

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**DIÓXIDO DE VANADIO CON NANOTUBOS DE CARBONO
COMO MATERIAL NANOCOMPUESTO DE CAMBIO DE FASE
Y SU INCORPORACIÓN EN YESO PARA LA REGULACIÓN
TÉRMICA EN EDIFICACIONES**

**Por
CELENE YASMIN FRAGOSO FERNÁNDEZ**

**Como requisito para obtener el Grado de DOCTOR EN
INGENIERÍA, con Orientación en Materiales de Construcción**

Diciembre, 2023

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**DIÓXIDO DE VANADIO CON NANOTUBOS DE CARBONO
COMO MATERIAL NANOCOMPUESTO DE CAMBIO DE FASE
Y SU INCORPORACIÓN EN YESO PARA LA REGULACIÓN
TÉRMICA EN EDIFICACIONES**

Por

CELENE YASMIN FRAGOSO FERNÁNDEZ

**Como requisito para obtener el Grado de DOCTOR EN INGENIERÍA, con
Orientación en Materiales de Construcción**

**DIRECTOR DE TESIS: DRA. MAYRA ZYZLILA FIGUEROA TORRES
CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. JAVIER RODRIGO GONZÁLEZ LÓPEZ**

Diciembre, 2023

DIÓXIDO DE VANADIO CON NANOTUBOS DE CARBONO COMO
MATERIAL NANOCOMPUESTO DE CAMBIO DE FASE Y SU
INCORPORACIÓN EN YESO PARA LA REGULACIÓN TÉRMICA EN
EDIFICACIONES

Los miembros del comité de tesis aprobamos la tesis realizada por la alumna Celene Yasmin Fragoso Fernández, matrícula 1649694, como opción al grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Materiales de Construcción.

PRESIDENTE

Dra. Mayra Zyzlila Figueroa Torres

SECRETARIO

Dr. Javier Rodrigo González López

VOCAL

Dr. Antonio Alberto Zaldivar Cadena

VOCAL

Dr. Ivonne Liliana Alonso Lemus

VOCAL

Dr. Miguel A. Guerra Cossío

SUB-DIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel
Facultad de Ingeniería Civil



AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Mayra Zyzlila Figueroa Torres, directora de mi tesis, del mismo modo al Dr. Javier Rodrigo López González, co-director, por haberme guiado y apoyado en el trascurso de este proyecto, así como de todo su conocimiento compartido y paciencia. A la Dra. Ivonne L. Alonso Lemus y al Dr. Antonio A. Zaldívar Cadena y Miguel A. Guerra Cossío, por formar parte del comité de Tesis, por sus significativas y trascendentes sugerencias, en la revisión de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología, por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios. A la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial al Instituto de Ingeniería Civil, por permitirme utilizar sus instalaciones y equipo, así como el apoyo otorgado para poder culminar mis estudios y toda la invaluable ayuda dada para el desarrollo de la investigación científica.

A todos y cada uno de mis profesores, quienes compartieron su conocimiento, así como al Dr. Ismael Flores Vivián y Dr. Alejandro Durán Herrera, quienes fungieron como revisores de esta tesis. A las M.C. Iris A. Alanís Leal, Meraly D. López Morales y al técnico Gumaro Tovar, por su apoyo en los análisis de las muestras. A mis amigos y compañeros de posgrado, por su apoyo y amistad.

Finalmente, a Dios permitirme por llegar hasta aquí, a mis padres Andrés Fragoso Sánchez y Angélica M. Fernández Ramos, por alentarme y apoyarme siempre a cumplir cada una de mis metas. A mis hermanas y hermano Ana María Fragoso, Arturo Fragoso, Vianey Fragoso, Angélica Fragoso y M. Elena Fragoso, por siempre impulsarme a ser mejor y siempre motivarme a no dejarme caer. A Javier Hernández por brindarme su ayuda incondicional cuando más lo necesité y a todos los que directamente o indirectamente contribuyeron a la realización de este proyecto.



ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema.	2
1.2 Justificación del Proyecto	5
1.3 Hipótesis.	6
1.4 Objetivos	7
1.5 Objetivos Específicos.	7
CAPÍTULO 2	8
ANTECEDENTES	8
2.1 Confort térmico, un aspecto importante en el diseño de las edificaciones.	8
2.2 Almacenamiento de energía térmica con PCMs una fuente alterna para la reducción del uso de energía.	10
2.3 Métodos de incorporación de los PCMs en los materiales de construcción.	25
2.4 Pruebas de materiales de cambio de fase en cementantes para regulación térmica en el área de la construcción.	33
CAPÍTULO 3	36
3.1 Materiales y equipo	36
3.1.1 Materiales utilizados para la obtención del VO ₂ (M).	36
3.1.2 Materiales utilizados para la obtención del nanocompósito con base en VO ₂ (M)/MWCNTs.	37
3.1.3 Materiales para la preparación de nanosuspensiones.	37
3.1.4 Materiales requeridos en la fabricación de especímenes base yeso con MWCNTs, VO ₂ (M) y VO ₂ (M)/MWCNTs.	37
3.1.5 Equipo del proceso experimental.	37
3.2 Etapa 1. Obtención de VO₂(M) y nanocompósito con base en VO₂(M)/MWCNTs.	38
3.3 Etapa 2. Preparación de suspensiones con base en VO₂(M), MWCNTs y VO₂(M)/MWCNTs.	41
3.4 Etapa 3. Preparación de pasta base yeso con MWCNTs, VO₂(M) y VO₂(M)/MWCNTs.	43
3.5 Etapa 4: Propiedades térmicas del cementante desarrollado con base en yeso y nanomateriales	46
3.6 Caracterización de los Materiales	48
CAPÍTULO 4	59



Resultados y Discusión	59
4.1 Caracterización de las materias primas	59
4.2 Etapa 1. Caracterización de nanopartículas VO₂(M) y nanocompósito base VO₂(M)/MWCNTs.	61
Caracterización del VO₂(M)	61
Caracterización de VO₂(M)/MWCNTs	71
4.3 Etapa 2. Preparación de suspensiones con base en VO₂(M) y MWCNTs	76
4.4 Etapa 3. Propiedades mecánicas y caracterización del cementante desarrollado con base en yeso y nanomateriales.	82
4.5 Etapa 4. Propiedades térmicas del cementante desarrollado base yeso y nanomateriales.	88
5. Conclusiones	101
6. Recomendaciones y Trabajo a Futuro	103
7. Referencias Bibliográficas	104
8. Anexos	117



ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. Evolución de estimado de porcentaje de consumo eléctrico para confort térmico en México (1982-2019) [27].	9
Figura 2. Ganancia y pérdida de calor en una edificación en climas calurosos y fríos.	10
Figura 3. Ciclo completo de un TES [25].	11
Figura 4. Proceso de PCM sólido-sólido [6].	13
Figura 5. Imágenes de SEM de cerámico densificado con VO ₂ (M) a presión de a) 250 MPa y b) 1000 MPa [18].	24
Figura 6. Síntesis de VO ₂ (M) por hidrotermal.	39
Figura 7. Tratamiento térmico de VO ₂ (M) utilizando un kitazato a 300°C a vacío.	40
Figura 8. Síntesis de VO ₂ (M)/MWCNTs por combustión asistido por gasificación.	41
Figura 9. Pruebas de nanosuspensiones 0.25%, 0.5%, 1% y 2% VO ₂ (M) utilizando PEG como dispersante.	42
Figura 10. Pruebas de fluidez de las mezclas de VO ₂ (M)/MWCNTs/yeso.	44
Figura 11. Mezclado de la Pasta.	45
Figura 12. Cilindros de yeso con a) MWCNTs y b) VO ₂ (M) para pruebas de conductividad térmica.	46
Figura 13. Cámara de aislamiento térmico para pruebas térmicas de especímenes.	47
Figura 14. Tabla de regiones electromagnética.	50
Figura 15. Representación geométrica de la dirección del máximo de difracción [96].	51
Figura 16. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido SEM [98].	53
Figura 17. Esquema de quipo de DSC de flujo de calor [100].	54
Figura 18. Curvas de DSC de un material polimerico amorfo en la región de trancción. A estado vitreo de no equilibrio, B región de trancción vitrea, C pico de relajación, D equilibrio del estado líquido [100].	55
Figura 19. Representación de conducción de calor a través de los materiales [102].	56
Figura 20. Prueba de conductividad térmica a espécimen de yeso.	57
Figura 21. DRX de yeso.	59
Figura 22. DRX de V ₂ O ₅ .	60
Figura 23. DRX de MWCNTs.	61
Figura 24. DRX de VO ₂ (M), a) síntesis por hidrotermal a 220°C, tratamiento térmico b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C y e) 500°C.	62
Figura 25. FT-IR de VO ₂ (M), a) síntesis por hidrotermal a 220°C, b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C y e) 500°C.	64
Figura 26. Imágenes de SEM de VO ₂ (M), a) 220 °C, b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400 °C, e) 500 °C y f) EDS del VO ₂ (M).	66
Figura 27. Estructura cristalina de VO ₂ (R) 68 °C, VO ₂ (M). Diseñado por VESTA.	67



Figura 28. DSC del VO ₂ (M), a) HT, b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C y e) 500°C.	68
Figura 29. Estabilidad térmica del VO ₂ (M) a 20 ciclos, tratado a 300 °C.	70
Figura 30. Imágenes de DRX del nanocomposito VO ₂ (M)/MWCNTs a 15 y 25% de VO ₂ (M), a) MWCNTs, b) VO ₂ (M), c) VO ₂ (M)/MWCNTs 15-85% y d) VO ₂ (M)/MWCNTs 25-75%.	71
Figura 31. Imágenes de SEM a) X100, 000 MWCNTs, b) X100, 000, VO ₂ (M)/MWCNTs a 15-85%, c) X150, 000 VO ₂ (M)/MWCNTs 15-85%, d) X100, 000 VO ₂ (M)/MWCNTs 25-75% y e) mapeo de los VO ₂ (M)/MWCNTs.	73
Figura 32. Imágenes de DSC de a) VO ₂ (M)/MWCNTs 15-85% y b) VO ₂ (M)/MWCNTs 25-75%.	75
Figura 33. Pruebas visuales de las nanosuspensiones utilizando PEG al 0.5% como dispersante a 0, 5, 10 y 15 días.	76
Figura 34. Pruebas visuales de la nanosuspensiones utilizando PVP al 0.5% como dispersante a 0, 5, 10, 15, 28 días.	77
Figura 35. Distribución de tamaño de partícula de MWCNTs utilizando PVP y PEG como dispersantes al 0.5%.	78
Figura 36. Efecto de pH en el potencial Zeta, obtenido por DLS de MWCNTs utilizando PVP y PEG al 0.5% como dispersantes.	79
Figura 37. Distribución de tamaño de partícula de VO ₂ (M) utilizando PVP y PEG como dispersantes al 0.5%.	80
Figura 38. Efecto de pH en el potencial Zeta, obtenido por DLS de VO ₂ (M) utilizando PVP y PEG al 0.5% como dispersantes y agua.	81
Figura 39. Pastas relación agua/yeso a)0.70 y b)0.65.	83
Figura 40. Resistencia a la compresión de yeso con nanocompuestos a 1%p y 0.5%p utilizando PVP como dispersantes a 3, 7 y 14 días.	84
Figura 41. Resistencia a la compresión de yeso con nanocompuestos a 1%p y 0.5%p utilizando PEG como dispersantes a 3, 7 y 14 días.	85
Figura 42. Imágenes de SEM de nanomateriales en matrices de yeso X10,000 de a) VO ₂ (M) 1%, b) Mapeo VO ₂ (M) 1% c) EDS VO ₂ (M) y d) VO ₂ (M)/MWCNTs.	88
Figura 43. Conductividad térmica de los nanocompuestos incorporados en yeso a 1%p y 0.5%p utilizando PVP y PEG como dispersantes a 3,5, 7, 14 y 28 días.	90
Figura 44. Monitoreo de conducción de calor a través del espécimen interna y externamente.	92
Figura 45. Evaluación de aislamiento térmico en cámara cerrada 70 °C, 60 °C, 40 °C y 25 °C. Monitoreo de temperatura de calentamiento interno del espécimen.	93
Figura 46. Evaluación de aislamiento térmico en cámara cerrada 70 °C, 60 °C, 40 °C y 25 °C. Monitoreo de temperatura en la superficie externa del espécimen.	98



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades térmicas de PCMs orgánicos [6]. _____	15
Tabla 2. Propiedades térmicas de PCMs inorgánicos [6]. _____	15
Tabla 3. Punto de fusión de metales utilizados en PCMs [38]. _____	16
Tabla 4. Temperatura de Transición de VO ₂ (M) Dopado. _____	22
Tabla 5. Principales PCMs utilizado en el área de construcción (O= orgánico, I=inorgánico y E=eutético) [70]. _____	26
Tabla 6. Resumen de estudios experimentales de PCM con nanomateriales. _____	27
Tabla 7. Condiciones experimentales para la síntesis hidrotérmica en la obtención de la fase monoclinica de VO ₂ (M). _____	39
Tabla 8. Condiciones experimentales para la purificación de la fase monoclinica de VO ₂ (M). _____	40
Tabla 9. Relaciones experimentales de materia prima para la obtención de nanocompósito de VO ₂ (M)/MWCNTs. _____	41
Tabla 10. Concentración de nanomateriales en la suspensión. _____	42
Tabla 11. Densidad de materiales. _____	44
Tabla 12. Proporción de nanomateriales en cada una de las mezclas en relación al agua/yeso. _____	45
Tabla 13. Condiciones de síntesis para la obtención de VO ₂ (M). _____	63
Tabla 14. Propiedades térmicas del VO ₂ (M). _____	71
Tabla 15. Pruebas de fluidez. _____	82
Tabla 16. Resistencia a la compresión de yeso con PCM reportados. ____	86
Tabla 17. Conductividad térmica de PCM incorporados en yeso. _____	91
Tabla 18. Temperatura interna máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 70 °C a 120 min. _____	94
Tabla 19. Temperatura interna máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 60 °C a 180 min. _____	95
Tabla 20. Temperatura interna máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 40 °C a 180 min. _____	96
Tabla 21. Temperatura externa máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 70 °C a 120 min. _____	97
Tabla 22. Temperatura externa máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 60 °C a 180 min. _____	97
Tabla 23. Temperatura externa máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 40 °C a 180 min. _____	97
Tabla 24. Comparación de PCM reportados incorporados en cementantes. _____	99



ÍNDICE DE ABREVIATURAS

(C₆H₉NO)_n PVP	Polivinilpirrolidona
°C	Celsius
°F	Fahrenheit
2θ	Grados
A/Y	Agua/Yeso
Al₂O₃	Óxido de Aluminio
ASTM	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales
B₂O₃	Óxido de Boro
BaO	Óxido de Bario
Bi	Bismuto
C/Y	Cemento/Yeso
CA-P	Ácido Cáprico
CaSO₄·1/2H₂O	Sulfato de Calcio Hemihidratado
CFE	Comisión Federal de Electricidad
CNFs	Nanofibras de Carbono
CNT (s)	Nanotubos de Carbono
CO₂	Dióxido de Carbono
Cp	Capacidad Calorífica
CuO	Óxido de Cobre
DLS	Dispersión de Luz Dinámica
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
ECR	Reducción de Consumo Energético
EDS	Espectroscopia de Rayos X de dispersión de Energía
EG	Grafito Expandido
EP	Perlita Expandida
Fe₃O₄	Óxido de Hierro
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier
Ga	Galio
GNPs	Nanoplaquetas de Grafeno
H₂O₂	Peróxido
HTF	Transferencia de Flujo de Calor



In	Indio
J/g	Julio/Gramo
K	Kelvin
k	Conductividad Térmica
K	Potasio
Kg/m³	Kilogramo/metro cubico
KJ/Kg	Kilojulio/Kilogramo
kV	Kilo Volt
kW/h	Kilowatts/Hora
M	Monoclínico
MIT	Metal-Aislante
Mo	Molibdeno
MWCNTs	Nanotubos de Carbono Multipared
N₂	Nitrógeno
N₂H₄·H₂O	Hidracina
Na	Sodio
nanoPCM	Nanomaterial de Cambio de Fase
NePCM	Nanopartícula de PCM
NOAA	Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica
NOM	Normas Oficiales Mexicanas
OD	N-Octano
P₂O₅	Óxido de Fósforo
PCM (s)	Material (s) de Cambio de Fase
PEG	Polietilenglicol
PW	Muestras con Parafina
R	Rutilo
rpm	Revoluciones por Minuto
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SiO₂	Dióxido de Silicio
SL-PCMs	Materiales de Cambio de Fase Sólido-Líquido
SMT	Modelo de Transición Martensítica
Sn	Estaño
SS-PCMs	Materiales de Cambio de Fase Sólido-Sólido



T	Temperatura
T_c Fase	Temperatura de Transición o Temperatura de Cambio de
TeO₂	Óxido de Telurio
TES	Almacenamiento de Energía Térmica
T_f	Temperatura de fusión
TiO₂	Óxido de Titanio
V	Vanadio
V(C₅H₇O₂)₃	Acetilacetato de Vanadio
V₂O₅	Pentóxido de vanadio (V)
VO₂	Óxido de Vanadio (VI)
W	Wolframio
W/mK	Watt/Metro Kelvin
ZnO	Óxido de Zinc
ΔH	Entalpia
ΔH_c	Entalpia de Transición
ΔH_f	Entalpia de fusión
λ	Longitud de Onda
ρ	Densidad



RESUMEN

Celene Yasmin Fragoso Fernández

Candidato para el Grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en

Materiales de Construcción

Tesis: DIÓXIDO DE VANADIO CON NANOTUBOS DE CARBONO COMO MATERIAL NANOCOMPUESTO DE CAMBIO DE FASE Y SU INCORPORACIÓN EN YESO PARA LA REGULACIÓN TÉRMICA EN EDIFICACIONES

Número de Páginas: 138

Campo de Estudio: Materiales de Construcción Avanzados

Propósito y Método del Estudio: El incremento en la temperatura atmosférica global de la tierra actualmente, ha convertido a los materiales termorreguladores en una necesidad vital para el desarrollo de edificios sustentables para confort térmico en el sector constructivo. Por lo que se requiere de la investigación y desarrollo de materiales pasivos inteligentes, los cuales puedan integrarse en materiales de construcción sin afectar sus propiedades mecánicas, esto ha conducido en los últimos años al estudio de materiales de cambio de fase. En este proyecto, se presentan el desarrollo de un nanocompuesto a base de $\text{VO}_2(\text{M})$ y MWCNTs y su evaluación en yeso como material cementante, con el fin de estudiar sus características térmicas y su impacto en las propiedades mecánicas de los cementantes.

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados demostraron la producción del $\text{VO}_2(\text{M})$ mediante el método hidrotermal asistido por tratamiento térmico a vacío desde 200°C . Así mismo, se logró la obtención del nanocompuesto de $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$, comprobándose que estos nanomateriales no disminuyen las propiedades mecánicas del cementante y presenta características térmicas para ser aplicado como material de cambio de fase en edificaciones. Se generó información importante en la síntesis (comportamiento) del $\text{VO}_2(\text{M})$ y en la preparación de nanocompuestos $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ mediante el método de hidrotermal y combustión asistida por gasificación. Este estudio permite elucidar el potencial del $\text{VO}_2(\text{M})$ en el área de materiales de cambio de fase sólido-sólido aplicados en el ramo de la construcción.

Firma de Asesor _____



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Uno de los retos en la industria constructora, desde la antigüedad hasta el día de hoy, es el desarrollo de edificaciones confortables térmicamente. Se ha observado, que los materiales de cambio de fase (PCM), tienen la capacidad de almacenar energía térmica, debido a que éstos son capaces de almacenar o liberar hasta 100 veces más calor que si se emplea el calor sensible. Los PCM, se dividen en tres tipos orgánicos, inorgánicos y eutécticos, con cambio de fase sólido-líquido, sólido-gas, gas-líquido y sólido-sólido, siendo los orgánicos los más utilizados por su baja temperatura de cambio fase. Sin embargo, su baja conductividad térmica, inflamabilidad y los problemas ocasionados por la transición de fase han limitado su aplicación en el sector constructivo. Una solución es el uso de PCM sólido-sólido, no obstante, su aplicación en el sector constructivo es escasa por sus temperaturas de cambio de fase la cual se encuentra entre los 25 a 180 °C y en algunos casos corrosión al mezclarse con los materiales de construcción.

Buscando contribuir en esta área para el desarrollo de edificaciones sustentables, el grupo de trabajo se ha enfocado en el desarrollo de un material termorregulador inteligente en el que no se requieran dispositivos adicionales que controlen el cambio de temperatura, si no que estos actúen de manera automática y reversible en base a la temperatura ambiente del entorno en donde se encuentra, y de esta forma sea capaz de reducir las oscilaciones térmicas de un espacio y disminuir la dependencia con los sistemas de climatización convencionales impactando en el ahorro energético. Conduciendo a la obtención de un cementante con nanocompósito de nanotubos de Carbono de pared múltiple (MWCNTs) y óxido de Vanadio en fase monoclinica $VO_2(M)$, en el que se estudiaron sus propiedades térmicas como conductividad térmica, estabilidad térmica, temperatura de cambio de



fase, capacidad calorífica (C_p) y calor latente, así como sus propiedades mecánicas.

Contribuyendo de igual manera en la generación de conocimiento sobre la síntesis del $VO_2(M)$ y del nanocompuesto mediante la técnica de combustión asistido por gasificación, así como su incorporación homogénea en el cementante, comportamiento térmico y efecto en las propiedades mecánicas en los materiales de construcción.

1.1 Planteamiento del problema.

La demanda energética en el sector constructivo presenta incrementos año con año. Estudios han demostrado que éste utiliza aproximadamente al menos el 36% de la energía eléctrica total producida en el mundo [1], [2]. Una de las principales causas de este alto consumo energético es el confort térmico, ya que este presenta un gran impacto en la salud y eficiencia de las actividades del ser humano, conduciendo al hombre al desarrollo de sistemas activos y pasivos que permitan mantener una temperatura agradable dentro de los edificios.

Los diseños activos son sistemas que usan energía eléctrica, proporcionando un alto grado de control al interior de las edificaciones. Dentro de las tecnologías activas, se encuentran los aires acondicionados, las calefacciones y equipos de ventilación; los cuales, presentan un alto consumo energético [3]. Se ha establecido que el consumo energético de un aire acondicionado se encuentra alrededor de 1.2 kW/h [4], sin embargo, la creciente demanda de estos sistemas en el mercado ha convertido al área de la construcción en uno de los sectores con más consumo energético en el mundo y responsable del 40% de emisiones de dióxido de Carbono (CO_2), obligando a la industria constructora a implementar nuevas tecnologías, con la finalidad de brindar una solución a este problema [2, 5].



Por otro lado, los diseños pasivos, son aquellos que dependen del diseño arquitectónico y usan energía natural, aprovechando al máximo lo que ofrece el entorno. Actualmente se han desarrollado nuevas estrategias y tecnologías, como paredes de vidrio, persianas, colores en fachadas y orientaciones arquitectónicas para reducir la carga térmica en ambientes interiores y minimizar el uso de sistemas de calefacción o enfriamiento asistidos mecánicamente [6–9].

Investigaciones han propuesto la incorporación de PCMs a materiales de construcción, como una solución a este problema. Científicos se han centrado en el desarrollo y la investigación del comportamiento térmico y mecánico en diferentes materiales de cambio de fase sólido-líquido (SL-PCMs) orgánicos, donde su composición se basa principalmente en ácidos grasos, parafinas [1] y esterato de butilo, incorporándolos a materiales de construcción como cerámicos, cemento y yeso, empleando una relación de 5.6% en peso, hasta 35% en peso, con respecto al cementante, obteniendo una reducción de temperatura de hasta 4 °C en verano, con un ahorro energético de hasta 39% en comparación con los materiales de construcción convencionales [10, 11]. Una de las desventajas que éstos presentan es la baja conductividad térmica; no obstante, uno de los mayores inconvenientes es la disminución de las propiedades mecánicas a causa del escurrimiento durante el cambio de fase sólido-líquido de los PCMs y el incremento de volumen en las edificaciones debido al encapsulamiento considerado indispensable para evitar el escurrimiento [12].

Una de las soluciones propuestas es el uso de PCMs sólido-sólido. En la actualidad se han reportado en la bibliografía alrededor de 66 PCMs [13]; pese a ello, éstos no han sido probados en el sector constructivo, a causa principalmente de su alta temperatura de cambio de fase, el cual se encuentra entre 25 y 90 °C, por lo que el desarrollo de nuevos materiales de cambio de fase sólido-sólido es de suma importancia. En años recientes el VO₂(M) se ha propuesto como PCM sólido-sólido gracias a que cumple las características



requeridas para ser un PCM, como su transición de fase cristalina reversible a una temperatura de 68 °C, estabilidad térmica, resistencia a la corrosión, no es inflamable y no presenta cambios de volumen [14]. Existen múltiples reportes sobre la síntesis del VO₂(M), sin embargo, es compleja, debido a que éste presenta diversos polimorfos a temperaturas de síntesis cercanas [15]–[17]. En contraste con la síntesis, la incorporación VO₂(M) en los materiales de construcción ha sido poco explorada [18]. Así mismo, la velocidad de transferencia de calor, es de gran trascendencia en los PCMs, por lo que es de vital importancia incrementar la conductividad térmica y el calor latente del VO₂(M).

Uno de los materiales que presenta una alta y atractiva conductividad térmica son los MWCNTs. De ahí, que se ha reportado el uso de MWCNTs como una forma de aumentar la conductividad térmica en los PCMs. Los estudios reportan un contenido de MWCNTs de ~1% a 10% en parafinas, observando un incremento en su conductividad térmica del 40%, así como excelente estabilidad térmica y mecánica [19], [20]. Así mismo, la dispersión juega un papel muy importante, por lo que es deseable poseer una dispersión homogénea para obtener una buena respuesta térmica en el PCM.

De igual forma, el uso de yeso para integración de PCMs en la industria de la construcción ha sido muy relevante. Éste se ha propuesto como una atractiva opción, no sólo por su bajo costo, sino también por la interacción con el entorno, debido a que éste regularmente es colocado en muros y techos, permitiendo tener un intercambio de calor con el medio más eficiente. Por este motivo, investigadores han realizado pruebas en yeso, observando una reducción en el uso de energía hasta de 10-15% en calefacciones y de 30% en aires acondicionado [12]. En otros estudios se ha observado un incremento en almacenamiento de calor, entalpia y disminución de temperatura de cambio de fase incorporando de 5-60% de PCM orgánico [21]–[23].



Debido a todo lo anterior, en este trabajo se investigó la síntesis de nanopartículas de $\text{VO}_2(\text{M})$ y compósitos $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ mediante técnicas rápidas y de equipamiento simple. Posteriormente, se incorporaron en una pasta de yeso durante el proceso de fraguado, en proporciones del 0.5 y 1%, para desarrollar un cementante con capacidad de almacenamiento de calor e investigar su comportamiento como termorregulador para propiciar el confort térmico al interior de una edificación. También se evaluó el efecto de la incorporación de los nanomateriales en el desarrollo de las fases hidratadas, la microestructura y las propiedades mecánicas.

1.2 Justificación del Proyecto

Durante décadas, los PCMs han sido estudiados debido a su capacidad de almacenamiento térmico, ya que permiten almacenar hasta 15 veces más calor que otros materiales. Éstos, han sido propuestos en la innovación y creación de edificaciones inteligentes que no requieran la implementación de sistemas activos para proporcionar confort térmico; sin embargo, aún existen retos que superar para que puedan ser implementados comercialmente en la construcción, como es la baja conductividad térmica, escurrimientos al realizarse los cambios de fase sólido-líquido, incremento de volumen en los edificios, altas temperaturas de cambio de fase y oxidación al mezclarse con los materiales de construcción, entre otros. Actualmente existen numerosos reportes enfocados a la mejora de los SL-PCMs orgánicos, dejando atrás el desarrollo y el progreso de los materiales de cambio de fase sólido-sólido (SS-PCMs). De acuerdo con las publicaciones existen aproximadamente 66 SS-PCMs reportados hasta ahora. De éstos tan sólo alrededor del 10% han sido propuestos para ser potencialmente utilizados en el área de la construcción; lo que abre un área de oportunidad para esta investigación.

En años recientes, el $\text{VO}_2(\text{M})$ ha sido estudiado como un SS-PCMs, no obstante, aún no ha sido probado con materiales cementantes, ya que se ha buscado incrementar su conductividad térmica, su capacidad de



almacenamiento de calor latente y disminuir su temperatura de cambio de fase inicialmente. Por eso, en este proyecto, buscando alternativas para mejorar dichas propiedades, se ha encontrado que el uso de MWCNTs puede incrementar la capacidad de almacenamiento térmico, conductividad térmica y disminuir la temperatura de cambio de fase de estos materiales. Igualmente, es de gran importancia el material cementante al que será incorporado el PCM, de ahí que, se eligiera el yeso, ya que estudios indican que se puede lograr una mayor interacción con el medio ambiente, lo que contribuye a la absorción de calor y al confort térmico.

De esta forma, el uso de los MWCNTs permitió conocer el efecto que tienen en el $VO_2(M)$ sobre su calor latente, su conductividad térmica y disminuir la temperatura de cambio de fase; además, la incorporación en el yeso contribuyó a la generación de conocimiento de los SS-PCMs en los materiales de construcción y su impacto en el desarrollo de edificaciones térmicamente sustentables.

1.3 Hipótesis.

La preparación de un nanocompuesto con base en $VO_2(M)/MWCNTs$ permitirá desarrollar un nanoPCM con cambio de fase sólido-sólido, con una alta conductividad térmica, que al incorporarlo en una pasta se obtendrá un material capaz de almacenar/liberar energía térmica de manera automática, en función de la temperatura a la que esté expuesto, como un medio de regulación térmica pasiva, para emplearse en el revestimiento de la envolvente de una edificación, con el fin de disminuir la demanda de energía para proporcionar confort térmico.



1.4 Objetivos

Desarrollar un nanocompuesto de cambio de fase sólido-sólido de VO₂(M)/MWCNTs en fase monoclinica e incorporarlo en un yeso de construcción para evaluar su capacidad de actuar como termorregulador en una edificación.

1.5 Objetivos Específicos.

- ❖ Establecer las condiciones de temperatura y concentración de reactivos para la obtención del VO₂(M) por hidrotermal y el nanocompuesto VO₂(M)/MWCNTs por combustión asistida por gasificación con tamaño de partícula nanométrico en fase monoclinica.
- ❖ Determinar las propiedades microestructurales y térmicas de VO₂(M) y el nanocompuesto VO₂(M)/MWCNTs para calcular su capacidad calorífica (Cp), temperatura de transición (Tc) y calor latente.
- ❖ Determinar el dispersante con el que se obtenga el mayor grado de homogeneidad de las suspensiones de VO₂(M) y VO₂(M)/MWCNTs mediante el análisis de dispersión de luz dinámica como un medio para lograr una distribución homogénea en las pastas de yeso.
- ❖ Analizar el efecto en la trabajabilidad y propiedades mecánicas al incorporar el VO₂(M), MWCNTs y VO₂(M)/MWCNTs en diferentes proporciones en una pasta de yeso.
- ❖ Evaluar las propiedades térmicas del yeso con VO₂(M), MWCNTs y VO₂(M)/MWCNTs y su comportamiento como termorregulador al estar expuesto a diferentes temperaturas en el rango de 25 °C a 70 °C.



CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Confort térmico, un aspecto importante en el diseño de las edificaciones.

El incremento constante de la temperatura global de la tierra en los últimos años es un tema importante en el mundo entero, según datos de la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (por sus siglas en inglés NOAA). En 1880, la temperatura combinada de la tierra y el océano se encontraba en un promedio de 0.14 °F (0.08 °C); sin embargo, desde 1981 ésta ha incrementado más rápido, llegando a ser 0.32 °F (0.18 °C) por década [24], ocasionando un aumento significativo en el calor acumulado, propiciando un uso indiscriminado de los aires acondicionados impactando en el consumo energético de las edificaciones. En 2010 los edificios agotaron aproximadamente el 37% de la energía mundial, pronosticándose un alcance de 42% para el 2030 [25], causado principalmente por la necesidad de mantener una sensación neutra de calor ni frío al interior de estas.

Actualmente, la planeación y diseño eficiente de edificaciones que usen una mínima energía para el confort de los habitantes es de vital importancia, debido a que éstos pasan el 80% de su vida y trabajo en el interior de los mismos [26]. Una de las formas más comunes para mantener frescas o cálidas las edificaciones es mediante el consumo de grandes cantidades de energía eléctrica [27], impactando no sólo de forma económica, sino también al medio ambiente, convirtiendo este último tema central de las edificaciones sostenibles. En México se cuenta con una gran diversidad de climas, en el norte y sur las temperaturas oscilan entre 24 y 28 °C durante casi todo el año, ocasionando un alza en el consumo energético en estas regiones, según la Comisión Federal de Electricidad (CFE) **figura 1**. Por este motivo, la Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE) ha desarrollado y



puesto en vigor dos Normas Oficiales Mexicanas (NOM) para el aislamiento térmico en las edificaciones [27].

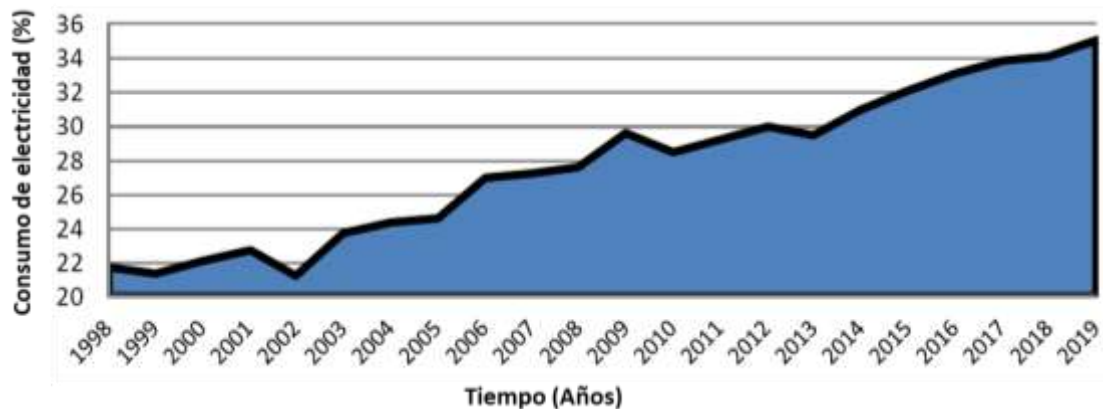


Figura 1. Evolución de estimado de porcentaje de consumo eléctrico para confort térmico en México (1982-2019) [27].

Es necesario implementar nuevas estrategias que potencialicen las propiedades térmicas de las edificaciones, lo cual se podría lograr mediante la incorporación de nanomateriales o materiales de cambio de fase. Siendo aplicados en las envolventes de las edificaciones, es decir, paredes, suelos, techos y ventanas, estos fungen un papel de gran relevancia en el intercambio de calor entre el interior de la construcción y su exterior. Definiéndose como ganancia o pérdida de calor a través de la envolvente del edificio para las ganancias desde el ambiente interior que se encuentra más frío al exterior más cálido, y desde el interior más cálido al ambiente exterior más frío para las pérdidas de calor [28].

El intercambio total de calor a través de la envolvente se debe a la conducción del calor por el techo, las paredes, las ventanas y el piso, más el infrarrojo solar que pasa directamente a través del vidrio, más la convección por el flujo de aire. Este intercambio de calor representa pérdidas de energía de hasta el 90%, razón por la cual, para mantener un ambiente confortable, los sistemas de enfriamiento, calefacción, ventilación o iluminación se mantienen prendidos durante largos periodos de tiempo. Siendo los techos, las paredes y las ventanas los lugares por donde se tiene el mayor intercambio de calor. La **figura 2** muestra el porcentaje de calor que se transfiere a través

de las distintas partes de la envolvente de una edificación durante el verano y el invierno [28].



Figura 2. Ganancia y pérdida de calor en una edificación en climas calurosos y fríos.

El desarrollo de materiales para ser incorporados como envolventes ha llevado al estudio del almacenamiento de energía térmica enfocada en materiales de cambio de fase (PCMs). En este capítulo se proporciona información sobre los elementos que componen al presente trabajo.

2.2 Almacenamiento de energía térmica con PCMs una fuente alterna para la reducción del uso de energía.

Los sistemas de almacenamiento de energía térmica (TES), han sido propuestos para contribuir con la reducción energética, pues éstos efectúan ciclos completos de almacenamiento, que consisten en carga, almacenamiento y descarga **figura 3** [29], [30]. El almacenamiento de calor en los sistemas TES, se realiza mediante almacenamiento de calor sensible o latente. En los sistemas de calor sensible, la temperatura del medio aumenta o disminuye sin que se realice un cambio de estado o fase, en estos tipos de sistemas la capacidad de almacenamiento de calor es proporcional al aumento de temperatura (T), la capacidad calorífica (C_p) y la masa del medio, en el que se encuentran. A diferencia de éste, en el calor latente el calor es almacenado a través del cambio de fase del medio de

almacenamiento, el cual es liberado durante el cambio de fase, ofreciendo capacidades de almacenamiento de 5 a 15 veces a mayor que en los sistemas de calor sensible [31].

Una de las principales aplicaciones de los sistemas de TES, es el equilibrio de oferta y demanda de energía, debido a la capacidad, almacenamiento de frío y calor que este presenta. Para el desarrollo de estos sistemas se requiere cumplir diferentes condiciones, como una alta capacidad de almacenamiento de energía en el material, buena transferencia de calor, estabilidad química y mecánica del material de almacenamiento, compatibilidad entre el material de almacenamiento y el material contenedor, baja pérdida térmica durante el período de almacenamiento y fácil control de reversibilidad completa en los ciclos de carga y descarga [29].

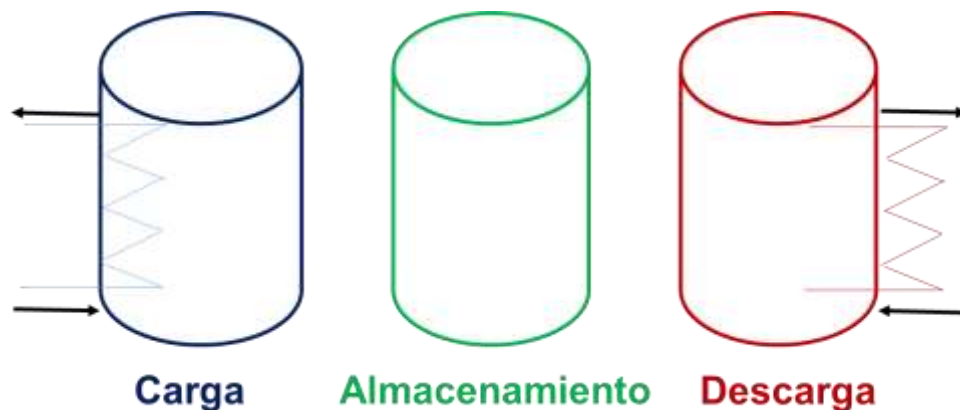


Figura 3. Ciclo completo de un TES [25].

Los TES han sido incorporados en sistemas activos y pasivos. Los sistemas activos utilizan intercambiadores de calor o generadores de vapor para llevar a cabo la transferencia de calor al material de almacenamiento por convección. Mientras los sistemas pasivos, son directos o indirectos y pueden utilizarse como medio de almacenamiento en la transferencia de flujo de calor (HTF por sus siglas en inglés) [29]. Éstos pueden utilizar energía natural aprovechando al máximo lo que ofrece el entorno [3], [32], además de presentar grandes beneficios como [29], [30]:

- Reducción de capital y costos de operación.
- Eficiencia en el uso de energía.



- Reducción de contaminación al medio ambiente y menos emisiones de CO₂.
- Mejor rendimiento y confiabilidad de los sistemas.

Esta tecnología se ha aplicado ampliamente en diversos sistemas para almacenamiento de energía, observándose un ahorro energético al ser utilizado. De acuerdo con el libro publicado por *Benjamin D.* en el 2020 existen alrededor de 2473 artículos encontrados en Scopus de PCM [33]. Los abundantes estudios existentes señalan a los materiales de cambio de fase (PCM), como el método de almacenamiento de calor efectivo, debido a su bajo requerimiento de temperatura entre el almacenamiento y la liberación de calor [34]. Por esto los PCMs se han vuelto de gran importancia para el desarrollo y la construcción de edificios sustentables que sean capaces de aprovechar las energías de calor y enfriamiento de forma efectiva y sustentable.

El almacenamiento de energía térmica a través de los PCM ha sido utilizado en el área de la construcción [33] desde la década de 1940; no obstante, éstos también son aplicados en la industria textil, sistemas de energía solar y espaciales, aplicaciones solares domésticas y plantas de energía solar, entre otros [6]. Los PCM operan mediante el uso de calor latente de fusión, almacenando grandes cantidades de energía en intervalos estrechos de temperatura [33], por lo que son capaces de absorber el calor durante el día, evitando el sobrecalentamiento, reteniendo la mayor cantidad de calor por la noche, manteniendo una temperatura agradable en su interior [6].

El principio de funcionamiento de estos materiales, se basa en la absorción de energía de su entorno a temperatura constante. La temperatura absorbida por el material incrementa la energía de los átomos o moléculas constituyentes, aumentando su estado vibratorio. Posteriormente, al llegar a la temperatura de cambio de fase (T_c) los átomos se debilitan, ocasionando una transición en el estado de agregación en el material. En la solidificación, el proceso es, al contrario, durante la transferencia de energía del material con

el entorno, las moléculas o átomos pierden energía y se ordenan en la fase sólida (**figura 4**). De esta forma, a la energía absorbida y liberada durante el ciclo de transición de fase se le conoce como calor latente de fusión y depende de la masa del material [6].

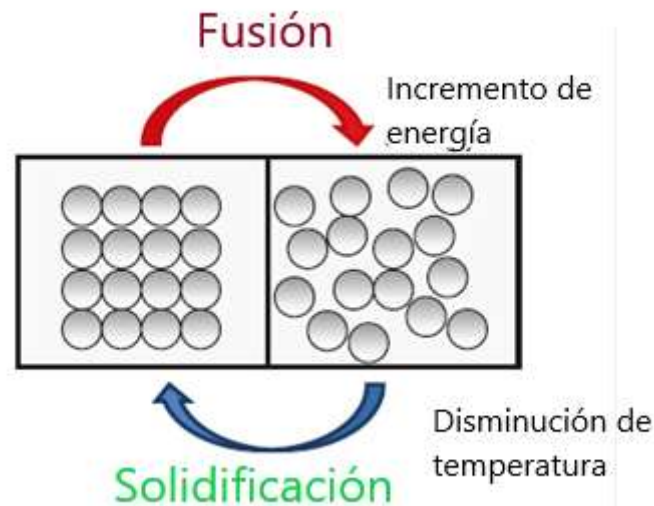


Figura 4. Proceso de PCM sólido-sólido [6].

Las propiedades que deben cumplir los PCM se enlistan a continuación [14]:

- Alto calor específico para proporcionar efectos adicionales significativos de almacenamiento de calor sensible.
- Pequeños cambios de volumen durante la transición de fase.
- Exhiben efectos significativos a partir del subenfriamiento durante la congelación.
- Poseen estabilidad química y resistencia a la corrosión de los materiales de construcción.
- No contienen elementos peligrosos (venenosos, inflamables y explosivos).
- Disponibles en grandes cantidades y a bajo costo.

Dentro de las propiedades instituidas por Lorsch para los PCM [14], las térmicas son las más importantes. Estableciendo, un punto de fusión en un intervalo de la temperatura de operación adecuada, ya que esto dictará la



temperatura de cambio de fase del material. Alto calor latente, debido a que éste indica la cantidad de calor que puede ser almacenando en el material. Si el calor latente es demasiado alto, puede provocar inestabilidad en el cambio de fase el punto de fusión. Alta conductividad térmica, lo que permitirá tener un mejor rendimiento el material, puesto que éste indica la velocidad de carga y descarga. Este último es de suma importancia en la aplicación, ya que una baja conductividad térmica aumentará la resistencia térmica durante el enfriamiento y la transferencia de calor será más lenta [35], lo que provocará una baja eficiencia térmica en el sistema.

La entalpía de cambio de fase determina la energía almacenada en el material, y, por tanto, la cantidad de material necesario. En consecuencia, es aconsejable una entalpía alta para maximizar la energía almacenada por unidad de volumen. Si el volumen disponible es limitado, la densidad del material debe ser alta [36]. De igual forma, la capacidad calorífica es un parámetro clave para describir el almacenamiento de energía térmica durante el proceso de calor sensible (antes y después de las transiciones de fase).

Nurlybekova, reportó un método para la evaluación del desempeño energético para los PCMs, donde el consumo de energía representa la cantidad de energía consumida por el edificio para las necesidades de calefacción y enfriamiento. El ahorro de energía representa la diferencia en la cantidad de energía consumida por el edificio con PCM y sin PCM. Por lo tanto, la reducción de consumo energético (ECR) es el porcentaje de energía ahorrada cuando el PCM es incorporado en el desarrollo del edificio [37], esto puede ser representado mediante la siguiente fórmula:

$$ECR\% = \frac{Energia\ total_{sin\ PCM} - Energia\ total_{con\ PCM}}{Energia\ total_{sin\ PCM}} \times 100 \quad \text{ecuación 1}$$

Los PCM se clasifican como orgánicos, inorgánicos y eutécticos. Éstos pueden presentar diferentes cambios de fase como: gas-líquido, sólido-gas, sólido-líquido y sólido-sólido. Actualmente, existen números PCMs, en las



tablas 1 y 2 se muestran los más utilizados, así como sus propiedades térmicas [6]. Como se puede observar, los PCM orgánicos presentan una temperatura de transición de fase más baja en comparación con los inorgánicos, no obstante, las propiedades térmicas de estos últimos son más altas y podrían incrementarse aún más al ser mezclados con el cemento si estos son compatibles.

Tabla 1. Propiedades térmicas de PCMs orgánicos [6].

Nombre	Tipo	T _m (°C)	Calor Latente (kJ/kg)	ρ(kg/m ³)	Cp(kJ7/kg)	k (W/m K)
Octadecano	Parafina	29	244	814(sol)	2150(sol)	0.358(sol)
				724(líq)	2180(líq)	0.152(líq)
Eneicosano	Parafina	41	294.9	773(líq)	2386(líq)	0.145(líq)
Tricosano	Parafina	48.4	302.5	777.6(líq)	2181(líq)	0.124(líq)
Tetracosano	Parafina	51.5	207.7	773.6(líq)	2924(líq)	0.137(líq)
IGI 1230A	Parafina	54.2	278.2	880(sol) 770(líq)	2800(líq)	0.25(sol) 0.135(líq)
Ácido Oleico	Ácido graso	13	75.5	871(líq)	1744(líq)	0.103(líq)
Ácido cáprico	Ácido graso	32	153	1004(sol) 887(líq)	1950(sol) 1720(líq)	0.153(líq)
Ácido Láurico	Ácido graso	44	178	1007(sol) 965(líq)	1760(sol) 2270(líq)	0.147(líq)
Ácido Palmítico	Ácido graso	64	185	989(sol) 850(líq)	2200(sol) 2480(líq)	0.162(líq)
Ácido Estérico	Ácido graso	69	202	965(sol) 848(líq)	2830(sol) 2380(líq)	0.172(líq)

Tabla 2. Propiedades térmicas de PCMs inorgánicos [6].

Formula Química	Punto de Fusión (°C)	Calor Latente (kJ/kg)	ρ(kg/m ³)	k (W/m K)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	168.6	1450(sol)	0.579(sol)
			1569(líq)	0.694(líq)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	170-192	1562(líq)	0.561(líq)
			1802(sol)	1.008(sol)
NaSO ₄ ·10H ₂ O	32	251	1485(sol)	0.544
NaNO ₃	307	172	2260(sol)	0.5
KNO ₃	333	266	2110(sol)	0.5



MgCl ₂	714	452	2140(sol)	NA
NaCl	802	492	2160(sol)	5.0
KF	857	452	2370(sol)	NA

Estudios han señalado incompatibilidad de los PCMs al ser mezclados con los materiales de construcción, así como corrosión, disminución en las propiedades mecánicas del material y baja conductividad térmica. Por lo que uno de los mayores retos que esta área de investigación enfrenta es el incremento de las propiedades térmicas sin sacrificar las propiedades mecánicas del material de construcción. La incorporación de aleaciones metálicas, así como los materiales basados en carbón, han sido considerados como una de las mejores alternativas para incrementar la transferencia de calor en los materiales. De acuerdo con la bibliografía, las aleaciones han permitido disminuir los puntos de fusión de los metales puros, dando como resultados nuevos materiales eutécticos. A continuación, en la **tabla 3** se presentan los más utilizados.

Tabla 3. Punto de fusión de metales utilizados en PCMs [38].

Punto de fusión de Metal (°C)	Punto de fusión de Aleación (°C)
Ga (29.8)	66.5Ga-20.5In-13.0Sn (10-25)
Bi (271.4), In (156.6), Pb (327.4), Sn (231.9)	Aleación (47°C)
Au (1064.2)	Au-In, Au-Sn (<500°C)
Al (660.3), Mg (649.9), Zn (419.5)	Aleación eutéctica (<134-340)
Cu (1084.6)	Aleación eutéctica (570-840)
Si (1411.9)	Aleación eutéctica (>850)
Semiconductores binarios (<1000)	Aleación eutéctica (312->850)

Materiales como nanotubos de carbón (CNTs), nanofibras de carbón (CNFs), nanoplaquetas de grafeno (GNPs), óxido de grafito y grafito expandido han sido los más utilizados en la incorporación de los PCMs para incrementar sus propiedades térmicas. La baja densidad, gran área superficial, alta estabilidad y resistencia a la corrosión y ultra alta



conductividad térmica (~ 4000 W/m K) de los CNTs juegan un importante papel importante para ser usado como agente dopante en los PCMs orgánicos (parafinas, ácido estérico, alcoholes y ácido palmítico) [39].

Si bien las propiedades de los nanotubos de Carbono (CNT) ofrecen el desarrollo de un gran número de compósitos, éstos presentan un gran problema, ya que son fáciles de aglomerar y enredar, lo que limita su eficiencia y conduce a la formación de sitios defectuosos en los compuestos. De acuerdo con el estudio realizado por Salvetat et al., las propiedades mecánicas de los nanotubos están relacionadas con la dispersión de los mismos, por lo que una mala dispersión conduce a un bajo desempeño. A la fecha, uno de los principales desafíos es mejorar la dispersión y la alineación de los CNTs [40], [41]. De acuerdo con artículos basados en PCM, se ha observado que las propiedades térmicas, así como las mecánicas, disminuyen al tener una mayor proporción de CNTs en la matriz.

Los estudios publicados en el 2009 por Zeng y Wang *et al.*, reportan el uso de MWCNTs para incrementar las propiedades térmicas del PCM, utilizando proporciones de 1%, 2% y 5% de nanotubos con respecto al PCMs. Observado un incremento de hasta 30% en la conductividad térmica con proporciones de 2% y 5%. Destacando la influencia de la temperatura, así como, el cambio de fase en la conductividad térmica, de igual manera el estudio reveló que a temperaturas 70 °C la conductividad térmica incrementa hasta 45%, así como una reducción de la temperatura del PCM puro 1 °C, afectando de forma conjunta el almacenamiento de calor latente.

Más tarde, otra publicación reportó un incremento de 65% en la conductividad térmica, así como una disminución de la temperatura de cambio de fase del PCM, al incorporar MWCNTs en el ácido palmítico. Probando diversas concentraciones de 1% hasta 7%, con el objetivo de evaluar las propiedades térmicas. Obteniendo los mejores resultados con una adición del 7%, debió a la interacción de los enlaces de Hidrógeno de los MWCNTs y las



moléculas del ácido palmítico, por lo que la dispersión juega un papel muy importante en la interacción de ambos materiales, dado que a mayor dispersión mejor es la interacción entre ambos [19].

En 2013, se reportó el potencial uso de las parafinas en sistemas pasivos y activos en el sector de la construcción. Evaluando una mezcla de parafinas con MWCNTs, observando una gran estabilidad térmica en el material [42], [43]. Concluyendo que el uso de MWCNTs mejora las propiedades térmicas del PCM. El uso de MWCNTs, además de incrementar las propiedades térmicas de los PCM, contribuye a la reducción el subenfriamiento en el PCM, siendo de gran relevancia, ya que esta puede generar inestabilidad térmica en el material. Así mismo, en estas investigaciones se proporciona información de la disminución de almacenamiento de calor latente, al incorporar grandes cantidades de nanotubos en las parafinas, lo que se debe principalmente a que los nanotubos retraen el crecimiento de los cristales de la parafina. No obstante, sigue siendo una gran alternativa por su versatilidad y fácil incorporación [44], [45].

Una característica que tiene un efecto en las propiedades de los MWCNTs es su tamaño. Un estudio publicado por Parlak *et al.*[46], demostró que la conductividad mejora cuando se utilizan MWCNTs largos, lo que se debe principalmente a la red que se forma mediante la interacción de los materiales, de esta forma se expuso que la proporción juega un rol importante en el desempeño del material, debido a que cuando la cantidad de los nanotubos presentes no es suficiente, no se logra la formación de redes continuas lo que afecta las propiedades térmicas.

La dispersión es un factor que influye en gran medida en las propiedades térmicas, Ranjbar *et al.* [20] llevaron a cabo el estudio de la dispersión mediante parafina, ácido estérico y PG15, demostrando el impacto directo en las propiedades térmicas al haber mayor precipitación y formación



de partículas de tamaño en la parafina. Así mismo se realizó una solución de ácido estérico y el PG15, la cual presentó mayor homogeneidad y estabilidad en las partículas. Las soluciones expusieron una conductividad térmica de 16.83% para el ácido estérico y 16.57% para el PG15 con una proporción del 1% de MWCNTs.

Una publicación sobre la conductividad térmica de nanopartículas de PCM (NePCM) reportó que la transferencia de calor puede verse limitada entre las nanopartículas en el PCM y los materiales de Carbono, cuando existe un transporte deficiente de fonones a través de la red que se forma entre los componentes. Contrario a esto, si el transporte es eficiente, la conductividad se incrementa. Por lo que en este estudio el movimiento de transferencia se vio beneficiado en las nanopartículas, debido a la configuración en forma de cables de los MWCNTs, lo que facilita la conductividad térmica entre las redes formadas, mejorando hasta 47.30% al incorporar MWCNTs [47].

Avid *et al.*, en 2020, publicaron el desarrollo de un nanocompósitos con base en cera parafinica, a base de prisnita-MWCNTs y MWCNTs funcionalizados con silicio orgánico en proporciones bajas de 0.1 hasta 1%. En este estudio, se exhibió un favorable incremento en parámetros térmicos, al tener 1% de nanotubos de Carbono. Los resultados más destacados fueron obtenidos con el compósito de MWCNTs y silicio, mostrando una mayor estabilidad, lo que es de suma importancia para el desarrollo efectivo de los compósitos, siendo propuestos como un gran candidato para ser utilizadas diversas aplicaciones para almacenamiento de energía térmica [48].

Como se puede apreciar, la incorporación de los MWCNTs en los PCM permite incrementar las propiedades térmicas, en 2020 se propuso a un alcohol graso con nanotubos de Carbono como un prometedor PCM. Este material, presentó una excelente homogeneidad, lo que contribuyó a incrementar la entalpia del material 267.7 y -263.6 J/g con 5% de MWCNTs. De igual forma, reveló una excelente estabilidad térmica de ~500 ciclos, lo que



se traduce en el tiempo de vida del material, de ahí que esto sea de gran relevancia para su aplicación [49].

El incremento en las propiedades térmicas en los PCMs con MWCNTs es evidente. Éstas dependen del tipo de material, así como, de otros factores como dispersión y proporción de MWCNTs presentes en la muestra. Por lo tanto, es de gran importancia establecer las condiciones que permitan obtener los mejores resultados. Por lo que estos estudios brindan un amplio conocimiento sobre el comportamiento y las ventajas en la implementación de los MWCNTs en SS-PCMs.

Los PCMs con cambio de fase sólido-líquido (SL-PCMs) han sido muy utilizados. Sus pobres propiedades térmicas y problemas al ser incorporados en los materiales de construcción siguen siendo uno de los principales retos. El encapsulamiento en los SL-PCMs, ha sido considerado una solución para algunos de ellos, pese a esto, aún presenta problemas como fugas durante el cambio de fase, especialmente en condiciones de alta temperatura, ya que en ocasiones las microcápsulas pueden llegar a romperse [50]. Como resultado, se ha propuesto el uso de PCMs con cambio de fase sólido-sólido (SS-PCMs) como una solución a este problema. Éstos, presentan un cambio de fase cristalina, así como alta resistencia, excelente estabilidad química, peso ligero, encapsulamiento innecesario, excelentes propiedades mecánicas, no presenta fugas ni generación de gases incluso a altas temperaturas, entalpías y capacidad de almacenamiento de energía altas [51]. Esta última, está relacionada con la densidad de empaquetamiento de las moléculas dentro del sistema cristalino, mientras la temperatura de transición de fase está determinada por la fuerza del enlace no covalente entre las moléculas, por lo que la cristalinidad del material es de suma importancia [13].

Existen alrededor de 66 diferentes SS-PCM reportados en la bibliografía, en los que se encuentran polímeros, orgánicos, organometálicos e inorgánicos basados en diferentes estructuras moleculares. Los SS-PCMs



inorgánicos, almacenan y liberan energía en fase sólida usando una combinación de mecanismos de almacenamiento de energía incluyendo transformaciones magnéticas, transformación de estructura cristalográfica, transformaciones de estructuras amorfas y estructura cristalina. De acuerdo con lo publicado en 2017 por Ali *et al.*, la temperatura de transición de fase está determinada por la fuerza del enlace no covalente entre las moléculas, así como, por la densidad de empaquetamiento.

Los SS-PCMs exhiben una relativa baja conductividad térmica, especialmente los inorgánicos y los poliméricos, lo que afecta el almacenamiento y liberación del calor, lo que impacta directamente en la eficiencia del material. Pese a esto, en comparación con otras propiedades térmicas (como, la entalpia y transición de fase transición de fase) ha recibido mucho menos atención. Por otra parte, la velocidad de carga y descarga no depende sólo de la conductividad térmica en estos PCM, sino también, de la velocidad a la que se produce el cambio de fase de almacenamiento de calor [13]. La cinética de la transición de fase en SS-PCM está influenciada por el peso molecular y la naturaleza de las interacciones intermoleculares. Los SS-PCM inorgánicos, exhiben la tasa de cambio de fase más rápida debido a la naturaleza homogénea de su estructura molecular y a la viscosidad de fusión relativamente baja la temperatura de fusión [13]. Lo que podría contribuir en la estabilidad térmica del material y en la absorción y liberación de calor.

Para mejorar la conductividad térmica en los SS-PCMs, se han empleado diversas técnicas como la incorporación de Carbono, nanomateriales, grafito expandido, partículas o impurezas de semiconductores como Si, Cu, V obteniendo una mayor conductividad térmica [13]. En las últimas décadas, el Vanadio(M) ha generado gran interés en la industria de la construcción por las propiedades físicas y térmicas que presenta como una $\Delta H=750$ cal/mol, $C_p= 54.43$ KJ/Kg K, calor latente de 51.84 J/g [52]–[54], así como, una conductividad en *bulk* de $k=40\sim 70$ mW/cm.



Estudios sobre películas delgadas en el 2007, demostraron un incremento hasta de $\sim 6\text{W/mK}$ al realizarse la transición de fase metal-aislante [55].

Buscando mejorar sus propiedades ópticas, eléctricas y térmicas entre otras, estudios han demostrado el efecto del dopaje en el VO_2 en estos estudios, se ha reportado el uso de átomos de Tungsteno (W^{+6}), Molibdeno ($\text{Mo}^{20,21,26}$), Sodio (Na) y Potasio (K) [52], [56], [57], observando una disminución en su temperatura de cambio de fase, manteniéndose hasta en $\sim 24^\circ\text{C}$, lo que ha sido de gran interés en el área de construcción para ser aplicado como ventanas inteligentes o PCMs para contribuir con el ahorro energético y, al mismo tiempo, al confort térmico en la **tabla 4** se muestran la temperatura de cambio de $\text{VO}_2(\text{M})$ al ser dopado con otros elementos.

Tabla 4. Temperatura de Transición de $\text{VO}_2(\text{M})$ Dopado.

$\text{VO}_2(\text{M})$ Dopado	$T_c \text{VO}_2(\text{M})$ ($^\circ\text{C}$)		Ref
	SN Dop	Dop	
$\text{VO}_2(\text{M})/\text{W}$	66.6	37.4	[52]
$\text{VO}_2(\text{M})/\text{Mo}$	62	57	[56]
$\text{VO}_2(\text{M})/\text{Na}$	62	57	[57]
$\text{VO}_2(\text{M})/\text{K}$	62	47	[57]
$\text{VO}_2(\text{M})/\text{La}$	79.9	76.1	[58]

Si bien el $\text{VO}_2(\text{M})$ ha sido ampliamente estudiado para el desarrollo de ventanas inteligentes, éstos también han sido estudiados al ser incorporados en PCM, no obstante, esta aplicación sigue siendo poco explorada. Hasta hoy existen pocos reportes. En 2010, Wook analizó sus propiedades metal-aislante (MIT), para ser utilizados en películas electrónicas o dispositivos para conversión de energía. Observando un incremento en la conductividad térmica hasta del 60% en la fase metálica. De igual forma, estos presentaron un incremento de calor latente de 30%. En este estudio, se reportó una capacidad de calor de 3 J/cmK a temperatura ambiente en bulk incrementados hasta 3.6 J/cmK . No obstante, la alta temperatura de cambio de fase limita su aplicación en el área de la construcción [59]. Más tarde en 2015, se reportó el



uso de $\text{VO}_2(\text{M})$ como PCM en circuitos electrónicos obteniendo excelentes resultados [60].

Basados en estos estudios, diversos investigadores se han dado a la tarea de investigar este material para desarrollar edificaciones más sustentables, tal como lo hizo en el 2018 Muramoto *et al.*, quienes desarrollaron un material vítreo con base en $35\text{BaO}-65\text{B}_2\text{O}_3$, $15\text{B}_2\text{O}_3-10\text{P}_2\text{O}_5-75\text{V}_2\text{O}_5$, y otra con base en $30\text{BaO}-10\text{TeO}_2-60\text{V}_2\text{O}_5$. Estos fueron analizados mediante análisis térmicos y conductividad térmica. Los materiales presentaron una conductividad térmica ~ 1 W/mK sin importar la composición. Ellos destacan que si la conductividad disminuye se debe principalmente a la asimetría de la estructura cristalina. Por otra parte, la temperatura de cambio de fase no presentó un cambio, ésta se reportó en 70 °C de calentamiento y 65 °C de enfriamiento, finalmente se observó una entalpía de transición de 14.3 J/g [61].

En este mismo año analizaron el efecto del recocido y cristalinidad del $\text{VO}_2(\text{M})$. En este estudio se analizaron especímenes con $\text{VO}_2(\text{M})$ adquirido por Aldrich y una mezcla de parafina con $\text{VO}_2(\text{M})$ con diferentes proporciones de PCM (10, 20 y 30). Se observó un decremento significativo en la temperatura de transición al someter a una temperatura de 500 °C de sinterización, obteniendo una fase más pura, la temperatura se redujo de 53 a 51.6 °C de calentamiento y 78.8 °C a 67.3 °C de enfriamiento. No obstante, esto también causó una disminución en el calor latente ~ 2 J/g con respecto a la muestra sin tratamiento. Las muestras con mayor cantidad de parafina mostraron una alta capacidad de calor latente ($\text{VO}_2(\text{M})$ vs. PW30:1, -17.8 J/g vs. 20.4 J/g). Esto se debe principalmente a que, en los óxidos metálicos de transición, existen sitios donadores y aceptores de electrones simultáneamente lo que hace que pueda haber una interacción con otros elementos [62].

En 2018, un cerámico fue preparado mediante sinterización de plasma por chispa, donde se variaron las condiciones de presión mostrando tener una

gran influencia en las propiedades térmicas del material, debido a que el material se vuelve más denso por la sinterización, presentando un efecto negativo en el calor latente y la temperatura de cambio de fase, los cuales se ven afectados a mayor presión por lo que el almacenamiento térmico también se reduce. Por lo tanto, es conveniente que la preparación de este cerámico sea a 100 MPa. Además, este cerámico presenta un cambio de color al realizarse el cambio de fase como se aprecia en la **figura 5**, lo que podría ser atractivo en el diseño de las edificaciones [18].

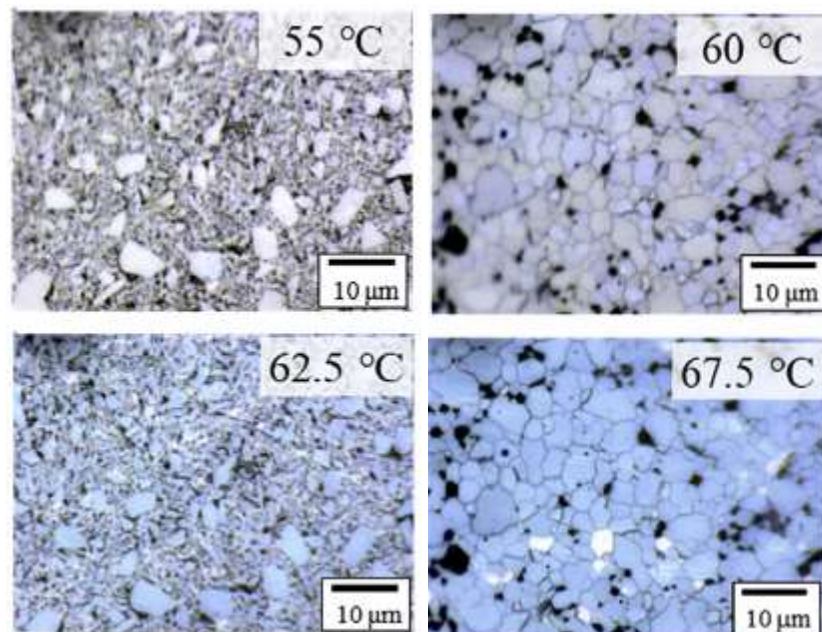


Figura 5. Imágenes de SEM de cerámico densificado con VO₂(M) a presión de a) 250 MPa y b) 1000 MPa [18].

Recientemente en 2020, se realizó un SS-PCM con base en VO₂(M) y parafina. En este trabajo se incorporaron dos diferentes concentraciones de VO₂(M), una con 40 mg (muestra 1) y otra con 80mg (muestra 2). Los resultados exhibieron un excelente comportamiento térmico, en comparación con las muestras con parafina pura, obteniendo una conductividad térmica de 1.53 W/mK para la muestra dos y para la muestra uno 0.89 W/mK. En cuanto a la temperatura de cambio de fase, no se observó un cambio significativo, una reducción en el calor latente cuando se incrementa la cantidad de VO₂(M) en la muestra fue evidente (185 a 160 J/g), no obstante, la conductividad térmica se incrementó hasta un 446.4% (0.28 a 1.53 W/mK). Estos materiales



resultan prometedores para aplicaciones térmicas [52]. Como se puede observar, el $VO_2(M)$ sólo se han estudiado en la incorporación de PCMs híbridos o compósitos, lo cual deja una gran área de oportunidad para modificar las propiedades térmicas de los materiales de construcción y analizar su comportamiento térmico y mecánico.

2.3 Métodos de incorporación de los PCMs en los materiales de construcción.

La colocación e integración del PCM en las edificaciones, juega un papel muy importante en su eficiencia térmica. Éstos pueden ser incorporados en techos, paredes interiores y exteriores, vidrios de ventanas, persianas, sistemas de almacenamiento de frío y calor [63]. De acuerdo con la bibliografía, existen diferentes métodos dentro de los que destaca por su sencillez, la forma directa, inmersión y encapsulación, este último principalmente por la contribución a eliminar ciertos problemas en la incorporación de los PCMs [64].

La incorporación directa es una de las formas más simples, prácticas y económicas. Consiste en mezclar los PCMs con los materiales de construcción (yeso, cemento, mortero u hormigón) en forma directa. Este tipo de incorporación, a menudo no presenta buenos resultados, ya que puede haber fuga del PCM, lo que provoca una interacción con los materiales de construcción, afectando directamente la hidratación de los productos, así como, sus propiedades mecánicas y de durabilidad [64]. No obstante, en algunos estudios se ha demostrado una reducción de calor con esta técnica, hasta de 39% al realizar orificios de cono vertical en losas de concretos rellenos con PCMs [10]. En la técnica de inmersión, los elementos de construcción (bloques de hormigón y ladrillos, tableros para pared, tejas, etc.) son sumergidos en el PCM líquido y absorbido por capilaridad. Esta técnica, de igual forma que la incorporación directa, afecta las propiedades mecánicas y de durabilidad de las construcciones convencionales [64]. Pese a esto, es sencilla y de bajo costo.



A diferencia de los anteriores, en el método de encapsulamiento, los PCMs son introducidos inicialmente en cápsulas poliméricas o metálicas, de tamaño macro o micrométrico y posteriormente es incorporado en los elementos de construcción. De igual manera que en los otros métodos, este presenta algunas desventajas como la fractura de la cápsula, que podría afectar el rendimiento del PCM y a las propiedades del material de construcción, además de incrementar el volumen, por lo que las edificaciones son más robustas [65]. Los estudios han demostrado que este método es de fácil aplicación y contribuye a la transferencia de calor [66].

Existen múltiples trabajos en el área de la construcción que reportan el uso de los PCMs, incorporados en materiales para envolventes de los edificios, así como su integración como parte del material de construcción, brindando las pautas para el desarrollo de múltiples materiales modificados. Dentro de esta información, los materiales más utilizados en cerámicos, el cemento y el yeso se encuentran los que presentan un cambio de fase sólido-líquido, como se muestra en la **tabla 5** [67]–[69], donde se puede observar la temperatura de cambio de fase y la entalpia de éstos PCMs.

Tabla 5. Principales PCMs utilizado en el área de construcción (O= orgánico, I=inorgánico y E=eutéctico) [70].

PCM	Tipo	Temp. de fusión (°C)	Entalpia (J/kgK)
Glicerina	O	18	198.7
Hexano	O	18.1	236
KF•4H ₂ O	I	18.5	231
Butil estearato	O	19	140
Parafina C ₁₆ -C ₁₈	O	19	186
Heptadecano	O	20.8-21.7	171-172
Octadecil 3-mencaptopropilato	O	21	143
Etanolato de cloruro de litio	O	21	188
FeBr ₃ •6H ₂ O	I	21	105
Parafina C ₁₇	O	21.7	213
Poliglicol E600	O	22	127.2
Estearato de isopropilo	O	22.1	113
Parafina C ₁₃ -C ₂₄	O	22-24	189



34% $C_{14}H_{28}O_2$ +66% $C_{10}H_{20}O_2$	E	24	147.7
50% $CaCl_2$ +50% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	E	25	95
Octadecano+docosano	E	25.5-27	203.8
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	I	25.8	125.9
Octadecano+heneicosado	E	25.8-26	173.93
Ácido láctico	O	26	184
1-dodecanol	O	26	200
Octadecano	O	28-28.1	244-250.7
$CaCl_2 \cdot 12H_2O$	I	29.8	174
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	I	29.8	171-192

En años recientes, con el desarrollo de la nanotecnología, se han incorporado diversos nanomateriales en los PCMs, con la finalidad de mejorar la transferencia de calor, comprobando un incremento en sus propiedades térmicas.

Hasta ahora se ha reportado la incorporación de nanopartículas de Fe_3O_4 , CuO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO , CNT, etc., en PCMs orgánicos como son parafinas, ácido oleico, 1- dodecanol, ceras, n-octano, ciclo hexano entre otros. Reportando una incorporación de nanomateriales de 0.5% hasta un 10% en peso en relación con el PCM, observando un incremento en la conductividad térmica de hasta 47.85%, así como un aumento en el almacenamiento de calor y una disminución de temperatura en el cambio de fase, además de no reportar cambios significativos en la estabilidad térmica, manteniéndose por más de 100 ciclos [71]–[78]. A continuación, en la **tabla 6**, se presentan algunos resultados obtenidos de PCMs mezclados con nanomateriales.

Tabla 6. Resumen de estudios experimentales de PCM con nanomateriales.

Autor	Nano-PCMs	Propiedades Termofísicas		
Shuying Wu <i>et al.</i>	Cu/parafinas	$k \sim 0.2908 \text{ W/mK}$ $C_p \sim 2.924 \times 10^{-3} \text{ (J/kg K)}$ $\rho \sim 908 \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$T_m \sim 329\text{-}333 \text{ W/mK}$	$L_h \sim 183.9 \times 10^{-3} \text{ (J/kg)}$
L. Jia <i>et al.</i>	TiO_2 Nanofluidos	-----	$T_m \sim 273.45 \text{ K}$	$L_h \sim 0.6 \times 10^{-3} \text{ (J/kg)}$
Shaikh <i>et al.</i>	Parafina/ SWCNT, MWCNTs, CNF	-----	-----	$L_h \sim 156.300 \times 10^{-3} \text{ (J/kg)}$



Zeng <i>et al</i>	Ácido palmico/ MWCNTs	ΔH (fusión):200.3 J g ⁻¹ , ΔH (enfriamiento): -201.9 J g ⁻¹ , k ~0.318 W/m K	T_m ~59.48 °C	-----
Wang <i>et al.</i>	Parafina/Al ₂ O ₃	ρ ~ 8954 (g/cm ³)	T_m ~325- 327K	L:142.2 J/g
Fan and Khodadadi <i>et al.</i>	Ciclo hexano/ CuO	C_pL : 1763 J/kg K, C_p s:1800 J/kg K ρ : 6310 kg/m ³	-----	-----
Motahare <i>et al.</i>	n- Octano	k ~0.48 W/m K	T_m : 25 °C	-----
Li <i>et al.</i>	Ácido estérico	k :0.26 W/m K k ~300 W/m °C (MWCNT), 4840-5300 W/m K (grafeno)	----- ---	L:200.2 kJ/kg
Cui <i>et al.</i>	Parafina-soya/ CNF, CNT	K :0.324 W/m K (soya), 0.320 W/m K (parafina), k ~4000 W/m K (CNT) y ~1950 W/m K (CNF)	T_m =52-54 °C	-----
Sahan & Paksoy <i>et al.</i>	Parafina/ (Fe ₃ O ₄)	-----	T_m =46-48 °C	-----
Yavari <i>et al.</i>	1- Octadecanol/Gr afeno	ρ : 0.812 g/cm ³ k : 0.38W/m K	T_m =66 °C	L:250 kJ/kg

Contrario a esto, existen pocos reportes sobre PCMs con cambio de fase sólido-sólido utilizados en el área de la construcción para almacenamiento de energía. En 2019, Wu *et al*, desarrollaron un SS-PCM con base en polietilenglicol (PEG), cloroformo y dilaurato de dibutilestaño. Éste presentó una temperatura de cambio de fase de 30 a 45 °C, además de alta estabilidad térmica, así como la capacidad ser reciclado sin afectar sus propiedades, convirtiéndolo en un material sustentable y de bajo costo de producción [51], por lo que, este material ha sido propuesto como una SS-PCM muy prometedora en el almacenamiento de energía térmica. Como se puede observar, se ha desarrollado poca investigación en el área de materiales de cambio de fase sólido-sólido, pues ésta se ha centrado en mejorar las propiedades de los PCMs orgánicos y con cambio de fase sólido-líquido, abriendo un área de oportunidad en estudios de SS-PCMs en los materiales de construcción.

La envolvente de una edificación presenta un impacto significativo en la incorporación del PCM. El yeso es catalogado como uno de los mejores, debido a la amplia interacción con el entorno, además, de abarcar una gran área dentro de las edificaciones. Éste es de bajo costo y puede ser reciclado,



por lo que resulta una gran opción para la incorporación de los PCMs. Numerosas investigaciones, han reportado el uso del yeso para la incorporación de los SL-PCMs, incrementando la conductividad térmica, el calor latente, las entalpías y C_p , sin necesidad de incorporar elementos adicionales. En algunos estudios realizados, como el de Li *et al.* [79], se destaca la importancia de la distribución de los PCMs. En este proyecto se utilizó una parafina, que fue incorporada en una proporción de 30 y 50%. Los resultados mostraron una mayor conductividad térmica en menores proporciones de parafina (0.24 W/mK), así como no contener PCM en la mezcla de yeso (0.16 W/mK). Así mismo, se observó una menor resistencia a la compresión en seco y húmedo, al contener un 50% de PCM. Por esto, el material con PCM puede ser utilizado para almacenar y liberar calor en las edificaciones.

Un caso similar fue reportado por Jaworski *et al.* [80], quienes destacan la influencia de la concentración de la parafina en el yeso para obtener una mayor conductividad térmica. En este trabajo se utilizaron 10, 20 y 30% de PCM en capsulado. Los resultados demuestran que, a medida en que se incrementa la cantidad del PCM, la conductividad térmica disminuye. Por esto la conductividad térmica del yeso se puede mantener cuando se tiene 10% de PCM en el cementante. En el caso de la concentración del 30% de PCM, la conductividad térmica a 28 °C es reducida a 0.1 W/mK, por debajo de la conductividad térmica del PCM puro. De acuerdo con el investigador, este comportamiento está asociado con la resistencia al contacto térmico en la superficie de las inclusiones de PCM y la gran área de interfaz. Por esto el encapsulamiento podría en algunos casos disminuir la conductividad térmica.

Existen trabajos donde se ha investigado el comportamiento térmico de placas de yeso, el cual ha sido comparado con el ladrillo [69]. Observando un almacenamiento térmico 5 veces mayor en placas de yeso de 1.5 cm impregnadas con parafinas, en comparación con placas de yeso convencionales, lo que es similar a lo almacenando por una pared de ladrillo



de 12 cm de espesor manteniendo una temperatura de 20-30 °C. Demostrando las ventajas de la integración de PCM en placas de yeso, para aumentar la capacidad de almacenamiento de calor y reducir el consumo de energía.

La aplicación de los PCM para almacenamiento de energía solar en los materiales de construcción es de gran interés, de ahí que se han estudiado diferentes materiales y métodos de incorporación que puedan proporcionar la capacidad de contribuir con el ahorro energético, lo que ha conducido a la preparación de yeso con parafina microencapsulada y fibra de vidrio para regulación térmica [22]. Las pruebas realizadas a 60, 50, 30 y 0% de PCM, mostraron que se posee un mejor desempeño al tener una proporción de 30%, ostentando una conductividad térmica de 0.3189 W/mK. En contraste a esto, cuando se tiene un 50%, la estabilidad térmica se ve afectada en el ciclo número 50, al tener una concentración más alta de PCMs, lo que ocasiona una disminución en el calor latente. Por otra parte, la placa de yeso con 60% de PCM puede mantener una temperatura de 22-27 °C durante aproximadamente 28.9 minutos. Esta investigación indica que la impregnación del PCM en construcciones es una idea eficaz para mejorar la capacidad térmica y el confort de los edificios, lo que da lugar a que una gran cantidad de PCMs sean integrados en placas de yeso [22].

Otros trabajos se han enfocado en las propiedades térmicas del material, así como en el efecto de las propiedades mecánicas, al ser incorporado el PCM en el yeso [22], [23]. Se ha demostrado que la trabajabilidad se ve afectada cuando se encuentran grandes cantidades de PCM (parafina/grafito expandido) presentes en la pasta. Sin embargo, la resistencia no se ve afectada y es similar a la del yeso de 3.13 y 3.09 MPa en la pasta a 5% de PCM. Así, el compuesto de PCM con yeso puede almacenar calor latente y es capaz de almacenarlo lentamente y liberarlo rápidamente. Esta propiedad del material puede contribuir a mitigar las fluctuaciones de



temperatura y permitir una transferencia de calor lenta para lograr la conservación de energía en la construcción.

Las pruebas a gran escala fueron realizadas por Jin *et al.*, una caja con medidas de 1.19X1.19 m fue utilizada para ensayar la eficiencia térmica de la parafina, dos paredes con 10% de PCM y dos sin PCM fueron colocadas. La configuración de los muros se realizó de acuerdo con los muros residenciales utilizados en América del Norte. Además, se varió la colocación interna del PCM y entre las capas de los materiales. Se colocaron ventiladores para asegurar una mezcla de aire homogéneo y una distribución de temperatura uniforme en el interior de la caja. Éste fue monitoreado durante un año manteniendo las condiciones estables. Las fuentes de calor fueron encendidas durante 11 horas para simular la carga solar y se dejaron enfriar las paredes durante 13 horas. Los resultados muestran una mayor eficiencia cuando se tiene el PCM dentro de la primera capa de aislamiento de la pared del lado interno, por ejemplo, la capa que está más cerca de la pared. Por esto, la colocación del PCM es un factor importante para su optimización [81].

No sólo Ji ha realizado este tipo de análisis, Zhou *et al.*, lo simularon mediante estudios prácticos y teóricos, creando 2 cajas de 1X1X1 metros: una con PCM y la otra sin PCM. En las condiciones teóricas se establecieron espesores de 2, 6, 8 y 10 mm en el simulador. El almacenamiento teórico obtenido fue de 391.7 kJ/m y de 363.7 kJ/m para el proceso experimental. Las pruebas con PCM y yeso, lograron reducir 5 °C la temperatura, en comparación con la caja que sólo contenía yeso, indicando una temperatura de 1.8 °C. Durante el monitoreo, 25% de la energía almacenada no pudo ser liberada satisfactoriamente, por lo que, si se optimiza el proceso, podrían obtenerse mejores resultados [82]. En 2016 se reportó el uso de placas de yeso con y sin mezcla de PCMs para reducir la carga energética en calefacciones y aires acondicionados en los edificios. La mezcla de PCM consistió en n-hexano y n-octano, en una concentración de 10, 20 y 30%, donde se mostró una degradación por oxidación térmica de 25.82, 28.61 y



29.32%. La oxidación del yeso es mayor al aumentar la cantidad de PCM. El análisis indicó que las conductividades térmicas de la placa de yeso y la placa de yeso con 10, 20 y 30% en peso de PCM híbrido fueron 0.35, 0.43, 0.49 y 0.60 W/mK, por lo que se concluye que estos materiales podrían contribuir en el ahorro energético [83].

La integración de otros agentes como grafito expandido (EG) y fibras de carbono (CF) contribuyen a mejorar las propiedades térmicas de las parafinas. Zhang *et al.* investigaron el efecto de estos materiales, así como la proporción, variando de 10 a 20% de parafina/EG/CF. Los resultados mostraron un incremento de 36% en la conductividad térmica en las muestras con 20%, en comparación con la muestra de referencia, así como una capacidad de almacenamiento de calor de 13.57 y 7.2 con 10%. Sin embargo, la resistencia a la compresión disminuye a mayores concentraciones (12.4 a 10% y 7.7 a 20%), a los 28 días, demostrando que el uso de fibras de carbono y parafina mejoran la conductividad térmica y el almacenamiento de calor. Por lo cual estos materiales son una buena alternativa para ser utilizados como envolventes en edificios [84]. Actualmente se han desarrollado nuevas investigaciones, modificando el PCM o mezclando dos de éstos para mejorar sus propiedades. En un estudio reportado en 2019, se utilizó una mezcla de n-octano (OD) y perlita expandida (EP). Los resultados mostraron que las propiedades mecánicas del panel de yeso aumentaron efectivamente cuando la dosis de PCM fue de 0.5% en peso [85].

Basándose en resultados anteriores, investigadores han integrado otros PCMs como parafina y ácido cáprico (CA-P) en grafito expandido (EG), desarrollando un nuevo compuesto, el cual ha sido integrado en yeso. En este estudio se probaron concentraciones del compuesto de 0, 5, 10, 15 y 20%. Los resultados demostraron que la cantidad óptima es del 20%, ya que, al aumentar la cantidad de CA-P/EG, así como, el espesor de la placa, los resultados se incrementan. En este estudio se obtuvo una resistencia a la flexión en húmedo y la resistencia a la compresión de 2.42 y 6.45 MPa. La



temperatura de cambio de fase fue de 26.4 y 23.1°C y se presentó un calor latente de 24.20 y 25.69 J/g. La placa de yeso presentó una excelente estabilidad térmica a más de 400 ciclos de fusión y enfriamiento [86]. De esta manera se puede observar que la incorporación de los PCM en yeso contribuye a mantener o incrementar la capacidad de almacenamiento térmico en el cementante. Sin embargo, como se puede observar, no existe aún la incorporación de un PCM con cambio de fase sólido-sólido, el cual podría eliminar problemas desarrollados por el encapsulamiento y escurrimiento. De tal forma, que este trabajo contribuye con el desarrollo de un SS-PCM para ser aplicado en edificios.

2.4 Pruebas de materiales de cambio de fase en cementantes para regulación térmica en el área de la construcción.

Dentro de la bibliografía existen diferentes métodos reportados para la evaluación de aislamiento térmico de los PCMs en cementantes, donde se pueden apreciar métodos sencillos, los cuales proporcionan información valiosa en el comportamiento de los PCMs. Artículos recientes han reportado la elaboración de especímenes con base en yeso o cemento. En 2019, Jeong *et al.*, realizaron pruebas de simulación a especímenes fabricados con base en cemento y yeso (C/Y), en los cuales se impregnó n-octano como PCMs, mostrando un 129% y 150% de incremento en la conductividad térmica del material, en relación con el PCM original. Así mismo, se obtuvo un calor latente de calentamiento de 48.03 de calentamiento y 45.45 J/g de enfriamiento. Los resultados de transferencia de calor dinámica y las imágenes de temperatura en la superficie del espécimen, confirmaron que el PCM con C/Y tiene la capacidad de almacenar calor por un largo tiempo [87].

En el mismo año, investigadores realizaron pastas base yeso, óxido de grafito y SL-PCMs a 20%, 30% y 50% para ser probadas térmicamente a 50 y 10 °C durante 9000 segundos (150 min), recolectando los datos cada 10 segundos, lo cual permitió monitorear las ganancias y pérdidas de calor



durante el calentamiento y enfriamiento del espécimen. Durante el proceso de calentamiento, las matrices de yeso alcanzaron una temperatura de 40 °C en un tiempo de 22.6 minutos, mientras que para las muestras con PCM éstas presentaron tiempos de 24.8, 28.3 y 30.6 minutos, respectivamente, demostrando que el yeso con PCM tiene una mayor capacidad de almacenamiento de calor y regulación de temperatura, lo que contribuye en gran medida en la aplicación de los materiales [88].

En el presente año, Shi 2023, y su grupo de trabajo realizaron pruebas de aislamiento térmico a 60 °C por 5 horas a especímenes con dimensiones de 30X30X50 cm, compuestos de concreto y 3.0% PEG/SiO₂ como material de cambio de fase. Las mezclas mostraron resultados satisfactorios en las pruebas de absorción de calor, donde se observó una clara reducción de la temperatura de la losa de hasta 3 °C. De igual forma, en este estudio se concluyó que la humedad posee una influencia positiva en la eficiencia del PCM, porque podría contribuir a controlar la temperatura del mismo, no obstante, la introducción de exceso de agua en el sistema puede causar daños relacionados con humedad en el concreto [89].

Por su parte, Jiang *et al.* prepararon especímenes con base en cemento Portland, utilizando ácido cúprico, ácido estérico y montmorillonita como PCM, adicionando además grafeno para mejorar la conductividad térmica. Las muestras fueron colocadas en un baño de agua a temperatura constante de 60 °C, con una continua agitación por 30 min. Posteriormente, los especímenes fueron colocados en un baño de agua fría durante 5 min. Esto permitió conocer el desempeño térmico del material, observando temperaturas de 21.3, 22.6 y 23.4 °C respectivamente, en los materiales con 0.5, 1 y 2% de grafeno, mientras que para la muestra sin grafeno se obtuvo una temperatura de 20.6 °C, concluyendo de esta forma que el grafeno contribuye en la conducción térmica a temperaturas medianamente bajas; por lo tanto, la eficiencia de almacenamiento de calor de los PCM puede mejorarse significativamente con grafito [90].



Yuan en 2021 reportó el estudio de microcápsulas de PCM en cemento. Para las pruebas de aislamiento térmico se elaboraron bloques de cemento con 10, 15 y 20% de PCM, con dimensiones de 15X9X5 cm. Las pruebas consistieron en la exposición de los especímenes a una temperatura de 50 °C durante 55 min. La información fue colectada cada 30 segundos. La temperatura del cemento sin adición de PCM fue de 48.8 °C, mientras que para las muestras con PCM fueron de 46.3, 44.3 y 39.2 °C, lo que es atribuido a la transición de fase del núcleo del material que absorbe parte del calor. Lo que da como resultado una reducción del calor transferido a la capa interior. Por lo tanto, el PCM puede reducir efectivamente el cambio de temperatura de la capa interna cuando la capa externa del edificio es irradiada por una fuente de calor. Estos estudios confirman lo prometedor que son estos materiales para ser utilizados en PCMs para uso en edificios energéticamente sustentables [91].



CAPÍTULO 3

Método experimental

El desarrollo experimental de este proyecto consistió en cuatro etapas principalmente, las cuales fueron realizadas en el **Laboratorio del Cuerpo Académico de Materiales Alternativos en Ingeniería**. La primera etapa consistió en la obtención del VO_2 en fase (M), mediante el método de hidrotérmico, utilizando un tratamiento térmico para la obtención de la fase pura de 200-500 °C, lo cual fue de importancia para comprobar los efectos de la temperatura en la estructura cristalina. De igual forma, se realizó la producción del nanocompósito en la que se utilizó el método de combustión asistido por gasificación, variando las proporciones del acetilacetonato de Vanadio a 15% y 25%, con respecto a los MWCNTs, para conocer su comportamiento térmico y mecánico al ser mezclados con el cementante.

La segunda etapa, radicó en la elaboración y evaluación de las nanosuspensiones utilizando polivinilpirrolidona y polietilenglicol 400 como dispersantes. En la tercera etapa, se elaboraron especímenes cúbicos con yeso comercial y los nanocompuestos obtenidos de las síntesis para ser sometidos a pruebas a compresión, así como su caracterización por métodos microestructural. La cuarta y última etapa consistió en determinar las características microestructurales del yeso con el nanocompósito, así como, sus propiedades mecánicas y térmicas.

3.1 Materiales y equipo

3.1.1 Materiales utilizados para la obtención del $VO_2(M)$.

Para la síntesis por método hidrotérmico se utilizó pentóxido de Vanadio (V_2O_5), 99.9% de pureza, e hidracina ($N_2H_4 \cdot H_2O$), 98 % de pureza, éstos dos adquiridos por Sigma Aldrich y peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), 95%



de pureza de Fermon. Todos los reactivos fueron utilizados sin previa purificación.

3.1.2 Materiales utilizados para la obtención del nanocompósito con base en $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$.

Para la obtención del nanocompósito se utilizó acetilacetonato de Vanadio ($\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 97% de pureza, proporcionado por Sigma Aldrich, etanol absoluto y MWCNTs funcionalizados OH, con tamaños de 20-40nm, proporcionados por US Research Nanomaterials, al >90%. Todos los materiales fueron utilizados sin purificación adicional.

3.1.3 Materiales para la preparación de nanosuspensiones.

En este proyecto, se utilizaron dos diferentes dispersantes polivinilpirrolidona ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, PVP), 99.8% de pureza, adquirida de Sigma Aldrich y polietilenglicol 400 (PEG, $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$) obtenido por DEQ.

3.1.4 Materiales requeridos en la fabricación de especímenes base yeso con MWCNTs, $\text{VO}_2(\text{M})$ y $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$.

Se utilizó sulfato de Calcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) comercial, marca Máximo proveniente de Yesera Monterrey y agua potable.

3.1.5 Equipo del proceso experimental.

Para el desarrollo de este proyecto se empleó un reactor PARR INSTRUMENT 2430HC3 563442 T316 120410, MAWP 3000 PSI AT 350 C 2011, una parrilla de calentamiento y agitación marca CORNING PC-420D, un baño ultrasónico marca BRANSONIC, MOD. CPX2800H, con pulsaciones de 110 W/ 40 KHZ F/H, una bomba de vacío marca Millipore SAS, potencia 40W y una mezcladora marca Kitchen Aid a velocidad 1 y 2 (160 rpm)/(220 rpm).



3.2 Etapa 1. Obtención de VO₂(M) y nanocompósito con base en VO₂(M)/MWCNTs.

En esta etapa se desarrolló el proceso experimental para la obtención de los nanomateriales. Primeramente, se obtuvo el VO₂(M) mediante el método de hidrotermal. La bibliografía demuestra que ésta es una de las técnicas más utilizadas para la obtención del VO₂(M). En el método de síntesis se variaron factores de concentración de reactivos, tiempo, temperatura de reacción y tratamiento térmico **tabla 7 y 8**. Para la obtención del VO₂(M) se siguió el método reportado por Song *et al.* [92]. Para la obtención de los nanocompósitos se recurrió a la síntesis por combustión asistida por gasificación, reportado por Wu *et al.* [93], donde se utilizó acetilacetato como comburente y etanol absoluto como combustible. Este método fue elegido por su sencillez y rápida obtención del material.

1.2 g de V₂O₅ fueron colocados en un vaso de precipitados, junto con 33.3 mL de agua destilada. Estos se mantuvieron en agitación durante 20 min. Posteriormente, a la solución inicial se le añadieron 6.66 mL de H₂O₂, provocando un cambio de color a rojo ladrillo, manteniéndose en agitación durante 3 h. Pasado el tiempo de reacción, se agregaron 255 µL de N₂H₄•H₂O, ocasionando nuevamente un cambio de calor en la reacción a un tono a azul oscuro, a causa de la reducción del Vanadio. Una vez añadido este reactivo, la reacción se mantuvo en agitación durante 15 min. Concluido el tiempo, el precipitado fue colocado en un reactor hidrotermal durante 24 horas a 220 °C. El producto obtenido fue filtrado y lavado varias veces con agua destilada y etanol absoluto. Finalmente, el sólido resultante fue secado a vacío, a 60°C durante 10 h **figura 6**. El rendimiento de la reacción fue calculado mediante la **ecuación 2**.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Rendimiento real}}{\text{Rendimiento teorico}} * 100 \quad \text{ecuación 2}$$

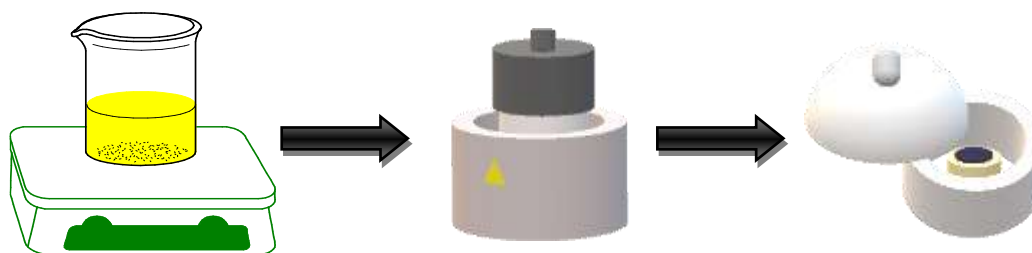


Figura 6. Síntesis de $\text{VO}_2(\text{M})$ por hidrotérmal.

Tabla 7. Condiciones experimentales para la síntesis hidrotérmal en la obtención de la fase monoclinica de $\text{VO}_2(\text{M})$.

TEMPERATURA (°C)	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (μL)	REACTIVOS	TIEMPO DE REACCIÓN (h)
220	208	V_2O_5	24
	255	H_2O_2	
	302	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	349		
220	255	V_2O_5	48
	302	Ácido sulfúrico Hidróxido de sodio	
200	255	V_2O_5 H_2O_2 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24

Posterior al tratamiento hidrotérmico, el $\text{VO}_2(\text{M})$ se estabilizó mediante un tratamiento térmico entre 200 y 500 °C, el cual consistió en introducir los polvos obtenidos en un matraz kitazato, el cual fue sellado con un tapón de caucho con termómetro, para la medición de la temperatura. La parrilla fue precalentada a 200 °C y se introdujo vacío dentro del matraz durante 10 min, antes de someter a calentamiento el material, para lograr una atmosfera inerte y evitar la oxidación de la fase. Posteriormente, el matraz fue situado junto con el polvo en la parrilla durante 1 h, con vacío constante hasta concluir el tratamiento térmico, para evitar la entrada de Oxígeno durante la reacción. En las **tablas 7 y 8**, se muestran las diferentes condiciones experimentales que se realizaron en el transcurso de este trabajo, para la obtención de las nanopartículas de $\text{VO}_2(\text{M})$, siguiendo el mismo proceso de síntesis y de tratamiento térmico, **figura 7**.

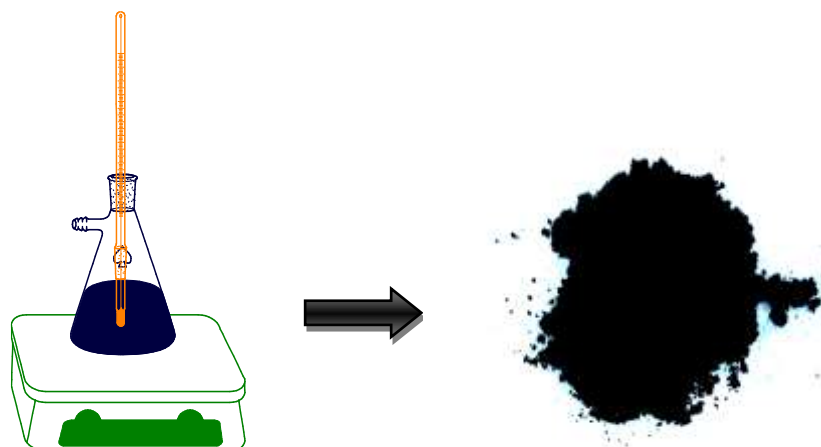


Figura 7. Tratamiento térmico de $\text{VO}_2(\text{M})$ utilizando un kitazato a 300°C a vacío.

Tabla 8. Condiciones experimentales para la purificación de la fase monoclinica de $\text{VO}_2(\text{M})$.

TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)	CONDICIONES	EQUIPO DE PROCESO	TIEMPO DE REACCIÓN (h)
200	Vacío	Hidrotérmico	2
		kitazato	1
300	Vacío	Hidrotérmico	1
400	Vacío	Hidrotérmico	2
		kitazato	1
500	Vacío	Hidrotérmico	2

En el proceso para la obtención del nanocompósito $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$, se realizaron dos diferentes relaciones en peso de $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ y MWCNTs , como se muestra en la **tabla 9**, el cual consistió en lo siguiente:

Inicialmente, se mezclaron los MWCNTs y el $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ durante 10 min en un mortero de ágata y posteriormente la parrilla fue precalentada a 180°C . Una vez mezclados los materiales homogéneamente, se introdujeron en un frasco de laboratorio, con tapa, para ser sometidos a calentamiento a 180°C durante 15 min. Concluido el tiempo, los polvos fueron colocados en un vaso de precipitados de 100 mL, donde se adicionaron 31 mL de etanol absoluto, el cual fungió como combustible en la reacción. La mezcla se introdujo en un baño de ultrasonido durante 10 min y posteriormente se mantuvo en agitación durante 10 min más, para evitar la rápida precipitación de los materiales. Finalmente, el vaso fue encendido con ayuda de un encendedor, llevándose a cabo la síntesis por combustión, por medio de la

generación de una llama dentro del vaso de precipitados **figura 8**. El rendimiento de la reacción con respecto a la cantidad de $\text{VO}_2(\text{M})$ depositado sobre los MWCNTs fue calculado entre 15-25%.

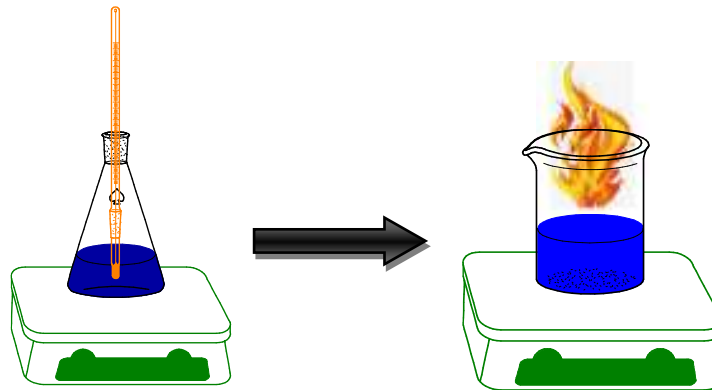


Figura 8. Síntesis de $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ por combustión asistido por gasificación.

Tabla 9. Relaciones experimentales de materia prima para la obtención de nanocompósito de $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$.

RELACIÓN $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ (%)	$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (g)	MWCNTs (g)
15/85	0.24	0.17
25/75	0.43	0.13

3.3 Etapa 2. Preparación de suspensiones con base en $\text{VO}_2(\text{M})$, MWCNTs y $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$.

Para la preparación de suspensiones se tomó como referencia el estudio de Harikrishnan *et al.* [74]. En esta etapa fueron probados PVP y PEG como dispersantes, para la preparación de las nanosuspensiones de MWCNTs y $\text{VO}_2(\text{M})$. Además, se variaron las concentraciones de nanomateriales con cada uno de los dispersantes. La **tabla 10** muestra los porcentajes utilizados en los experimentos realizados.

Tabla 10. Concentración de nanomateriales en la suspensión.

MUESTRA	DISPERSANTE (%P)	VO ₂ (M) (%P)	MWCNTs (%P)	VO ₂ (M)/MWCNTs (%P)
VO ₂ (M)/PVP	0.5	0.025	-	
		0.5		
		1		
		2		
VO ₂ (M)/PEG	0.5	0.025	-	
		0.5		
		1		
		2		
MWCNTs/PVP	-	-	0.025	
			0.5	
			1	
			2	
MWCNTs/PEG	0.5	-	0.025	
			0.5	
			1	
			2	
VO ₂ (M)/MWCNTs/PVP	-	-	-	0.025
				0.5
				1
				1
VO ₂ (M)/MWCNTs/PEG	0.5	-	-	0.025
				0.5
				0.5
				1



Figura 9. Pruebas de nanosuspensiones 0.25%, 0.5%, 1% y 2% VO₂(M) utilizando PEG como dispersante.



Primeramente, se disolvieron 0.088 gr de dispersante en 25 mL agua destilada. Posteriormente, se añadieron 0.52 g, 0.26 g, 0.087 g y 0.062 g respectivamente del nanomaterial en diferentes viales, manteniéndose en agitación durante 15 min. Una vez agitado, se conservó en ultrasonido durante 45 min. Finalmente, los viales fueron colocados en un lugar aislado para estudiar el comportamiento de las nanopartículas en solución **Figura 9**.

3.4 Etapa 3. Preparación de pasta base yeso con MWCNTs, VO₂(M) y VO₂(M)/MWCNTs.

Una vez finalizada la obtención de los nanomateriales requeridos, y establecer la concentración en las suspensiones de nanomateriales y del dispersante, se procedió a realizar las pruebas de fluidez y a la fabricación de las pastas con cada uno de los nanomateriales MWCNTs, VO₂(M) y VO₂(M)/MWCNTs con el objetivo de verificar y comparar los efectos de cada uno de ellos en el yeso. El proceso de las pruebas de fluidez fue realizado según la norma EN 13279-2-2006, que establece que las pastas de yeso deben tener un diámetro entre 15-21 cm. Se establecieron dos diferentes relaciones yeso/agua (y/a) 0.70 y 0.65. Para la elaboración de las pastas se siguió la norma (EN-13279-2-2006).

Para este proceso, se prepararon las nanosuspensiones en el agua de la mezcla, tomando en cuenta los datos de las **tablas 11 y 12**. A continuación se pesaron 76 g de yeso. Una vez listas las suspensiones, el yeso se introdujo dentro de la mezcladora, junto con las nanosuspensión dejando reposar durante 30 segundos. Posteriormente, se mezclaron a 160 revoluciones por minuto (rpm), deteniendo la mezcladora durante 30 segundos, para incorporar el material adherido en las paredes del recipiente. Finalmente, se mezcló durante 1 min a 220 rpm. Una vez, obtenida la mezcla, ésta fue colocada en un molde cónico de caucho de 4 cm de altura y 6.5cmX7.5cm de diámetro superior e inferior (EN-13279-2-2006). A continuación, se levantó el cono y se tomó el diámetro de la mezcla en 4 puntos (**figura 10**).



Figura 10. Pruebas de fluidez de las mezclas de $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}/\text{yeso}$.

En este proceso, se prepararon pastas con diferentes concentraciones de nanocompuesto. En la **tabla 11 y 12** se muestran las densidades las cuales fueron tomadas de la ficha técnica de los materiales y contracciones utilizadas de cada uno de ellos. Los nanomateriales, así como los dispersantes fueron incorporados como remplazo del yeso y agua de la mezcla. Los especímenes fueron probados a 3, 7 y 14 días.

Tabla 11. Densidad de materiales.

MATERIALES	DENSIDAD g/cm^3
YESO	2.53
AGUA	1
VO_2	4.33
MWCNTs	2.93
PVP	1.2
PEG	1.13

Para la elaboración de las pastas se utilizó el siguiente procedimiento: Inicialmente, utilizando el agua de la mezcla se llevaron a cabo las nanosuspensiones. El yeso fue colocado en una mezcladora y se añadió la nanosuspensión dejando reposar durante 30 segundos. A continuación, ésta se mezcló a 160 revoluciones por minuto (rpm), interrumpiendo el mezclado

cada 30 segundos, para incorporar el material adherido en las paredes del recipiente (**figura 11**). Finalmente, se mezcló durante 1 min a 220 rpm según el proceso de la norma (EN-13279-2-2006). Una vez obtenidas las mezclas, éstas se colocaron en moldes cúbicos de 2.5cmX2.5cmX2.5cm. Éstas fueron desmoldadas al día siguiente y se realizaron los ensayos correspondientes.

Tabla 12. Proporción de nanomateriales en cada una de las mezclas en relación al agua/yeso.

MUESTRA	CLAVE	DISPERSANTE (%)	VO ₂ (M) (%P)	MWCNTs (%P)	VO ₂ (M)/MWCNTs (%P)
YESO	A1	-	-	-	-
YESO/PVP	A2	0.5	-	-	-
YESO/PEG	A3	0.5	-	-	-
VO ₂ /YESO	A7	-	0.5	-	-
VO ₂ (M)/YESO/PVP	A4	0.5	1	-	-
VO ₂ (M) /YESO/PVP	A5	0.5	0.5	-	-
VO ₂ (M)/YESO/PEG	A6	0.5	0.5	-	-
MWCNTs/YESO	A11	-	-	0.5	-
MWCNTs/YESO/PVP	A8	0.5	-	1	-
MWCNTs/YESO/PVP	A9	0.5	-	0.5	-
MWCNTs/YESO/PEG	A10	0.5	-	0.5	-
VO ₂ (M)/MWCNTs/YES O 15-85	C1	0.5	-	-	1
VO ₂ (M)/MWCNTs/YES O 15-85	C3	0.5	-	-	0.5
VO ₂ (M)/MWCNTs/YES O 25-75	C2	0.5	-	-	1
VO ₂ (M)/MWCNTs/YES O 25-75	C4	0.5	-	-	0.5



Figura 11. Mezclado de la Pasta.

3.5 Etapa 4: Propiedades térmicas del cementante desarrollado con base en yeso y nanomateriales

Las pruebas de conductividad térmica fueron realizadas a 3, 5, 7, 14 y 28 días. Para estos ensayos, se realizaron especímenes cilíndricos utilizando las proporciones expuestas en la **tabla 12**, siguiendo el procedimiento descrito a continuación. Inicialmente, utilizando el agua de la mezcla se realizaron las nanosuspensiones. El yeso se colocó en una mezcladora y se incorporaron las nanosuspensiones. La mezcla se dejó reposar durante 30 segundos. Posteriormente, ésta fue mezclada a 160 rpm. A continuación, la mezcladora fue detenida durante 30 segundos, para incorporar el material adherido en las paredes del recipiente. Finalmente, los materiales fueron mezclados durante 1 min a 220 rpm. Una vez obtenida la mezcla, se llenaron moldes cilíndricos de 4cmX2.5cm. Estos fueron desmoldados al día siguiente para realizar las pruebas de conductividad térmica **figura 12**.

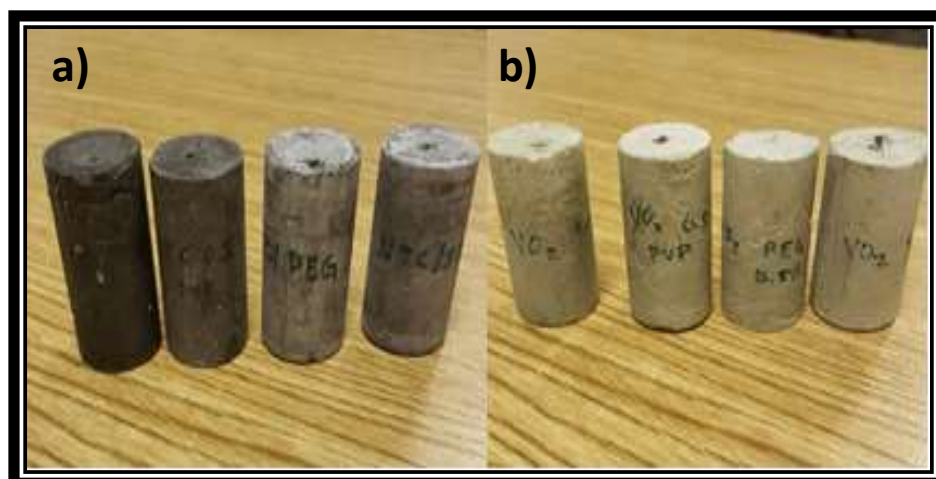


Figura 12. Cilindros de yeso con a) MWCNTs y b) $VO_2(M)$ para pruebas de conductividad térmica.

Para la evaluación y desempeño de aislamiento térmico del PCM, se prepararon especímenes con dimensiones de 4X4X8 cm, siguiendo el método descrito en la **sección 3.4** y colocando dentro de los especímenes termopares marca (DIGITAL THERMOMETER). Los bloques de yeso, sin adición de nanomateriales, fueron utilizadas como muestra control. Las muestras fueron evaluadas después de 7 días de secado. Los especímenes fueron colocados dentro de una cámara térmica, la cual estaba equipada con una lámpara de

calentamiento de 250 W marca (QSLQYB de 250 Vatios, con dimensiones de 12.5X12.5X10.5 cm) y un controlador de temperatura marca (INKBIRD), lo que permitió controlar la temperatura a la que fue expuesta la muestra entre 25 y 70 °C. Una vez que dentro de la cámara se alcanzó la temperatura deseada, se colocó la muestra y se dio seguimiento al cambio de su temperatura externa e interna cada 10 minutos durante 2 horas. Transcurrido el tiempo de calentamiento, se dejó enfriar la muestra y se dio seguimiento al cambio de temperatura. Durante las pruebas, los termopares en las muestras fueron conectados a un sistema de adquisición de datos para monitorear la temperatura de los especímenes marca (SPER SCIENTIFIC con intervalo de temperatura de 200 a 1370 °C) los datos de las temperaturas fueron recolectados durante 2 horas cada 10 min **Figura 13**.

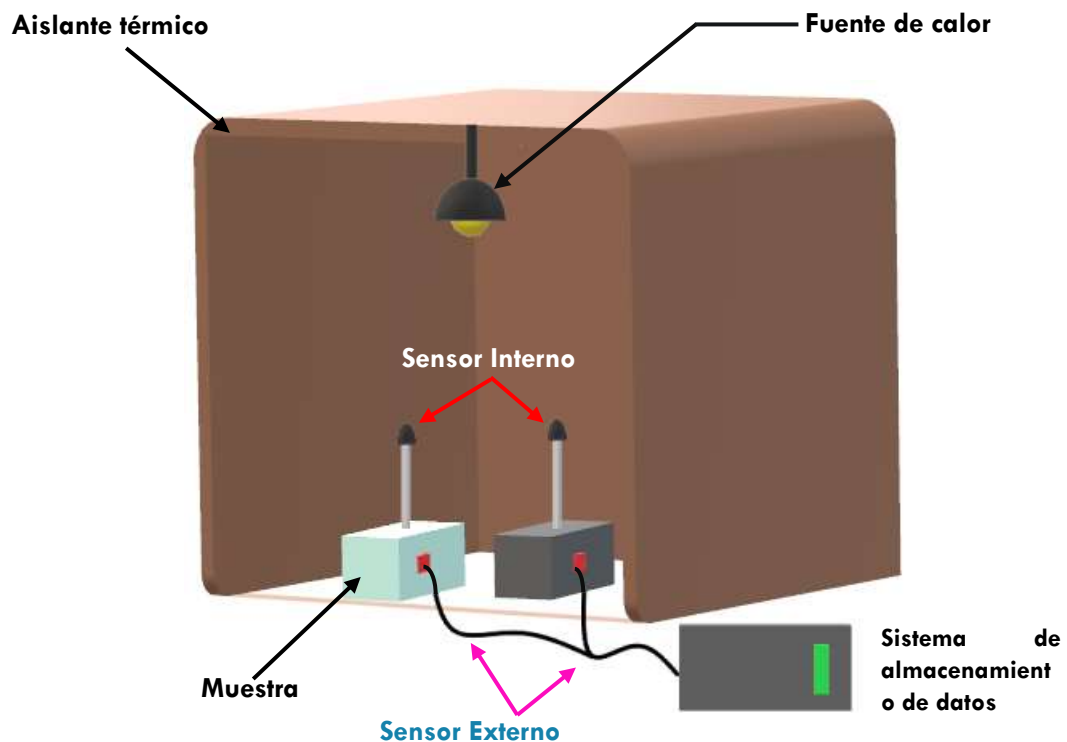


Figura 13. Cámara de aislamiento térmico para pruebas térmicas de especímenes.



3.6 Caracterización de los Materiales

A continuación, se presentan las técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales.

- **Espectroscopia de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR):** Fue utilizado para conocer la oxidación del V_2O_5 a $VO_2(M)$ para lo que se implementó un espectrofotómetro FTIR, Shimadzu modelo IRTracer-100 con un dispositivo de reflexión total atenuada QATR-10 de diamante con intervalo expandido, en una longitud de onda de 1000 a 4000 cm^{-1} . Los análisis fueron realizados en polvo, por lo que no se realizó ninguna preparación previa.
- **Difracción de Rayos X (DRX):** Fue utilizada para conocer la posible mezcla de fases cristalinas presentes del $VO_2(M)$, así como la presencia de $VO_2(M)$ en los MWCNTs. En este análisis fue utilizando un equipo de rayos X marca Panalitical Empryan con emisión $K\alpha$ de cobre $CuK\alpha^1$ (1.5406Å). Los polvos fueron compactados sobre un portamuestras y analizados a un voltaje aceleración de 45 kV y 40 mA, en ángulos de 15 a 75 grados (2θ), con un tamaño de paso de 0.02.
- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC):** Este análisis se utilizó para analizar las propiedades térmicas de los materiales como: C_p , calor latente, temperatura de cambio de fase, estabilidad térmica del material y presencia de los picos endotérmicos y exotérmicos de las fases presentes. Los análisis fueron realizados en una rampa de calentamiento y enfriamiento de 20-100 $^{\circ}C$ a 2 $^{\circ}C/min$ en atmosfera de N_2 . El equipo utilizado fue un DSC Q200 V24.11 Build 124, Universal AT Instruments y una muestra estándar de zafiro. No se requirió una preparación de la muestra.



- **Microscopia electrónica de barrido (SEM):** Fue utilizado para conocer la morfología del $\text{VO}_2(\text{M})$, así como la incorporación del $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ y su tamaño nanométrico. A su vez, la técnica permitió realizar análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para conocer la presencia de algún otro elemento en la muestra. La muestra fue preparada para este análisis, por lo que se dispersó ~ 0.01 mg, en un mililitro de etanol absoluto, posteriormente los materiales fueron depositados un vidrio conductor, por lo que no se requirió que los materiales fueran recubiertos. Se utilizó un equipo marca JEOL 6510 LV.

- **Conductividad térmica de sólidos y rocas blandas por sonda de aguja térmica:** Fue utilizada para conocer la conductividad térmica de los nanocompuestos al ser incorporadas en el yeso y el efecto del agua en la conductividad térmica. Para esta prueba se requirió fabricar especímenes de $10\text{cm} \times 2\text{cm}$ (descrito en la sección 3.5) uniendo tres de los especímenes fabricados. Estos fueron unidos y perforados 10 cm para insertar el sensor térmico con un intervalo de conductividad de $0.1\text{-}4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ con una precisión $\pm 10\%$, resistividad de $25\text{-}1,000 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{cm}/\text{W}$. Además, se introdujo dentro de la perforación pasta conductora para tener un mejor contacto entre la muestra y el sensor. El equipo utilizado fue un TEMPOS ICT, que cuenta con 3 diferentes señores para diferentes tipos de muestra, tiene un intervalo de temperatura de $0\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$ y se basa en la norma **ASTM-D5334-14** para efectuar la medición.

- **Dispersión de luz dinámica (DLS):** Permitió determinar los tamaños de partícula, así como la estabilidad de las nanosuspensiones en los diferentes dispersantes. Para el análisis se utilizó un equipo Microtrac S3550, marca Marvern Panalytical, con intervalo de medición de $0.245\text{-}1480 \text{ } \mu\text{m}$. El equipo utiliza alcohol isopropílico como transportador para hacer circular las



partículas a través del lente y laser. Los sólidos fueron colocados en agua junto con un dispersante a diferentes concentraciones, para obtener la nanosuspensión requerida (sección 3.3).

- **Pruebas de compresión:** Permitió conocer la pérdida o ganancia de la resistencia de los materiales de construcción al incorporar los nanocompuestos. En estos análisis se utilizó una máquina universal Instron modelo 600DX, a una velocidad de carga 50 Kg/s. Para las pruebas de compresión se elaboraron cubos de 2.5X2.5 cm (sección 3.4) y se probaron a 3, 7 y 14 días. Para las pruebas de flexión se fabricaron especímenes de 16cmX4cmX4cm (sección 3.4) y se ensayaron a una velocidad de carga de 50 N/s con una separación de rodillos de 10 cm a 3,7 y 14 días.

3.6.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica analítica cuantitativa que permite conocer principalmente grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta técnica se basa en el hecho de que las moléculas tienen una frecuencia a las cuales rotan y vibran, así como en ecuaciones matemáticas basadas en los estudios de Einstein, Planck y Bohr. En ella se emplea una radiación electromagnética en la que se encuentran tres diferentes regiones de infrarrojo dentro del espectro electromagnético, el cual es ocupado sólo por una pequeña porción de la radiación espectroscópica y se divide en cercano, medio y lejano, siendo la región más utilizada entre 4000 a 670 cm^{-1} [95] (figura 14).

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda (ν), cm^{-1}	Intervalo de frecuencia (ν), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12 800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2,5 a 50	4.000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{13}
Lejano	50 a 1.000	200 a 10	6.0×10^{13} a 3.0×10^{13}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

Figura 14. Tabla de regiones electromagnética.

El FTIR utiliza un interferómetro para medir un espectro. La luz infrarroja va desde la fuente incandescente hasta un separador del haz luminoso, hecho generalmente de KBr colocado a 45° con respecto al haz. Parte de la luz atraviesa el separador y parte se refleja en un ángulo de 90°. La luz reflejada incide sobre un espejo estacionario, mientras que la transmitida incide sobre un espejo que se mueve a velocidad constante. Los rayos retornan de los espejos para recombinarse en el separador. Los rayos del espejo móvil han recorrido una distancia diferente a la recorrida por los del espejo fijo y los dos tipos de rayos se combinan para crear un modelo de interferencia denominado interferograma [94].

3.6.2 Difracción de rayos X

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de las radiaciones dispersas por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven forzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados cuando se cumple la ley de Bragg [95], [96].

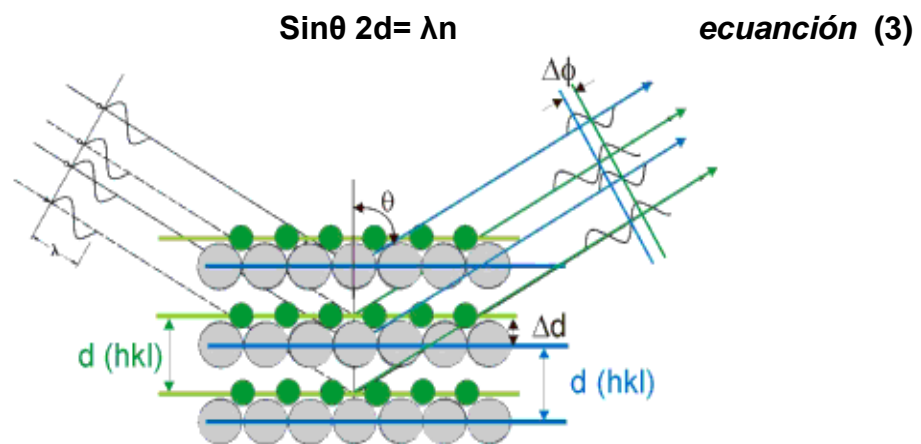


Figura 15. Representación geométrica de la dirección del máximo de difracción [96].



En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se puede determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción [95] (**figura 15**).

3.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El SEM utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, que permite el enfoque de una gran cantidad de muestra. Produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. Esta técnica es utilizada en el área de ciencia de los materiales y materiales biológicos, en la cual se requiere observar muestras en tamaño nanométrico y micrométrico [97].

En el SEM es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para utilizar de esta manera su comportamiento ondulatorio, por lo que su funcionamiento se basa principalmente en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna donde se ha hecho un vacío. De esta manera, el haz inicial se concentra por una serie de lentes electromagnéticas. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye a 10^{-14} A hasta 10^{-10} - 10^{-12} A, lo que implica una menor cantidad de electrones primarios. De esta forma, el haz electrónico se torna puntual para ser desplazado en toda la superficie de la muestra, a modo de un pincel que irá barriendo la muestra con continuas idas y venidas [97].

De igual forma, la interacción entre el haz electrónico con la superficie ocasiona una producción de e^- secundarios que, tras ser captados por un detector, inciden sobre un "scintillator", donde cada e^- dará origen a varios fotones. Estos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz, amplificando la corriente gracias a los e^- secundarios originales.

Los e^- secundarios, finalmente, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen **figura 16** [97], [98].

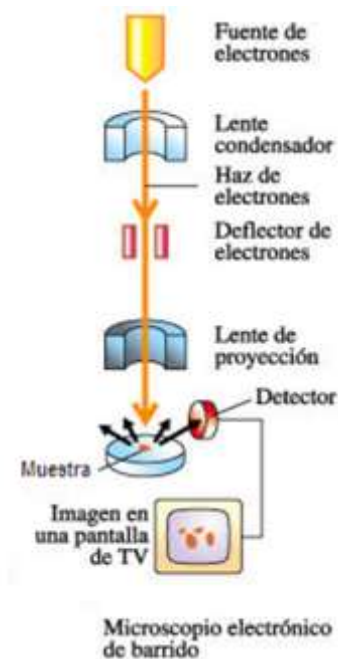


Figura 16. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido SEM [98].

3.6.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

DSC es una herramienta termodinámica para medir las propiedades térmicas de un material relacionando la temperatura con las propiedades físicas específicas de la sustancia, además de ser el único método que determina de forma directa la entalpía asociada con un proceso, siendo aplicada particularmente para monitorear los cambios de fase transiciones [99].

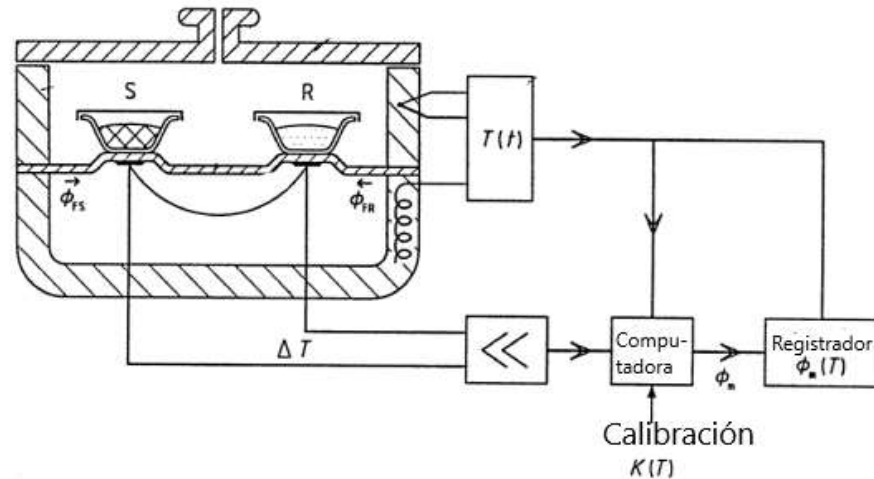


Figura 17. Esquema de equipo de DSC de flujo de calor [100].

En el DSC, se utiliza una muestra de referencia y la muestra a analizar, las cuales son calentadas de forma independiente, midiendo la diferencia en el flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas [101]. En un experimento de DSC, los parámetros termodinámicos están asociados con transiciones macromoleculares inducidas por el calor. Para una macromolécula típica, el C_p molar se mide en función de la temperatura [99].

Existen dos tipos de calorimetría diferencial de barrido, la de flujo de calor y la de compensación de potencia, siendo la más utilizada la de flujo de calor. En ésta son utilizadas dos células que contienen la muestra y otra la muestra de referencia, que está equipada con un sensor que se utiliza para medir la temperatura (**figura 17**). De igual manera, una resistencia de calentamiento mantiene la referencia y la muestra de interés a la temperatura programada. De esta forma ambas muestras son comparadas continuamente, con el valor programado [99], [100].

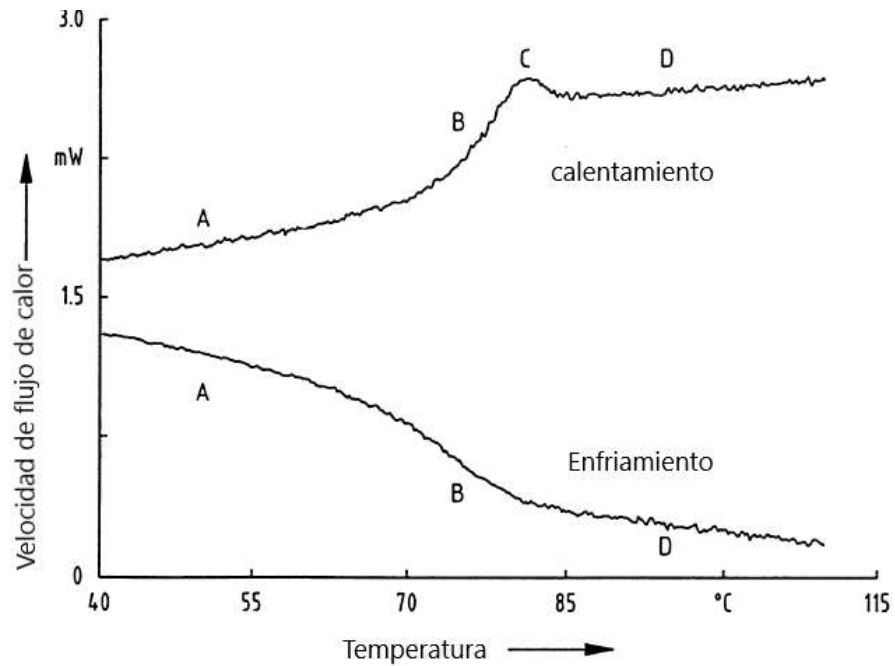


Figura 18. Curvas de DSC de un material polimerico amorfo en la región de trancción. **A** estado vitreo de no equilibrio, **B** región de trancción vitrea, **C** pico de relajación, **D** equilibrio del estado líquido [100].

En esta técnica térmica la energía suministrada en la muestra y en la referencia está en función de la temperatura de cada una y en la temperatura programada. La diferencia de energía para mantener ambas muestras a la temperatura programada, es el flujo de calor que se representa en el termograma como función de la temperatura o tiempo, observándose una señal en forma de pico, al existir una reacción química en la muestra. En la **figura 18**, se muestra un ejemplo de una gráfica de DSC. El área de este pico representa el cambio de entalpia que tiene lugar durante el proceso reactivo. Los aspectos teóricos relacionados con el cálculo del flujo de calor (señal calorimétrica) y el funcionamiento de la célula y el horno, difieren en su complejidad, según las simplificaciones o suposiciones que se hagan [99], [100].

3.6.5 Conductividad térmica de sólidos y rocas blandas por sonda de aguja térmica

La conductividad térmica (expresada como k , λ , o κ), es la capacidad intrínseca de un material de transferir o conducir calor. Ésta puede ser por conducción, convección o radiación. La conductividad térmica se da a través

de la agitación molecular y el contacto. En ésta, el calor avanza con un gradiente de temperatura, desde el área que presenta la temperatura y energía molecular más alta, hacia un área con temperatura y energía molecular más baja, hasta alcanzar un equilibrio térmico (**figura 19**). La velocidad de transferencia de calor depende de la magnitud del gradiente de temperatura, y de las características térmicas específicas del material [102].

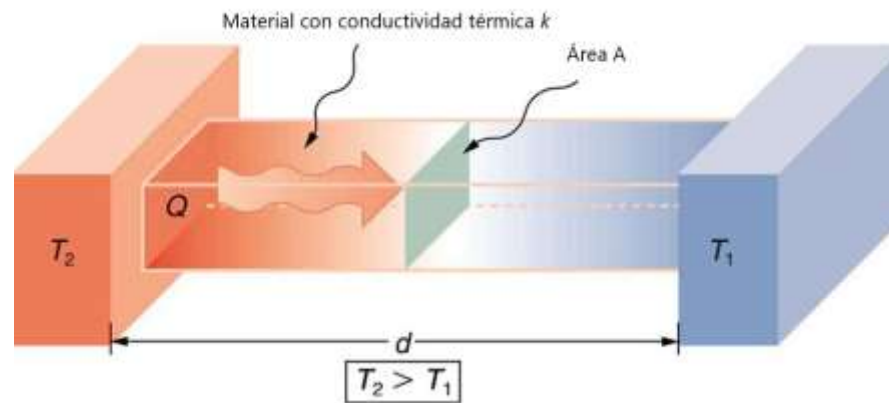


Figura 19. Representación de conducción de calor a través de los materiales [102].

La velocidad en este modo de transferencia de calor está basada en la ley de Fourier de conducción de calor cuantificada en $W/m \cdot K$ (vatios por metro por grado Kelvin). De esta forma la conductividad térmica se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$k=Q \cdot L / A(T_2-T_1) \quad \text{ecuación (4)}$$

Donde:

Q = flujo de calor (W)

L =longitud o espesor del material (m)

A = superficie del material (m^2)

T_2-T_1 = gradiente de temperatura (K)

El método para determinar la conductividad térmica de sólidos y rocas blandas por sonda de aguja térmica es un método trascendente, el cual está normalizado por la **ASTM-D5334-14** y puede ser aplicable tanto para

muestras de suelo intacto y reconstituido como para muestras de rocas blandas. El método puede ser aplicado en muestras secas o insaturados a temperaturas de 0 a 100°C, dependiendo de la sonda utilizada. La prueba consiste en insertar una sonda, la cual consta de elemento calefactor y un elemento de medición de temperatura dentro de la muestra (**figura 20**). Se aplica una corriente y un voltaje conocidos a la sonda y se registra el aumento de temperatura durante un período de tiempo. Posteriormente, la temperatura desciende y se incluye dentro del análisis para minimizar la variación de temperatura durante la medición. La conductividad térmica se obtiene del análisis de datos durante el ciclo de calentamiento y el ciclo de enfriamiento [103].



Figura 20. Prueba de conductividad térmica a espécimen de yeso.

3.6.6 *Dispersión de luz dinámica*

La dispersión de luz dinámica (DLS) o también conocida como espectroscopia de la correlación de fotones, es una técnica físico-química utilizada para determinar la distribución de tamaño de pequeñas partículas en suspensión o macromoléculas, como proteínas o polímeros en solución, así como la distribución en el equilibrio de la concentración de partículas suspendidas en un fluido. Sin embargo, el término “dinámica” no está referido al movimiento de la muestra, sino a las “vibraciones” de las partículas que se encuentran dentro de la solución [104].

La técnica consiste principalmente en irradiar la muestra en solución diluida con una fuente de luz monocromática. De esta manera, la luz láser alcanza las numerosas partículas que se encuentran dispersan en la solución,



dispersándose en todas las direcciones posibles. Por lo que, si un haz de luz se separa en otra dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí, obteniéndose una determinada intensidad [104].

El movimiento browniano es el causante de las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada y depende del coeficiente de difusión de las partículas en el medio, el cual está relacionado directamente con el tamaño de partícula, brindado teóricamente la posibilidad de determinar dichos tamaños [105]. Por lo que, las posiciones de las partículas varían constantemente entre sí, provocando cambios en las condiciones de interferencia y la intensidad de la dispersión. Por otro lado, las partículas más pequeñas presentan un movimiento más rápido, en comparación con las partículas grandes, por lo que la variación de intensidad de dispersión será mayor [104].

El equipo para realizar mediciones de DLS cuenta con una lámpara de luz, un fotómetro, el cual se encuentra a un determinado ángulo de detección y es el encargado de coleccionar la luz dispersada por las partículas en un ángulo sólido pequeño. De igual forma, cuenta con un colector digital que en conjunto un software, permiten tener la función de autocorrección de segundo orden de las fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada en cada ángulo. De esta manera el tamaño de partícula se obtiene por la inversión numérica del modelo matemático que describe el fenómeno de dispersión de luz [106].

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo: inicialmente se presenta la caracterización de las materias primas, esto para confirmar las fases presentes de los materiales, así como la pureza de las mismas. Posteriormente, se muestra la discusión de resultados de los productos obtenidos en cada una de las etapas experimentales.

4.1 Caracterización de las materias primas

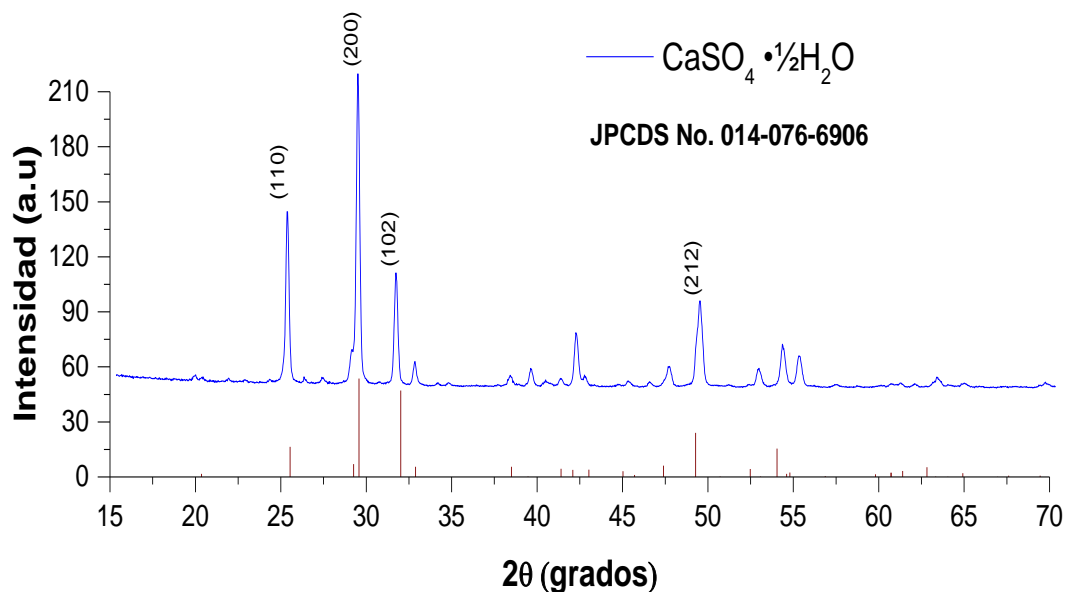


Figura 21. DRX de yeso.

En la **figura 21** se muestra el DRX del yeso comercial utilizado como referencia (sulfato de Calcio). El patrón obtenido fue comparado con la tarjeta (**JPCDS No. 014-076-6906**) correspondiente al sulfato de Calcio hemihidratado. En el difractograma fueron identificadas las familias de planos cristalinos (110), (200), (102) y (212) correspondientes a las señales más intensas. Como se puede apreciar, las intensidades coinciden con la tarjeta, lo que confirma la fase del material.

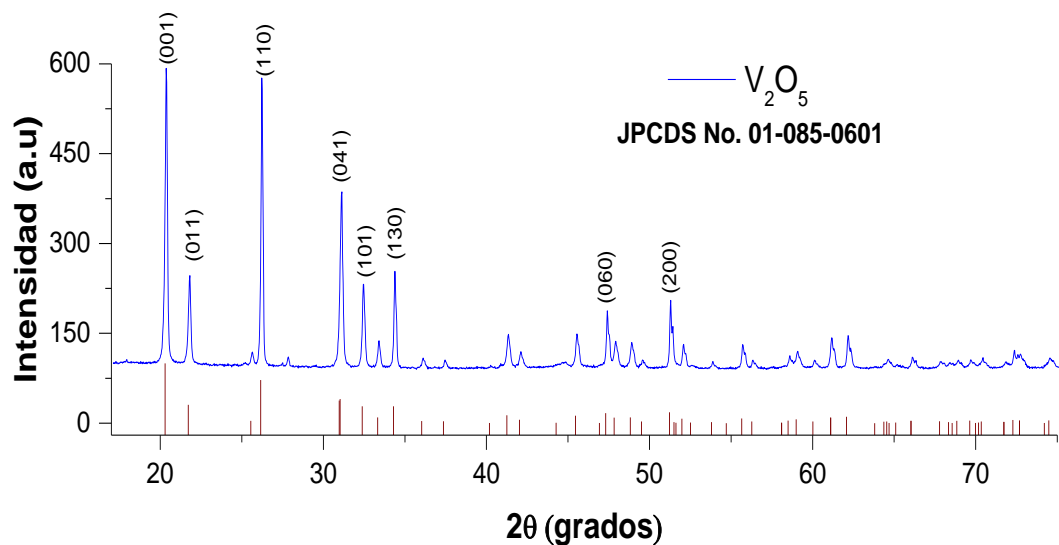


Figura 22. DRX de V_2O_5 .

La **figura 22**, corresponde al patrón de rayos X del V_2O_5 en el que se logra apreciar la familia de planos cristalinos (001), (011), (110), (041), (101), (130), (060) y (200) de las señales más intensas correspondiente a la estructura cristalina ortorrómbica la cual coincide con cada una de las señales de la tarjeta (**JPCDS No. 01-085-0601**) con la que fue comparada. De igual manera, no se observaron señales de otras fases, lo que confirma la pureza del material de partida.

El DRX de los MWCNTs utilizados para este trabajo se muestra en la **figura 23**, en el que se observaron cinco señales características de este material, una a 27° y otra a 31° , dos más a 42 a 45° y una última a 52° . Este patrón fue analizado y comparado con la tarjeta número (**JCPDS No.26-1079**), perteneciente a la fase hexagonal del Carbono, donde los picos identificados correspondieron a la familia de planos (002), (100), (101) y (004) respectivamente.

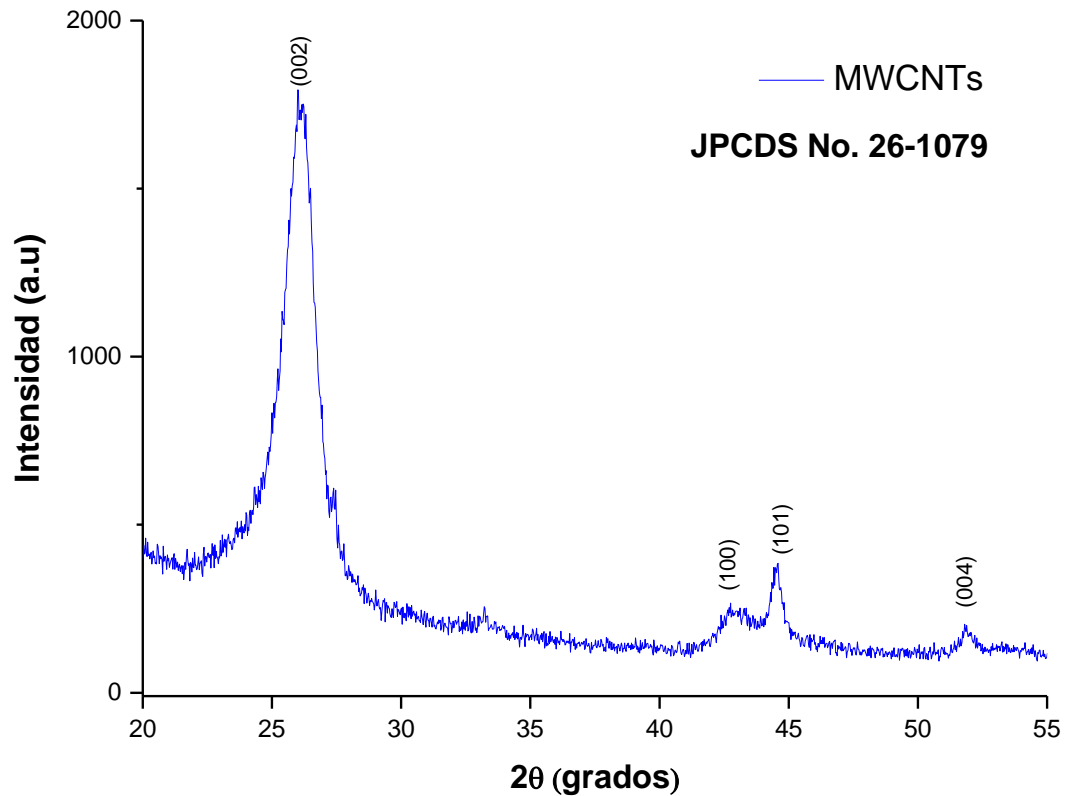


Figura 23. DRX de MWCNTs.

4.2 Etapa 1. Caracterización de nanopartículas $\text{VO}_2(\text{M})$ y nanocompósito base $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$.

Dentro del desarrollo de este proyecto, la primera etapa consistió en el desarrollo de los nanomateriales para posteriormente ser integrados en el yeso. El primer paso fue la obtención del $\text{VO}_2(\text{M})$, esto para ser comparado con el nanocompósito y los efectos de los nanotubos de carbón en el $\text{VO}_2(\text{M})$. Los resultados de la caracterización del $\text{VO}_2(\text{M})$ y los nanocompósitos a base de $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ se presentan a continuación.

Caracterización del $\text{VO}_2(\text{M})$

El rendimiento obtenido de la síntesis por el método hidrotérmico fue del 70%. De acuerdo con Vogel, éstos pueden ser considerados como buenos. La caracterización de las fases del VO_2 por difracción de rayos X se muestra en la **figura 24**. Esta revela las estructuras cristalinas del producto

obtenido por hidrotérmico y el efecto del tratamiento térmico al ser sometido a una temperatura de 200 a 500 °C. El análisis de la fase para los polvos obtenidos después de la síntesis por hidrotérmica figura **24(a)**, confirmó la presencia de dos polimorfos del VO₂, correspondientes a la fase (M) (JPCDS No. 00-043-1051) y la fase (B) (JPCDS No. 31-1438). De acuerdo con algunos trabajos, esto se debe a la coexistencia de las fases a temperaturas entre 80 °C a 400 °C [107], [108], así mismo, como se sabe, la fase VO₂(B) se forma a temperaturas cercanas del VO₂(M) lo que podría haber contribuido a la mezcla de fases [109], volviendo complicado el control para la obtención de la fase.

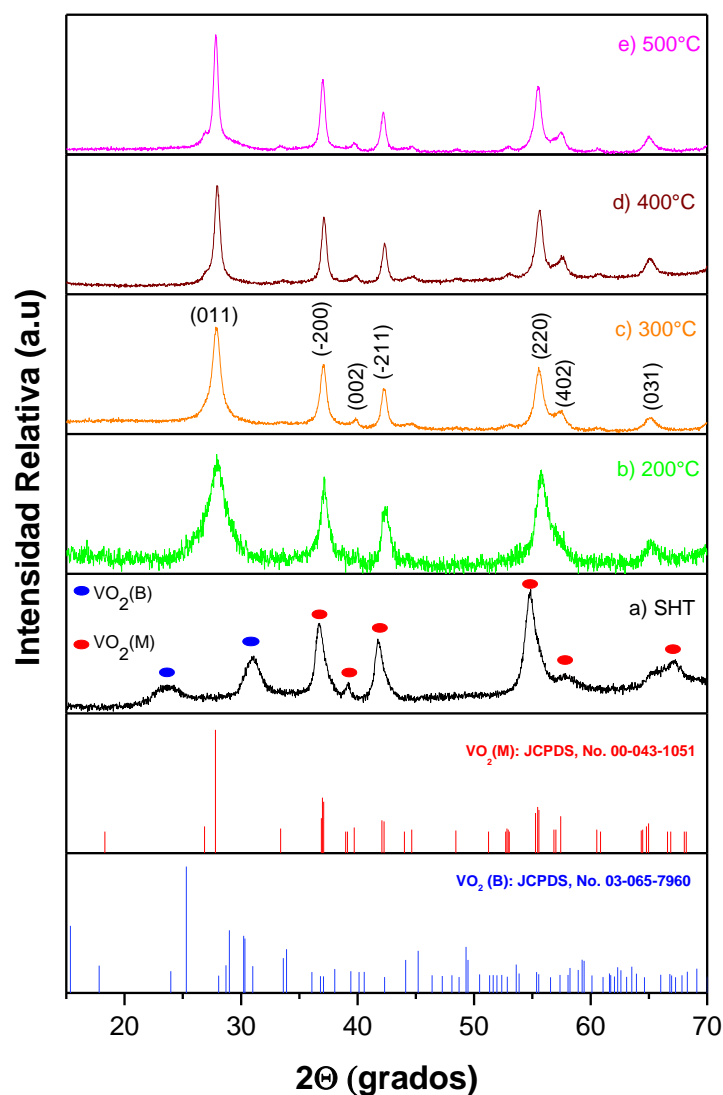


Figura 24. DRX de VO₂(M), a) síntesis por hidrotérmica a 220°C, tratamiento térmico b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C y e) 500°C.



Los resultados del efecto del tratamiento térmico durante una hora a vacío, a temperaturas 200°C, 300°C, 400°C y 500°C en los polimorfos obtenidos por hidrotermal se observa en la **figura 24b-24e**. Las señales a 23.5° y 30° pertenecientes a la fracción de la fase (B) del VO₂ no fueron detectadas después de los tratamientos térmicos, indicando una alta pureza de la fase monoclinica del VO₂, logrando la obtención de la fase pura a través de un tratamiento observando el pico característico (011) a 27.9° de la fase (M), así como las familias de planos (-200), (002), (-211), (220), (402) y (031) en desplazamientos de 37°, 39.8°, 42.3°, 55.5°, 57.5°, 65° y 70.4° respectivamente. De igual forma, se pudo confirmar que basta con una atmosfera de vacío para la prevención de la oxidación de la muestra y no se requiere una atmosfera de Argón o Nitrógeno, como es reportado por algunos autores como se muestra en la **tabla 13**. Esto se debe principalmente a la evacuación del aire mediante vacío, lo cual evitó la oxidación del material. Como se puede observar las condiciones de síntesis para la obtención de la fase monoclinica del VO₂(M) presentan diferencias significativas, así como tiempos de reacción y purificación de la fase por tratamiento térmico. Requiriendo mayor tiempo de reacción y costos. Contribuyendo así mismo a la optimización para la obtención de la fase pura del VO₂(M).

Tabla 13. Condiciones de síntesis para la obtención de VO₂(M).

Materia Prima	Tpo. Trat. Hidrotermal (h)	Tpo. Trat. Térmico (h)	Temp. Trat. Hidrotermal (°C)	Temp. Trat. Térmico (°C)	Atm.	Ref.
V ₂ O ₅ /H ₂ O ₂ /Hidracina	24	1	220	200-500	vacío	Esta investigación
V ₂ O ₅ /H ₂ SO ₄ /Hidracina/NaOH	48	2	220	500	nitrógeno	[15]
V ₂ O ₅ /H ₂ O ₂ /Hidracina	48	----	260	----	----	[110]
Meta vanadato de amonio/ ácido oxálico/ H ₂ O ₂	-----	8	-----	2-10	nitrógeno	[111]
VOSO ₄ /H ₂ O	24	1	220	200-500	argón	[112]
V ₂ O ₅ /H ₂ SO ₄ /Hidracina/NaOH	48	1	220	800	argón	[16]

El grado de cristalinidad de la muestra fue determinado mediante la deconvolución del patrón de rayos X, utilizando el software ORIGIN PRO, considerando una función Gaussian para resolución de los picos, obteniendo

una cristalinidad 40%, 64%, 67% y 78% respectivamente. De igual forma, el tamaño de cristalita se determinó por la ecuación de Scherrer, mediante el promedio de las señales más intensas en cada uno de los difractogramas, obteniendo tamaños de cristal de 5 nm, 11 nm 14 nm y 25 nm respectivamente, como se puede apreciar, el tamaño de cristal incrementa a medida que la temperatura de tratamiento térmico aumenta. Esto se debe a la nucleación entre los cristales, el cual provoca que éstos crezcan. El incremento del tamaño de cristal indica que la cristalinidad fue mejorando a medida que la temperatura aumenta.

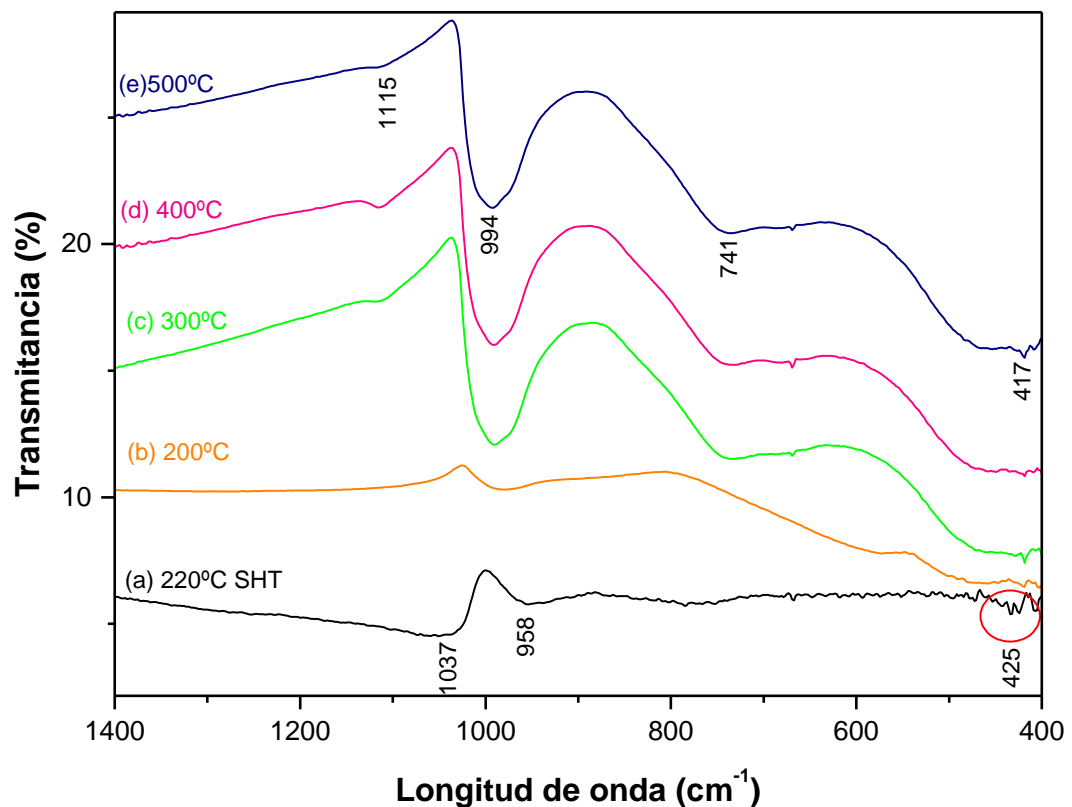


Figura 25. FT-IR de $\text{VO}_2(\text{M})$, a) síntesis por hidrotérmica a 220°C , b) 200°C , c) 300°C , d) 400°C y e) 500°C .

Los espectros de la **figura 25b-e** corresponden al $\text{VO}_2(\text{M})$ tratado a diferentes tratamientos térmicos, el cual exhibió comportamientos similares, identificándose cuatro bandas principales que indican la formación de los enlaces correspondientes del $\text{VO}_2(\text{M})$. Los picos a 417 cm^{-1} son atribuidos de igual forma a vibraciones de estiramiento de largo alcance de los puentes



entre el V-O-V, mientras que el pico a 741 cm^{-1} es la característica del primer empaquetamiento de los octaedros del rutilo [113]. Los picos a 991 cm^{-1} y 1115 cm^{-1} podrían asignarse a las vibraciones de estiramiento de los enlaces V=O, mientras que la ausencia de los picos a 980 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} indica que la muestra de VO_2 no contienen cantidades de $\text{V}_{(\text{III})}$ o $\text{V}_{(\text{V})}$ [114]. De esta forma y de acuerdo con la bibliografía, todas las bandas coinciden con las longitudes de onda para la fase monoclinica del VO_2 .

Las fotografías de SEM (**figura 26**) muestran las distintas morfologías obtenidas antes y después del tratamiento térmico a 200 °C , 300 °C , 400 °C y 500 °C . Así mismo, el tamaño de los nanomateriales fue calculado mediante el programa ImageJ. El sólido obtenido vía hidrotérmico presenta una morfología homogénea tipo partícula **figura 26a**, de acuerdo con la distribución de tamaño de partícula las nanopartículas presentan diámetros de $\sim 48\text{ nm}$. Las imágenes de SEM **26b-e** corresponden a las muestras tratadas térmicamente a 200 °C , 300 °C , 400 °C y 500 °C . En ella se puede observar un cambio en la morfología de las nanoestructuras debido al tratamiento térmico, los sólidos tratados a 200 °C muestran una forma tipo hojuela, con una distribución de tamaño de 251 nm (**figura 26b**).

Como se puede apreciar, a medida que la temperatura se incrementa, la morfología de las nanoestructuras se ve modificada, obteniendo como resultado una mezcla de nanopartículas y nanohojuelas a una temperatura de 300 °C . Así mismo, cuando el VO_2 es tratado a 400 °C , el porcentaje de nanohojuelas disminuye, apreciándose una morfología mayormente de nanopartículas. Dichas nanoestructuras presentaron tamaños de entre 54 nm y 71 nm hasta obtener tamaños de 500 nm (**26c-d**). Finalmente, las muestras recocidas a 500 °C , presentan nuevamente morfologías uniformes tipo partícula (**figura 26e**) con tamaños de 149 nm hasta 500 nm .

Por otra parte, en el análisis de EDS (**figura 26f**), confirma la composición de la muestra y la proporción de cada uno de los átomos

presentes, obteniendo un 50.54% de Oxígeno y un 49.46% de Vanadio. Reafirmando la inexistencia de ningún otro elemento en los polvos obtenidos.

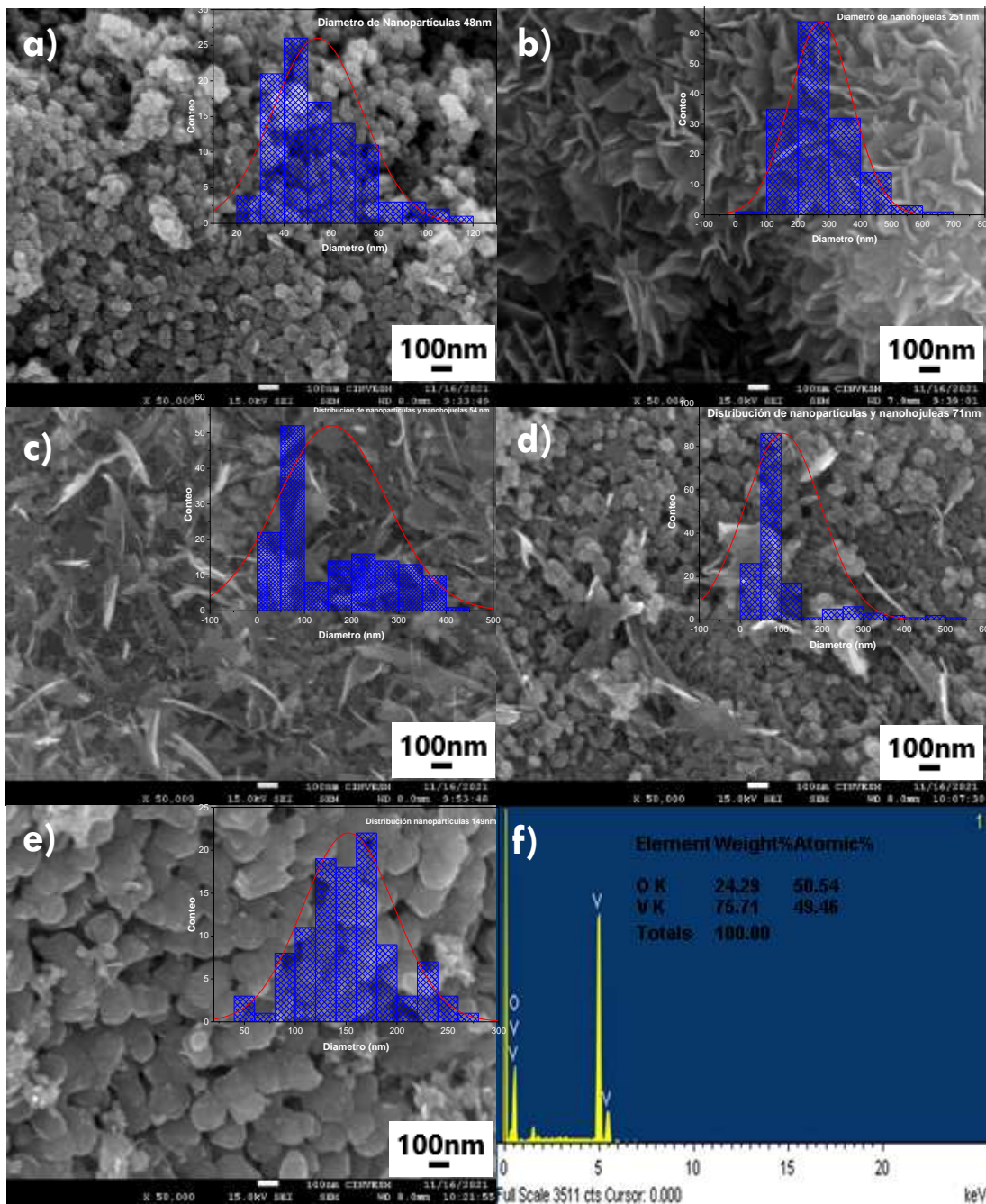


Figura 26. Imágenes de SEM de $\text{VO}_2(\text{M})$, a) 220 °C, b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400 °C, e) 500 °C y f) EDS del $\text{VO}_2(\text{M})$.

El efecto de la temperatura sobre la morfología y el tamaño de partícula de la nanoestructura se puede explicar mediante el fenómeno de coalescencia. Como se sabe, cuando dos partículas están muy cerca y son

sometidas a calor, comienza la coalescencia, debido a que este proceso es dependiente de la temperatura; por lo tanto, si ésta incrementa, se puede acelerar todo el proceso, lo que se debe a la fuerza impulsora para reducir la energía interfacial del sistema. Durante la coalescencia las nanopartículas completas migran sobre otras, las cuales pueden fusionarse si el movimiento produce una reducción general de la energía del sistema, dando como resultado una distribución de tamaño que generalmente está sesgada hacia partículas más grandes. Esto ha sido estudiado con otros nanomateriales a diferentes temperaturas de tratamiento térmico [16,115]. De igual manera, al incrementarse la temperatura se producen partículas irregulares. Este fenómeno se ha reportado en otros artículos, donde se establece como la tasa de crecimiento del cuello, utilizado para describir la evolución de la aglomeración de partículas de igual tamaño durante las primeras etapas. De esta forma, si se calienta la partícula y continua la aglomeración, se producirá una tendencia gradual al alcanzar una forma esférica después del crecimiento del cuello, con una liberación de energía debido a la reducción del área superficial [6]–[8].

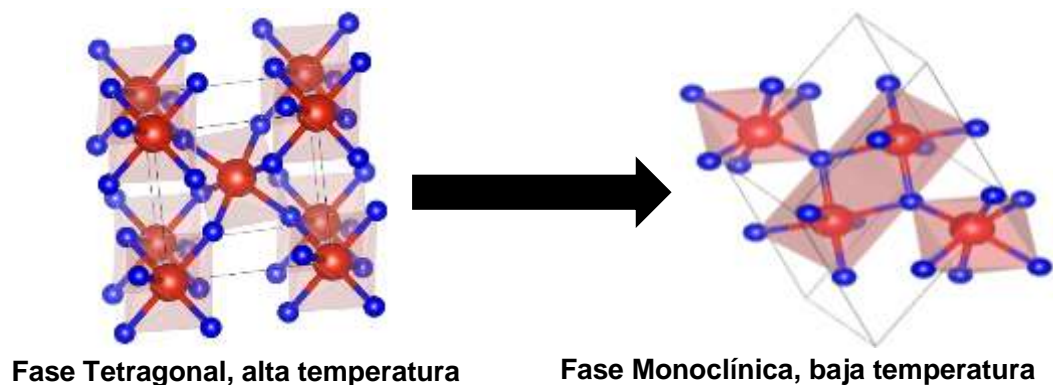


Figura 27. Estructura cristalina de $\text{VO}_2(\text{R})$ 68 °C, $\text{VO}_2(\text{M})$. Diseñado en VESTA.

La fase metálica del VO_2 presenta una estructura cristalina con simetría tetragonal o rutilo [$\text{VO}_2(\text{R})$], la cual al disminuir su temperatura por debajo de 68 °C presenta una distorsión cristalográfica reordenando los átomos formando una estructura monoclínica [$\text{VO}_2(\text{M})$] **figura 27**. Esta transición reversible del VO_2 es acompañada de una reacción exotérmica y endotérmica. Esta característica permite al $\text{VO}_2(\text{M})$ ser utilizado como PCM sólido-sólido.

La transición de la fase de rutilo a monoclinica de las muestras tratadas a 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C a vacío por una hora después de la síntesis por hidrotermal se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como el comportamiento térmico de la muestra antes del tratamiento térmico. Como se muestra en la **figura 28a**, la ausencia de los picos exotérmicos y endotérmicos de la fase monoclinica a rutilo indican una mezcla de fase en la muestra cómo se determinó por rayos X en la **figura 24a**. De igual forma se observó que la cristalinidad del VO₂(M), es de suma importancia para distinguir las señales de la fase, por lo que no se apreció ninguna señal en la muestra tratada a 200 °C (**figura 28b**).

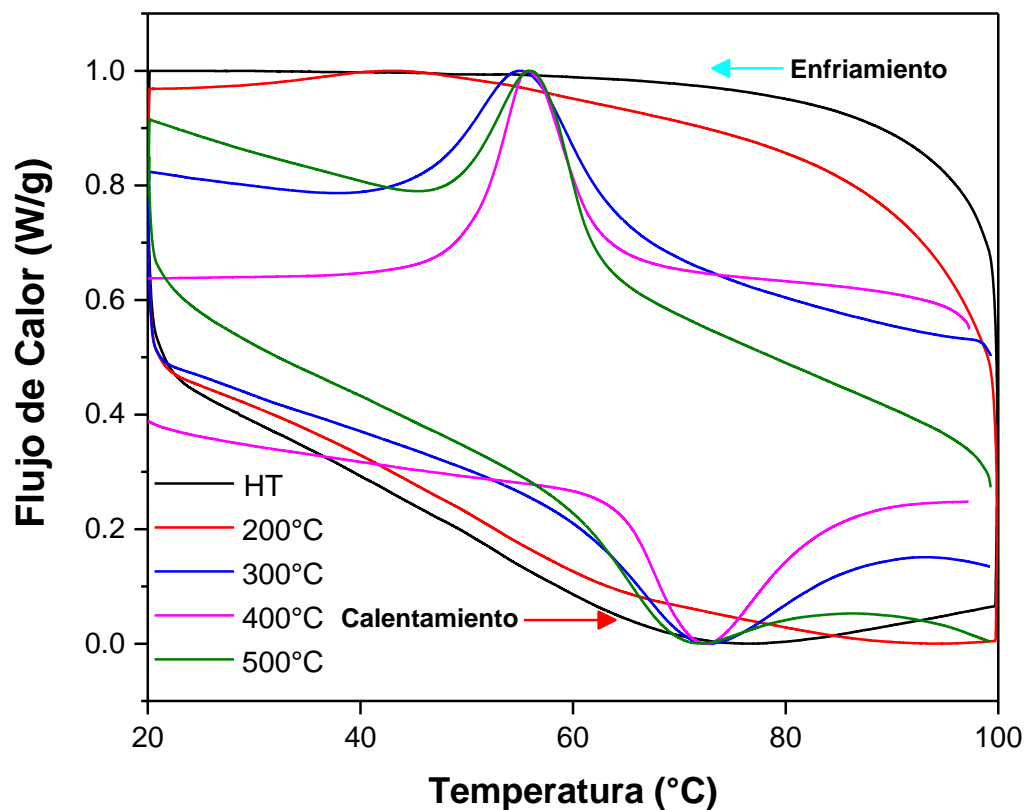


Figura 28. DSC del VO₂(M), a) HT, b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C y e) 500°C.

Los picos endotérmicos y exotérmicos en las curvas de DSC indican la transición de fase estructural de VO₂(M) a VO₂(R). En la **figura 28**, se observa el análisis de DSC de cada una de las muestras tratadas a 300, 400 y 500 °C después de 1h de tratamiento térmico a vacío. En estos análisis claramente se evidencia la transición de la fase a 72.7, 72.4 y 71.5°C durante el



calentamiento. Por otra parte, un pico exotérmico correspondiente al enfriamiento se observó a 55.1, 55.7 y 55.9 °C respectivamente. Como se puede observar, la temperatura de cambio de fase es menor cuando las muestras son tratadas a 500 °C. De acuerdo con estudios realizados, este comportamiento se debe principalmente a la dependencia que existen entre el tamaño de la partícula con la temperatura de transición. Este fenómeno es explicado por el modelo de transición martensítica, donde se describe que la densidad de los centros de nucleación heterogénea juega un papel esencial en la transformación de la fase, por lo que, al disminuir el tamaño de la partícula, la temperatura de cambio de fase incrementa [116], como lo demostró en su trabajo Sun *et al.* De igual forma, se ha reportado que la cristalinidad juega un papel muy importante en las propiedades térmicas, por lo que, a una mayor cristalinidad, la conductividad térmica y el almacenamiento de calor incrementa [117].

De esta forma, se asocia el tamaño de partícula de las imágenes de SEM con los resultados de T_c de las muestras tratadas a diferentes temperaturas, se puede observar que la que presenta un mayor tamaño es la muestra tratada a 500 °C y la que presenta partículas con dimensiones menores es la muestra tratada a 300 °C, demostrando lo establecido por otros estudios. Las temperaturas de cambio de fase fueron comparadas con otros trabajos, observándose en los intervalos de los ~70 °C como se han reportado en artículos previos, incluso incorporando alguna impureza para disminuir su temperatura de cambio de fase [16], [62], [118]. La **figura 29** ilustra la estabilidad térmica del VO₂(M) tratado a 300 °C, el análisis fue realizado hasta 20 ciclos, donde claramente se percibe en cada uno de los ciclos el pico exotérmico y endotérmico de la transición de fase, adicionalmente no se observa variaciones importantes después del primer ciclo.

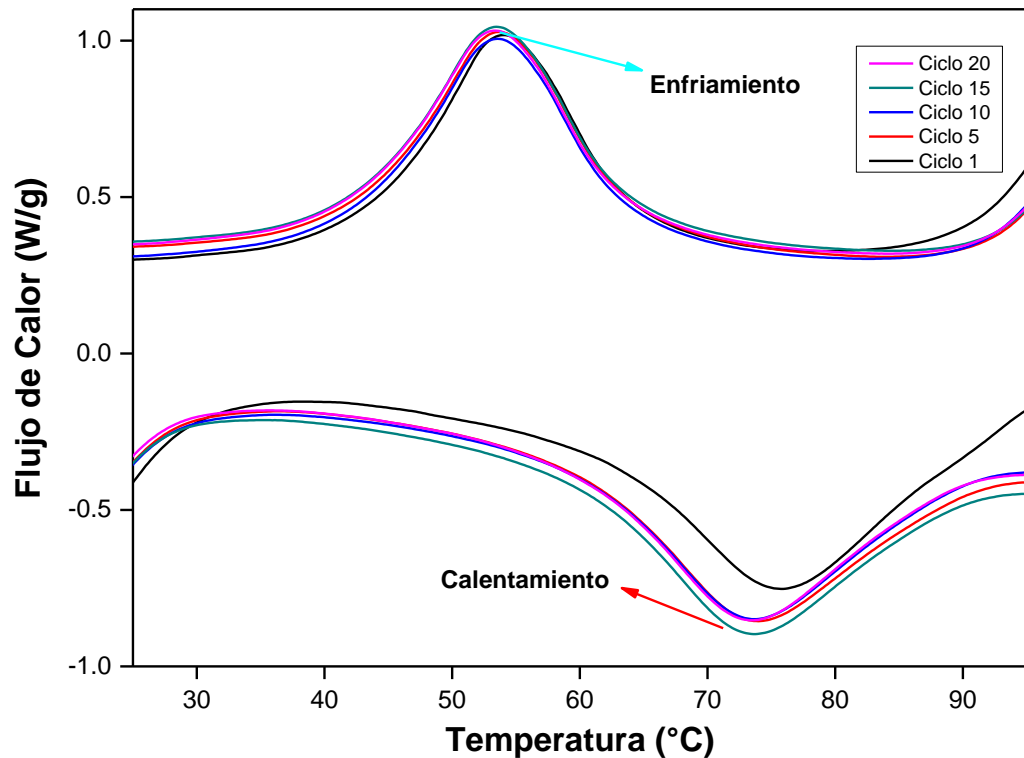


Figura 29. Estabilidad térmica del VO₂(M) a 20 ciclos, tratado a 300 °C.

En la **tabla 14**, se reportan las propiedades térmicas del VO₂(M). Los resultados de calor latente del VO₂(M) son similares a los que se han reportado anteriormente como lo publicado por Takai *et al.* en 2018, donde se obtuvo un calor latente de 20 J/g [62]. Por otra parte, si se analizan cada una de las señales de DSC, se logra observar claramente una mayor intensidad en los polvos tratados a 400 °C, teniendo como resultado una mayor capacidad de almacenamiento térmico, ya que se ha reportado que la cristalinidad y la capacidad de almacenamiento de calor están asociados; es decir, que al aumentar la cristalinidad también se incrementa la capacidad de almacenamiento de calor, esto se debe principalmente a que la energía se almacena en forma de vibraciones atómicas, por lo que a una mayor cristalinidad las vibraciones se coordinan mejor y los fonones se dispersan menos [62], [117]. Como se sabe, la capacidad calorífica es un factor clave en los PCMs, por lo que ésta fue calculada bajo la norma **ASTM-E1269**. Como se puede apreciar, ésta está asociada con el almacenamiento de calor, por lo que presenta un comportamiento similar al incrementarse la cristalinidad.

Tabla 14. Propiedades térmicas del VO₂(M).

T. de tratamiento térmico (°C)	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g ⁻¹)	ΔH _c (J/g ⁻¹)	T _c	Cp(J/g°C) a 59°C
300°C	72.7	55.1	20.7	20.2	17.6	7.9
400°C	72.4	55.7	21.3	21.7	16.7	3.3
500°C	71.5	55.9	22.7	21.0	15.6	1.9

Caracterización de VO₂(M)/MWCNTs

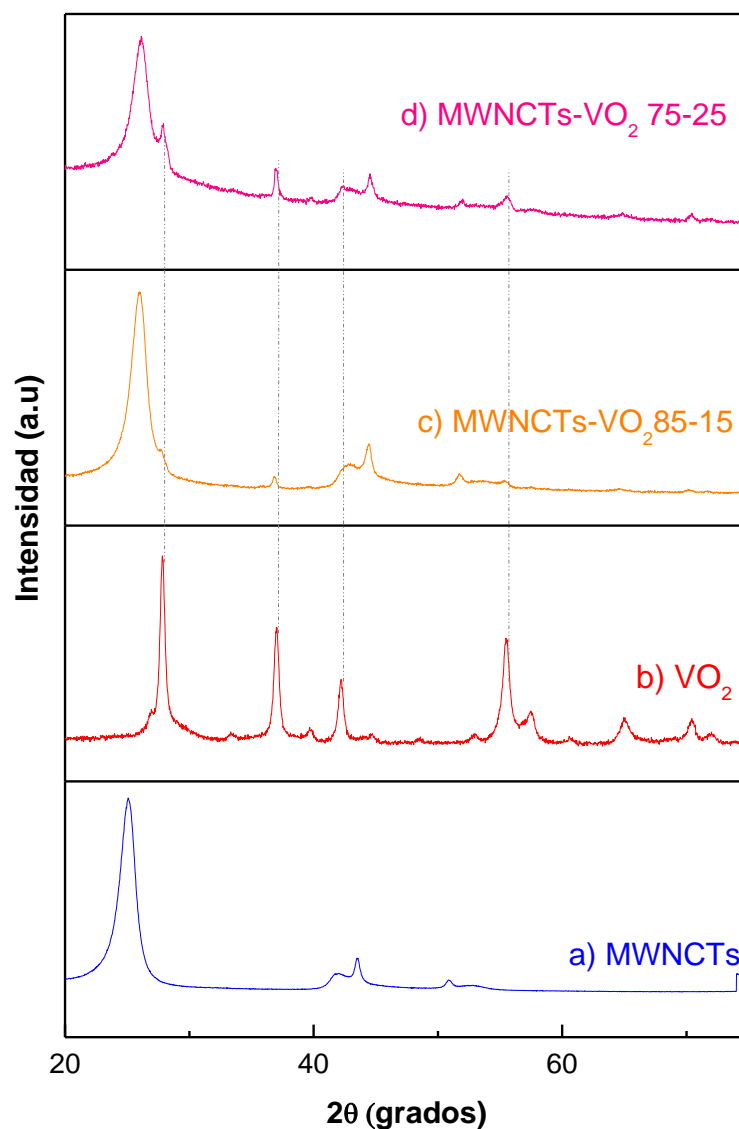


Figura 30. Imágenes de DRX del nanocomposito VO₂(M)/MWCNTs a 15 y 25% de VO₂(M), a) MWCNTs, b) VO₂(M), c) VO₂(M)/MWCNTs 15-85% y d) VO₂(M)/MWCNTs 25-75%.



La composición, pureza y cristalinidad del nanocompósito con base en $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ a diferentes proporciones, fueron obtenidos por DRX. En la **figura 30** se exhiben los resultados obtenidos. Las reflectancias fueron comparadas con los patrones de DRX, del $\text{VO}_2(\text{M})$ (**figura 30b**) y los MWCNTs (**figura 30a**) obtenidos anteriormente. En la **figura 30c** se puede percibir la existencia de la fase del $\text{VO}_2(\text{M})$ presente en la muestra, no obstante, la intensidad de las señales es muy baja, lo cual se deduce que es principalmente a la cantidad presente de $\text{VO}_2(\text{M})$. Sin embargo, se pueden apreciar las señales de los planos (011) a 27.9° , (-200), (-211) y (220) en ángulos de 37° , 42.3° y 55.5° respectivamente. Con respecto a los nanotubos de Carbono no se observan cambios o alteraciones en las señales.

En la **figura 30d**, se observan los resultados del nanocompósito con 25% de $\text{VO}_2(\text{M})$. Claramente se presenta un incremento en las intensidades de los picos del $\text{VO}_2(\text{M})$. Este aumento se atribuye a la cantidad presente del óxido de Vanadio. La ausencia de señales de otras fases pertenecientes al VO_2 indican la pureza de la fase (M). Así mismo, las reflectancias definidas y agudas, indican una alta cristalinidad en la muestra. Por otra parte, tal como en la muestra anterior, no se observaron modificaciones en las señales de los nanotubos de Carbono, lo que indica que la temperatura de la síntesis por combustión utilizada para la obtención de la fase del óxido de Vanadio no afecta la estructura cristalina de los nanotubos de carbono. Adicionalmente, se realizó el cálculo del tamaño de cristal para el $\text{VO}_2(\text{M})$, obteniendo un tamaño de 7 y 13 nm a causa del incremento de concentración del $\text{VO}_2(\text{M})$, la cual permite que exista una mayor nucleación entre los cristales.

La morfología e incorporación de $\text{VO}_2(\text{M})$ sobre los MWCNTs fue determinada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de SEM (**figura 31**) corresponden a los MWCNTs y a las muestras con 75% de MWCNTs y 25% de $\text{VO}_2(\text{M})$, así como a las muestras con 85% de MWCNTs y 15% de $\text{VO}_2(\text{M})$. La **figura 31a** muestra los MWCNTs antes del depósito del $\text{VO}_2(\text{M})$, estos presentan una morfología uniforme y un diámetro de $\sim 30\text{nm}$. En la **figura 31b-c** se pueden apreciar pequeños cúmulos de $\text{VO}_2(\text{M})$ sobre la

superficie de los nanotubos, logrando un recubrimiento homogéneo de los nanotubos de Carbono. Por otra parte, no se observa sinterización de los nanotubos de Carbono a causa de la temperatura de síntesis.

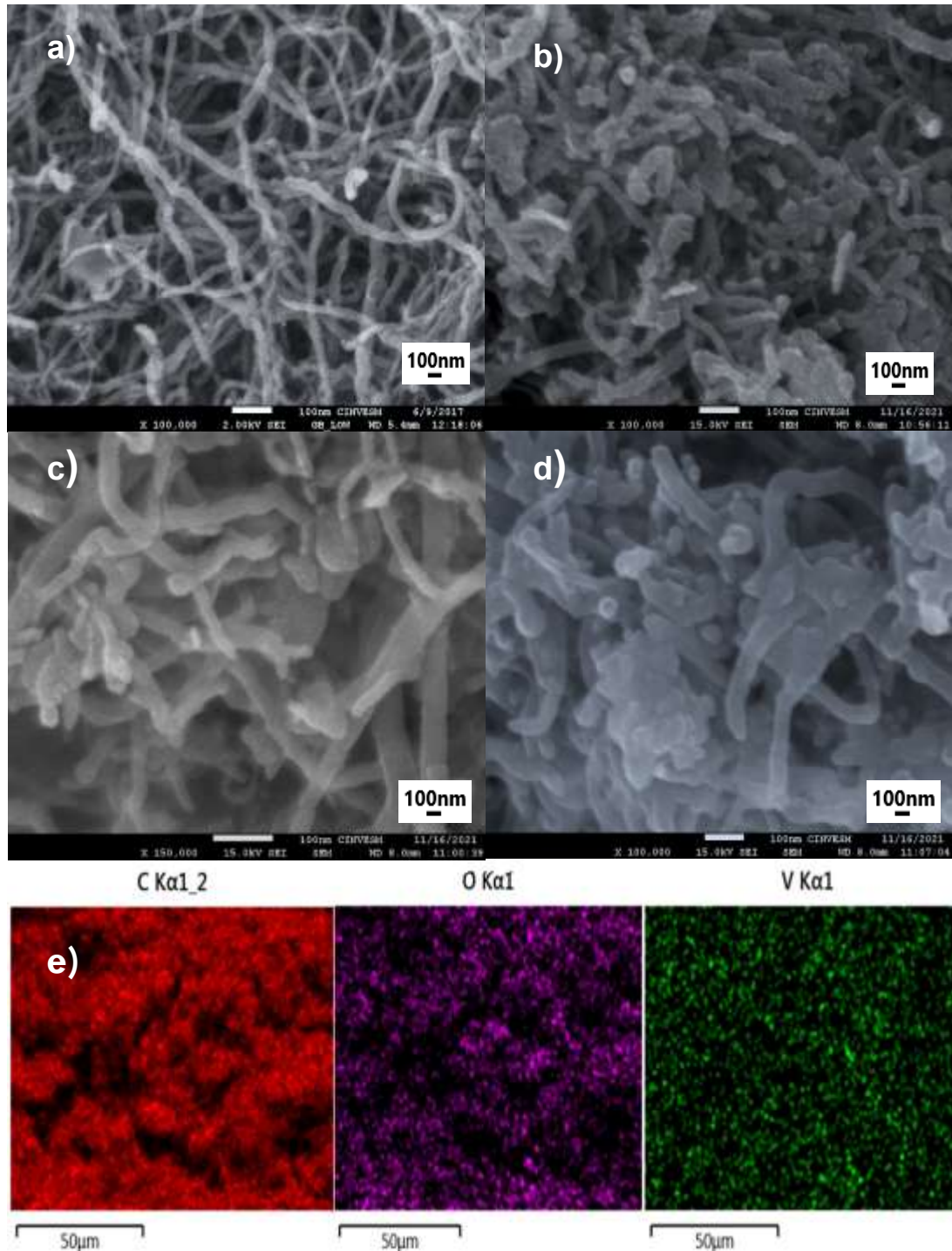


Figura 31. Imágenes de SEM a) X100, 000 MWCNTs, b) X100, 000, VO₂(M)/MWCNTs a 15-85%, c) X150, 000 VO₂(M)/MWCNTs 15-85%, d) X100, 000 VO₂(M)/MWCNTs 25-75% y e) mapeo de los VO₂(M)/MWCNTs.



En la imagen de SEM **figura 31d** de las muestras con 75% MWCNTs y VO₂(M) 25% no se alcanza observar los granos del VO₂(M), no obstante, se logró apreciar una capa que recubre a los nanotubos de Carbono, lo cual es producto de la cantidad de VO₂(M) que se encuentra en la superficie de los nanotubos. El mapeo permitió conocer la distribución del VO₂(M) sobre las MWCNTs **figura 31e**. Los puntos verdes muestran la distribución de los átomos de V, los morados los átomos de O y los rojos los átomos de carbono, por lo que aparentemente el VO₂(M) se encuentra distribuido de forma uniforme a través del material. Artículos reportados mostraron un recubrimiento similar al obtenido a través de los nanotubos de Carbono, utilizando métodos como deposición química de vapor (CVD) a 500 ciclos [119], sol-gel asistido por liofilización [120] y deposición de capa atómica (ALD) a 327 ciclos [121], entre otros [122]. Estos métodos son complicados y requieren tiempos prolongados de síntesis, por lo que el método utilizado en el presente trabajo es una excelente opción para la incorporación de VO₂(M) sobre nanotubos de Carbono, cabe destacar que no existen reportes de este tipo de síntesis para la incorporación de VO₂(M) sobre nanotubos de Carbono, contribuyendo de esta forma al conocimiento de los materiales ya antes mencionados.

Con la finalidad de corroborar la ausencia de picos exotérmico y endotérmicos de los MWCNTs se llevó a cabo el análisis de DSC (**figura 32**), en el cual no se observaron señales en los intervalos de temperatura de cambio de fase del VO₂(M) (20 y 90 °C). Estos mismos resultados también han sido publicados por Han *et al.* en el 2019 [123]. Así mismo, el análisis de calorimetría contribuyó a determinar la temperatura de cambio de fase del nanocompósito. Los resultados fueron comparados con los obtenidos del VO₂(M) de la **figura 28**, donde se exhibe claramente un decremento en la temperatura de cambio de fase de ~8 °C cuando el nanocompósito es calentado. Como se puede apreciar la muestra, que contiene una mayor proporción de VO₂(M), presenta una menor temperatura de cambio de fase. Comparando estos resultados con otros SS-PCM reportados por Ali *et al.* en

2017, se puede indicar que el material obtenido se encuentra en un rango de temperaturas de cambio de fase similares a otros ya reportados [124].

El calor latente de calentamiento para la muestra con 15% de $\text{VO}_2(\text{M})$ fue de 0.22 J/g y de 0.69 J/g para la de 25% de $\text{VO}_2(\text{M})$, por lo que se requiere una mayor cantidad de calor para efectuar un cambio de fase en el $\text{VO}_2(\text{M})$. Así mismo, en comparación con lo reportado, el calor latente de calentamiento es mucho más bajo debido a la cantidad presente de $\text{VO}_2(\text{M})$. El C_p calculado de los nanocompuestos fue de 0.92 J/g $^{\circ}\text{C}$ con 15% de $\text{VO}_2(\text{M})$ y de 1.45 J/g $^{\circ}\text{C}$ para las muestras con 25% de $\text{VO}_2(\text{M})$, por lo que se requiere una mayor cantidad de energía para calentar las muestras con 25% $\text{VO}_2(\text{M})$ en comparación con la muestra con 15% de $\text{VO}_2(\text{M})$. Lo que significa que el material con 25% $\text{VO}_2(\text{M})$ presenta una mayor capacidad de almacenamiento de calor.

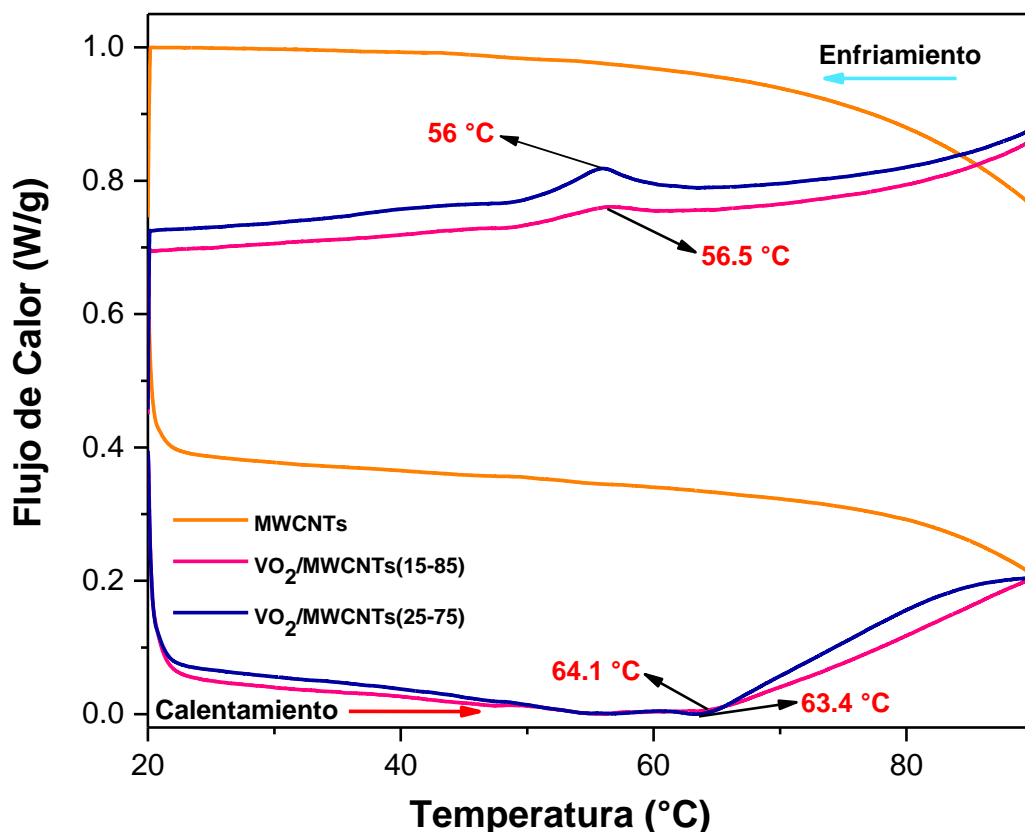


Figura 32. Imágenes de DSC de a) $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ 15-85% y b) $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ 25-75%.

4.3 Etapa 2. Preparación de suspensiones con base en VO₂(M) y MWCNTs

Dado que la aglomeración de los nanomateriales limita o disminuye sus propiedades físicas, químicas, eléctricas, mecánicas y térmicas; es de gran relevancia el estudio de éstos en solución, ya que, éstos serán incorporados en el cementante a través del agua de mezcla. Por lo que, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para la obtención de nanosuspensiones homogéneas y conocer el comportamiento de los nanocompósitos en solución para el desarrollo de las pastas de yeso, se realizaron inicialmente pruebas visuales. Éstas permitieron descartar algunos dispersantes y concentraciones para posteriormente llevar a cabo los análisis de dispersión de luz dinámica. Para estas pruebas, se utilizaron concentraciones de 0.25 hasta 2% de VO₂(M), así como una concentración de 0.5% de dispersante como se mencionó en el capítulo 4, las nanosuspensiones fueron monitoreadas por 28 días o en su defecto hasta observar una precipitación total (**figura 33**).



Figura 33. Pruebas visuales de las nanosuspensiones utilizando PEG al 0.5% como dispersante a 0, 5, 10 y 15 días.

Como se puede observar en las pruebas visuales, en el día uno, las nanopartículas presentan una aparente homogeneidad, con cada uno de los dispersantes. Sin embargo, a partir del día 5 se observó una considerable

precipitación de las nanopartículas de $\text{VO}_2(\text{M})$ que se encontraban suspendidas PEG. A los 10 días nanosuspensiones con PEG se observaron totalmente precipitadas con excepción a la que contenía una concentración de 0.025% de nanopartículas, en éstas las nanopartículas permanecieron suspendidas hasta el día 15; no obstante, su comportamiento inestable hace inadecuadas a estas nanosuspensiones para su aplicación, ya que esto podría generar aglomeraciones en las mezclas. Con base en esto, se decidió descartar el PEG como dispersante.

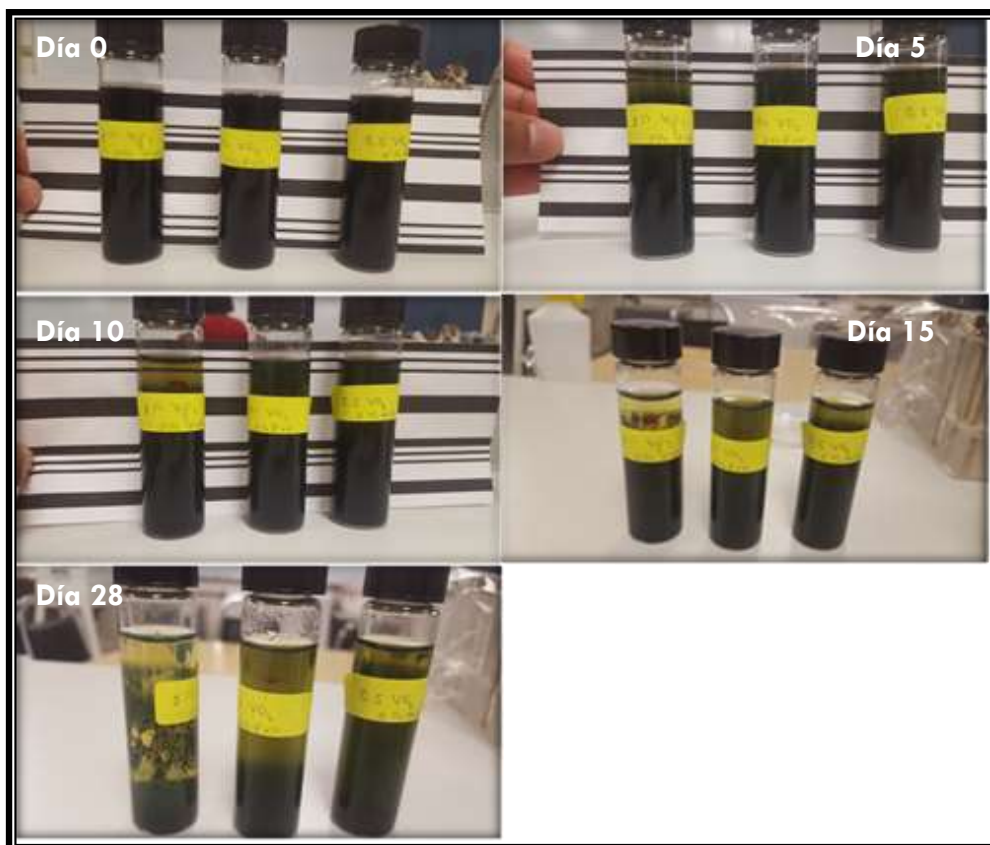


Figura 34. Pruebas visuales de la nanosuspensiones utilizando PVP al 0.5% como dispersante a 0, 5, 10, 15, 28 días.

El estudio de la nanosuspensiones utilizando PVP como dispersante permitió conocer la estabilidad de las nanosuspensiones (**figura 34**), observándose inestabilidad desde el día 5 a una concentración del 2%, en cambio, las soluciones con 0.5% y 1% dieron lugar a sistemas metaestables. Consecuentemente, a los 15 días las muestras a una concentración de 2 y 1% mostraron inestabilidad, en comparación con la nanosuspensión del 0.5%, mostrándose de esta forma una mejor estabilidad hasta los 28 días. Lo que

contribuyó a descartar las concentraciones del 1 y 2% de nanocompósito. De esta manera se concluyó la utilización de una concentración del 0.5% de nanocompuestos y 0.5% de dispersante para posteriores estudios en DLS.

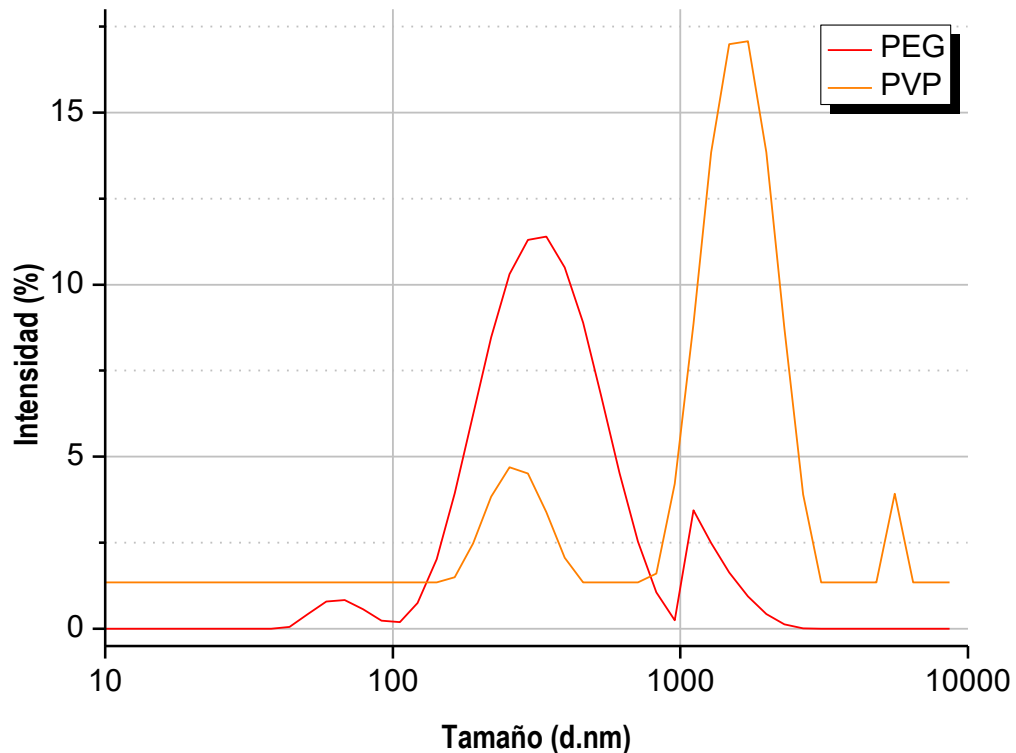


Figura 35. Distribución de tamaño de partícula de MWCNTs utilizando PVP y PEG como dispersantes al 0.5%.

El comportamiento de las nanopartículas en solución fue analizado en función del pH mediante DLS, al igual el tamaño promedio de los nanomateriales. En la **figura 35** se expone la distribución de tamaño de partícula de los MWCNTs utilizando PEG y PVP como dispersante. Donde se pueden observar tres señales para cada uno de los dispersantes. Las nanosuspensiones de los MWCNTs utilizando PVP como dispersante mostraron tamaños promedio mayores que a los 1587 nm provocando inestabilidad en la solución, dando como resultado la presencia de agregados en la suspensión. Por otro lado, los MWCNTs dispersos en PEG mostraron un tamaño entre los 314 nm resultando una solución metaestable, así mismo indica que los nanotubos presentan mayor homogeneidad y dispersión.

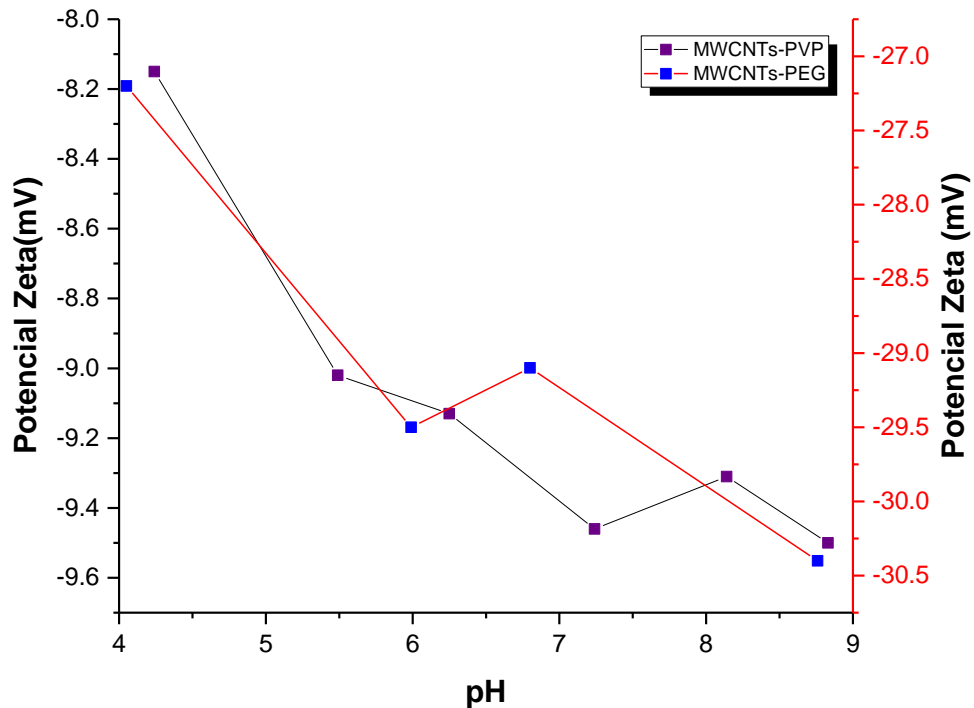


Figura 36. Efecto de pH en el potencial Zeta, obtenido por DLS de MWCNTs utilizando PVP y PEG al 0.5% como dispersantes.

Los datos de potencial Z, **figura 36** mostraron claramente que la carga superficial de los nanotubos disminuye al tener como dispersante el PVP. Así mismo, se puede observar que el pH no afecta de forma significativa a la estabilidad de la nanosuspensión. Esto se debe a que con el PVP se obtiene valores de potencial Z más negativos en comparación con el PEG. Por otra parte, las nanosuspensiones en PEG, al disminuir el pH, muestran una fuerte segregación de los nanotubos. Sin embargo, la estabilidad de la nanosuspensión mejoró, al incrementar el pH a 8.1. Como se puede observar, la nanosuspensión en los valores de fraguado de pH que se tienen durante el fraguado del yeso de 6-7.5 los valores de potencial Z se mantienen indicando que las nanopartículas se mantendrán dispersas, promoviendo una distribución homogénea en la matriz de yeso [125].

Los resultados de la distribución de tamaño de partícula para el VO₂(M) se presenta en la **figura 37**. En ellos se pueden apreciar tres curvas pertenecientes a las nanosuspensiones dispersadas en agua, PEG y PVP, observándose 2 picos para las nanosuspensiones dispersas en agua y PVP,

lo que sugiere que se tienen dos diferentes tamaños promedio, no obstante, la cantidad de partículas promedio de 244 nm es mucho mayor, además la curva del PVP presenta una forma monodispersa, en comparación con las otras dos nanosuspensiones. Esto indica una mayor cantidad de nanopartículas de dicho tamaño. Contrario a esto, las nanosuspensiones preparadas con PEG mostraron una mayor inestabilidad, así como un tamaño de partícula promedio de 425 nm. Igualmente, la amplitud de la distribución y la intensidad indican una agregación de los nanomateriales.

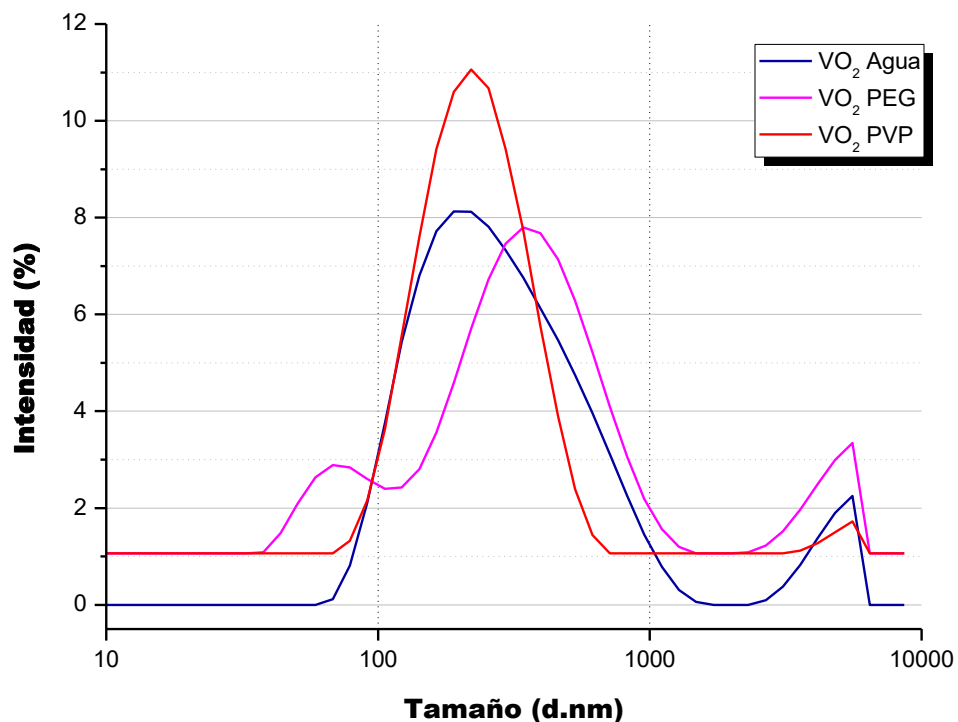


Figura 37. Distribución de tamaño de partícula de $\text{VO}_2(\text{M})$ utilizando PVP y PEG como dispersantes al 0.5%.

En la **figura 38** se muestran las pruebas del efecto del pH en el potencial Z. Los resultados del potencial Z, mostraron una segregación en cada una de las nanosuspensiones, cuando el pH es ácido. Cuando el pH incrementó a 5.4 en las nanosuspensiones, la carga eléctrica se incrementó dando lugar a soluciones más estables en agua y PEG. Estas nanosuspensiones fueron estables en pH altos, desde neutros hasta básicos. Por otro lado, los nanomateriales en PVP tienden a sedimentarse a medida que el pH se convierte en básico. No obstante, los nanomateriales en PVP tienden a ser estables en pH neutro. Como se puede apreciar, los pH donde



se presenta una mayor estabilidad para ambos nanomateriales desde pH neutro hasta básico, lo que es de gran trascendencia debido a que estos materiales serán utilizados en el área de la construcción, donde son expuestos a estos valores de pH.

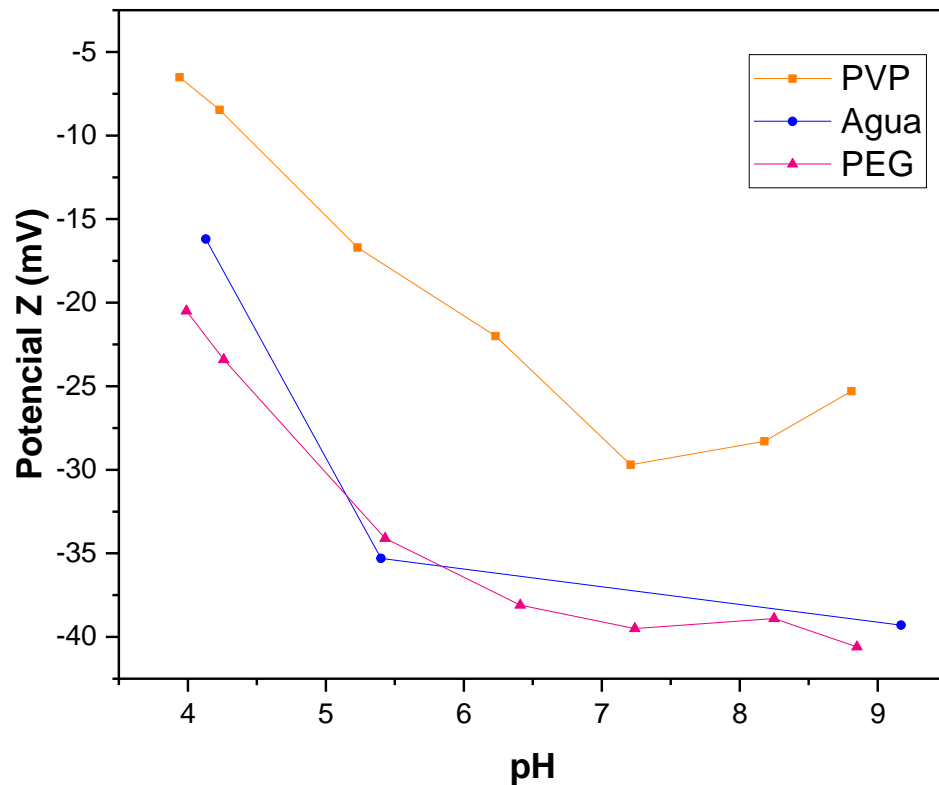


Figura 38. Efecto de pH en el potencial Zeta, obtenido por DLS de $\text{VO}_2(\text{M})$ utilizando PVP y PEG al 0.5% como dispersantes y agua.

Basados en los resultados de este estudio, se puede concluir que el PVP contribuye a una dispersión más homogénea para los nanomateriales, en comparación con el PEG, fortaleciendo los resultados obtenidos en las pruebas visuales realizadas, además brindar el conocimiento necesario para discernir sobre estos dos dispersantes.



4.4 Etapa 3. Propiedades mecánicas y caracterización del cementante desarrollado con base en yeso y nanomateriales.

Como se mencionó en el método, se realizaron dos relaciones de a/y con la finalidad de conocer la relación óptima para la trabajabilidad en las pastas. Inicialmente se trabajó con la relación a/y de 0.70, como se puede observar en la **tabla 15**, las pastas presentaron índices de fluidez entre ~20 y ~17 cm. Pese a esto, se percibe una reducción de la fluidez en las pastas con nanomateriales y dispersante (**figura 39a**). Por otra parte, en los resultados de las pruebas de fluidez con relación de 0.65 a/y (**tabla 15**) se puede apreciar nuevamente una reducción en el índice de fluidez de ~18 cm y ~16 cm, al tener los nanomateriales y el dispersante presente en la mezcla (**figura 39b**). Esto podría deberse a que el tamaño de la partícula y % de adición de los nanomateriales contribuyen al tiempo de hidratación de la mezcla, así como a la plasticidad y velocidad de fraguado. Indicando que la trabajabilidad más conveniente para la elaboración de las mezclas es con una relación de 0.65 a/y, ya que esto contribuye a una menor pérdida de nanomateriales ocasionado por el sangrado del cementante, lo cual no es deseable.

Tabla 15. Pruebas de fluidez.

MATERIALES	FLUIDEZ RELACIÓN A/Y 0.70	FLUIDEZ RELACIÓN A/Y 0.65
YESO	20.50 cm	18.17 cm
VO ₂ (M)/YESO	20.35 cm	17.75 cm
VO ₂ (M)/YESO/PVP	18.85 cm	16.62 cm
MWCNTs/YESO	19.67 cm	16.25 cm
MWCNTs/YESO/PVP	17.50 cm	15.37 cm
VO ₂ (M)/MWCNTs/YESO	19.75 cm	16.75 cm
VO ₂ (M)/MWCNTs/YESO/PVP	19.37 cm	18.37 cm

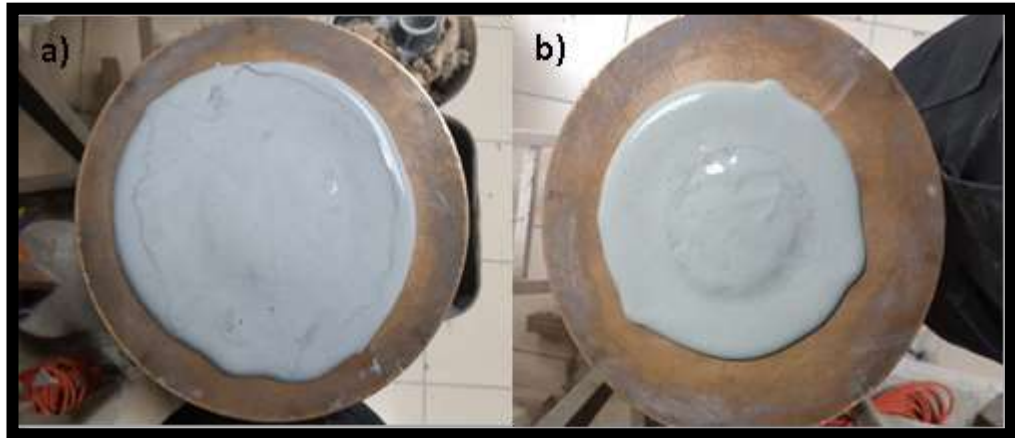


Figura 39. Pastas relación agua/yeso a)0.70 y b)0.65.

Los resultados obtenidos de las pruebas a compresión a diferentes edades de los especímenes sin PVP y con PVP se muestran en la **figura 40 y 41**. En cada una de estas figuras se pueden apreciar 3 líneas paralelas, las cuales corresponden a las resistencias a compresión de la muestra de referencia (yeso) a 3, 7 y 14 días. En la **figura 40** se observó un incremento significativo en la resistencia a la compresión en los especímenes **A6, C1, C2 y C3**, desde edades tempranas de 3 días, con respecto a la muestra de referencia. Por otra parte, a una edad de 7 días se puede observar una baja resistencia a la compresión, con respecto a la referencia, alcanzando el nivel de resistencia de la referencia sólo el espécimen **A4**, lo cual podría deberse a la ausencia del dispersante en la mezcla, ya que éste puede retardar el tiempo de fraguado en las pastas.

Esto se debe principalmente a que el dispersante minimiza o previene la floculación de las partículas de los cementantes, debido a que el dispersante es adsorbido durante la hidratación sobre las partículas del cementante, lo cual provoca que la superficie de estas se cargue negativamente, creando una capa protectora alrededor de las partículas, provocando que las moléculas de agua se vean obstaculizadas para llegar a la superficie de las partículas del cementante no hidratadas y la hidratación se ralentiza. Resultando en una cantidad poco considerable de productos de

hidratación los cuales dan rigidez a la pasta, de esta forma la pasta permanece plástica durante un período más largo.

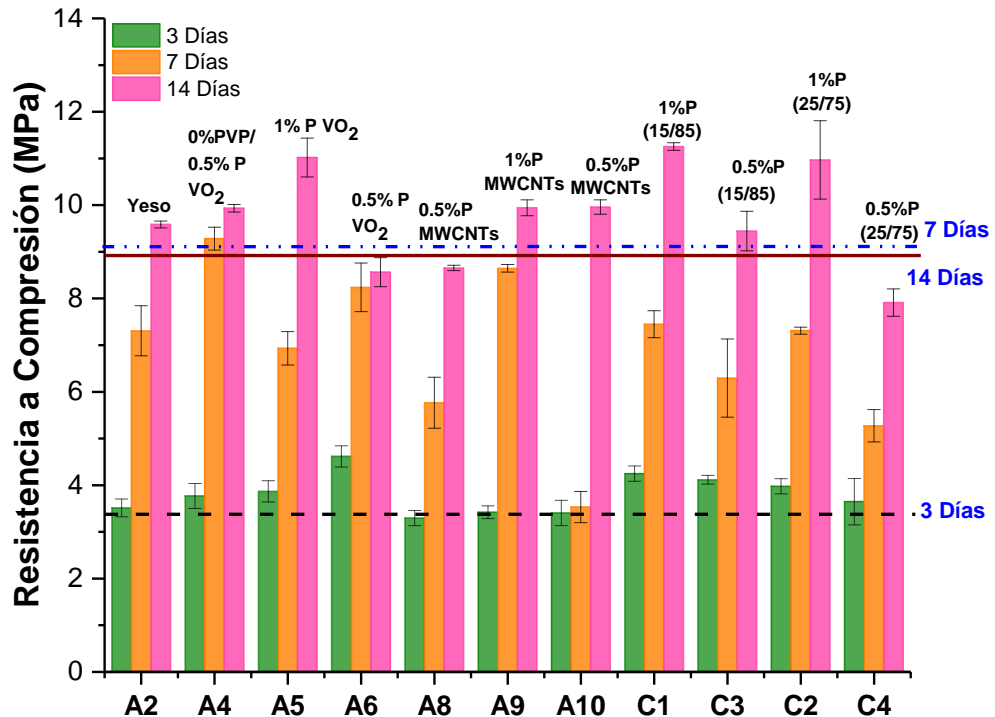


Figura 40. Resistencia a la compresión de yeso con nanocompuestos a 1%p y 0.5%p utilizando PVP como dispersantes a 3, 7 y 14 días.

A 14 días los especímenes alcanzaron sus máximas resistencias a la compresión. Como se logra apreciar, el yeso mostró un decremento insignificante con respecto al día 7; no obstante, los especímenes con nanomateriales sobrepasaron la resistencia máxima del yeso a 7 días en los especímenes **A4**, **A6**, **A9**, **A10**, **C1**, y **C4**. De las anteriores, las muestras **A5**, **C1** y **C2** presentaron un incremento superior de 11, 11.25 y 10.9 MPa respectivamente. El incremento observado se debe a que los nanomateriales pueden realizar un efecto de relleno en los poros que se encuentran en la matriz cementante, contribuyendo a la resistencia a la compresión. En conclusión, la incorporación de los nanomateriales en ninguno de los casos tuvo un efecto negativo, mostrando una buena compatibilidad en el yeso e incluso mejorando su resistencia; observando que la muestra **C2** preparada con el nanocompuesto en una relación de 15% MWCNTs y 85% VO₂(M) a 1% de adición en el yeso, alcanzó una resistencia a la compresión de 11.3 MPa.

Los resultados fueron comparados con otras investigaciones que se discutirán posteriormente [126]–[128].

Se seleccionaron algunas muestras para ver si existía un efecto en la resistencia a la compresión con respecto al dispersante. En la **figura 41** se muestran los resultados obtenidos de las pruebas a compresión de los matrices cementantes, utilizando PEG como dispersante. Donde se puede apreciar que al utilizar este dispersante el fraguado del espécimen es más lento, en comparación con las muestras donde no se utilizó dispersante y con PVP, lo cual impacta en la resistencia a la compresión. De esta forma, a los 7 días su resistencia sigue muy por debajo de la muestra de referencia, indicando que el material aún no alcanza el tiempo de fraguado indicado. Finalmente, a edades de 14 días se observó un incremento evidente en la resistencia a la compresión. Adicionalmente a esto, se pueden observar los mejores resultados para el espécimen **A7**, el cual presentó una resistencia de 9.65 MPa, sobrepasando la resistencia del yeso convencional.

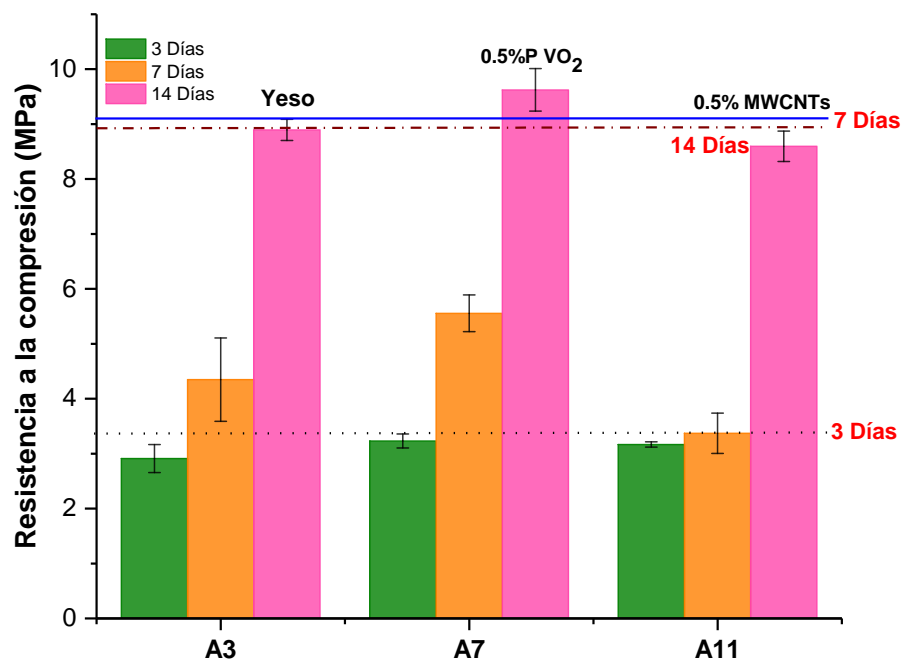


Figura 41. Resistencia a la compresión de yeso con nanocompuestos a 1%p y 0.5%p utilizando PEG como dispersantes a 3, 7 y 14 días.



Como se mencionó anteriormente, esto se debe al tamaño de la partícula, ya que rellenan los poros más pequeños de la pasta, reduciéndose la porosidad capilar de la pasta e incrementando su resistencia a la fisuración. Pese a esto, el VO₂(M) presenta un mejor desempeño, en comparación con los MWCNTs, lo cual supone que se puede deber a la forma de la nanopartícula, la cual entra directamente en el poro de la matriz cementante, a diferencia del MWCNTs el cual, al presentar una morfología en forma de tubo. Como se discutió anteriormente, el dispersante retarda la permeabilidad y segregación del cementante, a edades tempranas y finales del fraguado conduciendo a la obtención de matrices más resistentes gracias a una mayor formación de fases; por lo que, comparando los resultados del PVP y PEG, se puede observar que se obtienen mejores resultados a edades finales del espécimen con PEG, lo cual lleva a concluir que estos resultados se deben no sólo a la integración del nanomaterial, sino que la dispersión y el tiempo de fraguado son factores que contribuyen a una mejora en las propiedades mecánicas del cementante.

Tabla 16. Resistencia a la compresión de yeso con PCM reportados.

PCMs	Proporción (% P) de PCM	Resistencia Mat. Ref. (MPa)	Resistencia MPa	Ref.
VO ₂ (M)/MWCNTs (15-85)	0,5, 1	9.5	9.5, 11	Esta investigación
Parafina/ EG/ Fibras de Carbono Orgánico/ Perlita Expandida	10, 20	18.8	6, 4.7, 1.4, 7.7	[84]
Orgánico/Grafito Expandido (EG) Parafinas/EG	10, 20, 30	2.85	2.75, 2.5, 2.3	[85]
	5,10, 15, 20	11.6	8.8, 7.5, 6.8, 6.3	[86]
	5, 10, 20	19	13, 10, 6	[88]

Los resultados fueron comparados con otros estudios. En la **tabla 16** se pueden observar los resultados de las pruebas a compresión de diversos PCM incorporados a yeso, donde se observa claramente una disminución significativa en las propiedades mecánicas del cementante, lo cual se atribuye a la gran cantidad de PCM contenido en la muestra, lo que genera aglomeraciones. Contrario a esto, los resultados obtenidos en este estudio muestran un incremento en la resistencia del cementante hasta 1.5 MPa para



la muestra con 1% de $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$, por lo que se puede concluir que el material con base en $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ utilizado como SS-PCM, no genera disminución de las propiedades mecánicas en el material de construcción.

Con la finalidad de confirmar la presencia de los nanomateriales en el yeso, se realizaron análisis de SEM y EDS. Las imágenes derivadas de la microscopía electrónica de barrido fueron obtenidas a X10,000 aumentos, observándose las láminas de yeso en casi una totalidad. Debido a que $\text{VO}_2(\text{M})$ presentaba tamaños nanométricos no se logró observar su morfología, así mismo esto lleva a suponer que las nanopartículas de $\text{VO}_2(\text{M})$ podrían estar dentro de los poros del cementante; no obstante, en la **figura 42a y d** se muestran los resultados obtenidos para los especímenes con $\text{VO}_2(\text{M})$ y nanocompósito, donde se observaron aglomeraciones del material. El $\text{VO}_2(\text{M})$ presente en el yeso se muestra en la **figura 42a** delimitando la zona en color rojo. Mediante el mapeo y EDS (**figura 42a, b-c**) se conoció la composición química de dichas aglomeraciones, una señal perteneciente al Vanadio ratificó su existencia en el cementante.

Las imágenes de SEM de los MWCNTs mostraron un comportamiento similar al observado en el $\text{VO}_2(\text{M})$, confirmando mediante la aglomeración de los MWCNTs su incorporación en el cementante (**figura 42d**). De esta forma se puede concluir que los nanomateriales son capaces de entrar en los poros del cementante, lo cual es de gran importancia en las propiedades térmicas y mecánicas. La inexistente información sobre la integración de este tipo de nanocompuestos en el yeso permitió contribuir al conocimiento de estos materiales. Así mismo, se podría sugerir un análisis de microscopía electrónica de transmisión para conocer cómo se encuentra en el poro del cementante.

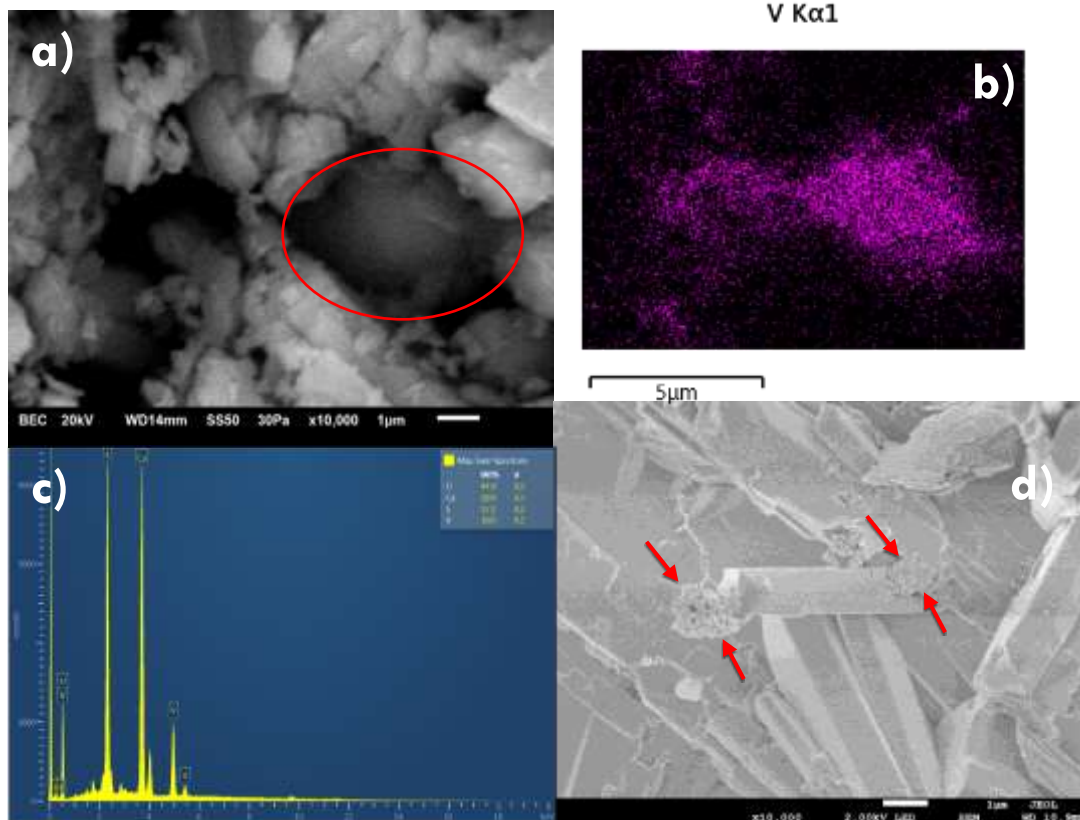


Figura 42. Imágenes de SEM de nanomateriales en matrices de yeso X10,000 de a) VO₂(M) 1%, b) Mapeo VO₂(M) 1% c) EDS VO₂(M) y d) VO₂(M)/MWCNTs.

4.5 Etapa 4. Propiedades térmicas del cementante desarrollado base yeso y nanomateriales.

Los resultados de las pruebas de conductividad térmica en las pastas se presentan en la **figura 43**. Los especímenes se evaluaron a 3, 5, 7, 14 y 28 días para conocer el efecto de la humedad en la conductividad térmica. Todos los especímenes fueron comparados con yesos, siendo éste el material de referencia, indicando una conductividad máxima de 1 y 0.3 W/mK a edades tempranas y finales, respectivamente. Por otro lado, se logra apreciar en la gráfica al tercer día que las muestras presentan altas conductividades térmicas, dentro de las que destacan la **A5** que contiene 1% de VO₂(M), así como la **A10**, **C2** y **C4** con un contenido de 0.5% y 1% de nanocompuesto 75-25, presentando conductividades térmicas de 3.6, 1.52, 1.50 y 1.58 W/mK respectivamente. El estudio demostró que la humedad puede incrementar la



conductividad, debido a que al perder humedad con el paso del tiempo ésta decrece.

En el quinto día, las muestras que presentaron una mayor conductividad térmica fueron **A6**, **C2** y **C4**, con 0.5% de VO₂(M) y 0.5% y 1% de VO₂(M)/MWCNTs 25-75, donde se obtuvieron resultados máximos de 1.69 W/mK. Así, a partir del séptimo día se pudo observar una estabilidad térmica debido a una menor pérdida de humedad. Como se sabe, el agua presenta alta conductividad térmica, lo cual contribuye al incremento de la misma en los materiales, teniendo como consecuencia que, a mayor pérdida de humedad en el espécimen menor conductividad térmica. Finalmente, a edades de 28 días, las muestras que presentaron un mejor resultado en la conductividad térmica fueron las preparadas con MWCNTs de 0.54 W/mK, teniendo una diferencia de aproximadamente 16% con respecto a la muestra de referencia. Esto se debe principalmente a la conductividad que los nanotubos presentan, no obstante, se ha probado que la orientación, así como la longitud de los nanotubos son de suma importancia en la conductividad térmica, esto se debe principalmente a que la conductividad se da a partir de la propagación de los fonones por vibraciones por lo que la conductividad aumenta con la longitud. La orientación de los nanotubos permite un flujo de calor a través de la interfaz de tubo-tubo, de esta forma cuando dos nanotubos están a la distancia de las fuerzas de van del Waals, el calor se transfiere de una capa a otra por lo que estos factores deben ser considerados si se desea incrementar esta propiedad [129], [130].

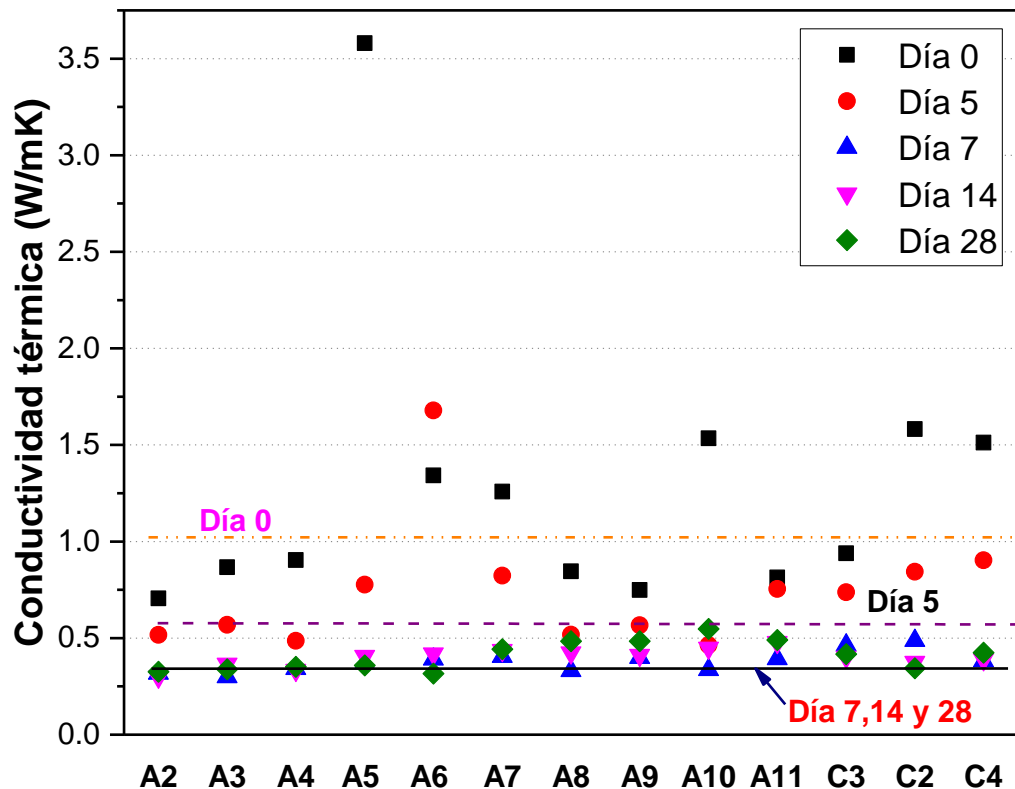


Figura 43. Conductividad térmica de los nanocompuestos incorporados en yeso a 1%p y 0.5%p utilizando PVP y PEG como dispersantes a 3,5, 7, 14 y 28 días.

Al realizar la comparación entre los resultados de los especímenes de yeso y nanocompuesto de $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ se puede observar que la muestra **C4** preparada con el nanocompuesto en una relación de 25% $\text{VO}_2(\text{M})$ y 75% MWCNTs al 0.5% de adición en el yeso, exhiben una conductividad térmica de 25% más que el yeso convencional. La muestra **C2**, la cual contenía la misma relación $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$ (15-85) con 0.5% de adición en el yeso, no presentó una diferencia sobre la conductividad térmica, en comparación con la muestra **C4**. Por lo tanto, se puede concluir que la sinergia entre los MWCNTs y el $\text{VO}_2(\text{M})$ contribuye a un incremento significativo del 15% en la conductividad térmica, con respecto al yeso. Por otra parte, la humedad de los especímenes contribuye en la conductividad térmica, a causa de la conductividad del agua presente, por lo que, si los materiales son instalados en climas húmedos con altas temperaturas, podrían mejorar la conductividad térmica. Así mismo, se puede observar que la conductividad térmica no se ve afectada de forma significativa por el uso de materiales



poliméricos como dispersantes. Aportando al estudio del VO₂(M) como SS-PCM y el efecto de los MWCNTs sobre sus propiedades térmicas.

Los resultados obtenidos se encuentran en los intervalos que presentan otros PCM comerciales. En la **tabla 17** se exhiben dichos datos. Como se puede observar, las proporciones incorporadas en el yeso de PCM orgánico son hasta 90% más altas que las incorporadas en este trabajo. Asimismo, se destaca un incremento en la conductividad térmica, al ser incorporado en el cementante a diferencia de lo reportado. De esta manera se puede apreciar eminente decremento en la conductividad térmica en altas proporciones de PCM presente en el espécimen. De acuerdo con los autores, este comportamiento está asociado con la resistencia de contacto térmico en la superficie del PCM incorporado, ya que, el área de interfaz aumentará al incrementar la cantidad de partículas micrométricas presentes. Así mismo, como se mencionó anteriormente, otro factor que podría estar afectando es la aglomeración de los PCM.

Tabla 17. Conductividad térmica de PCM incorporados en yeso.

PCMs	Proporción (%)	Conductividad térmica (W/mK)		Ref.
		Sin PCM	Con PCM	
VO ₂ (M)/MWCNTs (15-85)	0.5	0.34	0.42	Esta investigación
VO ₂ (M)/MWCNTs (25-75)	0.5	0.34	0.42	Esta investigación
n-Octadecano	30, 50, 60	0.48	0.31, 0.31, 0.24	[22]
Perlita Expandida	30, 50	0.24	16, 13	[79]
Parafina/ EG/ Fibras de Carbono	10, 20	0.74	1.35, 1.46	[84]
Parafina	20, 30, 50	0.48	0.40, 0.34, 0.26	[88]
Parafina	10, 20, 30	0.74	0.26, 0.20, 0.16	[131]

De lo que se concluye, que los MWCNTs contribuyen al incremento de la conductividad térmica en el VO₂(M), dando como resultado un nanocompósito que no disminuye la conductividad térmica del material y no se requiere utilizar grandes cantidades para aumentar de esta propiedad térmica.

Como se describió en la **sección 3.5**, las pruebas de comportamiento térmico fueron realizadas a los especímenes que presentaron un mejor desempeño en la conductividad térmica y pruebas mecánicas. Éstas fueron probadas en una cámara cerrada a 70 °C, 60 °C, 40 °C y 25 °C respectivamente, monitoreando la temperatura de la cara externa expuesta directamente a la fuente de calor, así como, la temperatura interna a la mitad del espesor de la probeta. En la **figura 44** se muestra un esquema de la configuración del sistema en el espécimen para el monitoreo de evaluación de conducción térmica.

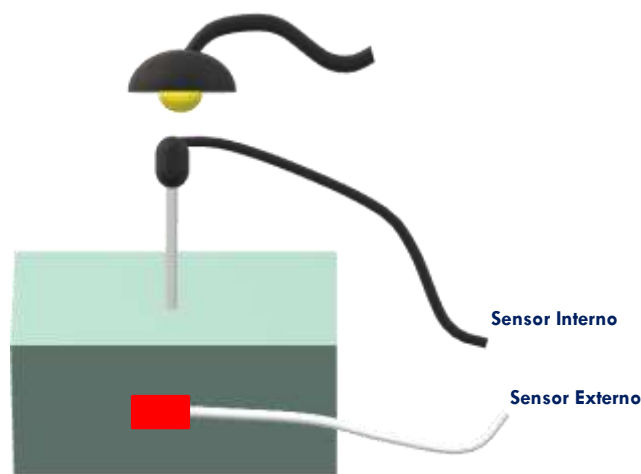


Figura 44. Monitoreo de conducción de calor a través del espécimen interna y externamente.

Los resultados obtenidos producto del calentamiento y enfriamiento, interno y externo de las muestras se presentan en la **figura 45**. Así mismo, las temperaturas máximas y la diferencia de temperatura entre la muestra de referencia vs. nanomateriales son presentadas en la **tabla 18-20**

Los resultados obtenidos de las muestras expuestas a 70 °C se muestran en la **figura 45a**, así como, ΔT en la **tabla 18**. Como se logra apreciar, la muestra de referencias (yeso) alcanzó una temperatura máxima de 64 °C en un tiempo de 120 min, mientras que las muestras con VO₂(M) a 1 y 0.5% presentaron una temperatura máxima de 59 °C y 60 °C respectivamente en el mismo intervalo de tiempo, teniendo una ΔT de 5 y 4 °C como se muestra en la **tabla 18**. Así mismo, los especímenes con MWCNTs a 1, 0.5% y el compósito (15-85) a 1% presentaron una reducción



de temperatura de 10, 12 y 11 °C con respecto al yeso, alcanzando temperaturas de 52, 54 y 53 °C.

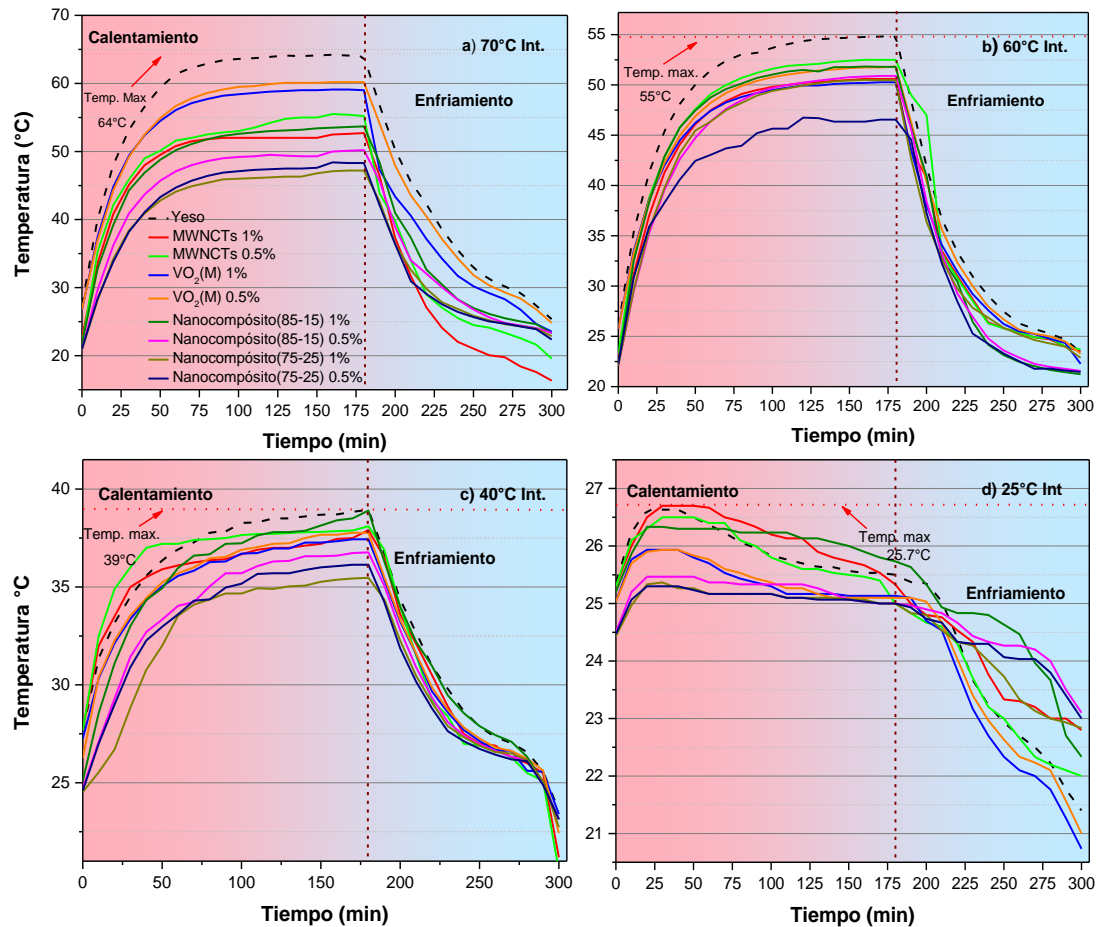


Figura 45. Evaluación de aislamiento térmico en cámara cerrada 70 °C, 60 °C, 40 °C y 25 °C. Monitoreo de temperatura de calentamiento interno del espécimen.

Los picos de temperatura del nanocompuesto utilizado como SS-PCM en la matriz cementante mostraron una disminución significativa en su temperatura de 14.5, 18 y 17 °C con respecto al yeso. Como se pueden observar los especímenes con VO₂(M), alcanzaron mayores temperaturas en comparación los especímenes con MWCNTs. Este comportamiento de los materiales frente al calor se puede asociar con el almacenamiento de energía térmica, ya que ésta se almacena ocasionando un incremento en la temperatura del material. Como se sabe, el almacenamiento está asociado directamente al Cp, por lo que, al presentar un Cp alto éste tardará más en elevar 1°C su temperatura. Los nanotubos de Carbono presentan un Cp



superior al $\text{VO}_2(\text{M})$, por lo que éstos tardarán más en elevar su temperatura, en comparación con la muestra de referencia y el $\text{VO}_2(\text{M})$. Por otra parte, la reducción de temperatura en los especímenes con nanocompuestos puede asociarse con el C_p de los nanotubos de Carbono y al cambio de fase del $\text{VO}_2(\text{M})$, debido a que un sistema requiere calor cuando existe un cambio de fase, por lo que la temperatura en el espécimen tenderá a disminuir. De esta manera se puede incidir que, al tener estos dos factores presentes, se requiere una mayor cantidad de energía para elevar la temperatura del material [117].

interfiere directamente en el incremento de temperatura de los especímenes.

Tabla 18. Temperatura interna máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 70 °C a 120 min.

Material	Calentamiento		Enfriamiento	
	Temp. Int (°C)	ΔT	Temp. Int (°C)	ΔT
Yeso	64	-	25	-
MWCNTs 1%	52	12	16	9
MWCNTs 0.5%	54	10	19	6
$\text{VO}_2(\text{M})$ 1%	59	5	23	2
$\text{VO}_2(\text{M})$ 0.5%	60	4	25	0
Nanocompuesto (15-85) 1%	53	11	23	2
Nanocompuesto (15-85) 0.5%	49.5	14.5	23	2
Nanocompuesto (25-75) 1%	46	18	23	2
Nanocompuesto (25-75) 0.5%	47	17	22	3

En la misma figura se puede observar el enfriamiento de los especímenes, la velocidad de enfriamiento se puede asociar con la conductividad térmica. Partiendo sobre la misma cantidad de calor suministra de 70 °C a todos los materiales, la temperatura interior de cada material dependerá de la velocidad de evacuación de calor que permita el material, que, a su vez, depende de la conductividad térmica. De esta forma, las muestras que presentaron una menor temperatura fueron las que contenían MWCNTs y los nanocompuestos, lo cual concuerda con lo antes mencionado, ya que, los MWCNTs presentan alta conductividad térmica, favoreciendo a la liberación de calor. De igual modo, al incorporar los MWCNTs en el $\text{VO}_2(\text{M})$ se puede apreciar una velocidad de liberación de calor similar a la de los



MWCNTs, mientras que el yeso, al presentar una baja conductividad térmica libera el calor lentamente.

Tabla 19. Temperatura interna máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 60 °C a 180 min.

Material	Calentamiento		Enfriamiento	
	Temp. Int (°C)	ΔT	Temp. Int (°C)	ΔT
Yeso	55	-	25	0
MWNTCs 1%	51	4	25	0
MWNTCs 0.5%	52.5	2.5	25	0
VO ₂ (M) 1%	50	5	25	0
VO ₂ (M) 0.5%	52	3	25	0
Nanocompósito (15-85) 1%	52	3	22	3
Nanocompósito (15-85) 0.5%	51	4	22	3
Nanocompósito (25-75) 1%	50.5	4.5	24	1
Nanocompósito (25-75) 0.5%	46	9	22	3

En la **figura 45b y c**, se muestran los resultados de los especímenes evaluados a 60 y 40 °C durante 3 h. Como se puede apreciar, la muestra de referencia evaluada a 60 °C (**tabla 19**), presentó un mayor incremento en su temperatura interior, alcanzando los 55 °C en 180 min, mientras que las evaluadas a 40 °C alcanzaron una temperatura máxima de 39 °C (**tabla 20**). Las muestras preparadas con nanocompuestos no presentaron una diferencia significativa en su comportamiento entre ellas. Este comportamiento estable en las muestras, puede atribuirse a que el calor es una propiedad extensiva, así que el cambio de temperatura que resulta al transferir calor a un sistema depende de cuantas moléculas hay, por lo que, al tener una menor cantidad de moléculas, menor será la transferencia y la ganancia de calor será menor.

El enfriamiento de los especímenes presenta un comportamiento similar al de 70 °C, es decir que la muestra de yeso es la que presentó un mayor tiempo en enfriarse. Contrario a esto, las muestras que presentaron una menor temperatura a 300 min fueron las que contenían los nanocompuestos. Finalmente, en la **figura 45d** se observan los resultados de las muestras evaluadas a 25 °C. En ellos no se observaron incrementos mayores que 26.6 °C. Sin embargo, este estudio contribuyó a concluir que la



temperatura ambiente no presenta un efecto significativo en el comportamiento térmico del material. De igual manera, las muestras con mejores resultados son las que contienen los compósitos a (25-75) 1% y (25-75) 0.5%.

Tabla 20. Temperatura interna máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 40 °C a 180 min.

Material	Calentamiento		Enfriamiento	
	Temp. Int (°C)	ΔT	Temp. Int (°C)	ΔT
Yeso	39	-	24	-
MWCNTs 1%	38	1	21	3
MWCNTs 0.5%	38	1	20.5	3.5
VO ₂ (M) 1%	37	2	23	1
VO ₂ (M) 0.5%	38	1	22	2
Nanocompósito (15-85) 1%	39	0	23	1
Nanocompósito (15-85) 0.5%	37	2	23	1
Nanocompósito (25-75) 1%	35	4	23	1
Nanocompósito (25-75) 0.5%	36	3	23	1

El comportamiento térmico en la superficie externa del material a 70, 60, 40 y 25 °C, respectivamente se muestra en las **figuras 46a, b, c y d**. Éste fue similar al comportamiento interno con respecto a la ΔT (**tabla 21-23**). Sin embargo, se registraron temperaturas inferiores a las internas de hasta 4 °C, en los mismos tiempos de medición. Esto se debe a la cantidad de calor almacenada en el material y liberada al exterior del mismo.

En la **figura 46a, tabla 21** se puede observar una temperatura máxima para el yeso calentado a 70 °C de 60 °C y una temperatura mínima de enfriamiento de 16 °C, correspondiente a las muestras con MWCNTs 1% a 180 min. Como se puede observar, las muestras con nanomateriales presentan una menor temperatura de calentamiento, tal como sucede en los especímenes analizados interiormente. En los especímenes expuestos a 60 °C se obtuvo una temperatura máxima de 51 °C para el yeso y el espécimen con 0.5% MWCNTs (**figura 46b, tabla 22**). Por otro lado, la muestra que presentó una menor temperatura de enfriamiento fue la del nanocompósito (15-85) 1%. Como se mencionó anteriormente, la incorporación de los



MWCNTs en el VO₂(M) contribuye a una mayor conductividad térmica, favoreciendo a la liberación de calor.

Tabla 21. Temperatura externa máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 70 °C a 120 min.

Material	Calentamiento		Enfriamiento	
	Temp. Ext. (°C)	ΔT	Temp. Ext. (°C)	ΔT
Yeso	60	-	25	-
MWCNTs 1%	49	11	16	9
MWCNTs 0.5%	52	8	22	3
VO ₂ (M) 1%	56	4	24	1
VO ₂ (M) 0.5%	57	3	25.5	0.5
Nanocompuesto (15-85) 1%	52	8	23	2
Nanocompuesto (15-85) 0.5%	49.5	10.5	24	1
Nanocompuesto (75-25) 1%	45	15	23	2
Nanocompuesto (75-25) 0.5%	47	13	24	1

Tabla 22. Temperatura externa máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 60 °C a 180 min.

Material	Calentamiento		Enfriamiento	
	Temp. Ext. (°C)	ΔT	Temp. Ext. (°C)	ΔT
Yeso	51	-	25.2	0
MWCNTs 1%	49.5	1.5	25.4	0.2
MWCNTs 0.5%	51	0	25.4	0.2
VO ₂ (M) 1%	48	3	25.5	0.3
VO ₂ (M) 0.5%	50	0	21.8	3.4
Nanocompuesto (15-85) 1%	48	3	21.8	3.4
Nanocompuesto (15-85) 0.5%	44	7	22.3	2.9
Nanocompuesto (25-75) 1%	48	3	25.1	0.1
Nanocompuesto (75-25) 0.5%	46.5	4.5	22	3.2

Tabla 23. Temperatura externa máxima y ΔT de especímenes evaluados térmicamente a 40 °C a 180 min.

Material	Calentamiento		Enfriamiento	
	Temp. Ext. (°C)	ΔT	Temp. Ext. (°C)	ΔT
Yeso	36	-	25	0
MWCNTs 1%	36	0	20.5	3.5
MWCNTs 0.5%	36	0	20.7	3.7
VO ₂ (M) 1%	37	1	27.4	3.4
VO ₂ (M) 0.5%	37	1	27.5	3.5
Nanocompuesto (15-85) 1%	37	1	27.4	3.4
Nanocompuesto (15-85) 0.5%	36.5	0.5	26.9	2.9

Nanocompósito (25-75) 1%	36	0	26.9	2.6
Nanocompósito (25-75) 0.5%	36	0	26.7	2.7

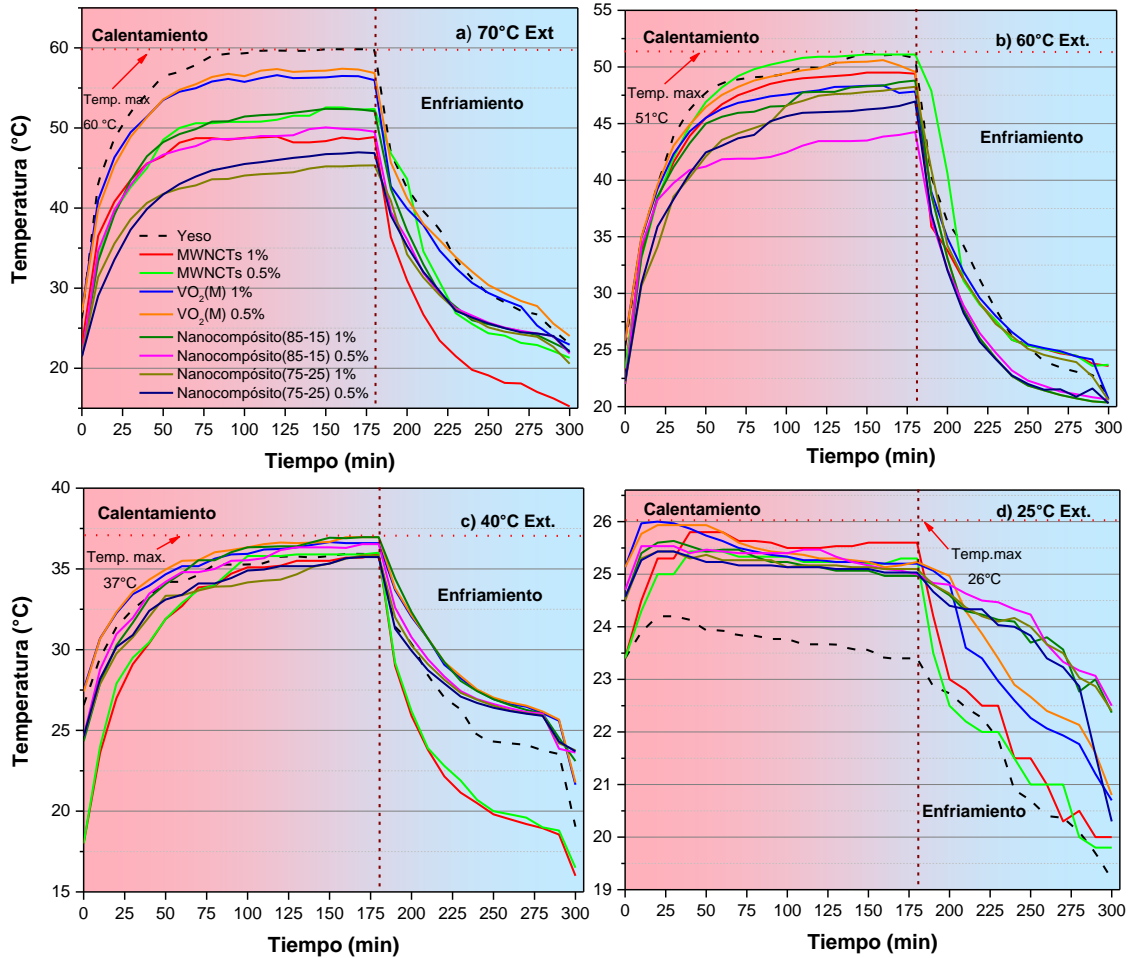


Figura 46. Evaluación de aislamiento térmico en cámara cerrada 70 °C, 60 °C, 40 °C y 25 °C. Monitoreo de temperatura en la superficie externa del espécimen.

Los especímenes evaluados a 40 °C presentaron un comportamiento térmico estable en la mayoría de las muestras; es decir, éstas presentaron poco (1 °C) o nula ΔT a 180 min de calentamiento (**figura 46c, tabla 23**). Contrario a esto, durante el enfriamiento los especímenes presentaron una diferencia significativa de temperatura, alcanzando temperaturas mínimas de hasta 20 °C. Finalmente para las pastas expuestas a 25 °C se pudo observar lo mismo que en las temperaturas internas. Por lo que se concluye que los materiales sintetizados con base en MWNTs y $VO_2(M)$ contribuyen a evitar



el calentamiento del material rápidamente, así como a la modulación de la liberación de calor en el material.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los reportados en otras investigaciones bajo condiciones similares de medición, como se muestra en la **tabla 24**. En ésta, se pueden notar grandes cantidades de adición de PCM (1-50%) en el cementante, contrario a este trabajo, donde la cantidad máxima utilizada fue del 1%. Basados en los resultados reportados por otros autores, a medida que la cantidad de PCM se incrementa, el material tiende a calentarse en menor tiempo, o bien, alcanza una mayor temperatura, como se observó en las pastas con n-Octano y compósitos de PCM. Contrario a esto, al utilizar 1% el material fabricado en este trabajo la temperatura disminuye 1 °C con respecto al espécimen con 0.5%, cuando es calentado a 70 °C y 40 °C; por lo que no hay una diferencia significativa. En conclusión, el SS-PCM fabricado con VO₂(M)/MWCNTs presenta tiempos más prolongados de calentamiento, así como menor temperatura, lo que significa una menor propagación de calor dentro de las edificaciones y una mayor regulación de calor.

Tabla 24. Comparación de PCM reportados incorporados en cementantes.

PCMs	Mat. Const	Prop. (%)	Temp. Cal. (°C)	Temp. Alca. (°C)	Tiempo (min)	Ref.
VO ₂ (M)/MWCNTs (25-75)	yeso	0.5, 1	70, 40 70, 40	47, 36 46, 35	120, 180 120, 180	Esta Investigación
n-Octadecano	yeso	30,50,60	50	47, 45, 43	100	[22]
Ácido estérico/Sepiolita	yeso	20	90, 70	81, 62	12.5, 15	[132]
α, β		20	90, 70	80, 61	12.5, 15	
GO/Ácido cítrico/Parafina/PEG/SiO ₂	yeso	20, 30, 50	50	47	83	[88]
Cáprico-	cemento	1.4, 3	70	63, 64	120	[89]
esteárico/Montmorillonita/Grafeno	cemento	2, 5, 10	40	30, 33, 35	6	[90]
Parafina/Grafeno/n-Octadecano	cemento	10, 15, 20	50	46, 44, 39	70	[91]
PCM-Compósito	cemento	50	50	36	-----	[133]

Los resultados obtenidos permitieron evidenciar que no se requiere de tiempos mayores a 24 horas de síntesis o equipos de alto costo para



tratamiento térmico como son: hornos tubulares o deposición química de vapor o deposición de capa atómica para la obtención del $\text{VO}_2(\text{M})$ y depósito del $\text{VO}_2(\text{M})$ sobre los nanotubos de Carbono. Las pruebas de DSC corroboraron que no existen cambios significativos en la intensidad de los picos exotérmicos y endotérmicos del $\text{VO}_2(\text{M})$, lo cual indica que el material es térmicamente estable. La capacidad calorífica es directamente proporcional con el almacenamiento de calor, por otra parte, la asociación de los resultados de DRX y DSC permitieron comprobar que la cristalinidad está asociada con las propiedades térmicas dado que la transmisión de calor se realiza por fonones, por lo que cuanto más cristalino, mayor será la conductividad térmica, C_p y calor latente.

Así mismo, se comprobó que la incorporación de los MWCNTS en el $\text{VO}_2(\text{M})$ permite disminuir la temperatura de cambio de fase hasta 8 °C. La incorporación del nanoPCM en el yeso permite almacenar/liberar calor. Los resultados de conductividad térmica constataron que la incorporación de los MWCNTs contribuye a incrementar la conductividad térmica del $\text{VO}_2(\text{M})$. De esta forma, en este trabajo se logró obtener un nanoPCM sólido-sólido el cual presenta características similares a los PCMs reportados por otros autores. Al incorporarse en el yeso se observó un comportamiento como termorregulador similar a lo reportado previamente para PCM sólido-líquido, en esta investigación sin incorporaciones en proporciones mayores al 1%P, sin incrementos de volumen ni disminución en la resistencia a la compresión.



5. Conclusiones

1. La síntesis por hidrotérmal asistida por tratamiento térmico a vacío permite la obtención de la fase monoclinica pura del $\text{VO}_2(\text{M})$ desde 200 °C hasta 500 °C obteniendo partícula con tamaños de cristal de hasta 71 nm, lo cual juega un papel de gran relevancia sobre las propiedades térmicas como la transición de fase, almacenamiento de calor latente y C_p .
2. El $\text{VO}_2(\text{M})$ presento una alta estabilidad térmica hasta 20 ciclos, por lo que la cantidad de almacenamiento de calor latente no se ve afectada.
3. La síntesis por combustión asistida por gasificación permitió la obtención del nanoPCM hibrido con base de $\text{VO}_2(\text{M})/\text{MWCNTs}$, sin la necesidad de tiempos prolongados o métodos de síntesis complejos para su obtención.
4. La temperatura de transición del nanoPCM con base de $\text{VO}_2/\text{MWCNTs}$ disminuyó 8 grados en comparación con las nanopartículas de $\text{VO}_2(\text{M})$. La cantidad de $\text{VO}_2(\text{M})$ sobre los MWCNTs afecta la capacidad de almacenamiento de calor latente y C_p del SS-PCM.
5. Los nanosuspensiones presentaron estabilidad en medios ácidos y alcalinos, lo cual contribuyó a su incorporación en el yeso de forma homogénea mediante el uso de PVP como dispersante, esto favoreció a la trabajabilidad del cementante gracias al tamaño de partícula.
6. La muestra C2 preparada con el nanocompuesto en una relación de 15% $\text{VO}_2(\text{M})$ y 85% MWCNTs a 1% de adición en el yeso, mostró mayor resistencia a la compresión de 11.3 MPa, gracias al tamaño del SS-PCM, el cual permitió un efecto de relleno en la porosidad del yeso, por lo que se comprobó que la incorporación de los nanomateriales no tuvo un efecto desfavorable sobre la resistencia a la compresión.
7. Las pruebas de conductividad térmica por hilo caliente permitieron conocer el comportamiento del SS-PCM, la muestra C4 preparada con el nanocompuesto en una relación de 25% $\text{VO}_2(\text{M})$ y 75% MWCNTs al 0.5% de adición en el yeso, exhiben una conductividad térmica de 25% más que el yeso convencional.



8. La temperatura juega un papel importante en el almacenamiento de calor latente del yeso con SS-PCM, las pruebas realizadas a 70, 60, 40 y 25 °C indicaron que a mayor temperatura mayor almacenamiento de calor latente. Las muestras con 25% VO₂(M) a 1 y 0.5% presentaron una temperatura máxima de 48 °C y 47 °C respectivamente en un tiempo de 180 min, teniendo una ΔT de 18 y 17 °C en comparación con el yeso, por lo tanto, la cantidad presente de VO₂(M) en el SS-PCM es de gran importancia para un óptimo almacenamiento de calor, así como una liberación más lenta de este a través del yeso.
9. El SS-PCM desarrollado en este trabajo podría favorecer en la termorregulación de las edificaciones, contribuyendo al ahorro energético, sin sacrificar las propiedades mecánicas de los materiales de construcción.



6. Recomendaciones y Trabajo a Futuro

1. La temperatura de transición de calentamiento disminuyó ~ 8 °C, sin embargo, la temperatura de enfriamiento oscila entre los 56 °C. De acuerdo a la bibliografía, la incorporación de tungsteno, molibdeno o sodio como dopaje pueden disminuir la T_f por lo que se sugiere, indagar sobre el efecto de alguno de estos elementos sobre el SS-PCM.
2. La cantidad de $VO_2(M)$ sobre los MWCNTs es un factor determinante en las propiedades térmicas del nanoPCM, ya que se observó mediante el DSC un incremento en el almacenamiento de calor latente y C_p , de manera que, se recomienda el estudio del efecto de la incorporación en proporciones más altas del $VO_2(M)$ sobre los MWCNTs.
3. El agua utilizada en la preparación de los cementantes provoca un desprendimiento de calor de hidratación. Como se sabe, el agua presenta en su composición un átomo de oxígeno, así pues, al estar presente este átomo junto con la producción del calor de hidratación podrían afectar la fase del $VO_2(M)$. Por tal motivo, es necesario el estudio de estabilidad de la fase $VO_2(M)$ después de ser incorporado en el cementante.
4. Los resultados demostraron que incorporación del SS-PCM no presento un efecto desfavorable sobre las propiedades mecánicas del yeso como se ha reportado en otras investigaciones. Por ello, es aconsejable investigar su comportamiento mecánico y térmico de estos SS-PCM en otros cementantes.
5. En este proyecto los análisis térmicos permitieron evaluar la capacidad del nanocompósito como SS-PCM, comprobando que este material retrasa el calentamiento y la liberación de calor hacia el exterior en el yeso, contribuyendo a una regulación de calor dentro de las edificaciones. Por lo cual, se propone realizar un modelo físico para visualizar el comportamiento del material al ser expuesto a condiciones medioambientales reales a través de las diferentes épocas del año.



7. Referencias Bibliográficas

- [1] A. Ilyas, M. Z. Ahad, M. A. Q. J. Durrani, and A. Naveed, "Synthesis and characterization of PCM based insulated concrete for thermal energy storage," *Mater Res Express*, vol. 8, no. 7, 2021, doi: 10.1088/2053-1591/ac118a.
- [2] IEA, *Global Status Report for Buildings and Construction 2019*. 2019. doi: <https://doi.org/10.1038/s41370-017-0014-9>.
- [3] X. Li, C. Shen, and C. W. F. Yu, "Building energy efficiency: Passive technology or active technology?," *Indoor and Built Environment*, vol. 26, no. 6, pp. 729–732, 2017, doi: 10.1177/1420326X17719157.
- [4] T. G. and et al. Kamel Ben Naceur, "Mexico Energy Outlook," *International Energy Agency, Paris, France*, p. 129, 2016, [Online]. Available: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/MexicoEnergyOutlook.pdf>
- [5] I. Ballarini and V. Corrado, "Application of energy rating methods to the existing building stock: Analysis of some residential buildings in Turin," *Energy Build*, vol. 41, no. 7, pp. 790–800, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.enbuild.2009.02.009.
- [6] A. S. Fleischer, *Thermal energy storage using phase change materials: Fundamentals and applications*, no. 9783319209210. 2015. doi: 10.1007/978-3-319-20922-7.
- [7] I. 7730:2005, "Determinación analítica e interpretación del bienestar térmico mediante el cálculo de los índices PMV y PPD y los criterios de bienestar térmico local," 2005.
- [8] E. C. Araujo, Juan Guasch. Cristina and S. Royo., "Confort térmico," *Erga*, no. 99, p. 2007, 2007, [Online]. Available: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/FichasNotasPracticas/Ficheros/np_enot_99.pdf
- [9] B. Arballo, E. Kuchen, Y. Alamino, and F. Alción, "Evaluación de modelos de confort térmico para interiores," *VIII Congreso Regional de Tecnología de la Arquitectura – CRETA. Desarrollo tecnológico regionalmente sustentable*, no. October, p. 10, 2016.
- [10] M. Song, F. Niu, N. Mao, Y. Hu, and S. Deng, "Review on building energy performance improvement using phase change materials," *Energy Build*, vol. 158, pp. 776–793, 2018, doi: 10.1016/j.enbuild.2017.10.066.



- [11] F. Kuznik and J. Virgone, *Experimental assessment of a phase change material for wall building use*, vol. 86, no. 10. 2009. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.01.004.
- [12] J. Kośny, *PCM-Enhanced Building Components An Application of Phase Change Materials in Building Envelopes and Internal Structures*. USA, Manchester, UK: Springer. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/4604>
- [13] A. Fallahi, G. Guldentops, M. Tao, S. Granados-Focil, and S. Van Dessel, "Review on solid-solid phase change materials for thermal energy storage: Molecular structure and thermal properties," *Appl Therm Eng*, vol. 127, no. December, pp. 1427–1441, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.08.161.
- [14] H. G. Lorsch, K. W. Kauffman, and J. C. Denton, "Thermal Energy Storage for Heating and Air Conditioning.," vol. 1, pp. 69–81, 1976.
- [15] J. H. Son, J. Wei, D. Cobden, G. Cao, and Y. Xia, "Hydrothermal synthesis of monoclinic VO₂ micro- and nanocrystals in one step and their use in fabricating inverse opals," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 10, pp. 3043–3050, 2010, doi: 10.1021/cm903727u.
- [16] D. Verma, D. Singh, P. Kumar, P. Avasthi, and V. Balakrishnan, "Gram scale synthesis of monoclinic VO₂ microcrystals by hydrothermal and argon annealing treatment," *Ceram Int*, vol. 45, no. 3, pp. 3554–3562, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.014.
- [17] J. Zou, Y. Peng, and H. Lin, "A low-temperature synthesis of monoclinic VO₂ in an atmosphere of air," *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, no. 13, pp. 4250–4254, 2013, doi: 10.1039/c3ta01494k.
- [18] K. Kato, J. Lee, A. Fujita, T. Shirai, and Y. Kinemuchi, "Influence of strain on latent heat of VO₂ ceramics," *J Alloys Compd*, vol. 751, pp. 241–246, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.04.094.
- [19] P. Ji, H. Sun, Y. Zhong, and W. Feng, "Improvement of the thermal conductivity of a phase change material by the functionalized carbon nanotubes," *Chem Eng Sci*, vol. 81, pp. 140–145, 2012, doi: 10.1016/j.ces.2012.07.002.
- [20] S. Ranjbar, H. Masoumi, R. Haghghi Khoshkhoo, and M. Mirfendereski, "Experimental investigation of stability and thermal conductivity of phase change materials containing pristine and functionalized multi-walled carbon nanotubes," *J Therm Anal Calorim*, vol. 140, no. 5, pp. 2505–2518, 2019, doi: 10.1007/s10973-019-09005-x.
- [21] N. Shukla, A. Fallahi, and J. Kosny, "Performance characterization of PCM impregnated gypsum board for building applications,"



- Energy Procedia*, vol. 30, pp. 370–379, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.11.044.
- [22] H. Zhang *et al.*, “Preparation and thermal performance of gypsum boards incorporated with microencapsulated phase change materials for thermal regulation,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 102, pp. 93–102, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.03.020.
- [23] T. Shi, W. Sun, and Y. Yang, “Preparation and heat storage/release behavior of latent heat storage gypsum-based building materials,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 47, no. 3, pp. 533–539, 2013, doi: 10.1617/s11527-013-0077-6.
- [24] REBECCA LINDSEY AND LUANN DAHLMAN., “Climate Change: Global Temperature.”
- [25] I. Ballarini and V. Corrado, “Application of energy rating methods to the existing building stock: Analysis of some residential buildings in Turin,” *Energy Build*, vol. 41, no. 7, pp. 790–800, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.enbuild.2009.02.009.
- [26] D. Mendoza, “Consumo eléctrico, confort térmico e impacto ambiental de una institución educativa ubicada en el norte de Argentina,” *TECNIA*, vol. 21, no. 1, Jun. 2021, doi: 10.21754/tecnia.v21i1.1100.
- [27] Ing. Odón de Buen R., “Eficiencia energética en el confort térmico en viviendas de clima cálido en México,” *CONUEE*, vol. 5, Apr. 2020.
- [28] I. El-Darwish and M. Gomaa, “Retrofitting strategy for building envelopes to achieve energy efficiency,” *Alexandria Engineering Journal*, vol. 56, no. 4, pp. 579–589, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.aej.2017.05.011.
- [29] L. F. Cabeza, *Advances in Thermal Energy Storage Systems*. Elsevier, 2015. doi: 10.1016/c2019-0-00061-1.
- [30] M. A. R. Ibrahim Dincer, *Thermal Energy Store: Systems and Applications*, Second. Wiley, 2011.
- [31] R. Stropnik, R. Koželj, E. Zavrl, and U. Stritih, “Improved thermal energy storage for nearly zero energy buildings with PCM integration,” *Solar Energy*, vol. 190, no. August, pp. 420–426, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.08.041.
- [32] J.-E. Kang, K.-U. Ahn, C.-S. Park, and T. Schuetze, “A Case Study on Passive vs. Active Strategies for an Energy-Efficient School Building Design,” no. June, pp. 765–775, 2015, doi: 10.3390/ifou-e004.



- [33] B. Duraković, “Green Energy and Technology PCM-Based Building Envelope Systems Innovative Energy Solutions for Passive Design.” [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8059>
- [34] Thermtest. Intruments-Latin America, “PCM’S para almacenamiento de energía.”
- [35] Y. Konuklu, N. Şahan, and H. Paksoy, *Latent Heat Storage Systems*, vol. 2–5. 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00231-5.
- [36] A. Castell and C. Solé, *Design of latent heat storage systems using phase change materials (PCMs)*. Woodhead Publishing Limited, 2014. doi: 10.1533/9781782420965.2.285.
- [37] G. Nurlybekova, S. A. Memon, and I. Adilkhanova, “Quantitative evaluation of the thermal and energy performance of the PCM integrated building in the subtropical climate zone for current and future climate scenario,” *Energy*, vol. 219, p. 119587, 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119587.
- [38] N. M. B. Patrick J. Shamberger, “Review of Metallic Phase Change Materials for High Heat Flux”.
- [39] A. Sarı, A. Biçer, and G. Hekimoğlu, “Effects of carbon nanotubes additive on thermal conductivity and thermal energy storage properties of a novel composite phase change material,” *J Compos Mater*, vol. 53, no. 21, pp. 2967–2980, Sep. 2019, doi: 10.1177/0021998318808357.
- [40] J.-P. Salvetat *et al.*, “Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes,” 1999.
- [41] X. L. Xie, Y. W. Mai, and X. P. Zhou, “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 49, no. 4. Elsevier Ltd, pp. 89–112, May 19, 2005. doi: 10.1016/j.mser.2005.04.002.
- [42] T. P. Teng, C. M. Cheng, and C. P. Cheng, “Performance assessment of heat storage by phase change materials containing MWCNTs and graphite,” *Appl Therm Eng*, vol. 50, no. 1, pp. 637–644, 2013, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.07.002.
- [43] Z. T. Yu *et al.*, “Increased thermal conductivity of liquid paraffin-based suspensions in the presence of carbon nano-additives of various sizes and shapes,” *Carbon N Y*, vol. 53, pp. 277–285, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.059.
- [44] T. Li, J. H. Lee, R. Wang, and Y. T. Kang, “Heat transfer characteristics of phase change nanocomposite materials for thermal energy storage application,” *Int J Heat Mass Transf*, vol.



- 75, pp. 1–11, 2014, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.03.054.
- [45] Q. Tang, J. Sun, S. Yu, and G. Wang, “Improving thermal conductivity and decreasing supercooling of paraffin phase change materials by n-octadecylamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes,” *RSC Adv*, vol. 4, no. 69, pp. 36584–36590, 2014, doi: 10.1039/c4ra04225e.
- [46] M. Parlak, S. Kurtulus, U. N. Temel, and K. Yapici, “Thermal property investigation of multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) embedded Phase Change Materials (PCMs),” *Proceedings of the 15th InterSociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, ITherm 2016*, pp. 639–644, 2016, doi: 10.1109/ITHERM.2016.7517608.
- [47] M. He, L. Yang, W. Lin, J. Chen, X. Mao, and Z. Ma, “Preparation, thermal characterization and examination of phase change materials (PCMs) enhanced by carbon-based nanoparticles for solar thermal energy storage,” *J Energy Storage*, vol. 25, no. July, p. 100874, 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.100874.
- [48] A. Avid, S. H. Jafari, H. A. Khonakdar, M. Ghaffari, B. Krause, and P. Pötschke, “Surface modification of MWCNT and its influence on properties of paraffin/MWCNT nanocomposites as phase change material,” *J Appl Polym Sci*, vol. 137, no. 9, 2020, doi: 10.1002/app.48428.
- [49] A. Al-Ahmed, A. Sari, M. A. J. Mazumder, G. Hekimoğlu, F. A. Al-Sulaiman, and Inamuddin, “Thermal energy storage and thermal conductivity properties of Octadecanol-MWCNT composite PCMs as promising organic heat storage materials,” *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, pp. 1–15, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-64149-3.
- [50] Y. Wang, B. Wu, Y. Zhao, Q. Liu, and J. Lei, “Study on a novel solid–solid phase change materials: solvent-free preparation, thermal properties and phase separation behaviors,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 141, no. 4, pp. 1305–1315, 2020, doi: 10.1007/s10973-019-09132-5.
- [51] Y. Y. Bo Wu, Yi Wang, Zhimeng Liu, Yuan Liu, Xiaowei Fu, Weibo Kong, Liang Jiang and X. Z. and J. Lei*, “Thermally reliable, recyclable and malleable solid-solid phase-change materials through classical Diels-alder reaction for sustainable thermal energy storage,” *J Mater Chem A Mater*, 201AD, doi: 10.1039/C9TA08368E.Volume.
- [52] T. Cheng, N. Wang, H. Wang, R. Sun, and C. P. Wong, “A newly designed paraffin@VO₂ phase change material with the combination of high latent heat and large thermal conductivity,” *J*



- Colloid Interface Sci*, vol. 559, pp. 226–235, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2019.10.033.
- [53] Z. Cao, X. Xiao, X. Lu, Y. Zhan, H. Cheng, and G. Xu, “A simple and low-cost combustion method to prepare monoclinic VO₂ with superior thermochromic properties,” *Sci Rep*, vol. 6, no. May, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/srep39154.
- [54] C. N. R. R. and G. V. S. Rao, *Transition Metal Oxides*, 1ra ed. (NSRDS), National Standard Reference Data System, 1974.
- [55] S. Lee *et al.*, “Anomalously low electronic thermal conductivity in metallic vanadium dioxide,” *Science (1979)*, vol. 355, no. 6323, pp. 371–374, 2021, doi: 10.1126/science.aag0410.
- [56] Y. Dang, D. Wang, X. Zhang, L. Ren, B. Li, and J. Liu, “Structure and thermochromic properties of Mo-doped VO₂ thin films deposited by sol–gel method,” *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 49, no. 4, pp. 120–125, Apr. 2019, doi: 10.1080/24701556.2019.1611852.
- [57] I. Top *et al.*, “The Effect of Alkali Metal (Na, K) Doping on Thermochromic Properties of VO₂ Films,” *MRS Adv*, vol. 3, no. 32, pp. 1863–1869, 2018, doi: 10.1557/adv.2018.70.
- [58] N. Wang, N. T. Chew Shun, M. Duchamp, R. E. Dunin-Borkowski, Z. Li, and Y. Long, “Effect of lanthanum doping on modulating the thermochromic properties of VO₂ thin films,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 54, pp. 48455–48461, 2016, doi: 10.1039/c6ra09514c.
- [59] D. W. Oh, C. Ko, S. Ramanathan, and D. G. Cahill, “Thermal conductivity and dynamic heat capacity across the metal-insulator transition in thin film VO₂,” *Appl Phys Lett*, vol. 96, no. 15, pp. 8–11, 2010, doi: 10.1063/1.3394016.
- [60] V. Sanphuang, N. Ghalichechian, N. K. Nahar, and J. L. Volakis, “Equivalent circuit for VO₂ phase change material film in reconfigurable frequency selective surfaces,” *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 25, pp. 2–7, 2015, doi: 10.1063/1.4938468.
- [61] K. Muramoto, Y. Takahashi, N. Terakado, Y. Yamazaki, S. Suzuki, and T. Fujiwara, “VO₂-dispersed glass: A new class of phase change material,” *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-20519-6.
- [62] C. Takai, M. Senna, S. Hoshino, H. Razavi-Khosroshahi, and M. Fuji, “Chemical and thermal properties of VO₂ mechanochemically derived from V₂O₅ by co-milling with paraffin wax,” *RSC Adv*, vol. 8, no. 38, pp. 21306–21315, 2018, doi: 10.1039/c8ra02159g.
- [63] A. Mishra, A. Shukla, and A. Sharma, “Latent Heat Storage Through Phase Change Materials,” no. June, pp. 532–541, 2015.



- [64] S. A. Memon, "Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31, pp. 870–906, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.12.042.
- [65] M. L. N. Afshin Marani, "Integrating phase change materials in construction materials: Critical review," *Construction and Materials*, vol. 217, pp. 36–49, 2019.
- [66] P. Schossig, H. M. Henning, S. Gschwander, and T. Hausmann, "Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 89, no. 2–3, pp. 297–306, 2005, doi: 10.1016/j.solmat.2005.01.017.
- [67] M. M. Farid and S. Behzadi, "Energy storage for efficient energy utilization in buildings.," *1st International High Performance Buildings Conference*, pp. 12–15, 2010.
- [68] F. Kuznik and J. Virgone, "Experimental assessment of a phase change material for wall building use," *Appl Energy*, vol. 86, no. 10, pp. 2038–2046, 2009, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.01.004.
- [69] A. Oliver, "Thermal characterization of gypsum boards with PCM included: Thermal energy storage in buildings through latent heat," *Energy Build*, vol. 48, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1016/j.enbuild.2012.01.026.
- [70] M. Frigione, M. Lettieri, and A. Sarcinella, "Phase change materials for energy efficiency in buildings and their use in mortars," *Materials*, vol. 12, no. 8, 2019, doi: 10.3390/ma12081260.
- [71] S. Wu, D. Zhu, X. Li, H. Li, and J. Lei, "Thermal energy storage behavior of Al₂O₃-H₂O nanofluids," *Thermochimica Acta*, vol. 483, no. 1–2, pp. 73–77, 2009. doi: 10.1016/j.tca.2008.11.006.
- [72] S. Sami and N. Etesami, "Improving thermal characteristics and stability of phase change material containing TiO₂nanoparticles after thermal cycles for energy storage," *Appl Therm Eng*, vol. 124, pp. 346–352, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.06.023.
- [73] A. M. Borreguero, A. Serrano, I. Garrido, J. F. Rodríguez, and M. Carmona, "Polymeric-SiO₂-PCMs for improving the thermal properties of gypsum applied in energy efficient buildings," *Energy Convers Manag*, vol. 87, pp. 138–144, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.07.027.
- [74] S. Harikrishnan and S. Kalaiselvam, "Preparation and thermal characteristics of CuO-oleic acid nanofluids as a phase change



- material,” *Thermochim Acta*, vol. 533, pp. 46–55, 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.01.018.
- [75] L. Colla, L. Fedele, S. Mancin, L. Danza, and O. Manca, “Nano-PCMs for enhanced energy storage and passive cooling applications,” *Appl Therm Eng*, vol. 110, pp. 584–589, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.03.161.
- [76] C. J. Ho and J. Y. Gao, “Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material,” *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 36, no. 5, pp. 467–470, 2009, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.01.015.
- [77] T. P. Teng and C. C. Yu, “Characteristics of phase-change materials containing oxide nano-additives for thermal storage,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 7, pp. 1–10, 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-611.
- [78] Y. Zeng, L. W. Fan, Y. Q. Xiao, Z. T. Yu, and K. F. Cen, “An experimental investigation of melting of nanoparticle-enhanced phase change materials (NePCMs) in a bottom-heated vertical cylindrical cavity,” *Int J Heat Mass Transf*, vol. 66, pp. 111–117, 2013, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.07.022.
- [79] M. Li, Z. Wu, and M. Chen, “Preparation and properties of gypsum-based heat storage and preservation material,” *Energy Build*, vol. 43, no. 9, pp. 2314–2319, 2011, doi: 10.1016/j.enbuild.2011.05.016.
- [80] M. Jaworski and S. Abeid, “Thermal conductivity of gypsum with incorporated phase change material (PCM) for building applications,” *Journal of Power of Technologies*, vol. 91, no. June 2011, pp. 49–53, 2011.
- [81] X. Jin, M. A. Medina, and X. Zhang, “On the placement of a phase change material thermal shield within the cavity of buildings walls for heat transfer rate reduction,” *Energy*, vol. 73, pp. 780–786, 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.06.079.
- [82] T. Zhou, J. Darkwa, and G. Kokogiannakis, “Thermal evaluation of laminated composite phase change material gypsum board under dynamic conditions,” *Renew Energy*, vol. 78, no. 0, pp. 448–456, 2015, doi: 10.1016/j.renene.2015.01.025.
- [83] S. G. Jeong, S. J. Chang, S. Wi, Y. Kang, H. Lee, and S. Kim, “Development of heat storage gypsum board with paraffin-based mixed SSPCM for application to buildings,” *J Adhes Sci Technol*, vol. 31, no. 3, pp. 297–309, 2016, doi: 10.1080/01694243.2016.1215011.



- [84] B. Zhang, Y. Tian, X. Jin, T. Y. Lo, and H. Cui, "Thermal and mechanical properties of expanded graphite/paraffin gypsum-based composite material reinforced by carbon fiber," *Materials*, vol. 11, no. 11, 2018, doi: 10.3390/ma11112205.
- [85] J. Zhu, B. Guo, H. Hou, and W. Zhang, "Preparation and property modification on novel energy storage material: N -Octadecane PCMs/Expanded perlite composite gypsum board," *Advances in Civil Engineering*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/4501354.
- [86] H. Fei, L. Wang, Q. He, W. Du, Q. Gu, and Y. Pan, "Preparation and Properties of a Composite Phase Change Energy Storage Gypsum Board Based on Capric Acid-Paraffin/Expanded Graphite," *ACS Omega*, vol. 6, no. 9, pp. 6144–6152, 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c05058.
- [87] S. G. Jeong, S. Wi, S. J. Chang, J. Lee, and S. Kim, "An experimental study on applying organic PCMs to gypsum-cement board for improving thermal performance of buildings in different climates," *Energy Build*, vol. 190, pp. 183–194, 2019, doi: 10.1016/j.enbuild.2019.02.037.
- [88] Y. Zhang, K. Wang, W. Tao, and D. Li, "Preparation of microencapsulated phase change materials used graphene oxide to improve thermal stability and its incorporation in gypsum materials," *Constr Build Mater*, vol. 224, pp. 48–56, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.227.
- [89] C. Kuai, J. Chen, X. Shi, and Z. Grasley, "Regulating porous asphalt concrete temperature using PEG/SiO₂ phase change composite: Experiment and simulation," *Constr Build Mater*, vol. 273, p. 122043, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122043.
- [90] W. Jin *et al.*, "Preparation and characterization of capric-stearic acid/montmorillonite/graphene composite phase change material for thermal energy storage in buildings," *Constr Build Mater*, vol. 301, p. 124102, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124102.
- [91] Z. Li and J. Yuan, "Phase change microcapsules with high encapsulation efficiency using Janus silica particles as stabilizers and their application in cement," *Constr Build Mater*, vol. 307, no. June, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124971.
- [92] H. J. Song *et al.*, "Enhanced Lithium Storage in Reduced Graphene Oxide-supported M-phase Vanadium(IV) Dioxide Nanoparticles," *Sci Rep*, vol. 6, no. April, pp. 6–13, 2016, doi: 10.1038/srep30202.
- [93] M. J. Powell, P. Marchand, C. J. Denis, J. C. Bear, J. A. Darr, and I. P. Parkin, "Direct and continuous synthesis of VO₂



- nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 44, pp. 18686–18693, 2015, doi: 10.1039/c5nr04444h.
- [94] G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, vol. 2, no. 5. 2000.
- [95] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, 3rd ed. 1998. [Online]. Available: <https://chirinosilveroer.files.wordpress.com/2012/05/ciencia-e-ingenieria-de-los-materiales-askeland-3-edicion.pdf>
- [96] Mancheño. J. M., “X-ray Diffraction Data Collection.”
- [97] J. Renau-piqueras and M. Faura, “Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido,” *Centro de investigación hospital “La Fé,”* pp. 73–92.
- [98] Mercedes González Mas, “MICROSCOPIO ELECTRÓNICO.”
- [99] P. Gill, T. T. Moghadam, and B. Ranjbar, “Differential scanning calorimetry techniques: Applications in biology and nanoscience,” *Journal of Biomolecular Techniques*, vol. 21, no. 4, pp. 167–193, 2010.
- [100] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. 1996. doi: 10.1007/978-3-662-03302-9_5.
- [101] A. Sandoval Aldana, E. Rodriguez Sandoval, and A. Fernandez Quintero, “Aplicación del Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para la Caracterización de las Modificaciones del Almidón,” *Dyna rev.fac.nac.minas*, vol. 72, no. ISSN 0012-7353, pp. 45–53, 2005, [Online]. Available: <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v72n146/a04v72n146.pdf>
- [102] M. Williams, “What is heat conduction?,” *Phys.org*, no. December, pp. 1–5, 2014, [Online]. Available: <http://phys.org/news/2014-12-what-is-heat-conduction.html>
- [103] American Society for Testing and Materials - ASTM E 1269-11, “Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning,” *Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*, vol. i, pp. 1–6, 2011, doi: 10.1520/E1269-11.2.
- [104] R. C. Pimentel and E. S. Martín-martínez, “Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas,” *Lat. Am. J. Phys. Educ.*, vol. 8, pp. 1–5, 2014.
- [105] M. P. H. S. Martinez Javier A, “Determinación de tamaños de partículas mediante la dispersión angular de la luz,” 2020.



- [106] L. A. Bermeo, “Estimación de Tamaños de Partículas Nanométricas a partir de Mediciones de Dispersión de Luz Dinámica y utilizando Algoritmos de Inteligencia de Enjambres,” 2011. doi: 10.13140/RG.2.1.1840.7520.
- [107] K. Shibuya and A. Sawa, “Optimization of conditions for growth of vanadium dioxide thin films on silicon by pulsed-laser deposition,” *AIP Adv*, vol. 5, no. 10, pp. 0–10, 2015, doi: 10.1063/1.4934226.
- [108] B. Hong *et al.*, “Facile synthesis of various epitaxial and textured polymorphs of vanadium oxide thin films on the (0006)-surface of sapphire substrates,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 36, pp. 22341–22346, 2017, doi: 10.1039/c7ra00389g.
- [109] N. Bahlawane and D. Lenoble, “Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase,” *Chemical Vapor Deposition*, vol. 20, no. 7–9, pp. 299–311, 2014, doi: 10.1002/cvde.201400057.
- [110] S. Ji, F. Zhang, and P. Jin, “Preparation of high performance pure single phase VO₂ nanopowder by hydrothermally reducing the V₂O₅ gel,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3520–3526, 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.08.015.
- [111] L. H. Chen, C. M. Huang, J. H. Zhou, G. Xu, M. Lei, and X. Di Xiao, “Annealing effect on synthesis of VO₂ (M) nanopowders by a novel solution-based process,” in *Advanced Materials Research*, 2012, pp. 725–729. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.463-464.725.
- [112] J. Hou, Z. Wang, Z. Ding, Z. Zhang, and J. Zhang, “Facile synthesize VO₂(M1) nanorods for a low-cost infrared photodetector application,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 176, no. October 2017, pp. 142–149, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2017.11.030.
- [113] L. Whittaker, H. Zhang, and S. Banerjee, “VO₂ nanosheets exhibiting a well-defined metal-insulator phase transition,” *J Mater Chem*, vol. 19, no. 19, pp. 2968–2974, 2009, doi: 10.1039/b823332b.
- [114] I. L. Botto, M. B. Vassallo, E. J. Baran, and G. Minelli, “IR spectra of VO₂ and V₂O₃,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 50, pp. 267–270, 1997.
- [115] M. Bechelany *et al.*, “Synthesis mechanisms of organized gold nanoparticles: Influence of annealing temperature and atmosphere,” *Cryst Growth Des*, vol. 10, no. 2, pp. 587–596, 2010, doi: 10.1021/cg900981q.



- [116] R. Lopez, L. C. Feldman, and R. F. Haglund, "Size-dependent optical properties of VO₂ nanoparticle arrays," *Phys Rev Lett*, vol. 93, no. 17, Oct. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.93.177403.
- [117] A. Miren, G. Romero, and N. M. Guisasola, "INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE LOS MATERIALES Y SUS PROPIEDADES-I ANE MIREN GARCÍA ROMERO Y NURIA MONASTERIO GUIASOLA INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE LOS MATERIALES Y SUS PROPIEDADES (I)."
- [118] Y. Sun *et al.*, "New aspects of size-dependent metal-insulator transition in synthetic single-domain monoclinic vanadium dioxide nanocrystals," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4394–4401, 2011, doi: 10.1039/c1nr10976f.
- [119] J. C. Valmalette and J. R. Gavarrí, "High efficiency thermochromic VO₂(R) resulting from the irreversible transformation of VO₂(B)," *Materials Science and Engineering B*, vol. 54 B54, no. 3, pp. 168–173, 1998, doi: 10.1016/s0921-5107(98)00148-2.
- [120] L. Liang, H. Liu, and W. Yang, "Fabrication of VO₂(B) hybrid with multiwalled carbon nanotubes to form a coaxial structure and its electrochemical capacitance performance," *J Alloys Compd*, vol. 559, pp. 167–173, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.111.
- [121] V. P. Prasadam, F. V. Ramirez, I. Papakonstantinou, I. P. Parkin, and N. Bahlawane, "Thermoresponsive Black VO₂-Carbon Nanotube Composite Coatings for Solar Energy Harvesting," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 3, no. 9, pp. 8848–8857, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c01630.
- [122] S. Gnanasekar, P. Kollu, S. K. Jeong, and A. N. Grace, "Pt-free , low-cost and efficient counter electrode with carbon wrapped VO₂ (M) nanofiber for dye- sensitized solar cells," *Sci Rep*, no. October 2018, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-41693-1.
- [123] W. Han, W. Song, Y. Shen, C. Ge, R. Zhang, and X. Zhang, "Multiwalled carbon nanotubes encapsulated polystyrene: a facile one-step synthesis, electrical and thermal properties," *J Mater Sci*, vol. 54, no. 8, pp. 6227–6237, Apr. 2019, doi: 10.1007/s10853-018-03267-w.
- [124] P. C. P. Limited, "Solid-Solid PMCs." [Online]. Available: www.pcmproducts.net/Solid_Solid_PCMs.htm
- [125] M. y P. F. RIGAUDON, "ES2636545T3. TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA," *OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS*, Oct. 2007.
- [126] P. H. C. G. N. Marcondes, M. H. F. Medeiros, J. Marques Filho, "Nanotubos de carbono en concreto de cemento Portland.



- Influencia de la dispersión en las propiedades mecánicas y en la absorción de agua,” *Alconpat*, vol. 2, no. Mayo-Agosto, pp. 97–114, 2015, [Online]. Available: [http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista/documentos/Revista ALCONPAT, Volumen 1, Numero 1, Enero-Abril 2011/Revista ALCONPAT, Volumen 1, Numero 1, Enero-Abril 2011.pdf](http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista/documentos/Revista%20ALCONPAT,%20Volumen%201,%20Numero%201,%20Enero-Abril%202011/Revista%20ALCONPAT,%20Volumen%201,%20Numero%201,%20Enero-Abril%202011.pdf)
- [127] G.-P. Y. M. and P.-M. T. E. Muñoz-Pérez S. P., “The use of Nanomaterials in the construction sector: a literary review,” vol. 89, no. 221, pp. 101–109, 2022.
- [128] M. S. M. Norhasri, M. S. Hamidah, and A. M. Fadzil, “Applications of using nano material in concrete: A review,” *Construction and Building Materials*, vol. 133. Elsevier Ltd, pp. 91–97, Feb. 15, 2017. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.005.
- [129] T. Ji, Y. Feng, M. Qin, and W. Feng, “Thermal conducting properties of aligned carbon nanotubes and their polymer composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 91. Elsevier Ltd, pp. 351–369, Dec. 01, 2016. doi: 10.1016/j.compositesa.2016.10.009.
- [130] B. Kumanek and D. Janas, “Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review,” *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 10. Springer New York LLC, pp. 7397–7427, May 30, 2019. doi: 10.1007/s10853-019-03368-0.
- [131] M. Jaworski and S. Abeid, “Thermal conductivity of gypsum containing phase change material (PCM) for building applications Thermal conductivity of gypsum with incorporated phase change material (PCM) for building applications,” 2011. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/268810368>
- [132] Q. Shen, S. Liu, J. Ouyang, and H. Yang, “Sepiolite supported stearic acid composites for thermal energy storage,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 113, pp. 112493–112501, 2016, doi: 10.1039/c6ra22015k.
- [133] Z. A. Al-Absi, M. I. M. Hafizal, and M. Ismail, “Innovative PCM-incorporated foamed concrete panels for walls’ exterior cladding: An experimental assessment in real-weather conditions,” *Energy Build*, vol. 288, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.enbuild.2023.113003.



8. Anexos

J Mater Sci: Mater Electron (2022) 33:26580–26589



Study on thermally stabilized vanadium dioxide nanoparticles solid–solid phase change thermal energy storage material

C. Y. Fragoso-Fernández¹, J. R. González-López¹, M. A. Guerra-Cosío¹, A. Toxqui-Terán², A. A. Zaldívar-Cadena¹, and M. Z. Figueroa-Torres^{1,*}

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, C.A. Materiales Alternativos en Ingeniería, UANL-CA-370, Av.

Universidad S/N, Cd. Universitaria, C.P. 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Unidad Monterrey, C.P. 66628 Apodaca, Nuevo León, México

Received: 30 March 2022

Accepted: 12 October 2022

Published online:
8 November 2022

© The Author(s), under
exclusive licence to Springer
Science+Business Media, LLC,
part of Springer Nature 2022

ABSTRACT

Heat storage is a feature that can be used in many components or applications. In the case of phase change materials (PCMs), the performance in heat storage will depend on the latent heat when the phase change occurs. Solid–solid PCMs are an improvement over traditional solid–liquid PCMs because problems related to their leak-off and limited applications are eliminated. Vanadium dioxide (VO₂) is a material that has been shown to be a PCM in the monoclinic phase (M). In this work, VO₂ nanoparticles were synthesized by the hydrothermal and post-vacuum annealing method at a relatively low temperature. The relationship between the effect of annealing temperature and morphology on the heat storage capacity of VO₂ nanoparticles is evaluated. The results show that the VO₂ nanoparticles resulting from the 300 to 500 °C vacuum annealing presented the endothermic and exothermic peaks for the reversible transition of monoclinic VO₂ to the rutile (R) phase. The highest latent heat of 22.87 Jg⁻¹ for the VO₂ annealed at 500 °C. The VO₂(M) nanoparticles presented good thermal stability and oxidation resistance below 265 °C with excellent cycling stability for at least 20 thermal cycles, which could be promising for technical application in thermal energy management.

1 Introduction

Nowadays, thermal energy storage (TES) has become an important issue for energy management with an emphasis on efficient energy use and conservation

due to the increasing energy crisis and environmental problems. Also, TES finds its applicability in recovery of industrial waste heat [1], supporting indoor temperature regulation of buildings [2], heat management of electronic equipment [3] and others. Latent

Address correspondence to E-mail: m.zylila@gmail.com

Springer

<https://doi.org/10.1007/s10854-022-09334-y>



heat TES using PCMs is one of the most efficient ways of storing thermal energy due to their high energy storage density capabilities and their ability to absorb, store or release thermal energy in a constant temperature range (i.e., the phase transition temperature, T_c). Furthermore, this is a spontaneous process which needs no additional energy sources [4, 5].

The phase transition could be solid–solid, solid–liquid, liquid–gas and solid–gas. The PCMs with solid–liquid phase transitions are the most widely studied since they can store and release large amounts of heat, offering a wide range of temperatures suitable for a large range of applications [5]. Solid–liquid PCMs such as paraffin waxes, fatty acids, salt hydrates or various mixtures of them are the most used PCMs for low-temperature applications (< 120 °C). However, leakage during the solid–liquid phase change process is almost inevitable, and the use of containers is necessary to hold the PCMs in the liquid state before utilization [4–6]. Some practical difficulties are commonly presented, such as damage to the container due to the volume changes in the transformation phase and leakage of the liquid is again presented. Also, organic PCMs are flammable, and the inorganic PCMs are corrosive presenting phase segregation and subcooling [4]. These are serious drawbacks that have restricted their applications [6]. In contrast, solid–solid PCMs store thermal energy by a change in their crystalline structure from one lattice configuration to another at a fixed temperature. They are particularly attractive as they do not require any containment, do not present supercooling and leakage, and have greater flexibility in their design [7].

Vanadium compounds are attractive materials for different energy storage systems. Among the vanadium oxides, the monoclinic VO_2 is one of the most promising inorganic materials for thermal energy storage and energy conservation applications [8]. It is well known for its unique reversible crystalline phase transition between monoclinic $\text{VO}_2(\text{M})$ with space group $\text{P}2_1/\text{c}$ and rutile $\text{VO}_2(\text{R})$ with space group $\text{P}4_2/\text{mm}$ around 68 °C, accompanied by an exothermic or endothermic reaction [8]. A number of preparation strategies have been developed to prepare high-pure $\text{VO}_2(\text{M})$, such as solution combustion [9], sol–gel [10], pyrolysis [11], coprecipitation [12] and hydrothermal synthesis [13]. Among these methods, research has shown that hydrothermal synthesis has been more efficient, controllable, suitable for large-scale

production and environmentally friendly [8, 13]. Usually, the hydrothermal synthesis of $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles results in the formation of a mixture of several kinds of VO_2 crystalline phases, including $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{A})$, $\text{VO}_2(\text{C})$ and $\text{VO}_2(\text{D})$ [13]. In these instances, these phases may be further transformed to $\text{VO}_2(\text{M})$ by an annealing process in an inert atmosphere or vacuum to obtain pure and well-crystallized $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles. Different researchers reported distinct annealing conditions because of the diverse morphology and different crystallinity of the VO_2 polymorphs. For example, Lou et al. [14] prepared $\text{VO}_2(\text{M})$ rods by annealing $\text{VO}_2(\text{B})$ at 550 °C for 1 h under N_2 . Further, J. Hou et al. obtained $\text{VO}_2(\text{M})$ nanorods by annealing $\text{VO}_2(\text{A})$ at 500 °C in Ar [15]. Under vacuum, $\text{VO}_2(\text{M})$ has been synthesized by annealing $\text{VO}_2(\text{B})$ at 600 °C [16] and $\text{VO}_2(\text{A})$ between 450 °C and 1 h obtaining aggregates of nanorods [17].

To present, intensive efforts have been made in the preparation of $\text{VO}_2(\text{M})$ transparent thin films focusing on controllable composition and adjustable morphologies to improve the thermochromic optical switching performance in order to modulate the transition temperature to automatically control infrared transmission depending on the outer temperature [18]. However, the thermal storage amount and performance of VO_2 nanoparticles like PCM are an equally important approach since TES can help to balance energy demand and supply, but it has received less attention. The relationship between the effect of annealing temperature and morphology on the thermal energy storage capacity of VO_2 particles still remains unclear, and there are only a few reports that discuss it.

This investigation focuses on the preparation of $\text{VO}_2(\text{M})$ as an inorganic solid–solid phase change material by developing nanoscale $\text{VO}_2(\text{M})$ particles by hydrothermal synthesis, and the effects of vacuum mild annealing temperature (200–500 °C) on structure, morphology, the temperature range of the phase transition (T_c), heating and cooling enthalpy (ΔH) and the specific heat capacity (C_p) have been determined. The $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles can be obtained at a relatively low and short time vacuum annealing, which present comparable thermal properties reported thus far and good heating–cooling cycling stability for heat storage.



2 Experimental

2.1 Preparation of VO₂ nanoparticles and their transformation to VO₂(M)

All reagents were analytical grade and used without any further purification. In a typical synthesis, the VO₂ nanoparticles were produced by taking 1.2 g of V₂O₅ (Sigma-Aldrich) precursor which was vigorously stirred in 33.2 mL of distilled water using a magnetic stirrer for 10 min. Then, 6.66 mL of H₂O₂ was added to the suspension and kept under magnetic stirring for 3 h. After a vigorous reaction, 302 μL of hydrazine monohydrate (Sigma-Aldrich) was added and stirred for 15 min until the color of the solution turned from brick red to dark blue. The resulting suspension was placed in a stainless steel autoclave, which was sealed and maintained at 220 °C for 24 h at 25 bar autogenous pressure and cooled to room temperature naturally [19]. After completing the reaction, the obtained black aqueous solution was filtered and washed with distilled water and anhydrous ethanol two times, followed by drying it at 60 °C in vacuum for 6 h. The as-synthesized powders of VO₂ were annealed in vacuum for 1 h at 200, 300, 400 and 500 °C and cooled to room temperature under the same vacuum condition.

2.2 Characterization

The synthesized VO₂ nanostructures were characterized by several techniques; X-ray powder diffraction (XRD, Panalytical Empyrean) was used to analyze the crystallinity and phase composition using Cu K α radiation (1.54060 Å) in a 2 θ range between 10° and 70° at a scan rate of 0.01°/min. The identification of the compounds was made by comparing the patterns to the standards of X-Ray Diffraction powder patterns. The morphology and microstructure of the powders were observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM, JSM-7600 F by JEOL). The chemical bonds of the samples were measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Shimadzu IRTracer-100) from 1400 to 400 cm⁻¹. Particle sizes were measured in a Zetasizer ZSP (Malvern Instrument Ltd.) at 25 °C based on laser Doppler velocimetry and dynamic light scattering (DLS) techniques. Previously, the samples were dispersed in distilled water using an ultrasonic bath for a period of 30 min to break down the agglomerates in

the suspension. The refraction index values were set at 1.330 and 1.576 for the dispersant (deionized water) and the VO₂ nanoparticles, respectively. The analyses were carried out by triplicate, median and standard deviation were calculated. The thermal stability of the VO₂ samples was investigated by thermogravimetric analysis (TG/DTA) (PerkinElmer STA 6000) under air flow by heating from room temperature to 700 °C at a rate of 5 °C min⁻¹. The thermophysical properties were determined by differential scanning calorimetry (DSC, TA Instruments SCS Q200) in the range of 25–95 °C at 5 °C/min heating-cooling rate under a nitrogen atmosphere. The transition temperature (T_c) was estimated as the mean value of the heating and cooling peaks, and the difference between the two will be the hysteresis width (ΔT_c). The specific enthalpies for heating and cooling phase change were obtained by integrating the DSC peak area for each sample, and the C_p was calculated as described in ASTM E1269-11 Standard Test Method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry [20].

3 Results and discussion

3.1 Synthesis and characterization of VO₂ nanoparticles

Controlled annealing of hydrothermally synthesized VO₂ nanopowders was carried out to eliminate the intermediate phases. All the obtained samples were black-blue powders. Figure 1a displays XRD diffractograms of the as-synthesized VO₂ and the effect of vacuum annealed at different temperatures on phase and crystal structure of VO₂ samples. The XRD peaks of the as-synthesized VO₂ particles obtained by hydrothermal treatment correspond to VO₂(-M) (JPCDS No. 43-1051) except those marked by a square symbol which corresponds to VO₂(B) phase (JPCDS No. 31-1438). The peaks were broad, revealing the low crystallinity of this sample. It is well known that the vanadium-oxygen system is very complex due to the multiple valences of vanadium, the many VO₂ polymorphs and more importantly, these VO₂ polymorphs are closely related to each other in a thermodynamic framework [21]. Consequently, it is difficult to directly synthesize pure VO₂(M). Thus, the metastable intermediate allotropic VO₂(B) is often obtained under hydrothermal

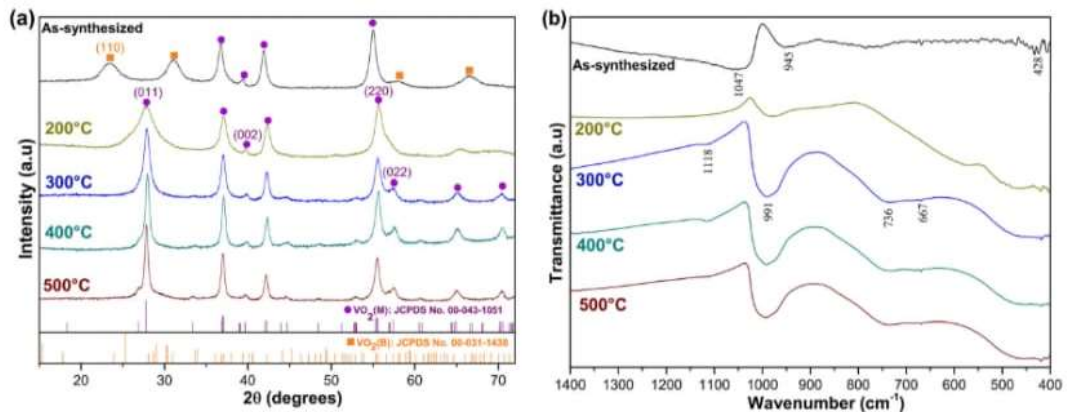


Fig. 1 a Powder XRD diffractograms and b FTIR spectra for the as-synthesized and vacuum-annealed VO₂ nanoparticles at different temperatures

conditions, and it is frequently used as precursor to obtaining VO₂(M) through post-annealing treatment [8, 13].

When the sample was annealed at 200 °C, the product became a single phase of VO₂(M) but with low crystallinity. Further increase in annealing temperature does not change the phase identity, but the diffraction peaks become sharper indicating the formation of high purity, well-crystallized and polycrystalline VO₂(M), so that no extra peaks belonging to VO₂(B) or other crystalline forms of vanadium oxides were detected. As noted in the literature [13, 16] because of the high similarity in their crystal structures, VO₂(B) can transform easily and in one pathway to VO₂(M) at an annealing temperature as low as 200 °C. The effect of annealing temperature in the average crystalline size of the VO₂ samples was calculated using the broadening of the most intense diffraction peak at 27.84° (011) and the Sherrer Eq. (1) [22]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Where D is the average crystalline size, K is a shape factor constant in the range 0.8–1.2 (typically equal to 0.9), λ is the X-ray wavelength of the X-ray beam, β is the full width at half maximum (FWHM) of the peak, and θ is the Bragg angle. The average crystalline size of the 200, 300, 400 and 500 °C vacuum-annealed samples was calculated to be about 2.67, 7.76, 15.07 and 31.50 nm, respectively. The increase in

average crystalline size as temperature rises indicates that the crystallinity of the samples was improved due to recrystallization process. Figure 1b shows the FTIR spectrum of an as-synthesized VO₂ sample and the vacuum-annealed samples. The main vibrational bands observed from the FTIR spectrum are at 1118, 1047, 991, 736 and 428 cm⁻¹ and can be assigned to VO₂. From the comparison with previous reports, the band at 1047 and 945 cm⁻¹ observed in the as-synthesized sample indicates the existence of VO₂(B), which is recognized as a stretching of short V = O [23]. These bands disappeared when samples were vacuum annealed and regardless of annealing temperature, all annealed samples have the same FTIR spectra characteristic of VO₂(M). The observed band at 991 cm⁻¹ and 736 cm⁻¹ was attributable to the couple of vibration between V = O, while the band at 428 was assigned to the V–O–V octahedral bending modes [24].

The morphology of the VO₂ samples at different annealed temperatures is presented in Fig. 2. The first picture illustrates that the as-synthesized sample is formed by large aggregates of rounded particles. When the sample was annealed at 200 °C, the microstructure of the VO₂ nanoparticles changed dramatically and morphology consists of petal-like nanoscale structures. As the annealing temperature rises to 300 °C, a mixture of petal-like and irregular rounded particles can be appreciated. When the annealing temperature continues to rise at 400 and 500 °C, the shape of the particles keeps changing, as

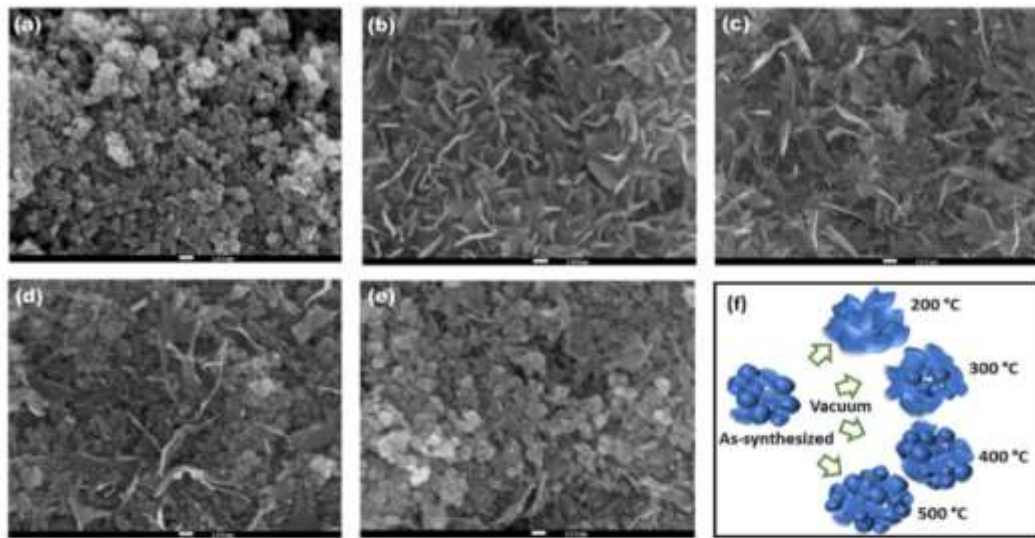


Fig. 2 FESEM images of a as-synthesized, vacuum annealed: b at 200 °C, c at 300 °C, d at 400 °C and e at 500 °C f Schematic illustration of the morphological evolution of VO₂ particles

well as their size, which continues to increase, and a greater number of rounded particles can be seen. The reason for the change of shape was mainly due to a coalescence mechanism, since temperature provides enough thermal energy for the nucleation and grain growth [25]. Correspondingly, during annealing, the petal-like particles will coalesce together to form rounded shapes. This transformation involves atomic diffusion from the grain boundary to the grain interior, promoting nucleation, and then finally the formation of rounded nanoparticles. If the particles are heated at higher temperatures, grains will grow in size at a faster rate with a gradual tendency to reach a rounded shape with bigger grains because of enhanced mass transport. The temperature-dependent change in the microstructure of materials due to grain growth has been reported in ceramic materials [26, 27], Ag-nanowires [28] in hot deformed materials [29], among others. The overall schematic diagram of the evolution of the morphology based on different annealing temperatures is shown in Fig. 2(f).

The particle growth as a function of the vacuum-annealed temperature was analyzed by DLS. Figure 3 shows the particle size distribution variations for the different VO₂ samples. Before the annealing treatment, the average particle size was 90.8 nm with a distribution from 35.4 to 367.2 nm. The average

particle size increased to 102.2 nm for the sample annealed at 200 °C, to 113.4 nm at 300 °C, to 124.1 nm at 400 °C, and continuing to increase, reaching 146.5 nm at 500 °C. The width of the distribution was almost constant for the samples annealed from 200 to 400 °C, which presented a range value around 352.4 nm. The sample annealed at 500 °C presented the broadest size distribution from 38.3 to 534.6 nm with a range value of 496.3 nm. These results confirm that the

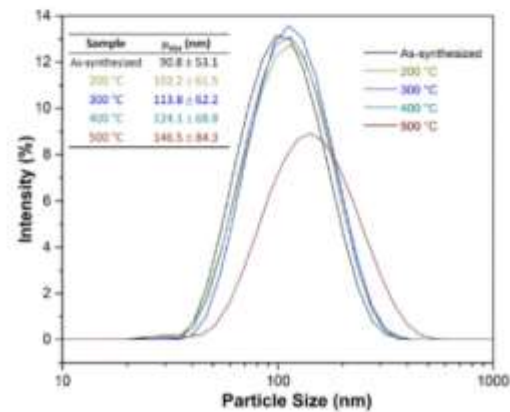


Fig. 3 Particle size distribution of VO₂ under different vacuum-annealed temperatures. The inset shows the average particle size

temperature has a considerable impact on the final size of the VO_2 particles.

3.2 Thermal properties

In thermal energy applications, stability in the air atmosphere is an essential factor determining the quality of the materials. The TG and DTA curves of the annealed samples in the air atmosphere are illustrated in Fig. 4. The weight loss of ca. 4.5%, 2.9% and 2.7% for the 300, 400 and 500 °C annealed samples, respectively, on the TG curve below 170 °C, may be due to the release of water adsorbed on the surface of the samples. The difference in weight loss of the samples is related to the annealed temperature, since as temperature rises the adsorbed water decreases. The weight gain around 6.3% starting at about 265 °C and finishing close to 370 °C, 420 and 532 °C for the 300, 400 and 500 °C annealed samples, respectively, is associated with oxidation of VO_2 to V_2O_5 . (The color of the final product at the end of the analysis is yellow, which is the characteristic color of V_2O_5 .) In the heat flow curves, there is an endothermic peak at 72 °C, which is the T_c of the samples. The exothermic broad peaks at 348, 352 and 358 °C indicate the intense oxidation of the 300, 400 and 500 °C annealed samples, respectively. Finally, the sharp endothermic peak at around 678 °C is the melting point of V_2O_5 , which further confirms that the oxidative product is V_2O_5 [30]. In concordance with these results, it can be stated that samples have good thermal stability and oxidation resistance below 265 °C, which is beneficial

for technological applications of $\text{VO}_2(\text{M})$ in the air. The behavior of $\text{VO}_2(\text{M})$ when heated under air flow is in good agreement with the result reported previously by [31, 32].

As mentioned above, $\text{VO}_2(\text{M})$ is an option to be used as an energy storage material. Thus, one of the most important aspects of a PCM is precisely the temperature at which phase changes occur. Figure 5 shows the DSC curves of the different VO_2 samples, and the corresponding thermal properties of the annealed samples in heating and cooling mode are reported in Table 1. As displayed in Fig. 5, the as-synthesized and 200 °C annealed samples did not exhibit any of the characteristic exo/endothermic phase transition peaks of $\text{VO}_2(\text{M})$, even though at 200 °C a single phase of $\text{VO}_2(\text{M})$ was obtained. This could be due to the crystalline quality of the samples. As was observed in the XRD results, the peaks are broad, indicating a low crystallinity. On the other hand, for the annealed samples at 300, 400 and 500 °C, the presence of endothermic and exothermic peaks confirms the first-order transition of monoclinic VO_2 to rutile (R). The structural change from $\text{VO}_2(\text{M})$ to $\text{VO}_2(\text{R})$ is presented at 72.7, 72.4 and 71.5 °C, respectively, starting at 60.6, 63.2 and 61.2 °C and ending at 84.2, 91.7 and 80.6 °C, respectively. On the other hand, the reverse phase change in the cooling curve is shown with an exothermic peak at 55.1, 55.7 and 55.9 °C, respectively, starting at 64.4, 67.1 and 63.7 °C and ending at 44.3, 47.0 and 47.2 °C, respectively. The T_c of the samples is close to each other and correlates with their microstructural

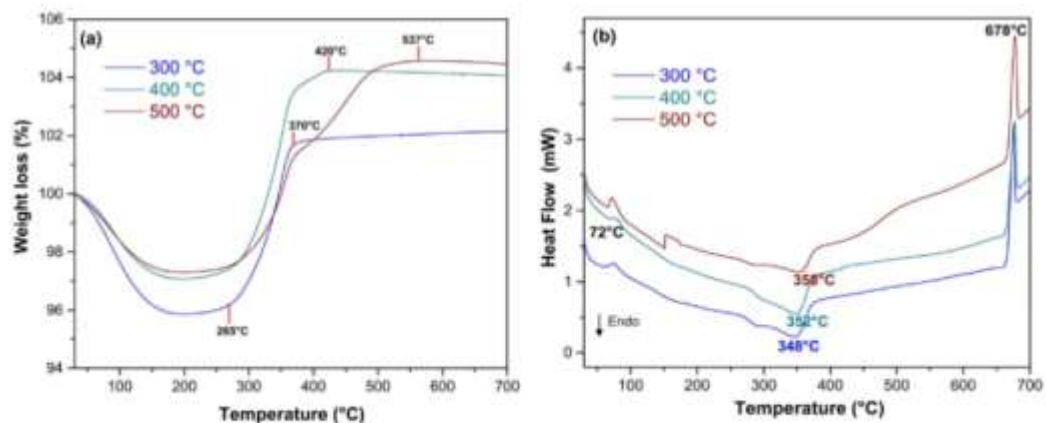


Fig. 4 The TG and heat flow curves in the air atmosphere of the annealed $\text{VO}_2(\text{M})$ samples under different temperatures

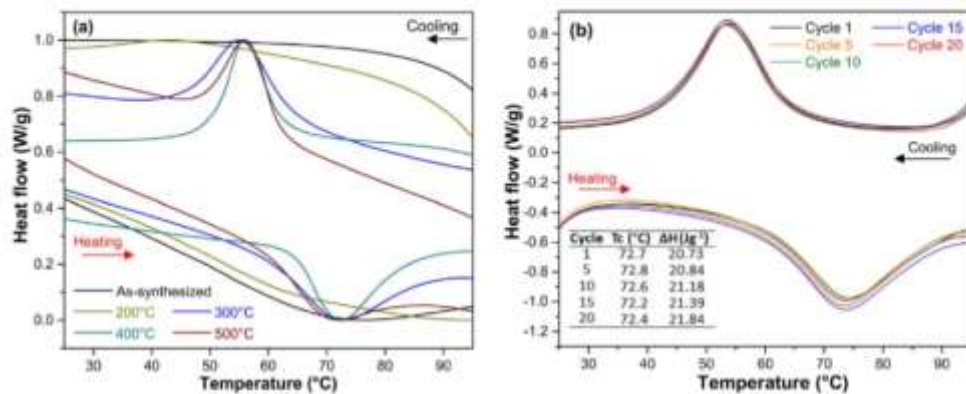


Fig. 5 Normalized DSC curves **a** of the as-synthesized sample and vacuum-annealed samples at different temperatures **b** Cycling performance of VO₂ nanoparticles vacuum annealed at 300 °C

Table 1 Thermal properties of the VO₂(M) samples annealed at different temperatures

T _{annealing} (°C)	Heating cycle		Cooling cycle		ΔTc	Cp (Jg ⁻¹ K ⁻¹)
	Tc (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	Tc (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)		
300 °C	72.7	20.73	55.1	20.20	17.6	1.81
400 °C	72.4	21.37	55.7	21.04	16.7	2.73
500 °C	71.5	22.87	55.9	21.79	15.6	3.03

characteristics. The 500 °C annealed sample has the least value of Tc and ΔTc, being the sample with the highest crystalline degree, which agrees well with the endothermic Tc reported in previous works [17, 33, 34]. Y. Lou et al. [33] reported a reduction in the Tc from 73.99 to 71.76 °C when the VO₂ annealing temperature increased from 450 to 550 °C. A similar trend was reported by L. Zhang et al. [17] when annealed VO₂ nanorods at 450 °C Tc decreased to 67.5 °C. P. Phoempoon et al. [34] found that, for an annealed VO₂ nanoparticles at 500 °C Tc was 70.4 °C with a ΔTc of 10.3 °C.

The specific enthalpies associated with the phase changes were determined from the DSC heat flux signal response by numerical integration procedures, and the results are reported in Table 1. These enthalpies correspond to the latent heat because it is the energy necessary for the phase change to occur. So, we can see that the latent heat showed a slight increase as annealed temperature rises. However, considering the temperature of the phase change peaks and the energy consumption for the synthesis of the different VO₂ nanoparticles, the

VO₂ vacuum annealed at 300° is shown to be the best option, since by increasing the annealing temperature, no significant changes in both parameters are observed. The latent heat values obtained in this investigation are in good agreement with previously reported values. For example, Takai et al. [35] prepared VO₂ particles by mechanochemical reduction of V₂O₅ and reported a latent heat around 20 J/g which was superior to commercial VO₂ Sigma-Aldrich particles (17.8 Jg⁻¹). It has been proved that the annealing conditions play a critical role in determining latent heat since it induces interfacial diffusion, size effects and boundary stress caused by oxygen defects [36, 37]. Chen et al. [37] reported that as annealing temperature rises, the latent heat increased because high temperatures allow higher crystallinity, symmetry, and bigger particles with latent heat that vary from 13 Jg⁻¹ for the lowest crystallinity degree particles reaching the maximum latent heat of 43 Jg⁻¹ for the highest crystallinity particles. Recently, Santo et al. [38] investigated the linear relationship between the latent heat and the wt. % of VO₂(M) presented in a sample prepared by a



fast oxidation of vanadium nanoparticles. Their results range from 3.03 to 22.13 Jg^{-1} for a $\text{VO}_2(\text{M})$ crystalline phase of 10.3 wt. % and 57.7 wt. %, respectively.

The subcooling effect of the synthesized VO_2 can be evaluated by the hysteresis width shown by the phase change temperatures (ΔT_c) on the heating and cooling curves. The $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles display a thermal hysteresis with a width of 17.6, 16.7 and 15.6 for the 300, 400 and 500 °C annealed samples, respectively, which is characteristic of first-order structural transition [39]. Besides from Table 1, it can be seen that C_p is gradually increasing as temperature rises. This indicates that low C_p values require less thermal energy to induce the phase transition. However, the differences can also be explained by taking into account the morphology and size effects of the samples, since the energy required to increase the temperature of a given mass of VO_2 strongly depends on the interconnection between the crystals [40]. It is interesting to observe that the higher annealing temperature is beneficial to the phase transition of $\text{VO}_2(\text{M})$ due to T_c and ΔT_c values decreased, while C_p values increased, which is attributed to the higher crystallinity degree of the samples.

Furthermore, as shown in Fig. 5b after 20 repeated heating and cooling cycles, the shape and area of the endothermic and exothermic peaks are symmetrical and close, indicating that the adsorbed and released heat is similar. The average value of T_c during heating after 20 cycles was 72.42 ± 0.27 °C. Interestingly, the latent heat capacity slowly increases from 20.73 Jg^{-1} to 21.84 Jg^{-1} after 20 cycles, giving an average value of 21.19 ± 0.39 Jg^{-1} , which demonstrates that the sample has an excellent cycling stability with a good phase transition reversibility and potentially increasing crystallinity over the cycles. This could be promising for practical applications in thermal management.

4 Conclusion

The synthesis of $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles from a V_2O_5 powder precursor and hydrazine can be obtained through a simple hydrothermal process with a subsequent low-temperature vacuum annealing to stabilize the monoclinic phase. The $\text{VO}_2(\text{B})$ phase can be converted to pure $\text{VO}_2(\text{M})$ after vacuum annealed at

200 °C for 1 h. As the annealing temperature increases, the crystallinity degree of the monoclinic phase is improved. The morphology of the nanoparticles is highly sensitive to the annealing temperature. The predominant morphology is a mixture of petals-like and rounded particles. The degree of crystallinity of $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles plays an important role in the phase transition properties, heat storage and C_p of VO_2 . The VO_2 annealed from 300 to 500 °C showed good thermal stability and oxidation resistance below 265 °C and a reversible phase change between $\text{VO}_2(\text{M})$ and $\text{VO}_2(\text{R})$. The transition temperature and latent heat are higher as annealing temperature increases due to the higher crystallinity quality of the samples. The VO_2 nanoparticles showed good thermal stability, retaining their latent heat performance after 20 heating and cooling cycles. Based on all the above results, the $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles can have potential applications for low-temperature heat management systems.

Acknowledgments

To Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología from México (CONACYT), Centro de Investigación e Innovación en Materiales de Construcción as well as the technical assistance of M.S. Iris Alanis Leal and M.S. Meraly López Morales.

Author contributions

All authors contributed to the study conception and design. C. Y. Fragoso-Fernández significantly contributed to the sample preparation, acquisition and data analysis. J. R. Gonzalez-López did the data interpretation, discussion and writing of the manuscript. M. Z. Figueroa-Torres designed the investigation, drafted the manuscript, and did the data interpretation, discussion and writing. M. A. Guerra-Cossío made an important intellectual contribution to thermal properties, data analysis and interpretation. A. Toxqui-Terán coordinated thermal measurements and revised calculations. Finally, A. A. Zaldívar-Cadena helped with the discussion and writing. All authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approve the final manuscript.



Funding

The presented work was supported through the projects: CONACYT-Ciencia básica No. A1-S-38327, CONACYT-Infraestructura No. IT-301307 and PAICYT-UNAL No. IT1354-20. C.Y. Fragoso-Fernández thanks CONACYT for Ph.D. scholarship no. 277093.

Data Availability

The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available at the corresponding author and can be presented for reasonable requests.

Declarations

Conflict of interest The authors have no relevant financial or non-financial interests to disclose.

References

1. L. Mirò, J. Gasia, L.F. Cabeza, *Appl. Energy* **179**, 284 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.147>
2. J.M.P.Q. Delgado, J.C. Martinho, A. Vaz Sá, A.S. Guimarães, V. Abrantes, *Therm. Energy Storage Phase Change Materials: Literature Rev. Appl. Build. Mater.* (2019). https://doi.org/10.1007/978-3-319-97499-6_1
3. H.M. Ali, A. Arshad, M. Jabbar, P.G. Verdin, *Int. J. Heat. Mass. Transf.* **117**, 1199 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.10.065>
4. H. Nazir, M. Batoof, F.J. Bolivar-Osorio, M. Isaza-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, P. Phelan, Inamuddin, A.M. Kannan, *Int. J. Heat. Mass. Transf.* **129**, 491 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.126>
5. K. Venkateswarlu, K. Ramakrishna, *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.* **44**, 1 (2022). <https://doi.org/10.1007/s40430-021-03308-7>
6. W. Su, J. Darkwa, G. Kokogiannakis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **48**, 373 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.044>
7. A. Fallahi, G. Guldentops, M. Tao, S. Granados-Focil, S. Van Dessel, *Appl. Therm. Eng.* **127**, 1427 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.161>
8. Y. Zhang, W. Xiong, W. Chen, Y. Zheng, *Nanomaterials* **11**, 1 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11020338>
9. Z. Cao, X. Xiao, X. Lu, Y. Zhan, H. Cheng, G. Xu, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep39154>

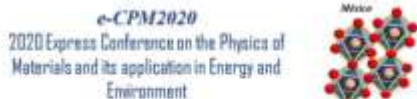
10. M.F. Vostakola, B.E. Yekta, S.M. Mirkazemi, *J. Electron. Mater.* **46**, 6689 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5712-5>
11. J. Qi, C. Niu, *Energy Procedia* **17**, 1953 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.338>
12. Y. Chen, H. Xu, H.X. Feng, *Mater. Res. Innov.* **12**, 78 (2008). <https://doi.org/10.1179/143307508X304273>
13. M. Li, S. Magdassi, Y. Gao, Y. Long, *Small* (2017). <https://doi.org/10.1002/smll.201701147>
14. Y. Luo, M. Li, G. Li, Chin, *J. Chem Phys* **27**, 471 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.674-0068/27/04/471-474>
15. J. Hou, Z. Wang, Z. Ding, Z. Zhang, J. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **176**, 142 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.030>
16. S.R. Popuri, M. Miclau, A. Artemenko, C. Labrugere, A. Villesuzanne, M. Pollet, *Inorg. Chem.* **52**, 4780 (2013). <https://doi.org/10.1021/ic301201k>
17. L. Zhang, J. Yao, Y. Guo, F. Xia, Y. Cui, B. Liu, Y. Gao, *Ceram. Int.* **44**, 19301 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.157>
18. Y. Cui, Y. Ke, C. Liu, Z. Chen, N. Wang, L. Zhang, Y. Zhou, S. Wang, Y. Gao, Y. Long, *Joule* **2**, 1707 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.018>
19. H.J. Song, M. Choi, J.C. Kim, S. Park, C.W. Lee, S.H. Hong, B.K. Kim, D.W. Kim, *Sci. Rep.* **6**, 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep30202>
20. ASTM Standard E1269-01, "Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry" Vol 14.01 ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. <https://doi.org/10.1520/E1269-11R18>
21. C. Leroux, G. Nihoul, G. Van Tendeloo, *Phys. Rev. B.* **57**, 5111 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.5111>
22. S. Cullity, B.D.; Stock, *SR, Elements of X-Ray Diffraction, Third edn* (Pearson, New York, 2001), pp. 281–284
23. F. Sediri, N. Gharbi, *Mater. Sci. Eng. B.* **139**, 114 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.12.011>
24. H. Ji, D. Liu, H. Cheng, C. Zhang, L. Yang, D. Ren, *RSC Adv.* **7**, 5189 (2017). <https://doi.org/10.1039/c6rn26731a>
25. K.E.J. Lehtinen, M.R. Zachariah, *J. Aerosol Sci.* **33**, 357 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(01\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00177-X)
26. S.J. Dillon, M.P. Harmer, *Mater. Sci. Forum* **558–559**, 1227 (2007). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.558-559.1227>
27. B. Choudhury, A. Choudhury, *Int. Nano Lett.* **3**, 1 (2013). <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-55>
28. S. Sun, D. Li, C. Yang, L. Fu, D. Kong, Y. Lu, Y. Guo, D. Liu, P. Guan, Z. Zhang, J. Chen, W. Ming, L. Wang, X. Han, *Phys. Rev. Lett.* **128**, 15701 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.015701>



29. H. Wang, D. Zhang, Y. Li, Y. Yang, J. Yang, W. Liu, M. Yue, *Mater. Res. Lett.* **10**, 648 (2022). <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2075712>
30. C. Zheng, X. Zhang, Z. Qiao, D. Lei, *J. Solid State Chem.* **159**, 181 (2001). <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9148>
31. M. Wang, J. Tian, H. Zhang, X. Shi, Z. Chen, Y. Wang, A. Ji, Y. Gao, *RSC Adv.* **6**, 108286 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6ra20636k>
32. Y. Zhang, *Mater. Sci. Pol.* **34**, 169 (2016). <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0023>
33. Y. Luo, M. Li, G.H. Li, Chin. *J Chem Phys* **27**, 471 (2014). <https://doi.org/10.1063/1674-0068/27/04/471-474>
34. P. Phoempon, L. Sikong, *Sci. World J.* (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/841418>
35. C. Takai, M. Senna, S. Hoshino, H. Razavi-Khosroshahi, M. Fuji, *RSC Adv.* **8**, 21306 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8ra02159g>
36. J. Cao, Y. Gu, W. Fan, L.Q. Chen, D.F. Ogletree, K. Chen, N. Tamura, M. Kunze, C. Barrett, J. Seidel, J. Wu, *Nano Lett.* **10**, 2667 (2010). <https://doi.org/10.1021/nl101457k>
37. Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, C. Cao, S. Chen, H. Luo, *J. Mater. Chem. A* **2**, 2718 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3ta14612j>
38. A.J. Santos, M. Escanciano, A. Suárez-Llorens, MPilar Yeste, F.M. Morales, *Chem. A Eur. J* **27**, 16662 (2021). <https://doi.org/10.1002/chem.202102566>
39. L. Whittaker, C. Jaye, Z. Fu, D.A. Fischer, S. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8884 (2009). <https://doi.org/10.1021/ja902054w>
40. C.L. Gomez-Heredia, J.A. Ramirez-Rincon, D. Bhardwaj, P. Rajasekar, I.J. Tadeo, J.L. Cervantes-Lopez, J. Ordonez-Miranda, O. Ares, A.M. Umarji, J. Drevillon, K. Joulain, Y. Ezzahri, J.J. Alvarado-Gil, *Sci. Rep.* **9**, 1 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51162-4>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.



CERTIFICATE

We certify to **Celene Yasmin Fragoso Fernández** for the participation in the '2020 Express Conference on the Physics of Materials and Their Applications in Energy Harvesting', an Online event held from August 17th to 19th, 2020.

Arturo Martínez Encineta
Chairman (CIWESTAV - México)

Antonio Zárate Alago
Chairman (UCN - Chile)



