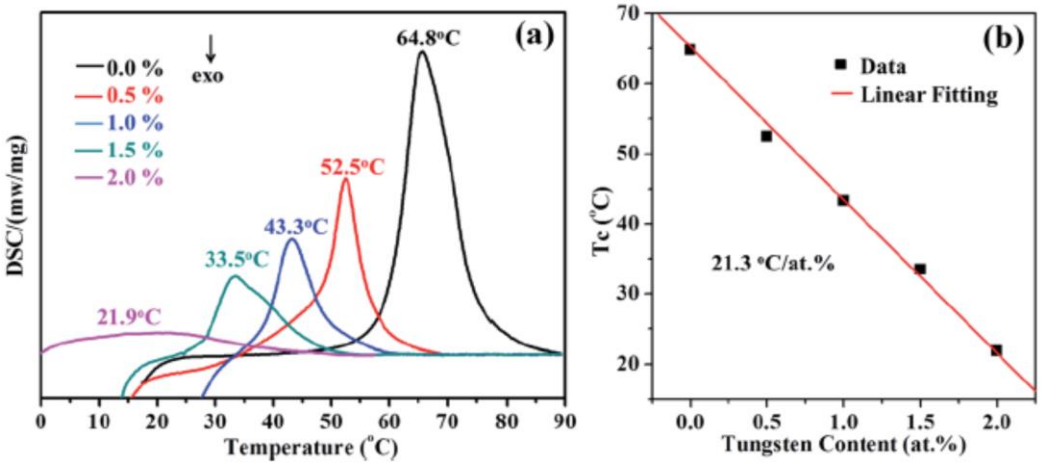


Figura 6. Temperaturas de transición para el VO_2 en función del porcentaje de Tungsteno dopante [18]

(a) Curvas de DSC, (b) Temperatura en función del porcentaje de dopante tiene, la relación responde a un ajuste lineal.

- **Síntesis hidrotermal de 6 horas a 270 °C.**

Con las conclusiones alcanzadas a través del proceso experimental se determina el protocolo de síntesis de Dióxido de Vanadio con y sin dopaje de Tungsteno que se seguirá durante el desarrollo de esta investigación:

El oxisulfato de vanadio (IV) ($VOSO_4$), el paratungsteno de amonio ($(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$), el amoníaco ($NH_3$) y el xileno se adquirieron de Sigma-Aldrich (San José, Costa Rica). Todos los reactivos utilizados fueron de grado ACS. En todas las preparaciones de muestras se utilizó agua desionizada.

La síntesis se basa en un enfoque de precipitación homogénea generada por el proceso hidrotermal [19], usando el $VOSO_4$, un reactivo económico y de baja toxicidad como materia prima para producir la fase VO_2(M).

En el procedimiento de síntesis se agregó 1.00 g de $VOSO_4$ a 30 mL de agua desionizada y para las muestras con dopaje de tungsteno, se agregaron 14.6 y 29.2 mg de $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$ a cada disolución para lograr un nivel de dopaje de 0.5 y 1.0 % en peso de tungsteno (W), respectivamente. Así, se llevaron a cabo tres procesos de síntesis con el

fin de evaluar los resultados del dopaje con dos concentraciones diferentes. La única diferencia se presenta en el primer paso cuando se agregan los reactivos, a partir de ahí se tratan de la misma manera.

La dispersión formada en el paso anterior se agita continuamente a una temperatura de 60°C con purga de un gas inerte (Argón), hasta obtener una solución azul translúcida con un valor de pH de alrededor de 2.5. Luego, se agregó gota a gota una solución acuosa de amoníaco (NH_3, 23 %) hasta que la solución alcanzó un pH de 8.5 (para este caso aproximadamente 2.5 mL de NH_3), y se formó un precipitado grisáceo. Se aplicó temperatura y agitación durante todo el proceso de precipitación. El precipitado se recoge por centrifugación (a 2.056 g) y se lava 3 veces con agua desionizada, descartando el sobrenadante.

Finalmente, luego del lavado, el precipitado se transfiere a un recipiente de Teflon® con 20 mL de agua desionizada y se sella en una autoclave de acero inoxidable para realizar la reacción hidrotermal durante 6 horas a 270 °C de temperatura. El sistema se enfrió con agua a temperatura ambiente y recogió un polvo negro por centrifugación (2.056 g), se lavó con agua desionizada y finalmente se secó en vacío mecánico a 60 °C durante 8 horas. El proceso esquemático se muestra en la Figura 7.

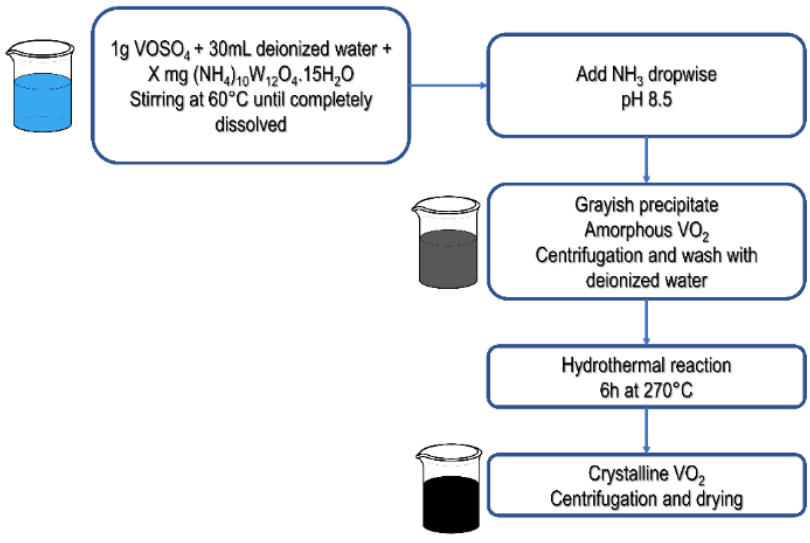


Figura 7**.** Procedimiento esquemático de la síntesis.
X toma 3 posibles valores: 0, 14.6 mg o 29.2 mg para muestras sin dopaje, dopada con Tungsteno al 0.5 % y el 1 % en peso, respectivamente.

- **Matriz polimérica**

Se plantea encapsular las partículas de VO_2 en una matriz polimérica de resina acrílica, posiblemente NOA-65, pues como se dijo en el apartado anterior, ya ha sido reportado en la fabricación de ventanas inteligentes [20, 21] donde solo el aspecto térmico (y no el de color) fue incluido en el diseño. Se debe corroborar que esta incorporación mantenga las temperaturas de operación cercanas a la temperatura ambiente y el paso óptico sea tal que la transparencia del compuesto se maximice y al mismo tiempo la densidad de partículas por micrómetro cúbico sea tal que se acerque al punto de percolación para maximizar el contraste durante el cambio de temperatura.

OE 2. Establecimiento de protocolo de preparación de recubrimientos termocrómicos

El espesor es un parámetro importante para garantizar el mejor posible desempeño de las propiedades termocrómicas de la ventana. Al realizar la manufactura de una ventana inteligente es importante considerar que el dispositivo que realice el recubrimiento debe ser capaz de generar una película con un espesor lo suficientemente delgado como para mantener la transparencia del vidrio. El espesor del recubrimiento tiene influencia directa en la transmitancia de la ventana. De acuerdo con Chen et al, al optimizar el espesor de la o las capas del recubrimiento termocrómico a base de VO_2 en el vidrio se puede llegar a obtener un valor de hasta 84.8 % en la transmitancia lumínica [22].

Para esta optimización, si bien existen investigaciones que señalan los beneficios de disminuir el espesor, estas también advierten que al hacer esto la modulación de la energía solar puede llegarse a reducir de manera significativa. Así, se deben limitar los valores de espesor a un rango donde se cumpla con las especificaciones arquitectónicas de visibilidad y control de la temperatura, para esto se sugieren espesores que se encuentran entre 80 nm y 40 nm [23].

Alcanzar el espesor ideal depende en gran medida de la técnica utilizada para realizar el recubrimiento. A nivel experimental, utilizando láminas de vidrio portaobjetos, se opta por usar litografía, equipos que sumerjan completamente la muestra (dip coating) [24] o por

aquellos que distribuyen el recubrimiento sobre una de las caras del vidrio por medio de la rotación de este (spin coating) [25].

OE 3 Caracterización energética de la película

En todos los objetivos se realizarán caracterizaciones y se utilizarán los siguientes equipos:

Tabla 1. Equipos para técnicas de caracterización con potencial uso en la evaluación de las muestras termocromicras.

Equipo a utilizar	Función
Difracción de Rayos X (DRX)	Caracterización y análisis de estructura cristalina de partículas sintetizadas. Por este medio se comprueba el estado cristalino del VO_2 sintetizado y la ausencia del contaminante en el sistema.
Microscopía de transmisión de alta resolución (TEM)	Ver forma y comprobar tamaño de las partículas sintetizadas. De ambas variables dependen las propiedades térmicas del sistema y la interacción de las mismas con el espectro visible e infrarrojo.
Analisis termogravimetrica y barrido calorimetrico (TGA-DSC)	Caracterizar los materiales y sus transiciones térmicas: Para el VO_2 se realizaron análisis DSC para comprobar su transición térmica en su estado puro y también inmerso en la matriz polimérica. También se empleó un tratamiento térmico de cristalización, este último se realizó en atmósfera de nitrógeno.
Espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR).	Determinación de los parámetros de valor de resistencia calórica y transmitancia lumínica. Además de la asegurar la correcta polimerización del sistema.
Análisis de Dispersión Dinámica de la Luz (DLS).	Para caracterizar el tamaño de las micelas formadas en el sistema al hacer la síntesis y la polimerización.

Difracción de Rayos-X (DRX)

El análisis de difracción de rayos x fue realizado en un equipo EMPYREAN de Malvern Panalytical (Malvern, UK) a una muestra previo al tratamiento de cristalización y después de dicho tratamiento, para analizar el efecto de este sobre la estructura cristalina del material. Todos los análisis se realizaron con una fuente Cu K-alfa: 1.54060 Å, 45 kV y el análisis de los resultados se hizo con el software HighScore Plus de Malvern Panalytical (Malvern, Reino Unido). El tipo de escaneo utilizado fue el tipo Gonio con un tamaño de paso de 0.0130°2Theta y 29.07 segundos por paso.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión se llevó a cabo utilizando un equipo Jeol, modelo JEM 2100 (Japón).

Calorimetría Diferencial de Barrido

Los análisis fueron realizados en un equipo DSC250 de TA Instruments (Delaware, USA). Utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min en atmósfera inerte, con un flujo de arrastre de 50 mL/min de Nitrógeno (UAP).

Espectroscopía Infrarroja

La técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) con el acople de Reflectancia Total Atenuada (ATR) fue utilizada para analizar la correcta polimerización del MMA, los análisis se realizaron en un equipo Nicolet iS10 de Thermo Fisher Scientific (Massachusetts, EEUU). Para el análisis se realizaron 32 barridos, tanto para el fondo como para la muestra de análisis.

Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Este análisis se utilizó para caracterizar el tamaño de micelas en las dispersiones preparadas mediante la síntesis hidrotermal con surfactante. Los análisis se hicieron en un equipo Zetasizer Nano de Malvern Instruments (Worcestershire, Reino Unido), con un ángulo de 90° y un tipo de celda ZEN2112 (Worcestershire, Reino Unido).

OE 4. Establecimiento de protocolo de síntesis para áreas medias (20 x 20 cm^2)

(Anteriormente “Establecimiento de protocolo de síntesis para áreas medias (>1 m2)”. Justificación para el cambio: por razones técnicas no fue posible fabricar un sistema a mayor escala, aunque sí fue diseñado).

Los recubrimientos a mayor escala serán realizados con la técnica de slot die coating que es un sistema que distribuye el fluido sobre la superficie de un sustrato, logrando un recubrimiento uniforme y espesores con valores muy pequeños. Esta técnica es muy versátil, ya que es utilizada tanto en procesos industriales como en aplicaciones de laboratorios. Por lo general, los parámetros que intervienen en el diseño de la matriz tienen que ver con las características reométricas del recubrimiento. Lo que hace la atractiva a esta propuesta es el hecho de los grandes rangos de viscosidades con los que se puede trabajar (desde 1 mPa·s hasta varios kPa·s). También, es un método que puede ser escalable a una gran variedad de dimensiones (ver Figura 8).

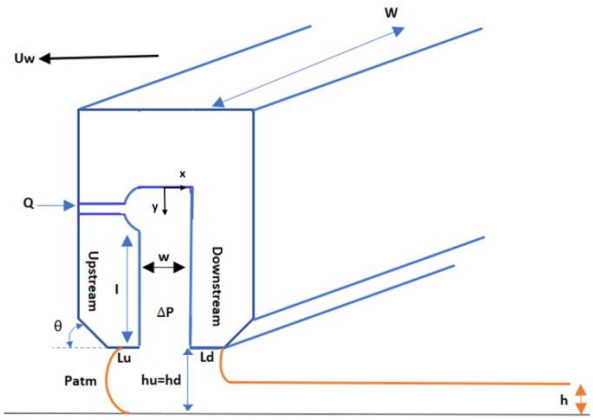


Figura 8. Esquema de dispositivo de sloth die coating.
El fluido (de color naranja) se deposita en el sustrato por medio de una ranura y es distribuido de manera uniforme debido al movimiento del cabezal ranurado.

Resultados

Caracterización de las muestras de VO_2 con y sin dopaje W

La composición elemental de las muestras de VO_2 sintetizadas en el laboratorio se evaluó mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) y mapeando las líneas de emisión de vanadio, tungsteno y oxígeno (ver Figura 9). Las líneas de emisión de tungsteno (L_α = 8.398 keV y M_α = 1.775 keV) se observaron en las muestras dopadas con W y su efecto en el comportamiento térmico se confirmó mediante análisis de calorimetría diferencial de barrido.

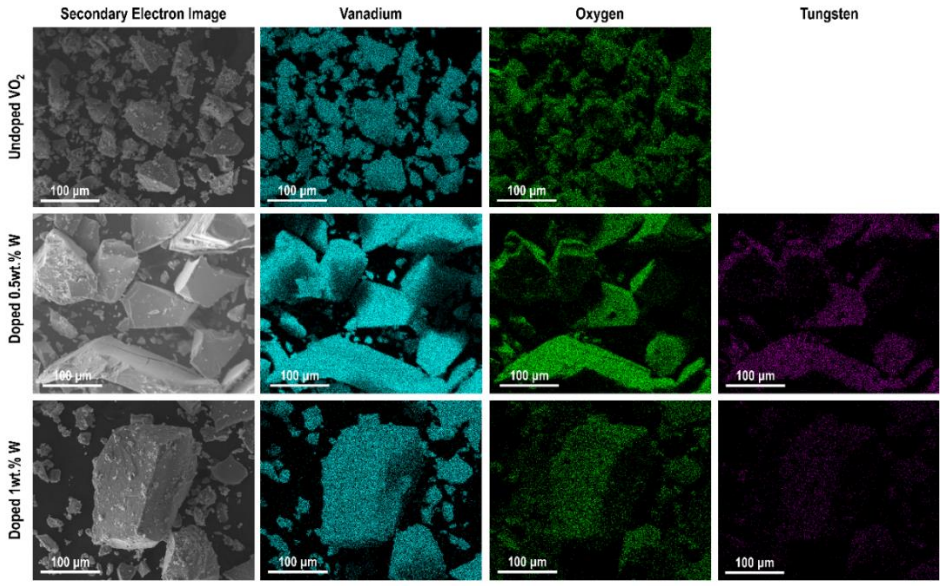


Figura 9**.** Espectroscopia de dispersión de energía en el microscopio electrónico de barrido (EDS-SEM). Análisis EDS del VO_2 no dopado y dopado con W. El mapeo EDS muestra la detección de vanadio (azul claro), oxígeno (verde) y tungsteno (cian).

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se muestran Figura 10 (a)-(c). Estos resultados confirmaron la transición de fase reversible de los polvos hidrotermales de VO_2 obtenidos, con una transición térmica de primer orden a 59 °C, con 18 °C de histéresis para la muestra sin dopar. La histéresis térmica para las muestras dopadas con tungsteno varió de 19 a 16 °C para 0.5 y 1.0 % en peso, respectivamente. La entalpía de transición de fase de la muestra de VO_2 sin dopar se encontró cercana a 10.0 J/g tanto para el proceso de calentamiento como para el de enfriamiento. La temperatura de transición del VO_2 dopado con 0.5 % y 1.0 % en peso de tungsteno disminuyó casi a 17 °C por 1.0 % en peso de tungsteno, este resultado es similar a los encontrados en la literatura para el VO_2 dopado obtenido por vía hidrotermal [26, 27], lo que

confirma la presencia de tungsteno en la matriz de VO_2 y su papel en el ajuste de las temperaturas de transición para el VO_2 hidrotermal [28-30].

La estructura cristalina de las muestras de VO_2 sintetizadas se estudió mediante análisis de difracción de rayos X en polvo (XRD). En la síntesis de VO_2 hidrotermal se pueden formar varias fases metaestables [31]. Los resultados que se muestran en la Figura 10 (d)-(f) confirmaron que la mayoría de las señales se pueden indexar como la fase VO_2 monoclínica (M) según ICCD 04-003-2035 y las referencias encontradas en la literatura [32, 33].

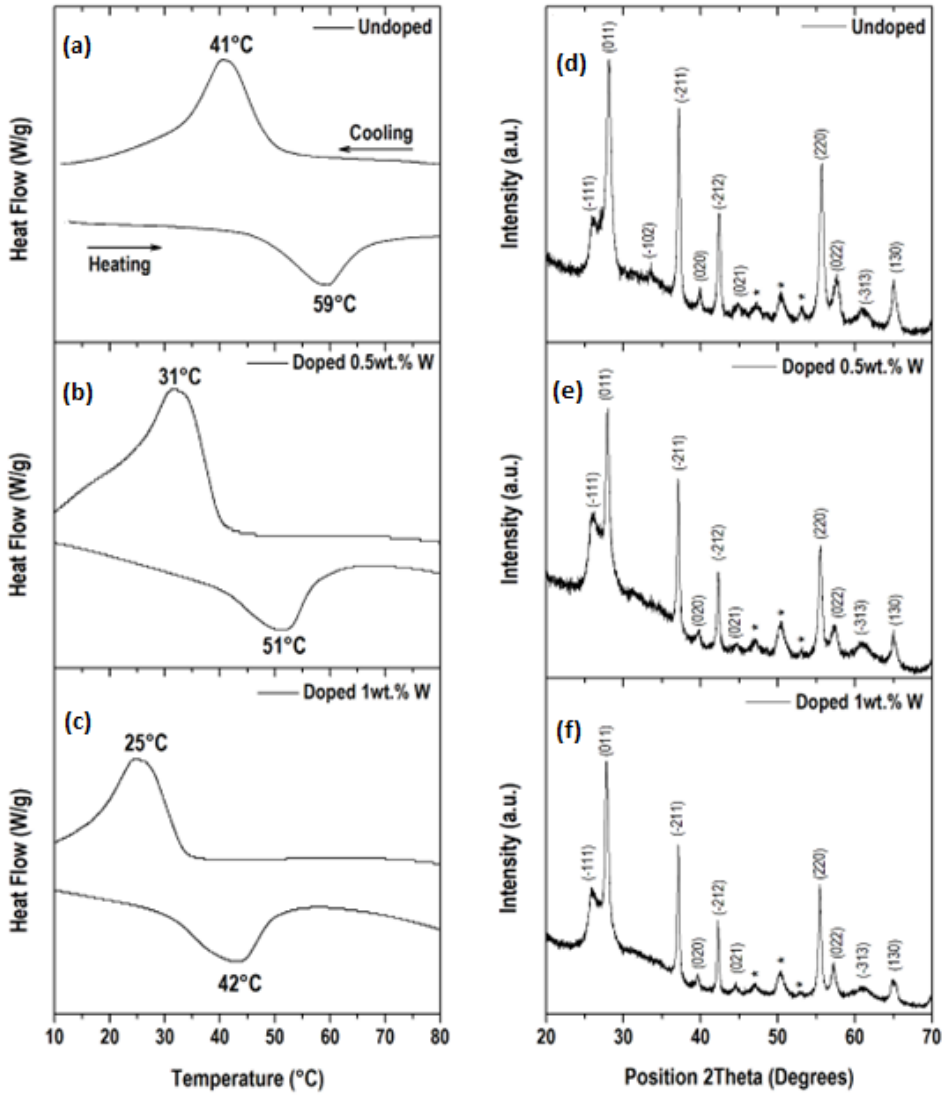


Figura 10**.** Calorimetría diferencial de barrido para muestras sintetizadas en laboratorio. (a) VO_2 sin dopar, (b) Dopado al 0.5 % en peso de W, (c) Dopado al 1.0 % en peso de W, usando una velocidad de escaneo de 10 °C/min en atmósfera inerte. Análisis de difracción de rayos X de muestras de VO_2 producidas hidrotermalmente (d) sin dopar, (e) dopada con 0.5 % en peso de W y (f) dopada con 1.0 % en peso de W.

La presencia de tungsteno como dopante en las muestras es compleja de verificar por una asignación directa de los picos de XRD, como se ve al comparar la Figura 10 (e) y (f) con la Figura 10 (d). Esto puede deberse a la baja fracción de tungsteno, en comparación con VO_2, provocando así el enmascaramiento de cualquier señal XRD del tungsteno. Este comportamiento ha sido reportado en investigaciones similares [34,35]. Sin embargo, el efecto del dopaje W en la microestructura se puede apreciar en la Figura 11, donde el pico principal (011) mostró un ligero desplazamiento hacia ángulos más pequeños a medida que aumentaba la fracción W, el corrimiento es de aproximadamente 0.4°2Theta por 1.0 % de dopaje de W.

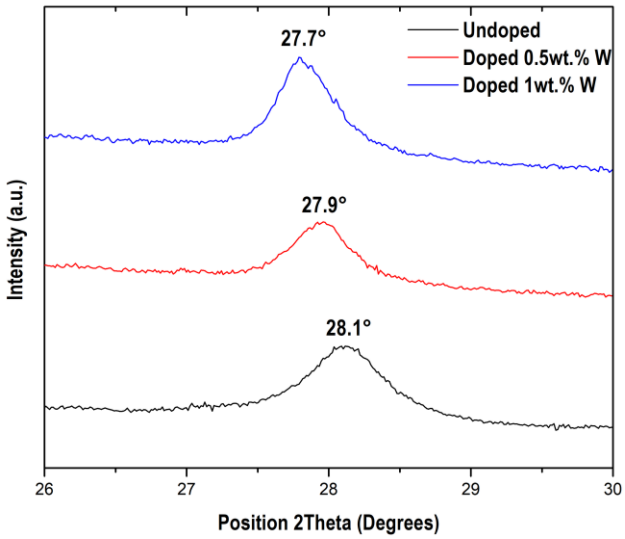


Figura 11. Detalles del pico principal de las muestras en DSC.
Las muestras dopadas con tungsteno mostraron un cambio en el pico de difracción principal hacia ángulos más pequeños.

Comprender la estabilidad del VO_2 dopado con W y no dopado, se realizó un análisis termogravimétrico en una atmósfera de aire sintético, que se muestra en la Figura 12. Las muestras de polvo se calentaron en atmósfera oxidante mostrando una ganancia de masa debido a la oxidación, comenzando cerca de los 350 °C y finalizando a los 550 °C con una ganancia de peso de aprox. 3.0 %. Los valores de ganancia de peso de VO_2 (M) se corresponden bien con la oxidación del VO_2 a V_2O_5 [36].

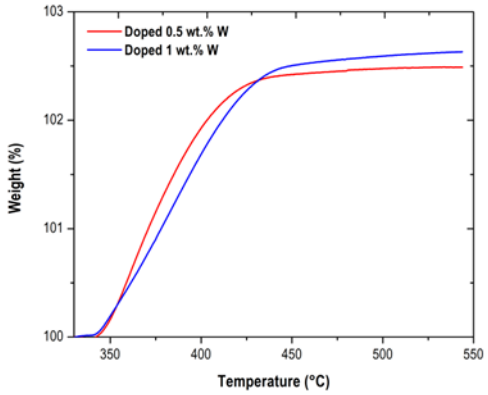
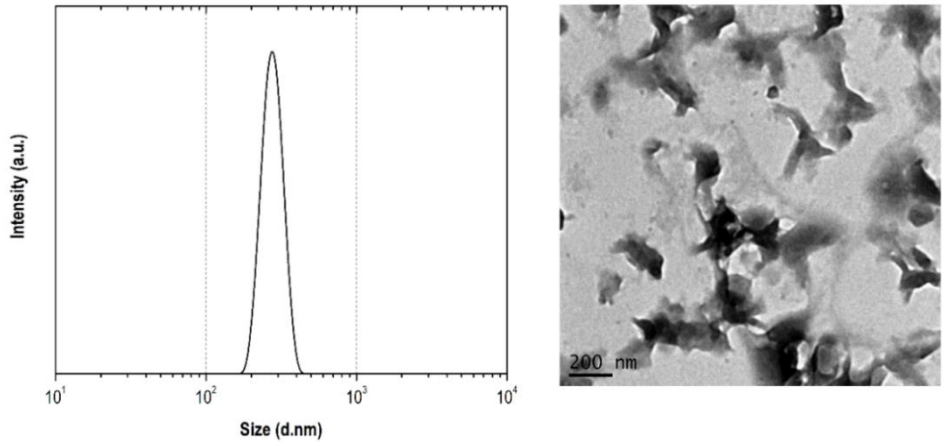


Figura 12**.** Análisis TGA en atmósfera de aire de las muestras de VO_2 dopado con W y sin dopar sintetizadas en el laboratorio.

Finalmente, el óxido de vanadio (VO_2) obtenido se dispersó en xileno mediante exfoliación mecánica, mostrando aglomerados con tamaños de partículas cercanos a los 200 nm de diámetro, como se muestra en la Figura 13 (a), a partir de los datos de DLS. Luego, las partículas se estudiaron mediante análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 13 b) que confirmaron la formación de microcristales.



(a) (b)

Figura 13**.** Tamaño de las partículas sintetizadas.
(a) Análisis de dispersión dinámica de luz en la muestra de VO_2(M) en xileno, (b) Imagen de microscopía de transmisión de electrones de las partículas de VO_2(M) obtenidas.

Control del tamaño de partícula

El control del tamaño de partícula del VO_2 es fundamental para aplicaciones de ventanas donde la transparencia es un requisito.

El tamaño del polvo de las partículas resultantes de la síntesis está en la escala de las micras por lo que podría ser detectado por el ojo humana y además produce dispersión de luz visible dando como resultado una disminución de la transparencia visual con vidrio que parece nublado [37].

Desde el punto de vista de la óptica hay dificultades para mantener una alta transmitancia en matrices poliméricas transparentes cuando en ellas se dispersan partículas de materiales inorgánicos debido a la diferencia del índice de refracción de las partículas y la matriz polimérica. Otro factor del que depende fuertemente la transparencia de la matriz polimérica es del radio de las partículas dispersadas. Es posible minimizar las pérdidas por dispersión de luz cuando el tamaño de las partículas en suspensión es de 1 a 2 órdenes de magnitud menor que la longitud de onda de la luz. Para la reducción de las partículas se debe alcanzar un equilibrio pues llevarlas a tamaños muy pequeños potencia la formación de aglomerados, lo que deteriora la dispersión lumínica en la matriz polimérica [38]. Modelado computacional indica que la pérdida de intensidad de la luz debida a la dispersión de partículas en la matriz polimérica puede llegar a ser despreciable si el tamaño de partícula se reduce por debajo de 100 nm [39].

Para llevar las partículas al tamaño ideal se estudia la disminución de tamaño de partícula utilizando el molido mecánico con molino de bolas.

Se han probado 2 sistemas: uno con recipiente de plástico y bolas de vidrio y otro con recipiente y bolas de acero. Los resultados preliminares de DLS de los tamaños de partícula (ver Figura 14) son positivos. La mayor disminución del tamaño de partículas se logra con el molino de acero durante un tiempo de 10 minutos donde la mayor cantidad de partículas tienen un tamaño cercano a los 200 nm, en el caso de la molienda del vanadio con el molino de metal por 5 minutos se puede ver que la mayoría de las partículas tienen un tamaño de entre 500 y 600 nm, resultado muy parecido se alcanza usando el molino de bolas de vidrio por 5 y 10 minutos.

Actualmente se está diseñando un molino de acero que se ajuste a las necesidades de nuestra investigación con el fin de llevar las partículas a tamaños menores a los 100 nm que es lo que la literatura indica como valor que permite hacer despreciables los efectos de la dispersión del polvo de vanadio dentro de la matriz polimérica [39].

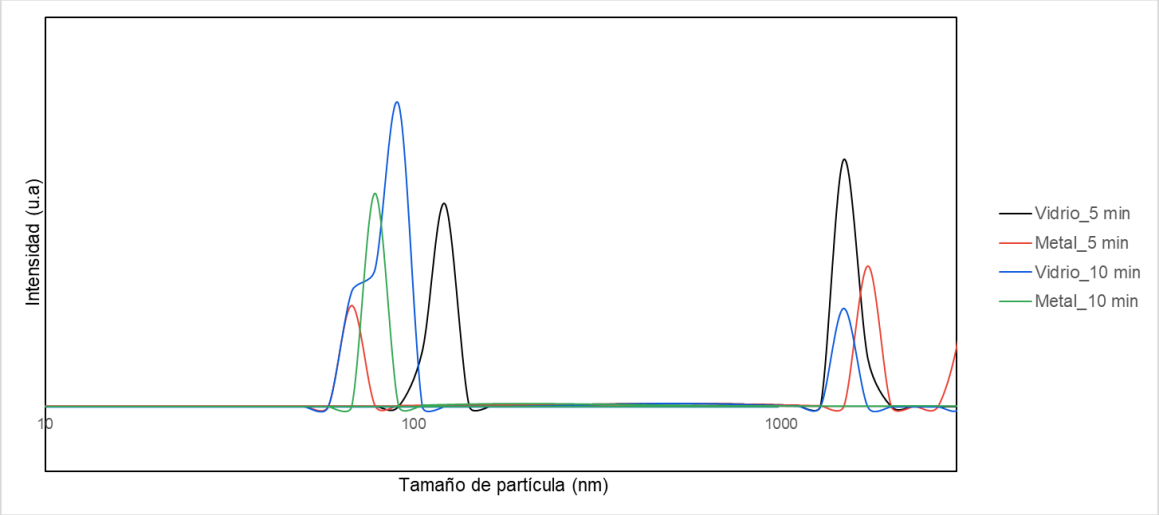
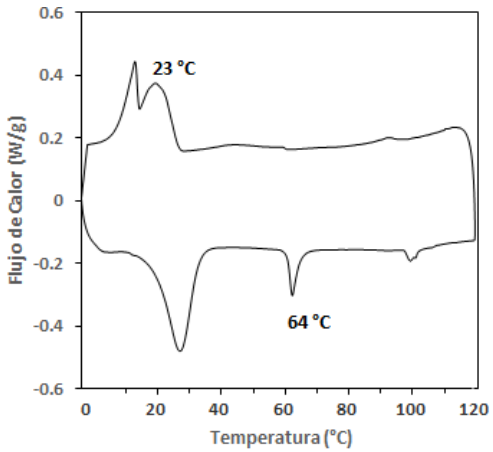
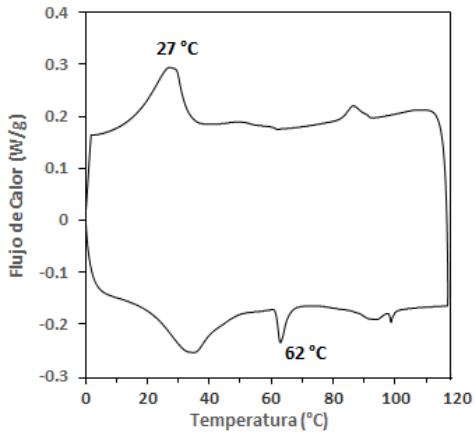


Figura 14. Distribución de tamaño de partículas de VO_2 para moliendas de 5 y 10 minutos con dos diferentes molinos de bolas.

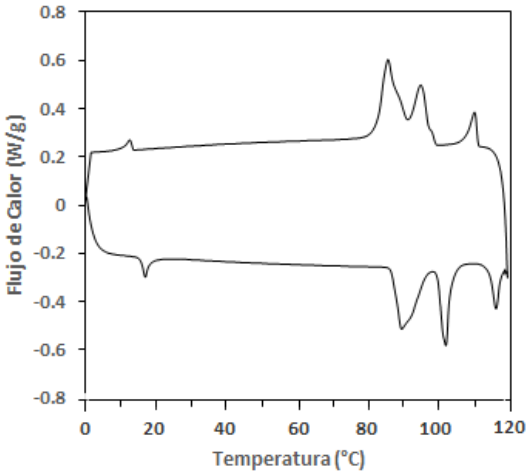
El proceso de molido se hizo con una mezcla de VO_2 y la misma cantidad (en peso) de SDS, que se espera que actúe como surfactante y que tenga efecto en el control del tamaño de las partículas y la incorporación de los nanopolvos en la matriz polimérica. Por medio de un análisis DSC pudimos comprobar la reducción de tamaño de las partículas y su mezcla con SDS sigue presentando una transición termocrómica del vanadio a una temperatura un poco mayor los 60 °C para el calentamiento y alrededor de los 25 °C en el enfriamiento (Ver Figura 15 a y b).

En la Figura 15 (a) y (b) aparecen otras transiciones además de las esperadas para el VO_2(M), comparando con la Figura 15 (c), que presenta el análisis DSC para SDS, es posible asociar estas transiciones a la presencia de SDS en la muestra, aunque algunas transiciones aún están en proceso de ser explicados. Se debe investigar cual es el efecto de su presencia en una ventana termocrómica basada en VO_2.





(a) (b)



(c)

Figura 15. Análisis de calorimetría diferencial de barrido de una muestra de iguales partes de SDS y VO_2.
Las muestras fueron molidas en molino de bolas durante 10 minutos (a) bolas de vidrio, (b) de acero. (c) Análisis de calorimetría diferencial de barrido de una muestra de SDS.

Incorporación del VO_2 en matriz polimérica

Para las pruebas de inclusión se han usado diferentes matrices poliméricas, además se utilizó el VO_2 comercial.

El primer polímero usado fue el polimetilmetacrilato (PMMA) reportada en aplicaciones de ventanas inteligentes [40] que permitió conocer la forma en se hará la inclusión de VO_2 en la matriz polimérica y el posterior recubrimiento de la mezcla como películas delgadas.

El análisis correspondiente a la muestra del material compuesto (PMMA-VO_2) se muestra en la Figura 16, en donde se observa la transición térmica correspondiente al VO_2, durante el calentamiento esta se encuentra a los 65 °C aproximadamente y durante el proceso de enfriamiento 55 °C, valores muy similares a los observados por el VO_2 en estado puro. El valor de entalpía es de 2.6567 J/g y 4.1034 J/g para el enfriamiento y el calentamiento respectivamente, valores mucho más bajos que los mostrados por el VO_2 puro, lo cual es de esperar considerando que debe existir un efecto del polímero sobre la transición, haciendo que parte de la muestra de óxido esté menos disponible para el cambio de fase. De esta manera se comprueba que el óxido de vanadio sigue activo a pesar de permanecer inmerso en una matriz de polímero como el PMMA.

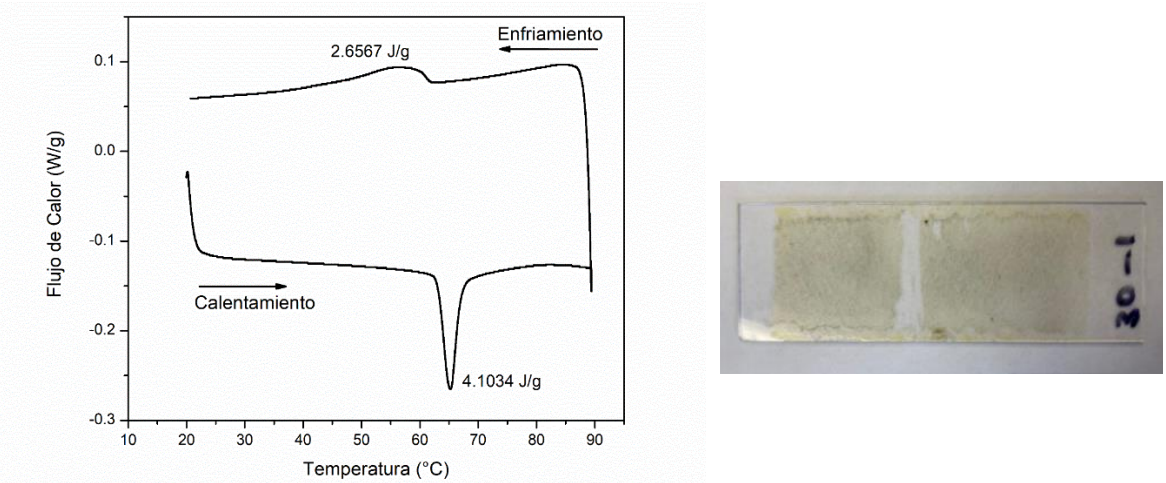
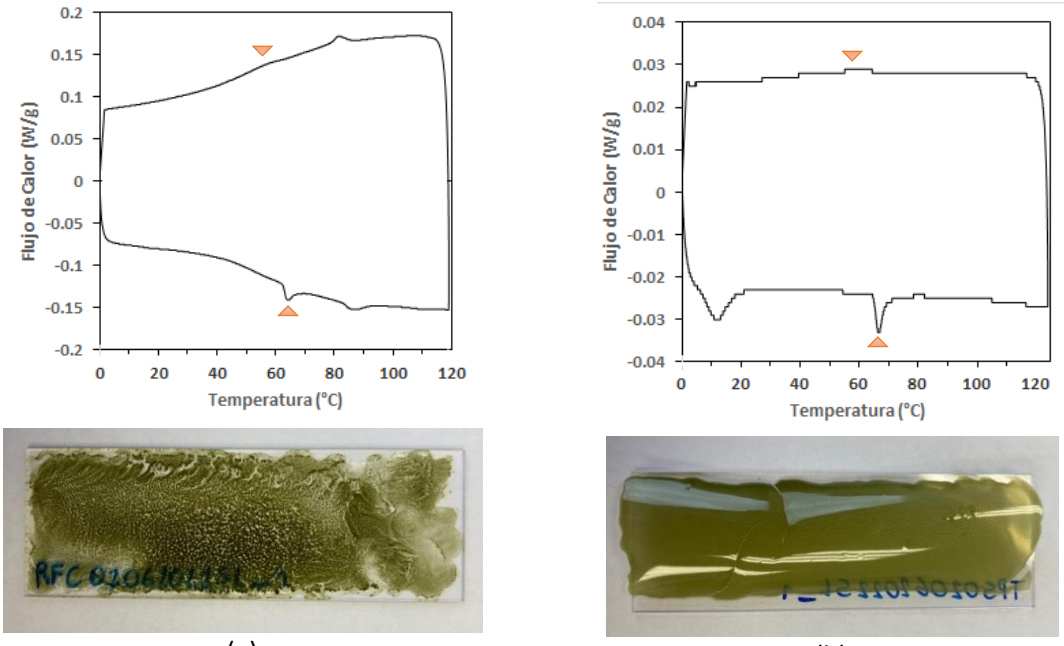


Figura 16. Curvas de DSC para VO_2 encapsulado en PMMA.

También se han hecho pruebas con VO_2 en poliestireno y la resina polimérica NOA 13685 (mencionada en el objetivo específico 1 de este documento). Como se ve en la Figura 17, el análisis DSC de ambos compuestos muestra menores entalpias que el caso del PMMS-VO_2 para las transiciones de fase de calentamiento que son menos marcadas todavía en el enfriamiento, pero aun enmascaradas por su matriz polimérica se puede apreciar que la señal termocrómica está presente.



(a) (b)

Figura 17. Curvas de DSC para VO_2 encapsulado en polímeros.
(a) poliestireno y (b) NOA 13685. El análisis DSC de VO_2 en PMMA muestra el cambio de fase aún en ambas matrices poliméricas.

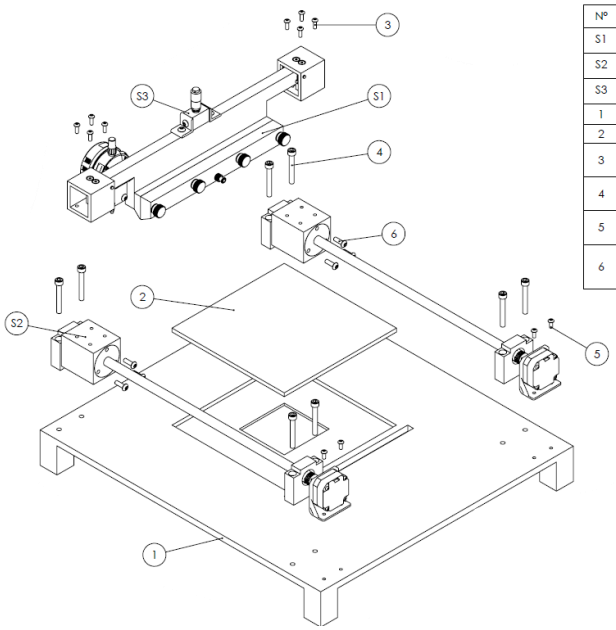
Las resinas que se utilizarán para el diseño final son los adhesivos ópticos de la empresa Norland Products Inc: NOA 89H y NOA 13685, sus características específicas se pueden ver el en Apéndice 1. Es positivo tener resultados con polímeros como el poliestireno y el PMMA porque, aunque no son los que se utilizarán en el recubrimiento termocrómico que se proponen en este proyecto tienen un costo significativamente menor a las resinas NOA por lo que es posible hacer pruebas a un menor costo económico. Adicionalmente, en caso de no poder optimizar el sistema con las resinas de la serie NOA, la situación se puede remediar con ambos substitutos.

Sistema para recubrimientos de vidrio

Las resinas elegidas (Ver Apéndice 1) podrían variar en el futuro y por lo tanto también sus características, las mismas serán tomadas como punto de partida para el diseño del sistema para recubrir vidrios que será pensado para rangos de valores y no en algún valor específico.

Después de un análisis de diferentes sistemas para recubrimiento de vidrios se decidió usar el Slot Die Coater. Lo que hace atractiva a esta propuesta respecto a otras es el gran rango de viscosidades con los que se puede trabajar mantenido una aplicación de espesor constante. También, es un método que puede ser escalable a una gran variedad de dimensiones. Se propone un diseño con un valor predeterminado en la variable del espesor húmedo de la película (obtenido durante el recubrimiento). Esto hace posible que su geometría se base en un resultado idóneo de espesor de acuerdo con la aplicación requerida.

En las Figura 18 se muestra el croquis general de la estructura, para más detalles se puede ver el Apéndice 2. El sistema se encuentra en fase constructiva.

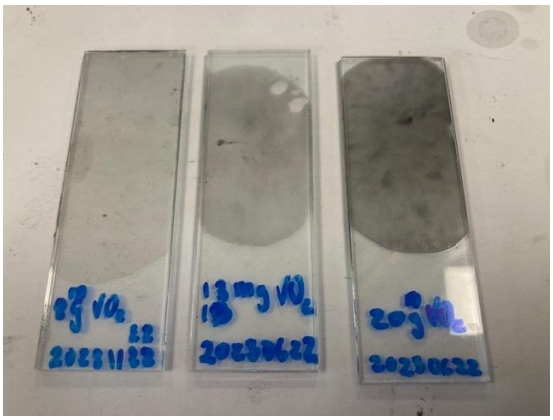


Nº	PARTE	DENOMINACIÓN	CANTIDAD
S1	TFG.EG.S1	Sub ensamblaje 1	1
S2	TFG.EG.S2	Sub ensamblaje 2	2
S3	TFG.EG.S3	Sub ensamblaje 3	1
1	TFG.EG.01	Base	1
2	-	Vidrio 20 cm x 20 cm	1
3	B18.3.4M	Tornillo acero inoxidable M4 x 0.7 x 12	8
4	B18.3.1M	Tornillo cabeza hueca M6 x 1 x 45	8
5	B18.3.4M	Tornillo acero inoxidable M4 x 0.7 x 10	4
6	B18.3.4M	Tornillo acero inoxidable M5 x 0.8 x 16	6

Figura 18. Vista explosionada general del mecanismo Slot Die Coater.

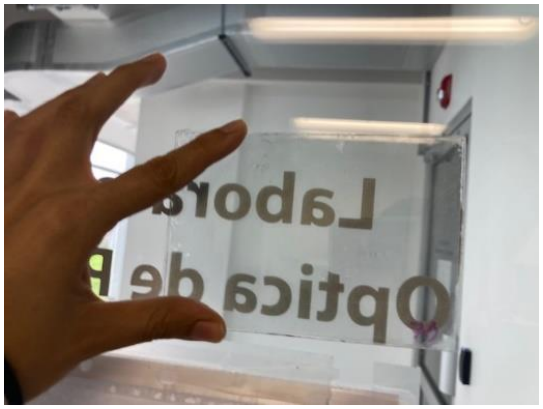
Propiedades ópticas de las películas

Una de las preguntas a responder durante la investigación era la cantidad mínima de VO_2 necesaria para mantener su efecto termicrómico en una película polimérica y si esta cantidad podría presentar una transparencia aceptable al ojo humano para una ventana. Los resultados de diferentes pruebas de concentración de VO_2 en polvo en el polímero NoA 13865 se pueden ver la Figura 19 (a). La primera en la fila se elige por su transparencia, que puede corroborarse en las Figura 19 (b) y (c) y por sus propiedades termocrómicas, observadas en la Figura 20 (a) y (b).



(a)

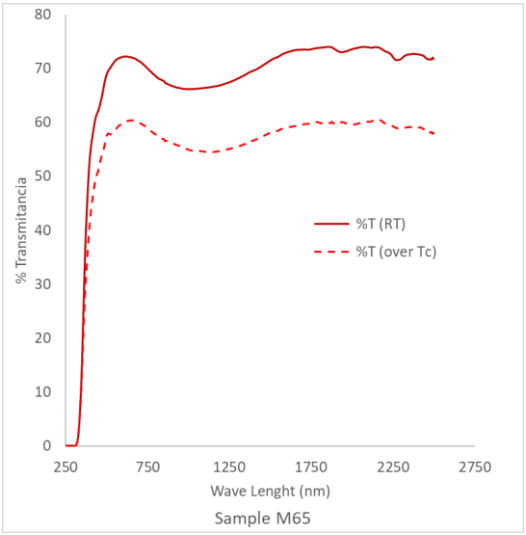
(b)



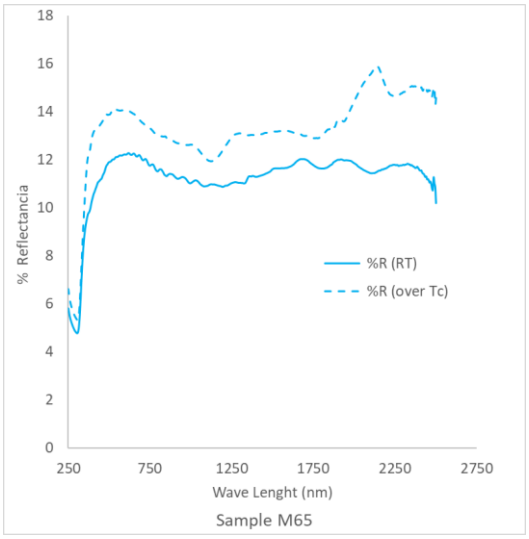
(c)

Figura 19. (a) Películas en doble vidrio con diferentes concentraciones de VO_2 en matriz polimérica NoA 13685. (b) Película de VO_2 en doble vidrio del tamaño de portaobjetos. (c) Película de VO_2 en doble vidrio de 20 x 15 cm^2. En (b) y (c) puede notarse que se presenta una transparencia aceptable.

En la Figura 20 puede verse el comportamiento termocrómico de las películas mostradas en la Figura 19 (b) y (c). Puede comprobarse a través de la disminución de la transmitancia al superar la temperatura crítica del VO_2 en casi un 15 % y a su vez, el aumento de la reflectancia en poco más de un 2 %. De esta forma podemos asegurar que la película diseñada en nuestro laboratorio evita el paso de las ondas electromagnéticas.



(a)



(b)

Figura 20. (a) Transmitancia y (b) Reflectancia de películas de VO_2 en doble vidrio producidas en laboratorio. En ambas las medidas se hacen a temperatura ambiente (RT) y por encima de la temperatura crítica del VO_2 (over Tc)

Para obtener un resultado óptimo sería ideal que el cambio en la transmitancia por encima de la temperatura crítica se acerque al 20 % y se presente principalmente en el infrarrojo, para esto debe buscarse la forma de disminuir el tamaño de partícula de VO_2.

Resultados Pasantía

La pasantía fue realizada en MESA+ Institute for Nanotechnology, University of Twente, Netherlands con la supervisión de Dr. Mónica Morales-Masis, coordinadora del grupo de investigación en materiales optoelectrónicos e investigadora de este proyecto.

El objetivo de la pasantía fue diseñar ventanas inteligentes de nanopartículas termocrómicas de VO_2 con características mejoradas basadas en películas de TiO_2.

Las películas de TiO_2 han demostrado, según diferentes investigaciones, tener propiedades antirreflejos, y de autolimpieza, esta última potenciada por la radiación ultravioleta [41, 42].

A través de los experimentos planteados se espera entender las propiedades ópticas de las películas delgadas de TiO_2 y probar nuestras capacidades para producirlas con las propiedades antirreflejos, hidrofilia fotoinducida y fotocalítica (autolimpieza), usando la técnica de depósito por Laser Pulsado (PLD) sobre vidrio (1.5 x 1.5 cm^2), ver Figura 21.

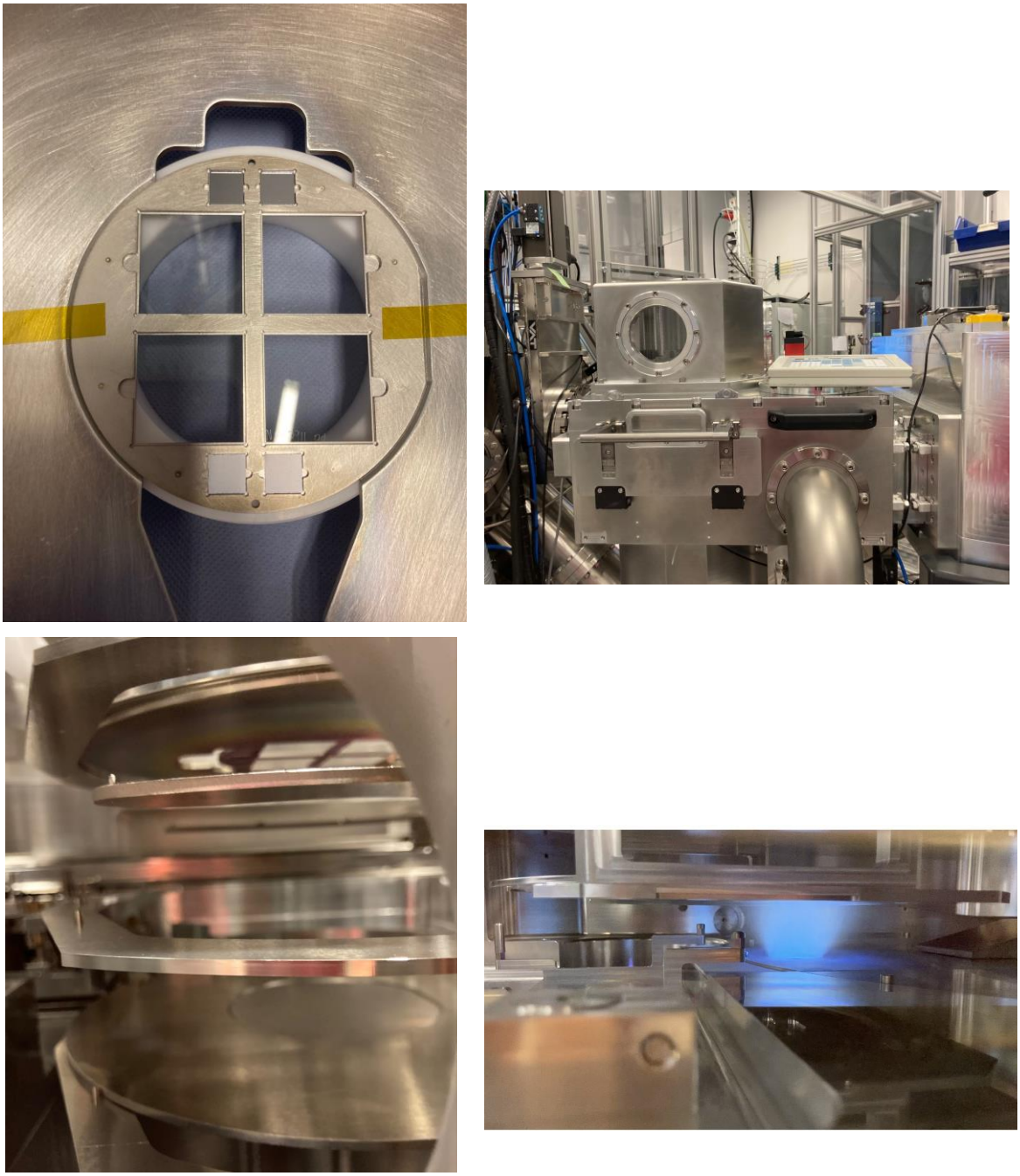


Figura 21. Holder para vidrio, sistema de PLD y pluma de plasma durante el proceso de depositar películas de TiO_2.

Se produjeron películas de TiO2 con dos diferentes grosores (escogidos según referencias bibliográficas): 20 nm y 40 nm. Para ambas se hicieron procesos de annealing a 400 °C por periodos 1, 4 y 12 horas para promover la cristalinidad de las muestras. Para todas las muestras se midió el porcentaje de reflectancia (Ver Figura 22), se puede ver que la única de las muestras que disminuye su reflectancia en el espectro visible es la de 40 nm con tiempo de annealing de 4 horas. Un resultado

inesperado y que debe ser corroborado con más repeticiones es el aumento de la reflectancia de la película de 40 nm con un tiempo de annealing de 12 horas.

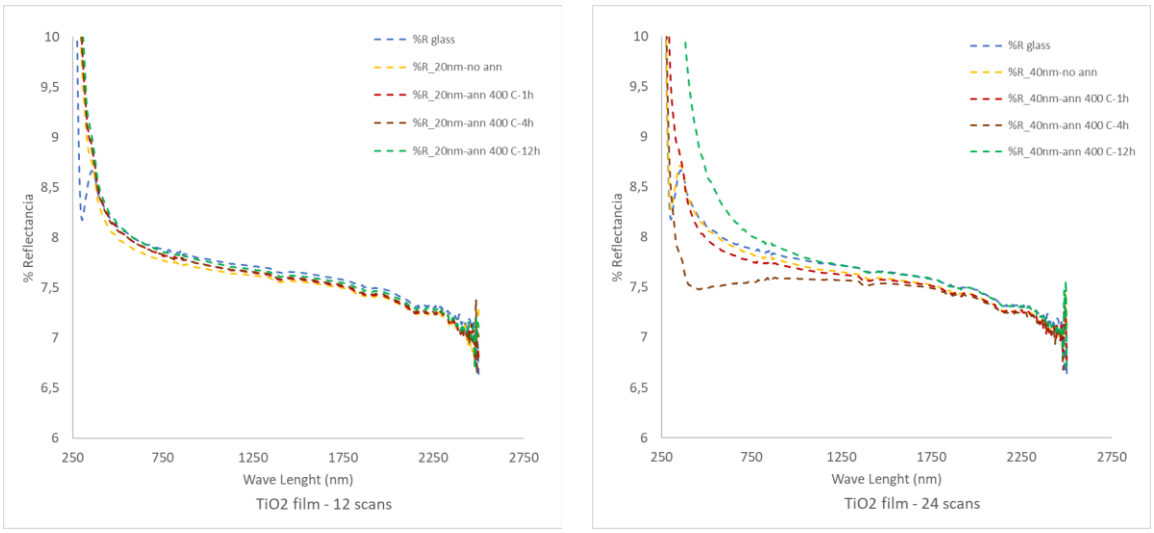


Figura 22. Reflectancia de películas del TiO_2 de 20 nm y 40 nm de espesor expuestas a diferentes tiempos de annealing.

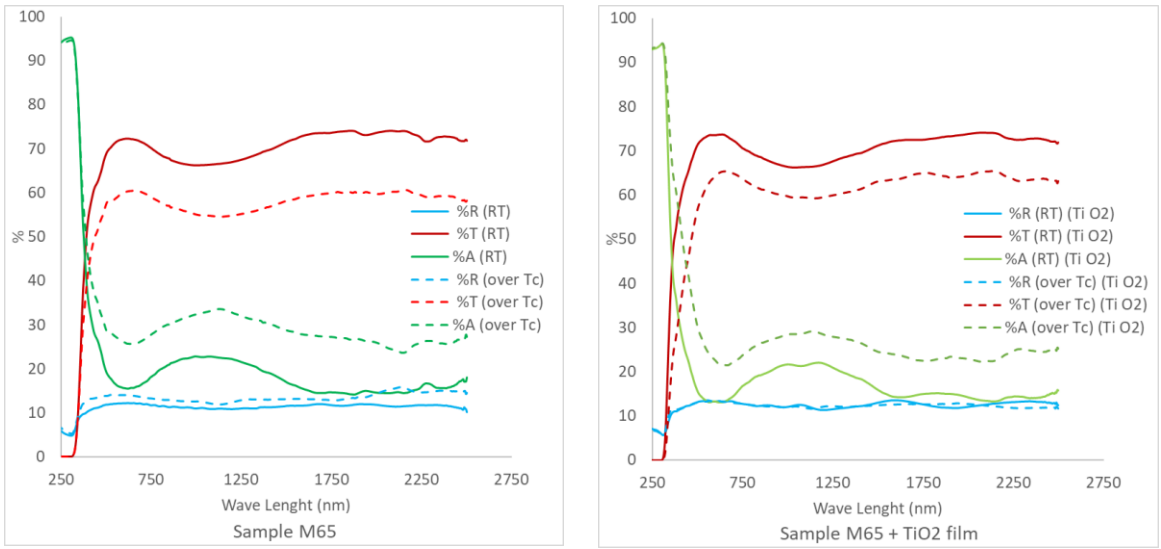


Figura 23. A la izquierda la muestra con una película de VO_2, a la derecha, la misma muestra con un recubrimiento de TiO_2.

Otra prueba realizada fue la de depositar TiO_2 sobre películas de VO_2 producidas en Costa Rica, debido que el VO_2 no puede ser expuesto a altas temperaturas estas muestras no fueron expuestas al annealing. La Figura 23 muestra los porcentajes de Reflectancia, Transmitancia y Absorbancia de la muestra a temperatura ambiente (RT) y por encima de la temperatura de transición del VO_2 (over

Tc), previo y posterior a depositar el TiO_2. Aunque es posible notar algunos cambios para facilitar este análisis se presentan la Figura 24 con una escala más apropiada para comparar las diferencias. Es notorio que se disminuye el cambio en la transmitancia y la reflectancia cuando tiene la capa de TiO_2, debe repetirse en otras muestras para ver si el comportamiento se repite.

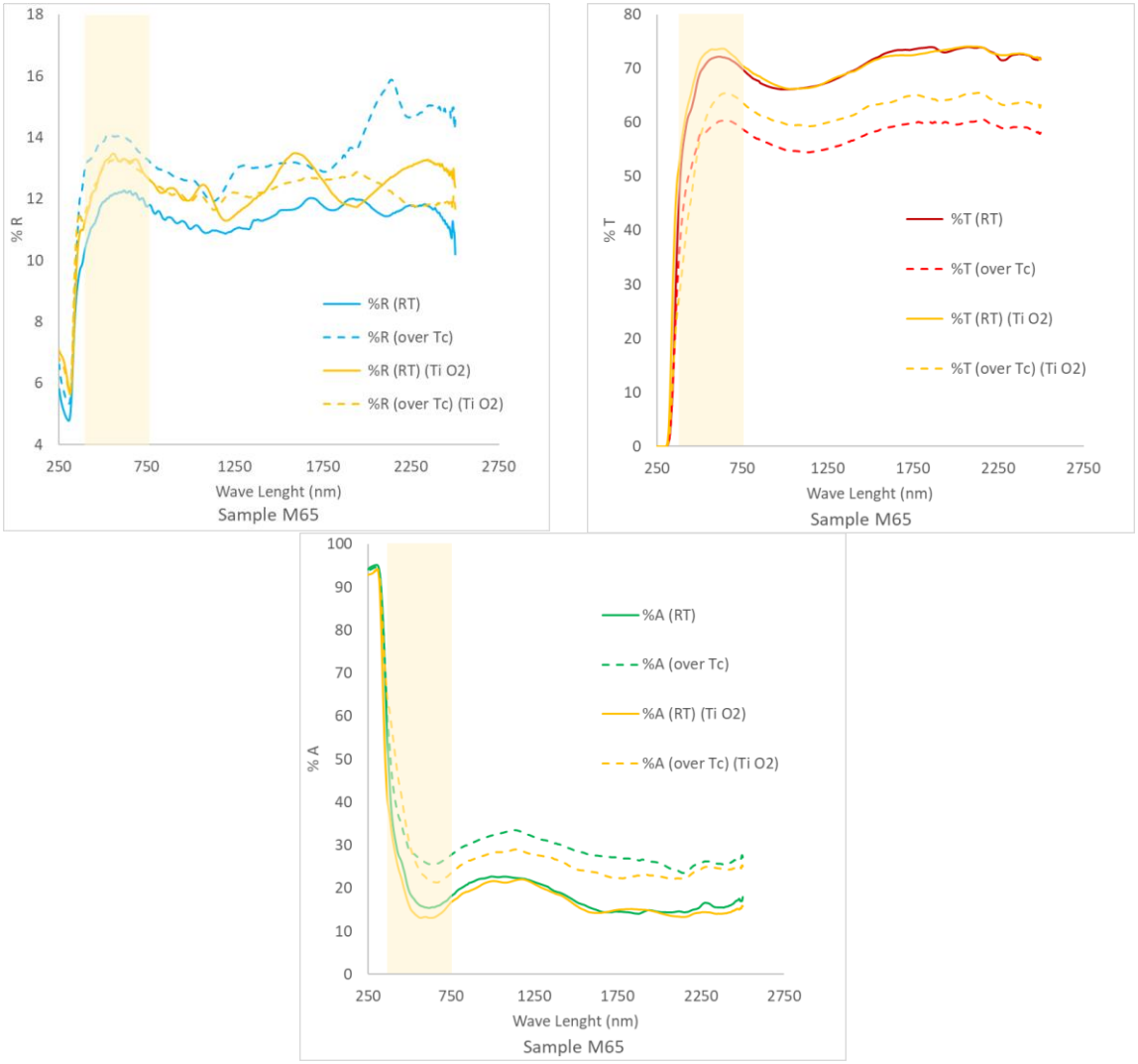


Figura 24. Detalle de la transmitancia, reflectancia y absorbancia para M65 (película polimérica con VO_2 en polvo entre 2 vidrios) con y sin un recubrimiento de 20 nm de TiO_2.

Conclusiones

De los experimentos realizados es posible concluir que es viable sintetizar de manera consistente Dióxido de Vanadio termocrómico con y sin dopaje de Tungsteno. Además, la presencia del W como dopante del VO_2 disminuye la temperatura de transición de la muestra sintetizada lo que permite realizar la transición termocrómica alrededor de los 25 °C. Se determinó que por medio de molido mecánico de bolas se logra alcanzar un tamaño de partícula de VO_2 de aproximadamente 100 nm, sin embargo, las partículas tienden a aglomerarse en cúmulos mayores. Estas partículas pueden emplearse para fabricar películas de VO_2 en vidrio con propiedades termocrómicas en resina, con PMMA y NOA 13685 sobre de vidrio de 20 x 20 cm^2. Finalmente, se analizó el comportamiento de agregar películas de TiO_2 a las muestras del VO_2 producidas en nuestro laboratorio.

Recomendaciones

Es recomendable buscar un proceso de síntesis que permita alcanzar tamaños de partícula de alrededor de los 100 nm de manera directa para no recurrir al molino mecánico ya que las partículas tienden a aglomerarse perjudicando la transparencia del recubrimiento.

Con el paso de los meses algunas de las películas muestran un cambio de coloración lo que puede asociarse a una oxidación del vanadio lo que disminuye sus propiedades termocrómicas y transparencia, deben explorarse formas de mejorar la estabilidad en el tiempo.

Finalmente, deben buscarse maneras de hacer películas más grandes para probar las propiedades del recubrimiento en dimensiones propias de las ventanas reales.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Vicerrectoría de Investigación del ITCR por financiar esta investigación. A nuestros asistentes María Fernanda Quesada y Anthony Guzmán. Además, al CEQIATEC y la Escuela de Ciencia e Ingeniería de Materiales por colaborar con equipos necesarios para la experimentación y el análisis. A nuestra contraparte en la UCR, los doctores Esteban Avendaño Soto y Erick Castellón Elizondo, ambos del CICIMA. A Mónica Morales Masis, del Instituto

Mesa+, de la Universidad de Twente. Por último, se desea reconocer la ayuda de Marcos Méndez, Esteban Rodríguez, María Badilla, Fernando Dittel y Víctor Rodriguez.

Referencias

[1] S. Selkowitz, O. Aschehoug y E. S. Lee, «Advanced Interactive Facades-Critical Elements for Future GreenBuildings?,» Ernest Orlando Lawrence Berkeley NationalLaboratory, Berkeley, CA (US)., 2003.

[2] M. Kamalisarvestani, R. Saidur, S. Mekhilef y F. S. Javadi, «Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows,» Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 26, pp. 353-364, 2003.

[3] C. G. Granqvist y G. A. Niklasson, «Thermochromic Oxide-Based Thin Films and Nanoparticle Composites for Energy-Efficient Glazings,» Buildings, vol. 7, nº 1, p. 3, 2016.

[4] C. G. Granqvist, P. C. Lansåker, N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson y E. Avendano, «Progress in chromogenics: new results for electrochromic and thermochromic materials and devices,» Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 93, nº 12, pp. 2032-2039, 2009.

[5] L. Long y H. Ye, « How to be smart and energy efficient: A general discussion on thermochromic windows,» Scientific reports, vol. 4, 2014.

[6] N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson y C. G. Granqvist, «Mg doping of thermochromic VO 2 films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature,» Applied physics letters, vol. 95, nº 17, p. 171909, 2009.

[7] M. E. Warwick, I. Ridley y R. Binions, « Variation of thermochromic glazing systems transition temperature, hysteresis gradient and width effect on energy efficiency,» Buildings, vol. 6, nº 2, p. 22, 2016.

[8] C. Granqvist, S. Green, S. Li, N. Mlyuka, G. Niklasson y E. Avendano, «Advances in Electrochromics and Thermochromics: Applications to Sustainable Energy,» Nova Science Publishers, Inc.-2039., 2011.

[9] J. Carmody, S. Selkowitz, E. Lee, D. Arasteh y T. & Willmert, Window Systems for High-Performance Buildings, San Francisco: Norton, 2004.

[10] C. G. Granqvist, P. C. Lansåker, N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson y E. Avendano, «Progress in chromogenics: new results for electrochromic and thermochromic materials and devices,» Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 93, nº 12, pp. 2032-2039, 2009.

[11] M. E. Warwick y R. Binions, «Advances in thermochromic vanadium dioxide films,» Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, nº 10, pp. 3275-3292, 2014.

[12] V. Eyert, «The metal-insulator transitions of VO2: A band theoretical approach,» arXiv preprint cond-mat/0210558, 2002.

[13] H. Ji, D. Liu, H. Cheng, C. Zhang, L. Yang y D. Ren, «Infrared thermochromic properties of monoclinic VO 2 nanopowders using a malic acid-assisted hydrothermal method for adaptive camouflage,» RSC Advances, vol. 7, nº 9, pp. 5189-5194, 2017.

[14] S. Y. Li, G. A. Niklasson y C. G. Granqvist, «Thermochromic fenestration with VO 2-based materials: three challenges and how they can be met,» Thin Solid Films, vol. 520, nº 10, pp. 3823-3828, 2012.

[15] M. Teotia y R. K. Soni, «Polymer Interlayers for Glass Lamination-A Review,» International Journal of Science and Research (IJSR), vol. 3, nº 8, pp. 1264-1270, 2014.

[16] M. Kamalisarvestani, R. Saidur, S. Mekhilef y F. S. Javadi, «Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows,» Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 26, pp. 353-364, 2003.

[17] M. E. Warwick, I. Ridley y R. Binions, « Variation of thermochromic glazing systems transition temperature, hysteresis gradient and width effect on energy efficiency,» Buildings, vol. 6, nº 2, p. 22, 2016.

[18] W. Li, S. Ji, K. Qian y P. Jin, «Preparation and characterization of VO2–BaSO4 composite films with enhanced optical properties in thermochromic field,» Ceramics International, vol. 41, nº 3, pp. 5049-5056, 2015.

[19] W. Li, S. Ji, Y. Li, A. Huang, H. Luo, and P. Jin, “Synthesis of VO2 nanoparticles by a hydrothermal-assisted homogeneous precipitation approach for thermochromic applications,” RSC Adv., vol. 4, no. 25, pp. 13026–13033, 2014.

[20] J. Murray, D. Ma, and J. N. Munday, “Electrically controllable light trapping for self-powered switchable solar windows,” ACS Photonics, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, 2017.

[21] H. Hosseinzadeh Khaligh, K. Liew, Y. Han, N. M. Abukhdeir, and I. A. Goldthorpe, “Silver nanowire transparent electrodes for liquid crystal-based smart windows,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 132, pp. 337–341, 2015.

[22] Z. Chen et al., “VO2-based double-layered films for smart windows: Optical design, all-solution preparation and improved properties,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 95, no. 9, pp. 2677–2684, 2011.

[23] Z. Qu, L. Yao, Y. Zhang, B. Jin, J. He, and J. Mi, “Surface and interface engineering for VO2 coatings with excellent optical performance: From theory to practice,” Materials Research Bulletin, vol. 109. 2019.

[24] M. A. Atiat, S. M.; Jue; G., W. A. N.; Guangming, W. U.; Jun, S. H. E. N.; Jianhua, “Review on sol-gel derived coatings: Process, Techniques and Optical Applications,” J. Mater. Sci. Technol, vol. 18, no. 3, pp. 211–218, 2002.

[25] Y. Mouhamad, P. Mokarian-Tabari, N. Clarke, R. A. L. Jones, and M. Geoghegan, “Dynamics of polymer film formation during spin coating,” J. Appl. Phys., vol. 116, no. 12, p. 123513, Sep. 2014.

[26] B. Dong, N. Shen, C. Cao, Z. Chen, H. Luo, and Y. Gao, “Phase and morphology evolution of VO2 nanoparticles using a novel hydrothermal system for thermochromic applications: The growth mechanism and effect of ammonium (NH4+),” RSC Adv., vol. 6, no. 85, pp. 81559–81568, 2016.

[27] L. Zhang et al., " Facile synthesis, formation mechanism and thermochromic properties of W-doped VO 2 (M) nanoparticles for smart window applications ," J. Mater. Chem. C, vol. 8, no. 38, pp. 13396–13404, 2020.

[28] M. Kamalisarvestani, R. Saidur, S. Mekhilef, and F. S. Javadi, "Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 26, pp. 353–364, 2013.

[29] S. E. Chen, H. H. Lu, S. Brahma, and J. L. Huang, "Effects of annealing on thermochromic properties of W-doped vanadium dioxide thin films deposited by electron beam evaporation," Thin Solid Films, vol. 644, 2017.

[30] Y. Zhang, X. Tan, C. Huang, and C. Meng, "Hydrothermal treatment with VO2(B) nanobelts for synthesis of VO2(A) and W doped VO2(M) nanobelts," Mater. Res. Innov., vol. 19, no. 4, pp. 295–302, Jun. 2015.

[31] Y. Zhang, "VO2(B) conversion to VO2(A) and VO2(M) and their oxidation resistance and optical switching properties," Mater. Sci. Pol., vol. 34, no. 1, pp. 169–176, 2016.

[32] M. Saini, B. S. Dehiya, A. Umar, and M. S. Goyat, "Phase modulation in nanocrystalline vanadium di-oxide (VO2) nanostructures using citric acid via one pot hydrothermal method," Ceram. Int., vol. 45, no. 15, 2019.

[33] B. Li, S. Tian, H. Tao, and X. Zhao, "Tungsten doped M-phase VO2 mesoporous nanocrystals with enhanced comprehensive thermochromic properties for smart windows," Ceram. Int., vol. 45, no. 4, pp. 4342–4350, 2019.

[34] B. Li, S. Tian, H. Tao, and X. Zhao, "Tungsten doped M-phase VO 2 mesoporous nanocrystals with enhanced comprehensive thermochromic properties for smart windows," Ceram. Int., vol. 45, no. 4, pp. 4342–4350, 2019.

[35] B. Dong, N. Shen, C. Cao, Z. Chen, H. Luo, and Y. Gao, "Phase and morphology evolution of VO2 nanoparticles using a novel hydrothermal system for thermochromic applications: The growth mechanism and effect of ammonium (NH4+)," RSC Adv., vol. 6, no. 85, pp. 81559–81568, 2016.

[36] H. Ji, D. Liu, H. Cheng, C. Zhang, L. Yang, and D. Ren, "Infrared thermochromic properties of monoclinic VO2 nanopowders using a malic acid-assisted hydrothermal method for adaptive camouflage," RSC Adv., vol. 7, no. 9, pp. 5189–5194, 2017.

[37] S. Mehra, M. G. Christoforo, P. Peumans, and A. Salleo, "Solution processed zinc oxide nanopyramid/silver nanowire transparent network films with highly tunable light scattering properties," Nanoscale, vol. 5, no. 10, pp. 4400–4403, 2013.

[38] Y. Q. Li, S. Y. Fu, Y. Yang, and Y. W. Mai, "Facile synthesis of highly transparent polymer nanocomposites by introduction of core-shell structured nanoparticles," Chem. Mater., vol. 20, no. 8, pp. 2637–2643, 2008.

[39] L. Miao et al., "Depressed haze and enhanced solar modulation capability for VO2-based composite films with distinct size effects," RSC Adv., vol. 6, no. 93, pp. 90813–90823, 2016.

[40] E. Castellón and D. Levy, “Smart Windows Based on Liquid Crystal Dispersions,” Transparent Conduct. Mater., pp. 337–365, 2018.

[41] Garlisi, C., Trepci, E., Li, X., Al Sakkaf, R., Al-Ali, K., Nogueira, R. P., ... & Palmisano, G. (2020). Multilayer thin film structures for multifunctional glass: Self-cleaning, antireflective and energy-saving properties. Applied energy, 264, 114697.

[42] Zheng, J., Bao, S., & Jin, P. (2015). TiO2 (R)/VO2 (M)/TiO2 (A) multilayer film as smart window: Combination of energy-saving, antifogging and self-cleaning functions. Nano Energy, 11, 136-145.

Apéndice 1: Características de las resinas NOA 89H y NOA 13685

Las resinas que se utilizarán para el diseño final son los adhesivos ópticos de la empresa Norland Products Inc: NOA 89H y NOA 13685. Se usarán de forma independiente. Las características de cada una se muestran en la Tabla 2 y la Tabla 3.

Tabla 2. Características reométricas y propiedades del NOA 89H.
Fuente: Norland Products Inc.

Característica/Propiedad	Descripción
Viscosidad a 25 °C	15-20 cps
Densidad	> 1
Almacenaje	5°C - 25°C
Solubilidad en agua	No soluble
Temperatura de polimerización	65°C
Presión de vapor	< 0.1
Índice de refracción	1.51
Rango de temperatura	-30°C - 80°C
Alargamiento a la rotura	9.50 %
Módulo	4300 psi
Resistencia a la tracción	194.5 psi
Dureza (Shore D)	40
Reactividad	Necesario recubrimiento de PTFE
Estabilidad	Mantener alejado de la luz solar y UV

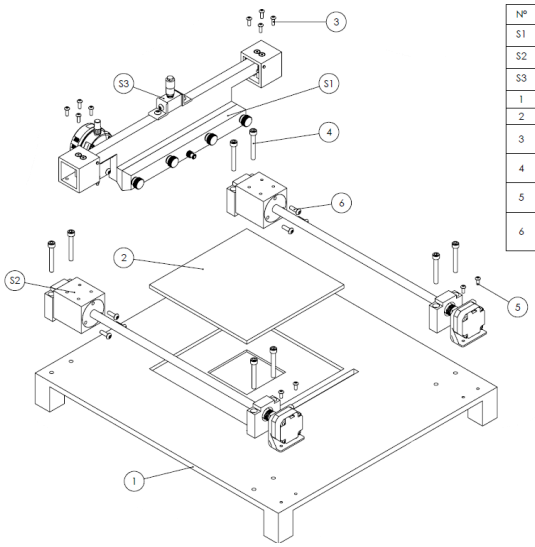
Tabla 3. Características reométricas y propiedades del NOA 13685.
Fuente: Norland Products Inc.

Característica/Propiedad	Descripción
Viscosidad	15-25 cps
Densidad	> 1
Almacenaje	5°C - 25°C
Solubilidad en agua	-
Temperatura de polimerización	65°C
Presión de vapor	< 0.1
Índice de refracción, película curada	1.3685
Rango de temperatura	-15°C - 90°C
Dureza (Shore D)	55
Reactividad	Necesario recubrimiento de PTFE
Estabilidad	Mantener alejado de la luz solar y UV

Apéndice 2: Diseño del Sloth Die Coater

El diseño del dispositivo se hizo por medio del trabajo final de graduación de la estudiante de Ingeniería en Mantenimiento Industrial del Instituto Tecnológico de Costa Rica, Evelyn Barquero Cambronero. Este trabajo de graduación se presentó en junio de 2022, fue coordinado por el Ing. Ignacio Del Valle Granados y el Ing. Carlos Otárola Zúñiga fungió como tutor. Participaron como consultores del proyecto la MSc. Natalia Murillo y el Ing. Esteban Avendaño Soto. El trabajo graduación fue titulado “Diseño de un dispositivo para realizar un recubrimiento, a base de vanadio y matrices poliméricas con cristales líquidos colestéricos, en ventanas termocrómicas inteligentes” y se encuentra en el repositorio de tesis de licenciatura en Mantenimiento Industrial del TEC: https://repositoriotec.tec.ac.cr/handle/2238/10539

En las Figura 25, Figura 26 y Figura 27 pueden observar los elementos que componen al Slot Die Coater. Además, se muestran los resultados de la simulación, realizada con el software SolidWorks con la herramienta de SolidWorks Motion. Se acompañan una tabla donde se resumen los datos teóricos que se obtuvieron por medio de los cálculos obtenidos para los requerimientos del proyecto.



Nº	PARTE	DENOMINACIÓN	CANTIDAD
S1	TFG.EG.S1	Sub ensamblaje 1	1
S2	TFG.EG.S2	Sub ensamblaje 2	2
S3	TFG.EG.S3	Sub ensamblaje 3	1
1	TFG.EG.01	Base	1
2	-	Vidrio 20 cm x 20 cm	1
3	B18.3.4M	Tornillo acero inoxidable M4 x 0.7 x 12	8
4	B18.3.1M	Tornillo cabeza hueca M6 x 1 x 45	8
5	B18.3.4M	Tornillo acero inoxidable M4 x 0.7 x 10	4
6	B18.3.4M	Tornillo acero inoxidable M5 x 0.8 x 16	6

Figura 25. Vista explosionada general del mecanismo Slot Die Coater.

Nº	PARTE	DENOMINACIÓN	CANTIDAD
7	TFG.EG.S1.01	Matriz con manifold	1
8	TFG.EG.S1.02	Separador	1
9	TFG.EG.S1.03	Matriz sin manifold	1
10	B18.3.1M	Tornillo cabeza hueca M4 x 0.7 x 16	8
11	99607A317	Tornillo moleteado M8 x 1.25 x 40 (McMaster- Carr)	4
12	5194K22	Acople para tubo M6 x 1 x 6.35 (McMaster- Carr)	1

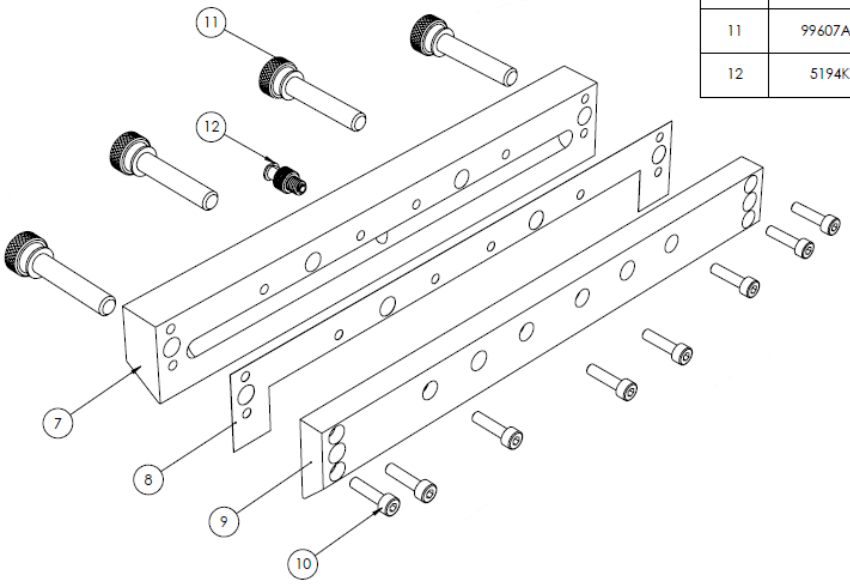
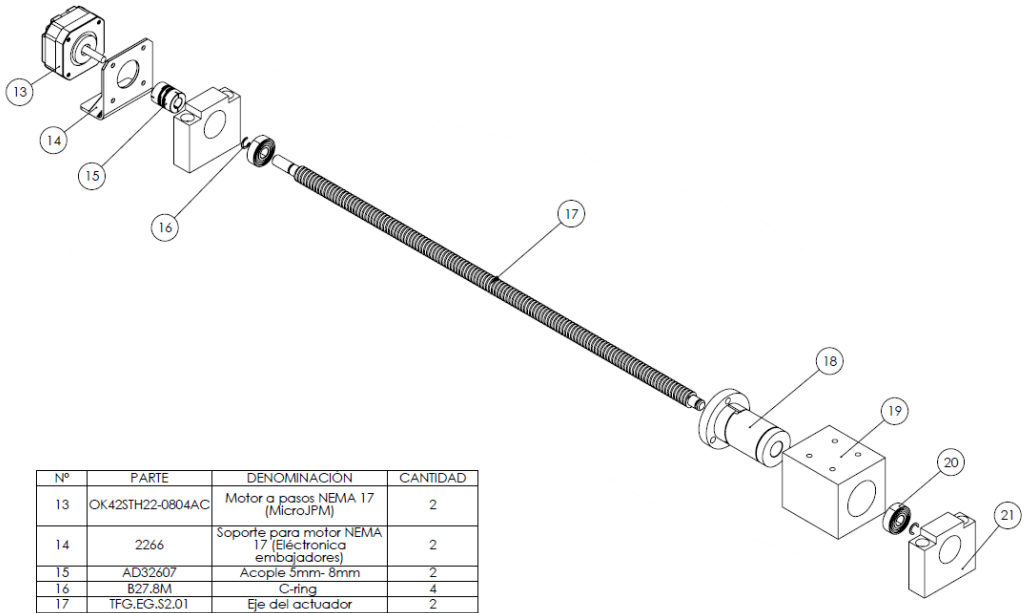


Figura 26. Vista explosionada del slot die head (cabezal).



Nº	PARTE	DENOMINACIÓN	CANTIDAD
13	OK42STH22-0804AC	Motor a pasos NEMA 17 (MicroJPM)	2
14	2266	Soporte para motor NEMA 17 (Eléctronica embajadores)	2
15	AD32607	Acople 5mm- 8mm	2
16	B27.8M	C-ring	4
17	TFG.EG.S2.01	Eje del actuador	2
18	XCF12X3M	Tuerca con precarga (ThompsonLinear)	2
19	TFG.EG.S2.02	Carcasa de la tuerca	2
20	608-2RSH	Rodamiento rígido de bolas (SKF)	4
21	TFG.EG.S2.03	Soporte para rodamiento	4

Figura 27. Vista explosionada del eje.

La
Tabla 4 resume los parámetros técnicos y estructurales del Slot Die Coater que se propone diseñar.

Tabla 4. Parámetros técnicos y estructurales del Slot Die Coater.

Parámetro	Valor	Descripción
Espesor de la película seca	40 nm-100 nm	La literatura indica que para conservar las características termocrómicas de películas de VO_2 dopadas con W se debe mantener este rango de espesores. [(Kamalisarvestani, Saidur, Mekhilef, & Javadi, 2013)]
Dimensiones de la base de la estructura	50 cm × 45 cm	Base de hierro fundido otorgada en la UCR.
Espesor de la base	3/8 "	Se debe devastar una cara de la base para poder realizar un agujero donde se posicione el vidrio.
Profundidad del desbaste de la base	6 mm	Contiene al vidrio de 20 cm × 20 cm.
Agujero recuperación de material	5 cm × 22 cm	Es importante recuperar el sobrante del recubrimiento de VO_2, debajo del agujero se pondrá un recipiente recubierto con PTFE.
Indicador para la regulación de la altura del cabezal	0.001 mm (resolución)	Por medio del uso de un indicador de altura se llega a obtener un espesor preciso.
Longitud del cabezal	Al menos 20 cm	Esta longitud determinará la geometría del manifold del slot die coater.
Extracción del vidrio	-	Realizar agujero para que se pueda extraer el vidrio una vez recubierto.
Velocidad del cabezal	Vmax aprox = 25 mm/s	Rango recomendado para la velocidad de avance del cabezal. A mayor velocidad, mayor será el espesor mínimo húmedo. (Kim, Shin, Lee & Park, 2019)
Reactividad y estabilidad del recubrimiento	-	Realizar recubrimiento de teflón al cabezal (elementos internos y cuchillas), esto para asegurar que el fluido mantenga las características termocrómicas.
Viscosidad del recubrimiento	Min: 15 cps - 25 cps Max: 170 cps	El sistema debe ser capaz de manejar viscosidades desde 15 cps. El cliente requiere que la máquina sea capaz de manejar aproximadamente una viscosidad 10 veces mayor a la mínima.
Superficie del vidrio	20 cm x 20 cm	Se requiere recubrir un área de 20 cm x 20 cm