

引用格式: WANG Xin, HU Wenjie, XU Yao. Thermochromic Film Based on  $\text{VO}_2@SiO_2$  Core-shell Nanoparticles[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(7):0731001

汪鑫,胡文杰,徐耀. 基于  $\text{VO}_2@SiO_2$ 核壳纳米粒子的热致变色薄膜[J].光子学报,2021,50(7):0731001

## 基于 $\text{VO}_2@SiO_2$ 核壳纳米粒子的热致变色薄膜

汪鑫,胡文杰,徐耀

(中国科学院西安光学精密机械研究所,西安 710119)

**摘 要:**为解决  $\text{VO}_2$ 热致变色薄膜可见光透射率低、耐候性差以及热分解法制备  $\text{VO}_2$ 纳米颗粒易团聚等问题,提出了一种基于  $\text{VO}_2@SiO_2$ 核壳纳米粒子的热致变色薄膜。首先利用  $\text{VO}(\text{OH})_2$ 表面负电荷和  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷中氨基正电荷间的静电相互作用,在前驱体  $\text{VO}(\text{OH})_2$ 表面进行  $\text{SiO}_2$ 包覆得到  $\text{VO}(\text{OH})_2@SiO_2$ 核壳纳米粒子,然后在 Ar 气氛下对其进行高温热处理得到  $\text{VO}_2@SiO_2$ 核壳纳米粒子,将其分散至树脂中并涂覆在玻璃基材上得到热致变色薄膜,并对热致变色薄膜的热致变色性能及核壳粒子的耐候性进行了研究。从透射电镜照片可以看出  $\text{SiO}_2$ 壳层可以阻止前驱体  $\text{VO}(\text{OH})_2$ 在热分解过程中的团聚长大,对光学性能的研究表明低折射率的  $\text{SiO}_2$ 和空气能够提高热致变色薄膜的光学性能,并且当  $\text{VO}(\text{OH})_2@SiO_2$ 纳米粒子的质量分数为 10wt% 时复合薄膜的光学性能最佳。 $\text{SiO}_2$ 壳层对  $\text{VO}_2$ 的保护作用可以有效提高其抗氧化性,并且可以提升纳米颗粒在酸性环境下的耐腐蚀性,延长热致变色薄膜的使用寿命。

**关键词:**光学薄膜;二氧化钒;二氧化硅;核壳结构;热致变色

中图分类号:O614.51

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215007.0731001

### Thermochromic Film Based on $\text{VO}_2@SiO_2$ Core-shell Nanoparticles

WANG Xin, HU Wenjie, XU Yao

(Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

**Abstract:** A thermochromic film was prepared with  $\text{VO}_2@SiO_2$  core-shell nanoparticles to enhance the visible light transmittance and weather resistance of thermochromic film and also decrease the agglomeration of  $\text{VO}_2$  nanoparticles prepared by thermal decomposition method.  $\text{VO}(\text{OH})_2@SiO_2$  core-shell nanoparticles were prepared by coating  $\text{SiO}_2$  layer on the surface of  $\text{VO}(\text{OH})_2$  nanoparticles via the surface electric interaction between negatively charged  $\text{VO}(\text{OH})_2$  nanoparticles and positively charged  $\text{NH}_2$  groups of aminopropyltriethoxysilane. Then a normal heat treatment of  $\text{VO}(\text{OH})_2@SiO_2$  under Ar atmosphere was utilized to obtain  $\text{VO}_2@SiO_2$  nanoparticles. Subsequently optical film with good thermochromic property was prepared by coating the resin dispersion of  $\text{VO}_2@SiO_2$  on well cleaned glass. The thermochromic property and the weather resistance of thermochromic film were studied. From TEM images, we find that  $\text{SiO}_2$  shell prevents the agglomeration of  $\text{VO}(\text{OH})_2$  during heat treatment. Research on the optical properties of the film shows that the  $\text{SiO}_2$  and air of low refractive index can improve the optical properties of thermochromic films, and when the mass fraction of  $\text{VO}_2@SiO_2$  nanoparticles is 10wt%, the optical performance of the composite film is the best. The protective effect of the  $\text{SiO}_2$  shell to the  $\text{VO}_2$  core obviously improves the oxidation resistance and corrosion resistance of  $\text{VO}_2$  in damp heating and acidic environment, which makes longer life of  $\text{VO}_2$  thermochromic film.

基金项目:国家自然科学基金(No.u1530148)

第一作者:汪鑫(1995—),男,硕士研究生,主要研究方向为光学薄膜。Email:wangxin186@mailsucas.ac.cn

导师(通讯作者):徐耀(1972—),男,研究员,博士,主要研究方向为光学薄膜。Email:xuyao@opt.ac.cn

收稿日期:2020-12-08;录用日期:2021-03-29

<http://www.photon.ac.cn>

**Key words:** Optical film; VO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>; Core-shell; Thermochromic

**OCIS Codes:** 310.0310; 350.6050; 160.4236; 220.4241

## 0 引言

伴随全球能源短缺,除了开发新能源外,节能性新材料的研发也十分重要<sup>[1]</sup>,热致变色节能窗在低温时对太阳辐射是高透过的,在高温时是低透过的,可以减少对温度调节设备的使用,节约能源<sup>[2-3]</sup>。二氧化钒作为一种典型的热敏性材料<sup>[4-5]</sup>,其在升温时会发生半导体-金属可逆相变,同时其晶体结构会由单斜金红石结构向四方金红石结构转变,其红外透射率也会由高透过变为低透过<sup>[6-7]</sup>。因此二氧化钒在热致变色节能窗、太阳能热控制等领域有广阔的应用前景<sup>[8]</sup>。

然而要将其运用到实际生活场景中,VO<sub>2</sub>还存在许多问题<sup>[9-10]</sup>。首先由于VO<sub>2</sub>的折射率相对较高,导致VO<sub>2</sub>热致变色薄膜在可见光波段透射率较低<sup>[11]</sup>,其次VO<sub>2</sub>的抗氧化能力和耐候性也较差<sup>[12]</sup>。研究者通常采取引入折射率低材料来构建多层膜或在VO<sub>2</sub>纳米颗粒外面包覆一层低折射率壳层来解决这些问题。LONG Shiwei等<sup>[13]</sup>利用反应磁控溅射法制备的WO<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>三层结构,具备改善二氧化钒与基底结合性、提高可见光透射率、保护VO<sub>2</sub>层三种作用。ZHANG Jing等<sup>[14]</sup>构建的VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>双层膜能够显著提高其可见光透射率。ZHU Jingting等<sup>[15]</sup>制备得到了V<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>核壳纳米颗粒,其抗氧化能力相对于纯VO<sub>2</sub>而言有明显提升,同时也能在一定程度上提高薄膜在可见光波段透射率。GAO Yanfeng等<sup>[16]</sup>制备了VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>核壳结构纳米粒子,并和PU进行混合,涂覆在了PET上,制备得到了具有良好可见光透射率和热致变色性能的热致变色柔性薄膜,相比于纯VO<sub>2</sub>粒子,VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>在酸性溶液中的稳定性得到明显提高。

目前制备VO<sub>2</sub>粉体的方法主要有水热/溶剂热法、热分解法。ZHENG Chenmou等<sup>[17]</sup>合成了前驱体(NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>[(VO)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>9</sub>]<sub>10</sub>H<sub>2</sub>O,在氮气和空气的混合气氛下对其进行热分解得到了纳米VO<sub>2</sub>粉体。SHEN Nan等<sup>[18]</sup>合成了结构更简单的前驱体VO(OH)<sub>2</sub>,对其进行高温热处理得到了VO<sub>2</sub>纳米粉体。KOO H等<sup>[19]</sup>通过水热法制备得到了单斜相(M相)VO<sub>2</sub>和四方相(A相)VO<sub>2</sub>纳米粉体,通过对反应参数的调节可以控制产物的形貌及晶型。LI Wenjing等<sup>[20]</sup>采用一步水热法,将水热过程和均匀沉淀过程相结合,制备了尺寸可控的VO<sub>2</sub>纳米粉体。但热分解法在前驱体热处理过程中易发生团聚。而高温高压的水热反应在放大生产中危险性太高。

本文使用VOSO<sub>4</sub>作为钒源,氨水作为沉淀剂,得到前驱体VO(OH)<sub>2</sub>纳米粉体,利用静电吸附作用使硅烷偶联剂γ-氨丙基三乙氧基硅烷(Aminopropyltriethoxysilane, KH550)在其表面进行修饰,然后通过Stober法<sup>[21]</sup>在其表面包覆一层SiO<sub>2</sub>,再进行高温热处理得到VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>核壳结构粒子。将其分散至树脂中,然后涂覆在玻璃基材上,得到具备良好热致变色性的薄膜。SiO<sub>2</sub>保护层既能阻止VO(OH)<sub>2</sub>在高温热处理过程中的团聚,同时能降低颗粒折射率,增加薄膜可见光透射率,并且能提高其抗氧化性和耐酸腐蚀性,延长薄膜户外使用寿命。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

硫酸氧钒(VOSO<sub>4</sub>)购自AlfaAesar,正硅酸乙酯(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)购自Acros,乙醇、乙酸乙酯、氨水、盐酸均购自国药集团化学试剂有限公司,γ-氨丙基三乙氧基硅烷(Aminopropyltriethoxysilane, KH550)购自曲阜晨光。

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, JEOL, 操作电压200 kV)和X射线衍射(XRD, Bruker, D8 Advance A25, Co靶, λ<sub>Kα1</sub>=0.178 897 nm, 0.02 mm Fe滤光片)表征样品的形貌和晶体结构。采用UV-Vis-IR光谱仪(Hitachi, U-4100)和自制加热装置测量薄膜在25℃和90℃时的透射率,波长范围为300~2 500 nm。采用全自动薄膜相变特性测试仪(普发特 PTM-1700)测量薄膜在1 500 nm波长下的热滞回线。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 前驱体VO(OH)<sub>2</sub>纳米粉体的制备

取1.63 g VOSO<sub>4</sub>作为钒源,将其溶解至50 mL去离子水中,在高速搅拌状态下滴加氨水水溶液,将pH

值调至9左右,反应6 h后过滤,用无水乙醇和去离子水反复冲洗,得到棕黄色前驱体VO(OH)<sub>2</sub>纳米粉体。

### 1.2.2 对前驱体VO(OH)<sub>2</sub>进行SiO<sub>2</sub>包覆

首先对VO(OH)<sub>2</sub>纳米粒子进行表面改性:将VO(OH)<sub>2</sub>纳米粉体烘干后取0.2 g分散至50 mL无水乙醇和1 mL去离子水的混合溶剂中,加入适量的γ-氨丙基三乙氧基硅烷,搅拌一段时间后过滤冲洗,由于VO(OH)<sub>2</sub>表面带负电荷,γ-氨丙基三乙氧基硅烷上的氨基质子化后带正电荷,通过静电相互作用吸附在VO(OH)<sub>2</sub>表面。

将表面改性后的粉体分散至50 mL无水乙醇中,然后将0.5 mL TEOS融入入到10 mL乙醇中加入其中,加入0.6 mL去离子水和0.15 mL氨水,室温下搅拌反应一段时间后过滤,并用无水乙醇反复清洗,得到VO(OH)<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>纳米粉体。

### 1.2.3 制备VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>纳米粉体

使用可旋转式管式炉对VO(OH)<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>纳米粉体在惰性气体保护下进行高温热处理,热处理温度为500℃,热处理时间为30 min,得到VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>核壳结构纳米粉体。图1为其制备流程图。

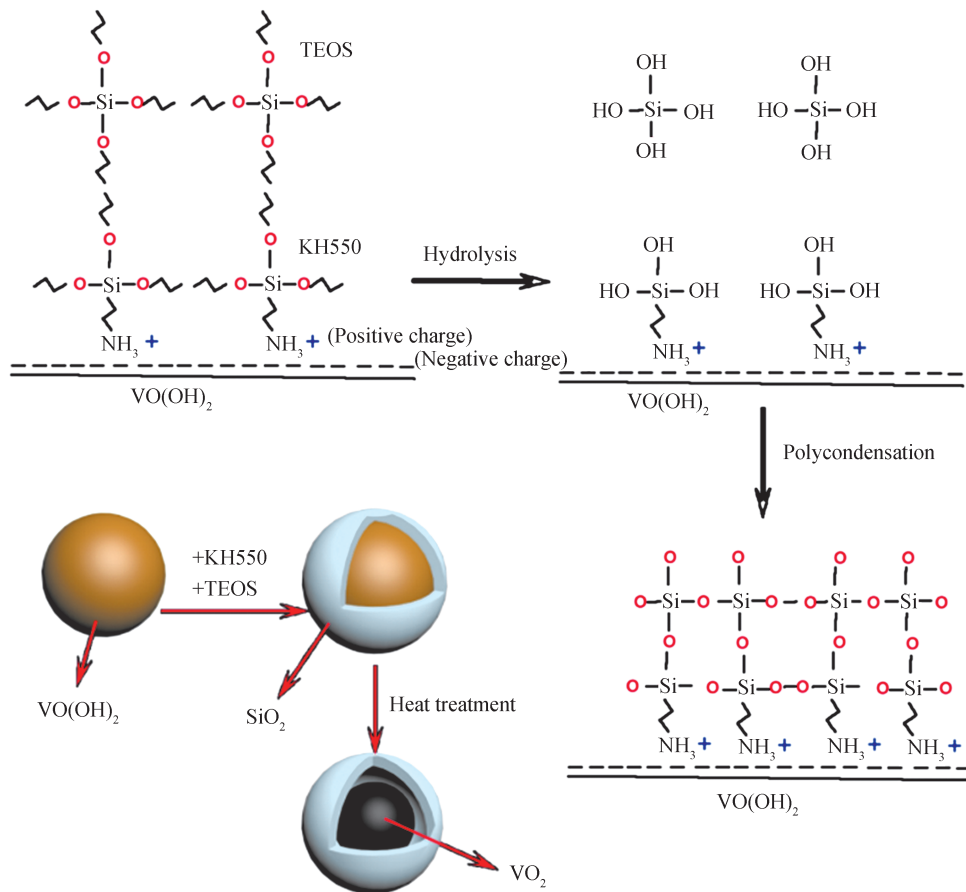


图1 VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>制备流程

Fig. 1 Preparation process of VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>

### 1.2.4 热致变色薄膜的制备

取一定量VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>纳米粉体超声分散至乙酸乙酯中,加入适量丙烯酸树脂形成涂料,最后将其涂覆在玻璃基材上,固化后得到热致变色薄膜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图2为VO(OH)<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>在Ar气氛保护下在400℃~600℃温度下热处理30 min后的XRD图谱,所有衍射峰均为单斜相(M相)VO<sub>2</sub>(对应JCPDS NO. 72-0514),没有其它的衍射峰出现,说明VO(OH)<sub>2</sub>经过高温

热处理脱水结晶生成了纯相的  $\text{VO}_2$ , 这是使用  $\text{VO}(\text{OH})_2$  作为  $\text{VO}_2$  前驱体的优点, 相对于前驱体  $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9]_{10}\text{H}_2\text{O}^{[17]}$  和  $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[14]}$  而言,  $\text{VO}(\text{OH})_2$  的合成和结构都相对简单, 不含 C 等杂质元素, 所以在热处理过程中更容易生成纯相的  $\text{VO}_2$ 。随着热处理温度从  $400^\circ\text{C}$  增加到  $500^\circ\text{C}$ , 衍射峰半高宽变窄, 表明  $\text{VO}_2$  结晶性增强, 热处理温度从  $500^\circ\text{C}$  增加到  $600^\circ\text{C}$  时其结晶性不再明显增加, 所以最终确定的热处理温度为  $500^\circ\text{C}$ 。

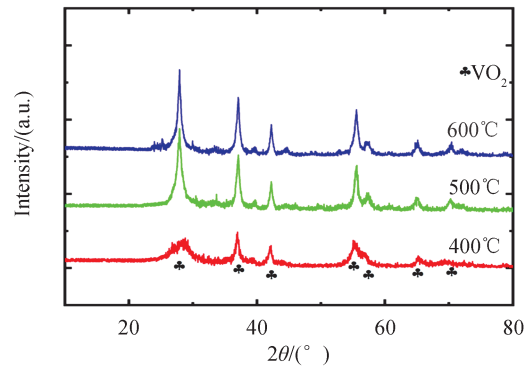


图2  $\text{VO}(\text{OH})_2@SiO_2$  经不同温度热处理 30min 后的 XRD 衍射曲线

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{VO}(\text{OH})_2@SiO_2$  after heat treatment at different temperatures for 30 minutes

图 3(a) 为前驱体  $\text{VO}(\text{OH})_2$  的 TEM 照片, 图 3(b) 为其被  $SiO_2$  包覆后的 TEM 照片, 可以看见前驱体  $\text{VO}(\text{OH})_2$  大小约为 70 nm, 粒径均匀, 呈现椭球形, 外面均匀包覆了一层  $SiO_2$ , 厚度约为 10 nm 左右。图 3

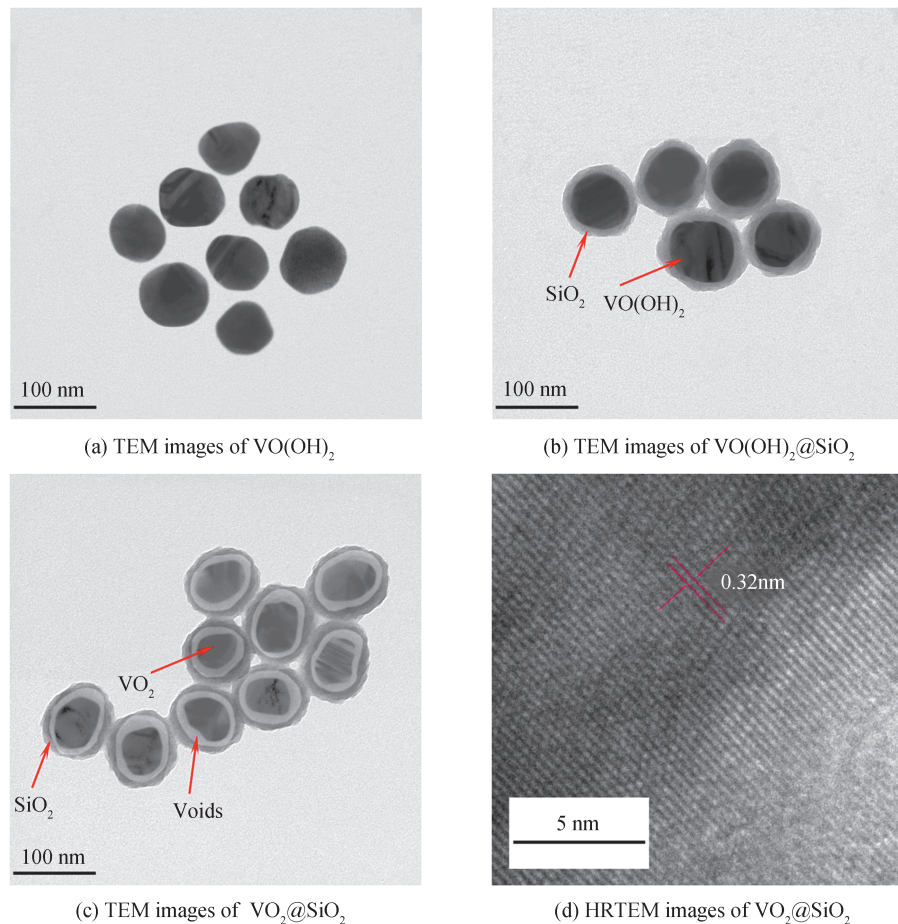


图3  $\text{VO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{VO}(\text{OH})_2@SiO_2$  和  $\text{VO}_2@SiO_2$  的 TEM 照片以及  $\text{VO}_2@SiO_2$  的 HRTEM 照片

Fig. 3 TEM images of  $\text{VO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{VO}(\text{OH})_2@SiO_2$ ,  $\text{VO}_2@SiO_2$  and HRTEM images of  $\text{VO}_2@SiO_2$

(c)为VO(OH)<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>热处理后得到的VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>的TEM照片,可以看见SiO<sub>2</sub>包覆层的存在阻止了前驱体在高温热处理过程中的团聚长大。前驱体热解法制备VO<sub>2</sub>最大的缺点就是热处理过程中颗粒会产生团聚和长大,而颗粒的粒径和分散性对热致变色薄膜的光学性能有很大影响<sup>[20]</sup>,SiO<sub>2</sub>壳层的存在能有效阻止颗粒的团聚和长大。并且VO(OH)<sub>2</sub>颗粒在脱水结晶生成VO<sub>2</sub>的过程中体积会产生收缩,从而在核壳之间产生空腔,这对降低材料折射率进而提高其可见光透射率是有好处的,这也是本方法相对于GAO Y等<sup>[16]</sup>先利用水热法合成VO<sub>2</sub>纳米颗粒再包覆SiO<sub>2</sub>的优点。图3(d)是VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>的高分辨透射电镜(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)照片,可以看见VO<sub>2</sub>的晶格条纹,晶格间距为0.32 nm,对应于(011)晶向。

图4(a)为VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>核壳粒子的扫描透射电镜照片(STEM),图4(b)和(c)为其V和Si元素的面扫描图像,可以看出Si元素对V元素形成了包覆,与透射电镜显示的核壳结构保持一致。结合XRD图谱和透射电镜的结果,可以确定所得核壳结构纳米粒子的核为M相VO<sub>2</sub>,壳为无定型态的SiO<sub>2</sub>。

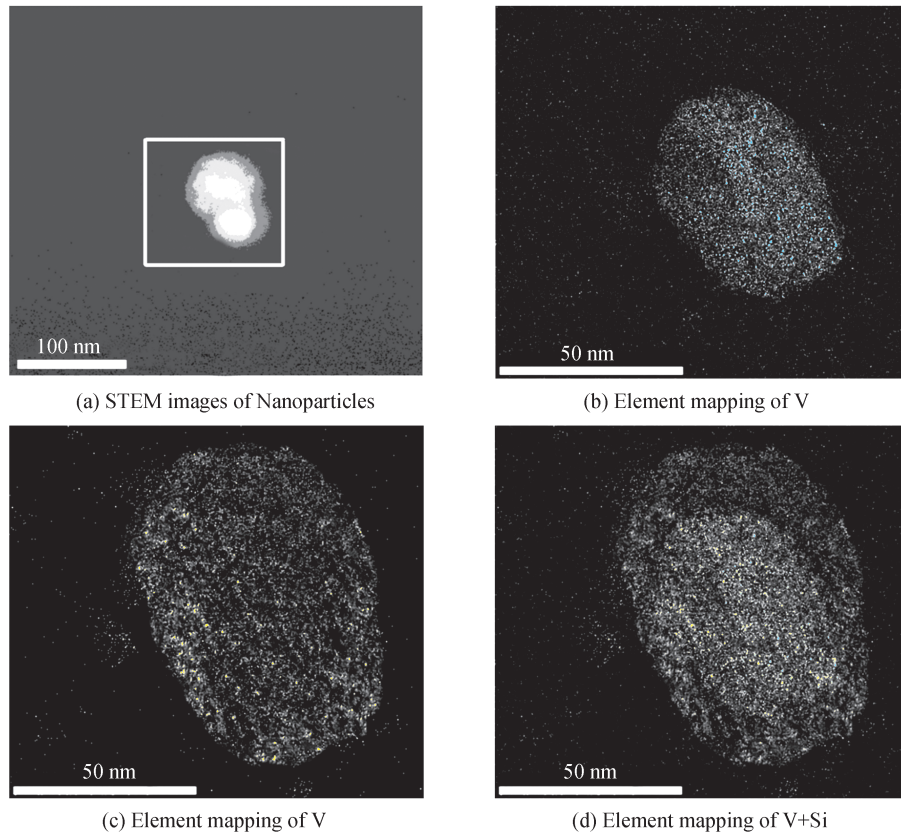


图4 复合粒子的扫描透射电镜照片(STEM),以及V和Si元素的元素面扫描图像  
Fig. 4 STEM images of Nanoparticles, and element mapping of V, Si, and V+Si

## 2.2 热致变色性能分析

LIS Y等<sup>[22]</sup>通过有效介质理论对VO<sub>2</sub>基纳米复合膜的光学性能进行了模拟,计算结果表明,将VO<sub>2</sub>纳米粉体分散至介电基质得到的复合薄膜的可见光透过率和太阳能调节效率相对于连续固态薄膜更好,陈长等<sup>[23]</sup>也从实验上证实了这一点,因此将VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>粉体分散至乙酸乙酯中,然后加入丙烯酸酯树脂,再利用旋涂法将其涂覆在超白玻璃上,固化后得到热致变色复合薄膜。由测得的透射率 $T(\lambda)$ 曲线计算了薄膜在380~780 nm范围内的可见光积分透射率( $T_{vis}$ )和300~2500 nm范围内太阳能积分透射率( $T_{sol}$ ),如式(1)和(2)所示,然后由式(3)计算其太阳能积分透光率差。

$$T_{sol} = \int_{300}^{2500} \varphi_{sol}(\lambda) T(\lambda) d\lambda / \int_{300}^{2500} \varphi_{sol}(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

$$T_{vis} = \int_{380}^{780} \varphi_{vis}(\lambda) T(\lambda) d\lambda / \int_{380}^{780} \varphi_{vis}(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$\Delta T_{sol} = T_{sol,L} - T_{sol,H} \quad (3)$$

式中,  $T(\lambda)$  表示薄膜在波长  $\lambda$  处的透射率,  $\varphi_{\text{vis}}$  为明视觉标准能效函数,  $\varphi_{\text{sol}}$  为大气质量为 1.5 时的太阳辐照谱,  $T_{\text{sol, L}}$  和  $T_{\text{sol, H}}$  为样品在低温 (25°C) 和高温 (90°C) 下的  $T_{\text{sol}}$ 。

根据陈长等<sup>[23]</sup>的模拟和实验,  $\text{VO}_2$  复合膜的  $T_{\text{vis}}$  和  $\Delta T_{\text{sol}}$  与  $\text{VO}_2$  纳米颗粒的含量和复合薄膜的厚度强烈相关, 因此将不同质量比例的  $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$  纳米粒子和树脂进行混合, 得到  $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$  质量分数从 5wt% ~ 70wt% 的涂料, 在不同旋涂速度下将其涂布在基材上。为了进行对照, 使用同样的方法将未包覆  $\text{SiO}_2$  的相似粒径的  $\text{VO}_2$  纳米颗粒和树脂进行混合并进行涂布。图 5 为所得薄膜的  $T_{\text{vis}}$  和  $\Delta T_{\text{sol}}$ , 将含相同质量分数纳米粒子的薄膜的数据连起来, 图 5(a) 为  $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$  复合膜, 图 5(b) 为  $\text{VO}_2$  复合膜。

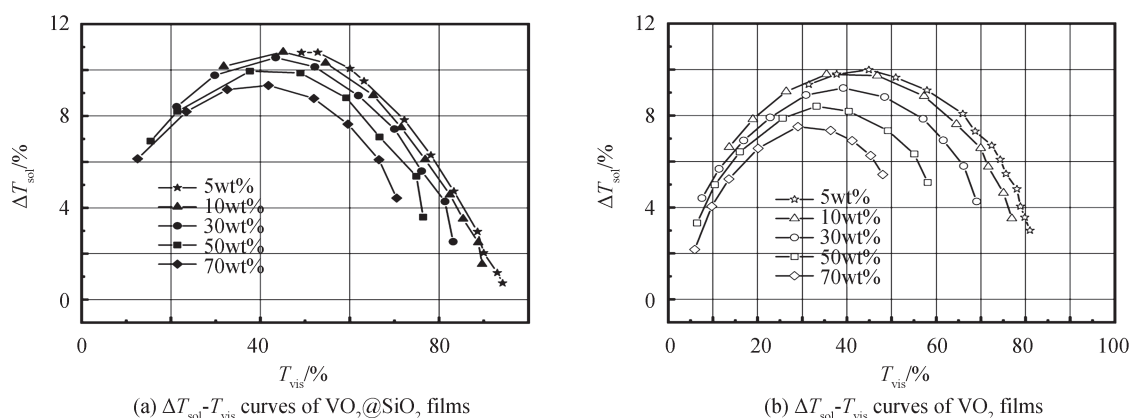


图 5 含不同纳米粒子质量分数的复合薄膜的  $\Delta T_{\text{sol}}-T_{\text{vis}}$  曲线

Fig. 5  $\Delta T_{\text{sol}}-T_{\text{vis}}$  curves of composite films containing different mass fractions of nanoparticles

所有曲线的  $\Delta T_{\text{sol}}$  随  $T_{\text{vis}}$  的变化趋势相同: 随着薄膜  $T_{\text{vis}}$  的降低 (薄膜厚度增加),  $\Delta T_{\text{sol}}$  先升高然后降低, 这种变化趋势与陈长等<sup>[23]</sup>的计算和实验结果是一致的。其原因为薄膜的太阳能调节效率  $\Delta T_{\text{sol}}$  同时受到薄膜所含  $\text{VO}_2$  的总量和透过率的影响, 与二者单独的关系均为正相关。但当薄膜厚度增加时, 所含  $\text{VO}_2$  的总量随之增加, 可见光积分透射率  $T_{\text{vis}}$  随之降低: 当厚度较薄, 透过率较高时,  $\Delta T_{\text{sol}}$  的变化主要取决于  $\text{VO}_2$  的量, 随着厚度增加,  $\Delta T_{\text{sol}}$  也随之增加, 当厚度增加到某一程度时, 这时  $\Delta T_{\text{sol}}$  的变化开始取决于薄膜的透过率, 随着薄膜厚度的进一步增加, 透过率降低,  $\Delta T_{\text{sol}}$  随之降低, 这就导致了薄膜的  $\Delta T_{\text{sol}}$  随着  $T_{\text{vis}}$  的降低先升高后降低。

并且可以看出随着纳米粒子质量分数从 70wt% 降低到 10wt%, 其所对应的  $\Delta T_{\text{sol}}-T_{\text{vis}}$  曲线向上移动, 表明薄膜的综合光学性能逐步增加, 当质量分数从 10wt% 降低到 5wt% 时光学性能不再变化, 说明复合薄膜中纳米粒子质量分数为 10wt% 左右时其综合光学性能达到最佳。但其光学性能不及模拟计算的结果<sup>[22-23]</sup>, 其主要原因可能是纳米粒子在树脂中的分散性不够好造成的, 根据陈长<sup>[23]</sup>的模拟和实验,  $\text{VO}_2$  纳米粒子在树脂中的分散性会对复合薄膜的光学性能产生较大影响, 因此如果要进一步增加薄膜光学性能, 可以从增加  $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$  纳米粒子分散性方面着手。

对图 5(a) 中  $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$  复合膜的光学性能和图 5(b) 中  $\text{VO}_2$  复合膜的光学性能进行比较, 可以看出在所有质量分数下  $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$  复合膜的  $\Delta T_{\text{sol}}-T_{\text{vis}}$  曲线均在对应的  $\text{VO}_2$  复合膜的  $\Delta T_{\text{sol}}-T_{\text{vis}}$  曲线之上, 这说明由于  $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$  薄膜中  $\text{SiO}_2$  和空腔的引入,  $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$  薄膜的综合光学性能比  $\text{VO}_2$  薄膜的更好, 并且在更高的纳米粒子质量分数下其性能提升更多, 这可能是由于复合膜中纳米粒子的比例越高, 引入的  $\text{SiO}_2$  和空腔也越多, 所以其综合光学性能的提升也越高。这与 KANG L 等<sup>[24]</sup>的实验和模拟结果以及 JIN P 等<sup>[25]</sup>的模拟结果是一致的。KANG Litao 等<sup>[24]</sup>制备了  $\text{VO}_2$  多孔薄膜, 在连续  $\text{VO}_2$  中引入了空气, 随着孔隙的引入, 薄膜的  $\Delta T_{\text{sol}}-T_{\text{vis}}$  曲线向上移动, 综合光学性能得到提升, KANG Litao 等<sup>[24]</sup>分析其原因为孔隙的引入使得  $\text{VO}_2$  薄膜较高的折射率和消光系数均有所降低, 从而使得薄膜综合光学性能得到提升, 并且随着孔隙的逐步提升, 其综合光学性能也逐步提升。JIN Pinshi 等<sup>[25]</sup>从模拟计算的角度证明了当在  $\text{VO}_2$  薄膜中引入低折射率空气等物质时能有效提升薄膜的综合光学性能, 陈长等<sup>[23]</sup>的理论模拟也表明当在  $\text{VO}_2$  复合膜的分散基质中引入气孔可以有效提升复合膜的综合光学性能。

图6(a)为 $T_{\text{vis}}$ 为60.5%, $\Delta T_{\text{sol}}$ 为9.62%时的VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>薄膜的透过率曲线,图6(b)为其在1500 nm波长处的透射率热滞回线,虚线为微分热滞回线,一般认定微分热滞回线的极值点所对应的温度为相转变温度,可以看出薄膜升温相转变温度为72°C,降温相转变温度为54°C,这与文献[16]报道的VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>的相变温度基本是一致的。VO<sub>2</sub>的本征相变温度为68°C,复合粒子的相变温度相对较高的原因为SiO<sub>2</sub>壳层的存在阻碍了薄膜在加热过程中的热传导,阻碍了VO<sub>2</sub>的相变扩散,使得其相变温度有所升高。

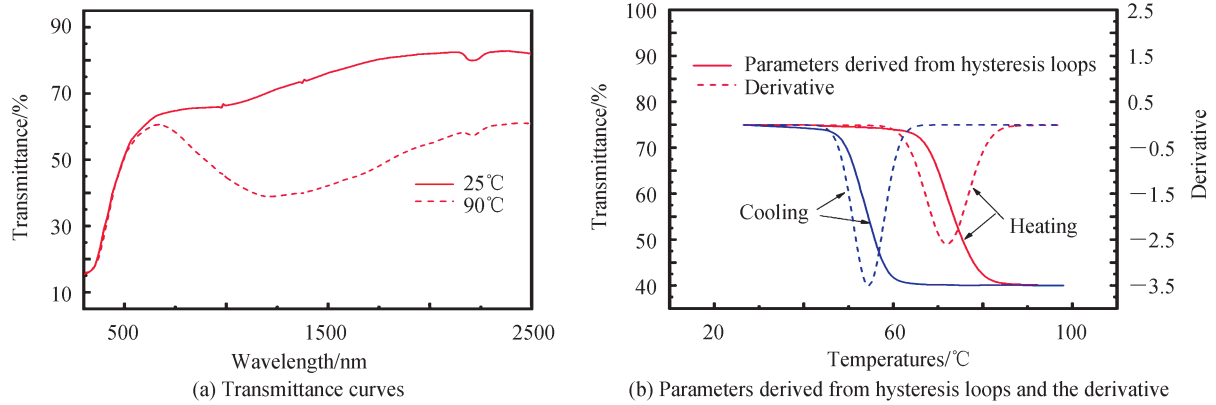


图6 薄膜的高低温透射率曲线和在1500nm波长处的热滞回线,虚线为热滞回线导数

Fig. 6 Transmittance curves of film at different temperatures, parameters derived from hysteresis loops and the derivative of film at wavelength of 1500 nm during heating and cooling processes

### 2.3 粉体的耐候性研究

为了表征VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>核壳纳米颗粒在湿热环境中的耐候性,取一定量VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>粉体平铺在玻璃皿中,放置在温度为85°C,湿度为85%的高温高湿环境中。每隔一段时间取一定量粉体进行XRD测试,并制备薄膜,测量其透射率曲线。为了进行对照,购买了粒径在60 nm左右的纯VO<sub>2</sub>粉体进行同样的测试,测试结果如图7和图8所示。

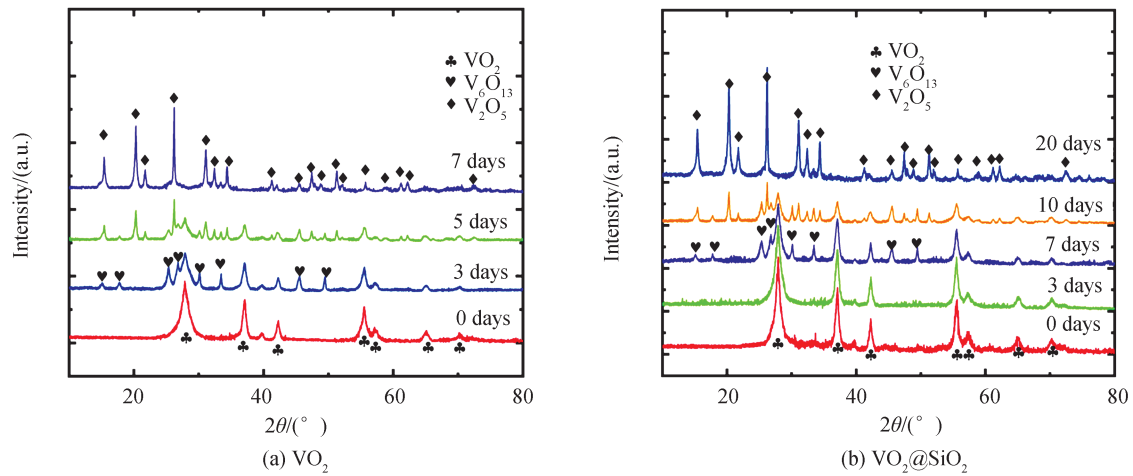


图7 VO<sub>2</sub>粉体和VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>粉体经湿热处理后的XRD图

Fig. 7 XRD patterns of VO<sub>2</sub> and VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> after damp heating treatment

从图7(a)可以看出购买的纯VO<sub>2</sub>粉体在第3天的时候已被部分氧化成V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>,到第5天的时候出现V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的衍射峰,说明部分V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>已被氧化成V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,到第7天的时候粉体已经被彻底氧化成V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。从图8(a)可以看出湿热处理3天后的粉体所制备的薄膜的太阳能调控率已经有所下降,处理7天后制备的薄膜已经基本不具备热致变色性,这与图7(a)结论一致。从图7(b)可以看出VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>复合粉体到第7天时才开始出现V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>的衍射峰,到第20天时才被彻底氧化成V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。从图8(b)也可以看出,VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>复合粉体经过10天的湿热处理后制备的薄膜仍然具备良好的热致变色性。因此SiO<sub>2</sub>保护层的存在可以大大提高VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>的耐

湿热稳定性。

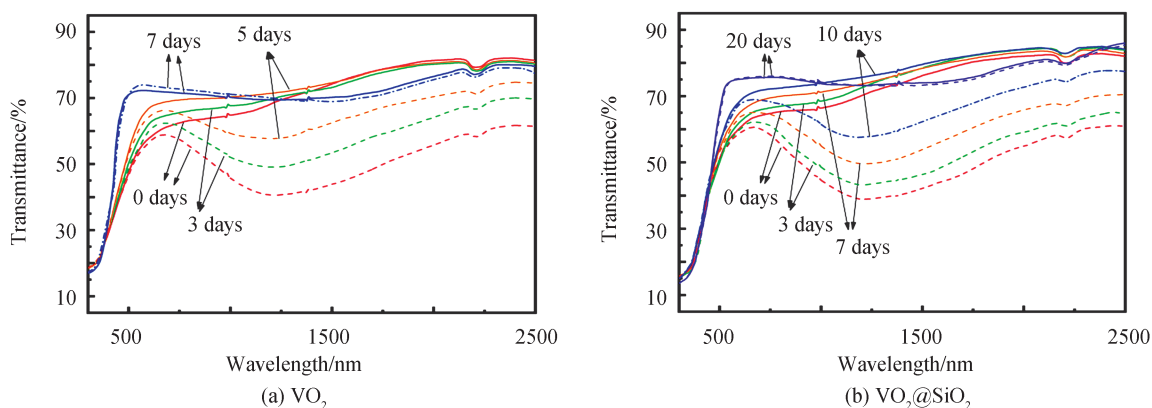


图8  $\text{VO}_2$ 粉体和  $\text{VO}_2@SiO_2$ 粉体经湿热处理后所制备薄膜的高低温透射率曲线

Fig. 8 Transmittance curves of film prepared by  $\text{VO}_2$  and  $\text{VO}_2@SiO_2$  at different temperatures after damp heating treatment

此外,还对复合粉体的耐酸腐蚀性进行了研究。将一定量的  $\text{VO}_2$  和  $\text{VO}_2@SiO_2$  分别分散至  $\text{pH}=1$  的  $\text{HCl}$  溶液中,图9为其被腐蚀过程的照片,可以看出在 1 min 时二者皆为不透明的黑褐色,这是  $\text{VO}_2$  在水中分散的颜色。在 10 min 时  $\text{VO}_2$  分散液开始变得澄清,表明  $\text{VO}_2$  已经开始被腐蚀溶解,而  $\text{VO}_2@SiO_2$  分散液未有明显变化。在 20 min 时  $\text{VO}_2$  分散液已经彻底变成透明蓝色溶液,表明  $\text{VO}_2$  已经被彻底分解成  $\text{VO}^{2+}$  (蓝色为  $\text{VO}^{2+}$  的颜色),而  $\text{VO}_2@SiO_2$  分散液的颜色表明  $\text{VO}_2@SiO_2$  则只是部分被分解。一直到 60 min,  $\text{VO}_2@SiO_2$  分散液才彻底变成透明蓝色状。实验结果表明  $\text{SiO}_2$  壳层的存在可以保护  $\text{VO}_2$ , 延缓其被酸性溶液腐蚀分解的过程。

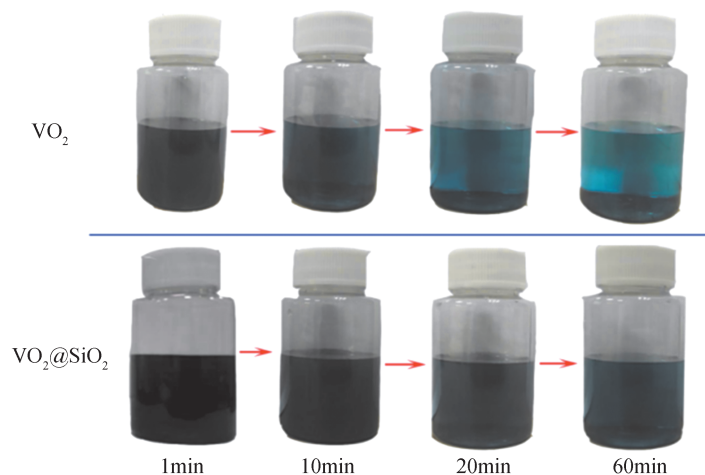


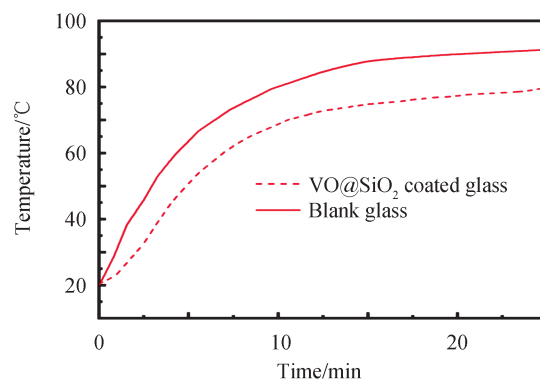
图9  $\text{VO}_2$  和  $\text{VO}_2@SiO_2$  分散在  $\text{pH}=1$  的盐酸溶液中随时间的变化

Fig. 9  $\text{VO}_2$  and  $\text{VO}_2@SiO_2$  over time images in a solution of hydrochloric acid at  $\text{pH} 1$

#### 2.4 薄膜隔热性能测试

为了测试涂有  $\text{VO}_2@SiO_2$  薄膜的窗户玻璃对室内温度的影响,使用模型房屋进行了模拟实验,模型房屋由长宽均为 30 cm、厚为 1 cm 的木板构成,其中一面装有超白玻璃或涂有  $\text{VO}_2@SiO_2$  薄膜的超白玻璃,使用功率为 250 W 的红外灯作为光源,内部装有热电偶温度探测器。二者的温度变化曲线如图 10 所示,在超白玻璃上涂上  $\text{VO}_2@SiO_2$  薄膜后能明显降低模型房屋内部温度,稳定后的温度差可达  $10^\circ\text{C}$ ,说明  $\text{VO}_2@SiO_2$  薄膜在相变后能有效降低室内温度。



图10 有VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>薄膜和无薄膜模型房屋的温度变化曲线Fig. 10 Temperature curves of model houses with and without VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> thermochromic film

### 3 结论

本文使用VOSO<sub>4</sub>作为钒源,氨水作为沉淀剂,得到前驱体VO(OH)<sub>2</sub>纳米颗粒,利用静电吸附作用使γ-氨丙基三乙氧基硅烷在其表面进行修饰,然后通过Stober法在其表面包覆一层SiO<sub>2</sub>,再进行高温热处理得到VO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>核壳结构粒子。将其分散至树脂中,然后涂覆在玻璃基材上,得到了具备良好热致变色性的薄膜,能将模型房屋内的温度降低10°C。SiO<sub>2</sub>壳层既能阻止VO(OH)<sub>2</sub>在高温热处理过程中的团聚,同时能降低颗粒折射率,增加薄膜综合光学性能,并提高其抗氧化性和耐酸腐蚀性,延长薄膜的使用寿命。

#### 参考文献

- [1] 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[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(2):87-105.
- [2] SHEN Nan, CHEN Shi, WANG Weijun, et al. Joule heating driven infrared switching in flexible VO<sub>2</sub> nanoparticle film with reduced energy consumption for smart windows[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7:4516-4524.
- [3] GRANQVIST C G, LANS KER P C, MLYUKA N R, et al. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(12):2032-2039.
- [4] BATISTA C, RIBEIRO R M, TEIXEIRA V. Synthesis and characterization of VO<sub>2</sub>-based thermochromic thin films for energy-efficient windows[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1):301-318.
- [5] LI Xiaoping, CHEN Sihai, LAI Jianjun. Vanadium dioxide nanomaterial for smart thermochromic glazing of windows[C]. *Proceedings of the International Society for Optical Engineering*, 2004, 5648:256-259.
- [6] BABULANAM S M, ERIKSSON T S, NIKLASSON G A, et al. Thermochromic VO<sub>2</sub> films for energy-efficient windows[C]. *Proceedings of the International Society for Optical Engineering*. 1987, 16(5):347-363.
- [7] MA Jianwei, XU Guang, MIAO Lei, et al. Thickness-dependent structural and optical properties of VO<sub>2</sub> thin films[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, 50(2):0202-0215.
- [8] HAO Qiaolan, SHAO Qian, LIU Qingyun. Research progress in preparation methods and application of VO<sub>2</sub> functional nanomaterials[J]. *Xiandai Huagong Modern Chemical Industry*, 2014, 34(11):51-54.
- [9] HE Xinfeng, GU Congcong, CHEN Fei, et al. Vanadium dioxide thin films for smart windows: Optical design and performance improvement[J]. *Proceedings of the International Society for Optical Engineering*, 2013, 9068:1-6.
- [10] WANG Shufen, LIU Minsu, KONG Lingbing, et al. Recent progress in VO<sub>2</sub> smart coatings: strategies to improve the thermochromic properties[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 84(1):1-54.
- [11] TAZAWA M, ASADA H, XU Gang, et al. Optical constants of vanadium dioxide films and design of a solar energy control window[J]. *MRS Online Proceeding Library Archive*, 2011, 785:556-562.
- [12] JI Yuxia, LI S Y, NIKLASSON G A, et al. Durability of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films under heating and humidity: Effect of Al oxide top coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 562:568-573.
- [13] LONG Shiwei, ZHOU Haijuan, Bao Shanhu, et al. Thermochromic multilayer films of WO<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> sandwich structure with enhanced luminous transmittance and durability[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(108):35-42.
- [14] ZHANG Jing, WANG Jing, YANG Chunming, et al. Mesoporous SiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> double-layer thermochromic coating with improved visible transmittance for smart window[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, 162(Complete): 134-141.
- [15] ZHU Jingting, ZHOU Yijie, WANG Bingbing, et al. Vanadium dioxide nanoparticle-based thermochromic smart coating:

- high luminous transmittance, excellent solar regulation efficiency and near room temperature phase transition [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(50):796–803.
- [16] GAO Yanfeng, WANG Shaobo, LUO Hongjie, et al. Enhanced chemical stability of VO<sub>2</sub> nanoparticles by the formation of SiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> core/shell structures and the application to transparent and flexible VO<sub>2</sub>-based composite foils with excellent thermochromic properties for solar heat control [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3):03–19.
- [17] ZHENG Chenmou, ZHANG Xinmin, ZHANG Jianhui. Preparation and characterization of VO<sub>2</sub> nanopowders. [J] *Solid State Chemistry*, 2001, 156(2):274–280
- [18] SHEN Nan, DONG Bingrong, CAO Chuanxiang. Solid-state-reaction synthesis of VO<sub>2</sub> nanoparticles with low phase transition temperature, enhanced chemical stability and excellent thermochromic properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(130): 108015–108022
- [19] KOO H, XU Lu, KO K E, et al. Effect of oxide buffer layer on the thermochromic properties of VO<sub>2</sub> thin coatings [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 22(12): 3967–3973.
- [20] LI Wenjing, JI Shidong, LI Yamei, et al. Synthesis of VO<sub>2</sub> nanoparticles by a hydrothermal-assisted homogeneous precipitation approach for thermochromic applications [J]. *RSC Advances*, 2016, 4:13026–13033.
- [21] STOBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1968, 26(1):62–69.
- [22] LI S Y, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Nanothermochromics: Calculations for VO<sub>2</sub> nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(6):1–8.
- [23] 陈长. 二氧化钒基纳米复合膜的制备及性能研究 [D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2014.
- [24] KANG Litao, GAO Yanfeng, LUO Hongjie, et al. Nanoporous thermochromic VO(2) films with low optical constants, enhanced luminous transmittance and thermochromic properties. [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2011, 2(2): 135–138.
- [25] KAKIUCHIDA H, JIN Pinshi, OKADA M, et al. Optical characterization of titanium–vanadium oxide films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 516(14):4563–4567 .