

多波段调控节能玻璃的研究进展与挑战

李依依, 李尚竟, 胡 彬

(华中科技大学武汉光电国家研究中心, 武汉 430070)

摘 要: 动态调光玻璃可根据气候变更选择性地调控目标光谱波段的光通量, 从而具备良好的光热管理能力, 因此在建筑行业的节能转型中备受重视。其中, 能够对可见光、近红外、长波红外等多波段进行独立调控的动态调光玻璃因高效的光谱利用率, 更有利于发挥节能优势。本文围绕多波段调控节能玻璃, 简要介绍了光谱调控对玻璃节能的作用, 详细概述了现阶段实现多波段调控的主要手段, 并基于研究现状提出产业化进程中面临的诸多挑战。同时结合近期报道的前沿技术, 展望其未来发展趋势。

关键词: 建筑能耗; 节能玻璃; 多波段调控; 电致变色; 热致变色

中图分类号: TQ171.72 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2492-15

网络出版时间: 2023-06-20



Recent Development on Energy-Efficient Glazing for Multi-Band Modulation

LI Yiyi, LI Shangjing, HU Bin

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Dynamic dimming glazing can adjust the luminous flux of the target spectral band selectively according to the climate change, thus having a good capability for light and heat management, which has attracted increasing attention in building energy conservation. Dynamic dimming glazing for multi-band (*i.e.*, visible light, near-infrared light, and long-wave infrared light) modulation has a greater energy-saving potential due to its more efficient spectral utilization. This review mainly represented the multi-band modulation of the dynamic dimming glazing. The effect of spectral modulation on energy efficiency was discussed, and the related technologies for multi-band modulation were demonstrated. Meanwhile, some challenges in the industrialization of this energy-efficient glazing were analyzed. In addition, the future development trends were also described in accordance with the recent cutting-edge technologies.

Keywords: building energy consumption; energy-efficient glazing; multi-band modulation; electrochromism; thermochromism

能源紧缺和环境污染严重制约着社会的可持续发展。如今,“双碳”战略正引领新一轮能源消费革命,节能降耗成为缓解资源供需矛盾和推进生态文明建设的必然趋势。在国家生产生活总能耗中,建筑能耗占比高达 30%~40%,不仅加剧城市热岛效应,更导致沉重的经济负担^[1-2],控制建筑物的能耗迫在眉睫。据统计,约 50%的建筑能耗由室内照明、供暖、制冷产生^[2-3],优先降低该部分能量损失将是

建筑行业绿色转型的关键。窗户玻璃是室内与外界环境进行光热交换的主要通道,因此被视作解决能耗问题的重要突破口,对其实施节能改造势在必行。

近些年,主流应用的节能玻璃包括中空玻璃、着色玻璃、Low-E 玻璃。中空玻璃由于限制 2 片玻璃间气体层的流动而抑制了传导、对流传热。着色玻璃利用本体内掺入的金属离子直接吸收太阳辐射。Low-E 玻璃依靠镀制的低辐射功能层反射红外

收稿日期: 2023-03-30。 修订日期: 2023-04-20。

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFA0209200); 国家自然科学基金(62274071); 湖北省重点研发计划(2022BAA028)。

第一作者: 李依依(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 胡 彬(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-30. Revised date: 2023-04-20.

First author: LI Yiyi (1994—), female, Doctoral candidate.

E-mail: liyiyi@hust.edu.cn

Correspondent author: HU Bin (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: bin.hu@hust.edu.cn

光、降低发射率,削弱辐射传热。上述节能玻璃尽管已达到较好的保温、隔热、遮阳效果,可仍然存在不容忽视的弊端。它们一旦封装成型,光学性质便基本固定,因而无法顺应天气的实时变化^[4]。但人体热舒适性对昼夜、季节及地域性的气候波动极其敏感,因此可根据周围环境自主调节采光与温度的动态调光玻璃受到诸多关注。通过感知特定刺激改变自身光学性质,动态调光玻璃旨在实现有目的地管理光强和热量、减少室内制热/制冷能耗,符合窗户玻璃因地制宜、因时而异的需要^[4-5]。

为满足现实应用场景,动态调光玻璃应在可见光范围内保证透过率可调,以满足适宜的室内照明亮度。热效应显著的近红外与长波红外则随气候变更被选择性地反射、吸收或透过,实现低温天气下保暖、高温天气下冷却的效能。不过,多数动态调光玻璃通常只针对以上单一波段进行设计,单一的调制能力使其在节能功效上具有局限性。因此,探索多波段可独立调控的动态调光策略是节能玻璃领域的重要发展方向。

多波段调控节能玻璃旨在有效调节可见光、近红外、长波红外等不同波段的光通量,从而大幅降低照明、控温设备的电力负荷,其光学特性的改变一般基于场致变色效应。根据不同的外场刺激类型,响应机制主要可分为电致变色、热致变色、光致变色、力致变色^[2,6]。场致变色材料的选择与设计是实现变色功能的关键。场致变色材料在外场作用下通过分子间电荷转移、配体状态或晶体结构变化等原理诱导其光学特征变化^[7]。以 WO_3 、 TiO_2 为代表的电致变色材料以及以 VO_2 、水凝胶为代表的热致变色材料已被广泛报道应用于节能玻璃的研究中^[5,7-10]。但仅仅依靠场致变色材料还无法获得突出的多波段调制能力。研究人员基于表面等离子体共振、Fabry-Pérot 谐振等光学效应^[10-12],在玻璃体系中构建特定的光学结构,有目的地调控节能玻璃的光谱响应特性,从而满足不同场景下的应用需求。

本文将从光谱调控与玻璃节能的联系入手,着重概括实现多波段调控功能的主要技术方法。同时以实际需求为导向,讨论多波段调控节能玻璃尚存的技术挑战。此外,结合近期报道的相关新兴技术,对其发展趋势进行展望,为该方面进一步研究提供参考。

1 光谱调控与玻璃节能

现阶段,建筑物的电力系统仍以化石燃料为主

导。基于玻璃的节能策略在于充分借助自然界的可再生资源来降低灯具、空调等电器的使用率,进而减弱对传统电力系统的依赖。自然环境中,太阳辐射和长波红外热辐射与玻璃节能密切相关。本节将简单介绍辐射调控涉及的背景知识,分析动态调光节能玻璃面向不同光照、温度需求时应具备的光谱特征。

1.1 太阳辐射与长波红外热辐射

任何温度高于 0 K 的物体都会自发向外发射电磁辐射,辐射是物体间能量交换的重要方式。理想辐射体会吸收所有到达它的能量而不发生任何反射,该辐射体被定义为“黑体”。Planck 于 20 世纪初提出黑体辐射定律:

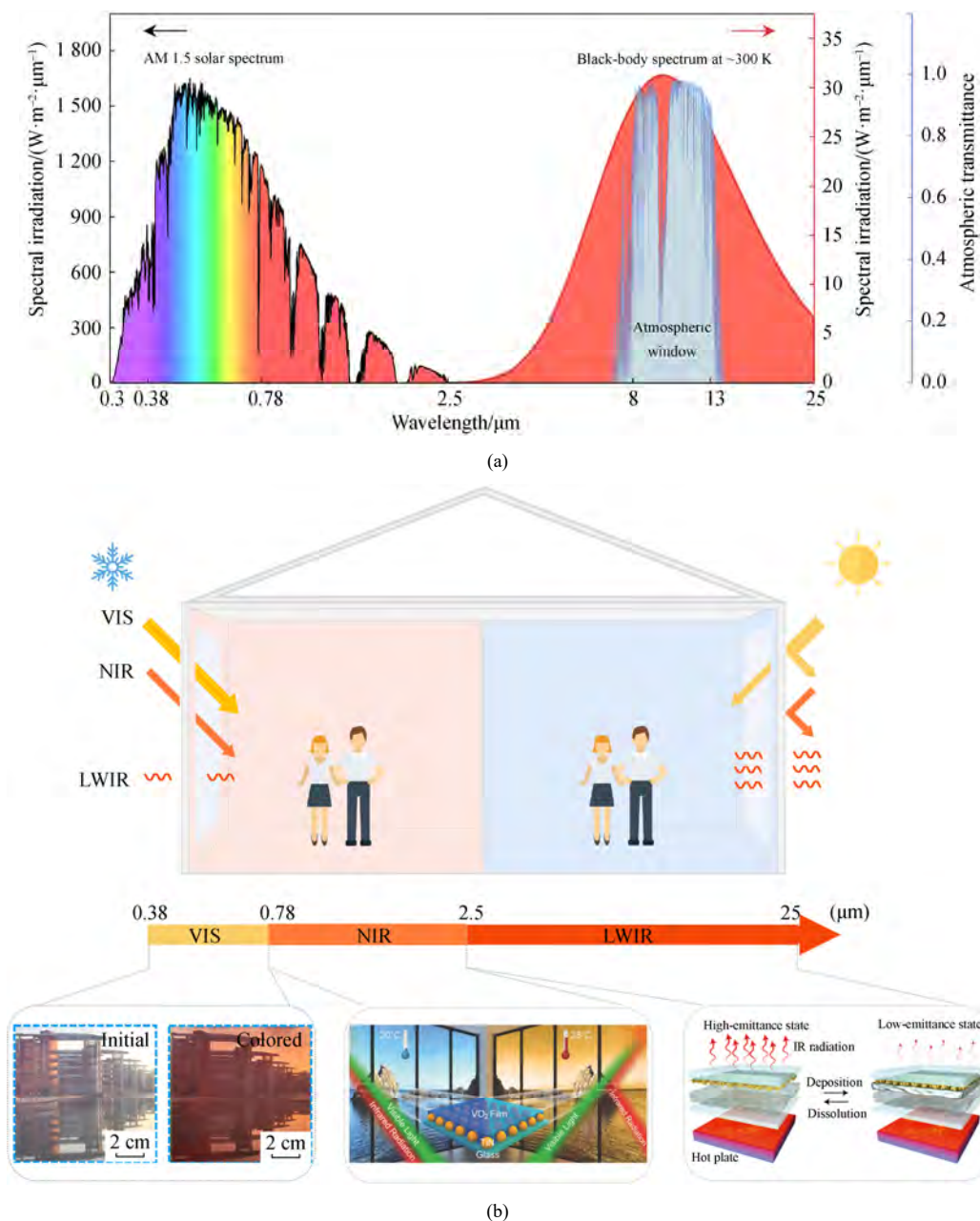
$$E_{\text{BB}}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc_0^2}{\lambda^5 [\exp(hc_0/k_B T \lambda) - 1]} \quad (1)$$

其中: $E_{\text{BB}}(\lambda, T)$ 为黑体在波长 λ 、温度 T 时的辐射能量; c_0 为真空中的光速 ($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$); h 为 Planck 常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), k_B 为 Boltzmann 常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)。太阳可看作表面温度约 6 000 K 的黑体。由于大气环境中 O_3 、 O_2 、 H_2O 等气体分子的吸收和云层、尘埃微粒等物质的反射、散射作用,实际抵达地球表面的太阳辐射光谱见图 1a^[13]。太阳辐射覆盖 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 波段,包含紫外光 ($0.30 \sim 0.38 \mu\text{m}$)、可见光 ($0.38 \sim 0.78 \mu\text{m}$) 以及近红外 ($0.78 \sim 2.50 \mu\text{m}$) 区域。而辐射能量主要集中在可见光 (约 45%) 和近红外 (约 52%) 波段。室温 (约 300 K) 下的黑体同样无时无刻都在发出热辐射,其辐射范围主要位于长波红外范围 ($2.5 \sim 25.0 \mu\text{m}$), 辐射中心波长约 $10 \mu\text{m}$, 如图 1a。

电磁辐射穿过大气层时被较少吸收、反射和散射的高透过率波段称为大气窗口。主要的大气窗口波段分别在 $0.7 \sim 2.5 \mu\text{m}$, $3 \sim 5 \mu\text{m}$, $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 。其中, $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 波长范围的大气窗口与室温黑体的辐射峰值曲线相吻合 (图 1a)。这表明地球上的物体可通过该大气窗口与温度极低的外太空 (约 3 K) 直接进行辐射换热^[13-14]。如果满足适宜的热辐射特性,任何物体都能够以辐射的形式将热量从地面散发到外太空。

1.2 理想动态调光玻璃的光谱特性

日间,太阳辐射透过建筑玻璃,向室内传输光、热。太阳辐射中的可见光部分传递颜色、亮度等视觉信息,其透过率直接影响房屋内光线的明暗程度。近红外是太阳热能的主要载体,当它穿透玻璃进入室内,冬天可用于采暖,夏天却会增加空调的制冷



VIS, NIR and LWIR represent the visible light, the near-infrared light and the long-wave infrared light, respectively.

图 1 (a)太阳辐射、室温(约 300 K)黑体辐射与 8~13 μm 大气窗口的光谱分布图; (b)多波段调节能量玻璃面向不同气候的工作原理^[16-18]

Fig. 1 (a) Spectral distribution of AM 1.5 solar radiation, black-body radiation at the temperature of about 300 K and the atmospheric window at 8–13 μm; (b) Working principle of the energy-efficient glazing for multi-band modulation under different climatic conditions^[16-18]

能耗; 另一方面, 建筑热源还有相当一部分来自室温黑体辐射。玻璃吸收室内外的红外热辐射后, 自身温度升高成为辐射源, 并朝两侧散发热量。向天空发射的长波红外热辐射由于大气窗口的存在, 可传输至极低温的外太空, 实现被动辐射冷却。根据基尔霍夫定律, 可近似认为热平衡状态下, 玻璃对同一波长的辐射率 ε 与吸收率 α 相等, 即:

$$\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) \quad (2)$$

控制玻璃对长波红外的吸收能达到辐射控温的目的。综上所述, 为了实现最佳能量调节, 应考虑 2 种类型的辐射热通量: 太阳辐射和环境温度下物体发出的长波红外热辐射。太阳辐射范围与室温物体发出的长波红外热辐射波长范围不重叠, 因此材料在这 2 个波段内的光学调控机制不同。增强窗户玻璃的太阳辐射调制能力和长波红外辐射调制能力通常具有独立的节能策略。

光投射到玻璃上, 将发生透过、反射、吸收现象。吸收率 α 、反射率 ρ 和透过率 τ 之间存在如下关系:

$$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1 \quad (3)$$

通常情况下, 可见光的高透过有助于室内采光, 高反射表示玻璃的镜面效果强、视线遮蔽性好。近红外高透过会加热室内空间, 高反射则阻挡热量入射, 而玻璃自身在可见光和近红外的高吸收会使自体表面温度升高。玻璃在长波红外特别是大气窗口区域较高的发射/吸收率便于将热量释放到冷背景环境中, 使表面降温; 相反, 玻璃表面低发射率将有效抑制红外辐射、减少与外界的辐射热交换, 进而实现保温。因此, 理想的动态调光玻璃应具备在可见光、近红外及长波红外所有波段的调谐能力, 以最大限度地发挥节能作用^[15]。图 1b 描述了多波段调控节能玻璃在宽光谱范围内不同的调制特性对室内环境带来的影响。

1.3 动态调光玻璃的光谱调控机制

动态调光玻璃通常借助电、热等外场作用使其功能层材料的电子结构发生可逆转变, 从而使玻璃对入射光的反射或吸收特性也发生改变, 进而影响调控透过窗户的光谱与光通量。

通常导电材料中的自由电子在材料表面会形成自由电子气团, 即等离子体。当入射光子的频率与等离子体的振荡频率相匹配时, 将激发表面等离子体共振 (SPR)。此时, 入射光的大部分能量将转化为等离子体共振的能量, 从而使反射光的能量显著降低。而入射光频率低于等离子体的振荡频率时, 材料对入射光的反射率将呈快速增强趋势。由此可见, 调控材料的等离子体频率是调控光谱的有效途径。等离子体频率 ω_p 与材料的自由载流子浓度 n_e 密切相关, 两者存在如下关系:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e^*}} \quad (4)$$

其中: ϵ_0 为真空介电常数; m_e^* 为载流子的有效质量。通过改变载流子浓度可调节等离子体频率, 从而对不同波长范围的光进行选择性地吸收或反射。为使等离子体共振特性进一步增强, 研究人员通常借助纳米晶等结构来诱导局域表面等离子体共振 (LSPR) 现象, 使纳米颗粒在光谱上表现出强共振吸收峰。采用掺杂、电化学充放电等手段提高或者降低载流子浓度可以实现 LSPR 特征峰的蓝移或红移。Milliron 等采用电化学掺杂的方式可逆地调节氧化铟锡 ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO) 纳米晶薄膜的表面等离子体共

振^[19]。当施加负偏压时, LSPR 峰发生蓝移并得到增强。其中, 厚度为 310 nm 的 ITO 纳米晶薄膜在 5.16 V、9 V 条件下的近红外透过率可相差 35%。以 VO_2 为代表的相变材料在相变前后电子结构和晶格结构的改变也会引起自由载流子浓度的变化, 从而显著改变自身的等离子体频率, 实现红外透过特性的切变。同时, 利用 VO_2 等相变材料来构建光学谐振腔结构也是一种调制光吸收的方法。Fabry-Pérot 谐振腔基于入射波与反射波之间的干涉效应, 可实现对特定波段尤其是长波光强的强吸收效果。Hendaoui 等设计了 $\text{VO}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$ 复合膜结构, 薄膜在 8~13 μm 范围内的平均发射/吸收率可自发地由 25 $^\circ\text{C}$ 时的 0.22 切换至 100 $^\circ\text{C}$ 时的 0.71^[20]。此外, 以聚(N-异丙基丙烯酰胺) (pNIPAm) 为代表的相变聚合物水凝胶也可在热刺激下改变聚集特性, 形成具有不同折射率的分相结构, 从而通过 Mie 散射效应来改变光的透过特性。而通过调节相变水凝胶微粒的结构, 可以实现对散射波长、散射方向等特性的调控。Li 等制备了由 pNIPAm 和 2-氨乙基甲基丙烯酸酯盐酸盐 (AEMA) 共聚合而成的 pNIPAm-AEMA 微粒, 并控制其尺寸和内部结构以调节光散射行为^[21]。当温度从 25 $^\circ\text{C}$ 上升到 35 $^\circ\text{C}$, pNIPAm-AEMA 微粒的平均尺寸将由 1 388 nm 减小至 546 nm, 该温度范围内的红外调制率可达 75.6%。在本文中, 主要围绕无机材料的调控进行介绍。

2 多波段调控节能玻璃的研究进展

2.1 可见光-近红外独立调控

在典型的季节性气候下, 透过建筑玻璃的太阳辐射能量最高可超过 800 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, 集中分布在可见光与近红外波段, 其利用策略将显著影响建筑的用能需求。可见光的透过率影响视觉舒适度和电气照明使用, 而近红外则与室内太阳得热与空调负荷息息相关。因此, 独立控制可见光和近红外的透过特性是实现玻璃节能的关键。理想的可见光-近红外独立调控节能玻璃可在“明”、“暗”、“冷”、“暖”4 种模式间切换^[10], 如图 2a。

基于电致变色技术, 将不同电压驱动的可见光调制材料与近红外调制材料通过合理的复合, 可以实现动态调光玻璃对太阳光谱的分级独立调控。常用的可见光变色调制材料为 NbO_x 、 TiO_2 、普鲁士蓝 (PB) 等, 而近红外变色调制材料主要有 ITO、 WO_{3-x} 等。2013 年, Milliron 课题组将 ITO 纳米晶嵌入非晶 NbO_x 玻璃中, 以共价键键合成复合体系 (图 2b),

实现了可见光、近红外光双波段的协同调控^[22]。在 4 V (相对于 Li^+/Li) 电压下, 复合膜层对于可见光和近红外均为高透过。当电压降低至 2.3 V, ITO 纳米晶因电容性吸附引起 LSPR 吸收而令近红外透过率减弱。电压为 1.5 V 时, NbO_x 被 Li^+ 嵌入还原, 导致可见光吸收, 此时可见光与近红外均被阻挡(图 2c)。由于 NbO_x 和 ITO 纳米晶可分别调控可见光、近红外, 这种电致变色玻璃能够在“亮”、“暗”、“冷”状态间逐步切换。随后, 该组选择介孔结构 WO_{3-x} 纳米晶作为近红外调制组分与 NbO_x 复合^[23]。相较于 ITO 纳米晶, 空位掺杂的 WO_{3-x} 纳米晶将在更短波长下(约 875 nm)产生强 LSPR 吸收峰(图 2d)。该波谱与太阳辐射的近红外区域重叠度更高, 因此对近红外的调制效果更好。Huang 等构建了松针状

$\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ 三维网络异质结构, 可在不同驱动电压下呈现透明(“亮”态)、蓝色(“冷”态)、蓝黑色(“暗、冷”态)的变色过程(图 2e 和图 2f)^[24]。“亮”态时, 松针状 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ 于 633 nm、1 800 nm 的透过率分别为 63.5%、75.4%。“冷”态时, 它在 633 nm 处尚可透过 28.4% 的可见光, 而近红外区域 1 800 nm 处的透过率降低至 21.4%。“暗、冷”态时, 它在 633 nm 处能阻挡 81.4% 的可见光, 在 1 800 nm 处能阻挡 91.3% 的近红外光。此外, 三维纳米结构使复合材料体系与电解质具有更大的接触面积, 为电子、离子的输运提供了更多通道。目前, 研究者已相继开发 $\text{ITO}/\text{WO}_{3-x}$ ^[25]、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ NWs/ P_8W_{48} ^[26]、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{PB}$ ^[27] 等不同类型的多组分双波段调控电致变色材料。

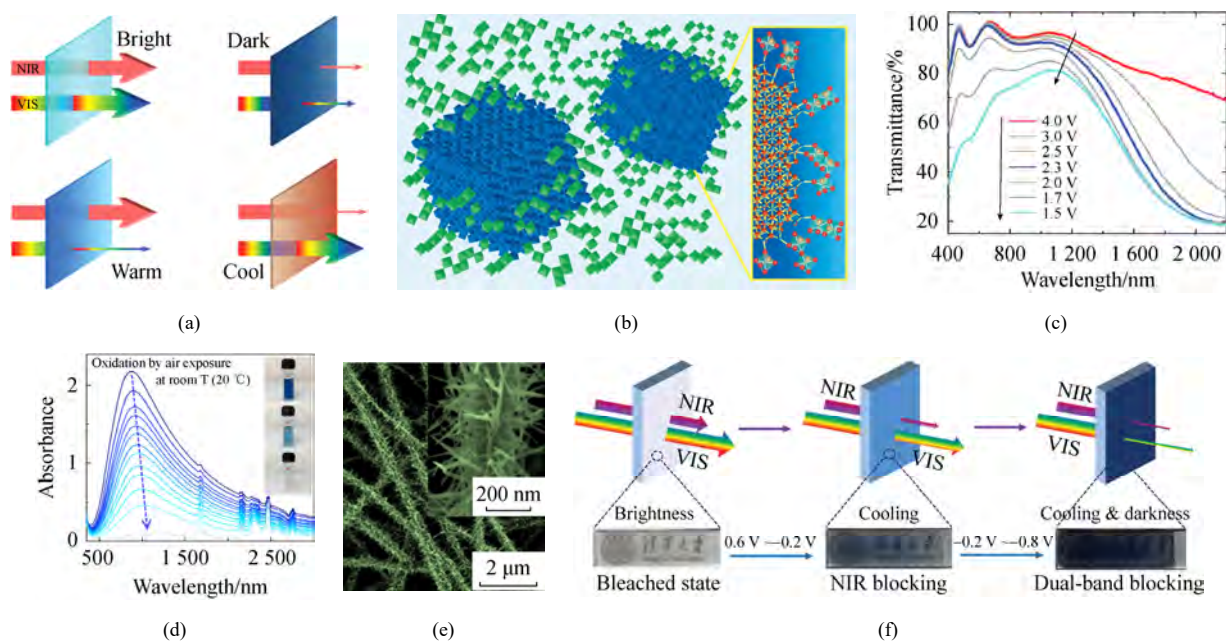


图 2 (a)理想可见光-近红外独立调控节能玻璃的 4 种调制模式示意图^[10]; (b) ITO- NbO_x 复合体系的结构示意图, 其中 $[\text{NbO}_6]$ 八面体单元用绿色表示、ITO 纳米晶用蓝色表示; (c) ITO- NbO_x 复合膜的透射光谱^[22]; (d) WO_{3-x} 于四氯乙烯溶剂中的可见光-近红外吸收光谱^[23]; (e) 松针状 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ 异质结构的 SEM 照片; (f) 双波段调控松针状 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ 异质结构的 3 种调制模式示意图^[24]

Fig. 2 (a) Four modulation modes of the ideal energy-efficient glazing that can tune the visible light and near-infrared light independently^[10]; (b) Schematic of the ITO- NbO_x structure, in which the $[\text{NbO}_6]$ octahedral units are shown in green and the ITO nanocrystals are blue; (c) Transmittance spectra of a typical ITO- NbO_x film^[22]; (d) VIS-NIR absorbance spectra of the WO_{3-x} colloidal solution in tetrachloroethylene^[23]; (e) SEM image of the pine-needle-like $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ heterostructure; (f) Schematic of dual-band pine-needle-like $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ heterostructures at three distinct modes of operation^[24]

考虑到复合材料的设计和制备较为复杂, 将可见光调制功能和近红外调制功能集成在单组份材料中是简化结构、提高工艺可靠性的合理途径之一。以 TiO_2 、 WO_3 为代表的过渡金属氧化物纳米晶体可以通过合成控制(如掺杂、调节形貌)或合成后处理(化学、光化学、电化学反应)等方式对载流子浓度

($10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)进行数量级的调控, 从而影响 LSPR 的波长位置, 使其在宽光谱范围内达到对红外光的可控吸收与反射^[28]。同时, 由于阳离子插层也会引起可见光透过特性的变化, 所以这类过渡金属氧化物具有双波段调制的潜力^[12]。其中, TiO_2 中常被掺入 Nb、Ta 等等价或高价金属原子来调控载

流子浓度。Lee Jim Yang 团队制备的 Ta 掺杂 TiO_2 电致变色玻璃表现出良好的双波段调控能力, 在 550 nm、1 600 nm 处的调制率分别为 86.3%、81.4% (图 3a)^[29]。但掺杂离子半径失配容易导致晶格畸变, 晶体结构的稳定性和晶格中离子的扩散可能会受到影响^[30]。引入本征氧缺陷比异质掺杂更有利于 TiO_2 双波段电致变色性能的提升。该团队采用氟化物辅助法制备含氧空位的 TiO_{2-x} 纳米晶^[30]。氧空位增加了离子嵌入的自由空间、减小了扩散势垒, 因此提高了 Li^+ 在 TiO_{2-x} 晶格中的扩散系数, 使基于 TiO_{2-x} 纳米晶的电致变色器件展现了优异的双波段电致变色性能, 在可见光、近红外波段均表现出极高的调制率(633 nm 处为 95.5%, 800 nm 处为 98.8%, 1 200 nm 处为 90.5%, 1 600 nm 处为 77.5%) (图 3b, 图 3c)。 WO_3 是典型的 n 型过渡金属氧化物, 它具有稳定性好、响应速度快、着色效率高等优点, 因而被广泛用于电致变色双波段调制。Manca 等合成

了一维纳米棒结构的 WO_3 , 旨在利用形貌设计来调节比表面积和离子扩散距离^[31]。 WO_3 纳米棒促使电子和插层离子定向传输, 在 1 200 nm 的近红外调制率可超过 80%。在以 WO_3 作为电致变色层的双波段调控器件中, 文献[32]开发了 $\text{AgNO}_3+\text{TBABr}+\text{LiClO}_4(\text{ATL})$ 复合电解质, 通过控制 Li^+ 的脱嵌与 Ag^+ 的电沉积的次序来选择性地对可见光和近红外进行传输或阻断。全阻挡模式下(同时嵌入 Li^+ 和电沉积 Ag^+), 可见光至近红外范围内的透射率降为 0 (图 3d)。为进一步改善 WO_3 电致变色器件的调制能力, 研究人员在 WO_3 中制造氧空位以获得近红外区域显著的 LSPR 吸收^[33-34]。Lee Jim Yang 团队报道了一种单斜 WO_{3-x} 纳米线^[34]。随着 Li^+ 的嵌入, WO_{3-x} 纳米线晶体结构逐步从单斜相向立方相转变, 薄膜颜色逐渐从无色变为浅绿色、蓝色、深蓝色。2~4 V 电压区间内, 薄膜在 633、800、1 200、1 600 nm 处可分别实现 84.1%、88.3%、84.4%、74.7% 的调制

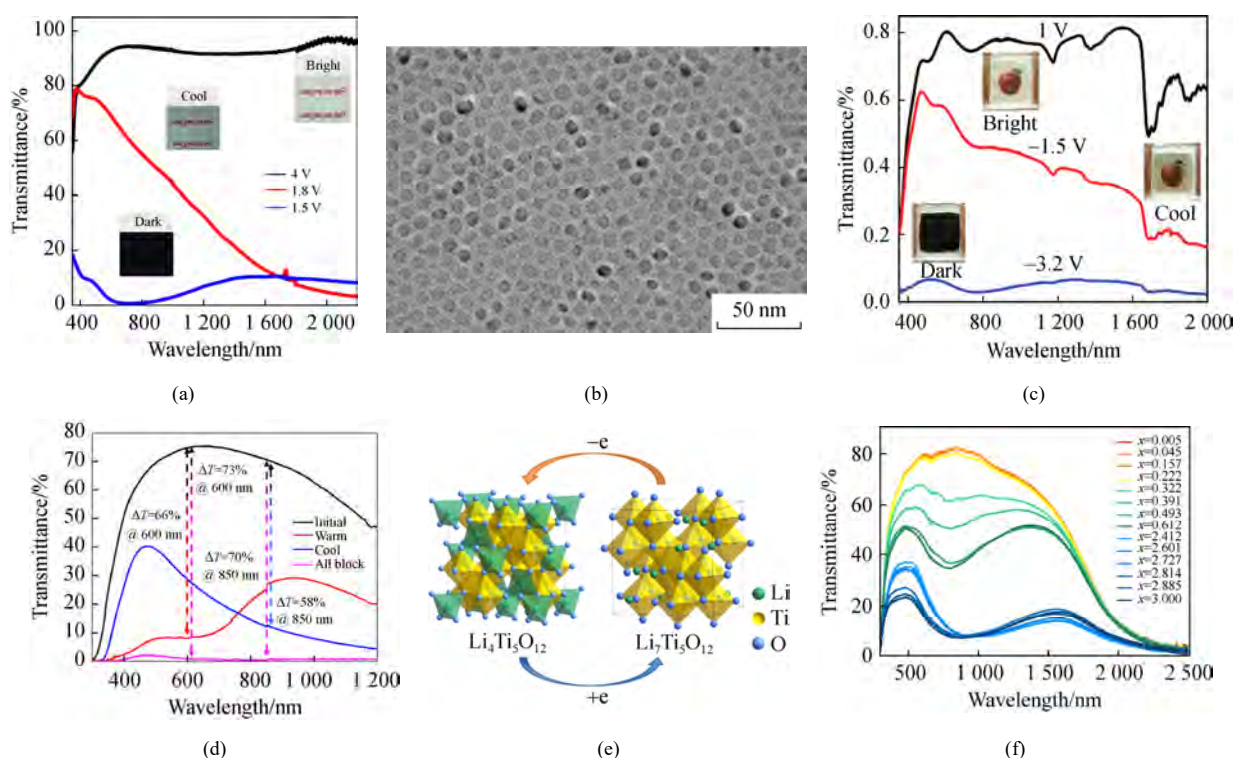


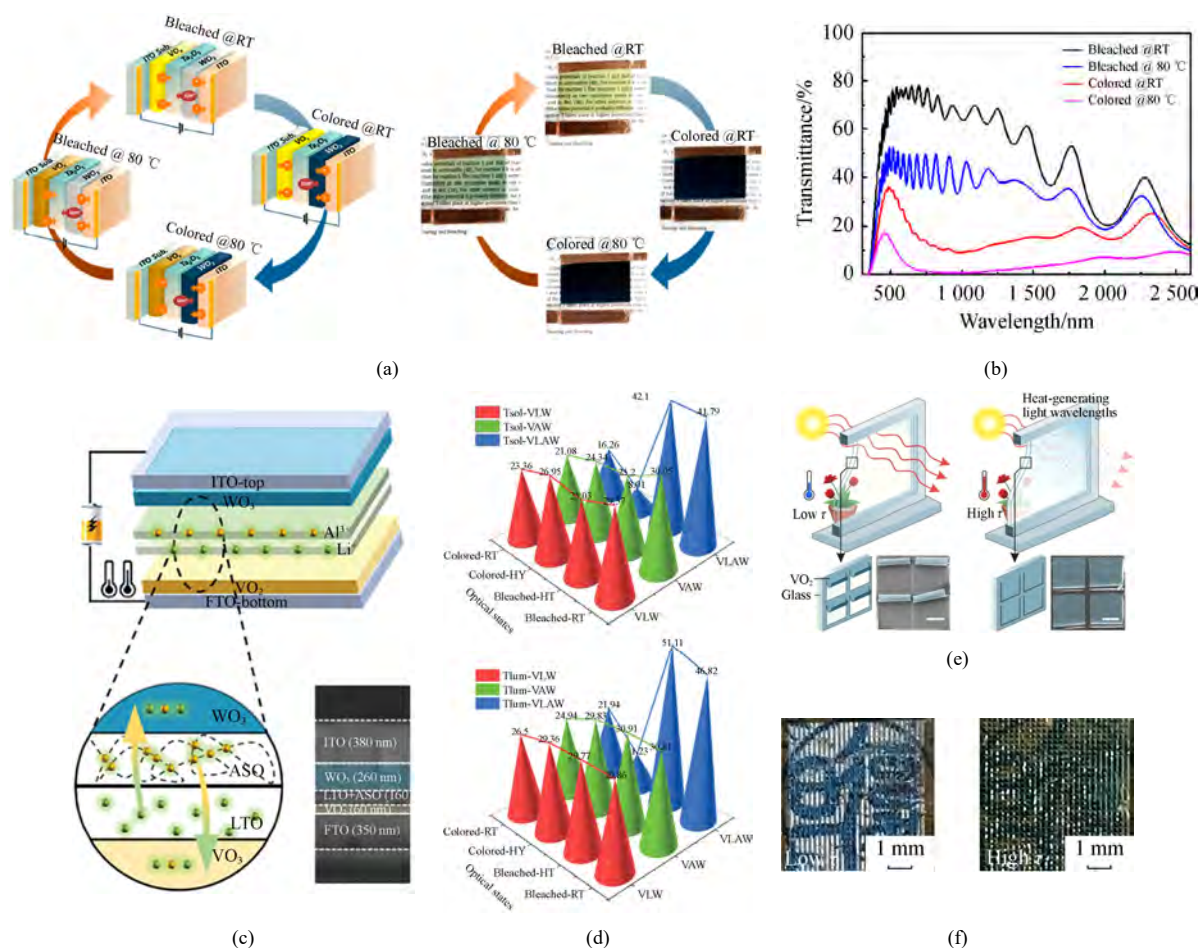
图 3 (a) Ta 掺杂 TiO_2 纳米晶薄膜在不同电压下的透射光谱及对应实物图像^[29]; (b) TiO_{2-x} 纳米晶的 TEM 照片; (c) 基于 TiO_{2-x} 纳米晶的双波段电致变色器件在不同电压下的透射光谱及对应实物图像^[30]; (d) 基于 WO_3 和 $\text{AgNO}_3+\text{TBABr}+\text{LiClO}_4(\text{ATL})$ 电解质的双波段电致变色器件在不同模式下的透射光谱^[32]; (e) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 间的晶体结构转变示意图; (f) $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的透射光谱(x 的数值介于 0~3 之间)^[36]

Fig. 3 (a) Transmittance spectra and corresponding digital photos of the Ta-doped TiO_2 NC thin film at different applied potentials^[29]; (b) TEM image of TiO_{2-x} NCs; (c) Transmittance spectra and corresponding digital photos of the TiO_{2-x} NCs-based dual-band electrochromic device at different applied potentials^[30]; (d) Transmittance spectra of the dual-band electrochromic device based on WO_3 and $\text{AgNO}_3+\text{TBABr}+\text{LiClO}_4(\text{ATL})$ electrolyte under different modes^[32]; (e) Crystal structure switch between $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; (f) Transmittance spectra at different charge states with different x values between 0 and 3 in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[36]

率。另外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 等复合氧化物材料同样具备优异的双波段调控性能。宽带隙半导体 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在锂化过程会转变成金属态 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 材料透过可见光、近红外的程度也随之改变^[35–36]。通过精确控制材料中的 Li 含量, 两波段的透过率对比度均超过 60%, 并且“亮”、“暗”模式的表观温度差异达 7℃(图 3e 和图 3f)^[36]。Yu Pu 团队以离子液体为栅极介质, 通过施加不同栅压在界面处形成不同电场方向的双电层, 可分别驱动离子液体里痕量的 H^+ 与 O^{2-} 在 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 中独立地嵌入与脱出, 实现可逆且非易失性的结构相变^[37]。钙铁石型 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 可转变成嵌入 O^{2-} 的钙钛矿型 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 和嵌入 H^+ 的新相 $\text{HSrCoO}_{2.5}$, 3 种结构在可见光和红外光波段具

有迥然不同的光学吸收特性, 从而可实现双波段电致变色功能。

此外, 灵活联合多种场致变色技术也是实现可见光–近红外协同调控的常用策略。Han 等构筑了基于 $\text{VO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ 复合功能层的调光玻璃^[38]。其中, WO_3 作为电致变色层来调节可见光透过, 而 VO_2 作为热致变色层调节近红外透过率。通过同时调整电压和温度, 实现了 4 种不同的调制状态(图 4a~图 4b)。而后, Jia 等用 LiTaO_3 代替上述结构中的 Ta_2O_5 ^[39]。低电压下, Li^+ 嵌入诱导 VO_2 发生相变, 并将其相变温度降低 10℃ 以上。由于 Al^{3+} 从 WO_3 中嵌入/脱出时可表现出更高的光学对比度和更快的响应速度, $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ 复合固体电解质也被用于此结构。 $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$



T_{sol} and T_{lum} represent the solar energy regulation and the luminous transmittance, respectively.

图 4 基于 $\text{VO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ 复合功能层的调光玻璃在 4 种光学调制模式下的: (a) 示意图和 (b) 光谱^[38]; (c) 基于 $\text{VO}_2/\text{LTO}/\text{ASO}/\text{WO}_3$ 复合功能层的电–热双响应调光玻璃的结构示意图; (d) 基于 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ 3 种不同类型电解质的电–热双响应调光玻璃的太阳光调制率、可见光透过率对比图^[40]; (e) 卷曲节能窗在低温、高温时的工作原理图; (f) 卷曲节能窗在低温、高温时的实物展示图^[42]

Fig. 4 (a) Schematic and (b) optical spectra of the $\text{VO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ -based device at four different optical modes^[38]; (c) Schematic of $\text{VO}_2/\text{LTO}/\text{ASO}/\text{WO}_3$ -based electric-thermal dual responsive devices; (d) T_{sol} and T_{lum} of the Li^+ , Al^{3+} and $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ based electric-thermal dual responsive devices^[40]; (e) Schematic of rolled-up energy-efficient window for high transparency at low temperature and blocking sunlight at high temperature; (f) Photograph of rolled-up energy-efficient window at low temperature and high temperature^[42]

的协同效应进一步降低 VO_2 的相变温度, 在提升可见光、近红外调制程度的同时也改善了着色率、循环耐久性等电致变色关键性能指标(图 4c~图 4d)^[40]。该团队还结合光致变色和热致变色, 设计了荧光层/光致变色层/ VO_2 结构^[41]。荧光层将紫外光转化为可见光发射, 增强了可见光透过率。当紫外光比例增加到 5%, 紫外光会穿透荧光层并激活下方光致变色层吸收可见光。复合膜层的太阳光调制率较原始 VO_2 层提高了约 27%。除了依靠材料本征变色效应以外, 简单的热应力刺激也能够快速实现器件光学性能的调制。Li 等受百叶窗启发, 借助纳米薄膜自卷曲技术实现了 VO_2 薄膜在石英衬底表面的可控卷曲^[42]。通过应变调控与温度响应, 具有内应力梯度的 VO_2 薄膜在卷曲与平面状态间切换。低温时, VO_2 薄膜卷起, 使太阳光透过。高温时 VO_2 薄膜转变为金属态并自发展开以屏蔽太阳光。由于相变区间内不同温度对应不同卷曲曲率, 玻璃可实现从可见至近红外区域的多级光控制(图 4e 和图 4f)。

2.2 近红外-长波红外独立调控

在节能玻璃的热调控方面, 目前的多数工作通常只关注近红外光的调节, 与辐射制冷/制热密切相关的长波红外波段常被忽视。缺乏长波红外调制功能的调光玻璃仅在太阳辐射存在时才能调节温度, 而中国日均日照时间不足 12 h, 玻璃的节能作用不能充分发挥。由于室内与室外环境之间的长波红外热辐射交换是全天候不间断地进行, 调控长波红外更有利于提高窗户玻璃的气候适应性。玻璃在长波红外具有低发射率可以避免热量向外辐射, 实现辐射保温。反之, 玻璃的长波红外发射率高, 便于向外释放热量, 达到零能耗的被动降温。理想的近红外-长波红外独立调控节能玻璃面向不同气候的光谱特性如图 5a 所示^[43]。在炎热环境下, 太阳辐射中的近红外光被阻挡以抑制室温攀升, 长波红外区域维持高发射率促进辐射降温。冬季, 近红外光透过窗户辅助室内采暖, 长波红外发射率自动降低以减少热量损失。因此, 研制动态适应太阳辐射和昼夜气候变化的节能玻璃可以有效降低建筑能耗^[43-44]。

具有可逆半导体/金属相变特征的无机物 VO_2 常被用于调控近红外光^[45]。通过在 VO_2 中掺入高价态离子如 Nb^{5+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} 等, 可以使纯相 VO_2 过高的相变温度(约为 68°C)降低至室温附近^[46-47]。当环境温度低于相变温度, 单斜结构的半导体态 $\text{VO}_2(\text{VO}_2(\text{M}))$ 具有较高的近红外透过率。环境温度高于相变温度时, 半导体态 VO_2 可快速切变为金红

石结构的金属态($\text{VO}_2(\text{R})$), 显著提高近红外的反射率(图 5b)^[7, 48]。而相变前后 VO_2 的可见光透射率基本保持不变。凭借此特性, 在玻璃基底上涂覆或沉积 VO_2 薄膜可实现近红外透过率的自适应调控。

然而当 VO_2 处于高于相变温度的金属态时, 它在长波红外区域的热发射率也会明显减小, 该特性与高温下节能玻璃的高发射需求特性相反。为了解决该矛盾, 研究者提出将 VO_2 与其他金属反射层结合, 构建 Fabry-Pérot 谐振腔结构来增强高温下长波红外的吸收, 进而提高节能玻璃的发射率。2018 年, 有研究人员制备了由 $\text{VO}_2/\text{MgF}_2/\text{W}$ 多层薄膜组成的自适应热相变节能玻璃, 并通过集成 Ge/MgF 堆叠结构的光谱选择性滤光片抑制 $8\sim 13\ \mu\text{m}$ 外其余红外波长范围内的吸收^[43, 49]。理论计算结果显示, VO_2 从半导体态至金属态的相转变过程能够有效驱动长波红外区域的发射率增加。

虽然上述策略可逆转基于 VO_2 的复合结构的长波红外发射率变化, 但金属薄膜的引入会降低可见光透明度, 并不适用于节能玻璃。于是, 研究者尝试使用透明导电氧化物材料 ITO 解决这一问题。Wang 等运用 Fabry-Pérot 谐振腔的共振吸收原理, 构筑 $\text{VO}_2/\text{PMMA}/\text{ITO}$ 涂层(图 5c)^[43]。温度较低时, 复合膜可同时透过可见光、红外光。温度升高, 复合膜呈金属-介质-金属状态, 形成 Fabry-Pérot 腔。调节层厚使长波红外产生共振吸收峰, 涂层在长波红外区域的吸收增强, 达到辐射降温的目的。这种近红外-长波红外双波段调控节能玻璃的太阳光调制能力为 9.3%, 长波红外发射率可由低温时的 0.21 增至高温时的 0.61(图 5d)。除了引入谐振腔结构, Ke 等还通过可切换叠加序列的交织结构(图 5e)来实现光谱的选择性调控^[50]。薄膜由 ITO、PET、 $\text{W}-\text{VO}_2$ 、PVC 依次排列构成。如图 5f 所示, 体系在寒冷天气处于“0”状态。此时, 每层材料都可透过可见光与近红外。又因能够反射长波红外的 ITO 位于顶层, 体系具有低发射特性。炎热天气下, 体系切换至“1”状态。 $\text{W}-\text{VO}_2$ 转变为金属态, 会反射近红外光。同时, 强烈吸收长波红外的 PVC 材料变成顶层, 体系的长波红外发射率也随之提高。在状态从“0”到“1”的过程中, 近红外透过率减少了 18%, 而长波红外发射率增加了 57%(图 5g)。

2.3 节能效果评估

多波段调控节能玻璃在不同测试条件下的光谱特性反映了其光、热管理水平。为了进一步考察和验证玻璃的节能潜力, 通常还要求评估它的实际节

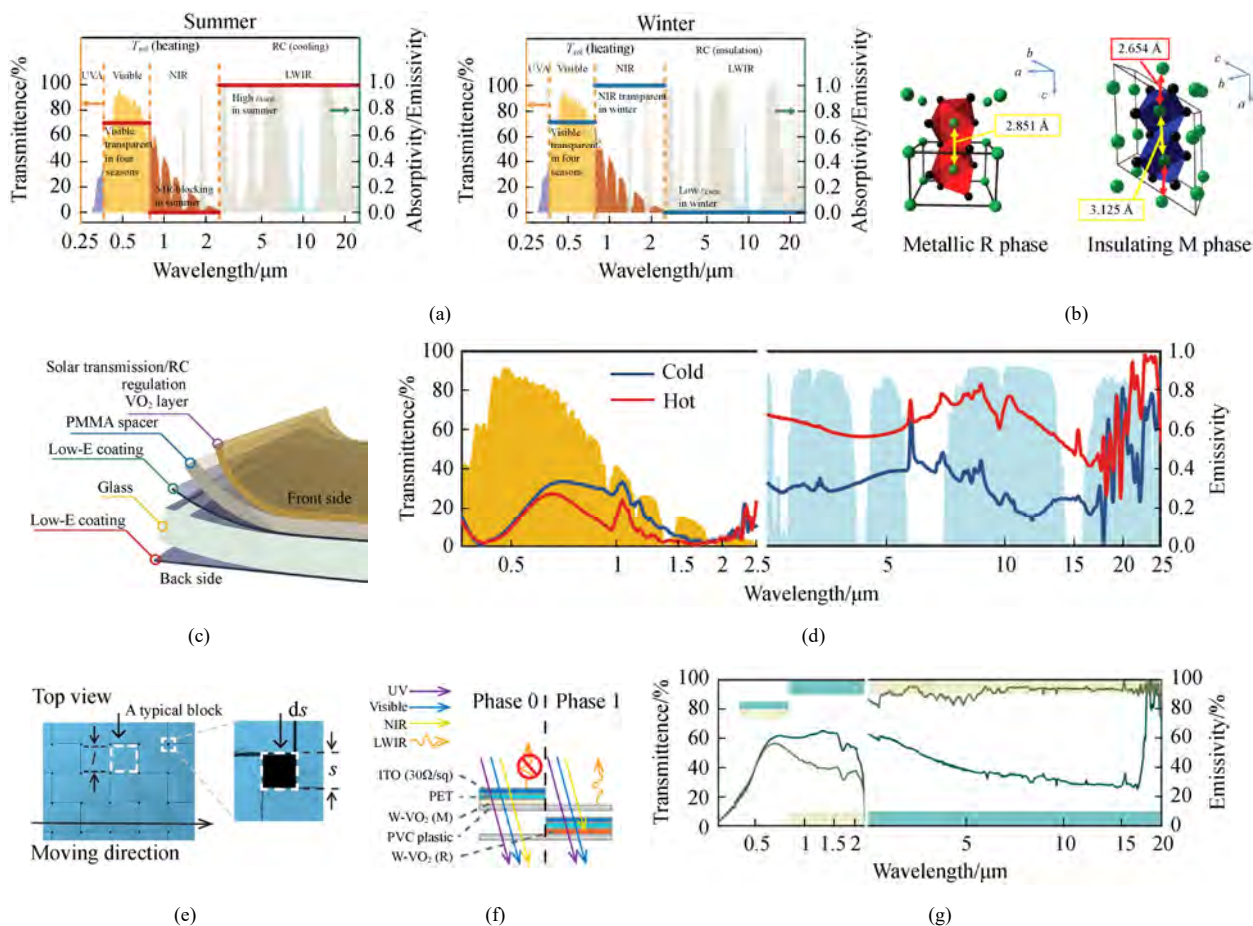


图5 (a)理想近红外–长波红外独立调控节能玻璃面向不同气候的光谱特性^[43]; (b)高温金属相 VO_2 与低温半导体相 VO_2 的晶体结构示意图^[48]; (c)基于 VO_2 /PMMA/ITO 结构的节能玻璃示意图; (d)基于 VO_2 /PMMA/ITO 结构的节能玻璃在寒冷、炎热环境下的光谱^[43]; (e)具有表面可切换结构的节能玻璃俯视图; (f)基于 ITO/W- VO_2 /PVC 可切换结构的节能玻璃示意图, “0” 状态、“1” 状态分别对应寒冷、炎热环境; (g)基于 ITO/W- VO_2 /PVC 可切换结构的节能玻璃光谱^[50]

Fig. 5 (a) Spectra of the ideal energy-efficient glazing that can tune the near-infrared light and long-wave infrared light independently^[43]; (b) Schematic of the crystal structures of VO_2 in the high-temperature metallic phase and the low-temperature insulating phase^[48]; (c) Schematic of the VO_2 /PMMA/ITO-based energy-efficient glazing; (d) Spectra of the VO_2 /PMMA/ITO-based energy-efficient glazing in cold and hot environment^[43]; (e) Top-view schematic of the energy-efficient glazing with switchable surface; (f) Schematic of the ITO/W- VO_2 /PVC-based switchable structure designed for the energy-efficient glazing. Phases 0 and 1 are for cold and hot states, respectively; (g) Spectra of the ITO/W- VO_2 /PVC-based switchable structure designed for the energy-efficient glazing^[50]

能效果。常见的能效评估方法包括室内试验、户外试验和能耗模拟。可靠的评估方法将为建筑节能方案的制定和优化提供有力参考。

室内试验和户外试验能够直观地显示使用节能玻璃引起的温度差异。这 2 种评估方法基于所搭建的房屋微缩模型来进行。房屋模型的结构根据测试需求进行设计, 模型一般由主体基材、待测试的节能玻璃、隔热材料以及热电偶等部件制成。隔热材料的作用在于隔绝户外试验中的传导、对流散热, 实现独立的热辐射节能效果评估。而热电偶放置于模型内部, 并通过数据采集器与电脑连接, 以监测模型内的实时温度变化。在室内试验中, 采用太阳

光模拟器照射嵌入待测节能玻璃或对照玻璃的房屋模型, 对比两者在理想状态下的玻璃节能效果。由于室内试验的环境波动较小, 而真实应用场景下的窗户玻璃会受温度、湿度、风速、太阳辐照度等气象因素的影响, 所以也可通过户外试验对节能玻璃进行实测和节能评估。户外试验还需利用温湿度计、风速计、光功率计分别来实时监控环境温湿度、风速、太阳辐照度的变化。具体的试验装备与测试细节也因节能玻璃的调控特点差异而不尽相同。如 Wang 等在寒冷室内与炎热户外对其制作的发射率可调热致变色玻璃进行了节能评估^[51]。用于试验的玻璃箱体尺寸约为 $20\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 30\text{ cm}$, 热致变色玻

璃(10 cm×10 cm)固定在箱体顶部, 除顶部以外的其他区域则包裹聚苯乙烯泡沫塑料以削弱外界热量对测试的影响。室内测试中, 由于太阳光模拟器无法在温度仅-7℃的冷室运行, 以 100 W 的加热灯泡作为替代光源, 箱体中通过电加热器来控制内部温度。相应的无任何遮蔽物的户外试验在新加坡开展, 连续记录的白天箱内温度变化数据充分证明玻璃的可调长波红外发射率将有助于夏季建筑节能。Yin 等

搭建了如图 6b 所示的户外测试系统以评估剪纸结构辐射可调透明节能窗(图 6a)的实际控温能力^[52]。以泡沫箱体作为房屋模型, 贴有剪纸围护结构的玻璃垂直安装在箱体侧面, 箱体内部热电偶实时测量室内温度, 温湿度计同时监测环境温度、湿度等实时气象数据。其通过剪纸结构辐射角度的调控可实现制冷与加热模型的切换, 在日间和夜间的温度变化如图 6c。

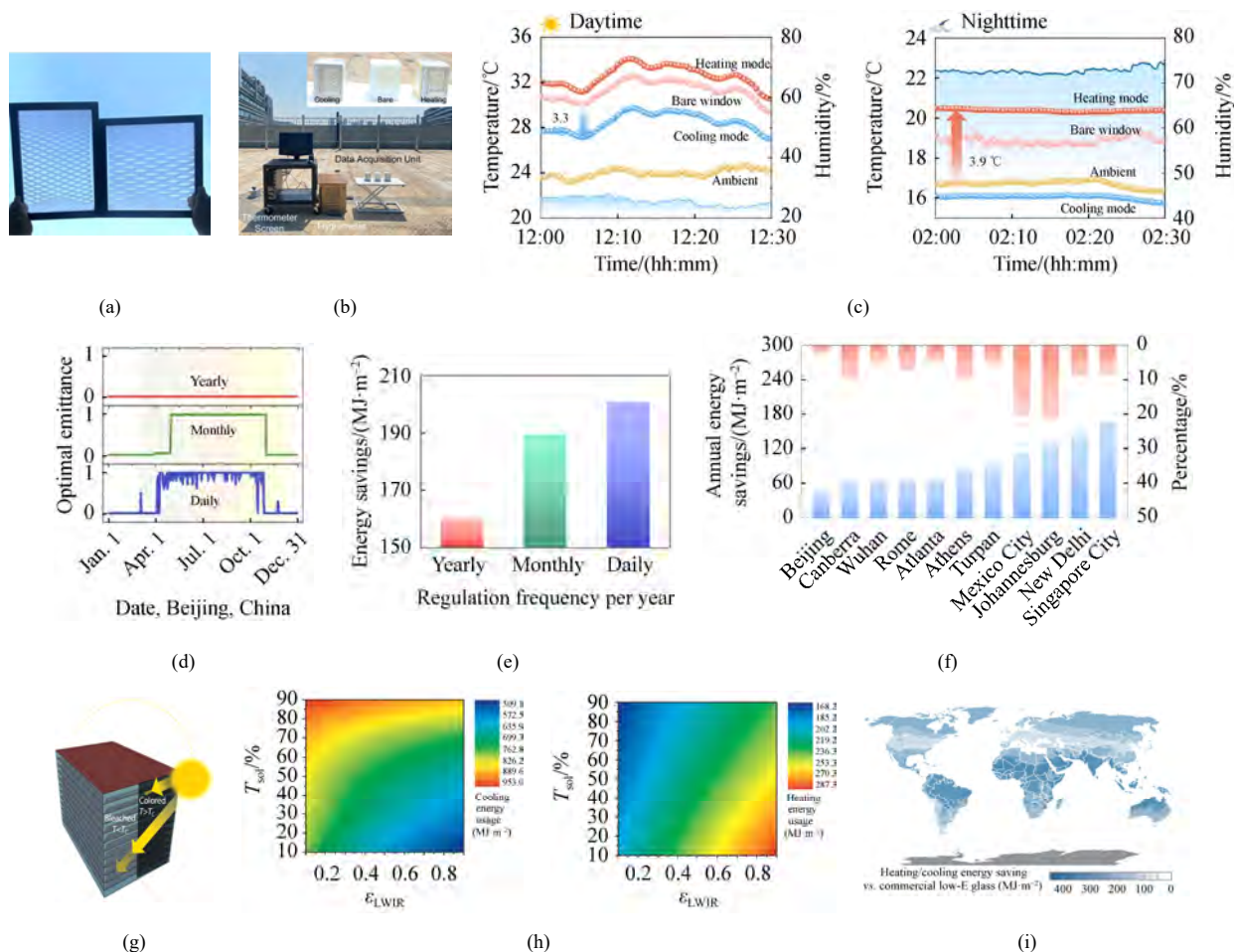


图 6 (a)剪纸结构辐射可调透明节能窗的实物图; (b)剪纸结构辐射可调透明节能窗的户外测试实验装置图; (c)剪纸结构辐射可调透明节能窗在日间制冷模式和夜间加热模式下的温度变化曲线^[52]; (d)北京地区不同时间周期下的建筑窗户的最优发射率计算值; (e)年度节能量在(d)中最优发射率计算值对应的; (f)力致响应双模态节能窗在全球 11 个典型城市中的节能效果^[54]; (g)用于建筑能耗分析的 95 层高窗墙比(12%)中型办公楼模型^[55]; (h) Albuquerque 地区建筑玻璃的太阳光透过率(T_{sol})与长波红外发射率(ϵ_{LWIR})对制冷(左)和制热(右)能耗的影响; (i)基于 $VO_2/PMMA/ITO$ 结构的节能玻璃在全球范围内的节能量(相对于市售 Low-E 玻璃)^[43]

Fig. 6 (a) Photograph of large kirigami envelope windows; (b) Photo of the experimental apparatus for kirigami envelope windows on an outdoor platform; (c) Outdoor performance of the kirigami envelope under cooling mode during daytime and heating mode during nighttime^[52]; (d) Calculated optimal emissivity of windows in Beijing with different regulation frequencies of yearly, monthly and daily, and (e) their annual energy savings; (f) Annual energy savings of the mechano-responsive dynamic window and the percentage in total energy consumption in 11 cities^[54]; (g) Diagram of the highly glazed (95% window-to-wall ratio) 12-story medium office building used for building energy analysis^[55]; (h) Mapping result on the effects of T_{sol} and ϵ_{LWIR} to the cooling (left) and heating (right) energy usage in Albuquerque; (i) Estimated world heating and cooling energy-saving of the $VO_2/PMMA/ITO$ -based energy-efficient glazing against a commercial low-E glass as the baseline^[43]

室内试验与户外试验获取的是短期和局部区域内的节能数据,而且不能直接得到实际房屋和不同地区的节能信息。因此,常结合能耗模拟软件来综合评价玻璃的节能潜力。能耗模拟是采用建筑能耗模拟软件在计算机平台上预测窗户玻璃的节能效率。主流能耗模拟软件包括(IES)、TRNSYS、ESP-r、DOE-2、DeST、EnergyPlus 等。有关动态调光玻璃的研究中,EnergyPlus 的使用较为普遍,该软件的计算过程考虑了建筑所有围护结构的辐射、对流和传导以及建筑内部热源与散热器的能耗、环境的直接/间接太阳辐射通量、从地面和周围建筑反射的能量,从而来获取建筑物在全年或更长时间内所消耗的能量^[53]。Zhou 等利用 EnergyPlus 对北京地区双层建筑模型的玻璃发射率进行动态优化,计算获得了不同时间周期下窗户玻璃所需的最佳发射率以及年度节能量(图 6d 和图 6e),并以此为依据设计制备了力致响应加热/制冷双模态节能窗^[54]。随后研究人员评价了此双模态窗户在全球 11 个典型城市中的节能效果。模拟结果表明双模态窗户每年将节约 45.5~166.5 MJ·m⁻² 的加热、制冷总能耗,相当于全年建筑总能耗的 2.5%~21.4%(图 6f)。Wheeler 等应用 EnergyPlus 能耗模拟指导金属卤化钙钛矿热致变色玻璃的设计,确定钙钛矿材料的最佳相变温度范围^[55]。模拟工作创建了窗墙比为 12% 的 95 层中型办公楼模型(图 6g),探究美国 8 个气候区的全年建筑节能情况。模型来自于美国能源部商业参考建筑数据库,除窗户玻璃外的其余配置(墙壁/屋顶绝缘、设备效率、运行时间表等)均遵循美国暖通空调制冷工程师协会(ASHRAE)发布的 90.1—2010 标准。建筑的一次能源使用量包括电力和天然气消耗。能耗数据表明由于该热致变色玻璃可调节建筑的冷热负荷,它每年将比普通双层玻璃节省更多能耗。当转变温度为 20~27.5℃ 时,节能效果最佳。Wang 等在 W-VO₂/PMMA/ITO 双波段调控节能玻璃的研究工作中借助 EnergyPlus 探讨了太阳光透过率与长波红外发射率对建筑制冷/制热能耗的影响^[43]。该项研究以窗墙比为 30% 的单层办公楼为模型,模拟地域横跨全球 7 个气候区。结果显示对于所有 7 个区域,太阳光透过率为 10%、长波红外发射率为 0.9 时建筑的制冷能耗最低,而太阳光透过率为 90%、长波红外发射率为 0.1 时制热能耗最低(图 6h)。另外,还将此双波段调控节能玻璃与市售 Low-E 玻璃作对比,对 12 层大型办公楼模型展开全面能耗模拟。计算时建筑模型的

运行时间、照明消耗系数、杂项负荷等内部边界条件设置基于参考数据库中的推荐参数。玻璃的热致变色特征模拟依靠 EnergyPlus 内置的热致变色模块。相比于市售 Low-E 玻璃,双波段调控节能玻璃在全球各气候区(尤其是四季分明地区)的节能优势显著,并且它最多将节约 324.6 MJ·m⁻² 的制冷/制热能耗(图 6i)。

3 多波段调控节能玻璃的商业应用挑战

多波段调控节能玻璃在降低建筑能耗方面展现出极大潜力,但尚处于实验室研究阶段且存在诸多挑战。为契合实际应用,商业化的多波段调控节能玻璃需符合以下条件。首先是节能效果优越,要保证切实的节能收益,提升多光谱波段的利用率始终是研发动态调光玻璃的核心;其次是可规模量产能力,可标准化的宏量生产可显著节省时间和经济成本;再者是性能稳定可靠,与建筑同寿命的节能玻璃需要在服役期间能稳定工作,能适应严苛的环境。节能玻璃的频繁失效必然导致资源浪费和成本增加。因此,多波段调控节能玻璃的实际应用依旧面临些许亟待攻克的技术难题。

3.1 全波段独立调控

现阶段,多波段调控节能玻璃在可见光-近红外、近红外-长波红外双波段独立调控领域已取得进展,然而可见光-近红外-长波红外三波段独立协同调控的研究仍鲜有报道。

近期,研究人员利用电致变色、热致变色、力致变色等技术实现了太阳辐射和长波红外辐射的独立调控。Rao 等设计了一种由单层石墨烯、金网格、聚乙烯(PE)构成的超宽带透明导电电极(UWB-TCE),该电极在 0.2~20 μm 波段兼有高透光率与低电阻率(图 7a)^[56]。电极随后与 ITO 玻璃、含有银和铜离子的凝胶电解质等组装为电致变色器件(图 7b)。通过控制银、铜金属电沉积诱导 LSPR,器件可在太阳能加热和辐射冷却之间动态切换,太阳辐射调制率和长波红外辐射调制率分别达到 0.27 和 0.74 (图 7c)。Lin 等以温敏材料水凝胶 PNIPAM 中的水分子来调整长波红外辐射,利用 PNIPAM 的低温水吸附、高温水释放特性,并结合银纳米线(AgNWs)的热反射能力,通过复合实现了拓宽光谱调控范围的目的(图 7d 和图 7e)^[57]。这些体系能够在可见光至长波红外范围内进行光学性质的调节。然而,目前的研究仍有局限性,如在调制过程中,太阳辐射中可见光的透过率也会与近红外光呈现同步变化。低

温下, 可见光与近红外光均被阻挡, 对窗户玻璃的采光需求带来影响。由于不同光谱区间的光学常数存在耦合, 兼顾可见光、近红外和长波红外波段的选择性调控以获得整体均衡的性能仍是挑战。此外,

目前电致变色技术中针对可见光与近红外光的调制方式以吸收为主, 但这种方式并不能完全隔绝热量, 在后续的研究工作中需要强化基于反射的调节机制。

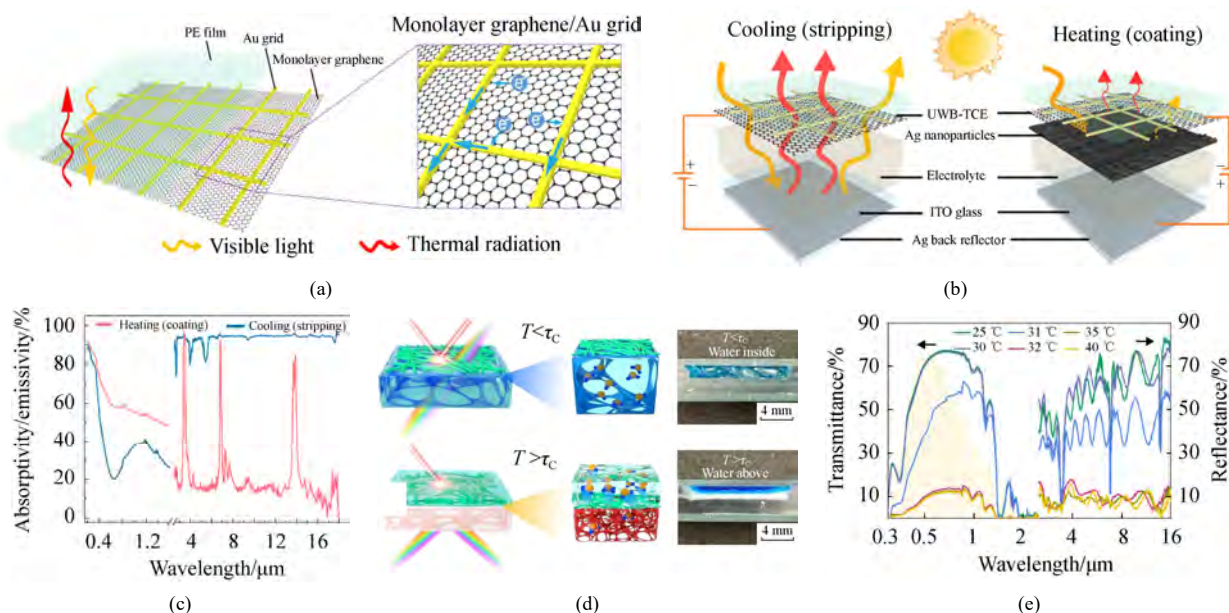


图 7 (a)超宽带透明导电电极(UWB-TCE)的结构示意图; (b)基于 UWB-TCE 的宽谱调控电致变色器件结构示意图; (c)基于 UWB-TCE 的宽谱调控电致变色器件在制冷、制热模式下的发射光谱^[56]; (d)基于水凝胶(PNIPAM)的太阳辐射—长波红外独立调控节能窗在不同温度下的发射光谱; (e)基于水凝胶(PNIPAM)的太阳辐射—长波红外独立调控节能窗在不同温度下的工作原理示意图; (e)太阳辐射—长波红外独立调控节能窗在不同温度下的光谱^[57]

Fig. 7 (a) Schematic of the proposed ultra-wideband transparent conducting electrode (UWB-TCE); (b) Schematic of electrochromic device based on UWB-TCE with the ability of ultra-wideband modulation; (c) Emissivity spectra of the electrochromic device based on UWB-TCE at cooling and heating modes^[56]; (d) Schematic of the working mechanism and (e) spectra for the PNIPAM-based solar and long-wave infrared light regulatory window at different temperatures^[57]

3.2 大面积制备

多波段调控节能玻璃的规模量产是产业化的核心难点。目前实验室的研究都是以小面积(0.25 m²内)调光玻璃为主。虽然小面积调光玻璃制备手段种类繁多, 且被证实能够达到突出的节能效果, 但大面积调光玻璃的制备仍存在技术壁垒。多波段调控节能玻璃由于涉及电致变色、热致变色, 比普通镀膜玻璃的生产难度更大。

电致变色玻璃受外加电场的控制, 它需要性能优异的透明导电材料作为电极。透明导电电极多采用 ITO, ITO 高昂的制造成本是制约电致变色玻璃大规模应用的因素之一。另外, 大尺寸 ITO 的电阻较高, 电流经过 ITO 电极传输到电致变色层会产生压降。电致变色层的极化电压不一致, 不同区域氧化还原反应不同步, 因此在整块玻璃上产生了颜色差异。尤其在反复循环后, 大面积电致变色玻璃的着色均匀性问题愈加显著。另外, 实验室研究中, 多波段调控节能玻璃的膜层制备常采用化学气相沉

积法、溶胶—凝胶法、水热和溶剂热等方法。但在实际生产中, 这些材料加工工艺还需进一步优化改良以匹配大规模量化的要求。

3.3 服役性能

节能玻璃的服役性能对其实际应用有决定性影响。窗户玻璃的使用年限一般要求至少为 15 年, 但受材料自身耐候性或器件结构稳定性的限制, 目前多波段调控节能玻璃的寿命还不能完全满足产业化需求。就电致变色玻璃而言, 离子和电子频繁地嵌入及脱出容易导致电致变色材料的晶体结构发生一定变化, 光学性能也将随之改变。而且常用电极与电致变色薄膜多为杨氏模量较大的无机材料。在外界温度波动、机械冲击等刺激下, 它们或将产生不可逆的应变, 引发薄膜破裂或界面剥离, 最终致使性能急剧下降。此外, 部分基于液态电解质的电致变色玻璃在高驱动电压下, 其电解质易分解形成副产物, 大大降低循环稳定性^[58]。对于热致变色玻璃, 常用的 VO₂ 材料存在稳定性不佳的问题, 发生相变的过程也伴随着体积

的轻微改变, VO₂ 晶体表面易产生微裂纹, 造成热致变色性能逐渐丧失^[59]; 另一方面, VO₂(M)并非热力学最稳定的结构, 在高温高湿下极易被氧化而失去相变能力, 导致动态调玻璃失效^[60]。

为提高动态调光玻璃的可靠性, 研究者一直尝试各种改进方法。Yu 等发现具有三维网络状晶体结构的 Nb₁₈W₁₆O₉₃ 比 WO₃、NiO 的空位尺寸更大^[61]。Li⁺脱嵌过程中, 它的结构变化非常微小。因此相应的电致变色器件在循环 8 000 圈后仍表现出极高的光学调制率。Ma 等设计了一种 Ag–Au 纳米线透明电极, 将其用于电致变色节能窗以改善柔韧性^[62]。针对基于 VO₂ 的玻璃器件, 常规手段是在 VO₂ 薄膜表面添加缓冲层、保护层或者对 VO₂ 粉体构建核壳包覆结构。近期, Cao 等通过一步连续溅射法制备了含氧量呈梯度变化的氧化钒复合薄膜(V₂O₃/VO₂/V₂O₅)^[63]。研究利用了钒氧化物同系物性质的内在相似性, 内侧 V₂O₃ 作为缓冲层, 而热力学稳定的 V₂O₅ 作为保护层以增强薄膜对水、氧的抵抗力。加速测试表明, 薄膜的预期使用寿命约为 20 年。文献[64]报道了通过引入种晶, 令 VO₂ 纳米棒嵌入无定形 V₂O₅ 基质中。该结构将削弱由晶体无定形界面引起的晶格失配, 而且稳定的氧化物屏障能减少氧气进入薄膜基质。经过 50 d 的加速老化测试, 复合薄膜保留了 90% 以上的调制功能, 预计可达 33 年的使用寿命。

在实验室研究中, 有效的稳定性评估方法十分关键。部分研究往往只进行了短期的循环测试或户外测试, 难以反映真实的耐久水平。进行长期户外测试将有助于评价节能玻璃在实际应用条件下的性能衰减程度。加速劣化实验也常被用于进行玻璃的失效分析, 即将玻璃放置于高温高湿环境中开展老化测试。目前, Hallberg–Peck 加速模型的应用最为普遍, 公式如下:

$$AF = \exp \left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_{\text{use}}} - \frac{1}{T_{\text{test}}} \right) \right] \left(\frac{RH_{\text{test}}}{RH_{\text{use}}} \right)^n \quad (4)$$

式中: AF 为加速因子; E_a 为器件的活化能(eV); k_B 为 Boltzmann 常数($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$); T_{use} 、 T_{test} 分别为器件的实际使用温度(K)、加速测试的温度(K); RH_{use} 和 RH_{test} 为实际使用湿度(%)和加速测试的湿度(%)。该模型基于 Arrhenius 方程, 综合考虑了温度和湿度对器件寿命的影响。

4 总结与展望

建筑能耗占全国能源消耗总量的 30% 以上, 并

呈逐年递增趋势。如何借助技术创新达到节能环保的目的是当今建筑领域的研究热点。窗户玻璃作为建筑幕墙的主要部件, 是重要的采光和换热通道。发展玻璃节能技术对建筑产业的绿色升级起到决定性作用。动态调光玻璃能按照天气变化或个人需求改变自身光学性质, 可逆地调节室内光强、温度, 因此广受业界青睐。但目前多数动态调光玻璃的光谱调制范围往往仅针对可见光、近红外、长波红外中的某一波段。该弊端限制了它的节能效率, 也削弱了实用价值。而将光谱调制范围扩展至多波段则能显著提高光谱利用率, 有望实现良好的光热管理能力, 进而推动“双碳”目标的落实。迄今, 研究人员结合电致变色、热致变色等技术, 凭借巧妙的结构设计开发了可见光–近红外双波段、近红外–长波红外双波段独立调控的动态调光玻璃。但由于材料和工艺的限制, 目前全波段独立调控、大面积制备、服役性能仍然是其产业化进程的瓶颈, 值得深入探索。此外, 其他新兴技术的发展也为多波段调控节能玻璃的未来研究方向提供了新思路:

1) 机器学习辅助光谱优化: 多波段调控节能玻璃的膜结构设计涉及复杂的光学作用, 玻璃体系的研发通常需要反复调试结构参数, 导致较长的实验周期。机器学习法通过建立膜层的光学结构模型, 便可快速模拟薄膜中的光学传输过程, 预测其光学性质, 为实验合成提供清晰、可靠的指导。当前, 机器学习已被应用于透明辐射制冷玻璃的膜层结构设计, 并且依据模拟结果制得的实物样品可令房屋模型的腔室温度降低 6.1°C , 验证了机器学习在光学薄膜设计方面的可行性^[65]。所以, 对于多波段调控节能玻璃的研究, 科研人员也可考虑利用机器学习的高效求解来简化试验过程, 从而快速获得玻璃器件的最优结构和对应材料, 降低时间成本。

2) 多功能集成: 目前的多波段调控节能玻璃仅为建筑物提供照明、供热、制冷功能, 下一代先进的多波段调控节能玻璃可以附加其他功能以适应更广泛的应用场景。如结合热电、光伏等设备来收集并储存能量, 通过自供电功能以减少实际使用时的额外电力消耗。此外, 还能令节能玻璃与传感系统集成, 使其同时具有监控、检测的能力。

参考文献:

- [1] KE Y J, ZHOU C Z, ZHOU Y, et al. Emerging thermal-responsive materials and integrated techniques targeting the energy-efficient smart window application[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(22): 1800113.
- [2] KE Y J, CHEN J W, LIN G J, et al. Smart windows: electro-, thermo-,

- mechano-, photochromics, and beyond[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(39): 1902066.
- [3] ZHAO X P, AILI A, ZHAO D L, et al. Dynamic glazing with switchable solar reflectance for radiative cooling and solar heating[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3(4): 100853.
 - [4] TONG S W, GOH W P, HUANG X H, et al. A review of transparent-reflective switchable glass technologies for building facades[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 152: 111615.
 - [5] 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]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94(2): 87–105.
 - [6] ZHOU Y, FAN F, LIU Y P, et al. Unconventional smart windows: materials, structures and designs[J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106613.
 - [7] CUI Y Y, KE Y J, LIU C, et al. Thermochromic VO₂ for energy-efficient smart windows[J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1707–1746.
 - [8] ZHOU Y, WANG S C, PENG J Q, et al. Liquid thermo-responsive smart window derived from hydrogel[J]. *Joule*, 2020, 4(11): 2458–2474.
 - [9] FRANKE E B, TRIMBLE C L, HALE J S, et al. Infrared switching electrochromic devices based on tungsten oxide[J]. *J Appl Phys*, 2000, 88(10): 5777–5784.
 - [10] ZHAI Y L, LI J H, SHEN S, et al. Recent advances on dual-band electrochromic materials and devices[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(17): 2109848.
 - [11] CHEN J, SONG G, CONG S, et al. Resonant-cavity-enhanced electrochromic materials and devices[J]. *Adv Mater*, 2023: 2300179.
 - [12] ZHAO S M, WANG B S, ZHU N, et al. Dual-band electrochromic materials for energy-saving smart windows[J]. *Carbon Neutralization*, 2023, 2(1): 4–27.
 - [13] ZHAO D L, AILI A, ZHAI Y, et al. Radiative sky cooling: fundamental principles, materials, and applications[J]. *Appl Phys Rev*, 2019, 6(2): 021306.
 - [14] ZHAO B, HU M K, AO X Z, et al. Radiative cooling: a review of fundamentals, materials, applications, and prospects[J]. *Appl Energy*, 2019, 236: 489–513.
 - [15] LI X Q, XIE W R, SUI C X, et al. Multispectral thermal management designs for net-zero energy buildings[J]. *ACS Materials Lett*, 2020, 2(12): 1624–1643.
 - [16] LEI P Y, WANG J H, GAO Y, et al. An electrochromic nickel phosphate film for large-area smart window with ultra-large optical modulation[J]. *Nano Micro Lett*, 2023, 15(1): 1–13.
 - [17] HAO Q, LI W, XU H Y, et al. VO₂/TiN plasmonic thermochromic smart coatings for room-temperature applications[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(10): 1705421.
 - [18] LI M Y, LIU D Q, CHENG H F, et al. Manipulating metals for adaptive thermal camouflage[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(22): eaba3494.
 - [19] GARCIA G, BUONSANTI R, RUNNERSTROM E L, et al. Dynamically modulating the surface plasmon resonance of doped semiconductor nanocrystals[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(10): 4415–4420.
 - [20] HENDAOU A, ÉMOND N, CHAKER M, et al. Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor-metal transition of VO₂ thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(6): 061107.
 - [21] LI X H, LIU C, FENG S P, et al. Broadband light management with thermochromic hydrogel microparticles for smart windows[J]. *Joule*, 2019, 3(1): 290–302.
 - [22] LLORDÉS A, GARCIA G, GAZQUEZ J, et al. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites[J]. *Nature*, 2013, 500(7462): 323–326.
 - [23] KIM J, ONG G K, WANG Y, et al. Nanocomposite architecture for rapid, spectrally-selective electrochromic modulation of solar transmittance[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(8): 5574–5579.
 - [24] HUANG Y, WANG B S, BAI X J, et al. 3D pine-needle-like W₁₈O₄₉/TiO₂ heterostructures as dual-band electrochromic materials with ultrafast response and excellent stability[J]. *Adv Optical Mater*, 2022, 10(7): 2102399.
 - [25] ZHANG S L, LI Y, ZHANG T R, et al. Dual-band electrochromic devices with a transparent conductive capacitive charge-balancing anode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(51): 48062–48070.
 - [26] GU H X, GUO C S, ZHANG S H, et al. Highly efficient, near-infrared and visible light modulated electrochromic devices based on polyoxometalates and W₁₈O₄₉ nanowires[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 559–567.
 - [27] WANG Z, ZHANG Q Z, CONG S, et al. Using intrinsic intracrystalline tunnels for near-infrared and visible-light selective electrochromic modulation[J]. *Adv Optical Mater*, 2017, 5(11): 1700194.
 - [28] LIANG Y, CAO S, GUO J Q, et al. Dual-band electrochromic smart window based on single-component nanocrystals[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2022, 4(11): 5109–5118.
 - [29] CAO S, ZHANG S L, ZHANG T R, et al. Fluoride-assisted synthesis of plasmonic colloidal Ta-doped TiO₂ nanocrystals for near-infrared and visible-light selective electrochromic modulation[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(14): 4838–4846.
 - [30] ZHANG S, CAO S, ZHANG T, et al. Plasmonic oxygen-deficient TiO_{2-x} nanocrystals for dual-band electrochromic smart windows with efficient energy recycling[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(43): e2004686.
 - [31] GIANNUZZI R, SCARFIELLO R, SIBILLANO T, et al. From capacitance-controlled to diffusion-controlled electrochromism in one-dimensional shape-tailored tungsten oxide nanocrystals[J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 634–645.
 - [32] KIM J, SHIN D, SON M, et al. High optical contrast of quartet dual-band electrochromic device for energy-efficient smart window[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(10): 13249–13257.
 - [33] ZHANG S L, CAO S, ZHANG T R, et al. Al³⁺ intercalation/de-intercalation-enabled dual-band electrochromic smart windows with a high optical modulation, quick response and long cycle life[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(10): 2884–2892.
 - [34] ZHANG S L, CAO S, ZHANG T R, et al. Monoclinic oxygen-deficient tungsten oxide nanowires for dynamic and independent control of near-infrared and visible light transmittance[J]. *Mater Horiz*, 2018, 5(2): 291–297.
 - [35] MANDAL J, DU S C, DONTIGNY M, et al. Li₄Ti₅O₁₂: a visible-to-infrared broadband electrochromic material for optical and thermal management[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(36): 1802180.
 - [36] BAI T, LI W Z, FU G X, et al. Dual-band electrochromic optical modulation improved by a precise control of lithium content in Li_{4+x}Ti₅O₁₂[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(46): 52193–52203.
 - [37] LU N P, ZHANG P F, ZHANG Q H, et al. Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch[J]. *Nature*, 2017, 546(7656): 124–128.
 - [38] LEE SANG jin, CHOI D S, KANG S H, et al. VO₂/WO₃-based hybrid smart windows with thermochromic and electrochromic properties[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(7): 7111–7117.
 - [39] JIA H X, CAO X, SHAO Z W, et al. Dual-response and Li⁺-insertion induced phase transition of VO₂-based smart windows for selective visible and near-infrared light transmittance modulation[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2019, 200: 110045.
 - [40] JIA H X, JI X W, SHAO Z W, et al. Li⁺/Al³⁺ composite solid electrolyte based electro-thermal dual responsive devices with

- optimized optical contrast and cycle durability[J]. *Adv Opti Mater*, 2022, 10(11): 2200106.
- [41] ZHAO S W, SHAO Z W, HUANG A B, et al. Dynamic full-color tunability of high-performance smart windows utilizing absorption-emission effect[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106297.
- [42] LI X, CAO C C, LIU C, et al. Self-rolling of vanadium dioxide nanomembranes for enhanced multi-level solar modulation[J]. *Nat Commun*, 2022, 13: 7819.
- [43] WANG S C, JIANG T Y, MENG Y, et al. Scalable thermochromic smart windows with passive radiative cooling regulation[J]. *Science*, 2021, 374(6574): 1501–1504.
- [44] WANG J Y, TAN G, YANG R G, et al. Materials, structures, and devices for dynamic radiative cooling[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3(12): 101198.
- [45] WEI H, GU J X, REN F F, et al. Smart materials for dynamic thermal radiation regulation[J]. *Small*, 2021, 17(35): 2100446.
- [46] WANG N, DUCHAMP M, DUNIN-BORKOWSKI R E, et al. Terbium-doped VO₂ thin films: reduced phase transition temperature and largely enhanced luminous transmittance[J]. *Langmuir*, 2016, 32(3): 759–764.
- [47] WANG N, LIU S Y, ZENG X T, et al. Mg/W-codoped vanadium dioxide thin films with enhanced visible transmittance and low phase transition temperature[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(26): 6771–6777.
- [48] WHITTAKER L, PATRIDGE C J, BANERJEE S. Microscopic and nanoscale perspective of the metal–insulator phase transitions of VO₂: some new twists to an old tale[J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2(7): 745–758.
- [49] ONO M, CHEN K F, LI W, et al. Self-adaptive radiative cooling based on phase change materials[J]. *Opt Express*, 2018, 26(18): A777–A787.
- [50] KE Y J, LI Y B, WU L C, et al. On-demand solar and thermal radiation management based on switchable interwoven surfaces[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(5): 1758–1763.
- [51] WANG S C, ZHOU Y, JIANG T Y, et al. Thermochromic smart windows with highly regulated radiative cooling and solar transmission[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106440.
- [52] YIN H Z, ZHOU X S, ZHOU Z G, et al. Switchable kirigami structures as window envelopes for energy-efficient buildings[J]. *Research*, 2023, 6.
- [53] LI T, ZHAI Y, HE S M, et al. A radiative cooling structural material[J]. *Science*, 2019, 364(6442): 760–763.
- [54] ZHOU Z G, FANG Y S, WANG X, et al. Synergistic modulation of solar and thermal radiation in dynamic energy-efficient windows[J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106865.
- [55] ROSALES B A, KIM J, WHEELER V M, et al. Thermochromic halide perovskite windows with ideal transition temperatures[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2203331.
- [56] RAO Y F, DAI J Y, SUI C X, et al. Ultra-wideband transparent conductive electrode for electrochromic synergistic solar and radiative heat management[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(11): 3906–3915.
- [57] LIN C J, HUR J, CHAO C Y H, et al. All-weather thermochromic windows for synchronous solar and thermal radiation regulation[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(17): eabn7359.
- [58] BAI Z Y, LI R, PING L, et al. Photo-induced self-reduction enabling ultralow threshold voltage energy-conservation electrochromism[J]. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139645.
- [59] CAO J, ERTEKIN E, SRINIVASAN V, et al. Strain engineering and one-dimensional organization of metal–insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams[J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4(11): 732–737.
- [60] LI Z S, ZHAO S W, SHAO Z W, et al. Deterioration mechanism of vanadium dioxide smart coatings during natural aging: Uncovering the role of water[J]. *Chem Eng J*, 2022, 447: 137556.
- [61] WU C, SHAO Z W, ZHAI W B, et al. Niobium tungsten oxides for electrochromic devices with long-term stability[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2621–2628.
- [62] HUANG S Y, LIU Y N, JAFARI M, et al. Highly stable Ag–Au core–shell nanowire network for ITO-free flexible organic electrochromic device[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(14): 2010022.
- [63] LI Z S, CAO C C, LI M, et al. Gradient variation oxygen-content vanadium–oxygen composite films with enhanced crystallinity and excellent durability for smart windows[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(7): 9401–9411.
- [64] VU T D, XIE H, WANG S C, et al. Durable vanadium dioxide with 33-year service life for smart windows applications[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 26: 100978.
- [65] KIM S, SHANG W J, MOON S, et al. High-performance transparent radiative cooler designed by quantum computing[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(12): 4134–4141.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



李依依，华中科技大学武汉光电国家研究中心在读博士研究生，主要从事光热协同管理方面的研究，包括节能窗、太阳辐射光谱分级调控等。



胡彬，华中科技大学武汉光电国家研究中心/光学与电子信息学院双聘教授，博士生导师。主要从事柔性光电材料与器件研究，近年来致力于探索光能调控与利用的新材料与新技术，通过材料、光学、力学领域的交叉，探索新型功能性导电材料在提升能源利用效率方面的新策略，应对能源可持续性和穿戴健康方面的重大社会挑战。在 *Advanced Materials*、*ACS Nano*、*Nano Energy* 等 SCI 期刊发表学术论文 70 余篇，引用 7 900 余次，授权中国发明专利 12 项。