

티타늄이 도핑된 이산화 바나듐의 열변색 특성에 관한 연구

박진욱, 박성수, 안병현[†], 홍성수[‡], 이근대*부경대학교 공업화학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365[†]부경대학교 재료공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365[‡]부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365

(2015년 10월 23일 접수; 2015년 11월 27일 수정본 접수; 2015년 11월 28일 채택)

A Study on the Thermochromic properties of Ti-doped Vanadium Dioxide

Jin Wook Park, Seong-Soo Park, Byung Hyun Ahn[†], Seong-Soo Hong[‡], and Gun Dae Lee*Department of Industrial Chemistry
365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547, Korea
[†]Department of Material Science and Engineering
365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547, Korea
[‡]Department of Chemical Engineering
365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547, Korea

(Received for review October 23, 2015; Revision received November 27, 2015; Accepted November 28, 2015)

요 약

본 연구에서는 열변색 물성을 향상시키기 위한 방안의 하나로 0~0.5 at % 범위의 티타늄을 도핑한 이산화 바나듐(Ti-VO₂)을 제조하였다. Ti-VO₂ 입자들은 바나딜설페이트, 중탄산암모늄, 사염화 티타늄 등을 사용하여 바나듐 화합물 전구체를 제조한 후 열분해법을 이용하여 제조하였다. 제조된 시료들의 결정 구조, 형상, 화학적 구조 및 열변색 특성은 X-선 회절분석기, 전계방사 주사전자현미경, X-선 광전자 분광기, 시차주사열량분석기, 자외선-가시광선-근적외선 분광기 등을 이용하여 분석하였다. 제조된 Ti-VO₂ 입자들은 단사 결정계를 지니고 있고, 또한 티타늄이 이산화 바나듐 결정내에 잘 도핑되어 있음을 확인할 수 있었다. 티타늄 도핑량이 증가함에 따라 최종 Ti-VO₂ 입자들의 크기가 작아지고 상전이 온도가 낮아졌으며, 또한 NIR switching efficiency는 증가하였다.

주제어 : 열변색, 티타늄, 도핑, 이산화 바나듐

Abstract : In this study, vanadium dioxide was doped with titanium (0~0.5 at %) to improve thermochromic properties. The titanium doped vanadium dioxide (Ti-VO₂) particles were prepared via thermolysis process using vanadyl sulfate, ammonium bicarbonate and titanium chloride as precursors. The crystal structure, morphology, chemical bonding and thermochromic properties were investigated by using XRD, FE-SEM, XPS, DSC and UV-Vis-NIR spectroscopy. It was found that titanium was successfully doped into the crystal lattice of VO₂ and the obtained Ti-VO₂ particles have monoclinic structure. With increasing Ti concentration, the particle size and phase transition temperature of Ti-VO₂ particles decreased and NIR switching efficiency increased.

Keywords : Thermochromic, Titanium, Doping, Vanadium dioxide

1. 서 론

바나듐 및 티타늄 등의 금속 산화물은 온도 변화에 따라

일정온도에서 절연체 혹은 반도체로부터 금속으로의 물성 변화가 일어나는 금속-절연체 전이(metal insulator transition, MIT) 특성을 가지는 것으로 오래전부터 알려져 왔다[1]. 이때 상전

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gdlee@pknu.ac.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/kset.2015.21.4.235 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이 구간에서는 급격한 광학적 그리고 전기적인 특성의 변화가 나타난다.

특히 바나듐의 산화물은 가장 대표적인 열변색(thermochromic) 물질로 알려져 있다. 산화바나듐은 산소 함량에 따라 VO, VO₂, V₂O₃, V₂O₅, V₆O₁₃ 등과 같이 다양한 형태의 산화물로 존재하며, 이중 이산화바나듐(VO₂)은 상대적으로 낮은 변환 온도 및 빠른 변환속도를 지니고 있어 실용가능성이 가장 큰 열변색 물질로 평가되고 있다[2]. VO₂는 상전이 온도인 68 °C에서 단사 결정구조(monoclinic)의 VO₂(B)에서 정방형 결정구조(tetragonal)의 rutile 형 VO₂(M)로 결정 구조가 변화한다[3]. 이러한 결정 구조의 변화에 따라 전기저항과 같은 전기적 특성 그리고 광 투과율 및 반사율과 같은 광학적 특성이 급격하게 변하게 된다. 또한 가열 혹은 냉각에 따라 상전이 온도가 차이를 나타내는 히스테리시스(hysteresis)현상을 보이기도 한다. 이와 같은 열변색 물질은 다양한 분야에서 활용될 수 있는 잠재력을 지니고 있는 물질로 최근 크게 주목을 받고 있다. 즉 열변색 물질은 단순한 온도 측정장치로부터 안전온도감지기, 레이저 마킹(laser marking), 경고 신호용 장치, 그리고 광학 스위치 혹은 광학 기억장치 등과 같은 다양한 산업 분야에서 활용되고 있다[3,4].

또한 최근에는 태양열의 세기에 따라 특정 파장의 빛을 흡수 반사 또는 투과시키는 스마트 윈도우용 재료로 열변색 물질인 VO₂를 활용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[2,5]. 이와 같은 분야에서의 열변색 물질의 적용을 위해서는 보다 낮은 온도에서의 상전이가 가능해야 하고 반복적인 상전이에 있어서도 그 물성유지가 중요하게 된다. VO₂에 대해서는 그 입자 크기의 변화, 박막 형태의 물질 제조 시에 사용되는 기저물질의 선택, 그리고 전이금속의 도핑 등에 의해서 상전이 온도의 조절이 가능한 것으로 알려져 있다[4].

일반적인 VO₂ 제조 방법으로는, 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 반응성 마그네트론 및 이온 빔 스퍼터링(reactive magnetron and ion beam sputtering), 반응성 열 및 전자 빔 증발법(reactive thermal and electron beam evaporation), 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition), 이온 주입법(ion implantation) 및 졸-겔 법 등이 제안되고 있으나, 이들 방법은 박막 형태의 VO₂를 제조하는 데 주안점을 두고 있다[6]. 그러나 이러한 방법들은 제조 비용을 줄이거나 큰 규모의 제품을 만드는 데에 있어서는 한계점을 나타내고 있다[2].

따라서 최근 VO₂를 분말이나 필러 형태로 제조한 다음, 필름 형성 물질과 혼합하여 최종적으로 열변색 필름 형태로 이용하기 위한 연구도 진행되고 있다[2,6]. 이와 같은 VO₂ 미세 입자를 제조하는 방법들도 크게 바나듐을 함유한 전구체의 열분해법, soft-chemical 법, 그리고 졸-겔 및 수열합성법 등으로 구분할 수 있다[2].

그리고 VO₂의 열변색 물성을 향상시키기 위해 여러 가지 방법들이 제안되고 있으며, 그 중 가장 대표적인 방법으로는 전이금속의 도핑을 들 수 있다[3,5]. VO₂에 대한 전이금속 도핑의 경우, 도핑되는 금속의 이온 크기 및 전하 그리고 전자 운반체 밀도(electron carrier density) 등이 VO₂의 열변색 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있고, 따라서 여러 종류의

금속들이 도핑될 때 VO₂의 열변색 특성에 대해 미치는 영향은 각각 다르게 발표되고 있다[3]. Ti 산화물은 VO₂와 유사하게 열변색 특성을 나타내는 것으로 알려져 있지만, Ti 도핑이 VO₂의 열변색 특성에 미치는 영향에 대해서는 아직까지 서로 상이한 이론들이 제기되고 있다[7,8].

본 연구에서는 스마트 윈도우 혹은 또 다른 형태의 열변색 소재로서의 VO₂의 적용성을 향상시키기 위한 방안의 하나로, Ti를 도핑하여 상전이 온도를 낮춘 Ti-VO₂ 입자들을 바나듐 전구체 열분해법을 이용하여 제조하였다. 그리고 제조된 Ti-VO₂에 대해 Ti 함량이 상전이 온도와 히스테리시스 폭에 미치는 영향에 대해 조사하였고, 또한 제조된 입자들을 필름 형성 물질에 분산시킨 다음 유리 기판상에 박막층을 형성하여 그 열변색 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 합성

본 실험에서 Ti를 도핑한 VO₂ 제조를 위한 출발물질로 바나딜설페이트(vanadyl sulfate, VOSO₄, Aldrich, 99.9%), 중탄산암모늄(ammonium hydrogen carbonate, (NH₄)HCO₃, Junsei, 95%), 사염화 티타늄(titanium tetrachloride, TiCl₄, Fluka, 99%) 등을 사용하였으며, 이들 물질들은 시판되는 제품을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

그리고 본 연구에서 Ti를 도핑한 VO₂는 기존 문헌에 발표된 것과 유사한 방법으로 제조하였다[9]. 먼저 0.1 M 농도의 바나딜설페이트 용액을 교반하면서 0.2 M 중탄산암모늄 용액을 약 2시간 동안 천천히 첨가한 다음, 계속적인 1시간의 추가적인 교반을 통하여 갈색 침전물을 얻는다. 여과를 통해 얻은 갈색 침전물에 대해 종류수와 에탄올을 이용한 5회 정도의 세척을 한 다음, 40 °C에서 4 h 동안 진공 건조시킨다. 건조된 침전물은 알루미늄 도가니에 넣고, 질소 분위기를 형성한 관형 전기로내에서 800 °C에서 3 h 동안 열분해시켜 VO₂ 분말을 얻을 수 있었다. Ti를 도핑한 VO₂ 합성에 있어서는 VO₂ 제조 방법과 같은 절차로 합성하였으며, 바나딜설페이트 용액에 일정량의 사염화 티타늄 용액을 첨가하여 Ti 도핑량이 각각 0.1, 0.3, 0.5 at% 가 되게 조절하였다.

2.2. 물성 분석

제조된 시료들의 결정구조는 Cu K α 회절을 이용하는 X-선 회절분석기(XRD; X-ray diffractometer, X'Pert-MPD system, Philips, Netherland)를 이용하여 조사하였고, 2 Theta의 범위를 5-80°로 하여 0.02°의 간격으로 측정하였다. 또한 시료 입자의 형상과 크기를 관찰하기 위해 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM; field emission scanning electron microscope, JSM-6700F, Jeol, Japan)을 이용하였으며, 시료의 화학적 상태는 Al K α 빔을 이용하는 X-선 광전자 분광기(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy, MultiLab-2000, Thermo VG scientific, U.K.)를 이용하여 조사하였다. 또한 시료 입자들의 가역 상전이 온도 및 특성을 시차주사열량분석기(DSC; differential scan-

ning calorimetry, Pyris 1, Perkin Elmer, USA)를 통하여 관찰하였으며, 이 때 질소분위기하에서 5 °C/min의 승온속도로 25~100 °C 범위에서 측정하였다.

시료들의 분광학적 물성 측정에 있어서는 자외선-가시광선-근적외선 분광기(UV-Vis-NIR spectrometer, V 670, JASCO, Japan)를 이용하였으며, 이 때 25 및 80 °C 온도에서 300~2,500 nm의 파장범위 영역을 측정하였다. 그리고 측정 시편은 합성된 시료분말 5 wt%와 polyvinylpyrrolidone (PVP) 5 wt%를 포함하는 에탄올 용액을 제조한 다음, 스핀 코팅법을 이용하여 유리판 위에 일정량의 시료용액을 도포하여 제조하였다[11].

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 바나듐 화합물을 열분해하여 제조한 VO₂ 및 Ti-VO₂ 시료들의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 행하였고, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. VO₂ 및 0.1~0.5%의 Ti를 도핑한 Ti-VO₂ 시료들은 각각 27.9° (011), 37.2° (211), 42.5° (212), 55.7° (220) 및 57.7° (022) 등에서 회절 피크를 나타내는 전형적인 VO₂(M)의 결정상을 지니고 있음을 확인할 수 있었다[12]. 일반적으로 분말 형태의 VO₂를 제조하는 공정에서는 VO₂(B)의 결정상을 지니는 물질이 최종 생성물로 얻어지는 경우가 많으나[2], 본 연구에서는 입자 제조과정을 거친 대부분의 시료들이 VO₂(M) 형태의 결정상을 지니고 있음을 알 수 있었고, 이는 제조과정에서 800 °C의 높은 온도의 하소과정을 거치기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 본 연구에서는 0.8% 이상의 티타늄이 도핑되는 경우에는, XRD 분석 결과 VO₂(M)의 특성 피크이외에 새로운 피크들이 나타나기 시작하였으므로 본 연구에서는 티타늄의 도핑 범위를 0.5% 이하로 설정하여 실험을 진행하였다.

제조된 Ti-VO₂ 시료들에 대해 Ti 도핑량에 따른 입자 크기

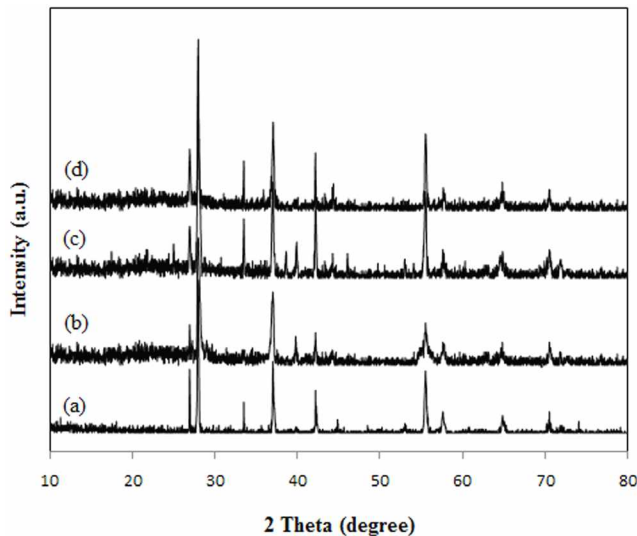


Figure 1. X-ray diffraction patterns of VO₂ and Ti-VO₂ particles; (a) pure VO₂, (b) 0.1% Ti-VO₂, (c) 0.3% Ti-VO₂, and (d) 0.5% Ti-VO₂.

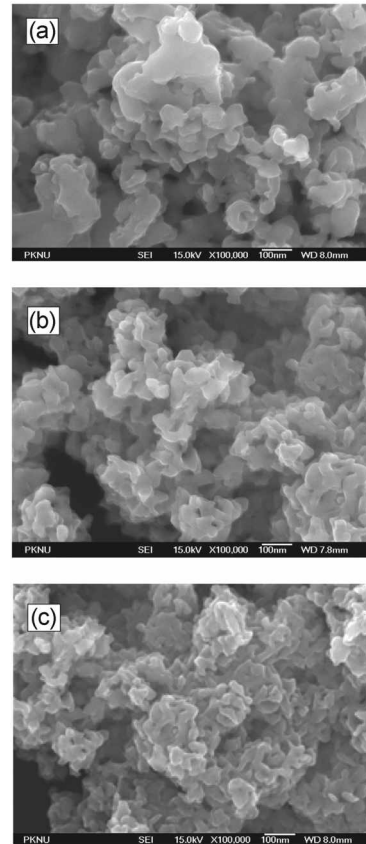


Figure 2. FE-SEM images of Ti-VO₂ particles; (a) 0.1% Ti-VO₂, (b) 0.3% Ti-VO₂, and (c) 0.5% Ti-VO₂.

변화를 조사하기 위해 전계방사 주사전자현미경으로 시료들을 분석한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 순수한 VO₂는 약 300 nm 이하의 불규칙한 형태의 입자들로 구성되어 있었고, Figure 2를 보면 Ti-VO₂ 경우에는 도핑되는 Ti 양이 증가할수록 전반적으로 입자크기가 작아짐을 알 수 있다. Ti 이외에도 Sb[13], Ce[14], Al[15], Si[16] 등의 일부 금속도 VO₂에 도핑되는 경우 최종 입자들의 크기를 감소시키는 효과를 나타내는 것으로 발표되고 있다. Ti-VO₂ 경우에 있어서는 첨가되는 Ti가 VO₂의 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)을 촉진시키게 되어 최종 입자들의 크기가 작아지는 것으로 알려져 있다[7].

제조된 Ti-VO₂의 표면 상태와 화학적 조성을 확인하기 위하여 X선 광전자 분석을 실시하였고, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 본 연구에서 제조된 Ti-VO₂에 있어서는 전형적인 VO₂에서 나타나는 V_{2p} 및 O_{1s}에 대한 피크들이 나타남을 볼 수 있고, 또한 도핑된 Ti에 의한 피크도 관찰할 수 있었다. 특히 Figure 3(a)에서 볼 수 있듯이 O_{1s} 피크들이 530 eV 부근에서 잘 나타남을 알 수 있고 또한 V_{2p3/2} 및 V_{2p1/2}에 대한 피크가 각각 516 및 524 eV 근처에서 나타남으로부터 V⁴⁺ 형태의 화합물이 존재함을 알 수 있다[17]. 그리고 Figure 3(b)에서 Ti_{2p3/2} 및 Ti_{2p1/2}에 대한 피크가 459 와 465 eV 부근에서 관찰됨으로부터 제조된 Ti-VO₂에 있어서 Ti도 V와 유사하게 Ti⁴⁺ 상태로 존재함을 알 수 있다[18].

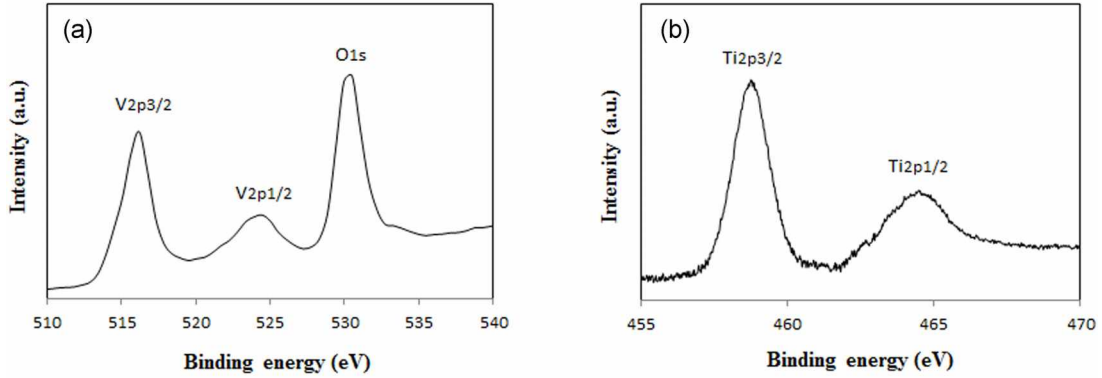


Figure 3. XPS spectra of 0.5% Ti-VO₂ particles; (a) core level spectra of V_{2p} and O_{1s}, and (b) Ti_{2p}.

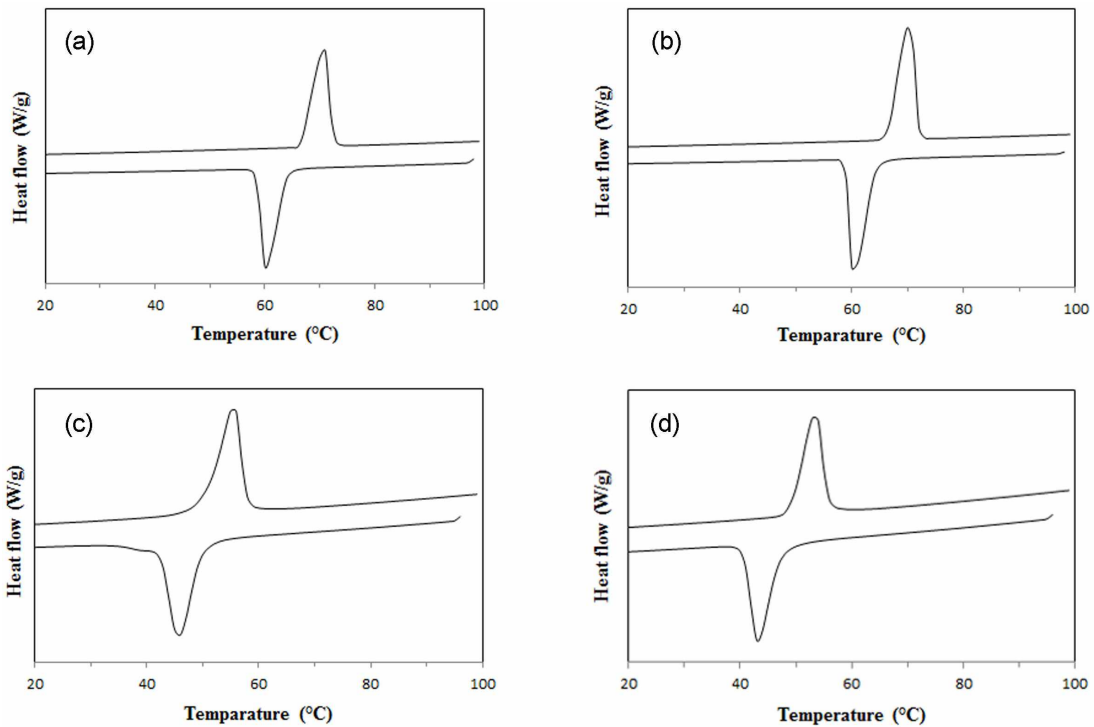


Figure 4. DSC curves of VO₂ and Ti-VO₂ particles; (a) pure VO₂, (b) 0.1% Ti-VO₂, (c) 0.3% Ti-VO₂, and (d) 0.5% Ti-VO₂.

본 연구에서 제조된 Ti-VO₂ 시료들의 상전이 특성을 열분석기를 이용하여 조사하였고, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 순수한 VO₂ 혹은 금속 이온이 도핑된 VO₂에서 일반적으로 관찰되는 경우와 유사하게 본 연구에서 제조된 Ti-VO₂ 시료들에 있어서도 가열되는 과정에서 나타나는 상전이 온도가 냉각되는 과정에서 나타나는 상전이 온도보다 높게 나타났다. 본 연구에서는 Ti-VO₂ 시료들의 일반적인 상전이 온도(T_c)를 가열 과정에서 나타나는 상전이 온도(T₁)가 냉각 과정에서 나타나는 상전이 온도(T₂)의 평균값으로 규정하여 $T_c = (T_1 + T_2)/2$ 식을 이용하여 구하였고, 또한 히스테리시스 폭(hysteresis width) ΔT 는 $\Delta T = T_1 - T_2$ 로 규정하였다[7,12]. Ti 함량에 따른 Ti-VO₂ 시료들의 상전이 온도 변화를 정리하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 제조된 순수

한 VO₂는 일반적으로 알려져 있는 VO₂의 상전이 온도인 67 °C와 유사한 값을 나타내고 있음을 알 수 있고, Ti-VO₂ 시료들의 경우에는 Ti 도핑량이 증가할수록 상전이 온도가 감소함을 볼 수 있다. 그리고 히스테리시스 폭은 Ti 도핑량에 거의 무관하게 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

Table 1. Phase transition temperature of Ti-VO₂

Ti at %	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _c (°C)	ΔT (°C)
0	70.8	60.2	65.5	10.6
0.1	70.0	60.1	65.1	9.9
0.3	55.6	45.8	50.7	9.8
0.5	53.6	43.2	48.4	10.4

현재 VO₂의 열변색 특성을 변화시키기 위해 여러 종류의 금속 이온들이 도핑물질로 사용되고 있으나, 이 중 Ti⁴⁺는 V⁴⁺와 상대적으로 유사한 전자적 구조와 이온 반경을 지니고 있으면서도 VO₂의 열변색 특성에 영향을 미치는 물질로 알려져 VO₂에 대한 도핑물질로 큰 관심을 모으고 있다[18]. 일반적으로 W⁶⁺, Mo⁵⁺, Nb⁵⁺ 등과 같이 산화수가 V⁴⁺보다 높고 이온반경이 큰 금속 이온들은 VO₂에 도핑될 경우 상전이 온도를 감소시키는 반면, Al³⁺, Cr³⁺, Ga³⁺ 등과 같이 산화수가 낮거나 이온반경이 작은 금속 이온들의 도핑은 상전이 온도를 증가시키는 것으로 알려져 있다[3,5]. 즉 V⁴⁺보다 산화수가 높거나 혹은 낮은 금속 이온이 도핑될 경우, 이 이온들은 VO₂에 대해 전자 주개(electron donor) 혹은 받개(acceptor)로 작용하여 VO₂의 전자밀도에 영향을 주게 되고 이에 따라 VO₂의 띠구조(band structure)가 변함으로써 상전이의 활성화 에너지도 변화하게 되어 궁극적으로 상전이 온도가 감소하거나 증가하게 되는 것으로 알려져 있다[19]. 또한 이온 크기면에서 보면, V⁴⁺와 다른 이온 반경이 지닌 금속 이온이 VO₂에 도핑되면 VO₂ 격자(lattice)의 뒤틀림(distortion) 현상을 유발하여 이 또한 상전이 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[19].

VO₂에 대한 Ti⁴⁺ 이온 도핑의 경우, Ti⁴⁺와 V⁴⁺의 산화수가 동일함으로 전하 차이에 의한 도핑 효과보다는 도핑에 따른 VO₂ 결정구조 변화가 상전이 온도 변화에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다[5,19]. 즉 본 연구에서처럼 적은 량의 Ti⁴⁺가 도핑되는 경우에는 VO₂ 결정계내의 VO₆ 팔면체 구조의 뒤틀림 현상이 발생하게 되고 이에 따라 상전이가 보다 용이하게 되어 상전이 온도가 낮아지는 것으로 생각된다[8,19]. 그리고 약 5% 이상의 Ti⁴⁺ 이온이 도핑된 VO₂ 경우 히스테리시스 폭이 감소한다는 일부 연구 결과들이 발표되기도 하였으나 [7,8], 본 연구에서는 Ti⁴⁺ 이온 도핑량(0~0.5%)이 상대적으로 매우 적어 Ti 도핑에 따른 히스테리시스 폭 변화는 거의 나타나지 않은 것으로 추측된다. 이상의 결과들로부터 VO₂에 대해 소량의 Ti를 도핑함으로써도 상전이 온도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

본 연구에서 제조된 Ti-VO₂ 시료들의 분광학적 특성 및 열변색 특성을 조사하기 위하여 합성된 시료분말과 PVP를 각각 5 wt%씩 포함하는 에탄올 용액을 제조한 다음, 스핀 코팅법을 이용하여 유리판 위에 약 0.5 μm 두께로 도포한 시편을 제조하여 자외선-가시광선-근적외선 분광 분석을 시행하였고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 이 때 Figure 5에 나타내지는 않았지만 0.1% Ti-VO₂의 경우에는 VO₂와 거의 유사한 결과를 보였다. 그리고 0.3% 및 0.5%의 Ti가 도핑된 Ti-VO₂의 경우를 비교해보면, Ti 도핑량이 높은 경우가 상전이 전후에서의 투과율 변화가 큰 것을 알 수 있다. 즉 Ti-VO₂ 입자들은 상전이 온도 전후에서 각각 반도체 특성을 지닌 단사 결정구조 및 전도체 특성을 지닌 정방형 rutile 형 결정구조를 가짐으로써 적외선을 투과 혹은 반사하게 된다. 일반적으로 열변색 물질을 스마트 윈도우용 재료로 사용하는 경우에는, 그 물성을 평가하는 기준으로 열변색 재료의 상전이 온도와 NIR switching efficiency 등이 사용된다[7,20]. 여기서 NIR switching efficiency

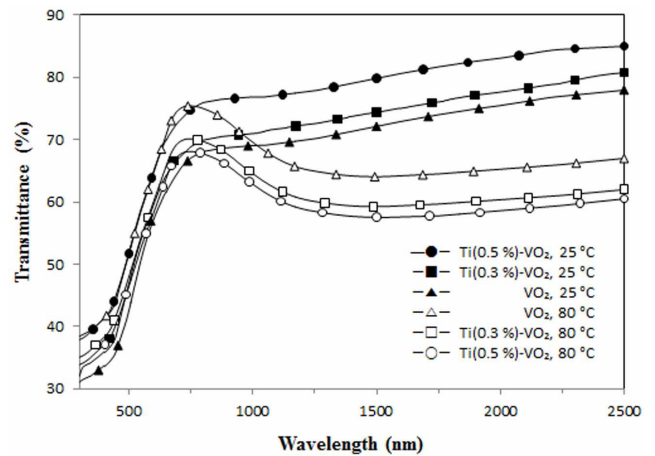


Figure 5. Optical transmittance of VO₂ and Ti-VO₂ thin film.

는 상전이 전후에서 열변색 물질의 2,000 nm에서의 투과율 변화로 규정되며, 이 NIR switching efficiency 값이 큰 재료일수록 스마트 윈도우용 재료로 적용 가능성이 높은 것으로 판단된다[20]. 본 연구에서 제조된 시료들의 NIR switching efficiency를 보면, VO₂, 0.3% Ti-VO₂, 0.5% Ti-VO₂ 각각에 대해 11, 18, 24%인 것으로 나타났다. 즉 Ti 도핑량 증가에 따라 NIR switching efficiency 값도 증가한 것을 알 수 있다.

그러나 이와 같은 열변색 특성을 지닌 물질들이 스마트 윈도우용 재료로 상용화되기 위해서는 보다 낮은 상전이 온도, 높은 NIR switching efficiency 그리고 가시광선 영역의 높은 투과율 등이 요구되고 있다[21,22].

4. 결론

본 연구에서는 열변색 소재로서의 적용성을 향상시키기 위한 방안의 하나로 Ti를 도핑한 Ti-VO₂ 입자들을 제조하였다. 이 때 Ti 도핑량은 0~0.5 at % 범위로 하였으며, 출발물질로는 바나딜설페이트, 중탄산암모늄, 사염화 티타늄 등을 사용하여 저온에서 바나듐 화합물 전구체를 제조한 후 열분해법을 이용하여 최종적으로 Ti-VO₂ 입자들을 제조하였다. 제조된 Ti-VO₂ 입자들은 VO₂(M) 입자의 전형적인 결정구조인 단사 결정계를 지니고 있음을 확인할 수 있었고, Ti 도핑량이 증가함에 따라 최종 입자들의 크기가 작아짐을 알 수 있었다. 또한 Ti 도핑량이 증가함에 따라 상전이 온도가 낮아지고 NIR switching efficiency는 증가하였지만, 히스테리시스 폭에는 큰 변화가 없었다.

Acknowledgement

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Morin, F. J., "Oxides which Show a Metal-to-insulator Transi-

- tion at the Neel Temperature,” *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 34-36 (1959).
2. Ji, S., Zhang, F., and Jin, P., “Preparation of High Performance Pure Single Phase VO₂ Nanopowder by Hydrothermal Reducing the V₂O₅ Gel,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 3520-3526 (2011).
 3. Kiri, P., Hyett, G., and Binions, R., “Solid State Thermochromic Materials,” *Adv. Mat. Lett.*, **1**(2), 86-105 (2010).
 4. Luo, Y. Y., Zhu, L. Q., Zhang, Y. X., Pan, S. S., Xu, S. C., Liu, M., and Li, G. H., “Optimization of Microstructure and Optical Properties of VO₂ Thin Film Prepared by Reactive Sputtering,” *J. Appl. Phys.*, **113**, 183520-183527 (2013).
 5. Parkin, I. V., and Manning, T. D., “Intelligent Thermochromic Windows,” *J. Chem. Edu.*, **83**, 393-400 (2006).
 6. Shi, J., Zhou, S., You, B., and Wu, L., “Preparation and Thermochromic Property of Tungsten-doped Vanadium Dioxide Particles,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1856-1862 (2007).
 7. Du, J., Gao, Y., Luo, H., Kang, L., Zhang, Z., Chen, Z., and Cao, C., “Significant Changes in Phase-transition Hysteresis for Ti-doped VO₂ Films Prepared by Polymer-assisted Deposition,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 469-475 (2011).
 8. Chen, S., Liu, J., Wang, L., Luo, H., and Gao, Y., “Unravelling Mechanism on Reducing Thermal Hysteresis Width of VO₂ by Ti Doping: A Joint Experimental and Theoretical Study,” *J. Phys. Chem. C*, **118**, 18938-18944 (2014).
 9. Zheng, C., Zhang, X., Zhang, J., and Liao, K., “Preparation and Characterization of VO₂ Nanopowders,” *J. Solid State Chem.*, **156**, 274-280 (2001).
 10. Hwang, K.-J., Jo, C. W., and Yoo, J. W., “Synthesis of Tungsten Doped Vanadium Dioxide and Its Thermochromic Property Studies,” *Appl. Chem. Eng.*, **24**(1), 44-48 (2013).
 11. Li, M., Wu, X., Li, L., Wang, Y., Li, D., Pan, J., Li, S., Sun, L., and Li, G., “Defect-mediated Phase Transition Temperature of VO₂(M) Nanoparticles with Excellent Thermochromic Performance and Low Threshold Voltage,” *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4520-4523 (2014).
 12. Xiao, X., Zhang, H., Chai, G., Sun, Y., Yang, T., Cheng, H., Chen, L., Miao, L., and Xu, G., “A Cost-effective Process to Prepare VO₂(M) Powder and Films with Superior Thermochromic Properties,” *Mater. Res. Bull.*, **51**, 6-12 (2014).
 13. Gao, Y., Cao, C., Dai, L., Luo, H., Kanahira, M., Ding, Y., and Wang, Z. L., “Phase and Shape Controlled VO₂ Nanostructures by Antimony Doping,” *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8708-8715 (2012).
 14. Song, L., Zhang, Y., Huang, W., Shi, Q., Li, D., Zhang, Y., and Xu, Y., “Preparation and Thermochromic Properties of Ce-doped VO₂ Films,” *Mater. Res. Bull.*, **48**, 2268-2271 (2013).
 15. Wu, Y., Fan, L., Chen, S., Shen, S., and Chen, F., “A Novel Route to Realize Controllable Phases in an Aluminum (Al³⁺)-doped VO₂ System and the Metal-insulator Transition Modulation,” *Mater. Lett.*, **127**, 44-47 (2014).
 16. Wu, X., Wu, Z., Zhang, H., Niu, R., He, Q., Ji, C., Wang, J., and Jiang, Y., “Enhancement of VO₂ Thermochromic Properties by Si Doping,” *Surf. Coat. Technol.*, **276**, 248-253 (2015).
 17. Ye, J., Zhou, L., Liu, F., Qi, J., Gong, W., Lin, Y., and Ning, G., “Preparation, Characterization and Properties of Thermochromic Tungsten-doped Vanadium Dioxide by Thermal Reduction and Annealing,” *J. Alloy Compd.*, **504**, 503-507 (2010).
 18. Chen, S., Dai, L., Liu, J., Gao, Y., Liu, X., Chen, Z., Zhou, J., Cao, C., Han, P., Luo, H., and Kanahira, M., “The Visible Transmittance and Solar Modulation Ability of VO₂ Flexible Foils Simultaneously Improved by Ti Doping: an Optimization and First Principle Study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 17537-17543 (2013).
 19. Wu, Y., Fan, L., Liu, Q., Chen, S., Huang, W., Chen, F., Liao, G., Zou, C., and Wu, Z., “Decoupling the Lattice Distortion and Charge Doping Effects on the Phase Transition Behavior of VO₂ by Titanium (Ti⁴⁺) Doping,” *Sci. Rep.*, **5**, 9328 (2015).
 20. Zhang, Z., Gao, Y., Chen, Z., Du, J., Cao, C., Kang, L., and Luo, H., “Thermochromic VO₂ Thin Film: Solution-based Processing, Improved Optical Properties, and Lowered Phase Transformation Temperature,” *Langmuir*, **26**, 10738-10744 (2010).
 21. Gao, Y., Luo, H., Zhang, Z., Kang, L., Chen, Z., Du, J., Kanahira, M., and Cao, C., “Nanoceramic VO₂ Thermochromic Smart Glass: A Review on Progress in Solution Processing,” *Nano Energy*, **1**, 221-246 (2012).
 22. Kamalisarvestani, M., Saidur, R., Mekhilef, S., and Javadi, F. S., “Performance, Materials and Coating Technologies of Thermochromic Thin Films on Smart Windows,” *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **26**, 353-364 (2013).