

바나듐(IV) 이산화물의 수열합성 및 이의 열변색 특성

이헌동 · 손대희 · 이원기* · 진영음** · 이근대** · 박성수**,*†

(주)씨에프씨테라메이트, *부경대학교 고분자공학과, **부경대학교 공업화학과
(2015년 4월 3일 접수, 2015년 5월 29일 심사, 2015년 6월 30일 채택)

Hydrothermal Synthesis of Vanadium (IV) Dioxide and its Thermochromic Property

Hun Dong Lee, Dae Hee Son, Won Ki Lee*, Young Eup Jin**, Gun-Dae Lee**, and Seong Soo Park**,*†

R&D Center, CFC Teramate Co, Busan 608-739, Korea

*Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received April 3, 2015; Revised May 29, 2015; Accepted June 30, 2015)

초 록

본 연구에서는 열-변색 소재로 잘 알려진 이산화바나듐(VO_2) 분말을 V_2O_5 분말과 옥살산 수화물로부터 여러 조건에서 수열합성과 하소공정을 통하여 제조하였다. 제조된 시료들의 화학적 구조, 결정구조 및 열적 특성들은 FE-SEM, XRD, XPS 및 DSC를 이용하여 분석하였다. 또한, 필름 시편들의 분광학적 및 열변색 특성은 제조된 분말 시료들을 볼밀링하여 50 nm 이하로 분산시켜 제조된 졸로부터 박막필름을 제작하여 UV-Vis-NIR 분광기를 이용하여 분석하였다. VO_2 시료의 하소처리 온도를 증가시키면, 입자들의 크기가 증가함에 따라 시료의 상전이온도가 약 40 °C에서 70 °C로 증가하는 경향을 나타내었다.

Abstract

In this study, vanadium dioxide (VO_2) powder well known as a thermochromic material was prepared from V_2O_5 powder and oxalic acid dihydrate by hydrothermal and calcination process at various conditions. The chemical bonding and crystal structures in addition to thermal property of samples were determined using FE-SEM, XRD, XPS, and DSC. Also, spectroscopic and thermochromic properties of film samples were analyzed by UV-Vis-NIR spectroscopy after the thin film was prepared from the sol dispersed with the size of below 50 nm by the ball-milling of powder sample. With increasing the calcination temperature, the phase transition temperature of samples increased from 40 °C to 70 °C due to the increase of particle size.

Keywords: vanadium dioxide, thermochromic, phase transition, hydrothermal, monoclinic

1. 서 론

열, 전기 그리고 빛과 같은 에너지의 자극에 의해서 특성이 가역적으로 변하는 것을 변색성(chromism)이라고 하는데 특히 열에 의해 가역적인 변화를 나타내는 현상을 열 변색성(thermo chromism)이라고 한다. 열 변색 소재에는 유기 염·안료, 액정, 금속 산화물 등이 알려져 있고 다양한 분야에 적용하기 위해 많은 연구를 진행하고 있다.

많은 열 변색 소재들 중에서 VO_2 는 특이한 열 변색 특성으로 인해 많은 주목을 받고 있는데, 특히 비교적 낮은 변환온도와 빠른 변환속도로 인해 스마트 윈도우에 적용하기 위해서 많은 연구가 이뤄지고 있다[1]. 바나듐 산화물들은 산소의 농도에 따라 VO_2 이외에 VO , V_2O_3 , V_2O_5 , V_2O_7 와 같이 다양한 산화물 형태로 존재한다[2]. VO_2 는

tetragonal rutile형 VO_2 (R), monoclinic rutile형 VO_2 (M), triclinic VO_2 , tetragonal VO_2 (A), monoclinic VO_2 (B) 등과 같이 다양한 결정상을 가진다[3]. Rutile VO_2 는 68 °C 이상의 온도에서 전기저항, 광투과율 또는 반사율의 급격한 변화를 나타내는데 이는 금속-반도체 상전이가 가역적으로 일어나기 때문이다[4-7]. 즉, VO_2 는 68 °C의 상전이 온도 이하에서 monoclinic 결정상으로 존재하지만, 상전이 온도 이상에서는 monoclinic 결정상의 비틀어져 있는 바나듐 원자쌍들의 결합이 축을 따라 팽창하게 되고 바나듐 원자들 간의 거리가 서로 같게 되어 tetragonal rutile 결정상으로 존재하게 된다[8]. VO_2 (M) 필름의 상전이에 따른 광학적 특성을 살펴보면, 금속상이면 적외선 영역의 광을 흡수 또는 반사하고, 반도체상이면 적외선을 투과시킨다[9].

일반적으로 VO_2 (M)는 고온에서 VO_2 (B)가 변형되어 만들어지는데 화학적 기상 증착법(CVD; chemical vapor deposition)[10,11], 반응성 마그네트론과 이온빔 증착법(reactive magnetron and ion beam sputtering), 열-전기 빔 증발법(reactive thermal and electron beam evaporation), 펄스형 레이저 증착법(pulsed laser deposition), 졸-겔법 등 다양한 제조방법들이 있다[12,13]. 환원법, 전구체 파우더의 열분해

† Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Industrial Chemistry, Busan 608-739, Korea
Tel: +82-51-629-6450 e-mail: sspark@pknu.ac.kr

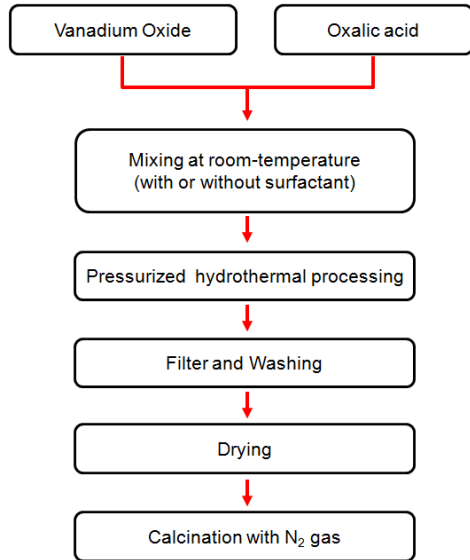


Figure 1. The flowchart of experimental.

법, 분부 열분해법 및 수열합성법 등을 통한 VO_2 입자의 제조 방법에 대한 연구들도 많이 보고된다[14-19]. 증착법은 복잡하고 비싼 장치가 요구되고[20], 창유리와 플라스틱과 같은 유연 기판위에 세라믹 코팅층의 제작은 생산성이 떨어지지만, 수열합성법과 같은 용액 공정을 통한 VO_2 (M)의 코팅층의 제작은 저렴한 생산원가로 대량화가 가능하다.

현재, VO_2 의 적용에 연구가 활발하게 진행되는 분야는 태양열의 세기에 따라 적외선 혹은 가시광선을 흡수, 반사, 투과시키는 스마트 윈도우 분야이다. 낮은 온도에서 가역적인 상전이 현상의 구현이 가능해야 하고, 뉴턴 셀의 형태 변화 때문에 발생하는 응력과 잡음 및 반복적인 상전이에 따른 분해와 열 변색 특성의 저하를 해결하여야 한다[21]. VO_2 에 W, Mo, Nd 및 F와 같은 원소들의 도핑을 통해서 상온에 접근하는 전이온도 조절이 가능한 것으로 보고되지만, 가시광선 영역에서의 투과율이 저하되는 문제점이 있다[22-25]. 한편, 입자의 미세화에 따른 VO_2 (M) 입자의 열 흡수 효율이 향상되고 그에 따라 변색 속도 및 변화 폭 개선이 가능하다.

본 연구에서는 VO_2 의 가시광선 투과율이 높은 스마트 윈도우용 열변색 소재로의 적용가능성을 확인하기 위해 VO_2 (M)를 비교적 공정이 간단한 수열합성법과 열처리를 통해 합성하고 열처리 온도와 시간에 따른 결정형태의 변화에 대해 조사하였다. 또한, 입자의 형태 및 크기가 상전이 온도와 열변색 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 계면활성제를 사용하여 다른 형태의 VO_2 (M) 나노 입자를 합성하였다. 또한, 제작된 시료들을 유기용매에 분산하여 유리기판 위에 박막층을 형성시켜서 열변색 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질

본 실험에서 VO_2 분말의 합성에는 바나듐 전구체인 vanadium (V) oxide (V_2O_5 , Junsei, 99%)와 환원제인 oxalic acid dihydrate ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Alfa, 98%)를 모두 정제 없이 그대로 사용하였다. VO_2 분말의 입자의 형태 및 크기를 조절하기 위하여 oleic acid ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, Alfa, 99%)를 계면활성제로 정제없이 사용하였다.

2.2. 합성

본 실험을 수행하기 위하여 높이 조절이 가능한 받침대 위에 삼구 둥근바닥 플라스크를 설치하였고, 응축기와 교반기를 부착하였다. Figure 1에 주어진 합성 순서에 따라 VO_2 분말을 합성하기 위하여 설치된 삼구 둥근바닥 플라스크에 약 20 g (0.064 mol)의 vanadium (V) oxide (V_2O_5), 40.5 g (0.214 mol)의 oxalic acid dihydrate ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 200 mL의 증류수를 순서대로 투입한 후, 24 h 동안 200 rpm으로 교반하여 균일한 혼합 용액을 제조하였다. 반응 초기의 반응 용액의 색상은 V_2O_5 의 초기색상인 오렌지색을 띄지만, 시간이 경과할수록 바나듐의 환원에 의해 점점 옅은 청색으로 변하였다.

제조된 혼합 용액을 250 mL 용량의 고압반응기에 투입하여 200 °C, 32 bar에서 10 h 동안 수열합성하였다. 반응이 종료된 반응물을 감압 여과하여 용매를 제거하고 약 200 mL의 에탄올을 사용하여 2회 수세한 후, 약 80 °C에서 약 24 h 동안 건조하였다. 건조된 감색의 바나듐 산화물 분말을 알루미늄 도가니에 담아 튜브형 열처리로에 넣고 0.05 L/min의 N_2 , 10 °C/min의 승온 속도로 400~600 °C에서 4~16 h 동안 하소하여 시료들을 제조하였다. 또한, 추가적으로 계면활성제인 oleic acid를 V_2O_5 와 0.5 : 1, 1 : 1 및 2 : 1의 몰비로 각각 투입하였고, 증류수와 동일한 양으로 톨루엔을 첨가하여 상기와 동일한 방법으로 합성하였다.

2.3. 측정

시료의 결정구조 및 결정화도는 X-선 회절분석기(XRD; x-ray diffractometry, X'Pert-MPD system, Philips, Netherland)를 통하여 분석하였고, 측정조건은 니켈 필터된 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm), 40 kV-30 mA, 4 °/min의 주사속도로 하였다. 시료의 입자 크기와 형상은 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM; field emission scanning electron microscope, JSM-6490LV, Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였고, 시료의 화학적 결합 상태는 X-선 광전자분광기(XPS; x-ray photoelectron spectroscopy, MultiLab-2000, Thermo VG Scientific, U.K.)를 통하여 분석하였고, 측정조건은 5×10^{-10} mbar 진공상태에서 Al K α 빔을 사용하였다. 시료의 상전이 온도는 시차주사열량측정법(DSC; differential scanning calorimetry, Pyris 1, Perkin Elmer, USA)을 사용하여 질소 분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 25~100 °C에서 측정하였다. 필름 시편의 분광학적 특성은 UV-Vis-NIR spectrometer (V-670, JASCO, Japan)를 사용하여 25~80 °C에서 300~2500 nm 파장 영역까지 측정하였다. 시편은 합성된 분말을 10 wt%로 분산한 용액을 UV 경화수지와 혼합하여 유리판 위에 wire bar로 약 3 μm 두께로 코팅하여 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정학적 특성

수열합성법으로 제조된 VO_2 시료들의 하소온도에 따른 결정상 변화를 조사하기 위하여 여러 온도에서 4 h 동안 하소시킨 시료들의 XRD 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 하소 전 시료에서는 다른 연구자들이 보고한 바와 같이 불안정한 결정상인 VO_2 (B)가 존재하였고, 400 °C와 450 °C에서 하소된 시료에서는 (011), (211), (220) 면이 성장되어 VO_2 (B)와 monoclinic VO_2 (M) 결정상이 혼재하여 존재하였다. 500 °C 이상에서 하소된 시료에서는 27.9° (011), 37.2° (211), 42.51° (212), 55.7° (220) 및 57.7° (022) 회절각에서 회절 피크가 존재하는 안정한 VO_2 (M) 결정상만이 나타났다. 즉, 600 °C 이상의 온도

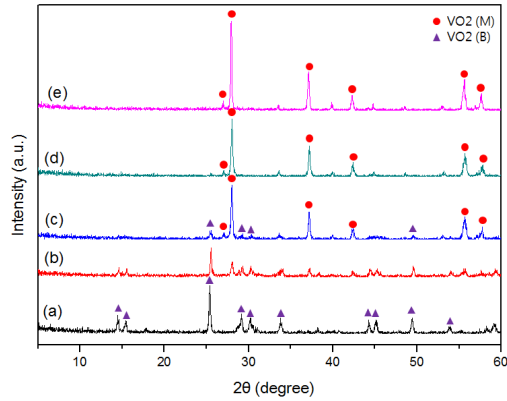


Figure 2. X-ray diffraction pattern of VO₂ samples calcined for 4 h at various temperatures; (a) no calcination, (b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C, and (e) 600 °C.

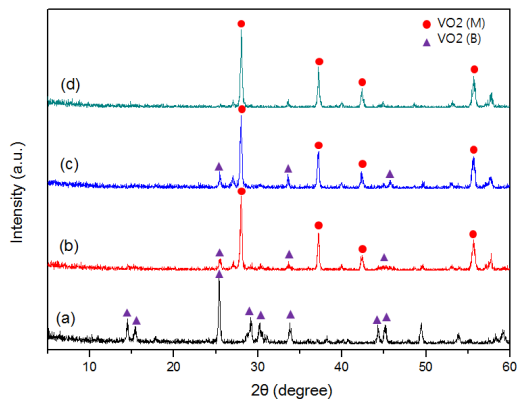


Figure 3. X-ray diffraction pattern of VO₂ samples calcined at 450 °C for various time; (a) 0 h, (b) 4 h, (c) 8 h, and (d) 16 h.

에서 하소처리하면, 안정한 VO₂ (M) 결정상만이 존재하였다.

수열합성법으로 제조된 VO₂ 시료들의 하소시간에 따른 결정상 변화를 조사하기 위하여 수열합성된 시료를 450 °C 에서 4~16 h 동안 하소시킨 시료들의 XRD 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. 하소시간이 증가할수록 존재하는 VO₂ (B)와 VO₂ (M) 결정상들의 회절피크 중에서 VO₂ (B) 결정상의 점차적으로 감소하고, 하소시간이 16 h인 조건에서 VO₂ (B) 결정상의 회절피크는 완전히 소멸되고 VO₂ (M) 결정상의 회절피크만이 나타났다. 또한, VO₂ (M) 결정상이 소량 형성되는 400 °C에서도 장시간 하소처리하면 안정한 VO₂ (M) 결정상이 합성된다는 것을 알 수 있다.

3.2. 입자 특성

수열합성법으로 제조된 VO₂ 시료들의 하소온도에 따른 입자의 크기 및 미세구조의 변화를 조사하기 위하여 하소하지 않은 VO₂와 400, 500 °C 및 600 °C에서 각각 하소처리된 시료들의 SEM 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. 하소처리 전에는 1 μm 이하의 불규칙한 크기의 막대 형태이지만, 500 °C에서 하소되면 작은 구형입자의 형태로 존재하고, 600 °C에서 하소되면 1 μm 이상의 구형 입자 형태로 존재하였다. 이는 하소온도가 증가하면, 막대형태의 입자들이 소모되면서 작은 구형입자가 형성되고, 응집 및 결정 성장에 의해 형성된 구형 입자가 커진다는 것을 나타낸다.

수열합성법으로 VO₂ 시료를 합성할 때, 계면활성제의 사용에 따른

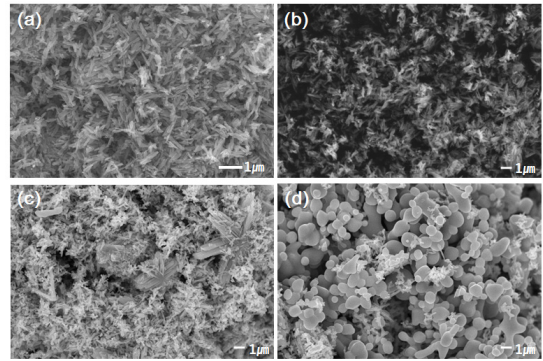


Figure 4. FE-SEM pictures of VO₂ samples calcined for 4 h at various temperatures; (a) no calcination, (b) 400 °C, (c) 500 °C, and (d) 600 °C.

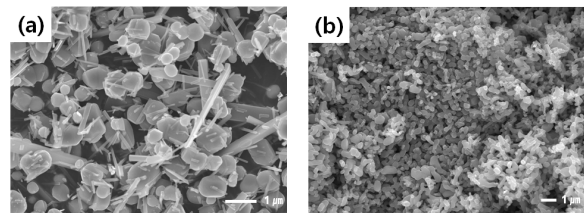


Figure 5. SEM images of VO₂ samples calcined at 600 °C for 4 h after synthesizing (a) without and (b) with surfactant.

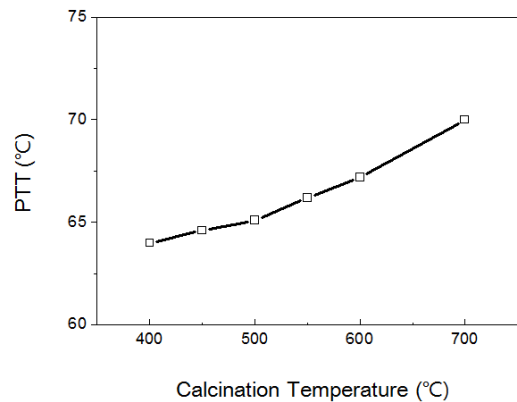


Figure 6. Transition temperature of VO₂ samples calcined at various temperature for 4 h (PTT; phase transition temperature).

입자의 크기 및 미세구조의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 계면활성제를 사용하지 않은 경우는 600 °C에서 4 h 동안 하소처리된 시료에서는 약 1~2 μm 크기의 구형 입자로 존재하였고, oleic acid를 계면활성제로 사용하면, 하소처리된 시료에서는 약 100~200 nm 크기의 구형 입자로 존재하였다. 이는 계면활성제가 역-미셀 구조를 형성하여 입자의 응집 및 성장을 방지하고 결정성장을 억제하여 나노크기로 제어되었다.

3.3. 열적 특성

수열합성법으로 제조된 VO₂ 시료들의 하소온도에 따른 상전이 특성의 변화를 열분석기를 통하여 조사하였고, 이들의 열분석 결과를 Figure 6에 나타내었다. 시료들의 하소 온도가 증가하면, 시료의 상전이 온도가 약 64 °C에서 70 °C로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 하소온도가 높은 조건에서는 입자의 성장이 촉진되어 입자 크기가 커지므로 상전이온도가 증가하는 경향을 나타내는 것이다. 즉, 시료의 입자

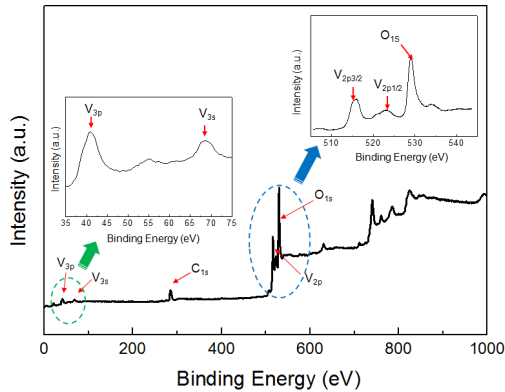


Figure 7. XPS survey spectrum and core-level spectra of V_{3p} , V_{3s} , V_{2p} and O_{1s} in VO_2 sample calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h.

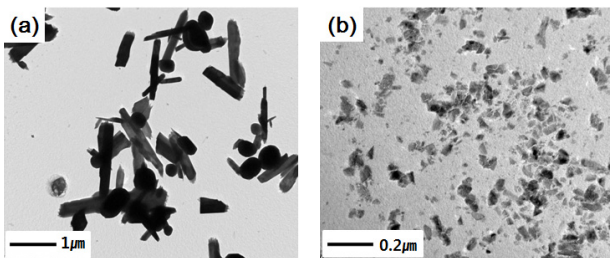


Figure 8. TEM images of dispersion sol prepared by (a) without and (b) with ball-milling from VO_2 sample calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h.

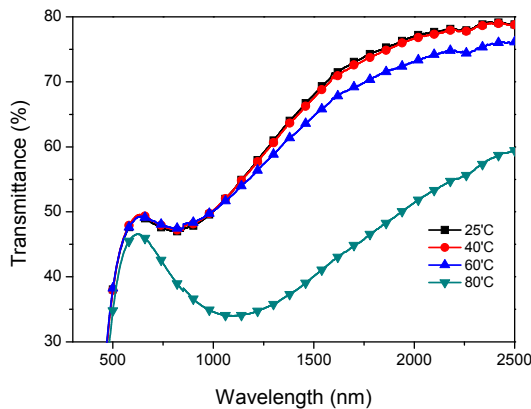


Figure 9. UV-Vis spectra of film sample prepared after ball-milling from VO_2 sample calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h.

크기를 조절하면 시료의 상전이온도의 조절이 가능함을 의미한다.

3.4. 결합 특성

$600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4 h 동안 하소처리된 VO_2 시료의 표면 상태와 화학적 조성을 조사하기 위하여 X선 광전자 분광법 분석 결과를 Figure 7에 나타내었다. 주어진 XPS 측정 스펙트럼을 살펴보면, 보고된 보문과 동일하게 하소된 VO_2 시료에서 V_{2p} , O_{1s} 에 대한 피크들이 약 516 eV 와 523 eV에서 나타났고, 잔존하는 계면활성제 또는 VO_2 입자의 표면에 흡착된 CO_2 에 해당하는 C_{1s} 의 결합에너지 값이 284 eV 부근에서 나타났다[25]. 이는 $V_{2p_{3/2}}$ 와 $V_{2p_{1/2}}$, 피크는 V 원소가 V^{4+} 상태로 존재하고, V_{3p} 피크의 존재는 V^{4+} 또는 V^{3+} 상태로 존재한다는 것을 의미한다[26-27]. 즉, rutile 구조를 가진 VO_2 에서는 안정한 결합 형태인

$V^{4+}-V^{4+}$ 결합과 불안정한 결합 형태인 $V^{3+}-V^{4+}$ 결합이 공존하므로 일정한 온도에서 상전이 현상이 일어나는 것을 의미한다.

3.5. 분광학적 특성

$600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4 h 동안 하소처리된 VO_2 시료의 분광학적 특성 및 열변색 특성을 조사하기 위하여 볼밀링으로 제조된 10 wt% 농도의 VO_2 분산졸을 유리판 위에 약 $3\text{ }\mu\text{m}$ 두께로 코팅하여 필름 시편을 제작하였다. VO_2 분산졸의 TEM 분석결과를 Figure 8에 나타내었고, 필름 시편의 UV-Vis-NIR 분석결과를 Figure 9에 나타내었다. 합성된 시료를 볼밀링하면 시료의 입자 크기가 약 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 에서 약 $30\sim 50\text{ nm}$ 로 감소함을 볼 수 있다. 한편, VO_2 시료의 상전이온도인 $67\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서는 거의 변화가 없었고, 상전이온도보다 높은 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 적외선 영역인 1,500 nm 파장을 기준으로 약 28% 정도 투과율이 감소하였다. 즉, 상전이온도 이하에서 반도체 특성을 가진 monoclinic 결정상으로 존재하여 적외선을 투과시키고, 상전이 온도 이상에서 전도 특성을 가진 tetragonal 결정상으로 존재하여 많은 양의 적외선을 반사시켰지만, VO_2 시료가 열변색 기능성 필름소재로 상업화하기 위하여 상전이온도가 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 이하이면서 40% 이상의 적외선 투과율 차단이 요구된다[9,11].

4. 결 론

본 연구에서는 vanadium (V) oxide와 oxalic acid를 24 h 동안 균일하게 혼합한 혼합물을 고압 반응기에서 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 32 bar에서 10 h 동안 수열 합성시킨 후, 질소 분위기에서 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 4 h 이상 하소시키면 monoclinic 결정상만을 가진 VO_2 시료들을 성공적으로 제조할 수 있었다. 하소된 VO_2 시료들은 각각의 하소온도와 시간에 따라 결정 형태 및 입자 크기에 영향을 받았고, 이로 인하여 상전이 온도에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 50 nm 이하의 입자들로 분산된 VO_2 졸이 코팅된 필름시편은 상전이온도 이상에서는 가시광선 영역에서 투과율의 차이가 거의 없지만, 적외선 영역에서 최대 28% 정도의 투과율의 차이를 나타내었다.

감 사

본 연구는 동남권 광역경제권 선도사업 산업생태계지원사업과 산업통상자원부 산업기술혁신사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Z. Huang, S. Chen, C. Lv, Y. Huang, and J. Lai, Infrared characteristics of VO_2 thin films for smart window and laser protection applications, *App. Phys. Lett.*, **101**, 191905-191908 (2012).
2. J. Nag and R. F. Haglund Jr, Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles, *J. Phys. : Cond. Matt.*, **20**, 264016-264030 (2008).
3. C. Leroux, G. Nihoul, and G. V. Tendeloo, From VO_2 (B) to VO_2 (R): Theoretical structures of VO_2 polymorphs and in situ electron microscopy, *Phys. Rev. B.*, **57**, 5111-5121 (1998).
4. M. Maaza, K. Bouziane, J. Maritz, D. D. McLachian, R. Swanepool, J. M. Frigerio, and M. Every, Direct production of thermochromic VO_2 thin film coatings by pulsed laser ablation,

- Opti. Mater.*, **15**, 41-45 (2000).
5. Y. Muraoka, Y. Ueda, and Z. Hiroi, Large modification of the metal-insulator transition temperature in strained VO₂ films grown on TiO₂ substrates, *J. Phys. Chem. Sol.*, **63**, 965-967 (2002).
 6. J. B. Goodenough, The two components of the crystallographic transition in VO₂, *J. Sol. State Chem.*, **3**, 490-500 (1971).
 7. A. Zylbersztein and N. F. Mott, Metal-insulator in vanadium dioxide, *Phys. Rev. B.*, **11**, 4383-4395 (1975).
 8. P. Kiria, G. Hyett, and R. Binions, Solid state thermochromic materials, *Adv. Mat. Lett.*, **1**, 86-105 (2010).
 9. G. Fu, A. Polity, N. Volbers, and B. K. Meyer, Annealing effect on VO₂ thin films deposited by reactive sputtering, *Thin Sol. Film.*, **515**, 2519-2522 (2006).
 10. R. Binions, G. Hyett, C. Piccirillo, and I. P. Parkin, Doped and un-doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4652-4660 (2007).
 11. T. D. Manning and I. P. Parkin, Atmospheric pressure chemical vapour deposition of tungsten doped vanadium (IV) oxide from VOCl₃, water and WCl₆, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2554-2559 (2004).
 12. J. Narayan and V. M. Bhosle, Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide, *J. Appl. Phys.*, **100**, 103524-103530 (2006).
 13. Y. L. Wang, X. K. Chen, M. C. Li, R. Wang, G. Wu, J. P. Yang, W. H. Han, S. Z. Cao, and L. C. Zhao, Phase composition and valence of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films at different oxygen pressures, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 5344-5347 (2007).
 14. S. Pavasupree, Y. Suzuki, A. Kitiyanan, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa, Synthesis and characterization of vanadium oxides nanorods, *J. Soli. Stat. Chem.*, **178**, 2152-2158 (2005).
 15. C. Zheng, J. Zhang, G. Luo, J. Ye, and M. Wu, Preparation of vanadium dioxide powders by thermolysis of a precursor at low temperature, *J. Mate. Sci.*, **35**, 3425-3429 (2000).
 16. Z. Peng, W. Jiang, and H. Liu, Synthesis and electrical properties of tungsten-doped vanadium dioxide nanopowders by thermolysis, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1119-1122 (2007).
 17. S. A. Lawton and E. A. Theby, Synthesis of vanadium oxide powders by evaporative decomposition of solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 104-108 (1995).
 18. J. Liu, Q. Li, T. Wang, D. Yu, and Y. Li, Metastable vanadium dioxide nanobelts: Hydrothermal synthesis, electrical transport, and magnetic properties, *Angew. Chem.*, **116**, 5158-5162 (2004).
 19. W. Chen, J. Peng, L. Mai, and Y. Qi, Synthesis and characterization of novel vanadium dioxide nanorods, *Sol. Stat. Comm.*, **132**, 513-516 (2004).
 20. L. Kang, Y. Gao, and H. Luo, A novel solution process for the synthesis of VO₂ thin films with excellent thermochromic properties, *ACS Appl. Mater. Interface*, **1**, 2211-2218 (2009).
 21. H. K. Kim, H. You, R. Chiarello, H. L. M. Chang, T. J. Zhang, and D. J. Lam, Finite-size effect on the first-order metal-insulator transition in VO₂ films grown by metal-organic chemical-vapor deposition, *Phys. Rev. B*, **47**, 12900-12907 (1993).
 22. C. Granqvist, Window coatings for the future, *Thin Sol. Film.*, **193**, 730-741 (1990).
 23. G. V. Jorgenson and J. C. Lee, Doped vanadium oxide for optical switching films, *Sol. Ener. Mater.*, **14**, 205-214 (1986).
 24. I. Takahashi, M. Hibino, and T. Kudo, Thermochromic V_{1-x}W_xO₂ thin films prepared by wet coating using polyvanadate solutions, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L438-440 (1996).
 25. T. J. Hanlon, J. A. Coath, and M. A. Richardson, Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method, *Thin Sol. Film.*, **436**, 269-272 (2003).
 26. Z. Luo, and Z. Wu, X. Xu, M. Du, T. Wang, and T. Jiang, Microstructures and thermochromic properties of tungsten doped vanadium oxide films prepared by using VO_x-W-VO_x sandwich structure, *Mat. Sci. & Eng. B*, **176**, 762-766 (2011).
 27. S. Ji, Y. Zhao, F. Zhang, and P. Jin, Direct formation of single crystal VO₂ (R) nanorods by one-step hydrothermal treatment, *J. Cryst. Growth*, **312**, 282-286 (2010).