

特约专栏

## 无机智能节能窗

陈 长, 杨 光, 杨 帆, 马董云, 高彦峰

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

**摘 要:** 传统节能窗仅对太阳能(如阳光控制型)、热辐射(如 Low-E 玻璃)或者热对流(如中空玻璃)起阻隔作用, 智能节能窗则可以在特定刺激下(环境温度、电场、气体、光照变化等)自主调节自身光谱透反射特性, 从而机敏地调整进入室内的太阳能或者热量, 实现更高效的节能。作为智能节能窗的核心, 变色节能材料可分为有机和无机变色材料。相对于有机材料, 无机变色材料具有抗老化性能强、变色持续时间长、热稳定性能好等优点, 是目前主要的智能节能窗材料。介绍了最常见的 4 种无机变色(热致变色、电致变色、气致变色和光致变色)材料, 包括其发展历史、节能原理或者变色机理、主要制备工艺和目前存在的问题或者研究现状等, 并就各种智能节能窗材料的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 智能窗; 无机材料; 热致变色; 电致变色; 气致变色; 光致变色

**中图分类号:** O614.51; O614.61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)08-0577-08

## Smart Energy-Saving Windows Using Inorganic Materials

CHEN Zhang, YANG Guang, YANG Fan, MA Dongyun, GAO Yanfeng

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

**Abstract:** Traditional energy-saving windows work just by blocking solar energy (solar control coated glass), thermal radiation (Low-E glass) or thermal convection (hollow glass), while smart energy-saving windows could change their optical performances under a given stimulus such as temperature, electrical field, gas, and light irradiation, etc, which would endue them the ability to control the heat entering house, bringing higher energy-saving efficiency. Chromic materials are the core of smart energy-saving windows, including organic and inorganic materials. Compared to organic ones, inorganic chromic materials show advantages in age resistance, stability metachrosis and thermal stability, are the main materials of current smart energy-saving windows. This paper reviews the research progress of four sorts of inorganic materials (thermochromic, electrochromic, gasochromic and photochromic), including their development, preparation technology, mechanism of discoloration or energy-saving, current problem, and their future developments are prospected.

**Key words:** smart window; inorganic material; thermochromic; electrochromic; gasochromic; photochromic

### 1 前 言

我国的建筑能耗已经超过社会总能耗的 30%, 其中空调的供暖和制冷能耗占建筑总能耗的 55%<sup>[1]</sup>。现代建筑中, 玻璃幕墙占建筑外立面面积的比例日益加大, 据估算通过单层玻璃窗进行的热传递在冬夏季节分别可达到 48% 和 71%<sup>[2]</sup>。如果能将空调制冷温度调高

2℃, 则制冷负荷可降低约 20%; 若制热温度调低 2℃, 则制热负荷可降低约 30%<sup>[2]</sup>。因此, 低能耗的变色节能窗是建筑节能环保的基础, 其重要性日益受到重视。变色节能玻璃, 即智能窗(Smart Windows), 最早由美国的 Lampert 和瑞典的 Granqvist 等人提出, 它集节能、隔热、保温、装饰等优点于一体, 可以在交通工具和建筑物的门窗及显示器件等领域中发挥重要作用<sup>[3,4]</sup>。具体来说, 智能窗是由玻璃等透明基材和调光材料层所组成的智能器件, 在一定的条件(如温度、电场、气体、光照)下, 其调光材料会发生化学或物理变化, 改变其特定波段的太阳光的透反射特性, 进而调节进入室内的光强度和/或所载热量, 降低制冷制热能耗, 实现节能的目的。这种智能玻璃克服了传统阳光控制玻璃(Solar Control Glass)和低辐射率(Low Emissivity)玻璃的透射率不能根据需要动态调

收稿日期: 2015-09-08

基金项目: 科技部“863”(2014AA032802); 国家自然科学基金(杰出青年基金 51325203); 上海市科委“优秀学术带头人项目”(15XD1501700)

第一作者: 陈 长, 男, 1985 年生, 博士后

通信作者: 高彦峰, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yfgao@shu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.08.03

节的缺点,是更具前景的节能窗材料。

从材料性质角度,变色节能材料可分为无机变色材料和有机变色材料。相对于有机变色材料,无机变色材料具有抗老化性能强、变色持续时间长、热稳定性好等优点。无机变色材料中,根据激励方式的不同,无机变色节能材料可分为热致变色(Thermochromic)、电致变色(Electrochromic)、气致变色(Gasochromic)和光致变色(Photochromic)4大类。这些无机变色节能窗材料在国内外已经有大量研究<sup>[5-9]</sup>,也取得了很多重要进展。本文综述了这4种无机变色节能窗材料的制备、变色机理和类型,并展望了其发展前景。

## 2 研究现状

### 2.1 热致变色材料

热致色变材料主要是指在环境温度发生变化时,自身的光学性能随之变化的一类材料。多以有机物为主,比如随温度改变自身光吸收性能的某些共轭聚合物材料<sup>[10]</sup>和随温度变化发生散射光变化的液晶材料<sup>[11-12]</sup>。热致色变一词早期在无机领域使用很少,因为当时研究主要关注温度变化过程中可见光部分的变化,但具有这样性能的无机材料在热色性能方面与有机物差距较大,鲜有研究。20世纪80年代,Granqvist等提出一种新型智能窗,其原理是利用VO<sub>2</sub>材料M相和R相的可逆相变,M相和R相在近红外波段透过率的巨大差异,可用来调控太阳光中的热量,实现室内节能的目的(图1)<sup>[13]</sup>。为区分以电致色变为基础的智能窗,这种智能窗被称为热致色变型智能窗。虽然具有类似特性的无机材料不局限于VO<sub>2</sub>(M/R)(后面统称为VO<sub>2</sub>),但是就调节能力和相变温度来说,VO<sub>2</sub>是目前最适合用于智能窗的热致色变无机材料,热致色变型节能窗主要指基于VO<sub>2</sub>材料的节能窗。

VO<sub>2</sub>基节能窗从功能层的结构上可以分成两类,一类是基于VO<sub>2</sub>的纯相薄膜,另一类是基于VO<sub>2</sub>纳米颗粒的复合膜(图2)。纯相VO<sub>2</sub>薄膜膜厚一般在几十至几百纳米,高于相变温度时(R相)对近红外部分具有比较高的反射能力;VO<sub>2</sub>纳米颗粒复合膜则是将几十到一两百纳米的VO<sub>2</sub>粒子分散在介电材料中获得的薄膜(涂层),厚度一般在几微米到几十微米,VO<sub>2</sub>材料含量在不超过50%(一般在10%左右),高温时对近红外主要表现为吸收。

不同类别的薄膜制备工艺不一样。VO<sub>2</sub>薄膜型通常采用化学气相沉积<sup>[14]</sup>,磁控溅射<sup>[15-16]</sup>,溶胶凝胶法<sup>[17]</sup>或者聚合物辅助沉积<sup>[18]</sup>等方法直接制备或者镀膜后再退火处理获得,制备或者退火温度一般在400℃以

上。因为钒存在大量中间态氧化物(化合价从+2至+5),VO<sub>2</sub>薄膜制备条件通常比较苛刻。制备方法中,磁控溅射法是最广泛使用的高质量VO<sub>2</sub>薄膜材料的制备方法,其按电源种类可分为直流磁控溅射和射频磁控溅射。直流磁控溅射通常使用金属钒靶,射频磁控溅射则可使用氧化物靶材(以五氧化二钒靶为主,近年也有直接使用二氧化钒靶材的报道,但受限于靶材制备工艺,该方法还未成为主流)。溅射过程中加热基板,直接合成VO<sub>2</sub>薄膜的工艺对于设备要求比较高,因此文献报道的VO<sub>2</sub>薄膜多采用预溅射前躯体薄膜后再高温退火处理获得。在溅射过程中,需要精确控制溅射气氛和溅射速率来控制前躯体薄膜的化学计量比,以保证退火后获得M/R相VO<sub>2</sub>。

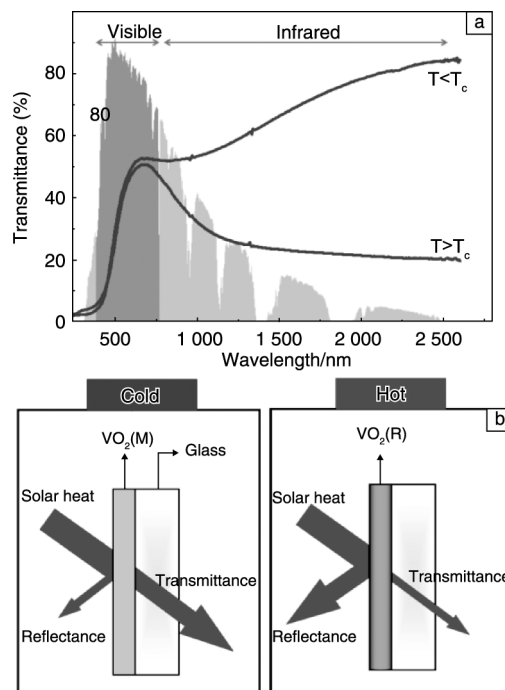


图1 相变前后典型的VO<sub>2</sub>光谱曲线(a),其在可见光波段的透过率几乎不发生变化,而在近红外波段透过率则有比较大变化;利用这一性能制备的节能窗(b)在气温较低时可以允许太阳光中的红外光进入室内,增加室内温度,而在气温较高时,则阻挡红外光的进入,节省室内制冷能耗

Fig. 1 A typical transmittance of VO<sub>2</sub> film below and above phase transition temperature (a) and the mechanism of VO<sub>2</sub>-based TCW (b): VO<sub>2</sub> film shows different transmittance in infrared waveband. Infrared waveband is the source of solar heat, thus, the solar heat entering room can be regulated by VO<sub>2</sub> film by responding to room temperature change

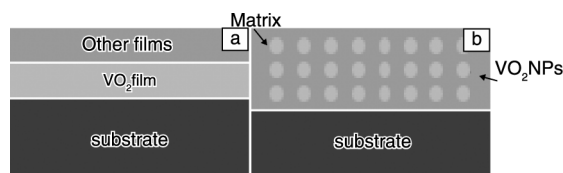
图2 VO<sub>2</sub>膜结构示意图: (a) VO<sub>2</sub>纯相薄膜, (b) VO<sub>2</sub>纳米复合膜

Fig. 2 Schemes of VO<sub>2</sub> based smart layers: (a) pure VO<sub>2</sub> thin films, (b) VO<sub>2</sub>-based nanocomposite coating

化学气相沉积在工业大面积镀膜方面具有很大潜力, 因为其可以复合进入浮法玻璃生产线。该方法所需要解决的两个问题, 一个是如何采用廉价原料降低生产成本,

另一个是如何获得大面积均匀的薄膜<sup>[19]</sup>。

溶胶凝胶法和聚合物辅助沉积方法均属于液相法, 溶胶凝胶法通常使用钒的金属醇盐或者氧化物为前驱体, 由于其成本较高, 大多含有五价钒离子, 因此应用受限。聚合物辅助沉积法是一种类似溶胶凝胶的方法, 所不同的是, 其采用具有成膜特性的聚合物(如 PVP)作为骨架, 通过聚合物表面基团吸附溶液中钒离子获得一层含钒的前驱体膜, 然后退火得到 VO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[18]</sup>。由于前驱体毒性可以通过使用低价钒盐(如四价 VOCl<sub>2</sub>)来避免, 而四价钒盐在退火过程中对气氛要求也较低, 因此与溶胶凝胶法相比, 实际应用价值更高。目前已有采用该方法制备大尺寸 VO<sub>2</sub> 的报道<sup>[5]</sup>。几种制备方法的优缺点比较见表 1。

表 1 3 种 VO<sub>2</sub> 薄膜制备工艺比较Table 1 Comparison of the main methods for preparing VO<sub>2</sub> layers

Methods	Development of technologies	Process parameters and film features controlling	Machines and processes required	Degrees of difficulty for scaling up
PVD	* * * *	* * * * *	* * * * *	* * * * *
CVD	* *	* * * *	* * * *	* * * *
SM	* * * *	*	*	*

相对于纯相薄膜, VO<sub>2</sub> 纳米复合膜制备工作开展较晚, 主要是因为早期对于其纳米粉体的应用研究较少。随着 VO<sub>2</sub> 节能窗受到越来越多的关注, 研究者发现 VO<sub>2</sub> 纳米粉为基础的纳米颗粒复合膜具有更优良的光学性能, 高质量的 VO<sub>2</sub> 纳米粉体合成工艺才为研究者所关注。合成 VO<sub>2</sub> 纳米粉体的方法涉及水热法<sup>[20]</sup>, 热分解<sup>[21]</sup>, 热还原法<sup>[22]</sup>, 水热-热处理两步法<sup>[23]</sup>, 化学气相生长法<sup>[24]</sup>等, 但是就粉体质量来说, 目前最好的是水热法。该方法合成的 VO<sub>2</sub> 纳米粉体晶粒尺寸大约在 20 ~ 40 nm, 且能保持极高结晶度<sup>[25]</sup>。

除了合成方面的研究外, 基于 VO<sub>2</sub> 材料的热色智能窗在初期的实际应用研究中主要集中在下面几个方面, 即相变温度调控, 太阳能调节效率和可见光透过率的提升, 颜色问题以及耐候性提升。研究最多的是太阳能调节效率和可见光透过率的提升, 其中以纳米复合膜性能最佳, 但进一步的提升空间越来越小<sup>[25]</sup>。其他方面, 相变温度的调控通过掺钨可以基本解决, 颜色方面则有通过掺杂<sup>[26]</sup>改变吸收边或者颜色复合<sup>[27]</sup>的报道, 耐候性则有包覆等方法<sup>[28-30]</sup>等。2012 年, 本课题组和国内企业合作研制了国际首款宽幅 VO<sub>2</sub> 节能贴膜, 目前该产品已实现产业化。随着在应用上的深入, 相变性能的调控, 太阳能利用率的整体提升(包括节能发电-体化)以及大面积低成本制备工艺的开发这几个问题也逐渐受到研

究者关注<sup>[55]</sup>。

## 2.2 电致变色材料

电致变色现象是指在电流或电场作用下, 材料发生可逆的变色现象。在上世纪 30 年代科学家就发现了电致变色现象, 但直到 20 世纪 60 年代, 美国哥伦比亚大学的 Platt J R 在研究有机染料时正式提出了电致变色这一概念<sup>[31]</sup>, 电致变色现象才引起了人们的广泛关注。20 世纪 70 年代初期 Deb 发现了 WO<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 在室温下的电致变色效应<sup>[32]</sup>, 并首次用无定型 WO<sub>3</sub> 薄膜制作了电致变色器件, 提出了“氧空位理论”<sup>[33]</sup>, 从而加速了材料电致变色效应的研究。后来人们陆续发现了 NiO、TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等许多过渡金属氧化物同样具有电致变色性质, 并意识到电致变色现象独特的优点和潜在的应用前景, 出现了大量的有关电致变色机理和无机变色材料的报道。电致变色材料按材料类型同样可分为无机电致变色材料和有机电致变色材料两大类。有机电致变色材料一般色彩丰富, 易于进行分子设计, 经过小分子掺杂后显示出很高的导电性和电致变色现象; 无机电致变色材料一般具有着色效率高、响应时间快、电化学可逆性好、化学稳定性好、成本低等特点, 其光吸收变化是由于离子和电子的双注入和双抽出而引起的。

电致变色器件以电致变色层为基础, 其基本结构是由玻璃或透明衬底、透明导电层、电致变色层、离子导



体层以及离子储存层等多层薄膜组合而成,如图 3 所示。

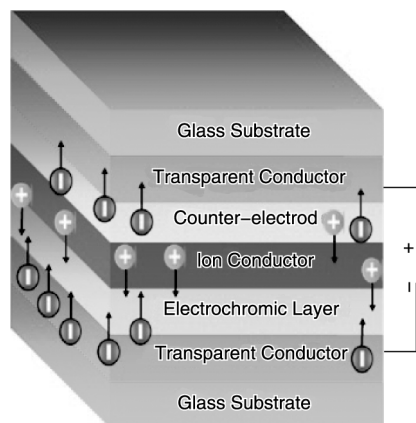


图 3 电致变色器件的基本结构示意图

Fig. 3 Scheme of the electrochromic device

电致变色器件的工作原理为:在两个透明导电层之间加上一定的电压,在外加电压作用下,电子和离子共同注入电致变色层,并使其发生氧化还原的电化学反应而着色,离子存储层在电致变色材料发生氧化还原反应时起到储存相应的反离子,保持整个体系电荷平衡的作用。当施加反向电压时,电子和离子从着色的电致变色层内抽出而使其褪色。

目前  $\text{WO}_3$ 、 $\text{NiO}$  等无机电致变色薄膜所采用的制备方法几乎包括了所有的薄膜制备技术:溅射法、溶胶凝胶法、电化学沉积法、阳极氧化法、化学沉积法等。制备方法直接影响到薄膜的形貌、结构、化学配比等,进而影响到薄膜的电致变色性能,如着色效率、电致变色响应时间、循环寿命等。下面将介绍 3 种常用电致变色薄膜的制备方法:

(1) 溅射法 溅射法是用高能量惰性气体离子轰击金属或金属氧化物靶材表面,使得靶材表面的原子和原子簇以离子形态被剥离出来并沉积于基底表面形成薄膜。属于物理气相沉积的一种。溅射法的优点包括:制备参数易控制、沉积速率高、所得薄膜厚度均匀、薄膜与基体的附着力强等。Tu 等人<sup>[34]</sup>以金属钨为靶材通过直流溅射法制备了大孔的  $\text{WO}_3$  薄膜。这种多孔结构有利于离子的嵌入和脱出反应,其着色和褪色时间分别为 18.6 和 10 秒,且具有良好的循环稳定性。但由于该法对制备条件要求高,工艺较复杂,成本较高,不宜实行大规模生产。

(2) 溶胶凝胶法 溶胶凝胶法采用金属或金属盐来制备前驱体溶胶,再经旋涂、提拉、浸渍等方法在透明导电基底上成膜,最后经热处理后得到电致变色薄。由于金属有机醇盐成本比较高,目前大多数是以金属或其

无机盐为原料来制备金属氧化物电致变色薄膜。Deepa 等人<sup>[35]</sup>将金属钨粉溶于双氧水得到前驱体溶胶,然后通过溶胶凝胶法制备了无定形的  $\text{WO}_3$  薄膜,并研究了薄膜厚度与电致变色性能之间的关系,当薄膜厚度为 250 nm 时,薄膜具有良好的变色性能,其着色效率可达到  $81 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。Kattouf 等人<sup>[36]</sup>以  $\text{WCl}_6$  为原料,通过溶胶凝胶法制备了介孔的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜。薄膜中的纳米尺度和微米尺度的孔结构有利于离子的嵌入和脱嵌,因此,获得了较快的电致变色响应速度,其着色和褪色时间分别为 4.7 和 5.2 秒。Park 等人<sup>[37]</sup>以醋酸镍为镍源,以水和二甲氨乙醇为溶剂采用溶胶凝胶法制备了  $\text{NiO}$  薄膜。该薄膜具有良好的电致变色性能,其着色效率可以达到  $58.4 \text{ cm}^2/\text{C}$ ,循环寿命高达 10000 次,光调节范围为 63.8%。

(3) 电化学沉积法 电化学沉积法制备电致变色薄膜,一般是将金属盐(硫酸镍、硝酸镍等)或金属氧化物(氧化钨)溶于水或其它溶剂中得到沉积液,同时可以加入表面活性剂来控制形貌,以透明导电基底为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极或  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极为参比电极进行电沉积,然后经热处理得到电致变色薄膜<sup>[38]</sup>。Dalavi 等人<sup>[39]</sup>以硫酸镍为镍源,同时加入不同有机表面活性剂制备了纳米结构的  $\text{NiO}$  薄膜。研究发现,在存在表面活性剂的情况下所得到的  $\text{NiO}$  薄膜具有更好的电致变色性能,且加入不同表面活性剂,所得  $\text{NiO}$  薄膜的电致变色性能也有不同。其中加入 SDS 所得  $\text{NiO}$  薄膜的电致变色性能较好,其光调制幅度为 58%,着色效率为  $54 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。

金属氧化物电致变色薄膜的颜色变化来源于离子和电子的双注入和抽出反应,因此变色时间受离子迁移速度的控制。目前有效的手段是通过微观结构的调控来缩短离子扩散路径和增加电化学反应的活性比表面,从而缩短其电致变色响应时间。Dalavi 等人<sup>[40]</sup>采用化学浴沉积法制备了多孔的由纳米片自组装的类蒲公英的球形花状结构  $\text{NiO}$  薄膜。这种多孔结构有利于离子的迁移,因此具有较快的电致变色效应速度(着色和褪色时间分别为 5.8 和 4.4 秒)。Yuan 等人<sup>[41]</sup>采用 PS 模板辅助的电化学沉积法制备了多孔的  $\text{NiO}$  薄膜。无 PS 模板的情况下得到的是致密的  $\text{NiO}$  薄膜。与致密的  $\text{NiO}$  薄膜相比,定向排列多孔的  $\text{NiO}$  薄膜具有更快的电致变色效应速度,其着色时间仅为 3 秒。

众所周知,金属氧化物电致变色材料主要用于调节可见光的透过率。首先,对于单一氧化物而言,其调节能力主要取决于变色前后的颜色对比度,如二氧化钛,其颜色只可在透明和浅蓝色之间可逆变化,颜

色对比度不大,可见光中着色效率很低,因此不宜作为主要电致变色材料,常常与其他材料搭配使用。Reyes-Gil 等<sup>[42]</sup>在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上电沉积一层 WO<sub>3</sub> 得到了 TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 薄膜(如图4),显示出优于 WO<sub>3</sub> 薄膜和 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜的电致变色性能。其次,金属氧化物依据变色方式不同又可以分为阴极和阳极着色两种,两者同时使用时可以组成互补型的电致变色智能窗。Ma 等人<sup>[43]</sup>将 WO<sub>3</sub> 薄膜(阴极着色)和 NiO 薄膜(阳极着色)分别作为变色层和离子存储层组装了 WO<sub>3</sub>/NiO 互补型器件,其在 550 nm 处的光调制范围可达 73.2%,较单独的 WO<sub>3</sub> 纳米片薄膜和 NiO 微米片薄膜性能明显提升,这是由于 NiO 在器件中除了作为离子存储层外,还起到了互补变色层的作用,对器件整体可见光调控效率起到了巨大的提升。

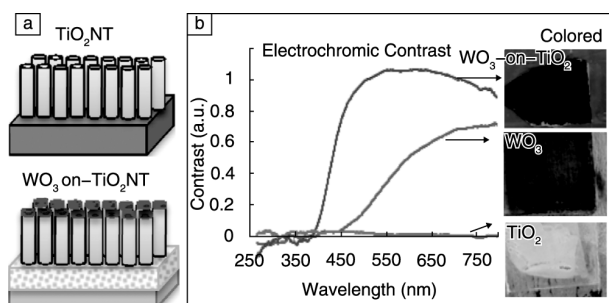


图4 TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 互补型电致变色薄膜 (a) 及其光谱示意图 (b)<sup>[42]</sup>

Fig. 4 Scheme of the TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> complementary electrochromic film (a) and optical transmittance spectra for TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> (b)<sup>[42]</sup>

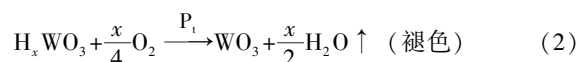
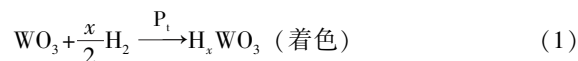
电致变色材料仍然是目前智能窗材料中实际应用最广泛的一种,其中尤以 WO<sub>3</sub> 和 NiO 等无机金属氧化物的研究最为充分。从应用角度看,电致变色材料的应用难点还是在于其结构中液体电解质带来的不稳定性和大面积变色薄膜的变色电压过大,变色时间过长等带来的实际问题。为此,需要解决以下问题:①微孔、微球等微结构材料的大面积制备;②固态电解质的研究与制备;③器件整体的组装及服役稳定性的提升。

### 2.3 气致变色材料

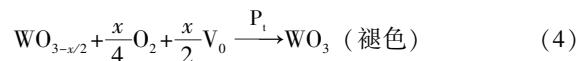
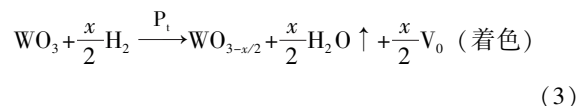
气致变色与电致变色类似,这个过程涉及到电致变色元件(变色材料,如 WO<sub>3</sub>)和氧化还原气体(一般是氧气和氢气)的相互作用,产生可逆的颜色改变。与电致变色器件相比,气致变色器件具有结构简单、影响因素少、光学调节范围更广、易于大面积生产、器件使用中无能耗等优点<sup>[44]</sup>。一般采用磁控溅射法和溶胶凝胶法制备 WO<sub>3</sub> 薄膜。德国的 Georg 等人采用 WO<sub>3</sub> 薄膜和几纳米厚度的 Pt 颗粒层,制备出达到商业化标准的气致变色窗器件,并成功应用于建筑物的窗口<sup>[8,45]</sup>。但是气致变

色机理依然不清楚,主要有以下3种:

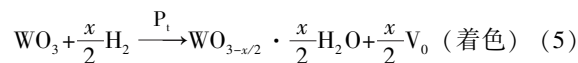
第一,双注入模型: H<sub>2</sub> 被吸附到催化剂 Pt 颗粒表面,被分解成 H 原子或 H<sup>+</sup> 离子,然后氢原子转移到 WO<sub>3</sub> 薄膜表面并注入到薄膜里面,引起薄膜着色,如公式(1);同样, O<sub>2</sub> 吸附在催化剂表面解离成化学活性很强的 O 原子或 O<sup>2-</sup> 离子,随后转移到 WO<sub>3</sub> 薄膜表面,把薄膜内的 H<sup>+</sup> 吸出并与之生成水分子,水分子离开 WO<sub>3</sub> 表面,使薄膜褪色,如公式(2)<sup>[46]</sup>。但是该模型没有涉及到氧空位(V<sub>0</sub>)的出现,也不能圆满解释薄膜在着色时对可见光的吸收加强的现象。

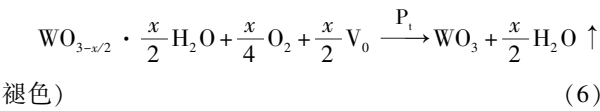


第二,Georg 等人提出了色心模型<sup>[45]</sup>,如公式(3)和(4)。其具体的薄膜着色过程如下:①氢气在催化剂(如 Pt 或 Pd 等)上吸附并解离成氢原子,②氢原子传到 WO<sub>3</sub> 表面生成 W-O-H,③氢原子沿着 WO<sub>3</sub> 孔内壁扩散,④扩散过程中生成 W-O-H<sub>2</sub>,并生成 WO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+V<sub>0</sub>,⑤V<sub>0</sub>在 WO<sub>3</sub> 薄膜中扩散,⑥H<sub>2</sub>O 脱离 WO<sub>3</sub> 薄膜;褪色过程:①O<sub>2</sub> 分子在催化剂颗粒表面解离成 O 原子,②O 原子转移到 WO<sub>3</sub> 薄膜表面和③WO<sub>3</sub> 薄膜中,④填充表面 V<sub>0</sub> 和⑤薄膜内部空位。但是至今没有在试验中观测到色心的存在,所以没有直接的实验支持该模型,却乏足够的理论依据。



第三,Luo 等人在色心模型的基础上提出结构水分子模型<sup>[47]</sup>,着色过程强调:结构水生成后,虽然在热扰动或光照下易脱离原来的位置而形成 V<sub>0</sub>,但常温下结构水仍保留在晶格内,同时注入到 V<sub>0</sub> 的电子引起空位周围的 W 价态降低(W<sup>6+</sup>→W<sup>5+</sup>);而褪色过程则强调:氧原子吸附 V<sub>0</sub> 上附近施主能级上电子,V<sub>0</sub> 附近的 W 价态升高(W<sup>5+</sup>→W<sup>6+</sup>),这使得临近的结构水分解成 H<sup>+</sup> 离子和 O<sup>2-</sup> 离子,前者扩散到薄膜表面与表面吸附的 O<sup>2-</sup> 离子生成水分子并脱离表面,后者则填补了 V<sub>0</sub>,使材料发生褪色。所以 WO<sub>3</sub> 薄膜的变色过程可以表示为式(5)和(6)。但是结构水分子模型仍缺少对色心与结构水的直接实验检测证明与足够的理论依据。





此外，合金型材料（如 MgNi）也是气致变色和电致变色智能窗的候选材料之一。其工作原理：利用 MgNi 在 Pd 催化下氢化生成透可见光相（Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>和 MgH<sub>2</sub>）和脱氢反应生成高反射金属相的可逆化学变化性能，调节进入室内的太阳光强度，降低制冷制热能耗，实现节能的目的<sup>[48, 49]</sup>。

虽然无机气致变色材料与潜在应用的日益接近，但也存在如下问题有待解决：①寻找开发相对廉价无机气致变色材料及器件制备成本；②由于 WO<sub>3</sub>薄膜变色机理还不统一，对气致变色机理还需进一步探讨；③研究 WO<sub>3</sub>薄膜气致变色效率与催化剂类型及其含量之间的联系，确定最佳催化剂及其最佳含量；④建立 WO<sub>3</sub>薄膜制备方法、薄膜结构、催化剂、保存条件与毒化的关联机制，以制备出长期稳定的变色节能薄膜。

2.4 光致变色材料

光致变色材料是指某些化合物 A 受到一定波长和强度的光照射时其分子结构会发生变化生成化合物 B，从而导致其对光的吸收峰值即颜色的相应改变，且这种改变一般是可逆的。第一个无机光致变色材料的成功商业应用始于 20 世纪 60 年代，美国康宁公司的 Amistead 和 Stooky 首先发现了含卤化银玻璃的可逆光致变色性能并用于变色眼镜，其机理是金属离子变价。虽然可以通过离子交换法、反应溅射法和真空沉积法制备光致变色玻璃薄膜，但其较高的成本与复杂的生产技术，限制了其在建筑领域中制作大面积光色玻璃应用。另外，过渡金属氧化物，如 WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等都是重要的无机变色材料。以半导体材料 WO<sub>3</sub> 为例，其变色机理①是 Faughnan 的双电荷注入/抽出模型<sup>[50]</sup>：在光照下价带电子被激发到导带中，产生光生电子空穴对和光生电子，后者被 W<sup>6+</sup> 捕获生成 W<sup>5+</sup>，同时材料中还原物质，生成 H<sup>+</sup>，注入到薄膜内部，与前者结合生成深蓝色的钨青铜

H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>；其机理②是 Schirmer 的小极化子模型<sup>[51]</sup>：两个不等价的钨离子之间的极化子跃迁所产生吸收光谱，即注入电子被限制在 W<sup>5+</sup> 位置上，并对其周围的晶格产生极化作用和形成小极化子。由于上述变化不会引起材料晶体结构的破坏，因此无机光致变色材料具有稳定性好、成本低等优点，但其光致变色效率较低。针对光致变色材料效率低的问题，前人已通过溶胶-凝胶法制备了 WO<sub>3</sub>/ZnO、MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>和 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>等复合材料用于光致变色镀膜玻璃，将光致变色效率提高了数百倍，并预测 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>材料具有可被应用于光致变色节能窗上的潜力<sup>[52-54]</sup>。

但是迄今为止，没有这类光致变色玻璃产品，其主要原因有以下 3 点：①生产成本太高（实现低成本大块节能窗材料）；②褪色响应速度太慢（需要数分钟至数小时）；③光致变色效率有待进一步提高。

总的来说，几种无机节能窗各有特点，所受关注程度也不尽相同。如表 2 所示，其中电致色变相对研究实验比较长，气致色变随后，两者在 21 世纪初已经有概念产品推出。但是由于他们结构比较复杂，生产成本较高，多年来未能得到广泛应用。而光致色变材料虽然结构相对简单，但是节能潜力不明显。VO<sub>2</sub>热致色变材料在近年来才为多数研究工作者关注，由于其结构简单，制备成本低，相应速度快以及不影响视觉效果等原因，被认为是非常有潜力的节能窗材料。但是总的来说，各种节能窗材料都不够完美。从光谱上来看，电致色变和光致色变型节能窗多为吸收型节能窗，存在二次辐射，对太阳能的阻隔效果不理想，即使热致色变型节能窗也存在一定吸收（薄膜型为半吸收型，纳米复合膜为吸收型），因此总的来说节能效果不高。气致变色中虽然有反射型节能窗，具有高的太阳能阻隔能力，但是严重影响可见光透过率，不利于室内采光。因此在提升节能窗材料本身调控能力的同时，也需要对智能窗结构进行设计，比如引入低辐射材料，降低其发射率，提升隔热效果；与光电或者热电材料相结合，提升太阳能利用效率等方式。

表 2 4 种无机节能窗比较  
Table 2 Comparison of four types of smart windows

Types	Structures	Mechanism of energy-saving	Response speed
Thermochromic	Single or multilayer	Change of infrared transmittance or absorption	Very fast
Electrochromic	Glass with multilayers × 2 + electrolyte + circuit control system	Change of visible light absorption	Quick
Gasochromic	Coated glass + cover glass + gas control system	Change of light (whole) reflectance	Quick
Photochromic	Single or multilayer	Change of visible light transmittance or absorption	Slow



### 3 结 语

无机变色节能窗材料的应用正处于迅速发展阶段, 目前无机变色节能窗材料的研究虽然取得了一定成果, 但是我国仍处于研发阶段, 有待进一步加强如稳定性研究、实用商品化课题、新体系新品种的无机变色材料拓展开发等。总结前面的研究成果, 今后的研究应该主要侧重于以下几个方面:

(1) 无机热致变色材料主要应用于建筑和车船飞机的窗户上, 目前已经有  $\text{VO}_2$  产品问世, 但是在可见光透过率、太阳能调节能力和耐候性提升方面还需要进一步的工作, 而随着应用化产生的大批量低成本制备, 耐候性问题也逐渐变得重要。

(2) 在无机电致变色材料中, 虽然圣戈班-SAGE 公司、旭硝子公司和 Gentex 公司已经实现了建筑、汽车和飞机电致变色窗的产品, 但是其成本太高, 使其在民用上受到较大限制。为此, 实现  $\text{WO}_3$  和  $\text{NiO}$  材料器件成本的廉价化是电致变色玻璃材料的迫切问题。

(3) 虽然气致变色玻璃器件的系统结构简单, 但是其在实际使用的成本仍相对较高, 因此, 需要以降低变色器件成本为基础, 提高性能, 延长寿命和加快响应速度。MgNi 节能窗可能最接近实用。

(4) 由于技术和成本等原因限制, 光致变色窗材料目前仍仅限于眼镜行业。故开发低成本且大规格的光致变色玻璃与薄膜材料将成为此类材料的研究重点。

### 参考文献 References

- [1] Li Nan (李楠), Li Yueming (李越铭), Wang Jieteng (王皆腾), *Energy Conservation Technology* (节能技术) [J], 2015, 33 (189): 51-54.
- [2] Luo Hongjie (罗宏杰), Gao Yanfeng (高彦峰), *Materials China* (中国材料进展) [J], 2009, 28 (01): 38-42.
- [3] Lampert C M. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 1998, 52 (3-4): 207-221.
- [4] Granqvist C G. *Solid State Ionics* [J], 1992, 53-56, Part 1 (0): 479-489.
- [5] Gao Y, Luo H, Zhang Z, et al. *Nano Energy* [J], 2012, 1 (2): 221-246.
- [6] Runnerstrom E L, Llordés A, Lounis S D, et al. *Chemical Communications* [J], 2014, 50 (73): 10555-10572.
- [7] Ye H, Meng X, Long L, et al. *Renewable Energy* [J], 2013, 55 (0): 448-455.
- [8] Wittwer V, Datz M, Ell J, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2004, 84 (1-4): 305-314.
- [9] Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2010, 94 (2): 87-105.
- [10] Leclerc M. *Advanced Materials* [J], 1999, 11 (18): 1491-1498.
- [11] Moustakali-Mavridis I, Hadjoudis E, Mavridis A. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* [J], 1978, 34 (12): 3709-3715.
- [12] Farina D J, Hacker J M, Moffat R J, et al. *Experimental Thermal and Fluid Science* [J], 1994, 9 (1): 1-12.
- [13] Babulanam S M, Eriksson T S, Niklasson G A, et al. *Proceedings of the 30<sup>th</sup> Annual Technical Symposium* [C]. San Diego: The International Society for Optical Engineering, 1987: 8-18.
- [14] Warwick M E A, Binions R. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2 (10): 3275-3292.
- [15] Jin P, Tanemura S. *Japanese Journal of Applied Physics* [J], 1994, 33 (3R): 1478-1483.
- [16] Mlyuka N R, Niklasson G A, Granqvist C G. *Physica Status Solidi (a)* [J], 2009, 206 (9): 2155-2160.
- [17] Guzman G, Beteille F, Morineau R, et al. *Journal of Materials Chemistry* [J], 1996, 6 (3): 505-506.
- [18] Kang L, Gao Y, Luo H. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2009, 1 (10): 2211-2218.
- [19] Kamalisarvestani M, Saidur R, Mekhilef S, et al. *Renewable & Sustainable Energy Review* [J], 2013, 26: 353-364.
- [20] Cao C X, Gao Y F, Luo H J. *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2008, 112 (48): 18810-18814.
- [21] Shi J Q, Zhou S X, You B, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2007, 91 (19): 1856-1862.
- [22] Tian J F, Liu F, Shen C M, et al. *Journal of Materials Research* [J], 2007, 22 (7): 1921-1926.
- [23] Guinneton F, Valmalette J C, Gavarri J R. *Optical Materials* [J], 2000, 15 (2): 111-114.
- [24] Sidorov A I, Vinogradove O P, Lyubitinov V Y, et al. *Technical Physics Letters* [J], 2008, 34 (2): 133-135.
- [25] Chen Z, Gao Y, Kang L, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2 (8): 2718-2727.
- [26] Mlyuka N, Niklasson G, Granqvist C-G. *Applied physics letters* [J], 2009, 95 (17): 171909.
- [27] Saeli M, Piccirillo C, Parkin I P, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2010, 94 (2): 141-151.
- [28] Gao Y, Wang S, Luo H, et al. *Energy & Environmental Science* [J], 2012, 5 (3): 6104-6110.
- [29] Li Y, Ji S, Gao Y, et al. *Scientific Reports* [J], 2013, 3.
- [30] Zhang Z, Gao Y, Kang L, et al. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2010, 114 (50): 22214-22220.
- [31] Platt J R. *The Journal of Chemical Physics*, 1961 [J], 34 (3): 862-863.
- [32] Deb S K. *Appl Opt Suppl* [J], 1969, 58 (3): 193-199.
- [33] Deb S K. *Philosophical Magazine* [J], 1973, 27 (4): 801-822.
- [34] Zhang J, Wang X L, Xia X H, et al. *Electrochimica Acta* [J],

- 2010, 55 (23): 6953–6958.
- [35] Deepa M, Sharma R, Basu A, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2005, 50 (16 – 17): 3545–3555.
- [36] Kattouf B, Ein-Eli Y, Siegmann A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2013, 1 (1): 151–159.
- [37] Park S H, Lim J W, Yoo S J, *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2012, 99 (0): 31–37.
- [38] Wu M S, Yang C H. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91 (3): 033109.
- [39] Dalavi D, Suryavanshi M, Mali S, *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry* [J], 2012, 16 (1): 253–263.
- [40] Dalavi D S, Devan R S, Patil R S, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2013, 1 (4): 1035–1039.
- [41] Yuan Y F, Xia X H, Wu J B, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2011, 56 (3): 1208–1212.
- [42] Reyes-Gil K R, Stephens Z D, Stavila V, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7 (4): 2202–2213.
- [43] Ma D, Shi G, Wang H, *et al.* *Nanoscale* [J], 2013, 5 (11): 4808–4815.
- [44] Wan Yong (万勇), Yang Xiaohong (杨晓红), Fang Chenglin (方成林), *et al.* *Materials Review* (材料导报) [J], 2010, 24 (S2): 51–53+57.
- [45] Georg A, Graf W, Neumann R, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2000, 127 (3 – 4): 319–328.
- [46] Luo Jianyi (罗坚义), Zeng Qingguang (曾庆光), Long Yongbing (龙拥兵), *et al.* *Materials Review* (材料导报) [J], 2012, 26 (4): 49–52+65.
- [47] Luo J Y, Deng S Z, Tao Y T, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2009, 113 (36): 15877–15881.
- [48] Richardson T J, Slack J L, Armitage R D, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2001, 78 (20): 3047–3049.
- [49] Yoshimura K, Yamada Y, Okada M. *Applied Physics Letters* [J], 2002, 81 (25): 4709–4711.
- [50] Faughnan B W, Crandall R S, Heyman P M. *Rca Review* [J], 1975, 36 (1): 177–197.
- [51] Schirmer O, Wittwer V, Baur G, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1977, 124 (5): 749–753.
- [52] Xie Renguo (解仁国), Zhuang Jiaqi (庄家骐), Wang Lingling (王凌凌), *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报) [J], 2003, 11 (24): 2086–2088.
- [53] Wang Z, Hu X, Helmersson U. *Journal of Materials Chemistry* [J], 2000, 10 (10): 2396–2400.
- [54] He Y, Wu Z, Fu L, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2003, 15 (21): 4039–4045.
- [55] Chen Zhang (陈长), Cao Chuanxiang (曹传祥), Luo Hongjie (罗宏杰), *et al.* *Chin Sci Bull* (科学通报) [J], 2016, 61: 1661 – 1678.

(编辑 盖少飞)