

# 热致变色智能窗户材料研究进展

王定坤, 陈国旗, 付俊\*

中山大学材料科学与工程学院, 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东省功能生物材料工程技术研究中心, 广州 510006

\* 联系人, E-mail: [fujun8@mail.sysu.edu.cn](mailto:fujun8@mail.sysu.edu.cn)

2023-10-10 收稿, 2024-01-21 修回, 2024-01-23 接受, 2024-01-24 网络版发表

国家自然科学基金(22375225)和中山大学2023年研究生培养质量提升资助经费(29000-11230011)资助

**摘要** 窗户是建筑中的重要组成部分, 也是室内外热交换的重要组件。频繁的热交换会增加室内能源消耗。节能型智能窗户可以调节室内外热交换, 减少建筑能源消耗, 符合低碳发展理念。热致变色智能窗户根据环境温度变化被动地调节太阳光辐射, 无需额外输入能量, 可以有效调节室内温度, 在建筑节能领域具有潜在的应用价值。热致变色材料是在临界转变温度附近发生可逆相变的温度响应材料, 相变前后伴随着显著的透射率/反射率变化, 具有优异的太阳光调节能力, 是构造热致变色智能窗的关键。本文重点介绍了 $\text{VO}_2$ 、水凝胶、钙钛矿、离子液体和液晶5种代表性材料的热响应机理, 系统地阐述了它们在智能窗户中的工作原理、最新研究进展以及仍需解决的科学问题, 展望了热致变色智能窗户的发展方向。

**关键词** 热致变色, 智能窗户, 临界转变温度, 可逆相变, 建筑节能

随着社会快速发展, 能源危机日益严峻, 节能减排成为21世纪可持续发展的重要主题之一。在社会总能源消耗中, 建筑耗能约占社会总能源耗费的30%~40%, 主要包括供暖、通风和空调制冷等<sup>[1]</sup>。窗户是建筑中非常关键的组成部分, 为室内提供采光和通风效果, 也是室内外能量交换的主要场所之一, 但频繁的热交换会加剧建筑能源消耗, 因此, 研究开发节能型窗户具有重要意义<sup>[2]</sup>。

20世纪80年代, Granqvist团队<sup>[3]</sup>首次提出了智能窗户的概念。智能窗户由光学性能可调节的材料与玻璃基材复合组成, 可调节透光率或室内能量向外辐射, 从而达到节能效果。其中, 调光材料是决定智能窗户调节性能的关键。在外界刺激下, 调光材料的透射率或者反射率会发生显著改变, 从而调节太阳光向室内透射或室内能量向外辐射的程度。按工作原理分类, 智能窗户可大致分为电致变色<sup>[4]</sup>、光致变色<sup>[5]</sup>、热致变色<sup>[6]</sup>和机械致变色<sup>[7]</sup>等类型。

电致变色智能窗户是由电致变色材料与玻璃复合组成, 在外界施加的电压作用下, 电致变色材料发生氧化还原反应, 不同状态的电致变色材料具有不同的颜色, 从而实现对透光率的调控。在太阳光或其他光束照射下, 光致变色智能窗户会自动吸收光束中的光子, 折射率或吸收光谱发生明显变化, 从而调节透光率。机械致变色智能窗户由机械应变响应材料制成, 在外界机械应力作用下, 材料的表面形态或内部结构发生变化, 从而改变太阳光的散射或衍射, 实现对透光率的调控。热致变色智能窗户通过环境温度变化来自动调节太阳光, 不需要机械应力或外加电压刺激。因此, 热致变色智能窗户受到了学术界和商业界的广泛关注。

热致变色智能窗户的太阳光调节能力与光谱调节范围密切相关, 理想的热致变色智能窗户一般应具有较宽的工作光谱范围, 尽可能覆盖太阳光的大部分波段, 如紫外波段(250~380 nm, 约占太阳辐射能量的7%)、可见光波段(380~780 nm, 约占太阳辐射能量的

引用格式: 王定坤, 陈国旗, 付俊. 热致变色智能窗户材料研究进展. 科学通报, 2024, 69: 2898~2909

Wang D K, Chen G Q, Fu J. Advances in thermochromic smart window materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2898~2909, doi: [10.1360/TB-2023-1041](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1041)

50%)和近红外波段(780~2500 nm, 约占太阳辐射能量的43%)<sup>[8,9]</sup>. 热致变色智能窗户的工作光谱覆盖范围越宽, 其太阳光调节能力越高.

热致变色智能窗户的透光率( $T_{\text{lum}}$ )和太阳光调节能力( $\Delta T_{\text{sol}}$ )<sup>[10]</sup>通常用下列式子来定量计算:

$$T_{\text{lum}} = \frac{\int \varphi_{\text{lum}}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{lum}}(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

$$T_{\text{sol}} = \frac{\int \varphi_{\text{sol}}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_{\text{sol}}(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

$$\Delta T_{\text{sol}} = T_{\text{sol}}(T < \tau_c) - T_{\text{sol}}(T > \tau_c), \quad (3)$$

式中,  $T(\lambda)$ 为波长 $\lambda$ 处的透光率,  $\varphi_{\text{lum}}(\lambda)$ 为人眼感光度-波长关系曲线,  $\varphi_{\text{sol}}(\lambda)$ 为太阳与地面夹角为37°时的太阳能能量分布曲线,  $T$ 为环境温度,  $\tau_c$ 为临界转变温度.

热致变色材料是构造热致变色智能窗户的关键. 二氧化钒( $\text{VO}_2$ )是传统的热致变色材料, 临界转变温度( $\tau_c$ )约为68°C, 相变前后具有明显的透光率变化<sup>[11]</sup>.  $\text{VO}_2$ 调节范围主要位于近红外波段, 在紫外和可见光波段几乎没有作用, 因此 $\text{VO}_2$ 智能窗户调节能力有限<sup>[12]</sup>. 相比之下, 热响应水凝胶在可见光和近红外波段均有明显的作用, 显示出优异的太阳光调节能力<sup>[13]</sup>. 此外, 其他热响应材料, 如钙钛矿、离子液体和液晶等也在热致变色智能窗中具有广泛应用<sup>[14]</sup>.

本文系统地总结了热致变色智能窗户的发展情况, 重点介绍了 $\text{VO}_2$ 、水凝胶、钙钛矿、离子液体和液晶5种材料(图1), 阐述了它们的热响应机理以及相应的热致变色智能窗的最新研究进展, 讨论了各种材料存在的关键问题, 探讨了潜在的发展方向, 展望了热致变色智能窗户的发展趋势.

## 1 二氧化钒( $\text{VO}_2$ )

1959年, Morin<sup>[15]</sup>首次证实了 $\text{VO}_2$ 在临界温度下会发生相变: 温度高于68°C时,  $\text{VO}_2$ 会由绝缘单斜相(M)转变为金红石金属相(R). 在R相中,  $\text{V}^{4+}$ 离子位于 $\text{O}^{2-}$ 八面体中心, V-V键距在c轴方向均为2.851 Å, 呈现金属性质; 在M相中,  $\text{O}^{2-}$ 八面体发生偏转,  $\text{V}^{4+}$ 离子偏离八面体中心, V-V键距在3.125和2.654 Å之间交替变化, 显示绝缘特性<sup>[16,17]</sup>. 目前对于 $\text{VO}_2$ 的相变机理仍有争议, 普遍接受的是电子-声子作用机制<sup>[18]</sup>和电子关联机

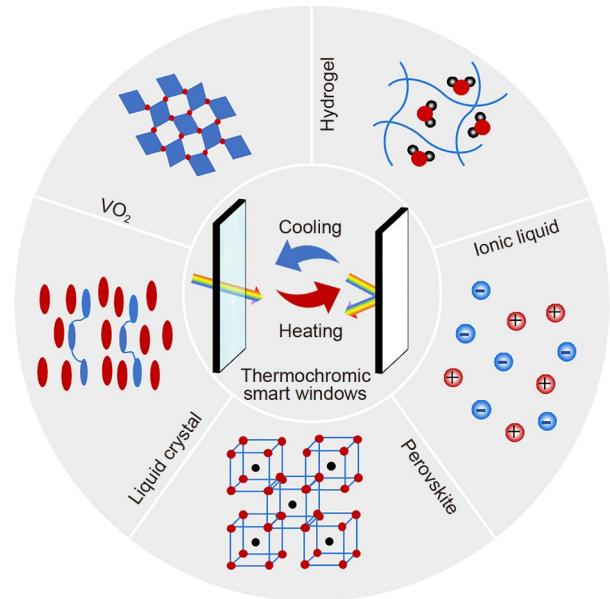


图1 热致变色智能窗户及主要新兴材料

**Figure 1** The thermochromic smart windows and the emerging materials

制<sup>[19]</sup>. 相变前后,  $\text{VO}_2$ 的透光率在近红外区域明显降低, 而在可见光区域基本不变, 这一特性使其成为制备热致变色智能窗户的理想材料. 在实际应用中,  $\text{VO}_2$ 薄膜颜色发黄, 可见光透过率较低(<30%); 此外,  $\text{VO}_2$ 薄膜的 $\tau_c$ (68°C)过高, 远高于环境温度(20~40°C), 不利于智能窗户的常规应用.

为了提高 $\text{VO}_2$ 智能窗户的透光率( $T_{\text{lum}}$ ), 可以调整 $\text{VO}_2$ 薄膜的孔隙结构. 如Kang等人<sup>[20]</sup>开发了一种孔隙率可调节的 $\text{VO}_2$ 薄膜(图2(a)), 孔隙率增加, 光学常数降低, 薄膜的光学性能增强. 当环境温度低于 $\tau_c$ 时, 薄膜 $T_{\text{lum}}$ 为43.3%, 当环境温度升至 $\tau_c$ 以上(如90°C)时, 薄膜的透光率为39.9%. 有序的孔隙结构可以进一步提高 $\text{VO}_2$ 智能窗户的透光率. Zhuang等人<sup>[21]</sup>采用牺牲模板法制备了一种三维有序的 $\text{VO}_2$ 薄膜, 有序的大孔结构将 $T_{\text{lum}}$ 提高至71.1%(图2(b)). 此外, 限域表面等离子体共振效应(localized surface plasmon resonance, LSPR)有利于改善 $\text{VO}_2$ 薄膜的光学性能. Long等人<sup>[22]</sup>制备了一种具有纳米多孔结构的 $\text{VO}_2$ 薄膜. 当环境温度高于 $\tau_c$ 时,  $\text{VO}_2$ 由绝缘相转变为金属相,  $\text{VO}_2$ 呈现的金属相与其纳米多孔结构共同作用使薄膜具有更显著的LSPR效应,  $\text{VO}_2$ 薄膜在20°C的透光率从9.8%增强到78.0%. 当环境温度升至 $\tau_c$ 以上(如90°C)时,  $\text{VO}_2$ 薄膜的透光率为72.8%.

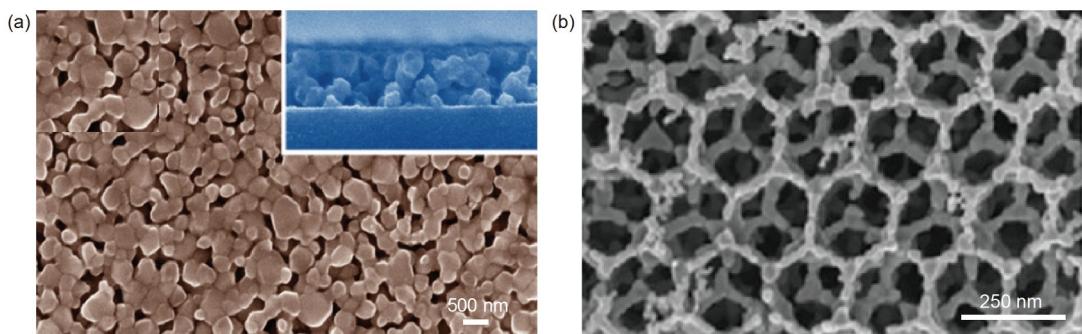


图 2  $\text{VO}_2$  在热致变色智能窗户中的应用. (a)  $\text{VO}_2$  薄膜的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图, 插图为薄膜的截面SEM图<sup>[20]</sup>. (b) 三维有序的 $\text{VO}_2$ 薄膜的扫描电子显微镜图<sup>[21]</sup>

**Figure 2** Applications of  $\text{VO}_2$  in thermochromic smart windows. (a) The SEM image of a  $\text{VO}_2$  film. The inset is the SEM cross-sectional image of film<sup>[20]</sup>. (b) SEM image of the 3D ordered  $\text{VO}_2$  film<sup>[21]</sup>

针对 $\text{VO}_2$ 薄膜 $\tau_c$ 过高的问题, 可采用元素掺杂的方法来改变 $\text{VO}_2$ 的晶体结构和形貌, 以降低 $\text{VO}_2$ 临界转变温度. 掺杂离子价态、合成方法和离子前体类型对 $\tau_c$ 有重要影响<sup>[12,23]</sup>. Rezek等人<sup>[24]</sup>采用脉冲溅射沉积制备了钨(W)掺杂的 $\text{VO}_2$ 薄膜, 掺杂的W破坏了单斜结构中V-V键的同极结合, 将 $\tau_c$ 降低到了22°C. 除了单一元素掺杂可以降低 $\text{VO}_2$ 的 $\tau_c$ , 多个元素共掺杂也可以降低 $\text{VO}_2$ 的 $\tau_c$ . Wang等人<sup>[25]</sup>利用脉冲激光沉积制备了铪-钨(Hf-W)共掺杂的 $\text{VO}_2$ 薄膜,  $\tau_c$ 可降低至38.9°C. 可见, 元素掺杂可以将 $\text{VO}_2$ 的 $\tau_c$ 控制在室温附近, 显著提高了其应用价值.

此外,  $\text{VO}_2$ 智能窗户的太阳光调节能力( $\Delta T_{\text{sol}}$ )低, 对室温的调节能力较弱. 国内外学者提出构造多层薄膜的策略, 改善 $\text{VO}_2$ 智能窗户的光学性能. Zhan等人<sup>[26]</sup>结合磁控溅射和热退火处理方法在玻璃基底上沉积了 $\text{SiN}_x/\text{NiCr}/\text{NiCrO}_x/\text{VO}_x/\text{NiCrO}_x/\text{NiCr}/\text{SiN}_x$ 多层复合薄膜, 其中, 扩散屏蔽层 $\text{NiCrO}_x/\text{NiCr}$ 和热屏蔽层 $\text{SiN}_x$ 防止 $\text{VO}_2$ 在退火过程中产生其他价态的化合物, 改善了 $\text{VO}_2$ 智能窗户的光学性能,  $\Delta T_{\text{sol}}$ 提高到18.4%. 构造多层膜还可以赋予智能窗颜色多样性. Kim等人<sup>[27]</sup>采用溶液法制备了具有独特金属-绝缘-金属结构的 $\text{Ag}/\text{VO}_2/\text{Pt}$ 三层复合薄膜. 温度改变引起 $\text{VO}_2$ 层相变, 导致复合膜的反射波长发生变化, 进而表现出颜色变化. 构造纳米 $\text{VO}_2$ 复合膜同样可以改善 $\text{VO}_2$ 智能窗户的光学特性. Yang和Zou<sup>[28]</sup>将 $\text{VO}_2$ 颗粒分散在聚氨酯中来抑制 $\text{VO}_2$ 颗粒聚集, 制备了 $\text{VO}_2$ 分散性良好的复合膜, 单层复合膜将 $\Delta T_{\text{sol}}$ 从6.6%提升到了14.5%, 而三层复合膜可以将 $\Delta T_{\text{sol}}$ 提升至20%.

$\text{VO}_2$ 作为热致变色智能窗户材料的优势之一在于

其相变前后近红外区域的透光率降低, 而可见光区域的透光率基本保持不变. 均衡地调节 $\tau_c$ 、 $T_{\text{lum}}$ 和 $\Delta T_{\text{sol}}$ , 开发既有低临界转变温度又有高透光率和太阳光调节能力的 $\text{VO}_2$ 智能窗户是未来发展趋势. 元素掺杂虽然可以有效降低 $\text{VO}_2$ 的 $\tau_c$ , 但是常牺牲 $\text{VO}_2$ 的 $T_{\text{lum}}$ <sup>[16]</sup>. 另一方面, 虽然结构设计可以改善 $\text{VO}_2$ 的光学性能, 但难以兼顾到其临界转变温度<sup>[29]</sup>. 此外, 在实际应用中,  $\text{VO}_2$ 还存在一些其他的问题, 如在空气中稳定性差和生物毒性等.

## 2 水凝胶

水凝胶是含有大量水的三维网络高分子材料, 其网络结构、化学结构等可灵活调控, 在环境刺激下可发生溶胀、收缩、相转变等现象, 在柔性智能器件等领域得到了广泛的研究和应用<sup>[30~32]</sup>. 大多数水凝胶为透明型. 部分水凝胶在温度、光照、pH、电场等作用下, 内部结构和透明度发生改变, 可用来调节光通量. 温度响应水凝胶是一类典型的刺激响应材料<sup>[33,34]</sup>. 代表性的温度响应水凝胶有高临界相容温度(upper critical solution temperature, UCST)型和低临界相容温度(lower critical solution temperature, LCST)型. UCST型水凝胶在较低温度下呈相分离、不透明状态, 当温度升至UCST以上时, 分子链溶解度提高, 凝胶变透明. 因此, UCST型水凝胶智能窗户高温下透明, 为室内提供光线; 低温下透明度降低, 以遮挡光线, 常用于隐私保护<sup>[35]</sup>. LCST型水凝胶在较低温度下透明, 当温度升高至LCST以上时, 分子链发生亲水-疏水转变, 由溶胀状态变为塌陷状态, 与水发生相分离. 其相分离结构可以散射光线, 呈不透明状态. 因此, LCST型水凝胶智能窗

户的透明度会随温度变化而改变，以调节室内温度，可用于建筑节能领域<sup>[16]</sup>。

与VO<sub>2</sub>相比，水凝胶的相转变温度一般较低，约为20~60°C，并且可灵活调控，更接近日常生活的环境温度<sup>[36~38]</sup>。此外，水凝胶材料的响应原理和结构尺度决定了它们可调节近红外和可见光，因此能更好地阻隔能量输入<sup>[12]</sup>。

聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)是典型的LCST型温度响应材料，其转变温度(LCST或 $\tau_c$ )约为32°C，在智能窗户领域得到了广泛研究。Wang等人<sup>[34]</sup>在冰浴下通过自由基聚合制备了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)水凝胶， $\tau_c \sim 32^\circ\text{C}$ 。冰浴能够及时吸收单体NIPAM聚合过程中释放的热，抑制聚合时因过热发生的相分离，从而呈现较均匀的网络结构，改善水凝胶的透光率。当环境温度低于 $\tau_c$ 时，其 $T_{\text{lum}}$ 为90.8%。在PNIPAM中引入小分子醇有利于降低水凝胶的相转变温度。Li等人<sup>[39]</sup>在乙醇/水中原位聚合NIPAM制备了物理交联的PNIPAM水凝胶，在24°C附近存在可逆相变(图3(a))。乙醇增强聚合物链和溶剂分子之间的氢键作用，抑制水凝胶的相分离，因此 $\tau_c$ 由32°C降低至24°C。此外，调节PNIPAM水凝胶的光散射行为可以改善其太阳光调节能力。Li等人<sup>[40]</sup>将NIPAM与2-氨基乙基甲基丙烯酸酯盐酸盐(AEMA)共聚制备了P(NIPAM-AEMA)水凝胶微粒，基于该水凝胶微粒的智能窗户在32°C左右具有可逆相变(图3(b))。当环境温度低于 $\tau_c$ 时，水凝胶微粒的粒径为1388 nm；当环境温度升至 $\tau_c$ 以上时，微粒收缩到546 nm，拓宽了散射光的范围，因此其 $\Delta T_{\text{sol}}$ 提升至75.6%。

除了PNIPAM水凝胶，温度响应的羟丙基纤维素(HPC)水凝胶也被用于LCST型智能窗户研究。HPC具有亲水性羟基和疏水性环氧醚，在42°C左右发生相转变<sup>[41]</sup>。将温度响应水凝胶机理与其他机理结合，可赋予智能窗户丰富的调节能力。Zhang等人<sup>[42]</sup>构造了H<sup>+</sup>和Li<sup>+</sup>掺杂的HPC水凝胶智能窗户，通过离子掺杂改变分子链间氢键作用来调节 $\tau_c$ ，获得了高 $T_{\text{lum}}$ (89%)和 $\Delta T_{\text{sol}}$ (59%)；将离子掺杂温度响应水凝胶层与WO<sub>3</sub>-ITO电致变色层复合，智能窗户可以在透明态、热致变色态、电致变色态和电热双响应态4个模式之间可逆切换，实现了智能窗户的电/热双重调节。

尽管水凝胶的响应温度可在一定范围内调节，但如何使响应温度适应不同气候的需求，是推动热致变色智能窗户发展需要解决的关键科学问题。本课题

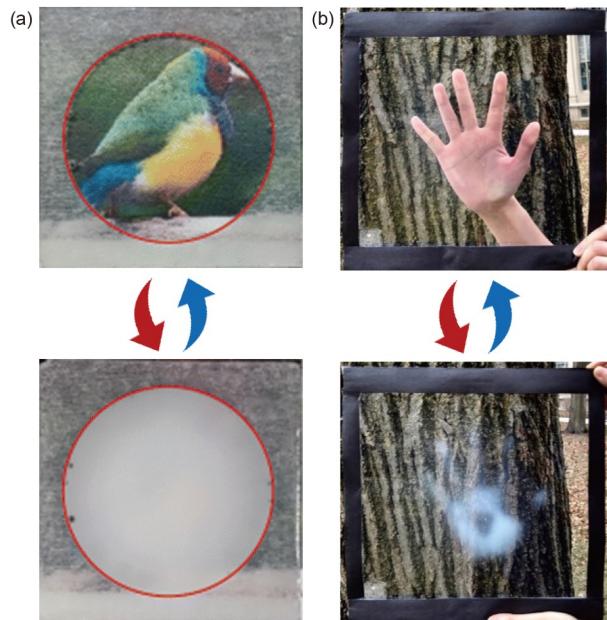
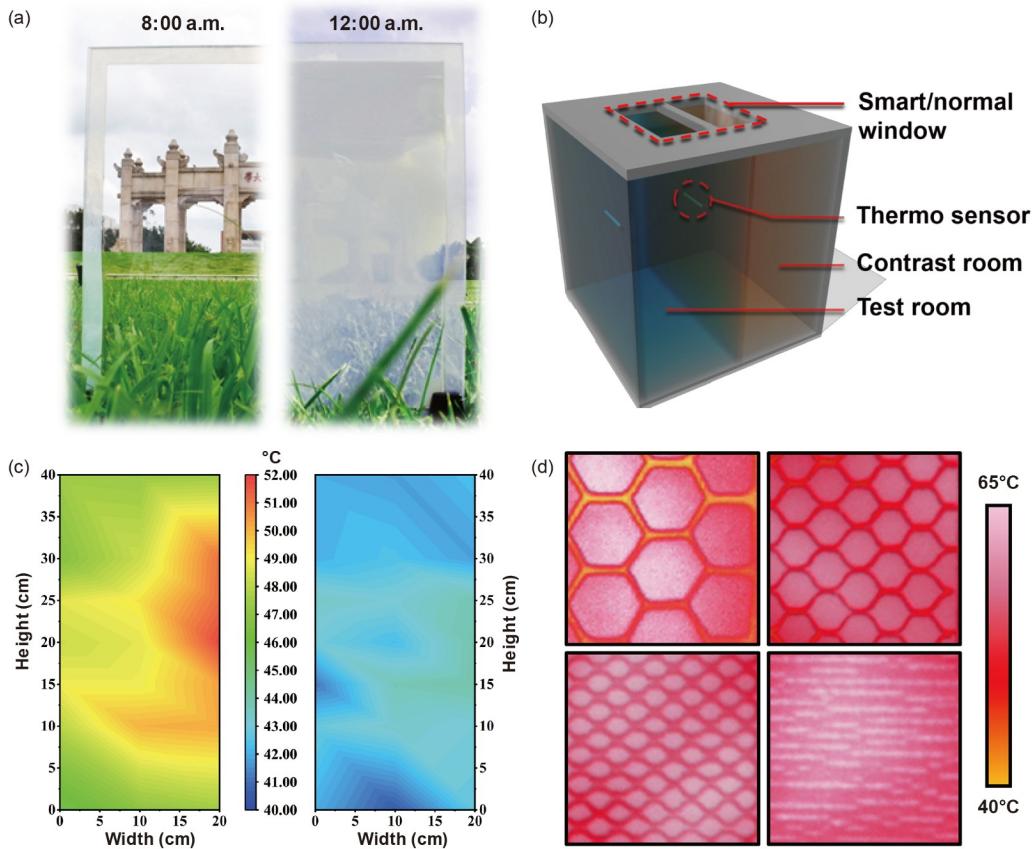


图3 水凝胶在热致变色智能窗户中的应用。(a) PNIPAM水凝胶智能窗户相变前后的照片<sup>[39]</sup>。(b) PNIPAM-AEMA水凝胶智能窗户相变前后的照片<sup>[40]</sup>

**Figure 3** Applications of hydrogels in thermochromic smart windows. (a) Photographs of PNIPAM hydrogel smart windows before and after phase transition<sup>[39]</sup>. (b) Photographs of PNIPAM-AEMA hydrogel smart windows before and after phase transition<sup>[40]</sup>

组<sup>[33]</sup>深入分析了不同纬度地区冬季、夏季的气候特点，通过连续调节水凝胶的 $\tau_c$ ，开发了可应用于不同气候条件下的水凝胶智能窗户(图4(a))。以NIPAM为基础，将其与亲水单体N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)共聚，得到的水凝胶 $T_{\text{lum}}$ 为91.3%，其 $\tau_c$ 可在32.5~43.5°C范围内连续调节，可分别契合南方夏季炎热天气和供暖条件下的北方冬季寒冷天气。

以两室保温箱模型测试智能窗户在多种气候下的调节能力。其中，试验室采用水凝胶智能窗户，对照室采用普通双层玻璃窗户，研究其在不同气候下的温度变化情况(图4(b))。以广州为例，下午2时，太阳光照射1 h后，试验室的温度变化范围为40.6~44.0°C，低于对照室的45.8~51.6°C；水凝胶智能窗户高温下透明度降低，阻挡入射光通过，防止局部过热，因此试验室温度比对照室均匀(图4(c))。在2021年12月~2022年8月期间，选择北京(116°E, 40°N)、大连(121°E, 39°N)、西安(109°E, 34°N)、上海(120°E, 30°N)、福州(119°E, 26°N)和广州(113°E, 23°N)6个不同地理位置和气候特点的城市，开展一系列模拟试验，研究水凝胶智能窗户在不同气候下的温度调节能力和节能效果。广州地处南方热



**图 4** 适应多种气候的水凝胶智能窗户<sup>[33]</sup>. (a) 水凝胶智能窗户在广州不同时间阳光下的照片. (b) 带有水凝胶智能窗户试验室和带有普通窗户对照室的室内模拟测试装置示意图. (c) 模拟装置腔在广州下午2时的温度分布, 左为对照室, 右为试验室. (d) 不同网格图案水凝胶智能窗户的热红外图

**Figure 4** Hydrogel smart windows for different climates<sup>[33]</sup>. (a) Photos of the hydrogel smart window in the sun at different times in Guangzhou. (b) Schematic of the indoor simulation test setup with a test compartment with a hydrogel smart window and a control with a normal window. (c) Temperature distribution in the simulation setup at 2:00 p.m. in Guangzhou. Left: Control group, right: Test group. (d) Thermal infrared images of the hydrogel smart window with different grid patterns

带, 夏季阳光直射区域的气温可达50~60°C, 因此,  $\tau_c$  约为40.3°C的水凝胶智能窗户在光照下不透明, 可散射太阳光,  $\Delta T_{\text{sol}}$ 高达88.8%. 试验室的空气温度低于对照室, 3月份可将室内温度降低4°C, 节能5.14 kJ/m<sup>3</sup>. 在大连, 冬季室外温度低至-4°C, 集中供暖温度较高(本试验设定为35°C), 因此,  $\tau_c$ 约为33°C的水凝胶智能窗户透明度降低, 阻止室内热量流向室外, 12月份试验室的外窗温度比对照室低4.7°C, 使室内节能6.05 kJ/m<sup>3</sup>, 实现了“冬暖夏凉”. 目前, 大多数水凝胶智能窗户存在温度调节能力和可视化之间的矛盾. 针对这一问题, 本课题组<sup>[33]</sup>利用3D打印技术, 制备了网格状的温度响应水凝胶智能窗户, 通过调控网格密度, 实现了良好的可见度和太阳光调节能力(59.6%)(图4(d)).

温度响应水凝胶相转变温度较低、可调节, 光学

调节性能优异, 因此在智能窗户领域发展迅速. 后续的研究重点是提高温度响应水凝胶的调光能力, 增强节能效率, 加快响应速度. 通过在温度响应水凝胶体系中引入有机溶剂或者亲/疏水单体, 可增强水凝胶智能窗户的机械强度, 抑制低温结冰和高温挥发等问题, 提高智能窗户的使用寿命.

### 3 钙钛矿

1839年, 德国科学家Gustav Rose发现了CaTiO<sub>3</sub>矿物, 并将其命名为钙钛矿<sup>[16]</sup>. 钙钛矿具有许多不同的结构类型<sup>[43,44]</sup>. 其中, 热响应钙钛矿材料呈现典型的ABX<sub>3</sub>结构, 其中A是位于BX<sub>3</sub>八面体结构中心的有机或金属阳离子, B是二价金属阳离子, X是卤素阴离子<sup>[45]</sup>. 钙钛矿的热致变色机理是基于它反常的结晶现象, 即随着

温度升高其溶解度逐渐降低<sup>[12,46]</sup>。因此在低温时，热致变色钙钛矿溶解度较高，结合水呈现无色，允许太阳光通过；随着温度升高，钙钛矿溶解度逐渐降低，无色钙钛矿水合物相缓慢转变为有色光伏钙钛矿相，阻挡太阳光通过，实现对太阳光的智能调控。

调节环境湿度可以改变热致变色钙钛矿的相转变行为，进而改善智能窗户的光学性能，增强节能效果。Liu等人<sup>[47]</sup>制备了一种热致变色钙钛矿薄膜 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ，其水合物的形成与解离受环境湿度的影响，颜色可在透明和红褐色之间可逆变化(图5(a))。调节环境相对湿度(25%)，该薄膜的 $\tau_c$ 可降低至29.4°C。当温度低于 $\tau_c$ 时， $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜以含有结合水的状态存在，呈现透明态；当温度高于 $\tau_c$ 时，结合水脱离薄膜，表现出较深的红褐色，有效地屏蔽了太阳光。如图5(b)所示，低温下热致变色智能窗户的 $T_{\text{lum}}$ 为85.2%，高温下为30.3%。由于 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜主要调节可见光区域的透过率，对近红外区域透过率几乎没有影响，智能窗户的 $\Delta T_{\text{sol}}$ 仅有23.7%。同理，Zhang等人<sup>[48]</sup>将钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 涂覆在双层玻璃内表面，以一定湿度的空气填补空隙，构建钙钛矿智能窗户。智能窗户在加热/冷却循环过程(钙钛矿水合和脱水过程)中能量势垒不同，实际转变温度发生偏离，透光率随温度的响应变化表现出滞后性。增加空气湿度，可降低透光率的滞后现象，提高智能窗户的调光效率，增强节能效果。智能窗户的 $\tau_c$ 介于42.5~53.7°C之间，当环境温度低于 $\tau_c$ 时(如25°C)，其 $T_{\text{lum}}$ 为85%；当环境温度升到 $\tau_c$ 以上时(如80°C)，钙钛矿智能窗户的透光率降低到34.3%。此外，其 $\Delta T_{\text{sol}}$ 为25.5%。钙钛矿智能窗户的研究主要集中在其水合-脱水过程和相变驱动下的热致变色特性，而Du等人<sup>[49]</sup>则研究了不同卤素类型(I、Br和Cl)和混合比例对热致变色钙钛矿

薄膜 $\text{MA}_4\text{PbX}_6$ 热致变色性能的影响。在钙钛矿中同时引入卤素Br和Cl，可以将相转变时间降低至60 s，同时保持18.1%的 $\Delta T_{\text{sol}}$ 。此外，加入卤素Br和Cl可以拓宽钙钛矿薄膜的带隙，增强智能窗户的透光率，在室温下实现高 $T_{\text{lum}}$ (90.5%)。

热致变色钙钛矿材料拥有多种不同的结构类型和可变的光学带隙，在热致变色智能窗户领域具有广泛的应用<sup>[16]</sup>。但是，热响应钙钛矿材料目前存在相变温度较高、环境稳定性较差、太阳光调节能力较弱等问题<sup>[45]</sup>。因此，进一步的研究重点首先是降低热响应钙钛矿材料的相转变温度，然后拓宽热致变色的波长调节范围，最后设计新型的稳定性、耐受性的钙钛矿材料，以满足实际应用需求。

## 4 离子液体

离子液体一般由有机阳离子和无机阴离子组成，本质上是一种液态有机盐<sup>[50~52]</sup>。热响应离子液体在智能窗户中具有广泛应用，其热致变色机理是基于过渡金属化合物配合物在溶剂分子作用下的构型转变。随着温度升高，配合物从八面体构型转变为四面体，因为八面体构型的 $t_{2g}$ 与 $e_g$ 轨道能量差大于四面体构型，所以光谱吸收强度发生改变，从而导致透光率的变化<sup>[53,54]</sup>。

热致变色离子液体的太阳光调节范围主要集中在380~780 nm区域，在近红外区域几乎没有调节作用，因此其太阳能调节能力较低。将离子液体与其他热致变色材料复合可以改善离子液体智能窗户的光学性能。Zhu等人<sup>[55]</sup>将离子液体与 $\text{VO}_2$ 结合，制备了离子液体/ $\text{VO}_2$ 复合膜，该复合膜表现出可逆的光学调节(图6(a))。当环境温度为20°C时，其 $T_{\text{lum}}$ 为66.4%，当环境温度升到80°C时，钙钛矿智能窗户的透光率降低到43.9%，复

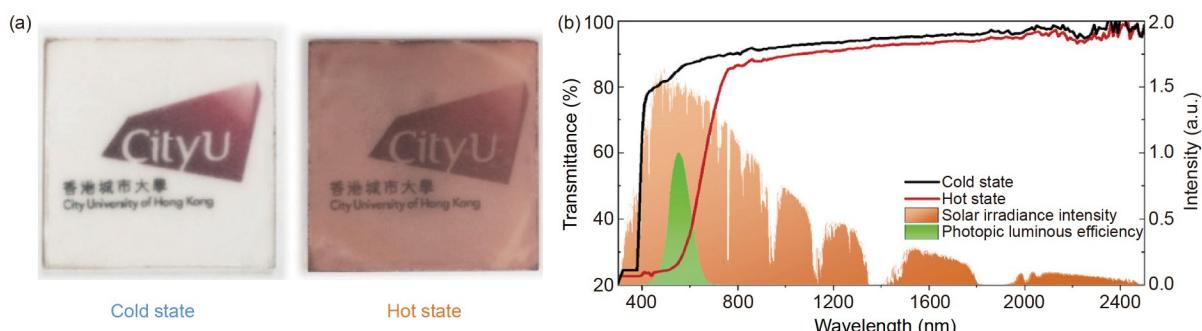


图 5 钙钛矿在热致变色智能窗户中的应用<sup>[47]</sup>。(a) 钙钛矿薄膜 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 在低温和高温下的照片。(b) 热致变色钙钛矿智能窗户在低温和高温下的透射光谱

**Figure 5** Applications of perovskite in thermochromic smart windows<sup>[47]</sup>。(a) Photographs of the perovskite  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  film at cold and hot states.(b) Transmittance spectrum of the thermochromic perovskite window at cold and hot states

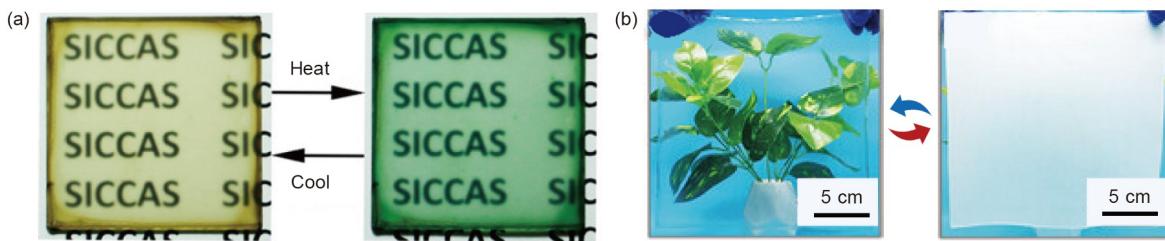


图 6 离子液体在热致变色智能窗户中的应用. (a) 离子液体/VO<sub>2</sub>复合膜在低温和高温下的照片<sup>[55]</sup>. (b) 离子凝胶从20°C加热到40°C, 然后冷却到20°C的照片<sup>[56]</sup>

**Figure 6** Applications of ionic liquid in thermochromic smart windows. (a) Photographs of the ionic liquid/VO<sub>2</sub> film at low and high temperatures<sup>[55]</sup>. (b) photographs of the ionogel being heated from 20 to 40°C and subsequently cooled to 20°C<sup>[56]</sup>

合膜的 $\Delta T_{\text{sol}}$ 为26.5%，这是由于VO<sub>2</sub>的引入弥补了离子液体在近红外区域光调节能力不足的缺点。

将离子液体用于制备热致变色离子凝胶，可改善智能窗户的环境耐受性。然而，制备同时具有一定机械强度和自修复能力的热致变色离子凝胶仍然是一个挑战。Li等人<sup>[56]</sup>将离子液体引入聚氨酯制备了热致变色离子凝胶，聚氨酯和离子液体之间存在大量可逆的氢键，给予离子凝胶优异的机械强度(拉伸强度为5.58 MPa、拉伸应变为3210%)和自修复能力(自愈率为99.4%)，可以很好地保持其太阳光调节能力，有利于提高智能窗户的耐受性和延长其使用寿命。基于该离子液体的智能窗户在20~40°C范围内表现出可逆的热响应特点(图6(b))，展现出高的 $T_{\text{lum}}$ (95.1%)和 $\Delta T_{\text{sol}}$ (83%)。

将热致变色离子凝胶机理与其他机理结合，可赋予智能窗户多重调节能力。Wu等人<sup>[57]</sup>开发了基于离子凝胶的热致变色智能窗户，凝胶体系中的氢键增加了离子液体和聚合物基体之间的相容性，在相分离过程中没有明显的体积变化，表现出良好的热稳定性。当环境温度为20°C时，智能窗户的 $T_{\text{lum}}$ 为90%，当环境温度升到60°C时，智能窗户的透光率降低到0，复合膜具有较高的 $\Delta T_{\text{sol}}$ (82.3%)；离子液体赋予该离子凝胶良好的离子电导率，通过与电致变色涂层(PEDOT/WO<sub>3</sub>/P3HT-ITO)复合，实现了智能窗户的电/热双重调节。

离子液体对温度变化敏感，具有不挥发和高热稳定等优点，是构造热致变色智能窗户的理想材料。然而，离子液体的太阳光调节范围主要集中在可见光区域，在近红外区域几乎没有调节作用，因此其太阳光调节能力有限。将离子液体与其他热致变色材料复合使用来提高光调节能力是热致变色智能窗户的一个重要发展方向。此外，离子液体良好的导电性能适用于电致

变色智能窗户，因此可用于制备热/电双重响应智能窗户，同时实现被动调节和主动控制，更好地满足人们的实际应用需求。

## 5 液晶

液晶一般由有机化合物构成，是一种介于液态和结晶态之间的高分子材料<sup>[58,59]</sup>。液晶的热响应机理是基于温度刺激下分子取向的变化。在低温状态下，液晶以垂直排列的结构形式存在，允许太阳光通过，表现为透明状态；当温度高于临界温度时，液晶的结构转变为手性排列的焦锥织构(图7(a))，可有效散射入射光，透过率降低<sup>[60]</sup>。

热响应液晶材料在可见光和近红外区域均有调节作用，因此其太阳光调节能力较强<sup>[61,62]</sup>。Liang等人<sup>[63]</sup>制备了一种热致变色的聚合物液晶膜，当温度升高时，液晶由近晶态转变为手性焦锥织构态，薄膜颜色由透明转变为不透明态(图7(b))，展现了67%的高透光率和95%的近红外光屏蔽能力。

将热响应液晶机理与其他机理结合，可赋予智能窗户多种调节能力。Meng等人<sup>[62]</sup>制备了基于液晶的智能窗户，随着温度升高，液晶会从取向有序的近晶相转变为局部圆锥取向的胆甾相，透明度发生变化。当环境温度为26°C时，其 $T_{\text{lum}}$ 为70%，当环境温度升到41°C时，液晶智能窗户的透光率降低到20%；通过掺杂光热分子(isobutyl-substituted diimmonium borate, IDI)，实现了智能窗户的光/热双重调节。Liang等人<sup>[64]</sup>构造了基于液晶/VO<sub>2</sub>复合材料的智能窗户，液晶和VO<sub>2</sub>根据环境温度变化进行独立相变，分别被动调控可见光和近红外光。该智能窗户具有双相转变温度，展现出高的 $T_{\text{lum}}$ (55.3%)和 $\Delta T_{\text{sol}}$ (40.9%)；智能窗户由两片导电石墨烯和夹在中间的热致变色液晶/VO<sub>2</sub>复合材料组成，输入电

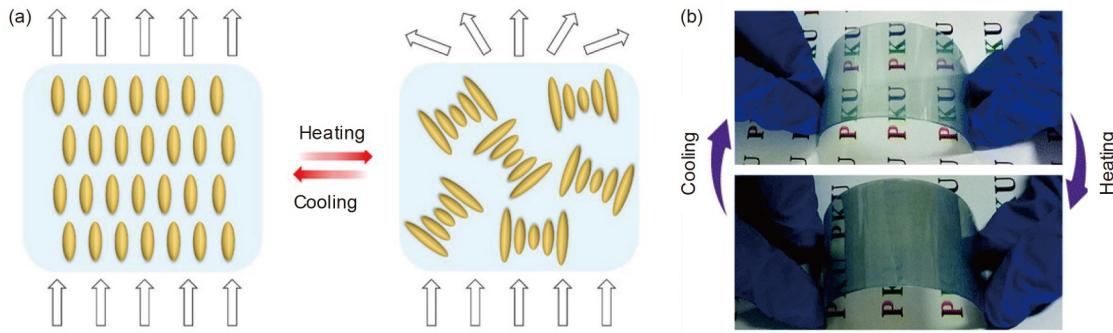


图 7 液晶的热响应机理和光学照片. (a) 液晶材料的构型转变机理图<sup>[60]</sup>. (b) 聚合物液晶膜在不同温度下的颜色变化照片<sup>[63]</sup>

**Figure 7** Thermochromic mechanism and optical photographs of liquid crystals. (a) Schematic illustration of the structure transformation of liquid crystal materials<sup>[60]</sup>. (b) Photographs of color changes of the polymer/liquid crystal film at different temperatures<sup>[63]</sup>

压为20 V时, 石墨烯产生电热效应, 智能窗户从20°C升高到47.3°C, 触发液晶和VO<sub>2</sub>发生相变, 主动调控可见光和近红外光, 实现了智能窗户的电/热双重调节.

液晶具有独特的光学各向异性, 其随着温度的变化而改变, 在热致变色智能窗户中具有广泛的应用前景. 然而, 热响应液晶材料的响应时间较长, 影响热致变色智能窗户的灵敏性. 因此, 如何缩短液晶材料的热响应时间和提高材料的灵敏度是未来的研究重点.

## 6 总结与展望

热致变色智能窗户是节能窗户的重要组成部分, 在建筑节能领域受到越来越多的关注. 本文简要总结了常见热响应材料的热响应机理和最新研究进展, 讨论了材料目前存在的问题和未来潜在的发展方向. VO<sub>2</sub>是传统的热致变色材料, 虽然元素掺杂和结构设计等策略可以改善VO<sub>2</sub>的性能, 但是均衡地调节其 $\tau_c$ 、 $T_{lum}$ 和 $\Delta T_{sol}$ 仍然具有挑战. 温度响应水凝胶具有较低、可调节的相转变温度, 更符合实际应用, 而且在水凝胶体系中引入功能成分有利于改善其机械强度低、耐受性差等问题. 热致变色钙钛矿结构类型多、光学带隙可调节, 具有广泛应用前景, 未来的研究重点在于降低其相转变温度和拓宽其波长调节范围. 离子液体对温度变化敏感, 稳定性高, 但是其太阳光调节能力低; 将离子液体与其他热致变色材料复合使用可以提高光调

节能力. 液晶具有随温度变化而改变的光学各向异性, 但是其响应时间较长, 所以未来的研究重点在于如何缩短液晶的热响应时间.

在后续研究中, 热致变色智能窗户的以下问题仍需关注: (1) 材料的成本. 单一热响应材料的热响应性能通常较差, 需要通过设计结构或者与其他材料配合使用来改善材料的光调节性能. 此外, 热响应材料需要定期维护和保养. 因此, 热致变色智能窗户在应用过程中需要考虑如何降低这些环节的成本. (2) 材料的耐久性. 热响应材料随着使用时间的延长, 热响应性能会降低, 故需要开发设计具有稳定结构和光学性能的热致变色材料. (3) 材料的修饰. 通过理论计算模拟与现代分析技术结合, 可进一步揭示热致变色材料的内在作用规律, 研究不同结构和光学性能之间的联系, 从而对材料进行修饰, 提高光调节效率. (4) 多重响应智能窗户. 热致变色智能窗户仅依赖于温度的变化, 不能满足人们主动调控或者保护隐私的实际需求, 所以需要将温度刺激与其他刺激(如电、光、湿度、磁等)结合起来, 设计双重或多重响应的智能窗户. (5) 皮肤舒适性. 智能窗户不但要有效调节进入室内的太阳辐射, 而且需要关注皮肤的舒适性. 太阳光谱中皮肤敏感波段为1350~2500 nm<sup>[65]</sup>, 调节该波段太阳辐射可以提高人体皮肤舒适度. 因此, 在实际应用过程中, 需要加强智能窗户的皮肤舒适性设计和相关评估标准的研究.

## 参考文献

- Priore Y D, Habert G, Jusselme T. Exploring the gap between carbon-budget-compatible buildings and existing solutions—A Swiss case study. *Energy Build*, 2023, 278: 112598
- Akram M W, Hasannuzaman M, Cuce E, et al. Global technological advancement and challenges of glazed window, facade system and vertical

- greenery-based energy savings in buildings: A comprehensive review. *Energy Built Environ*, 2023, 4: 206–226
- 3 Babulanam S M, Eriksson T S, Niklasson G A, et al. Thermochromic VO<sub>2</sub> films for energy-efficient windows. *Sol Energy Mater*, 1987, 16: 347–363
  - 4 Zhang H, Sun F, Feng J, et al. A stable, self-regulating, flexible, ITO-free electrochromic smart window for energy-efficient buildings. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3: 101193
  - 5 Al-Qahtani S, Aljuhani E, Felaly R, et al. Development of photoluminescent translucent wood toward photochromic smart window applications. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 8340–8350
  - 6 Xie L, Wang X, Zou X, et al. Engineering self-adaptive multi-response thermochromic hydrogel for energy-saving smart windows and wearable temperature-sensing. *Small*, 2023, 19: 2304321
  - 7 Zhou Y, Fan F, Liu Y, et al. Unconventional smart windows: Materials, structures and designs. *Nano Energy*, 2021, 90: 106613
  - 8 Wang S, Jiang T, Meng Y, et al. Scalable thermochromic smart windows with passive radiative cooling regulation. *Science*, 2021, 374: 1501–1504
  - 9 Huang M C, Yang M, Guo X J, et al. Scalable multifunctional radiative cooling materials. *Prog Mater Sci*, 2023, 137: 101144
  - 10 Granqvist C G. Recent progress in thermochromics and electrochromics: A brief survey. *Thin Solid Films*, 2016, 614: 90–96
  - 11 Lin C, Hur J, Chao C Y H, et al. All-weather thermochromic windows for synchronous solar and thermal radiation regulation. *Sci Adv*, 2022, 8: eabn7359
  - 12 Ke Y, Zhou C, Zhou Y, et al. Emerging thermal-responsive materials and integrated techniques targeting the energy-efficient smart window application. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800113
  - 13 Zhou Y, Dong X, Mi Y, et al. Hydrogel smart windows. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 10007–10025
  - 14 Wu S, Sun H, Duan M, et al. Applications of thermochromic and electrochromic smart windows: Materials to buildings. *Cell Rep Phys Sci*, 2023, 4: 101370
  - 15 Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Phys Rev Lett*, 1959, 3: 34–36
  - 16 Zhang Z, Zhang L, Zhou Y, et al. Thermochromic energy efficient windows: Fundamentals, recent advances, and perspectives. *Chem Rev*, 2023, 123: 7025–7080
  - 17 Théobald F, Cabala R, Bernard J. Essai sur la structure de VO<sub>2</sub>(B). *J Solid State Chem*, 1976, 17: 431–438
  - 18 Nájera O, Civelli M, Dobrosavljevic V, et al. Multiple crossovers and coherent states in a Mott-Peierls insulator. *Phys Rev B*, 2018, 97: 045108
  - 19 Slusar T V, Cho J C, Lee H R, et al. Mott transition in chain structure of strained VO<sub>2</sub> films revealed by coherent phonons. *Sci Rep*, 2017, 7: 16038
  - 20 Kang L, Gao Y, Luo H, et al. Nanoporous thermochromic VO<sub>2</sub> films with low optical constants, enhanced luminous transmittance and thermochromic properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 135–138
  - 21 Zhuang B, Dai Z, Pang S, et al. 3D ordered macroporous VO<sub>2</sub> thin films with an efficient thermochromic modulation capability for advanced smart windows. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1900600
  - 22 Long S, Cao X, Huang R, et al. Self-template synthesis of nanoporous VO<sub>2</sub>-based films: Localized surface plasmon resonance and enhanced optical performance for solar glazing application. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 22692–22702
  - 23 Li M, Magdassi S, Gao Y, et al. Hydrothermal synthesis of VO<sub>2</sub> polymorphs: Advantages, challenges and prospects for the application of energy efficient smart windows. *Small*, 2017, 13: 1701147
  - 24 Rezek J, Szelwicka J, Vlček J, et al. Transfer of the sputter technique for deposition of strongly thermochromic VO<sub>2</sub>-based coatings on ultrathin flexible glass to large-scale roll-to-roll device. *Surf Coat Technol*, 2022, 442: 128273
  - 25 Wang X, Chen L, Lu H, et al. Enhancing visible-light transmittance while reducing phase transition temperature of VO<sub>2</sub> by Hf–W co-doping. *Appl Phys Lett*, 2021, 118: 192102
  - 26 Zhan Y, Lu Y, Xiao X, et al. Tuning thermochromic performance of VO<sub>x</sub>-based multilayer films by controlling annealing pressure. *Ceram Int*, 2020, 46: 2079–2085
  - 27 Kim S J, Lee D, Chae J Y, et al. Reconfigurable, vivid reflective colors based on solution-processed Fabry–Perot absorber using thermochromic vanadium dioxide. *Appl Surf Sci*, 2021, 565: 150610
  - 28 Yang X, Zou J. Facile fabrication of VO<sub>2</sub> composite film with enhanced significantly solar modulation performance by adjusting viscosity of VO<sub>2</sub>/PU dispersion. *J Alloys Compd*, 2023, 940: 168868
  - 29 Cao X, Chang T, Shao Z, et al. Challenges and opportunities toward real application of VO<sub>2</sub>-based smart glazing. *Matter*, 2020, 2: 862–881
  - 30 Xue X, Hu Y, Wang S C, et al. Fabrication of physical and chemical crosslinked hydrogels for bone tissue engineering. *Bioact Mater*, 2022, 12: 327–339
  - 31 Tian B, Liu J. Smart stimuli-responsive chitosan hydrogel for drug delivery: A review. *Int J Biol Macromol*, 2023, 235: 123902
  - 32 Wang D, Yang F, Wang C, et al. *In-situ* polymerization of PANI on hydrogel electrolyte enabling all-in-one supercapacitors mechanically stable at low temperatures. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140949
  - 33 Chen G, Wang K, Yang J, et al. Printable thermochromic hydrogel-based smart window for all-weather building temperature regulation in diverse

- climates. *Adv Mater*, 2023, 35: 2211716
- 34 Wang K, Chen G, Weng S, et al. Thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide)/hydroxypropylmethyl cellulose hydrogel with high luminous transmittance and solar modulation for smart windows. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 4385–4397
- 35 La T G, Li X, Kumar A, et al. Highly flexible, multipixelated thermosensitive smart windows made of tough hydrogels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 33100–33106
- 36 Li J, Gu P, Pan H, et al. A facile yet versatile strategy to construct liquid hybrid energy-saving windows for strong solar modulation. *Adv Sci*, 2023, 10: 2206044
- 37 Ding Y, Duan Y, Yang F, et al. High-transmittance pNIPAm gel smart windows with lower response temperature and stronger solar regulation. *Chem Eng J*, 2023, 460: 141572
- 38 Li Y, Wang Y, Lu J, et al. Synergistically photothermal Au Nanoprisms@MXene enable adaptive solar modulation of HA-PNIPAM hydrogels for smart window. *Chem Eng J*, 2023, 457: 141299
- 39 Li G, Chen J, Yan Z, et al. Physical crosslinked hydrogel-derived smart windows: Anti-freezing and fast thermal responsive performance. *Mater Horiz*, 2023, 10: 2004–2012
- 40 Li X H, Liu C, Feng S P, et al. Broadband light management with thermochromic hydrogel microparticles for smart windows. *Joule*, 2019, 3: 290–302
- 41 Vanti G, Wang M, Bergonzi M C, et al. Hydroxypropyl methylcellulose hydrogel of berberine chloride-loaded escinosomes: Dermal absorption and biocompatibility. *Int J Biol Macromol*, 2020, 164: 232–241
- 42 Zhang L, Du Y, Xia F, et al. Two birds with one stone: A novel thermochromic cellulose hydrogel as electrolyte for fabricating electric-/thermal-dual-responsive smart windows. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140849
- 43 Rosales B A, Kim J, Wheeler V M, et al. Thermochromic halide perovskite windows with ideal transition temperatures. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2203331
- 44 Wu S, Cossio G, Braun B, et al. Smart window structures based on highly conductive, transparent metal nanomeshes and thermochromic perovskite films. *Adv Opt Mater*, 2023, 11: 2202409
- 45 Liu S, Du Y W, Zhang R, et al. Perovskite smart windows: The light manipulator in energy-efficient buildings. *Adv Mater*, 2023, 2306423
- 46 Liu Y, Yang Z, Liu S F. Recent progress in single-crystalline perovskite research including crystal preparation, property evaluation, and applications. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700471
- 47 Liu S, Du Y W, Tso C Y, et al. Organic hybrid perovskite ( $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) for thermochromic smart window with strong optical regulation ability, low transition temperature, and narrow hysteresis width. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2010426
- 48 Zhang Y, Tso C Y, Ihigo J S, et al. Perovskite thermochromic smart window: Advanced optical properties and low transition temperature. *Appl Energy*, 2019, 254: 113690
- 49 Du Y, Liu S, Zhou Z, et al. Study on the halide effect of  $\text{MA}_4\text{PbX}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hybrid perovskites—From thermochromic properties to practical deployment for smart windows. *Mater Today Phys*, 2022, 23: 100624
- 50 Hejazifar M, Lanaridi O, Bica-Schröder K. Ionic liquid based microemulsions: A review. *J Mol Liquids*, 2020, 303: 112264
- 51 Qian Y, Chai C, Qi P, et al. Integrated thermoelectric design inspired by ionic liquid microemulsion-based gel with regulatable dual-temperature responsiveness. *ACS Appl Polym Mater*, 2023, 5: 2983–2994
- 52 Deng B, Zhu Y, Wang X, et al. An ultrafast, energy-efficient electrochromic and thermochromic device for smart windows. *Adv Mater*, 2023, 35: 2302685
- 53 Rocha J, Anderson M W. Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides. *Eur J Inorg Chem*, 2000, 2000: 801–818
- 54 Sun R, Yao L, He J H, et al. Thermochromic smart coatings (in Chinese). *Prog Chem*, 2019, 31: 1712–1728 [孙蕊, 姚琳, 贺军辉, 等. 热致变色材料智能涂层. 化学进展, 2019, 31: 1712–1728]
- 55 Zhu J, Huang A, Ma H, et al. Composite film of vanadium dioxide nanoparticles and ionic liquid–nickel–chlorine complexes with excellent visible thermochromic performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 29742–29748
- 56 Li B, Xu F, Guan T, et al. Self-adhesive self-healing thermochromic ionogels for smart windows with excellent environmental and mechanical stability, solar modulation, and antifogging capabilities. *Adv Mater*, 2023, 35: 2211456
- 57 Wu H, Wang M, Wu W, et al. Ionic liquid–polymer thermochromic electrolytes with a wide and tunable LCST for application in multi-stimuli-responsive optical modulation. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 9626–9634
- 58 Ghosh A. Investigation of vacuum-integrated switchable polymer dispersed liquid crystal glazing for smart window application for less energy-hungry building. *Energy*, 2023, 265: 126396
- 59 Li X, Zhang M, Zhang C, et al. A bistable ion-doped cholesteric liquid crystal smart window with a small amount of polymer. *Opt Mater*, 2023, 138: 113659

- 60 Shen W, Li G. Recent progress in liquid crystal-based smart windows: Materials, structures, and design. *Laser Photonics Rev*, 2023, 17: 2200207
- 61 Yu P, He Z, Zhao Y, et al. Zwitterion-treated liquid crystal composites for low-energy-consumption smart windows and wearable devices. *Appl Mater Today*, 2023, 30: 101724
- 62 Meng W, Gao Y, Hu X, et al. Photothermal dual passively driven liquid crystal smart window. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 28301–28309
- 63 Liang X, Guo C, Chen M, et al. A roll-to-roll process for multi-responsive soft-matter composite films containing  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  nanorods for energy-efficient smart window applications. *Nanoscale Horiz*, 2017, 2: 319–325
- 64 Liang X, Chen M, Wang Q, et al. Active and passive modulation of solar light transmittance in a hybrid thermochromic soft-matter system for energy-saving smart window applications. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 7054–7062
- 65 Sun G Y, Cao X, Zhou H, et al. A novel multifunctional thermochromic structure with skin comfort design for smart window application. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 159: 553–559

Summary for “热致变色智能窗户材料研究进展”

## Advances in thermochromic smart window materials

Dingkun Wang, Guoqi Chen & Jun Fu<sup>\*</sup>

*Guangdong Functional Biomaterial Engineering Technology Research Center, Key Laboratory of Polymer Composites and Functional Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China*

\* Corresponding author, E-mail: [fujun8@mail.sysu.edu.cn](mailto:fujun8@mail.sysu.edu.cn)

Thermochromic smart windows can intelligently regulate indoor solar radiation in response to surrounding temperature changes. This effectively reduces energy consumption in buildings and is a promising technology for building energy saving. Thermoresponsive materials, the integral components in thermochromic smart windows, undergo reversible phase changes near the critical transition temperature.

In this review, we summarize thermoresponsive materials, including VO<sub>2</sub>, hydrogels, perovskites, ionic liquids, and liquid crystals. A critical review of the thermochromic mechanisms and recent progress made in these materials is presented. Furthermore, current challenges and developing trends in thermoresponsive materials are also discussed.

(1) VO<sub>2</sub> is the most widely studied material for thermochromic smart windows due to its unique properties, as it undergoes a metal-to-insulator transition at a critical temperature of 68°C. Various methods have been proposed to enhance specific properties of VO<sub>2</sub>, such as optical properties and transition temperatures, including element doping, multilayer film structures, nanocomposite films, and nano-/microstructures. However, simultaneously enhancing  $\tau_c$ ,  $\Delta T_{sol}$  and  $T_{lum}$  remains a challenge for VO<sub>2</sub>.

(2) Hydrogels are regarded as highly promising materials for thermochromic smart windows due to their reversible phase transition between hydrophilic and hydrophobic phases. Well-known thermochromic hydrogels include poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm), hydroxypropyl cellulose (HPC), and poly(N-vinylcaprolactam) (PNVCL). However, thermochromic hydrogels often exhibit weak mechanical properties and undesirable freezing at cold temperatures, which need to be addressed in future research to facilitate their applications in smart windows.

(3) Thermochromic perovskites have apparent solubility variations at different temperatures, accompanied by the shift of absorbance band gaps, leading to optical change from transparency to opaqueness. However, there are some problems that hinder the development of perovskites in the field of thermochromic smart windows, including high phase transition temperature, poor stability, and limited ability to modulate solar radiation.

(4) Ionic liquids have also been extensively studied in the field of thermochromic smart windows due to their unique conformational transformation in response to temperature changes. As the temperature increases, the configuration of ionic liquids changes from octahedra to tetrahedra, accompanied by transparency variations. Additionally, ionic liquids exhibit good ionic conductivity, making them suitable for constructing electrochromic smart windows. Consequently, thermochromic ionic liquids can be used to fabricate dual thermal/electrical-response smart windows for both passive and active temperature control.

(5) Liquid crystals are new materials in thermochromic smart windows, which exhibit significant optical changes characterized by the molecular orientation. When the temperature exceeds the critical temperature, the aligned structure of liquid crystals transforms into focal conic orientation, offering high solar modulation capability. However, the response time of thermochromic liquid crystals in smart windows is currently long, so future research efforts should focus on enhancing the sensitivity of liquid crystals to improve their response time to temperature changes.

**thermochromic, smart windows, critical transition temperature, reversible phase change, building energy saving**

doi: [10.1360/TB-2023-1041](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1041)