

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 079**

21 Número de solicitud: 202230356

51 Int. Cl.:

C01G 31/02 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

C03C 17/27 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

20.04.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.11.2023

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)

Paseo Carlos III, nº 9

11003 Cádiz (Cádiz) ES

72 Inventor/es:

BLANCO OLLERO, Eduardo;

DOMÍNGUEZ DE LA VEGA, Manuel;

OUTÓN PORRAS, Javier;

RAMÍREZ DEL SOLAR, Milagrosa;

DELGADO JAÉN, Juan José;

BAKKALI, Hicham y

CASAS ACUÑA, Andrea

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS FINAS DE VO₂ CON EFECTO TERMOCRÓMICO A BAJA TEMPERATURA Y TRANSMITANCIA LUMÍNICA MEJORADA**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de películas finas de VO₂ con efecto termocrómico a baja temperatura y transmitancia lumínica mejorada.

La invención consiste en un procedimiento sencillo y escalable para la preparación de películas finas de VO₂(M) dopadas con W que presenta efecto termocrómico a baja temperatura y cuya transmitancia lumínica ha sido mejorada mediante el texturizado con láser de pulsos ultracortos.

ES 2 955 079 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS FINAS DE VO_2 CON EFECTO TERMOCRÓMICO A BAJA TEMPERATURA Y TRANSMITANCIA LUMÍNICA MEJORADA

SECTOR DE LA TÉCNICA

Tecnología de Materiales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Un alto porcentaje del consumo energético se asocia a los edificios y, en ellos, las ventanas son una de las partes menos eficientes energéticamente. En Estados Unidos el consumo energético por el calentamiento y enfriamiento asociado a ventanas se estima que es del 4% del uso primario total de la energía en el país. Las ventanas termocrómicas permiten la modulación pasiva de la luz mediante una estructura simple y que no requiere energía para activarse.

La fase monoclinica del óxido de vanadio IV, $\text{VO}_2(\text{M})$, es uno de los materiales más prometedores gracias a la transición aislante-metal que sufre a 68°C acompañada de la transformación de fase a tetragonal, $\text{VO}_2(\text{R})$, que origina una brusca disminución de la transmitancia en el rango infrarrojo mientras permanece constante en el rango visible.

Los tres parámetros que establecen la calidad y eficiencia de esta conmutación óptica en la región IR del espectro son: la temperatura crítica de la transición (T_c), la transmitancia lumínica (T_{lum}) y la modulación solar (ΔT_{sol}) y determinan su posible aplicación en ventanas inteligentes.

En concreto, se requiere disminuir la temperatura crítica hasta un valor de confort, mantener la transparencia en el rango visible en ambos estados y un cambio importante de la transmitancia solar durante la transición, gracias al aumento de la reflectividad en la fase metálica.

El dopado con metales de transición, principalmente wolframio (W), es la estrategia más usada para la disminución de T_c que, sin embargo, suele llevar asociado una disminución de T_{lum} e ΔT_{sol} .

5

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

En el grupo de Magnetismo y Óptica Aplicados de la Universidad de Cádiz, se ha abordado una estrategia combinada para la optimización de los tres parámetros
10 característicos de la calidad y eficiencia de la conmutación óptica en la región IR del espectro, esto es, la temperatura crítica de la transición (T_c), la transmitancia lumínica (T_{lum}) y la modulación solar (ΔT_{sol}), diseñando un procedimiento de obtención de películas finas de VO_2 que incluye, además del dopado con W, la generación de porosidad y el texturizado por láser de la película para mejorar su transmitancia
15 luminosa final.

El objeto de la invención consiste por tanto es el desarrollo de un procedimiento sencillo y escalable para la preparación de películas finas de $VO_2(M)$ dopadas con W que presenta efecto termocrómico a baja temperatura y cuya transmitancia lumínica
20 ha sido mejorada mediante el texturizado con láser de pulsos ultracortos.

El procedimiento, utilizando la tecnología sol-gel asistida por polímero, se basa en el uso de un sonosol de vanadio dopado con wolframio que contiene determinada cantidad de polivinilpirrolidona (PVP) que, tras los procesos de envejecimiento,
25 deposición sobre vidrio, secado y reducción térmica, da lugar a películas porosas de $VO_2(M)$ dopadas, que muestran una notable modulación solar que se mantiene estable tras muchos ciclos de calentamiento y enfriamiento. La optimización de los parámetros termocrómicos se completa con el texturizado mediante laser de la superficie de las películas, lo cual mejora la transmitancia lumínica hasta los valores requeridos para su
30 aplicación en ventanas inteligentes.

En concreto, el procedimiento objeto de la invención consiste en la realización secuencial de las siguientes etapas:

- Preparación asistida por ultrasonidos de alta potencia de un sol sintetizado a partir
35 de un alcóxido de vanadio, típicamente acetilacetato de vanadio (IV), dopado con

wolframio y de polivinilpirrolidona (PVP) cuya proporción y peso molecular se elige en función de la porosidad deseada.

- Deposición sobre vidrio de varias laminas delgadas estables de óxido de vanadio dopado, mediante la técnica de deposición por inmersión en el sol madurado, y secado posterior a baja temperatura.

- Realización de un tratamiento térmico en atmósfera reductora para obtener recubrimientos porosos de $\text{VO}_2(\text{M})$ de espesor nanométrico.

- Texturizado de las láminas resultantes con láser ultravioleta de pulsos ultracortos, en el orden de femtosegundos, usando un patrón definido, cuyos parámetros se ajustan a las necesidades de la película, generando así porosidad superficial localizada.

La presencia de wolframio en el sol de vanadio que contiene PVP hace que disminuya la temperatura de la transición aislante metal. El sol se obtiene mediante la hidrólisis del acetilacetato de vanadio (IV) ($\text{VO}(\text{acac})_2$) asistida por ultrasonidos de alta potencia que, tras adición de la cantidad adecuada de WO_4Na_2 y de PVP (K12, K90), se deja envejecer durante al menos una semana. En una realización preferida, para la deposición se usa un sol preparado a partir de una solución de oxohidróxido de vanadio 0.125M en metanol dopado con wolframio (0.5-3% molar) y un 5-10% de PVP (K90 ó K12).

La deposición se realizará sobre un soporte plano de vidrio resistente a alta temperatura (borofloat®, pyrex®, etc.), empleando para ello una velocidad de extracción en el rango de 75-125mm/min, dependiendo del espesor final deseado. Cuando la aplicación así lo requiera, puede utilizarse un soporte de cualquier otro material que se desee recubrir.

El secado de las láminas se realiza en estufa a baja temperatura (70-150°C), tras la deposición de cada capa, durante 30 minutos. El número total de capas depositadas depende del espesor final deseado siendo 5 en el caso ilustrado en las figuras.

Por otra parte, el tratamiento térmico en atmósfera reductora garantiza la eliminación de residuos orgánicos y la formación de la fase adecuada de VO_2 (monoclínica) con efecto termocrómico que se mantiene estable tras un alto número de ciclos de calentamiento-enfriamiento. Este tratamiento consiste en someter las láminas a una reducción térmica programada en una atmósfera reductora de H_2/Ar al 5% con una

velocidad de calentamiento entre 5 y 10°C/min hasta una temperatura final en el rango de 475-575°C, temperatura a la cual se mantiene durante 30-60 minutos antes de enfriar hasta temperatura ambiente. El recubrimiento obtenido por este procedimiento tiene un espesor próximo a 50nm (figura 1) y responde, al elevarse la temperatura de su entorno, con un aumento de la absorción óptica en la región infrarroja del espectro, asociado a la transición aislante-metal, mientras que la transmitancia se mantiene inalterada en el rango de la luz visible (figura 2).

Por último, la etapa final de texturizado con láser de pulsos ultracortos incrementa la transmitancia lumínica sin deterioro de la modulación solar de la lámina. Dicho texturizado se realiza con láser ultravioleta (UV) de pulsos ultracortos, del orden de cientos de femtosegundos, empleando para ello un patrón definido, cuyos parámetros se ajustan a las necesidades de la película, generando porosidad superficial localizada (figura 3). La evaluación del módulo de Young mediante microscopía de fuerza atómica revela que, desde el punto de vista mecánico, el impacto del láser no debilita la estabilidad mecánica de las láminas, puesto que éste se mantiene constante (40 GPa), incluso en la zona más cercana al punto de impacto del láser. Adicionalmente, las discontinuidades creadas proporcionan un espacio para la relajación de las tensiones que aparecen en la lámina cuando se produce la transición metal-aislante, de forma repetitiva, en cada ciclo calentamiento-enfriamiento.

En concreto, para el caso ilustrado en la figura 4 a través de los espectros de transmitancia registrados a dos temperaturas ambiente (25 y 90°C) y la evolución con la temperatura de la transmitancia en el NIR (2000 nm), este tratamiento conduce a un aumento de la transmitancia lumínica del 37% mientras la modulación solar permanece inalterada (15% en el infrarrojo).

Las ventajas que aporta el procedimiento objeto de la invención son:

- Permite la preparación de láminas homogéneas termocrómicas mediante un proceso sencillo y escalable.
- Las películas presentan una temperatura de transición más baja que puede aproximarse a la temperatura de confort mediante el nivel de dopado.
- La transmitancia en el visible de la película se mantiene alta en el rango de temperaturas de operación.
- La modulación solar no se ve comprometida por el texturizado laser.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción, se acompaña como parte integrante de la misma, una serie de figuras donde con carácter ilustrativo se ha representado lo siguiente:

5

Figura 1.

Modelo óptico de las láminas obtenido del mejor ajuste (línea continua) de los resultados de experimentos de elipsometría espectroscópica (símbolos) realizados a tres ángulos de incidencia distintos. El modelo consta del soporte de vidrio con los recubrimientos de W-VO₂ en ambas caras que, además, incluyen una capa que modela la rugosidad superficial.

10

Figura 2.

Comportamiento térmico de la componente imaginaria de la constante dieléctrica, indicativa de la absorción del material. Se observa una importante variación de esta componente con la temperatura, a una longitud de onda de 2000 nm (NIR), máximo a 46°C durante el calentamiento y a 38°C en el enfriamiento, mientras que no varía a 500 nm (visible).

15

Figura 3.a Imagen de un patrón de texturización obtenida mediante microscopía confocal donde se compara el aspecto del área sin tratar de una lámina con el área que ha sufrido el texturizado final con tecnología láser, en la mitad superior de la imagen. Puede observarse la continuidad de la película en el área tratada, donde la distribución periódica y homogénea de los puntos de impacto conduce a una matriz de huecos sobre la película.

20

25

Figura 3.b Vista frontal.

Detalle del área de impacto del láser obtenido mediante microscopía de fuerza atómica tras el tratamiento de las láminas. Se observa que la zona alrededor del hueco provocado por el impacto del láser, correspondiente al material expulsado de dicho hueco, presenta una granulometría más fina caracterizada por una caída de la rugosidad RMS de 10nm a 2 nm. Sin embargo, no se aprecian diferencias significativas en el módulo de Young entre las distintas regiones.

30

35

Figura 4a Transmitancia óptica en el rango uv-vis-NIR de una lámina preparada por el procedimiento indicado. Se comparan las curvas obtenidas a temperatura ambiente y a temperatura superior a la temperatura crítica, antes y después del tratamiento láser.

- 5 **Figura 4.b** Evolución con la temperatura de la transmitancia óptica de una lámina en el NIR (2000 nm). Se comparan las curvas obtenidas, antes y después del tratamiento láser, mientras se calienta la muestra hasta una temperatura superior a la de transición, así como durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

10

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

- A continuación, se aporta un ejemplo a escala de laboratorio del procedimiento objeto de la invención, el cual es fácilmente escalable para su aplicación industrial, siguiendo
15 las mismas etapas descritas, siempre que se disponga del equipamiento adecuado.

- Se prepararon nanoláminas termocrómicas a baja temperatura consistentes en 5 o más capas sucesivas, depositadas sobre un soporte plano de vidrio borofloat®, mediante inmersión en un sol de oxohidróxido de vanadio 0.125M en metanol dopado
20 con un 1% molar de wolframio y extracción a una velocidad de 100mm/min El sol se obtuvo mediante la hidrólisis de $\text{VO}(\text{acac})_2$ asistida por ultrasonidos de alta potencia (dosis total de 4.3 KJ) que, tras adición de la cantidad adecuada de WO_4Na_2 un 5% de PVP K90, se dejó envejecer durante al menos una semana. Las láminas una vez preparadas se secaron en estufa a 150°C durante al menos una hora. La última etapa
25 de preparación de láminas delgadas de VO_2 tiene lugar mediante una reducción térmica programada en una atmósfera reductora de H_2/Ar al 5% con una velocidad de calentamiento 5°C/min hasta 500°C temperatura a la cual se mantiene durante 30 minutos antes de enfriar hasta temperatura ambiente. Finalmente se realizó el texturizado con láser de pulsos ultracortos y 343nm de longitud de onda, para
30 conseguir el aumento de la transmitancia lumínica sin deterioro de la modulación solar de la nanolámina.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de películas finas de VO₂ con efecto termocrómico a baja temperatura y transmitancia lumínica mejorada, que comprende las siguientes etapas:
 - a) **Preparación** asistida por ultrasonidos de alta potencia de un sol sintetizado a partir de un alcóxido de vanadio dopado con wolframio y de polivinilpirrolidona (PVP).
 - b) **Deposición** sobre vidrio de varias láminas delgadas estables de óxido de vanado dopado, mediante la técnica de deposición por inmersión en el sol madurado, y **secado** a baja temperatura.
 - c) Realización de un **tratamiento térmico en atmósfera reductora** para obtener recubrimientos porosos de VO₂(M) de espesor nanométrico.
 - d) **Texturizado** de las láminas resultantes con láser UVA de pulsos ultracortos con un patrón definido.
2. Procedimiento de preparación de películas finas de VO₂ con efecto termocrómico a baja temperatura y transmitancia lumínica mejorada, según reivindicación 1, caracterizado por que el **sol** se obtiene mediante la hidrólisis de VO(acac)₂ asistida por ultrasonidos de alta potencia, tras adición de un 1-3% molar de WO₄Na₂ y un 5-10% de PVP (K90 ó K12).
3. Procedimiento de preparación de películas finas de VO₂ con efecto termocrómico a baja temperatura y transmitancia lumínica mejorada, según reivindicación 1, caracterizado por que la **deposición** se realizará sobre un soporte plano de vidrio resistente a alta temperatura, empleando para ello una velocidad de extracción en el rango de 75- 125mm/min y el secado de las láminas en estufa a baja temperatura (70-150°C), tras la deposición de cada capa, durante 30 minutos.
4. Procedimiento de preparación de películas finas de VO₂ con efecto termocrómico a baja temperatura y transmitancia lumínica mejorada, según reivindicación 1, caracterizado por que el **tratamiento térmico de reducción** se realiza en una atmósfera reductora de H₂/Ar al 5% con una velocidad de calentamiento de 5-10°C/min hasta una temperatura final entre 475-575°C temperatura a la cual se mantiene durante al menos 30 minutos antes de enfriar hasta temperatura ambiente.

5. Procedimiento de preparación de nanoláminas de VO₂ con efecto termocrómico a baja temperatura y transmitancia lumínica mejorada, según reivindicación 1, caracterizado por un **texturizado** láser que se realiza empleando pulsos de cientos de femtosegundos y longitud de onda ultravioleta A (343nm) siguiendo un patrón que puede diseñarse en cada caso.
6. Nanoláminas de VO₂ obtenidas según el procedimiento descrito en reivindicaciones anteriores.
7. Uso de las nanoláminas de VO₂, según reivindicación 6, para la construcción de ventanas inteligentes.
8. Uso de las nanoláminas de VO₂, según reivindicación 6, para la fabricación de elementos constructivos transparentes o translucidos.
9. Nanoláminas de VO₂, para su uso en la fabricación de elementos constructivos opacos, obtenidas según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 5, sustituyendo el vidrio empleado como material sobre el que se realiza la deposición por cualquier otro material empleado comúnmente en la fabricación de los mismos.

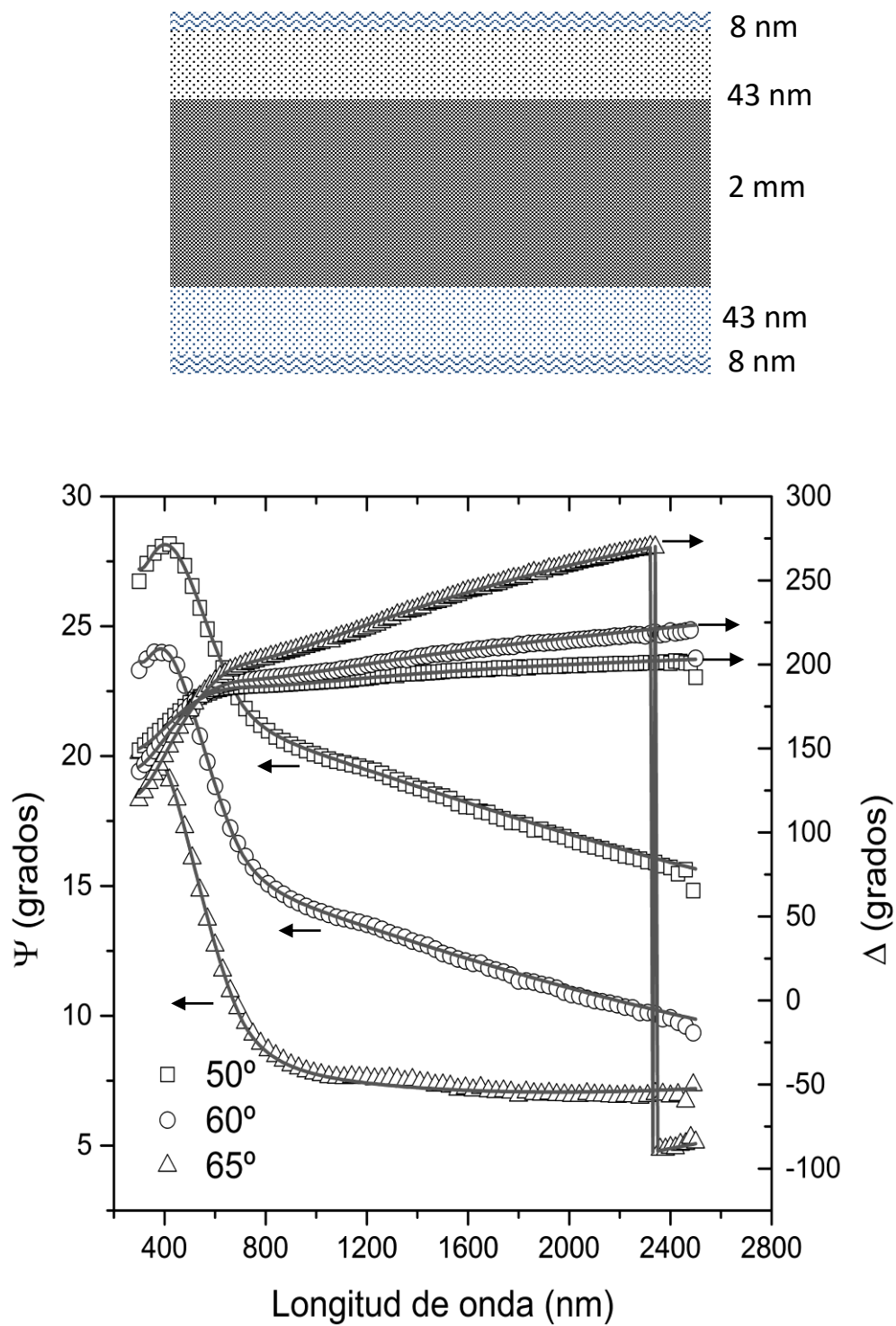
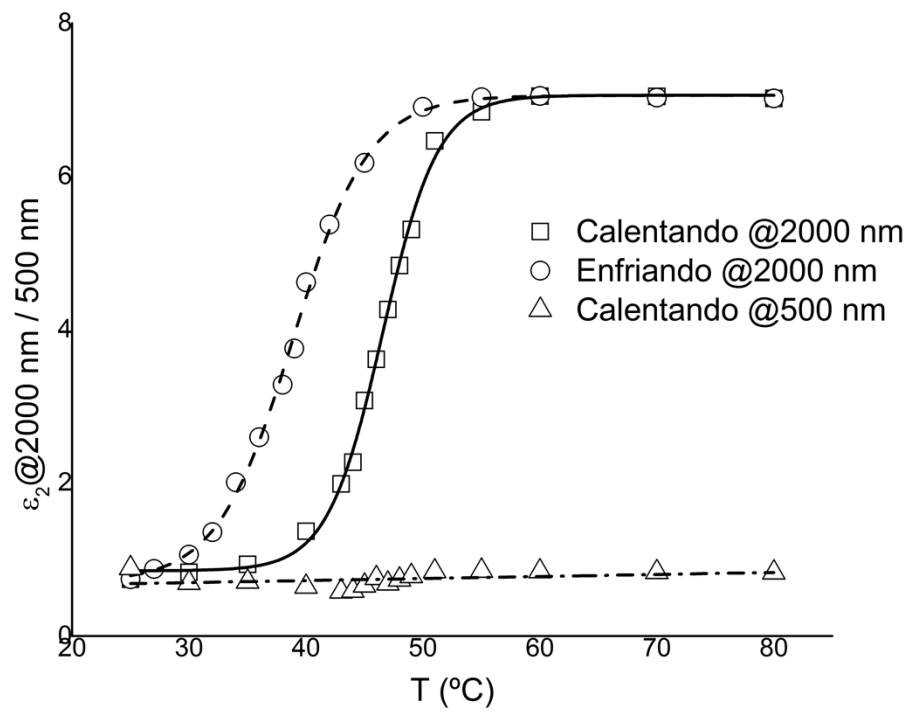
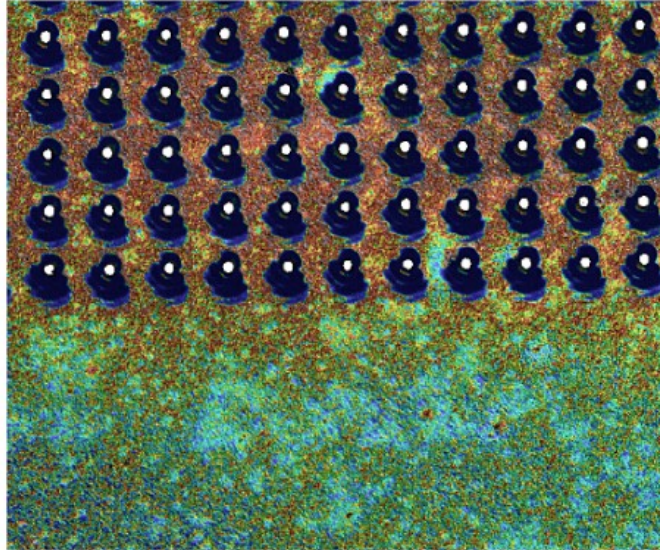


Figura 1

**Figura 2**

a)



b)

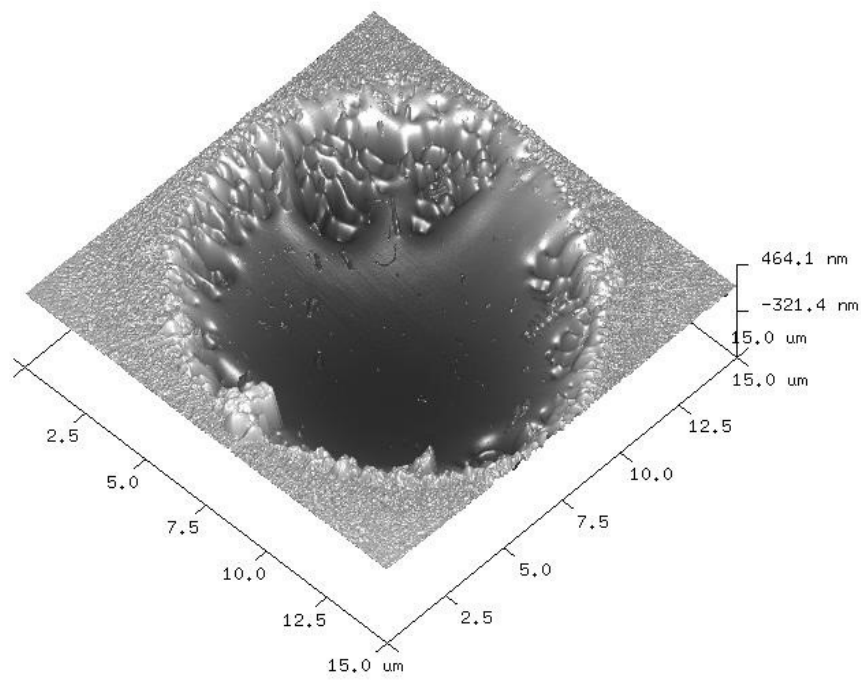


Figura 3

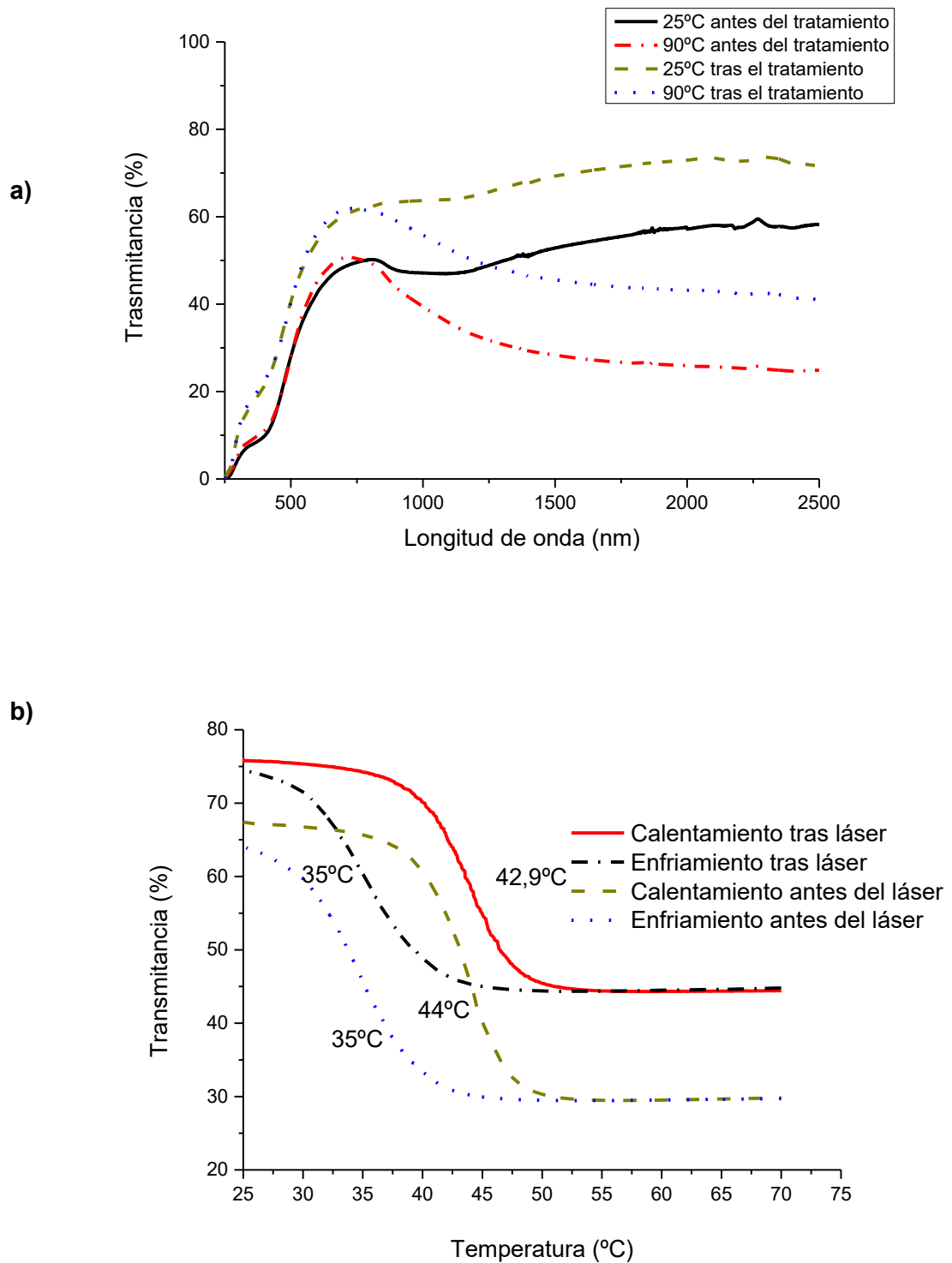


Figura 4



- ②① N.º solicitud: 202230356
②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.04.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	RAMÍREZ DEL SOLAR et al. . Adecuación de los parámetros termocrómicos de recubrimientos de VO ₂ mediante la morfología a una mayor eficiencia de ahorro energético en ventanas inteligentes. B-IMEYMAT, 31/12/2021, Vol. 4, Nº 1, Páginas 44-47 [en línea][recuperado el 31/10/2022]. Recuperado de Internet <URL: https://revistas.uca.es/index.php/b-imeymat/article/view/8558 >, ISSN 2659-6717. página 45, columna 2.	1-9
A	MENGQIN KONG et al. Rapid thermal annealing assisted facile solution method for tungsten-doped vanadium dioxide thin films on glass substrate. Journal of Alloys and Compounds, 25/08/2020, Vol. 833, Páginas 155053 [en línea][recuperado el 31/10/2022]. Recuperado de Internet <URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583882031416X >, ISSN 0925-8388, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155053 >. Sección 2.Experimental details.	1-9
A	CN 110092591 A (UNIV XI AN JIAOTONG) 06/08/2019, párrafos [0005 - 00019]; reivindicación 1,	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.11.2022

Examinador
J. A. Peces Aguado

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01G31/02 (2006.01)**C03C17/25** (2006.01)**C03C17/27** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01G, C03C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC