수열합성법으로 제조된 텅스텐이 도핑된 VO₂의 열변색 특성

안바룡 · 이근대 · 손대희* · 이승호** · 박성수[†]

부경대학교 공업화학과, *씨에프씨 테라메이트, **한국세라믹기술원 에코복합소재센터
(2013년 6월 19일 접수, 2013년 9월 8일 심사, 2013년 9월 10일 채택)

Thermochromic Property of Tungsten Doped VO₂ Prepared by Hydrothermal Method

Ba Ryong An, Gun-Dae Lee, Dae Hee Son*, Seung Ho Lee**, and Seong Soo Park[†]

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

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

**Eco-Composite Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received June 19, 2013; Revised September 8, 2013; Accepted September 10, 2013)

본 연구에서는 바나듐 산화물(VO₂)과 텅스텐이 도핑된 바나듐 산화물(W-VO₂) 분말을 바나듐 산화물(V₂O₅)과 옥살산 수화물로부터 수열합성과 하소공정을 통하여 성공적으로 제조하였다. 시료들의 결정구조와 열변색 특성들은 FE-SEM, XRD, XPS, DSC 및 UV-Vis-NIR 분광기를 이용하여 분석하였다. W-VO₂ 시료에 W의 도핑량을 증가시키면, W-VO₂ 시료의 상전이 온도가 70 °C에서 42 °C로 낮아지는 경향이 있었다. 또한, W-VO₂ 시료를 상전이 온도 이상으로 가열시키면 UV-Vis-NIR 곡선이 가시광 영역에서는 변하지 않고 NIR 영역에서는 낮은 투과도 방향으로 이동하는 경향이 있었다.

Vanadium oxide (VO₂) and tungsten-doped vanadium oxide (W-VO₂) powder, well known as thermochromic materials, were prepared from vanadium pentoxide (V₂O₅) and oxalic acid dihydrate by hydrothermal and calcination process. The crystal structure and thermochromic property of samples were analyzed using FE-SEM, XRD, XPS, DSC, and UV-Vis-NIR spectroscopy. With increasing the doping amount of W, the phase transition temperature of W-VO₂ sample decreased from 70 °C to 42 °C. When heating W-VO₂ sample above the phase transition temperature, the UV-Vis-NIR spectrum was not changed in the visible range and shifted towards a low transparency in the full name (NIR) region.

Keywords: vanadium dioxide, hydrothermal, monoclinic, tetragonal, thermochromic

1. 서 론

변색에는 빛에 의한 광변색, 전기에 의한 전기변색, 열에 의한 열변색 등이 있고, 그중 열변색(thermochromic)이란 가열 또는 냉각하였을 때 특정한 온도 영역에서 가역적인 광학적 변화를 나타내는 현상을 말한다. 가역적인 열변색 소재로는 금속 산화물, 공액 올리고머, leudo 염료, 액정 등이 알려져 있고, 온도 스위치, 정보기록매체, 온도 지시계, 온도 센서, 레이저 표시 분야 등에 상업적으로 응용되고 있다.

열변색 금속 산화물에는 이산화 바나듐(VO₂), 이산화 티타늄(TiO₂), 산화철(Fe₂O₃), 산화니켈(NiO₃) 등이 있지만, VO₂가 대표적인 열변색 소재로서 오래전부터 활발히 연구가 진행되고 있다[1]. VO₂의 합성법에는 졸-겔법[2], 스퍼터링[3-6], 열분해법[7,8], 수열 합성법[9,10], 등이 있다. 바나듐 산화물에는 다양한 산화 상태인 VO, VO₂, V₂O₃, V₂O₅,

V₂O₇, V₆O₁₃ 등이 있으며, 특히 VO₂는 6개의 동질이상(polymorph)인 tetragonal rutile상, monoclinic rutile상, triclinic상, 3개의 불안정상인 VO₂(A), VO₂(B) 및 VO₂(C)로 존재하지만, 이들 중에서 tetragonal rutile상과 monoclinic rutile상은 약 68 °C에서 완전한 가역적인 semiconductor-to-metal phase transition (SMT) 특성을 나타낸다고 보고된다[11-13]. VO₂는 68 °C의 상전이 온도 이하에서 monoclinic 결정상으로 존재하지만, 상전이 온도 이상에서는 monoclinic 결정상의 비틀어져 있는 바나듐 원자 쌍들의 결합이 축을 따라 팽창하게 되고 바나듐 원자들 간의 거리가 서로 같게 되어 tetragonal 결정상으로 존재하게 된다[14-16].

VO₂의 응용 범위를 확대하려면 VO₂의 SMT온도인 약 68 °C를 증가 또는 감소시켜야 한다. 따라서 원자의 원자가가 바나듐(V)보다 높거나 원자 반경이 큰 원소인 텅스텐(W⁶⁺), 몰리브덴(Mo⁶⁺), 탄탈(Ta⁵⁺), 니오비움(Nb⁵⁺), 주석(Sb⁴⁺) 등의 금속들을 VO₂에 도핑하면, V³⁺ 결함을 생성시켜서 SMT 온도를 감소시킨다[17-19]. 이와 반대로 게르마늄(Ge⁴⁺), 철(Fe³⁺), 알루미늄(Al³⁺), 갈륨(Ga³⁺) 등의 금속들을 도핑하면, V⁵⁺ 결함을 생성시켜서 SMT 온도를 증가시킨다고 보고된다[20].

최근 건축되는 초고층빌딩에서 미관상 외벽의 많은 부분이 유리로 대체되는 추세이다. 이로 인하여 실내의 열은 외부로 나가지 않고, 외

[†] Corresponding Author: Pukyong National University
Department of Industrial & Applied Chemistry
365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
Tel: +82-51-629-6450 e-mail: sspark@pknu.ac.kr

부의 열은 실내로 들어오지 못하게 하여 냉, 난방에 대한 에너지 소모가 줄어드는 탁월한 효과를 발휘할 수 있는 스마트 유리 또는 스마트 필름에 대한 연구들이 활발히 진행되거나 상업화되고 있는 실정이다. VO_2 는 상전이 온도 이하에서는 monoclinic 결정상으로 존재하므로 반도체 특성으로 인하여 태양광이 투과하여 투명하지만, 전이온도 이상에서는 tetragonal 결정상으로 상전이 되어 금속 특성으로 인하여 전기 전도도가 기하급수적으로 증가하여 태양광에서 가시광은 투과하고 적외선은 급격히 반사시키는 특성이 있다. 이 특성으로 인하여 스마트 필름 분야에 적용 가능성이 매우 높은 금속산화물이다[2]. 스퍼터링 또는 화학 증착법을 이용한 VO_2 층이 형성된 유리의 제조방법은 대면적 및 양산화에 초기 비용이 많이 드는 단점과 열 충격에 의한 유리판의 파손과 같은 기술적 문제가 제기된다. 한편, 습식법인 졸-겔 법으로 VO_2 졸을 제조하여 VO_2 코팅 필름의 제조 방법은 제조 단가가 매우 저렴하고, 다양한 광기능 부여가 용이하므로 건물 외부 유리창, 자동차 유리창 등 여러 분야에 적용 가능하다.

따라서 본 연구에서는 기능성 열차단 필름에 적용할 수 있는 W- VO_2 를 제조하기 위하여 출발물질인 V_2O_5 와 oxalic acid dihydrate로부터 고압반응기에서 약 200 °C, 10 h 동안 수열합성을 행한 후, 여러 조건에서 하소 처리하여 VO_2 및 금속이 도핑된 W- VO_2 분말을 제조하였다. 완전한 monoclinic 결정상만을 가진 VO_2 와 W- VO_2 분말을 얻기 위한 최적의 하소 조건을 비교 검토하였다. 또한, W- VO_2 의 텅스텐 도핑량 변화에 의한 결정학적 거동, 상전이 온도 및 분광학적 특성의 변화에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 측정

본 실험에서 VO_2 분말의 합성에는 바나듐 전구체인 vanadium 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. 텅스텐이 도핑된 VO_2 분말의 합성에는 추가적으로 ammonium tungsten oxide ((NH_4) $_2\text{WO}_4$, Alfa, 99.99 %)를 정제 없이 그대로 사용하였다.

시료의 결정구조 및 결정화도는 X-선 회절분석기(XRD; x-ray diffractometry, X'Pert-MPD system, Philips, Netherland)를 통하여 분석하였고, 측정조건은 니켈 필터된 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 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 $5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ 진공상태에서 $\text{AlK}\alpha$ 빔을 사용하였다.

시료의 상전이 온도는 시차주사열분석기(DSC; differential scanning calorimetry, Pyris 1, Perkin Elmer, USA)를 사용하여 질소 분위기 하에서 5 °C/min의 속도로 0~100 °C에서 측정하였다. 시료의 분광학적 특성은 UV/Vis/NIR spectrometer (V-670, JASCO, Japan)를 사용하여 25~80 °C에서 300~2500 nm의 파장 영역까지 측정하였다. 시편은 아크릴게 UV수지가 포함된 1 wt% 분산졸 용액을 유리판 위에 3000 rpm으로 스핀코팅하여 제작하였다.

2.2. 합성

본 실험을 수행하기 위하여 높이 조절이 가능한 받침대 위에 삼구

Figure 1. The flowchart of experiment.

등근바닥 플라스크를 설치하였고, 응축기와 교반기를 부착하였다. Figure 1에 주어진 합성 순서에 따라 VO_2 분말을 합성하기 위하여 설치된 삼구 등근바닥 플라스크에 약 20 g의 V_2O_5 와 약 27 g의 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 함께 투입하고, 추가로 약 200 mL의 증류수를 투입하고, 24 h 동안 200 rpm으로 천천히 교반하여 균일한 혼합 용액을 제조하였다. 초기에는 혼합 용액이 오렌지색을 띠고 있지만, 환원이 진행됨에 따라 바나듐의 산화수가 감소하여 최종적으로 옅은 청색으로 변화하였다[21]. W의 함량이 다른 W- VO_2 분말들을 합성하기 위하여 상기와 동일한 조건에서 V에 대한 W의 무게비가 0, 3 및 7 wt%가 되도록 (NH_4) $_2\text{WO}_4$ 의 일정량을 추가적으로 투입하여 혼합 용액들을 제조하였고, 최종적으로 제조된 혼합 용액은 청록색으로 변화하였다.

제조된 혼합 용액을 250 mL 용량의 고압반응기에 투입하여 약 200 °C에서 10 h 동안 수열 합성하였다. 반응이 완료된 용액을 감압 여과하여 용매를 제거하고 에탄올로 2회 세척한 후, 열풍건조기에서 80 °C에서 24 h 동안 건조하였다. 건조된 감청색의 바나듐 화합물 분말을 알루미늄 도가니에 담아 튜브형 열처리로에 넣고 0.05 L/min의 질소 유입량, 10 °C/min의 승온속도, 약 660~700 °C에서 약 0.5~2 h 동안 하소하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정학적 특성

수열합성법으로 제조된 VO_2 시료들에서 하소조건 변화에 따른 결정상 변화를 조사하기 위하여 여러 온도에서 하소시킨 시료들의 XRD 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 하소하지 않은 시료에서는 불안정한 monoclinic 결정상인 $\text{VO}_2(\text{A})$ 와 $\text{VO}_2(\text{B})$ 가 함께 존재하였다[22,23]. 한편, 하소한 시료들에서는 27.83° (011), 37° (211), 42.11° (212) 및 55.51° (220) 회절각에서 회절 피크가 있는 안정한 monoclinic 결정상인 $\text{VO}_2(\text{M})$ 이 나타나기 시작하였다[23]. 즉, 660 °C에서 2 h 동안 하소한 시료에서는 $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{A})$ 및 $\text{VO}_2(\text{M})$ 결정상들이 함께 존재하였지만, 700 °C에서 2 h 동안 하소한 시료에서는 안정한 $\text{VO}_2(\text{M})$ 결정상만이 존재하였다.

하소시간에 따른 시료들의 결정상 변화를 조사하기 위하여 수열합성된 시료를 700 °C에서 30 min에서 2 h 동안 하소시킨 시료들의 XRD 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 하소시간이 증가할수록 존재하는 $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{A})$ 및 $\text{VO}_2(\text{M})$ 결정상

Figure 2. X-ray diffraction pattern of VO₂ samples; (a) no calcination, (b) calcination at 660 °C for 2 h, and (c) calcination at 700 °C for 2 h (VO₂(A) and VO₂(B) - JCPDS No. 81-2392; VO₂(M) - JCPDS No. 82-0661).

Figure 3. X-ray diffraction pattern of VO₂ samples calcinated at 700 °C for various time; (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 1.5 h, and (d) 2 h.

들의 회절피크 중에서 VO₂(M) 결정상의 회절피크가 커지다가 하소시간이 2 h인 조건에서 VO₂(B)와 VO₂(A) 결정상의 회절피크는 완전히 소멸되고 VO₂(M) 결정상의 회절피크만이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

또한, 수열합성법으로 제조된 W-VO₂ 시료들에서 텅스텐(W)의 도핑량 변화에 따른 결정상 변화를 조사하기 위하여 700 °C에서 2 h 동안 하소시킨 시료들의 XRD 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, W의 도핑량과는 무관하게 700 °C에서 2 h 동안 하소한 시료에서는 VO₂(M) 결정상만이 존재하였지만, W의 도핑량이 증가할수록 (011) 피크의 회절각이 28.75°, 28.70°, 28.68°와 같이 약간씩 저각으로 이동하였다. 이는 W의 도핑량이 증가할수록 W가 VO₂ 격자 내부에 치환되는 정도가 증가하므로 VO₂에서 격자 왜곡이 증가되었기 때문이라 사료된다[24]. 또한, 과량의 W가 도핑되면 WO₃ 결정상이 생성되는데, W의 도핑량을 7 wt% 이하로 첨가한 본 연구에서는 WO₃ 결정상이 전혀 관찰되지 않았다.

Figure 4. X-ray diffraction pattern of VO₂ and W-VO₂ samples calcinated at 700 °C for 2 h; doping amount of W = (a) 0 wt%, (b) 3 wt%, and (c) 7 wt%.

Figure 5. FE-SEM pictures of VO₂ samples with (a) before and (b) after calcination and 3 wt% W doped W-VO₂ samples with (c) before and (d) after calcination.

3.2. 형상

하소되지 않은 VO₂와 W-VO₂ 시료들과 700 °C에서 2 h 동안 하소된 VO₂와 W-VO₂ 시료들의 SEM 분석 결과를 Figure 5에 나타내었다. 하소하지 않은 VO₂와 W-VO₂ 시료들은 불규칙한 크기의 nanorod들이 엉켜 있는 형태로 존재하였고, 하소된 VO₂와 W-VO₂ 시료들은 각각 약 300 nm와 1 μm 크기의 불규칙한 구형 입자들이 응집된 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 하소된 VO₂ 시료에 비하여 하소된 W-VO₂ 시료의 입자들이 상대적으로 큰 이유는 도핑된 W에 기인하여 핵 생성은 더디고 입자 성장은 빠르게 진행되었다고 사료된다.

3.3. 화학적 결합 및 열적 특성

700 °C에서 2 h 동안 하소된 VO₂와 W-VO₂ 시료들의 표면 상태와 화학적 조성을 조사하기 위하여 X선 광전자 분광법의 분석 결과들을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6의 XPS 스펙트럼을 살펴보면, 하소된 VO₂ 시료에서는 V_{2p}, O_{1s} 및 C_{1s}에 해당되는 피크들이 보고된 결합에

Figure 6. XPS survey spectrum of VO₂ and 3 wt% W doped W-VO₂ samples.

Figure 8. UV-vis spectra of VO₂ and W-VO₂ samples at 25 °C (○, △, □) and 60 °C (●, ▲, ■).

Figure 7. DSC curves of VO₂ and W-VO₂ samples with different doping amount of W.

너지 값인 약 516, 530 및 284 eV 부근에서 각각 잘 나타났고, 하소된 W-VO₂ 시료에서는 V_{2p}, O_{1s}, C_{1s} 및 W_{4d5}에 해당하는 피크들이 약 516, 530, 284 및 254 eV 부근에서 각각 잘 나타났다[24]. Rutile 구조를 가진 VO₂에서는 안정한 결합 형태인 V⁴⁺-V⁴⁺ 결합과 불안정한 결합 형태인 V³⁺-V⁴⁺ 결합이 공존하므로 일정 온도에서 상전이 현상이 발생한다. VO₂에 W 원소의 도핑은 V⁴⁺-V⁴⁺ 결합구조에서 홀-전자쌍이 형성되어 상자성 특성을 가지는 V³⁺-W⁶⁺ 결합이 증가되고, 이로 인하여 V³⁺-V⁴⁺ 결합이 증가하므로 상전이 온도를 낮출 수 있다[25].

700 °C에서 2 h 동안 하소된 VO₂와 W-VO₂ 시료들의 상전이 특성을 조사하기 위하여 시료들의 DSC 곡선들을 Figure 7에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 모든 시료들은 가열됨에 따라 monoclinic VO₂(M) 결정상에서 tetragonal VO₂(T) 결정상으로 변화하면서 W의 도핑량 차이에 따라 다른 온도에서 흡열피크가 나타났다. 또한, W의 도핑량이 0 wt%에서 7 wt%로 증가되면 흡열피크의 면적이 감소되면서 상전이 온도가 약 70 °C에서 42 °C로 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 W의 도핑량이 증가할수록 V⁴⁺-V⁴⁺ 결합구조에서 홀-전자쌍이 형성되어 V³⁺-W⁶⁺ 결합이 증가되고, 이로 인하여 V³⁺-V⁴⁺ 결합이

증가하므로 VO₂(M) ↔ VO₂(T)의 상전이 밴드갭이 감소되어 상전이 온도가 낮아진다고 사료된다[25].

3.4. 분광학적 특성

700 °C에서 2 h 동안 하소된 VO₂와 W-VO₂ 시료들의 분광학적 특성을 조사하기 위하여 유리판위에 코팅된 1 wt% VO₂와 W-VO₂ 시료가 함유된 분산액을 상온과 60 °C에서 UV-Vis-NIR 분석한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, VO₂ 시료의 상전이 온도가 70 °C이므로 측정온도인 60 °C에서 상전이 현상이 일어나지 않기 때문에 25 °C와 60 °C에서 측정한 VO₂ 시료의 UV-Vis-NIR 곡선은 변하지 않았다. 한편, 3 wt% W 및 7 wt% W가 도핑된 W-VO₂ 시료들의 상전이 온도는 각각 60 °C 및 42 °C이므로 측정온도인 60 °C에서 상전이 현상이 일어나기 때문에 25 °C와 60 °C에서 측정한 3 wt% W 및 7 wt% W가 도핑된 W-VO₂ 시료들의 UV-Vis-NIR 곡선들을 비교해 보면, 가시광 영역에서는 UV-Vis-NIR 곡선들은 변하지 않지만, 적외선 영역에서는 UV-Vis-NIR 곡선들이 낮은 투과율 값으로 이동하였다. 다시 말하면, 1500 nm 영역에서 투과율 차이가 각각 약 11.5% 및 27.4%로 나타났다. 이와 같이 온도 변화에 따른 적외선 투과율의 변화는 VO₂의 전기적 특성에 기인되는 것으로 상전이 온도 이하에서는 전기적인 반도체 특성을 가진 monoclinic 결정상으로 존재하여 적외선을 투과시키고, 상전이 온도 이상에서는 전기적 전도 특성을 가진 tetragonal 결정상으로 존재하여 적외선을 반사시키기 때문이다[2].

4. 결 론

본 연구에서는 바나듐 옥사이드와 환원제인 옥살산을 24 h 동안 균일하게 혼합한 혼합물을 고압 반응기에서 수열 합성시킨 후, 질소 분위기에서 700 °C에서 2 h 동안 하소시킴으로써 안정한 monoclinic 결정상만을 가진 VO₂ 및 W-VO₂(M) 시료들을 제조하였다.

하소된 VO₂와 W-VO₂ 시료들은 각각 약 300 nm와 1 μm 크기의 불규칙한 구형 입자들이 응집된 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. W의 도핑량이 0 wt%에서 7 wt%로 증가되면 흡열피크의 면적이 감소되면서 상전이 온도가 약 70 °C에서 42 °C로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 25 °C와 60 °C에서 측정한 3 wt% W 및 7 wt% W가 도핑

된 W-VO₂ 시료들의 UV-Vis-NIR 곡선들을 비교해 보면, 가시광 영역에서는 투과율 차이가 거의 없었지만, 1500 nm 영역에서는 투과율 차이가 각각 약 11.5% 및 27.4%로 나타났다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부 지역혁신인력양성사업과 동남권 광역경제권 선도사업 산업생태계지원사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Cao and Y. Gao, Pure single-crystal rutile vanadium dioxide powders: synthesis, mechanism and phase-transformation property, *J. Phys. Chem.*, **112**, 18810 (2008).
2. Y. Gao, Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass : A review on progress in solution processing, *Nano Energy*, **1**, 221 (2012).
3. S. B. Wang and S. B. Zhou, VO_x thin films obtained by ion beam sputtering and oxidation process, *Surf. Coat. Technol.*, **191**, 330 (2005).
4. N. R. Mlyuka, Thermochromic multilayer films VO₂ and TiO₂ with enhanced transmittance, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, 1685 (2009).
5. G. Fu, Annealing effects on VO₂ thin films deposited by reactive sputtering, *Thin Solid Films*, **515**, 2519 (2006).
6. C. Sella and O. Nemraoui, Preparation, characterization and properties of sputtered electrochromic and thermochromic devices, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1477 (1998).
7. F. Y. Kong and G. H. Li, Synthesis and thermal stability of W-doped VO₂ nanocrystals, *Materials Research Bulletin*, **46**, 2100 (2011).
8. J. Qi and G. Ning, Synthesis, characterization, and thermodynamic parameters of vanadium dioxide, *Materials Research Bulletin*, **43**, 2300 (2008).
9. S. Ji and P. Jin, Direct formation of single crystal VO₂(R) nanorods by one-step hydrothermal treatment, *Journal of Crystal Growth*, **312**, 282 (2010).
10. Y. Gao and L. Dai, Synthesis and phase transition behavior of undoped VO₂ with a strong nano-size effect, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, 712 (2011).
11. P. Jin and S. Ji, Synthesis and phase transition behavior of W-doped VO₂(A) nanorods, *The Ceramic Society of Japan*, **10**, 867 (2010).
12. S. M. Woodley, The displacive phase transition of vanadium dioxide and the effect of doping with tungsten, *Chem. Mater.*, **20**, 1764 (2008).
13. M. M. Qazilbash and D. N. Basov, Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging, *Science*, **318**, 1750 (2007).
14. S. M. Woodley, The mechanism of the displacive phase transition in vanadium dioxide, *Chemical Physics Letters*, **453**, 167 (2008).
15. P. Jin and S. Ji, Unexpected phase transformation from VO₂(R) to VO₂(A) during hydrothermal treatment in the V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O system, *Res. Chem. Intermed.*, **37**, 493 (2011).
16. A. Cavalleri, All at once, *Science*, **318**, 755 (2007).
17. Z. Zhang and H. Luo, Thermochromic VO₂ thin films: Solution-based processing, improved optical properties, and lowered phase transformation temperature, *Langmuir*, **26**, 10738 (2010).
18. F. J. Morin, Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature, *Physical Review Letters*, **3**, 34 (1959).
19. C. G. Granqvist, Transparent conductors as solar energy materials : A panoramic review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, 1529 (2007).
20. H. Ye and B. Xu, Theoretical discussions of perfect window, ideal near infrared solar spectrum regulating window and current thermochromic window, *Energy and Buildings*, **49**, 164 (2012).
21. Z. Lu and Y. Yin, Synthesis and thermochromic properties of vanadium dioxide colloidal particles, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14776 (2011).
22. A. Bi, Hydrothermal synthesis of W and Mo co-doped VO₂(B) nanobelts, *J. Experimental Nanoscience*, **8**, 46 (2013).
23. S. Ji and P. Jin, Formation mechanisms and crystallographic characteristics of metastable VO₂(A) nanofiber hydrothermally synthesised in V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O system, *J. Phys. Chem. Solids*, **73**, 762 (2012).
24. J. Shi and L. Wu, Preparation and thermochromic property of tungsten-doped vanadium dioxide particles, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, 1856 (2007).
25. J. Jeong, Suppression of metal-insulator transition in VO₂ by electric field-induced oxygen vacancy formation, *Science*, **339**, 1402 (2013).