二氧化钒智能节能窗: 从镀膜玻璃到节能发电一体化窗

陈长, 曹传祥, 罗宏杰, 高彦峰*

上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444

* 联系人, E-mail: yfgao@shu.edu.cn

2015-12-16 收稿, 2016-01-29 修回, 2016-02-03 接受, 2016-04-14 网络版发表

国家高技术研究发展计划(2014AA032802)、国家自然科学基金(51325203)、上海市科委“优秀学术带头人项目”(15XD1501700)和上海科学技术委员会项目(13521102100)资助

摘要 智能窗(smart window)是一种由基材(玻璃或其他透明材料等)和调光物质所组成的光学器件, 它能在一定的物理化学因素(如光照、电磁辐照、电场、气体、温度)激发下, 在太阳光谱的某些区段发生着色或褪色反应, 引起调光物质光学特性改变, 从而光谱选择性地吸收或反射太阳辐射, 达到屏蔽紫外线、调节进入室内阳光强度和室内外的热交换、降低制冷制热能耗和减少碳排放等目的. 根据其激励方式的不同, 智能窗可分为热致色变、气致色变和电致色变三大类. 二氧化钒(MR相 VO_2 , 简称为 VO_2)热致色变型智能窗能够吸收90%以上的紫外线(如果添加紫外吸收剂, 吸收率可达99%), 在基本不影响可视光透过率的情况下, 可以根据外界温度的变化, 调节太阳光红外部分透过率. VO_2 智能窗结构简单, 近年来相关的应用基础和产业化开发均获得重要突破. 本文从单层、多层、纳米复合等几种典型结构与其光学性能关系入手, 综述了近年来 VO_2 智能窗和节能发电一体窗研究的主要进展和面临的问题.

关键词 VO_2 , 二氧化钒, 智能窗, 热致色变, 节能, 节能发电一体化

建筑能耗约占发展中国家社会总能耗的20%~40%. 2006年建筑能耗已占我国社会总能耗的26%, 预计到2020年这一比例会上升到30%^[1]. 建筑内部温度维持所消耗的能源在建筑能耗中占据相当大的比例. 窗户作为建筑与外界环境最主要的热交换通道, 占据建筑流入或者流失热量的50%. 可以说窗户节能是建筑节能的关键环节. 为了解决窗户能耗问题, 研究者研发了多种节能玻璃, 包括: 遮阳玻璃、夹层玻璃、中空玻璃、低辐射玻璃等. 最近几年发展起来的可主动响应环境温度变化的智能玻璃最受产学研界关注.

智能窗的核心是附着于玻璃上的调光材料, 其在一定的条件刺激下(如光照、电场、气体、温度), 发生着色或褪色反应, 改变自身的颜色等其他光学

特性, 从而有选择性地透过、吸收或反射太阳能, 达到调节光强度和室内温度的效果, 实现节能目的. 从原理上分, 目前报道较多的包括电致色变智能窗^[2~4], 气致色变智能窗^[5], 液晶玻璃^[6], 悬浮颗粒装置^[7]和热致色变智能窗^[8~10]等. 其中 VO_2 热致色变智能窗因结构简单, 且在使用过程中不需要消耗能源的优势, 逐渐受到产学研界关注.

这种智能窗主要是利用 VO_2 在室温附近发生的可逆绝缘体-金属相变. 因为相转变, VO_2 的光学性质尤其是近红外波段的透过率会发生巨大改变. 典型的光谱及节能机理如图1所示. 在低温状态下, VO_2 处于绝缘体相, 具有较高的红外透过率. 随着温度的升高, VO_2 转变为金属相, 其红外透过率降低, 但在这一转变过程中, 其可见光透过率却几乎不发生变化.

引用格式: 陈长, 曹传祥, 罗宏杰, 等. 二氧化钒智能节能窗: 从镀膜玻璃到节能发电一体化窗. 科学通报, 2016, 61: 1661~1678

Chen Z, Cao C X, Luo H J, et al. VO_2 -based thermochromic smart window: From energy savings to generation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1661~1678, doi: 10.101360/N972015-01403

图1 (网络版彩色)(a) 相变前后 VO_2 薄膜透过率曲线; (b) VO_2 智能膜节能机理: VO_2 薄膜在红外光区随着温度变化透过率不同, 高温相阻隔红外, 低温透过红外. (a)中阴影部分为AM1.5条件下的太阳辐射能光谱(ASTM G173-03)

Figure 1 (Color online) Typical transmittance spectra of a VO_2 film at below and above phase transition temperature (a) and the mechanism of VO_2 -based thermochromic window (TCW) (b): VO_2 film shows different transmittance in near infrared waveband. Infrared waveband is the source of solar heat, thus, the solar heat entering room can be regulated by responding to temperature change. Shadow in (a) is the solar irradiance spectrum for air mass (AM) 1.5 (ASTM G173-03)

利用这一光学特性, 该智能窗可以根据环境温度自动调节太阳能摄入量, 在外界气温高时, VO_2 智能窗阻挡太阳能量进入室内, 减少制冷所需的能耗; 在外界气温较低时, VO_2 智能窗又能让太阳能量进入室内, 节约室内制热的能量。

表1 VO_2 热色薄膜制备方法简单比较

Table 1 A simple comparison of the main methods for preparing VO_2 thermochromic (TC) layers

	技术成熟度	工艺控制难度	前期投入	大尺寸制备难度
PVD	成熟	高	很高	高
CVD	欠成熟	较高	高	较高
SM	成熟	较低	低	低

VO_2 智能窗从概念提出到现在已经经历了30年的发展^[8], 其中一个关键问题是 VO_2 材料的制备. VO_2 的合成方法主要有三大类: 物理气相沉积法(PVD)、液相法(SM)以及化学气相沉积法(CVD). 其中, 物理气相沉积主要包括直流磁控溅射^[11~14], 射频磁控溅射^[9,15,16]和离子束溅射等^[17]; 液相法主要包括溶胶凝胶法^[6,18~21], 聚合物辅助沉积法^[22,23]以及纳米颗粒涂覆法等^[24,25]; 化学气相沉积包括常压化学气相沉积(APCVD)^[26~29]以及气相溶胶辅助CVD等^[27,30,31]. 这方面许多研究人员已经做了比较系统的总结^[1,32~34], 本文从实际应用的角度简单对这三大类方法的优缺点进行了比较(表1). 另外, VO_2 的液相制备方法从基材的不同, 可区分为基于 VO_2 纳米粉体的柔性贴膜和溶液法镀膜两大类; 前者主要针对既有建筑玻璃的节能改造, 后者主要着眼于新制玻璃的表面镀膜. 其中, 前者相关的主要研究进展最近张宗涛等人^[35]做了系统的综述.

VO_2 智能窗的应用基础研究方面需要突破的主要问题包括其不受欢迎的颜色、高于室温的绝缘体-金属相变温度, 较差的稳定性, 较低的保温性能(高的发射率)、可视透过率(T_{lum})和太阳能调节率(ΔT_{sol})等. 这些问题在很多论文中都有较为详细的描述并列出了一些解决方案(表2). 简单来说, 这些解决方案可以被分成两类, 即对 VO_2 本征的修饰和膜层结构的设计. 本文将从 VO_2 膜层结构及其对性能的影响角度, 综述近年来通过膜层结构设计来优化 VO_2 智能膜的重要光学性能(隔热性能、可视透光率、太阳能调节效率)的一些代表工作和主要进展.

1 二氧化钒智能窗的主要性能参数

VO_2 智能窗的保温性能可以通过发射率来表征. 高的发射率表明窗户表面与外界热量交换能力很强, 也就是窗户的保温性能很差^[42]. 本文中发射率为4.5~25 mm波长内, 薄膜辐射能量与同温下的黑

表2 VO₂智能窗实际应用中需要解决的问题和现有的解决方案Table 2 Issues of VO₂-based TCW for the practical usage and the reported solutions

需要解决问题	原因	现有的解决方案
颜色	短波长的吸收(吸收边450 nm左右)	a. 吸收边调控 (掺杂Mg ^[36,37] , F ^[38] , 碱土金属等 ^[39]); b. 通过干涉控制各波段反射和透过光能量 ^[40] ; c. 颜色补偿 ^[40-42]
高响应温度	本征相变温度68℃左右	a. 掺杂W ^[43] , Mo ^[44] ; b. 尺寸效应 ^[43]
低保温效果	高发射率	复合低发射率材料 (贵金属和透明导电材料) ^[45,46]
低 T_{lum}	可见光部分高吸收和高反射	a. 设计减反结构(单层减反 ^[47] 和多层减反 ^[10,48,49]); b. 减少可见光吸收(Mg ^[36,37] , F ^[38,50] , 同吸收边调控); c. 微结构设计 ^[51] ; d. 与透明介电材料复合 ^[52] (SiO ₂ ^[53] , 空气 ^[54] 或者有机材料 ^[25])
低节能效率	相变前后太阳透过率差小	a. 厚度控制 ^[47] 和多层膜干涉设计 ^[55,56] ; b. 新膜结构(纳米孔 ^[54] 、表面微粗糙 ^[51] 、纳米复合 ^[25,52])

体的辐射能量之比的加权平均值^[46]:

$$\varepsilon_T = \sum_{4.5}^{25} G_T(\lambda) E(\lambda) \Delta\lambda \approx 1 - \sum_{4.5}^{25} G_T(\lambda) R(\lambda) \Delta\lambda, \quad (1)$$

其中, ε_T 为温度为 T 时的薄膜发射率, G_T 为温度为 T 归一化的黑体辐射光谱(国标GB/T1895.2-2002中 T 为20℃).

VO₂智能窗的 ΔT_{sol} 与其 T_{lum} (380~780 nm)是VO₂实际应用中最受关注的两个性能参数. T_{lum} 和 T_{sol} 都用式(2)计算. ΔT_{sol} 用VO₂智能窗的相变前后在240 nm~2500 nm波段内太阳能透射率 T_{sol} 之差来表示.

$$T_i = \int \phi_i(\lambda) T(\lambda) d\lambda / \int \phi_i(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

其中, $T(\lambda)$ 为在波长 λ 时的透过率. i 可以代表lum也可以代表sol. 当 i 为lum时, $\phi_{lum}(\lambda)$ 为人眼视觉函数(380~780 nm, CIE (1924)); 当 i 为sol时, $\phi_{sol}(\lambda)$ 为AM1.5条件下的太阳辐射光谱(ASTM G173-03). 提高 T_{lum} 和提高 ΔT_{sol} 在原理上存在一定的矛盾性, 几乎很难同时实现两者的提高, 这一直是VO₂性能研究的一个难点.

2 单层结构二氧化钒智能窗

2.1 膜层厚度与光学性能

VO₂相变性质发现于1959年^[57], Granqvist研究组^[8]在20世纪80年代首次报道了VO₂薄膜相变前后近红外透过率变化而可见光波段透过率维持不变的特性, 提出了这种性能特征可应用于智能窗的思想, 并据此定义了 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 等概念. 此后, Granqvist^[58]系统地研究了磁控溅射法制备的VO₂薄膜的工艺参数,

并对薄膜的光学性质进行了表征. 20世纪90年代, Jin等人^[59]采用磁控溅射开展了VO₂薄膜制备和性能研究. 面向应用, Jin等人^[60]研究揭示了VO₂薄膜存在透过率和太阳能调节效率不足($T_{lum} \approx 30\%$, $\Delta T_{sol} \approx 6\%$)等问题.

VO₂薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 都与薄膜的厚度和微观结构有关, 但 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 本身相互影响, 比如在一定厚度范围内, 随着薄膜厚度的增加 T_{lum} 减小, 而高温相近红外反射增加(因而 ΔT_{sol} 增加). 由于这种相关性, 在评价薄膜光学性质优劣时应综合考虑 T_{lum} 和 ΔT_{sol} . Xu等人^[47]研究发现, 随着薄膜厚度的增加, 界面上的干涉会降低其反射率, 这对 T_{lum} 的提升是有益的, 因而对于单层VO₂来说会存在一个最佳膜厚. 在 α -Al₂O₃(0001)基板上外延生长的VO₂薄膜以及相关光学模拟计算结果表明, 射频磁控溅射制备的VO₂薄膜的最佳厚度范围约为50 nm(图2), 此厚度的VO₂薄膜能同时保证较高的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} .

液相法制备的VO₂薄膜与磁控溅射的薄膜相比, 光学性能随膜厚的变化趋势基本一致, 只是由于薄膜致密度的影响, 最佳膜厚范围存在一定差异. Zhang等人^[46]采用溶胶凝胶法制备了不同厚度的VO₂薄膜(<30, 30~100和>100 nm). 其中40~80 nm厚度范围内的VO₂薄膜具有较好的光学性能, T_{lum} 保持在50%~75%可接受范围内, ΔT_{sol} 可达7.1%~4.7%. 据报道, CVD制备的VO₂薄膜结果类似, 最优的厚度范围在70~90 nm^[8]或者50~80 nm^[21].

总的来说, 单层膜的光学性能虽然能够通过膜厚来优化, 但是目前研究结果显示这种优化对光学

图2 计算和实测得到的VO₂薄膜厚度与其光学性能关系。插图为高低温下不同厚度样品 T_{lum} 的差别。Reprinted with permission from ref. [47], Copyright © 2005 Elsevier

Figure 2 Calculated and measured T_{lum} and T_{sol} transmittance as a function of VO₂ film thickness. Inset: Difference in T_{lum} of the two phases as a function of VO₂ thickness. Reprinted with permission from ref. [47], Copyright © 2005 Elsevier

性能提升有限, 进一步提升光学性能需要结合其他优化方法。

2.2 微结构与二氧化钒薄膜光学性能

研究表明, 液相法制备的单层薄膜在光学性能

上比溅射法更好^[21,22]。本课题组^[54]通过深入研究发现溶液法制备的VO₂薄膜存在更多的纳米级孔隙(图3(b))。从光学的角度来看, 这种纳米多孔VO₂薄膜在可见光范围内(380~780 nm)可以近似作为均匀介质处理, 其光学性能可以通过有效介质理论来预测。计算结果显示纳米级孔隙的存在降低了薄膜的光学参数(折射率和消光系数), 因而能够提高VO₂薄膜的光学性能(图3(a))。结合薄膜厚度优化, Kang等人^[54]获得的VO₂薄膜性能能够达到 $T_{lum}=40\%$ 和 $\Delta T_{sol}=14.1\%$, 与 T_{lum} 磁控溅射法制备的同厚度薄膜相比, ΔT_{sol} 提高了两倍多。Cao等人^[61]在此基础上采用浸渍法和冷凝干燥获得了孔隙更高的薄膜, 保持相当 ΔT_{sol} (14.7%)的情况下, T_{lum} 提高10%(从40%提高至50%)。

除了纳米级多孔结构, 其他微观结构也能一定程度上提高VO₂薄膜的光学性能。Du等人^[51]采用液相法方法合成了不同微观粗糙度的VO₂薄膜(图4(a))。这种微观结构结合了减反射和薄膜孔隙率的作用, 实现了光学性能的提升($T_{lum}=50.5\%$ 和 $\Delta T_{sol}=11.3\%$ 或者 $T_{lum}=59.3\%$ 和 $\Delta T_{sol}=10.5\%$)。

随着技术发展, 人们已经可以在微米甚至更小尺度上雕刻材料。Qian等人^[63]在蛾眼结构的基板上沉积VO₂薄膜(图4(b)), 获得了蛾眼结构VO₂薄膜。与非蛾眼结构薄膜相比, 这种结构具有更高的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} ^[62,63]。虽然主要为孔隙率和减反射的贡献, 但该结构与无规则孔隙结构VO₂薄膜相比, 薄膜强度会更高。Qian等人^[63]利用聚苯乙烯球(PS)作为模板, 成功

图3 (网络版彩色)(a) 不同厚度和孔隙率下VO₂薄膜的 T_{lum} (低温态, 虚线)和 ΔT_{sol} (实线); (b) 厚度为147 nm的VO₂薄膜的扫描电子显微镜(SEM)图, 插图为截面SEM图; (c) 20℃下光学常数的实验值(实线)和参考文献值(虚线), 以及20℃(实心圆)和90℃(空心圆)下的 T_{lum} 。Reprinted with permission from ref. [54], Copyright © 2011 American Chemical Society

Figure 3 (Color online) (a) Calculated T_{lum} for an insulator state (dotted lines) and ΔT_{sol} (solid lines) as a function of the thickness and porosity of the VO₂ films; (b) SEM image of a 147 nm thick VO₂ films with nanopores on quartz glass, the inset of part (a) is a cross-sectional SEM image; (c) experimental (solid lines) and reference (dotted lines) optical constants at 20℃ as well as experimental (Exp. T_{lum}) and Ref. T_{lum} of the film at 20℃ (solid symbols) and 90℃ (open symbols), respectively. Reprinted with permission from ref. [54], Copyright © 2011 American Chemical Society

图4 (网络版彩色)不同微观形貌VO₂薄膜。(a) 微粗糙度^[51], Copyright © 2012 Elsevier; (b) 蛾眼结构^[62], Copyright © 2013 Elsevier; (c) 周期孔结构^[63], Copyright © 2014 Elsevier; (d) 理论计算的周期圆柱形孔结构薄膜的光学性能. 与普通VO₂薄膜相比, 该周期孔结构在近红外波段具有高发射率(金属相)^[64]. Copyright © 2015 Elsevier

Figure 4 (Color online) VO₂ thin films with different microstructures. (a) Microroughness^[51], Copyright © 2012 Elsevier; (b) moth-eye structure^[62]; (c) periodic porous structure^[63], Copyright © 2014 Elsevier. (d) Calculated emissivity of VO₂ periodic structure (metal phase), which has extremely emissivity in short near infrared range^[64], Copyright © 2015 Elsevier

合成了具有一定周期孔结构的VO₂薄膜(图4(c)), 但是研究仅限于对 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 性能提升的探讨($T_{lum}=70.2\%$, $\Delta T_{sol}=7.9\%$). 实际上, 周期性微观结构的优势并不限于此, 这种周期性结构能够对一定能量光子的传输进行限制(又叫作光子晶体). Ye等人^[64]基于光学理论模拟分析了一种VO₂金属相的圆柱孔状二维周期性结构, 发现其具有近红外波段的高发射性(图4(d)). 这种涉及周期性微结构的研究工作还比较少, 可能与合成方面受专有设备的限制有关, 但是这种微观结构有望在提升单层膜光学性能方面找到突破点, 存在深入研究的价值.

总的来说, 通过微观结构的控制, 可以获得VO₂薄膜光学性能上的提升, 与最初磁控溅射法制备的致密VO₂薄膜相比, 光学性能提升非常明显. 但是需要考虑的是, 相对于致密VO₂薄膜, 具有微观结构的VO₂薄膜的机械强度(如与基板结合力、耐刮擦性能)会随着光学性能提升而下降, 同时VO₂的发射率也会增高, 导致隔热能力下降^[21,24].

3 二氧化钒多层膜

3.1 多层结构设计与二氧化钒光学性能

多层膜结构设计是薄膜光学性能优化的一个重要方法. Granqvist研究组^[8]注意到了VO₂薄膜低的 T_{lum} , 提出可采用减反射膜来增加 T_{lum} . 该研究组从理论角度对折射率为1.4, 1.7和2的几种增透膜增透效果进行了探讨, 发现经过厚度优化的增透膜能很大程度上提升VO₂的透过率, 而且折射率越高效果越明显, 并通过实验溅射了一层SiO₂增透膜, 提升了VO₂薄膜的透过率^[8]. Du等人^[51]在这方面的的工作较全面, 设计优化了TiO₂/VO₂双层膜结构, 将 T_{lum} 从30%提高到47%, 并在此基础上发展了TiO₂/VO₂/TiO₂三层结构将 T_{lum} 进一步提升到56%, 基本可以满足建筑窗户的采光的需求. Xu等人^[47]则通过优化增透膜的折射率(n)来进一步提高薄膜光学性能: 对于磁控溅射厚度为50 nm的VO₂薄膜来说, T_{lum} 可从32%提高到55%(图5(a), 筛选的增透材料为ZrO₂, 需要注意的是,

图5 (网络版彩色)(a) 计算得到的 50 nm厚度 VO_2 薄膜透光率与增透膜折射率 n 和厚度 d 的关系图。阴影区域表示的折射率和厚度最优值^[47]。Reprinted with permission from ref. [47], Copyright © 2004 Elsevier. (b) TiO_2 增透膜层厚度为 $3\lambda/4$ 时, VO_2 薄膜高低温透过曲线(1,1')与增透前曲线(2,2')比较。增透后样品透过率在可见和近红外都得到提升, 其中红外波段高温相提升率明显低于低温态透过率提升率。Reprinted with permission from ref. [55], Copyright © 2011 Elsevier. (c) 不同厚度 VO_2 /FTO衬底双层膜的透过率。 (d) 双层膜辐射率与FTO厚度关系, 最上方为用熔融石英玻璃衬底上 VO_2 的辐射率, 实线和虚线分别表示复合膜高低温辐射率。Reprinted with permission from ref. [69], Copyright © 2011 the Royal Society of Chemistry

Figure 5 (Color online) (a) Contour map of calculated luminous transmittance as a function of refractive index n and thickness d of the AR coating for VO_2 (50 nm) on quartz glass^[47], Copyright (2004) Elsevier; (b) transmittance of VO_2 thin films before and after antireflection by 3 times quarter-wave thick TiO_2 thin films at 20 and 90°C, Reprinted with permission from ref. [55], Copyright © 2011 Elsevier. (c) Transmittance of VO_2 /FTO double-layered structure with different-thickness VO_2 layered at 20°C and 90°C. (d) Thickness-dependence of emissivity for the VO_2 /FTO/ substrate films. Reprinted with permission from ref. [69], Copyright © 2011 the Royal Society of Chemistry

不同孔隙率 VO_2 薄膜的增透膜折射率最佳值是有差别的。然而这些多层结构的薄膜都存在 ΔT_{sol} 较低的问题, 比如 TiO_2/VO_2 双层结构的 ΔT_{sol} 为7.0%, $TiO_2/VO_2/TiO_2$ 三层结构的 ΔT_{sol} 仅为2.9%, 单层膜中存在的 ΔT_{sol} 和 T_{lum} 难以同步提升的问题依旧没有得到解决。

在解决 ΔT_{sol} 和 T_{lum} 矛盾的问题上, 我们研究发现, 提高 ΔT_{sol} 的本质在于增加相变前后的 VO_2 薄膜对太阳光近红外部分能量透过率的差值, 这同样可以采用增透的原理实现^[55]。具体来说, 利用 VO_2 金属相和绝缘相在光学常数上的差异, 实现近红外部分不同的增透效率, 进而增大 VO_2 薄膜相变前后近红外光透过率差。在此基础上, 结合可见光波段增透, 成功实现了 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 的同时提升。加之液相法本身在光学

性能上的优势, 与磁控溅射法薄膜相比, 本研究组^[55]制备的多层膜综合光学性能优异($T_{lum}=77\%$, $\Delta T_{sol}=7.5\%$ 或 $T_{lum}=47\%$, $\Delta T_{sol}=15.1\%$) (图5(b))。后来, Koo等人^[66]基于类似思路, 采用脉冲激光法制备了 CeO_2/VO_2 双层膜结构, 在致密 VO_2 膜上获得了 $T_{lum}=57\%\sim 50\%$, $\Delta T_{sol}=9\%\sim 10.5\%$ 。Zhao等人^[67]也从模拟的角度预测了 $ZnO/VO_2/ZnS$ 的光学性能。

3.2 多层结构与二氧化钒隔热性能的提升

VO_2 隔热性能研究工作相对较少, 这里将单层膜和多层膜的相关工作一起介绍评述。溅射法制备的 VO_2 单层膜在金属态辐射率大约为0.11~0.26^[68]和0.50~0.59^[21], 绝缘态为0.63~0.67^[68], 最高可达0.84^[21]。由于在4.5~25 μm 波段的低反射率, 液相法制备的

VO₂膜均表现出更高的热辐射率(绝缘态时0.83~0.85, 金属态时0.50~0.70^[45,46]), 远高于已经商用的low-E玻璃(<0.25)。

将VO₂与低辐射材料(金属或透明导电氧化物)层相结合, 可以提高其隔热性能。本研究组^[45]最先报道了具有热致变色性能和低辐射率的Pt-VO₂双层膜。在VO₂表面增加9 nm厚的Pt层后, VO₂膜的低温辐射率可以减少约0.3。不过, 由于Pt在可见光段的高反射率, 多层膜的 T_{lum} 大幅减少(T_{lum} =25.1%)。尽管通过SiO₂增透可以提升 T_{lum} 至37.9%, 依旧不够理想。此外, 该方法因为贵金属Pt的引入, 制备成本较高。

透明导电氧化物成本低, 且透过率高, 是良好的替代材料。Kang等人^[69]采用厚度为315 nm的Al掺杂ZnO复合层(AZO)可以将VO₂薄膜绝缘态的热辐射率从0.84减少到0.32, 金属态的热辐射率从0.75减少到0.31, 同时保持了较高的 T_{lum} (44.6%)。与相应的单层VO₂膜相比^[69], 该双层膜表现出相当的热致变色性能(ΔT_{sol} =4.4%)。Zhang等人^[46]用F掺杂的SnO₂(FTO)作为低辐射层。FTO厚度为65 nm时, 可以获得VO₂膜的低辐射率(绝缘态0.19, 金属态0.27), 以及4.9%的 ΔT_{sol} (图5(c), (d))。在此基础上, 通过增加TiO₂减反层可以把 T_{lum} 从34.0提高至44.0%, ΔT_{sol} 从4.3%提高至8.3%, 同时不影响热辐射率(绝缘态0.13, 金属态0.24)。

总之, 多层膜结构设计是提升VO₂的性能的一个重要手段, 该方面的研究已经取得长足进步。但是, 迄今为止所报道的研究工作主要局限于2层或者3层结构, 更多层结构的研究工作, 除Mlyuka等人^[56]报道了 T_{lum} =44%, ΔT_{sol} =12.1%的5层膜(TiO₂/VO₂/TiO₂/VO₂/TiO₂)结构外, 几乎未见其他报道。这可能是因为VO₂薄膜合成过程不易控制, 多层膜制备和模拟验证难度较高。但是, 多层膜结构设计应当还有发展空间, 同时在赋予VO₂智能窗的多功能(自洁、防雾、耐刮等)方面也有明显优势^[70,71]。在其他VO₂结构均可预知理论极限的情况下, VO₂多层膜结构可能会成为VO₂智能窗性能提升研究的一个重要方向。

4 二氧化钒纳米复合膜(涂层)

不同于上面讨论的多层复合膜, VO₂纳米复合膜为VO₂纳米级颗粒和介电基体组成的单层膜, 厚度可从几十纳米到几十微米。这种复合膜(涂层)中纳米颗粒与复合材料间的连接更加紧密, 材料间的物理和化学性能在该结构中可能会有所改变^[72~75]。目前,

VO₂纳米复合膜在调整VO₂薄膜颜色, 赋予其多功能性(自清洁)^[76~78]方面均有报道。特别是在光学性质方面^[52~54], 由于VO₂金属相近红外波段存在等离子共振吸收, 复合膜的 ΔT_{sol} 显著增加。这里, 根据分散基体的材质, 从无机和有机纳米复合膜(涂层)的角度来分别介绍。

4.1 VO₂无机纳米复合膜及其性能

无机复合膜是以无机材料为基体的VO₂纳米复合膜(图6)。报道的分散基体包括Au^[42], SiO₂^[53], TiO₂^[72,73,79], ZrV₂O₇^[76]和Si-Al氧化物^[80]等。这些无机复合材料对VO₂有不同的影响。在报道的Au-VO₂复合膜中, 主要是通过Au的加入调整薄膜颜色。调整Au颗粒的浓度, 复合膜可以逐渐从棕黄色到绿色, 最后到蓝色^[42]。该结构随着Au颗粒浓度的增加, 薄膜在红外波段的反射也会增强, 有助于改善VO₂的绝热性能。SiO₂的复合能够调整VO₂相变温度, 限制其晶粒生长^[53]。TiO₂复合能够赋予复合膜自洁性能^[72,73,79]。此外, 复合结构对于VO₂智能窗光学性能的影响也是非常明显的, 这里将重点介绍。

无机复合材料对VO₂光学性能的影响主要表现在 T_{lum} 和调节效率的提升方面。根据有效介质理论, 如果VO₂与基体材料混合程度非常高(VO₂相均匀分散, 且单相尺度远小于可见光波长), 便可当成光学均一相处理, 复合后薄膜光学常数可以精确计算, 薄膜的光学性能也能准确预测^[52]。对于不同厚度和分散基底折射率的模拟结果显示, 复合膜的厚度在1~2 μ m, 体积含量1%时性能最佳, 而复合材料折射率越低对于复合膜综合光学性能的提升越有利(图7)。

已经报道的几种VO₂复合体系, 复合后的薄膜的 T_{lum} 均有不同程度增加。由于VO₂的结晶性和在基质中的分散性对复合膜的综合光学性能有重要影响, 对复合薄膜制备工艺的优化控制非常重要。通常有两种方法来制备VO₂无机纳米复合膜。采用前驱体预混、再退火处理的方式^[53,77,78], 或者将制备好的结晶的VO₂纳米粒子分散到复合介质前驱体中再成膜^[80,81]。前者工艺控制难度比较大, 需要综合考虑退火气氛和基体对VO₂结晶性能的影响, 仅对VO₂结晶性影响较低的SiO₂基体有比较好的结果^[53]; 第2种思路的难点在于制备均匀VO₂纳米粒子和分散纳米粒子到基体前驱体。报道的数据中, Si-Al氧化物复合膜平均 T_{lum} 可达59%, 同时 ΔT_{sol} 达到12%^[80]; TiO₂-VO₂复合膜因为TiO₂的高折射率, 必须引入介孔来降低复合

膜的整体折射率才能获得较好的综合光学性能(孔隙率50%时, $T_{lum}=62.0\%$ (20℃), 60.5% (90℃) 和 $\Delta T_{sol}=14.6\%$)^[79].

VO₂无机纳米复合膜通常具有良好的耐候性,也能通过有目的的选择分散基体而兼具其他性能,如耐候、耐摩擦、自洁等.但是,无机纳米复合膜要体现纳米复合膜在光学性能上的优势则并不容易,因为最佳的复合膜性能需要复合膜厚度接近2 μm,复合膜很容易在制备过程中开裂,薄膜性能提升空间受到限制.

4.2 VO₂有机纳米复合膜

有机体系的纳米复合膜与无机体系相比,最明显的优势为分散基体的多样性,基材的低折射率和柔韧性.从市场的角度来看,有机纳米复合膜工艺简单,操作要求低,非常适合制作成贴膜对现有建筑窗户进行原位节能改造.因为有机基体不耐高温处理,所以有机VO₂纳米复合膜通常采用将预先合成的VO₂粉体分散到有机基体中实现.这就需要解决两个问题,一是高质量VO₂纳米粉体合成,二是VO₂纳米粉体的表面改性和分散.

图6 不同含量Au复合VO₂薄膜光学照片(3 cm×5 cm). 薄膜中Au/V比例由能量弥散的X射线分析(EDAX)确定: (a) 0 (W-doped VO₂); (b) 0.09; (c) 0.15; (d) 0.30; (e) 0.36 和(f) Au颗粒薄膜. Reprinted with permission from ref. [42], Copyright © 2010 Elsevier

Figure 6 Examples of glass (3 cm×5 cm approximate size) with gold and VO₂ nano-composite films. The films had a Au/V ratio determined by energy dispersive X-ray analysis (EDAX). (a) 0 (W-doped VO₂); (b) 0.09; (c) 0.15; (d) 0.30; (e) 0.36 and (f) gold nanoparticle film. Reprinted with permission from ref. [42], Copyright © 2010 Elsevier

图7 通过有效介质理论模拟计算得到的复合膜光学性能. (a) 薄膜厚度和VO₂体积含量对复合膜光学性能的影响, 图中虚线表示 T_{lum} 值, 不同颜色代表 ΔT_{sol} 值, 图中显示体积含量和膜厚对光学性能的影响是类似的; (b) 不同分散基底折射率对复合膜光学性能的影响, 图中曲线代表不同分散基底折射率

Figure 7 Calculated optical performance of VO₂ nanocomposite coatings by the effective media theory. (a) A contour map of the relationship between coating thickness and contents of VO₂ in coatings with T_{lum} and ΔT_{sol} of the composite coating when matrix refractive index is 1.52. ΔT_{sol} is characterized by different color, dash line is T_{lum} . (b) The relationship between ΔT_{sol} with T_{lum} under different matrix refractive index (n). The lower n , the better optical performance.

结晶性好、粒子形貌和尺度可控是高质量VO₂纳米粉体的基本要求^[82]. 本研究^[83]在该方向开展了大量工作, 于2008年在国际上率先报道了一步水热法制备单晶VO₂的方法. 随后又通过掺杂进一步控制了颗粒尺寸和形貌^[91], 并将其表面包裹SiO₂、改性后分散到聚氨酯(PU)中, 成功制备了光学性能优异($T_{lum}=55\%$ and $\Delta T_{sol}=7.5\%$)、柔性的VO₂纳米复合贴膜(图S1(a)~(d))^[25]. 此后, Xiao等人^[84]、Madida等人^[85]和Zhang等人^[86]开展了相关研究. 类似的通过包裹无机氧化物层形成的核壳结构还包括V_{1-x}W_xO₂@SiO₂^[87-89], V_{1-x}W_xO₂@TiO₂^[83]和VO₂-BaSO₄^[90]等体系. 通过改善VO₂纳米颗粒的结晶性可以进一步提高光学性质(图S1(e), $T_{lum}=53\%$, $\Delta T_{sol}=21.0\%$)^[81]. 采用W-Zr双元素掺杂处理VO₂纳米粉体则可以提高复合膜光学性能的同时降低其相变温度^[92], VO₂-Sb:SnO₂复合膜展现出增强的太阳热遮蔽性能^[27]. 本团队开发的这种贴膜制备方法易于大规模生产, 而且其产品尤其适合

像我国这样既有建筑存量、玻璃窗节能改造需求现实而迫切的国家. 目前, 已成功通过辊对辊纳米印刷法实现了幅宽1.56 m贴膜的产业化, 并在建筑(包括住建部、上海兴华宾馆、中国建筑科学院、中国科学院等)和汽车玻璃上开展了应用示范, 示范工程窗玻璃面积超过7000 m²(含进行中项目)(图8).

图S2总结了截至目前报道的VO₂热致变色薄膜的光学性质. 单层纯VO₂薄膜的性能最低, ΔT_{sol} 无法超过10%. 引入纳米孔隙后, 薄膜的 ΔT_{sol} 显著提升, 但是随 T_{lum} 的降低 ΔT_{sol} 下降很快, 说明这种结构的光学性能是厚度敏感的. 多层膜则相反, 因为多层膜设计多以增透为主, 所以报道的数据都具有比较高的 T_{lum} . 在 ΔT_{sol} 和 T_{lum} 这两个性能上, 纳米复合膜具有绝对的优势^[52]. 理论计算值代表纳米复合膜可达到的性能, 也是目前VO₂热致色变层所能达到的最好光学性能. 目前本团队制备的纳米复合膜的性能已经很接近这一理论值. 基于已有的研究结果, 通过提高

图8 (网络版彩色)智能节能贴膜建筑贴膜示范工程以及汽车贴膜示范. (a) 中国建筑科学院CABR中美近零能耗示范建筑(100 m²); (b) 汽车; (c) 佛山金智节能膜有限公司(300 m²); (d) 中国建筑科学院被动房示范工程(200 m²). 此外, 还有西北国际中心(200 m²)和中国科学院上海硅酸研究所(200 m²)

Figure 8 (Color online) Demonstration project of VO₂ smart foils on glass of buildings and automobiles. (a) CABR (China Academy of Building Research) Nearly Zero Energy Building (200 m²). (b) Car. (c) Building of Foshan King-Smart Solar Film Co., Ltd (300 m²). (d) Passive house of CABR (200 m²). Besides, there are other demonstration project: Northwest International Center (200 m²) and Chinese Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences (200 m²)

结晶性和分散性可进一步提升光学性能,但是难度较大,且可提升的空间有限. 其他思路,如通过修饰VO₂的本征性能(如掺杂^[37,38],尺寸效应^[44,93]),也将弱化VO₂的热致变色性能,降低其光学性能. VO₂智能膜的光学性能进一步提升已经遇到瓶颈,需要放开眼界,打开思维.

从能量的角度分析,如果能拓宽太阳光谱的波段利用范围,比如进一步利用太阳光中的可见光部分,对于太阳能利用效率的提升是非常明显的(太阳能中红外光仅占全部太阳能的43%,大部分能量分布在可见光区). 水凝胶在聚集-分散两种状态可见光的透过率差别很大,是可以和VO₂形成复合薄膜并增加其太阳能调解效率的有力候补材料^[94~96]. Zhou等人^[96]报道了将VO₂与水凝胶复合制备的新型节能窗,该节能窗利用VO₂对近红外的调控和水凝胶对可见光段的调控,实现了太阳能全光谱的调控(图9). 从太阳调节能力上来看,Δ*T*_{sol}超过30%,远领先于同等*T*_{lum}下的VO₂薄膜(~22%). 该研究为VO₂智能膜的发展提供了一个新的思路,当然,这种复合膜在高温状态下会变成乳白色,窗户透明性受到影响,因而应用范围较窄.

5 二氧化钒智能窗的节能效果

节能效果是VO₂推广应用最重要的指标之一,但目前还没有标准的评价方法. 从文献来看,研究者大

图9 (网络版彩色)VO₂与水凝胶复合的新型节能窗及原理示意图, (a) 低温状态, (b) 高温状态. Reprinted with permission from ref. [97], Copyright © 2014 The Royal Society of Chemistry
Figure 9 (Color online) Solar modulation mechanism of the VO₂/hydrogel hybrid. (a) Low temperature; (b) high temperature. Reprinted with permission from ref. [97], Copyright © 2014 The Royal Society of Chemistry

多采用模型示范实测和理论模拟对其实际节能效果进行评估. 本研究组^[32]采用聚合物辅助沉积法(图10(a))在玻璃上制备了单层VO₂膜(30 cm×40 cm),设计了模型房屋,用于评估VO₂热致变色窗(图10(d))的节能效果. 结果表明,在相同的红外辐射下,使用和未使用VO₂智能窗的室内温度差明显(超过9℃),说明房间使用VO₂智能窗后大量的红外辐射被阻隔了,证明了VO₂热致变色窗的节能性.

Saeli等人^[42]用能量模拟的方式来研究和评估VO₂热致变色薄膜的行为和能量损耗量. 他们比较了包括APCVD制备的VO₂智能膜、一些现有的商用产品(low-e玻璃和蓝色镀膜玻璃)和基于实验可以得到的具有理想光学性能的热致变色薄膜(图11(a), (b)). 实验结果表明理想涂层在减少能量消耗方面比现有商用产品(图11(c))更有优势,但是实际VO₂薄膜的最好性能来自一组具有最低相变温度样品,即薄膜总是处于金属态的薄膜. 研究显示VO₂热致变色层的热反射和吸收性能在薄膜在节能方面比起热致色变能力更有效.

Ye研究组^[98,99]在VO₂智能窗实际节能效率评价方面做了较为系统全面的工作. 为了评价VO₂智能窗的节能效率,他们构建了理想节能窗模型,通过VO₂实际节能能力与理想节能窗的比较,定义了智能系数^[97]、耗能系数^[100]、节能系数^[101]等评价参数,形成了一套较完善的智能窗节能效果评价体系. 其研究工作表明,由于VO₂材料的吸收、低相变温度和相变温度范围宽等因素的影响,VO₂薄膜的节能主要体现在降低制冷能耗上;而且,不是所有的VO₂热色薄膜都具有节能效果^[97]. 只有不吸收,相变温度为20℃时有30%的Δ*T*_{sol}的薄膜才具有节能效果. 但是,该结论是基于简化模型的,是具有同样调节效率的样品的平均近似结果. 实际上,Long和Ye^[100]也指出在Δ*T*_{sol}超过10%的组合中,有5%存在智能效果. 因此,节能效果需要实验数据验证.

采用本课题组制备的VO₂贴膜, Yang等人^[99]搭建了模型房,采集了VO₂贴膜的实际节能数据用于理论模型修正(图12(a), (b)). 实测结果显示,从2013年8月1日至7日,具有VO₂贴膜(*T*_{lum}=42%, Δ*T*_{sol}=8.5%)的房间比普通玻璃的房间节约了10.2%~19.9%制冷耗电. 修正后的模型预测,在具有炎热的夏季和温暖的冬季的地区(上海为代表),VO₂玻璃的应用可以节省约9.4%的电力消耗.

图 10 (网络版彩色)(a) 大面积W掺杂VO₂膜(30 cm×40 cm)光学照片. VO₂膜的高低温透过曲线(b)和热滞回线(c). (d) 模型房屋(1, 温度监测器; 2, VO₂ 玻璃; 3, 温度探针; 4, 红外灯; 5, 对比用普通浮法玻璃). Reprinted with permission from ref. [32], Copyright © 2012 Elsevier

Figure 10 (Color online) (a) Digital photograph of a large-area W-doped VO₂ film (30 cm×40 cm). Temperature-dependently transmittance spectra (b) and a hysteresis loop (c) of the VO₂ film. (d) An image of model house (1, temperature monitor; 2, VO₂ glass; 3, temperature probe; 4, infrared lamp; 5, blank float glass). Reprinted with permission from ref. [32], Copyright © 2012 Elsevier

图 11 (网络版彩色)理想热致变色涂层的透过曲线(a)和反射曲线(b), 其在透过和反射率上逐渐变化. (c) 不同样品能量消耗, 图中每簇中从左到右相变温度(T_c)依次为 35°C, 30°C, 25°C 和 20°C. SB, low-e玻璃; AB, 着色玻璃(蓝色). Reprinted with permission from ref. [42], Copyright © 2010 Elsevier

Figure 11 (Color online) Transmittance (a) and reflectance (b) spectra for ideal thermochromic coatings. (c) Energy consumption improvement for ideal thermochromic films with different changes in transmittance and reflectance. Every bunch from left to right, T_c =35°C, 30°C, 25°C and 20°C. SB, sputtered silver coated glass; AB, blue body tinted glass. Reprinted with permission from ref. [42], Copyright © 2010 Elsevier

VO₂智能窗的实际节能效率取决于薄膜对太阳能的吸收和反射比例、薄膜发射率、相变温度和相变周期等诸多因素, 复杂度远超过初期简化的模型. Yang等人^[99]通过实验数据的修正, 以Saeli等人^[42]所

提出的理想VO₂曲线为基础, 结合相变过程理想化处理, 提出了更为精准的模型(T_{lum} =65%, 全波段吸收8%, 相变前后红外透过率分别为80%和15%, 相变温度21.3°C, 相变过程无热滞). 其分析结果显示, 理想

图 12 (网络版彩色)具有VO₂贴膜的房屋(a)和具有普通玻璃的房屋(b). (c) 冷却负荷模拟值的变化曲线(从 8 月 1 号至 7 号). Reprinted with permission from ref. [102], Copyright © 2010 Elsevier

Figure 12 (Color online) Photos of room A with VO₂ foils (a) and room B with ordinary glazing (b). (c) Variations in simulated cooling load (Aug 1st to Aug 7th). Reprinted with permission from ref. [102], Copyright © 2010 Elsevier

VO₂智能窗冬夏季均高于目前最有节能能力的low-e玻璃. 其节能效果主要体现在夏季, 相对于low-e玻璃能, 在哈尔滨、北京、上海和广州几中国典型气候区, 理想VO₂智能窗的实际节能要分别低70.5%, 25.2%, 19.9%和14.2%^[99].

6 二氧化钒节能发电一体化窗

前面提到, VO₂本身节能效果明显, 但是单纯依靠提升VO₂材料的性能来提高智能窗综合节能效果(或者 ΔT_{sol})越来越困难. 如果能适当地利用太阳光可见光波段的能量, 可提升节能效率和太阳能利用率. 通过与水凝胶复合, Zhou等人^[96]成功地提升了太阳能调节效率. 但是, VO₂及其与水凝胶的复合只具有对太阳光的反射或吸收的作用, 也就是只是对太阳光消耗, 没有将其进一步转化成能源的能力. 由于太阳能电池与VO₂智能窗所利用的太阳能波段的差异, 设计制造既节能又发电的智能窗, 是一个很有潜力的方向.

Gao研究组^[102]设计了一种VO₂混合型热致变色窗, 可以利用太阳能进行节能的同时也能产生能量. 复合智能窗为三明治结构, 由3个主要部分构成, 分别是分散有VO₂纳米颗粒的中间层、两侧夹层和边框上的太阳能电池(图13). 中间层的VO₂纳米颗粒可以根据温度变化调节太阳热的通断, 同时对太阳光中的可见光有一定的散射作用; 夹层和中间层共同构成1个光导系统, 将散射光导入四周边框太阳能电池产生电能. 两侧夹层材料折射率高于中间层, 当散射光角度大于一定值便可发生全反射, 将散射光全部导入边框处供太阳能电池发电. 夹层与中间层折射率差越高, 界面处发生的全反射角越低, 传导散射

光的比率越高. 需要注意的问题是, 窗户产能效率与散射强度有关, 而散射强度又会影响窗户视觉效果, 因此需要对VO₂粒子尺寸进行优化, 以兼顾平衡两方

图 13 (网络版彩色)节能发电一体窗示意图(a)和样品(b)(10 cm×10 cm). 该节能窗可以根据温度变化调节太阳热, 同时可以将紫外和可见光散射到玻璃嵌板周围的太阳能电池中产能. (b)显示了该装置所产生电力可以点亮灯泡. Reprinted with permission from ref. [103], Copyright © 2013 Nature Publishing Group

Figure 13 (Color online) Scheme (a) and laboratory sample (b) of hybrid smart windows (10 cm×10 cm). The window can temperature-dependently regulate solar heat and scatter parts of ultraviolet and visible light to the solar cells positioned around the glass panel for energy generation. As showed in (b), when light interacts with the VO₂ particle, partial light was scattered and reflected to the solar cell to generate electricity, which lights a lamp. Reprinted with permission from ref. [103], Copyright © 2013 Nature Publishing Group

面性能. 经优化后的样品 T_{lum} 是44%, 同时 ΔT_{sol} 能保证7.5%. 测得样品的效率是0.52%, V_{oc} 值是0.50 V, FF 值是59.68%, J_{sc} 是1.74 mA/cm². 粗略计算, 晴天时1个3 m²的窗户的最大功率可达20 W, 可以为低功率家用电器提供电能^[103].

使用可见光透过率高的薄膜太阳能电池与VO₂材料相结合, 利用部分可见光产能, 是另一种节能发电一体的思路. 因为VO₂材料和太阳能电池都消耗可见光, 器件设计时需要综合考虑, 平衡太阳能电池效率和可见光透过率之间的矛盾. Gao和Brabe研究组^[104]合作, 研究了VO₂与有机太阳能电池结合的节能发电一体窗. 相对于利用散射原理的智能窗, 有机太阳能电池和VO₂层平行叠放, “一体化窗户”中电池受光面积大幅增加. 此外, 这种节能窗颜色种类多, 色彩丰富. 结构设计方面, 通过调整VO₂层的位置, 让太阳光优先经过有机太阳能电池产能, 可在同等的可见光透过率下获得更高的电池效率. 最大电池效率可以达到3.07%, 透过率在40%左右时, 窗户的太阳能调节效率也可以达到3.90%(图14). 据测算, 10 m²幕墙的峰值发电可达300 W. 如果上海中心的外立面幕墙(140000 m²)全部采用这种节能发电一体化窗, 每日发电5 h, 充放电损耗30%, 每天的发电量可满足上海5000余家庭的日用电需求. 这种薄膜还有一个巨大的优势: 因为有机太阳能电池和VO₂都可以通过印刷的方式制备, 所以很容易低成本大面积生产. 此外, 这种节能发电一体化窗可制备成柔性贴膜, 除了可应用于既有建筑玻璃和车船玻璃外, 还可应用于移动式建筑和运输工具. 而且, 如果制作成窗帘式, 可见光的透过率可以更低一些, 从而保证有更高的发电效率.

将VO₂智能窗与电池技术相结合, 实现节能产能一体化, 在提升 ΔT_{sol} 上效果很明显, 是未来一个重要的研究方向. 核心问题是如何平衡可见光透过率、红外调控能力和电池效率之间的关系, 除了更高效的窗户结构设计外, 需要对电池效率、VO₂材料调节能力和可见光吸收等相关性能各自优化. 即使其产能效率不能得到很好的提升, 如果能控制其成本, 在建筑中广泛使用, 其巨大的产能面积依旧可以提供可观的能源.

图 14 (网络版彩色)VO₂薄膜与有机太阳能电池结合. (a) 涂覆在空白基板(上)和有机太阳能电池(下)上的不同厚度VO₂薄膜样品照片, (b) 节能发电一体玻璃结构示意图和(c) 断面显微照片. Reprinted with permission from ref. [104], Copyright © 2015 Wiley

Figure 14 (Color online) Printed smart photovoltaic window, (a) different thickness VO₂ layers on quartz glass (upper) and composite with organic solar cells; (b) schematic architecture of the designed smart photovoltaic window; (c) a cross sectional SEM image of the fabricated smart window. Reprinted with permission from ref. [104], Copyright © 2015 Wiley

7 总结与展望

本文主要从膜层结构对光学性能的影响角度对近年来报道的代表性VO₂智能膜进行综述. 光学性能直接决定了窗户的节能效率, 与热色层的物理化学性能和结构关系密切. 高效率是VO₂智能窗走向实际应用所需解决的关键问题. 为提升光学性能, 研究者开发了不同结构的VO₂热色层: 从简单的单层结构到具有表面微结构的单层结构、多层结构膜、无机/有机纳米复合膜, VO₂热色层的光学性能得到大幅度的提升. 目前, 除复杂多层膜系统和周期微结构膜层系统性能尚不明确外, 纳米复合膜的光学性能的实验结果已经很接近理论值, 代表了当前所能达到的最高光学性能. 光学性能的进一步提升需要考虑复杂结构或者多效应耦合, 难度很大. 将对太阳能的利用扩展到可见光, 把VO₂热致变色层与可见光调节材料或者太阳能电池相结合, 可以实现太阳能的高效率利用, 提高节能效率. 这将是VO₂热致变色节能窗发展的一个重要方向.

参考文献

- 1 Kamalisarvestani M, Saidur R, Mekhilef S, et al. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows. *Renew Sust Energy Rev*, 2013, 26: 353–364
- 2 Granqvist C G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1995
- 3 Lee E S, Dibartolomeo D L. Application issues for large-area electrochromic windows in commercial buildings. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2002, 71: 465–491
- 4 Zinzi M. Office worker preferences of electrochromic windows: A pilot study. *Build Environ*, 2006, 41: 1262–1273
- 5 Wittwer V, Datz M, Ell I, et al. Gasochromic windows. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2004, 84: 305–314
- 6 Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94: 87–105
- 7 Lampert C M. Smart switchable glazing for solar energy and daylight control. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1998, 52: 207–221
- 8 Babulanam S M, Eriksson T S, Niklasson G A, et al. Thermochromic VO₂ films for energy-efficient windows. *Solar Energy Mater*, 1987, 16: 347–363
- 9 Jin P, Tanemura S. Formation and thermochromism of VO₂ films deposited by RF magnetron sputtering at low substrate-temperature. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: 1478–1483
- 10 Jin P, Xu G, Tazawa M, et al. A VO₂-based multifunctional window with highly improved luminous transmittance. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: L278–L280
- 11 Ghanashyam Krishna M, Debaugé Y, Bhattacharya A. X-ray photoelectron spectroscopy and spectral transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films. *Thin Solid Films*, 1998, 312: 116–122
- 12 Sobhan M A, Kivaisi R T, Stjerna B, et al. Thermochromism of sputter deposited W_xV_{1-x}O₂ films. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1996, 44: 451–455
- 13 Talledo A, Granqvist C. Infrared absorption in lithium-intercalated vanadium pentoxide films. *J Phys D-Appl Phys*, 1994, 27: 2445
- 14 Cui H N, Teixeira V, Meng L J, et al. Thermochromic properties of vanadium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 1484–1488
- 15 Kana J B K, Ndjaka J M, Ateba P O, et al. Thermochromic VO₂ thin films synthesized by rf-inverted cylindrical magnetron sputtering. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 3959–3963
- 16 Wang X J, Liang C J, Guan K P, et al. Surface oxidation of vanadium dioxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Chin Phys B*, 2008, 17: 3512
- 17 Jorgenson G V, Lee J C. Doped vanadium-oxide for optical switching films. *Sol Energy Mater*, 1986, 14: 205–214
- 18 Greenberg C B. Undoped and doped VO₂ films grown from VO(OC₃H₇)₃. *Thin Solid Films*, 1983, 110: 73–82
- 19 Livage J. Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides. *Coord Chem Rev*, 1999, 192: 391–403
- 20 Takahashi I, Hibino M, Kudo T. Thermochromic properties of double-doped VO₂ thin films prepared by a wet coating method using polyvanadate-based sols containing W and Mo or W and Ti. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: 1391–1395
- 21 Zhang Z T, Gao Y F, Chen Z, et al. Thermochromic VO₂ thin films: Solution-based processing, improved optical properties, and lowered phase transformation temperature. *Langmuir*, 2010, 26: 10738–10744
- 22 Kang L T, Gao Y F, Luo H J. A novel solution process for the synthesis of VO₂ thin films with excellent thermochromic properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2009, 1: 2211–2218
- 23 Kang L T, Gao Y F, Luo H J. VO₂ films by polymer-assisted deposition: Investigation of thermal decomposition of precursor gel and control of phase transition temperatures. *Funct Electron Mater*, 2011, 687: 791–797
- 24 Gao Y F, Wang S B, Kang L T, et al. VO₂-Sb:SnO₂ composite thermochromic smart glass foil. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8234–8237
- 25 Gao Y F, Wang S B, Luo H J, et al. Enhanced chemical stability of VO₂ nanoparticles by the formation of SiO₂/VO₂ core/shell structures and the application to transparent and flexible VO₂-based composite foils with excellent thermochromic properties for solar heat control. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6104–6110
- 26 Manning T D, Parkin I P. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of tungsten doped vanadium(IV) oxide from VOCl₃, water and WCl₆. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2554–2559
- 27 Binions R, Carmalt C J, Parkin I P. Aerosol-assisted chemical vapour deposition of sodium fluoride thin films. *Thin Solid Films*, 2004, 469: 416–419
- 28 Binions R, Piccirillo C, Parkin I P. Tungsten doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride. *Surf Coat Technol*, 2007, 201: 9369–9372

- 29 Blackman C S, Piccirillo C, Binions R, et al. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 4565–4570
- 30 Piccirillo C, Binions R, Parkin I P. Synthesis and functional properties of vanadium oxides: V_2O_3 , VO_2 , and V_2O_5 deposited on glass by aerosol-assisted CVD. *Chem Vapor Depos*, 2007, 13: 145–151
- 31 Piccirillo C, Binions R, Parkin I P. Synthesis and characterisation of W-doped VO_2 by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 1992–1997
- 32 Gao Y, Luo H, Zhang Z, et al. Nanoceramic VO_2 thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing. *Nano Energy*, 2012, 1: 221–246
- 33 Nag J, Haglund Jr R F. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. *J Phys-Condens Mater*, 2008, 20: 264016
- 34 Warwick M E A, Binions R. Advances in thermochromic vanadium dioxide films. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 3275–3292
- 35 Zhang Z T, Luo H J, Gao Y F. VO_2 thermochromic smart windows: From nanoparticles to flexible foils (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2425–2437 [张宗涛, 罗宏杰, 高彦峰. VO_2 热致变色材料: 从纳米颗粒到柔性贴膜. 科学通报, 2015, 60: 2425–2437]
- 36 Mlyuka N R, Niklasson G A, Granqvist C G. Mg doping of thermochromic VO_2 films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 171909
- 37 Zhou J D, Gao Y F, Liu X L, et al. Mg-doped VO_2 nanoparticles: Hydrothermal synthesis, enhanced visible transmittance and decreased metal-insulator transition temperature. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 7505–7511
- 38 Dai L, Chen S, Liu J, et al. F-doped VO_2 nanoparticles for thermochromic energy-saving foils with modified color and enhanced solar-heat shielding ability. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 11723–11729
- 39 Dietrich M K, Kramm B G, Becker M, et al. Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermochromic VO_2 . *J Appl Phys*, 2015, 117: 185301
- 40 Xu G, Xiao X D, Shi J F, et al. Preparation of a colorized smart light-adjusting polyvinyl-butylal (PVB) pellicle and laminated glass (in Chinese). PRC Patent, CN103214977 A, 2013-04-28 [徐刚, 肖秀娣, 史继富, 等. 一种彩色智能调光聚乙烯醇缩丁醛膜及其夹胶玻璃的制备方法. 中国专利, CN103214977 A, 2013-04-28]
- 41 Xu G, Huang C M, Hou N S, et al. Method for preparation of colorized VO_2 thermochromic glass. PRC Patent, CN101255015, 2008-10-02 [徐刚, 黄春明, 侯乃升, 等. 玻璃衬底上彩色二氧化钒热色玻璃的制备方法. 中国专利, CN101255015, 2008-10-02]
- 42 Saeli M, Piccirillo C, Parkin I P, et al. Nano-composite thermochromic thin films and their application in energy-efficient glazing. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94: 141–151
- 43 Dai L, Cao C X, Gao Y F, et al. Synthesis and phase transition behavior of undoped VO_2 with a strong nano-size effect. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 712–715
- 44 Jin P, Tanemura S. $V_{1-x}Mo_xO_2$ thermochromic films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1996, 282: 239–242
- 45 Kang L, Gao Y, Chen Z, et al. Pt/ VO_2 double-layered films combining thermochromic properties with low emissivity. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94: 2078–2084
- 46 Zhang Z T, Gao Y F, Luo H J, et al. Solution-based fabrication of vanadium dioxide on F:SnO₂ substrates with largely enhanced thermochromism and low-emissivity for energy-saving applications. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4290–4297
- 47 Xu G, Jin P, Tazawa M, et al. Thickness dependence of optical properties of VO_2 thin films epitaxially grown on sapphire (0001). *Appl Surf Sci*, 2005, 244: 449–452
- 48 Xu G, Jin P, Tazawa M, et al. Optimization of antireflection coating for VO_2 -based energy efficient window. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2004, 83: 29–37
- 49 Jin P, Xu G, Tazawa M, et al. Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO_2 and TiO_2 coatings. *Appl Phys A-Mater*, 2003, 77(3–4): 455–459
- 50 Kiri P, Warwick M E A, Ridley I, et al. Fluorine doped vanadium dioxide thin films for smart windows. *Thin Solid Films*, 2011, 520: 1363–1366
- 51 Du J, Gao Y F, Chen Z, et al. Enhancing thermochromic performance of VO_2 films via increased microroughness by phase separation. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2013, 110: 1–7
- 52 Li S Y, Niklasson G A, Granqvist C G. Nanothermochromics: Calculations for VO_2 nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation. *J Appl Phys*, 2010, 108: 063525
- 53 Chen H K, Hung H C, Yang T C K, et al. The preparation and characterization of transparent nano-sized thermochromic VO_2 -SiO₂ films from the sol-gel process. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 347: 138–143
- 54 Kang L, Gao Y, Luo H, et al. Nanoporous thermochromic VO_2 films with low optical constants, enhanced luminous transmittance and thermochromic properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 135–138
- 55 Chen Z, Gao Y F, Kang L T, et al. VO_2 -based double-layered films for smart windows: Optical design, all-solution preparation and improved properties. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 2677–2684
- 56 Mlyuka N R, Niklasson G A, Granqvist C G. Thermochromic multilayer films of VO_2 and TiO_2 with enhanced transmittance. *Sol Energy*

- Mater Sol Cells, 2009, 93: 1685–1687
- 57 Fuls E N, Hensler D H, Ross A R. Reactively sputtered vanadium dioxide thin films. *Appl Phys Lett*, 1967, 10: 199–201
- 58 Granqvist C G. Window coatings for the future. *Thin Solid Films*, 1990, 193: 730–741
- 59 Jin P, Tanemura S. Formation and thermochromism of VO₂ films deposited by rf magnetron sputtering at low substrate-temperature. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: 1478–1483
- 60 Jin P, Nakao S, Tanemura S. Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing. *Thin Solid Films*, 1998, 324: 151–158
- 61 Cao X, Wang N, Law J Y, et al. Nanoporous thermochromic VO₂(M) thin films: Controlled porosity, largely enhanced luminous transmittance and solar modulating ability. *Langmuir*, 2014, 30: 1710–1715
- 62 Taylor A, Parkin I, Noor N, et al. A bioinspired solution for spectrally selective thermochromic VO₂ coated intelligent glazing. *Opt Express*, 2013, 21: A750–A764
- 63 Qian X K, Wang N, Li Y F, et al. Bioinspired multifunctional vanadium dioxide: Improved thermochromism and hydrophobicity. *Langmuir*, 2014, 30: 10766–10771
- 64 Ye H, Wang H J, Cai Q L. Two-dimensional VO₂ photonic crystal selective emitter. *J Quant Spectrosc Radiat Transf*, 2015, 158: 119–126
- 65 Jin P, Xu G, Tazawa M, et al. A VO₂-Based multifunctional window with highly improved luminous transmittance. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: L278–L80
- 66 Koo H, Shin D, Bae S H, et al. The effect of CeO₂ antireflection layer on the optical properties of thermochromic VO₂ film for smart window system. *J Mater Eng Perform*, 2014, 23: 402–407
- 67 Zhao Y, Xu R, Zhang X R, et al. Simulation of smart windows in the ZnO/VO₂/ZnS sandwiched structure with improved thermochromic properties. *Energy Build*, 2013, 66: 545–552
- 68 Dillon R O, Le K, Ianno N. Thermochromic VO₂ sputtered by control of a vanadium-oxygen emission ratio. *Thin Solid Films*, 2001, 398: 10–16
- 69 Kang L T, Gao Y F, Luo H J, et al. Thermochromic properties and low emissivity of ZnO:Al/VO₂ double-layered films with a lowered phase transition temperature. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 3189–3194
- 70 Liu C, Wang N, Long Y. Multifunctional overcoats on vanadium dioxide thermochromic thin films with enhanced luminous transmission and solar modulation, hydrophobicity and anti-oxidation. *Appl Surf Sci*, 2013, 283: 222–226
- 71 Zheng J, Bao S, Jin P. TiO₂(R)/VO₂(M)/TiO₂(A) multilayer film as smart window: Combination of energy-saving, antifogging and self-cleaning functions. *Nano Energy*, 2015, 11: 136–145
- 72 He T, Ma Y, Cao Y, et al. Enhanced electrochromism of WO₃ thin film by gold nanoparticles. *J Electroanal Chem*, 2001, 514: 129–132
- 73 Liu Z X, Wang H H, Li H, et al. Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO₂ by implantation. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 1823–1825
- 74 Naoi K, Ohko Y, Tatsuma T. TiO₂ films loaded with silver nanoparticles: Control of multicolor photochromic behavior. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3664–3668
- 75 Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4943–4950
- 76 Du J, Gao Y F, Luo H J, et al. Formation and metal-to-insulator transition properties of VO₂-ZrV₂O₇ composite films by polymer-assisted deposition. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 1604–1609
- 77 Qureshi U, Manning T D, Blackman C, et al. Composite thermochromic thin films: (TiO₂)-(VO₂) prepared from titanium isopropoxide, VOCl₃ and water. *Polyhedron*, 2006, 25: 334–338
- 78 Qureshi U, Manning T D, Parkin I P. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of VO₂ and VO₂/TiO₂ films from the reaction of VOCl₃, TiCl₄ and water. *J Mater Chem*, 2004, 14: 1190–1194
- 79 Chen Z, Cao C, Chen S, et al. Crystallised mesoporous TiO₂(A)-VO₂(M/R) nanocomposite films with self-cleaning and excellent thermochromic properties. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 11874–11884
- 80 Liu C, Cao X, Kamyshny A, et al. VO₂/Si-Al gel nanocomposite thermochromic smart foils: Largely enhanced luminous transmittance and solar modulation. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 427: 49–53
- 81 Chen Z, Gao Y F, Kang L T, et al. Fine crystalline VO₂ nanoparticles: Synthesis, abnormal phase transition temperatures and excellent optical properties of a derived VO₂ nanocomposite foil. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2718–2727
- 82 Gao Y F, Cao C X, Dai L, et al. Phase and shape controlled VO₂ nanostructures by antimony doping. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8708–8715
- 83 Li Y M, Ji S D, Gao Y F, et al. Core-shell VO₂@TiO₂ nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings. *Sci Rep*, 2013, 3: 1370
- 84 Xiao X, Zhang H, Chai G, et al. A cost-effective process to prepare VO₂(M) powder and films with superior thermochromic properties. *Mater Res Bull*, 2014, 51: 6–12

- 85 Madida I G, Simo A, Sone B, et al. Submicronic VO₂-PVP composites coatings for smart windows applications and solar heat management. *Sol Energy*, 2014, 107: 758–769
- 86 Zhang H, Xiao X, Lu X, et al. A cost-effective method to fabricate VO₂(M) nanoparticles and films with excellent thermochromic properties. *J Alloys Compd*, 2015, 636: 106–112
- 87 Zhou Y, Ji S, Li Y, et al. Microemulsion-based synthesis of V_{1-x}W_xO₂@SiO₂ core-shell structures for smart window applications. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 3812–3819
- 88 Zhou Y, Huang A, Li Y, et al. Surface plasmon resonance induced excellent solar control for VO₂@SiO₂ nanorods-based thermochromic foils. *Nanoscale*, 2013, 5: 9208–9213
- 89 Li R, Ji S D, Li Y M, et al. Synthesis and characterization of plate-like VO₂(M)@SiO₂ nanoparticles and their application to smart window. *Mater Lett*, 2013, 110: 241–244
- 90 Li W, Ji S, Qian K, et al. Preparation and characterization of VO₂-BaSO₄ composite films with enhanced optical properties in thermochromic field. *Ceram Int*, 2015, 41: 5049–5056
- 91 Cao C X, Gao Y F, Luo H J. Pure single-crystal rutile vanadium dioxide powders: Synthesis, mechanism and phase-transformation property. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18810–18814
- 92 Shen N, Chen S, Chen Z, et al. The synthesis and performance of Zr-doped and W-Zr-codoped VO₂ nanoparticles and derived flexible foils. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 15087–15093
- 93 Lopez R, Haynes T E, Boatner L A, et al. Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles. *Phys Rev B*, 2002, 65: 392–397
- 94 Wang M, Gao Y F, Cao C X, et al. Binary solvent colloids of thermosensitive poly(*N*-Isopropylacrylamide) microgel for smart windows. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 18462–18472
- 95 Zhou Y, Cai Y F, Hu X, et al. Temperature-Responsive hydrogel with ultra-large solar modulation and high luminous transmission for “smart window” applications. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13550–13555
- 96 Zhou Y, Cai Y F, Hu X, et al. VO₂/hydrogel hybrid nanothermochromic material with ultra-high solar modulation and luminous transmission. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 1121–1126
- 97 Ye H, Long L S. Smart or not? A theoretical discussion on the smart regulation capacity of vanadium dioxide glazing. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2014, 120: 669–674
- 98 Ye H, Meng X C, Xu B. Theoretical discussions of perfect window, ideal near infrared solar spectrum regulating window and current thermochromic window. *Energy Build*, 2012, 49: 164–172
- 99 Yang J, Xu Z, Ye H, et al. Performance analyses of building energy on phase transition processes of VO₂ windows with an improved model. *Appl Energy*, 2015, 159: 502–508
- 100 Long L, Ye H. How to be smart and energy efficient: A general discussion on thermochromic windows. *Sci Rep*, 2014, 4: 6427
- 101 Long L S, Ye H. Discussion of the performance improvement of thermochromic smart glazing applied in passive buildings. *Sol Energy*, 2014, 107: 236–244
- 102 Ye H, Long L, Zhang H, et al. The demonstration and simulation of the application performance of the vanadium dioxide single glazing. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2013, 117: 168–173
- 103 Zhou J D, Gao Y F, Zhang Z T, et al. VO₂ thermochromic smart window for energy savings and generation. *Sci Rep*, 2013, 3: 3029
- 104 Guo F, Chen S, Chen Z, et al. Printed smart photovoltaic window integrated with an energy-saving thermochromic layer. *Adv Opt Mater*, 2015, 3: 1524–1529

补充材料

图 S1 VO₂ 纳米颗粒的 SEM 和 HRTEM 图

图 S2 不同 VO₂ 膜的太阳能调控能力(ΔT_{sol} 和 T_{lum})

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

VO₂-based thermochromic smart window: From energy savings to generation

CHEN Zhang, CAO ChuanXiang, LUO HongJie & GAO YanFeng

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Approximately 60% of all energy consumed in building sector is used for space heating, cooling, lighting and ventilation; therefore, energy-conserving measures should be implemented to decrease energy losses. Compared with other elements of the building envelope that separate the indoors from the outdoors (such as walls, roofs and fenestrations), windows are often considered less energy-efficient building components with high maintenance requirements. A large amount of energy is lost through windows, which are the weak links in buildings from an energy perspective, but these features must nevertheless be retained for indoor comfort, permeability and harmony between humans and nature.

Smart window is an assembly of a substrate (glass or other transparent materials) and a light-adjusting material, which can change its transmittance via absorption or reflection of solar light with specific wavelength ranges under some physical or chemical stimuli such as light, irradiation, electricity, gas, temperature, etc. The smart window aims to reduce the heating/cooling energy consumption of buildings and CO₂ emissions. According to stimulation mode, the smart window can be divided into electrochromic window (ECW), gasochromic window and thermochromic window (TCW). Vanadium dioxide (VO₂) smart window is the main kind of TCW, which can absorb over 90% ultraviolet radiation (up to 99% by combination with other absorbents), and can adjust solar heat transmittance by response to environment temperature changes with almost constant visible light transmittance.

In recent years, important breakthroughs in both fundamental studies and mass manufacture were reported successively on VO₂ TCW. From historic viewpoint, the development of VO₂ for the practical use was hindered seriously by several shortcomings, including unpopular color, high phase-transition temperature, weak thermal shield performance, low luminous transmittance and solar energy modulation ability. Among these issues, the low optical performance is the most concerned problem, and it is hard to improve synchronously. This issue has been addressed through structural design, including single layered and multi-layered structures, nanoporosity along with periodic porosity, and nano-composite. The nano-composite VO₂ film has made an important breakthrough on the optical performance and also mass production. Efforts are still being made on the improvement of optical performance. Making use of the visible waveband of solar light could further improve the utilization of solar energy. In this aspect, two trends should be paid attention, combination of visible light regulation materials (such as hydrogel hybrid) with VO₂ nanoparticles and combination of VO₂ with solar cells. The former can improve the solar energy modulation ability, and the latter combines energy savings and generation, which was reported by our team and helpful to utilize solar energy more efficiently. This paper reviews the recent research progress of VO₂-based thermochromic/hybrid films with specific emphases on the structure-performance relations and makes perspectives in further development.

VO₂, smart window, thermochromism, energy saving, energy saving and generation

doi: 10.1360/N972015-01403