VO₂热致变色材料: 从纳米颗粒到柔性贴膜

张宗涛^{①*}, 罗宏杰^②, 高彦峰^{②*}

① 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001;

② 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444

* 联系人, E-mail: ztzhang@zzu.edu.cn; yfgao@shu.edu.cn

2015-05-24 收稿, 2015-06-29 接受, 2015-07-22 网络版发表

国家杰出青年科学基金(51325203)、上海市优秀学术带头人计划(15XD1501700)和郑州大学优秀青年教师发展基金(1421320050)资助

摘要 VO₂(M1/R)具有温度控制的逆莫特相变性质, 当材料的结晶相从VO₂(M1, 呈半导体状态)转变为VO₂(R, 呈金属状态)或者反向转变时, 其光学、电学等性质发生显著变化. 利用这些物理特性变化, VO₂可应用于光存储、智能窗、热敏电阻和非致冷焦平面等领域. 本文聚焦VO₂智能窗的最新研究进展, 着重介绍面向现有建筑高耗能玻璃的节能改造而研发的VO₂智能节能贴膜的制备、性能、产业化和应用; 综述了纳米粉体的合成、表面改性、分散和分散液的制备以及纳米印刷等技术, 总结了贴膜的基本物性、耐候性和节能效果, 并展望了VO₂贴膜的产业化和应用前景. VO₂贴膜作为我国自主研发的高科技新材料, 针对我国建筑节能领域现实而迫切的应用需求, 是老旧建筑玻璃节能改造的一种新材料, 值得推广应用.

关键词

VO₂
节能窗
柔性贴膜
纳米印刷
产业化

在发展中国家, 建筑能耗占一次能耗的20%~40%; 在我国, 这一数值已达到30%. 随着我国城市化进程的加快和人们对居住舒适度要求的进一步提高, 该数据会继续上升. 建筑能耗中的60%主要用于取暖、制冷、照明和通风. 窗口是建筑和外界进行热交换的主要通道, 据测算约50%的热交换通过窗口进行. 为提高窗口的节能效果, 研究者发明了多种节能玻璃, 包括镀膜玻璃、真空玻璃、夹胶玻璃、隔热玻璃、低发射率玻璃和最近发展起来的智能玻璃, 其中尤以智能节能玻璃最受关注.

智能玻璃是一类可以在外界刺激或人为主动控制条件下调整其太阳光的透过、反射和/或吸收光谱的功能玻璃^[1,2]. 智能玻璃在国际上被称为智能(smart)、灵巧(intelligent)、可切换(switchable)或动态(dynamic)玻璃. 通常智能玻璃功能的实现依赖其表面的镀膜材料及膜层结构的设计. 典型的智能玻璃材料包括热致变色、电致变色和气致变色几种类型, 可分别响应环境温度、外加电场和敏感气体刺激而机

敏地改变光谱性质. 其中尤其以电致变色和热致变色智能玻璃的研究最为引人注目.

热致变色材料包括以VO₂为代表的无机材料, 和以液晶或热敏聚合物为代表的高分子材料^[3~6]. 后者因表观颜色、涂装难度、服役性等方面的问题限制了其在建筑玻璃上的使用. 金红石型M1/R相VO₂材料在接近室温的68℃附近发生一级结构相转变, 低温时($T < 68^\circ\text{C}$), 呈单斜相半导体态, 带隙约为0.5 eV, 可允许大部分近红外光透过; 高温时($T > 68^\circ\text{C}$), 呈四方金属态, 对近红外光高阻隔(反射及吸收)^[1,3]. 利用VO₂材料的这种相变性质, 将其镀制/涂覆于建筑玻璃表面, 夏季可阻隔太阳辐射中占绝大部分的近红外光, 降低室内温度、减少制冷能耗; 冬季允许近红外太阳光热量透过, 维持室内温度、减少采暖能耗, 最终获得“冬暖夏凉”式的舒适建筑环境, 减少因制冷和采暖而消耗的其他能量. 同时, 在相变过程中, VO₂材料对紫外光保持较高吸收, 可延缓室内皮制家具等的老化, 而可见光区的光学性质变化较小, 相变

引用格式: 张宗涛, 罗宏杰, 高彦峰. VO₂热致变色材料: 从纳米颗粒到柔性贴膜. 科学通报, 2015, 60: 2425–2437

Zhang Z T, Luo H J, Gao Y F. VO₂ thermochromic smart windows: From nanoparticles to flexible foils (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2425–2437, doi: 10.1360/N972015-00580

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00580>

过程不会产生明显视觉差异;通过掺杂等手段,可将VO₂材料的相变温度调至室温附近,或根据不同地区的气候特点调整至合适温度,因此VO₂智能窗在舒适性和气候适应性上具有明显优势,VO₂已被认为是最有前景的高效节能窗的关键镀膜材料.早在1959年研究者就已发现M/R相VO₂具有莫特相变特性^[7],有关VO₂智能窗的研究也已持续30余年^[8].VO₂玻璃的发展在很长一段时间依赖气相制备方法,包括离子束沉积^[9,10]、磁控溅射^[11,12]和化学气相沉积技术^[13,14]等.液相制备方法一般只局限于实验室基础研究,几乎不具备大面积制备优势和产业化应用前景.气相制备方法一波三折,在薄膜性能、生产稳定性和生产成本等方面一直无法达到产业化需求.

上述制备技术大多是在玻璃表面直接镀膜形成镀膜玻璃,从形式上只适用于新制玻璃,无法应用于既有建筑玻璃的节能改造.据统计,我国的老建筑有530多亿平方米,其中95%以上的窗玻璃都是高耗能玻璃.对这些既有建筑的节能改造是个系统工程,需要包括墙体、屋面、门、窗口等一系列的材料、工艺和设计革新.就窗口而言,需要开发廉价、易推广、高效的新材料,贴膜就是这样一类材料.最简单的贴膜制备方法是涂布或纳米印刷,都需要制备纳米粉体和分散液.

1 VO₂纳米粉体的合成

VO₂纳米粉体应用于节能领域,如节能涂料、节能贴膜,一直受限于稳定、高效、宏量的制备方法的突破,研究者一直在努力解决这一问题.VO₂粉体的主要合成方法集中在还原法、热分解法和脉冲激光沉积法等.还原法^[13]主要以V₂O₅等高价钒氧化物为原料,在还原气氛下热处理获得VO₂(M1/R)结晶相.但是,钒的价态复杂,除四价外,还有三价等低价态,因此对还原气氛的强度有特定要求,纯相合成难度大,加之V₂O₅的毒性问题,操作起来比较复杂.热分解法^[14,15]是利用某些钒盐热稳定性差的特点发展起来的,可以用简单的设备制备较大量的VO₂粉体,尺寸也可控制在微米和纳米级.但是,制备过程通常需要在保护气氛下进行,且氧分压范围窄,需要严格控制;因此粉体生产稳定性差,团聚严重.脉冲激光法^[16,17]的生产环节需要高温热处理和特殊的气氛(氧化气氛、惰性保护气氛等),所制备的粉体尺寸较大,且面临批量化生产困难的问题.

过去几年,针对高质量VO₂纳米粉体制备困难这一问题,研究者在水热一步合成法、籽晶诱导法、多步处理法和火焰燃烧法等方面取得了重要突破.

1.1 一步水热法

水热法是报道较多的VO₂纳米粉体合成方法,该技术适用于廉价、大批量、性质均一的粉体合成,但受限于简单、快速的一步法合成技术.水热法主要以V₂O₅, NH₄VO₃, V₂O₄等为钒源,以草酸、水合肼等为还原剂,加入对形貌、组成等有调节作用的添加剂,在高压的水溶液等流体状态下发生反应.但合成过程往往出现层状结构的B相(或亚稳相A相),经后续热处理才能转化为M1/R相.后处理产物的形貌与水热后产物有较大的差别,同时面临过程控制复杂、终产物纯度低等问题.早期也开发了一些一步法合成VO₂粉体的工艺,但高的反应温度及耗时等问题阻碍了对该方法的系统研究.例如, Théobald^[6]利用V₂O₃-V₂O₅-H₂O体系一步合成了M/R相,但合成温度高达350℃,且对反应设备要求较高;Gui等人^[18]采用NH₄VO₃-N₂H₄-H₂O体系,通过调整N₂H₄浓度,在220℃ 7 d和170℃ 15 d的条件下,分别一步合成了R相VO₂.

2008年, Cao等人^[19]首次采用V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O体系一步水热法合成了VO₂纳米粉体,推开了该方向的研究热潮.通过掺杂大原子W⁶⁺使VO₆八面体产生晶格扭曲从而更容易实现向R相转化,在一定W掺杂浓度条件下发现水热产物可以不经过B相,直接转化为R相VO₂,开辟了粉体一步法液相可控合成的新途径.所合成的粉体结晶相纯度高、相变温度可降低至25℃.图1给出了W掺杂样品的透射电子显微镜(TEM)图片,其中,雪花状样品的TEM图片表明,晶格扭曲使电子衍射斑沿着(001)方向被拉长.Ji等人^[20]进一步研究发现,该体系用H₂SO₄调节溶液pH,会影响初始晶核的表面电位或使R相发生溶解再结晶过程,最终产物将由原来的雪花状粉体变为棒状.Son等人^[21]同样研究了以V₂O₅等为钒源的VO₂纳米粉体一步合成方法,用NaOH调整反应体系pH,结果表明pH较低时(4~5.5),产物以微米级星状粉体为主,升高pH则有利于形成较小尺寸(30~200 nm)的VO₂粉体.但最终产物的结晶相、形貌、尺寸及金红石型粉体的纯度等都难以有效控制.本课题组^[22]在前期研究基础上进一步揭示了V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O体系的水热结

图1 水热合成的R相VO₂粉体的TEM照片。(a), (b) 纳米棒; (c), (d) 花状颗粒^[19]

Figure 1 TEM images of R phase VO₂ powders. (a), (b) Nanorods; (c), (d) nanoflowers^[19]

晶生长过程, 研究结果如图2所示。结果表明M相晶核优先生长于B相之上, 随反应时间延长逐渐长大并

最终形成纯M相粉体, 并首次报道了异相界面存在条件下VO₂存在的纳米效应及其临界尺寸约为13 nm (此时相变温度约46.3℃)。其他研究者也报道了VO₂材料的纳米化, 但是因合成条件及产物结构、形貌差别, 产生的纳米效应临界尺寸也略有不同^[23]。

为了解决VO₂粉体尺寸、形貌及结晶性控制的难题, 2012年, Gao等人^[24]提出用元素掺杂调控VO₂结晶生长过程的新思路, 实验证明是一种非常有效的VO₂纳米粉体合成技术(图3)。对Sb³⁺等元素的掺杂研究表明, 水热反应中Sb³⁺可进入高温A相VO₂的结构空洞, 使掺杂后晶体的原子排布与R相VO₂相近, 促进体系在该结构基础上继续生长并最终发育为R相VO₂粉体。进入晶格的Sb³⁺元素不仅起到抑制[110]方向择优生长, 促使取向较弱的球形颗粒生成; 而且掺杂后使颗粒表面产生带电(正电)状态, 阻碍溶液中的VO²⁺向其扩散, 并和其他带电晶核产生排斥作用, 限制了粒子的进一步长大与团聚, 因此可获得尺寸更小的纳米粒子。相反, 高价元素(W⁶⁺, Sb⁵⁺)使粉体表面带负电, 会吸引溶液中的VO²⁺, 使颗粒长大。该工作为高分散性、高纯度、尺寸可控M1/R相VO₂纳米粉体的宏量化制备工艺提供了新思路, 促进了VO₂纳

图2 (网络版彩色)水热反应制备的VO₂粉末的(a) SEM照片; (b) TEM照片, 插图为选区电子衍射(SAED); (c) X-射线衍射图(XRD); (d) 差示扫描量热曲线(DSC)^[22]

Figure 2 (Color online) (a) SEM image; (b) TEM image (inset, the SAED pattern); (c) XRD pattern (inset, magnification XRD pattern); (d) DSC curve of the VO₂ powders prepared by the hydrothermal treatment^[22]

米粉体合成及其应用的研究.

借鉴高质量量子点合成工艺,本课题组^[25]采用高温快速水热处理方法获得了尺寸较小的纳米VO₂粉体.该粉体表现出极高的结晶质量,M-R相变潜热高达43 J/g(接近体相VO₂值50 J/g),远高于已报道的粉体潜热25 J/g;该粉体制备的贴膜光学调控性能也有较大的提高,太阳热调节效率(ΔT_{sol})为23.7%时,可见光透过率(T_{lum})高达32.4%,接近Li等人^[26,27]给出的理论模拟结果.

近年来,一步水热法的低温制备研究也取得了一定进展.深圳大学Lü等人^[28]在V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O体系的基础上,开发了一种微波辅助水热合成工艺.该工艺引入尿素为沉淀剂,在190℃下约3 d合成了M/R相VO₂;但粉体颗粒较大,为团簇状结构.中国科学技术大学吴长征等人^[29]从避免四价钒水热合成

过程中的多相转化角度考虑,开发了水热条件下直接由三价钒源V(OH)₂NH₂氧化获得VO₂(M/R相)的工艺,将水热合成温度降低至200℃.

1.2 籽晶诱导法

水热制备的过程中添加与VO₂晶体结构相近的材料,可作为籽晶诱导VO₂材料的生长,同时对产物的结构和形貌等也将产生一定影响. Whittaker等人^[30]利用立方岩盐型一氧化钒(VO)具有的八面体对称性,在水热反应条件下将其作为籽晶诱导和控制VO₂粉体的生长,获得了具有六角星状结构的R相VO₂;同时研究发现特定形核面的对称性也可以防止A相、B相等亚稳相的生成,提高产物相纯度.

在已知的氧化物体系中,金红石型TiO₂与M/R相VO₂具有最为接近的晶格常数((110)晶面的失配度仅

图3 (网络版彩色)添加不同浓度Sb³⁺下获得粉体的TEM照片:(a) 1%, (b) 3%, (c) 40%. (d1)为(a)中六角形VO₂纳米颗粒的TEM照片;(d2)为Sb³⁺掺杂量为1%VO₂(M)颗粒在另一个观察位置得到的TEM照片,插图为对应的SAED;Sb³⁺掺杂量为5%(e)和40%(f)样品的高分辨TEM照片及SAED^[24]

Figure 3 (Color online) TEM images for VO₂ nanoparticles with different Sb³⁺ doping contents. (a) 1%, (b) 3%, (c) 40%. (d1) TEM image of the hexagon-shaped VO₂(M) particles represented in (a); (d2) another spot observed by TEM for VO₂ powders with a Sb³⁺ doping content of 1% (insert, the SAED pattern); HRTEM image (insert, the SAED pattern) of the VO₂ powders with a Sb³⁺ addition content of 5% (e) and 40% (f)^[24]

为0.853%)。薄膜体系的研究表明, R-TiO₂籽晶可诱导VO₂膜层生长, 并可通过结构钉扎效应增强上层VO₂材料的稳定性^[31]。2014年, Li等人^[32]研究了R-TiO₂籽晶(粒径约15 nm)对一步水热合成Mo掺杂VO₂的影响, 研究发现籽晶引入后, 粉体的形貌由微米级的星状结构变为尺寸较小的球形颗粒(直径约20 nm); 在钒原料用量不变时, 增加籽晶数量可引入更多的成核位, 促使最终产物的尺寸不断减小, 所得粉体制备的复合膜层可见光透过率及相变光学调节性质等都获得较大改善。系统地研究不同籽晶的作用有助于增强对VO₂结晶生长过程的控制, 促进特定构造粉体材料的制备工艺取得突破。

1.3 多步处理法

通过合成不同类型的含钒前驱物(如氧化物、络合物), 再经后续热处理等方法获得金红石型VO₂也是近年来报道较多的一种合成方法。该方法的优势在于可从分子尺度设计及筛选与M/R相结构相近的配位体前驱物, 降低反应能和热处理条件; 或者从形貌控制角度, 在低温条件下获得一定形貌的前驱粒子, 再热处理得到形貌相近的VO₂材料。但是, 前驱物体系的设计与实现以及后续热处理的控制等问题也增加了该方法的难度。

中国科学技术大学谢毅课题组^[33]近年来在多步处理法工艺上取得了一系列突破, 首先采用水热法

制备出与VO₂晶体结构相近的次铁钒矿相VO₂(P), 该材料400℃下约1 min即转变为M1/R相VO₂, 通过控制前驱物的化学结构可降低VO₂材料的制备难度。随后, 他们采用水热法合成了与R相生成能更接近的D相VO₂材料, 在320℃热处理条件下即转化为M1/R相VO₂, 该温度远低于经过B相转化为R相VO₂的处理温度(一般需450℃以上)。西南大学Zou等人^[34]以钒酸氨(NH₄VO₃)和乙二醇(C₂H₆O₂)为原料, 采用水热法先获得乙二醇钒(VEG), 在空气气氛下烧结, 170℃以上获得单斜VO₂粉体, 是目前已报道的该材料合成温度最低的体系。Zhou等人^[35]用微乳液法先合成纳米颗粒、棒状等形貌的VO(OH)₂(OH)₂前驱体, 再经热处理转化为VO₂粉体, 该方法的优点是可通过调整前驱体的形貌实现对VO₂的形貌控制。

1.4 火焰燃烧法

火焰燃烧法是近几年发展起来的一种VO₂粉体制备方法, 可瞬时产生高温加快反应, 是一种有望量产化的VO₂粉体制备工艺。谢毅课题组^[36]将乙酰丙酮氧钒(VO(AcAc)₂)置于醇溶液中在烧杯等限域环境中燃烧, 利用过程中释放的热量促进R-相VO₂结晶生长, 同时乙醇等挥发气氛又提供了体系保护环境、防止产物氧化。合成粉体的尺寸分布较宽, 从50 nm到十几微米(图5)。Jiang等人^[37]以乙醇为燃烧剂加入钒源反应, 获得具有VO₂和V₆O₁₃异质结结构的复合粉体材料, 可应用于光催化领域。如何调控反应产物的物相组成、形貌及烧结粉体的分散性等问题是该方法未来研究的方向。

1.5 化学插层剥离法

利用离子或者小分子插入前驱物的结构间隙, 可实现纳米片状材料的合成, 这种方法在氧化钨、石墨烯等材料的合成上得到广泛应用。本课题组^[38]从V₂O₅粉体出发, 采用锂化插层获得Li_xV₂O₅, 再经H⁺离子交换和热处理最终获得金红石结构VO₂粉体。该方法可通过控制过程中的锂化量影响和调控最终产物中钒的价态。Yao等人^[39]用锂化插层的方法将体相的VO₂粉体剥离, 获得了平均厚度仅3 nm的VO₂纳米片材料, 且表现出明显的半金属性质(自旋向下态能带降低为0.41 eV, 而自旋向上的电子状态能带消失)(图6)。该方法制备的粉体无论在分散性还是量产化生产上都具有一定的潜力, 也是目前值得探索的

图4 (网络版彩色)水热法制备的Mo掺杂VO₂粉体形貌变化。(a), (b)未添加R相TiO₂籽晶; (c), (d)添加R相TiO₂籽晶, TiO₂:VO₂=1:11(摩尔比)^[32]

Figure 4 (Color online) Particle morphology for hydrothermal synthesis of Mo doped VO₂ without (a), (b) and with (c), (d) R phase TiO₂ nanoseeds, TiO₂:VO₂ molar ratios is 1:11^[32]

图5 (a) 火焰燃烧法制备 VO₂ 粉体的过程; (b) 产物的 XRD; (c) VO₂(M1) 单胞示意图^[36]

Figure 5 (a) Preparation procedure for the combustion method to synthesis monoclinic VO₂; (b) XRD pattern for the obtained VO₂(M1) powders; (c) the structural schematic diagram for the unit cell of VO₂(M1)^[36]

VO₂粉体材料制备手段。

2 VO₂柔性贴膜的开发

上述讨论可知, 水热法、多步处理法等VO₂粉体的制备工艺获得了较大进展, 为量产化具有高分散性和高结晶质量的智能窗关键粉体奠定了基础。在粉体研究基础上, 基于不同体系的柔性贴膜的制备和性能提升也取得了快速发展。

Li等人^[26,27]通过有效介质理论计算的研究结果表明, VO₂纳米粉体分散于透明高分子、类玻璃等透明材质基质中, 可在保留VO₂光学调控性能的基础上, 提高膜层可见光透过率至实用水平。该结果对开发新型高效VO₂智能节能窗尤其是柔性节能贴膜的研究具有指导作用。几乎同时, 本课题组^[3,40,41]研究发现, 复合(包括纳米多孔薄膜)是提升VO₂光学性能的重要途径^[42], 并申请了多项发明专利。近年来, 随着高质量粉体制备技术的进步, 包括有机和无机

体系的柔性复合膜研究都取得较快的发展, 尤其VO₂/有机高分子柔性贴膜体系, 膜层的光学性质获得较大提升, 在基础研究和产业化发展上都取得了突破。

有机体系分散基质主要有聚氨酯(PU)^[43~45]、丙烯酸(PA)^[46]、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[47]等, 其中以PU体系报道较多。其核心思路是将制备的VO₂纳米颗粒进行表面处理, 改善材料的分散性, 并加入透明性和稳定性较优的高分子基质, 形成涂覆液, 再经辊涂、喷涂及印刷等工艺涂覆于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰亚胺(PI)等透明高分子膜层, 获得大面积柔性膜样品。本课题组^[25,35,44,48,49]在VO₂柔性高分子复合体系的研究上开展了大量工作, 完成了粉体合成、表面改性、涂覆液及涂装工艺等系统工作。2012年, 首次报道了VO₂@SiO₂与PU复合的柔性膜体系^[44], 制备的贴膜中无机纳米粒子均匀镶嵌于PU基质中, 表观质量好、呈现均一的淡黄色, 且透光性、

图6 (a) 锂化剥离法制备 VO_2 纳米片的工艺流程; (b) $\text{VO}_2(\text{M})$ 超薄纳米片的 TEM 照片, 插图为分散液的光学照片; (c) 纳米片的原子力显微镜(AFM)图片及对应的高度分布图^[39]

Figure 6 (a) The lithiation and exfoliation process for the synthesis of ultrathin $\text{VO}_2(\text{M})$ nanosheets; (b) TEM image of ultrathin $\text{VO}_2(\text{M})$ nanosheets (Inset, the colloidal dispersion); (c) AFM images and the corresponding height profiles for nanosheets^[39]

光学调控性能等都获得较大提升.该方法制备的 VO_2 柔性贴膜可方便实现大面积生产,已成功制备出宽幅达1 m的贴膜样品.相关技术已成功与企业合作,开发了世界首款宽幅 VO_2 贴膜产品,并在广州、上海、西安等多个城市的大型节能改造项目中获得应用.图7给出了纳米复合涂层的结构、光学性质及大面积样品的展示图片.随后,基于包覆^[44,48,49]、掺杂^[35]、结构调控^[25]等手段的改善,产品的性能得到不断提升,光学性质等参数与理论优化值已非常接近.

无机柔性膜体系的开发也取得了一定进展,主要集中在无机溶胶分散基质开发和耐高温柔性衬底上的纳米转印制备技术.混合不同折射率材质对应的溶胶体系(如硅溶胶、钛溶胶),可配制出与 VO_2 粉体结合最优的基质,提升膜层的光学性质;同时无机体系的稳定性也有望获得更好的服役性质. Liu等人^[50]采用Si-Al复合溶胶作为分散基质制备了复合贴膜,厚度3 μm 涂层的 T_{lum} 及 ΔT_{sol} 分别达到61%与12%,该方法对柔性贴膜的制备也具有一定优势. Chen等人^[51]将 VO_2 纳米粒子分散于Ti溶胶获得镀膜液,经低温热处理获得晶态 $\text{TiO}_2(\text{A相, 锐钛矿相})-\text{VO}_2(\text{M1/R相})$ 复合膜,并引入嵌段聚合物Pluronic P123获得介

图7 (网络版彩色)(a) $\text{VO}_2@(\text{SiO}_2-\text{PU})$ 柔性贴膜的制备流程; (b), (c) 光学照片; $\text{VO}_2@(\text{SiO}_2-\text{PU})/\text{PET}$ 膜层的断面(d)和表面(e)SEM 照片; (f) 转印法制备贴膜的设备及大面积样品照片. TEOS, 正硅酸乙酯^[25,44]

Figure 7 (Color online) (a) Preparation procedure for $\text{VO}_2@(\text{SiO}_2-\text{PU})$ flexible foil. (b), (c) the photographs of the composite foil; SEM images taken at the cross section (d) and surface (e) of the foil; (f) equipment and a foil produced using the roll-to-roll method. TEOS, tetraethyl orthosilicate^[25,44]

孔复合结构, 其 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别为62.0%和14.6%, 是目前已知薄膜体系的最优结果. 目前, 类似体系的报道仍相对较少, 涉及溶胶稳定性、复合相界面的调控及低温热处理影响等工艺的研究鲜有报道, 但其潜在优势正引起越来越多的重视.

与石墨烯等耐高温柔性衬底结合也是近年来柔性膜制备出现的新发展方向. 2013年, Kim等人^[52,53]在气相沉积法制备石墨烯衬底的基础上, 用溅射法制备出 VO_2 /石墨烯结构, 并经过化学刻蚀与转印技术获得了PET衬底支撑的 VO_2 /石墨烯系统(图8), 提供了柔性贴膜开发的可能. 但其体系的光学性质及大面积生产的成本等问题使该方法的发展受到一定限制.

3 柔性膜热色性质改善

对 VO_2 柔性贴膜系统来说, 最重要的性质主要有 T_{lum} , ΔT_{sol} (相变前后的太阳能透过率之差), 相变温度及薄膜颜色等. 围绕这些方面性质的改善, 近3年在异相包覆、掺杂等方面取得了较大进展.

3.1 异相包覆

最初采用 SiO_2 包覆 VO_2 纳米薄膜^[44], 由于聚氨酯材料($n \approx 1.5$)与 SiO_2 材料($n \approx 1.45$)的折射率相近, 制备薄膜的综合光学性质与Li等人^[26,27]的理论模拟结果相比其性能提升并不显著. 包覆的主要作用反映在膜层抗氧化性和抗酸蚀等服役性质的改善上. Li等

图 8 (网络版彩色)(a) VO_2 /石墨烯-PET 复合柔性节能膜的制备流程; (b) 不同温度下薄膜的透过率光谱; (c) 升降温过程中 2500 nm 处的透过率变化曲线图. ΔT_r , 相变前后 2500 nm 处透过率变化的差值^[52,53]

Figure 8 (Color online) (a) Preparation procedure for VO_2 /graphene/PET film; (b) transmission spectra of the VO_2 /graphene/PET film taken at different temperature; (c) temperature-dependent optical transmission ($\lambda=2500$ nm) of VO_2 /graphene/PET film. ΔT_r shows the transmittance variation before and after the phase transition^[52,53]

人^[49]用溶液法在VO₂纳米棒表面包覆溶胶并经热处理获得结晶TiO₂($n \approx 2.5$), 研究发现有低折射率材料的减反作用, 膜层的可见光透过率获得提升, 同时随着包覆层厚度的增加材料吸收光谱表现出较明显的蓝移现象. 但是, 由于采用的VO₂粉体颗粒尺寸较大(长度约10 μm), 光散射严重, 所制备膜层的调控能力较弱. Zhou等人^[48]也采用类似的方法制备了SiO₂包覆VO₂纳米棒(长度约200 nm)核壳结构, 结果表明通过调整SiO₂包覆层的厚度, VO₂金属态可在近红外区域产生明显的等离子体共振吸收, 而低温态的影响并不明显, 从而提升了VO₂材料相的调控能力(图S1). W掺杂VO₂也表现出类似的结果, 同时W掺杂量的增加也可以使该吸收效应得到进一步加强^[35].

3.2 掺杂

VO₂材料的掺杂研究由来已久, 主要集中于W, Mo, F, Ti等元素掺杂体系, 可对材料的相变温度、滞线宽度以及光学性质等方面产生影响^[54]. W一直被认为是最高效的掺杂元素, 1%的掺杂量可以将相变温度降低约23 $^{\circ}\text{C}$ ^[55,56]. F^[57]和Mo^[58]也是较有效的掺杂元素, 1%的掺杂量可使相变温度分别降低约20和15 $^{\circ}\text{C}$. 但这些掺杂也会带来负面影响, 尤其是膜层的光学调控效率将有一定程度的弱化. 近年来, 随着VO₂纳米材料制备手段的创新和理论研究手段的进步, 一些新掺杂体系的出现能够更好地改善节能窗性能.

VO₂材料可见光区的光吸收主要源于V_{3d}(约2.5 eV)或者O_{2p}→V_{3d}(低温态, 约3.2 eV; 高温态, 约2.6和3.1 eV)轨道之间的电子跃迁^[59], 对波长500 nm以下的可见光表现出较强的吸收. 通过掺杂可影响VO₂能隙结构, 进而对材料的光吸收及光学调控性能等产生影响. Burkhardt等人^[60]的研究发现F⁻掺杂具有同时降低相变温度及增加可见光透过率的性质. Dai等人^[61]结合第一性原理进一步研究发现, F掺杂可使半导体态的本征带隙变窄(0.69 eV→0.5 eV), 近红外吸收增强, 贴膜产品的高温遮阳性质增加. 相变温度降低至35 $^{\circ}\text{C}$ 时, ΔT_{sol} 和 T_{lum} 仍保持10.7%和48.7%, 且高温态时对太阳热的阻隔效率高达35.1%. Mg²⁺元素掺杂也具有使薄膜相变温度降低且增加可见光透过率的效果^[62]. 同时Zhou等人^[63]的研究表明, 掺杂后薄膜的颜色也逐渐变浅, 3.8%样品Mg掺杂浓度下膜

层的可见光吸收带由2.0 eV展宽为2.4 eV(能隙差值 $\Delta E_g=0.4$ eV), 可见光吸收边由未掺杂条件下的473 nm减少为440 nm, 薄膜的 T_{lum} 及相变调控能力分别为54.2%和10.6%(图9).

Chen等人^[64]基于Ti⁴⁺掺杂VO₂体系的研究发现, 适量的Ti⁴⁺掺杂不仅将增加VO₂可见光区的吸收带宽, 提升材料的可见光透过率; 而且材料半导体态的本征带隙也出现展宽(未掺杂, 0.59 eV; 1% Ti⁴⁺掺杂, 0.65 eV), 膜层低温态近红外光透过率上升, 膜层的相变调控性能提高, ΔT_{sol} 和 T_{lum} 分别达到53%和17.2%, 基本达到了目前已报道的VO₂节能膜体系的最优结果. 同时, 围绕Ti⁴⁺掺杂与相变滞线的调控, 他们也开展了大量的理论和实验研究工作. Shen等人^[65]基于Zr及Zr-W复合掺杂体系的研究也实现了 ΔT_{sol} 和 T_{lum} 的同步提升, 同时膜层的颜色也出现显著改善(棕黄色变为浅灰色), 为膜层的实用化研究奠定了基础(图S2). Sun等人^[66]和Ren等人^[67]分别采用密度泛函理论(DFT)对过渡金属和卤素元素掺杂VO₂体系开展了理论模拟, 结果发现高价金属掺杂有利于VO₂稳定性的提升, 并分别预测钪(Sc)和氯(Cl)有可能是提升VO₂节能窗光学、相变性质较有利的掺杂体系.

高效掺杂体系的研究近年来也取得了一定的进展. 谢毅课题组^[68]基于第一性原理的计算表明, 1%浓度的Be元素掺杂可将VO₂的相变温度降低58 $^{\circ}\text{C}$, 并且该值可在外界的轴向应力作用下进一步增加. Chen等人^[69]基于水热法发现了W的超掺杂效应, 每原子百分比W元素掺杂可将相变温度降低103 $^{\circ}\text{C}$, 但其机理目前尚不明确. 目前, 有关掺杂体系的研究仍在进行中, 虽然在一定程度上实现了 ΔT_{sol} 和 T_{lum} 两者的同步提升, 但对大部分体系来讲, 室温附近相变温度的掺杂样品的光学性质仍弱化较为严重. 探索更为有利的掺杂体系以及合适的复合材料体系仍有大量的工作需要开展.

此外, 与透明导电ATO材料^[43]复合改善膜层发射率和隔热性能等方面的研究也取得一定进展, VO₂柔性贴膜体系的实用化水平不断提升. 图10给出了目前已报道的单层薄膜、多孔薄膜、多层薄膜、柔性贴膜及理论模拟等在 ΔT_{sol} 和 T_{lum} 性能上取得的进展. 纳米柔性贴膜体系的光学性质已与理论模拟结果较为接近, 为二氧化钒基智能节能窗性能提升和应用推广都奠定了良好基础.

图9 (网络版彩色)Mg 掺杂 VO_2 贴膜高低温态的紫外-可见-近红外透过率光谱(a), 光学照片(b), 膜层颜色的色度图(c)^[63]

Figure 9 (Color online) UV-Vis-NIR transmittance spectrum (a) and photographs (b) of the Mg-doped VO_2 films; (c) the color of the Mg-doped VO_2 film^[63]

图10 (网络版彩色)已报道的不同体系的 VO_2 节能窗在可见光透过率(T_{lum})及太阳热调节效率(ΔT_{sol})上所达到的水平^[3]

Figure 10 (Color online) A summary of recent advances for the results of T_{lum} and ΔT_{sol} for different kinds of VO_2 based energy efficient windows^[3]

4 结语

近年来, VO_2 的粉体合成和柔性节能贴膜研制都取得了较快发展, 一步水热合成、籽晶诱导合成等方法已开发出了质量高、分散性较优且可宏量化生产的 VO_2

纳米粉体工艺, 围绕掺杂、包覆等改性手段的研究, 将粉体的光学和相变性质都提升到了应用水平, 以有机-无机复合贴膜体系为代表的柔性贴膜体系不仅在大面积制备和性能改进上获得突破, 更迈出了规模生产和应用推广的探索步伐, 都将为新一代高效智能节能窗的开发和应用奠定基础. 纵观 VO_2 智能节能材料及其柔性贴膜体系, 还需在以下方面开展研究和创新.

(1) 借助计算材料科学方法, 探索新的单一或者复合元素掺杂体系, 系统揭示掺杂与材料相变、光学的内在关联, 推动高可见光透过率及相变调节能力的掺杂体系的研究.

(2) 设计和调控现有柔性体系的微结构, 探索复合界面、分散相、分散基质等对光学和相变性质的影响, 不断提升体系的节能性质; 探索复合柔性贴膜体系的抗紫外、抗酸碱侵蚀等服役性质.

(3) 探索低发射率、热致/光致变色高分子等具有隔热、调光性质的材料体系与现有 VO_2 柔性贴膜相复合的研究方向, 扩展 VO_2 材料的应用空间, 推动高效节能的新型智能窗的开发.

参考文献

- 1 Granqvist C G. Solar energy materials. *Adv Mater*, 2003, 15: 1789–1803
- 2 Granqvist C G, Lansaker P C, Mlyuka N R, et al. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 2032–2039
- 3 Gao Y, Luo H, Zhang Z, et al. Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing. *Nano Energy*, 2012, 1: 221–246
- 4 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*, 2015, 3: 1121–1126
- 5 Watanabe H. Intelligent window using a hydrogel layer for energy efficiency. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1998, 54: 203–211
- 6 Thobald F. Hydrothermal study of VO₂-VO_{2.5}-H₂O system. *J Less Common Metals*, 1977, 53: 55–71
- 7 Morin F J. Oxides which show a metal to insulator transition at the neel temperature. *Phys Rev Lett*, 1959, 3: 34–36
- 8 Babulanam S M, Eriksson T S, Niklasson G A, et al. Thermochromic VO₂ films for energy-efficient windows. *Sol Energy Mater*, 1987, 16: 347–363
- 9 Kim D H, Kwok H S. Pulsed-laser deposition of VO₂ thin-films. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 3188–3190
- 10 Mathevula L, Ngom B D, Kotsedi L, et al. Thermochromic VO₂ on zinnwaldite mica by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci*, 2014, 314: 476–480
- 11 Mlyuka N R, Niklasson G A, Granqvist C G. Thermochromic VO₂-based multilayer films with enhanced luminous transmittance and solar modulation. *Phys Status Solid A*, 2009, 206: 2155–2160
- 12 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
- 13 Qi J, Ning G L, Lin Y. Synthesis, characterization, and thermodynamic parameters of vanadium dioxide. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 2300–2307
- 14 Zheng C M, Zhang J L, Luo G B, et al. Preparation of vanadium dioxide powders by thermolysis of a precursor at low temperature. *J Mater Sci*, 2000, 35: 3425–3429
- 15 Peng Z F, Jiang W, Liu H. Synthesis and electrical properties of tungsten-doped vanadium dioxide nanopowders by thermolysis. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1119–1122
- 16 Rama N, Rao M S R. Synthesis and study of electrical and magnetic properties of vanadium oxide micro and nanosized rods grown using pulsed laser deposition technique. *Solid State Commun*, 2010, 150: 1041–1044
- 17 Nag J, Haglund R F. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. *J Phys Condens Matter*, 2008, 20: 1–14
- 18 Gui Z, Fan R, Chen X H, et al. A new metastable phase of needle-like nanocrystalline VO₂·H₂O and phase transformation. *J Solid State Chem*, 2001, 157: 250–254
- 19 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
- 20 Ji S D, Zhao Y, Zhang F, et al. Direct formation of single crystal VO₂ (R) nanorods by one-step hydrothermal treatment. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 282–286
- 21 Son J H, Wei J, Cobden D, et al. Hydrothermal synthesis of monoclinic VO₂ micro- and nanocrystals in one step and their use in fabricating inverse opals. *Chem Mater*, 2010, 22: 3043–3050
- 22 Dai L, Cao C, Gao Y, et al. Synthesis and phase transition behavior of undoped VO₂ with a strong nano-size effect. *Sol. Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 712–715
- 23 Chen S H, Ma H, Dai J, et al. Nanostructured vanadium dioxide thin films with low phase transition temperature. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 101117
- 24 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
- 25 Chen Z, Gao Y, 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
- 26 Li S Y, Niklasson G A, Granqvist C G. Nanothermochromics: Calculations for VO₂ nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation. *J Appl Phys*, 2010, 108: 063525
- 27 Li S Y, Niklasson G A, Granqvist C G. Nanothermochromics with VO₂-based core-shell structures: Calculated luminous and solar optical properties. *J Appl Phys*, 2011, 109: 113515
- 28 Lv W Z, Huang D Z, Chen Y M, et al. Synthesis and characterization of Mo-W co-doped VO₂ (R) nano-powders by the microwave-assisted hydrothermal method. *Ceram Int*, 2014, 40: 12661–12668
- 29 Wu C Z, Zhang X D, Dai J, et al. Direct hydrothermal synthesis of monoclinic VO₂ (M) single-domain nanorods on large scale displaying magnetocaloric effect. *J Mater Chem*, 2011, 21: 4509–4517

- 30 Whittaker L, Velazquez J M, Banerjee S. A VO-seeded approach for the growth of star-shaped VO₂ and V₂O₅ nanocrystals: Facile synthesis, structural characterization, and elucidation of electronic structure. *Cryst Eng Commun*, 2011, 13: 5328–5336
- 31 Zhang Z T, Gao Y F, Kang L T, et al. Effects of a TiO₂ buffer layer on solution-deposited VO₂ films: Enhanced oxidization durability. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 22214–22220
- 32 Li D B, Li M, Pan J, et al. Hydrothermal synthesis of Mo-doped VO₂/TiO₂ composite nanocrystals with enhanced thermochromic performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 6555–6561
- 33 Wu C Z, Feng F, Feng J, et al. Ultrafast solid-state transformation pathway from new-phased goethite VOOH to paramontroseite VO₂ to rutile VO₂ (R). *J Phys Chem C*, 2011, 115: 791–799
- 34 Zou J, Peng Y G, Lin H. A low-temperature synthesis of monoclinic VO₂ in an atmosphere of air. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 4250–4254
- 35 Zhou Y, Ji S D, Li Y M, 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
- 36 Wu C Z, Dai J, Zhang X D, et al. Direct confined-space combustion forming monoclinic vanadium dioxides. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 134–137
- 37 Jiang B J, Peng X X, Qu Y, et al. A new combustion route to synthesize mixed valence vanadium oxide heterojunction composites as visible-light-driven photocatalysts. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2553–2559
- 38 Chen J K, Liu X L, Dai L, et al. Deoxidization of V₂O₅ powder into VO₂ assisted by an electrochemical lithium intercalation technique. *Int J Appl Ceram Technol*, 2012, 9: 942–946
- 39 Yao T, Liu L, Xiao C, et al. Ultrathin nanosheets of half-metallic monoclinic vanadium dioxide with a thermally induced phase transition. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 7554–7558
- 40 Du J, Gao Y F, Luo H J, et al. Significant changes in phase-transition hysteresis for Ti-doped VO₂ films prepared by polymer-assisted deposition. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 95: 469–475
- 41 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
- 42 Kang L, Gao Y, Luo H, et al. Nanoporous thermochromic VO₂ films with low optical constants, enhanced luminous transmittance and thermochromic properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 135–138
- 43 Gao Y, Wang S, Kang L, et al. VO₂-Sb:SnO₂ composite thermochromic smart glass foil. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8234–8237
- 44 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: 9947–9947
- 45 Zhou J, Gao Y, Liu X, et al. Mg-doped VO₂ nanoparticles: Hydrothermal synthesis, enhanced visible transmittance and decreased metal-insulator transition temperature. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 7505–7511
- 46 Wang H W, Yi H, Chen X, et al. One-step strategy to three-dimensional graphene/VO₂ nanobelt composite hydrogels for high performance supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 1165–1173
- 47 Li S T, Li Y M, Qian K, et al. Functional fiber mats with tunable diffuse reflectance composed of electrospun VO₂/PVP composite fibers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 9–13
- 48 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
- 49 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
- 50 Liu C, Cao X, Kamysny 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
- 51 Chen Z, Cao C X, 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
- 52 Kim H, Kim Y, Kim K S, et al. Flexible thermochromic window based on hybridized VO₂/graphene. *ACS Nano*, 2013, 7: 5769–5776
- 53 Kim H, Kim Y, Kim T, et al. Enhanced optical response of hybridized VO₂/graphene films. *Nanoscale*, 2013, 5: 2632–2636
- 54 Goodenough J B. The two components of the crystallographic transition in VO₂. *J Solid State Chem*, 1971, 3: 490–500
- 55 Vernardou D, Pemble M E, Sheel D W. Tungsten-doped vanadium oxides prepared by direct liquid injection MOCVD. *Chem Vapor Depos*, 2007, 13: 158–162
- 56 Burkhardt W, Christmann T, Franke S, et al. Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films. *Thin Solid Films*, 2002, 402: 226–231
- 57 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

- 58 Hanlon T J, Coath J A, Richardson M A. Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method. *Thin Solid Films*, 2003, 436: 269–272
- 59 Qazilbash M M, Brehm M, Andreev G O, et al. Infrared spectroscopy and nano-imaging of the insulator-to-metal transition in vanadium dioxide. *Phys Rev B*, 2009, 79: 075107
- 60 Burkhardt W, Christmann T, Meyer B K, et al. W- and F-doped VO₂ films studied by photoelectron spectrometry. *Thin Solid Films*, 1999, 345: 229–235
- 61 Dai L, Chen S, Liu J J, et al. F-doped VO₂ nanoparticles for thermochromic energy-saving foils with modified color and enhanced solar-heat shielding ability. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 11723–11729
- 62 Mlyuka N R, Niklasson G A, Granqvist C G. Mg doping of thermochromic VO₂ films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 171909
- 63 Zhou J, Gao Y, Liu X, et al. Mg-doped VO₂ nanoparticles: Hydrothermal synthesis, enhanced visible transmittance and decreased metal-insulator transition temperature. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 7505–7511
- 64 Chen S, Dai L, Liu J J, et al. The visible transmittance and solar modulation ability of VO₂ flexible foils simultaneously improved by Ti doping: An optimization and first principle study. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 17537–17543
- 65 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
- 66 Sun C, Yan L M, Yue B H, et al. The modulation of metal-insulator transition temperature of vanadium dioxide: A density functional theory study. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 9283–9293
- 67 Ren Q H, Wan J Y, Gao Y F. Theoretical study of electronic properties of X-doped (X=F, Cl, Br, I) VO₂ nanoparticles for thermochromic energy-saving foils. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 11114–11118
- 68 Zhang J J, He H Y, Xie Y, et al. Giant reduction of the phase transition temperature for beryllium doped VO₂. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 4687–4690
- 69 Chen R, Miao L, Cheng H L, et al. One-step hydrothermal synthesis of V_{1-x}W_xO₂ (M/R) nanorods with superior doping efficiency and thermochromic properties. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3726–3738

VO₂ thermochromic smart windows: From nanoparticles to flexible foils

ZHANG ZongTao¹, LUO HongJie² & GAO YanFeng²

¹ School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

² School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

VO₂ (M1, R) demonstrates a temperature-controlled irreversible phase-transition character, which is named Mott phase transition and occurs at 68 °C for bulk VO₂ (M1, R). The Mott phase transition results in a reversible shift of VO₂ between semiconductive and metallic state and is fundamental for VO₂ smart window application. The smart window can respond to environmental temperature and the temperature can be regulated in a wide range (usually 10–90 °C) by a series techniques. This review focuses on the research development of VO₂ flexible foils for application to the used glass. The key techniques involved in VO₂ flexible foils are discussed, including the synthesis, surface modification, dispersion of VO₂ nanoparticles and nano-printing, along with optical and service performance and energy efficiencies. This review also makes prospective on the further development and commercial application of the foils.

VO₂, smart window, flexible foil, nanoprinting, mass production

doi: 10.1360/N972015-00580

补充材料

图 S1 SiO₂ 包覆层对 VO₂ 复合膜层光学性质的影响

图 S2 Zr 掺杂对 VO₂ 材料的能带结构及光学性质的影响

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.