

仿生光热管理智能高分子材料

史书宽, 李斌轩, 杨槐, 封伟, 王玲

引用本文:

史书宽,李斌轩,杨槐,封伟,王玲. 仿生光热管理智能高分子材料[J]. 液晶与显示, 2022, 37(2): 250–263.

SHI Shu-kuan, LI Bin-xuan, YANG Huai, FENG Wei, WANG Ling. Bioinspired intelligent polymer materials for optical and thermal management[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 250–263.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0314>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

近红外光响应液晶纳米智能材料

Near-infrared light-responsive intelligent liquid crystal nanocomposites

液晶与显示. 2020, 35(7): 631–644 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0631>

2-烷基-5-(4-烷氧基)苯基含氮杂环液晶合成与性能研究

Synthesis and properties of 2-n-alkyl-5-(4-n-alkoxy)phenyl nitrogen aromatic ring compounds used as liquid crystal

液晶与显示. 2018, 33(9): 725–733 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183309.0725>

氢键组装的超分子液晶的研究进展

Progress in intermolecular hydrogen bond-assembled supramolecular liquid crystals

液晶与显示. 2019, 34(11): 1037–1054 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193411.1037>

聚对苯二甲酰对苯二胺锂离子电池隔膜材料研究进展

Recent progress of poly (p-phenylene terephthalamide) separator for lithium ion battery

液晶与显示. 2018, 33(12): 973–981 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183312.0973>

溶液敏感型智能高分子薄膜

Solution-sensitive intelligent polymer film

液晶与显示. 2021, 36(9): 1205–1213 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0128>

文章编号:1007-2780(2022)02-0250-14

仿生光热管理智能高分子材料

史书宽¹, 李斌轩¹, 杨 槐², 封 伟¹, 王 玲^{1*}

(1. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300350;

2. 北京大学 材料科学与工程学院, 北京 100871)

摘要: 能源枯竭问题已经成为人类社会可持续发展的阻碍。据统计, 建筑能耗约占我国能源消费总量的 20%, 因此通过调控太阳光辐射和物体红外热辐射来进行智能光热管理, 达到自适应环境温度和降低能耗的目的, 具有重大的意义。本文综述了近年来仿生光热管理智能高分子材料的重要研究进展, 包括具有温度自适应特性的太阳光辐射动态调控和红外热辐射动态调控的智能高分子材料。首先介绍了具有温度自适应特性的液晶和水凝胶材料在太阳光辐射动态调控方面的应用, 然后介绍了在中长红外波段具有可调发射率的红外热辐射动态调控高分子材料。最后, 讨论了仿生光热管理智能高分子材料在未来发展和潜在应用方面的机遇和挑战。

关键词: 光热管理; 太阳光辐射; 红外热辐射; 液晶; 水凝胶

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2021-0314

Bioinspired intelligent polymer materials for optical and thermal management

SHI Shu-kuan¹, LI Bin-xuan¹, YANG Huai², FENG Wei¹, WANG Ling^{1*}

(1. School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. School of Material Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The problem of energy depletion has become an obstacle to the sustainable development of human society. According to statistics, Chinese building energy consumption accounts for 20% of our total energy consumption. Therefore, it is of paramount importance to intelligently manage the solar radiation and infrared thermal radiation of objects, achieving the self-adaption of environmental temperature while reducing energy consumption. This work summarizes the state-of-the-art advancements of bioinspired intelligent polymer materials for optical and thermal management, which includes temperature-adaptive polymer materials with dynamic modulation of solar radiation and infrared thermal radiation. The temperature-adaptive polymer materials including liquid crystals and hydrogels for dynamic modulation of solar radiation are introduced firstly, then the advanced polymer materials with tunable emissivity in the mid-wavelength and long-wavelength infrared spectral range are illustrated for dynamic modulation of infrared thermal radiation. This review concludes with a perspective on the

收稿日期: 2021-11-30; 修订日期: 2021-12-23.

基金项目: 国家自然科学基金(No.51973155, No.52173181)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.51973155, No.52173181)

* 通信联系人, E-mail: lwang17@tju.edu.cn

opportunities and challenges for the future development and potential applications of emerging bioinspired intelligent polymer materials for optical and thermal management.

Key words: optical and thermal management; solar radiation; infrared thermal radiation; liquid crystal; hydrogel

1 引言

随着经济社会的飞速发展和不可再生能源日益枯竭,能源短缺是当前全球共同面临的重大问题,如何有效降低能量消耗和提高能源使用效率成为一个世界性难题,已经渗透到人类社会生活的方方面面。近年来,我国城市化程度的日益提高带来了城市人口和建筑面积迅猛增长,同时人们对美好生活的追求促使空调和冰箱等高能耗家用电器使用量急剧增加,导致我国建筑能源消耗占比逐年增长。据统计,建筑运行能耗已从20世纪初的2.88亿吨标准煤当量上升至10亿吨标准煤当量,目前约占我国能源总消费量的20%^[1-2]。大量研究表明:由建筑窗户、屋顶和墙体等进入室内的太阳光辐射是夏季室内温度过高的主要原因之一。在炎热的夏季,强烈的太阳辐射会使建筑屋顶和墙体大幅度升温,加大空调的制冷负荷,夏季空调制冷用电量可达到城市总用电量的近40%,空调制冷能耗占建筑能耗的50%~60%^[3]。节能建筑光热管理中一个非常重要的方向是如何通过调控太阳光辐射和物体红外热辐射来进行智能光热管理,从而实现室内温度的自调节和高效利用,例如夏天降温节能和冬天加热取暖。

辐射到地球表面的太阳光包括紫外光、可见光以及近红外光(0.2~2.5 μm ^[4])。其中紫外光占太阳光能量5%,可见光占43%,近红外光占52%^[5]。生活中尤其是夏季,太阳光通过窗户、屋顶等进入室内,造成室内温度过高;而在冬季恰恰需要可见光和近红外光进入室内,达到采光和采暖的目的。基于此需求,发展出了太阳光辐射动态调控技术。太阳光辐射动态调控技术是指材料能按实际需求,在不同的外界刺激下如电、光和热等,实现太阳光透过率的动态调控与管理。目前发展最成熟应用最广泛的是电响应材料,它主要是通过电场诱导双折射率变化或者电场诱导阳离子的插入-脱离过程等引起光电性能的变化^[6],从而导致太阳光透过率的改变。但是这种电响应的

方式并不能实现真正意义上的节能,而温度响应无需任何的能量输入就能自发地改变材料自身的透过率,以满足特定的需求。因此,研究具有温度自适应特性的太阳光辐射动态调控技术具有良好的发展潜力。而目前研究最多发展最快的具有温度自适应特性的太阳光辐射动态调控高分子材料是液晶和水凝胶。

众所周知,一切温度高于绝对零度的物体都在以红外热辐射的形式传递能量。红外热辐射是热传递的重要方式之一,通过“大气窗口”(8~13 μm)可以将热量以红外热辐射的形式传递到“天然冷库”——太空。近年来,研究人员基于低发射率材料(如Mxene^[7]等)和高发射率材料(如聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物^[8]、聚甲基丙烯酸甲酯^[9]等),分别提出了辐射加热和辐射制冷技术,可以对人体或者建筑物进行高效的热管理。但是这些技术都是静态的,不能满足不同气候的需求。因此,如何实现动态的红外热辐射调控是未来光热管理的重要发展方向之一。

自然界许多生物经过成千上万年的进化,演变出很强的光热管理能力以适应环境的变化。例如头足类生物^[10]能够通过多尺度微纳结构同时调控太阳光辐射和中长红外波段的透过率。撒哈拉银蚁^[11]在沙漠中能有效地反射太阳光,还可以通过热辐射向太空散热,从而在极高的环境温度下保持自身的凉爽。向自然界生物学习,开发先进智能光热管理技术,实现太阳光辐射和红外热辐射的动态调控,在现代社会有广阔的应用前景,比如节能建筑、纺织品热管理、航空航天技术等军事和民用领域。本文综述了近年来仿生光热管理智能高分子材料的重要研究进展,包括具有温度自适应特性的太阳光辐射动态调控和红外热辐射动态调控的智能高分子材料。其中液晶材料通过近晶A相(SmA)与手性向列相(N*)之间的相变,导致与基体材料产生折射率失配,从太阳光透过态变为太阳光散射态;水凝胶材料在低临界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature, LCST)下为太阳光透过态,但是在LCST以上,

水凝胶开始聚集产生相分离,变为太阳光散射态;红外热辐射动态调控高分子材料在温度、湿度、电、光以及机械力的刺激下,能实现中长红外辐射率的变化。最后,对未来仿生光热管理智能高分子材料的发展趋势做出展望。

2 具有温度自适应特性的太阳光辐射动态调控液晶材料

液晶^[12-14]是一种兼具液体流动性和晶体的各向异性的材料,通过改变外界刺激如光、电、热等^[15-17]能够改变自身的性质。近年来,基于高分子液晶的可见光透过率电场调控薄膜(即电控调光膜)已经在实际生活中应用于光热管理如智能窗等领域^[18-19]。这种高分子分散液晶薄膜(Polymer Dispersed Liquid Crystals, PDLC)是将液晶分子填充在高分子形成的三维网络结构中,当不施加电场时,液晶分子的指向矢呈无规分布,薄膜处于强烈光散射状态;在电场作用下,液晶分子的长轴平行于电场排列,薄膜呈透明状态。虽然 PDLC 调光薄膜可以实现可见光透过率的控制,但其透明状态需要施加电场才能维持,因此,PDLC 膜不能实现真正意义上的节能。理想的光热调控材料应该是无需能量的输入,能根据环境自发地调节太阳光辐射以满足生活中不同时空的需求。为了解决这一问题,研究人员开发了一系列具有温度自适应特性的液晶复合材料。

北京大学杨槐教授团队在世界上首次报道了一种高分子稳定液晶材料(Polymer Stabilized Liquid Crystals, PSLC),能够实现不同温度下可见光透过率的动态调控。该 PSLC 主要由具有 SmA~N* 相转变的液晶材料、光聚合单体、手性剂和光引发剂组成。通过 PSLC 内部形成的高分子网络可以锚定 SmA 的取向,此时液晶处于垂直取向态,因此在温度较低时 PSLC 为透明态,当温度升高时发生 SmA~N* 相变,液晶呈现焦锥结构,可以强烈散射太阳光,因此 PSLC 在高温下呈现散射态。由于 SmA~N* 相变是非常弱的一阶或二阶相变,且 SmA 和 N* 相共存的温度范围非常窄,因此透明态和散射态之间的切换速度很快。杨槐教授团队详细研究了不同成分比例,如聚合单体含量和手性剂含量等对 PSLC 性能的影响^[20],随后又研究了制备条件如固化温度、紫外

光强度对 PSLC 光热性能的影响^[21]。优化后的 PSLC 具有透过-散射对比度高、可逆性好、响应速度快以及相变温度按需可调等特点,有望在智能窗以及汽车膜等领域广泛应用。

天津大学王玲和美国肯特州立大学李全院士^[22]等人开发了一种可自适应周围环境的功能化石墨烯掺杂高分子稳定液晶调光薄膜,该薄膜能够感知周围环境温度 and 红外辐射强度的变化,从而实现其可见光透过率在透过态和光散射态之间的自动切换(图 1)。该复合薄膜可作为建筑门窗玻璃贴膜,天气较冷或近红外辐射较弱时,复合材料薄膜呈透明状态,不影响室内采光和采暖;天气较热或近红外辐射较强时,薄膜变成强烈的光散射状态,从而可屏蔽掉太阳的辐射,同时也可避免室内人员的眼睛受强烈阳光的刺激。因此,随着温度或近红外辐射强度的变化,薄膜在透明和强烈光散射状态之间自动发生可逆变换,实现了

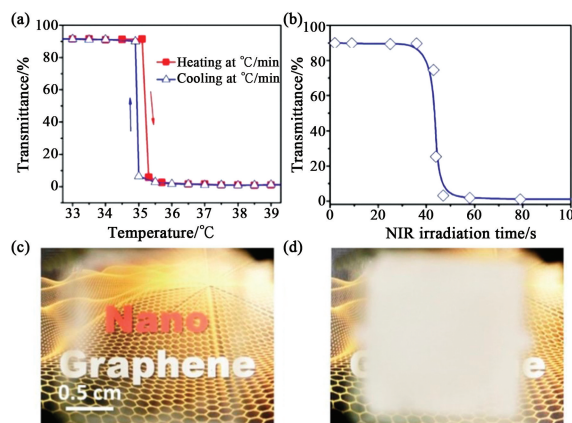


图 1 (a)功能化石墨烯掺杂高分子稳定液晶在 700 nm 处的透过率随温度的变化;(b)功能化石墨烯掺杂高分子稳定液晶在 700 nm 处的透过率随近红外辐射时间的变化;(c)室温下薄膜透明态的实物图;(d)高温薄膜光散射态的实物图。

Fig.1 (a) Variation of light transmittance at 700 nm of the functionalized-graphene doped liquid crystal polymer composite with respect to different temperature; (b) Variation of light transmittance at 700 nm of the functionalized-graphene doped liquid crystal polymer composite with respect to NIR irradiation; (c) Actual picture of transparent state at the room temperature; (d) Actual picture of opaque state at a high temperature.

薄膜可见光透过率的自适应调节,不需要消耗任何额外的能量。该研究为开发下一代高效节能智能窗户开辟了全新的思路,在未来仿生智能绿色建筑领域具有重要的应用价值。

为了保证 PSLC 中的液晶分子在分子网络的锚定作用下也可以驱动,一般高分子网络的含量都很低,这也就导致 PSLC 薄膜粘结强度低,难以实现柔性和规模化生产,限制了在实际生活中的应用。为了解决这个问题,北京大学杨槐团队在 PSLC 的基础上结合 PDLC 中高分子含量高的特点,创造性地提出了一种高分子分散与稳定液晶 (Polymer Dispersed and Stabilized Liquid Crystals, PD&SLC) 共存体系。PD&SLC 兼具 PSLC 和 PDLC 的功能和优点,能够通过卷对卷^[23]的工艺对柔性薄膜进行大规模生产(图 2(a))的同时还能实现对温度响应的可见光透过率的调控(图 2(b))。PD&SLC 主要包括小分子液晶、非液晶性聚合单体、液晶性聚合单体以及光引发剂。利用非液晶性聚合单体的聚合速率大于液晶性聚合单体的聚合速率,先在紫外光照射下聚合非液晶性聚合单体,同时液晶分子形成液晶微滴从高分子基体中析出,随后在电场的取向作用下,进行第二次紫外光聚合,使液晶性聚合单体

在微滴中形成高分子网络并且锚定液晶分子的取向^[24]。

PD&SLC 在低温下的透明态与高温下散射态对比鲜明,有望应用于可视化光热管理领域。为了赋予 PD&SLC 更多颜色,拓宽在生活中的应用范围,北京大学杨槐团队在 PD&SLC 中加入了有机染料^[25]。值得一提的是,作者制备了一种掺杂不同颜色染料且相变温度($T_{\text{上层}} > T_{\text{下层}}$)不同的双层结构,当环境温度低于 $T_{\text{上层}}$ 和 $T_{\text{下层}}$ 时,双层膜为透明态,薄膜显示两种染料的混合色;当环境温度处于 $T_{\text{上层}}$ 和 $T_{\text{下层}}$ 之间时,薄膜显示下层的颜色;当环境温度升高至 $T_{\text{上层}}$ 以上时,两层膜都处于散射态,显示上层的颜色。

虽然 PD&SLC 能够实现可见光区域透过率的有效调控,但在太阳光光谱中,近红外光占近 50% 的能量。对近红外光进行有效的调控,有利于进一步提高 PD&SLC 的节能效率。针对这个问题,杨槐团队^[26]制备了一种由于局域表面等离子共振对近红外光强吸收的氧化铟锡(ITO)^[27]纳米粒子并加入到 PD&SLC 中。为了保证对近红外的宽吸收,杨槐团队探究了不同比例锡(Sn)掺杂对 ITO 的影响。同时为了解决 ITO 与液晶相容性的问题,杨槐团队通过反相微乳液法在 ITO 表面包裹了一层二氧化硅(SiO_2),接着又接枝了可聚合的丙烯酸酯基团。加入 ITO 后,在低温下 PD&SLC 可以有效地透过可见光,屏蔽近红外光;在相变点以上时,由透明态转换为散射态并且屏蔽红外光。这样制备的 PD&SLC 在可见光区域的透过率仍可在 1.5%~78% 之间变化,同时有效屏蔽了 85% 的近红外光。

除了 ITO 之外,钨酸铯(Cs_xWO_3)纳米粒子也是一种近红外光强吸收剂^[28],尤其在近红外能量最高的 700~1 200 nm 波段吸收性能优异。因此杨槐^[23]团队使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)改性的 Cs_xWO_3 纳米粒子分散在 PD&SLC 中,也实现了对近红外光的屏蔽。这样设计的薄膜在可见光下的透过率在 1.5%~67% 之间变化,同时屏蔽了 95% 的近红外光。在隔热性能测试中,质量分数 5% 的 Cs_xWO_3 的 PD&SLC 膜与 PET 膜相比有 9℃ 的降温效果。

以上两种纳米粒子,虽然对近红外光有良好的吸收性能,但是并不能实现动态调控。二氧化钒(VO_2)是最具有潜力的无机纳米颗粒之一,在

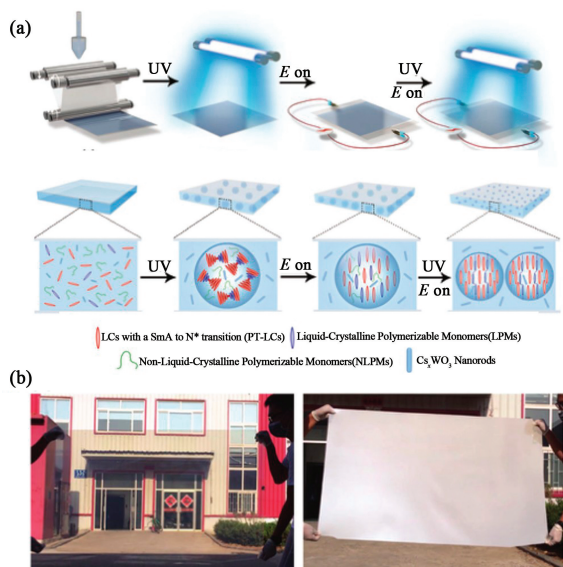


图 2 (a) PD&SLC 大规模生产示意图; (b) PD&SLC 在透明态和散射态的实物图。

Fig.2 (a) Schematic illustration of the large-scale procedures of PD&SLC; (b) Actual pictures of PD&SLC at transparent and opaque state.

低温下处于单斜相,近红外光透过率高;在高温下处于金红石相,近红外光透过率低^[29-30]。但是 VO₂ 的相变温度在 68 °C,远高于室温。基于此,杨槐^[31]团队通过钨(W)掺杂 VO₂ 制备了 W-VO₂ 并将相变温度降至 26.5 °C。加入 W-VO₂ 后的 PD&SLC 薄膜,在低于两者的相变点时,对太阳光透过率较高;在 W-VO₂ 和 PD&SLC(相变温度为 43.1 °C)相变温度之间时,可见光透过率变高,近红外光的透过率下降;温度升高至 PD&SLC 相变点以上时,薄膜对可见光和近红外的透过率都很低。质量分数 4% 的 W-VO₂ 的 PD&SLC 膜的可见光透过率 T_{lum} 高达 55.3%,太阳光调制能力 T_{sol} 高达 40.9%。

Hoon^[32]等人制备了一种在紫外光或者环境温度刺激下能自适应的偶氮苯掺杂液晶的复合材料。具体来说,该材料处于手性近晶 A(SmA*) 相时呈现透明态,在热刺激下变为 N* 相变为不透明态。除此之外,由于偶氮苯在紫外光照下会发生顺反异构,弯曲形状的顺式偶氮苯会扰乱体系的有序性,造成无序,因此在紫外光照射下该薄膜也会呈现不透明态。为了吸收入射光,作者还加入了二向色性染料。该设计有望应用于自适应光热管理,在低温或者弱光下处于透明态,而在高温或者强光下处于不透明态。

3 具有温度自适应特性的太阳光辐射动态调控水凝胶材料

水凝胶是一种亲水的聚合物网络,在 LCST 时,因为相变自发地改变对太阳光透过率。传统的光热调控材料 VO₂,因为晶型的变化,从对近红外光的高透过变为低透过。虽然对近红外波段能实现一定调控,但调控幅度小而且可见光范围内的透过率几乎不变。除此以外,VO₂ 的相变温度为 68 °C,对于实际应用来说过高。水凝胶与之相比,几乎能实现全太阳光谱的调控同时相变温度较低(比如聚(N-异丙基丙烯酰胺)相变温度为 32 °C),因此水凝胶被认为是一种潜在的光热管理材料。

Zhou^[33]等人提出利用聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)水凝胶薄膜在 LCST 下的亲疏水转变调控对太阳光的透过率。具体来说就是当温度低于 LCST 时,PNIPAm 水凝胶与周围水分子

之间存在分子间氢键,处于透明态;当温度升高到 LCST 以上时,氢键断裂,聚合物坍塌形成散射中心,从而强烈地散射太阳光。作者发现 PNIPAm 水凝胶的透过率在整个太阳光谱范围内都是动态可调的,因此研究了不同厚度(微米级)的 PNIPAm 水凝胶在不同温度下的可见光透过率(T_{lum})、红外透过率(T_{IR})和太阳光调制能力(ΔT_{sol})。值得一提的是,作者比较了 52 μm 厚度的 PNIPAm 水凝胶与传统光热调控材料二氧化钒(VO₂)的性能,研究表明 PNIPAm 水凝胶有更高的 T_{lum} (在 20 °C 时 87.9%) 和 ΔT_{sol} (20.4%)。

除了 PNIPAm 水凝胶之外,对环境友好的羟丙基纤维素(HPC)也可以用于对太阳光的调控。南洋理工大学 Yang^[34]等人将氯化钠(NaCl)加入到 HPC 中,将临界温度降至 30 °C。除此以外,氯化钠将 HPC 和水之间的氢键减弱,有助于形成更精细的聚合物网结构。与 PNIPAm 水凝胶类似,当温度升高至 LCST 以上时,HPC 逐渐紧密堆积形成小得多的孔隙,可以有效地散射太阳光。这样设计的 HPC/NaCl(质量分数 0.5%)的平均 T_{lum} 高达 67.4%, ΔT_{sol} 高达 25.7%。

水是一种高比热容($4.2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)液体,有着高热储能($\sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)。Zhou^[35]等人首次通过将 PNIPAm 水凝胶颗粒分散到水中并形成均质溶液并夹在两层玻璃之间,开发了高储能热响应智能窗(HTEST 智能窗)(图 3(a))。这样设计的智能窗不仅有传统智能窗调控太阳光

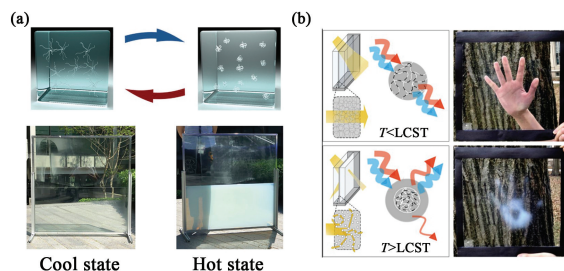


图 3 (a) HTEST 在冷热状态下微观结构和实物图; (b) 基于水凝胶颗粒可调解散行为的透射率调制示意图和实物图。

Fig.3 (a) Microstructure scheme and actual picture of HTEST at cold and hot stage; (b) Schematic of transmittance modulation and actual pictures based on the tunable scattering behaviors of hydrogel particles.

的能力,还能储存能量。1 cm 厚的 HTEST 智能窗的 T_{lum} 在室温下高达 90%, ΔT_{sol} 达到 68.1%。在温度较低的夏天早上或晚上,窗户将保持透明的状态,同时由于窗户的高储热性,外界的温度很难传递到室内,此时温度会比较低。到夏天的中午,室外温度较高激活了窗户的不透明模式,将散射太阳光,防止进一步加热房间。在冬天时,窗户始终保持透明并且储存热量。因此, HTEST 智能窗在动态地调整太阳光辐射,降低建筑物能耗,提高居住的舒适性等方面具有广阔的前景。

麻省理工大学 Li^[36] 等人合成了 PNIPAm 和 2-氨基乙基甲基丙烯酸酯盐酸盐(AEMA)共聚合水凝胶(PNIPAm-AEMA)微粒。这样设计的 PNIPAm-AEMA 水凝胶对整个太阳光谱都有良好的调控性能: ΔT_{sol} 达到 81.3%, T_{lum} 达到 87.2%。这种宽谱的调控性能主要得益于增大的水凝胶的粒径和均匀的交联密度造成的折射率变化,带来了散射的增强(图 3(b))。在 25 °C 时,微粒尺寸增大到 1 388 nm (纯 PNIPAm 为 548 nm),由于富水结构,此时的折射率更接近水;在 35 °C 时,增大到 546 nm (纯 PNIPAm 为 282 nm),此时的折射率更接近本体聚合物。除了使用这种水凝胶作为太阳光透过率调控材料外,这背后的光管理机制还可以应用在光调制器、隐身斗篷和显示器等领域。

受水母启发, Liu^[37] 等人将聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)-聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶浸渍到脱木素木材中制备了一种根据太阳光辐射动态调节透过率的透明木材。水母内部中胶层中的三维网状结构能帮助水母维持水分和分散应力,作者将 PAM 加入到 PNIPAm 水凝胶基质中,形成一个交联网络,以模拟水母中的中胶;水母的外皮在紧紧包住中胶并进一步提高其机械稳定性方面起着重要作用。为了模仿这一点,作者选择了机械强度高、隔热性能好的脱木素木材(图 4(a))。这种水凝胶透明木材 T_{lum} 达到 82.7%, ΔT_{sol} 达到 38.1%。除此以外,这种透明木材的强度和模量是纯 PNIPAm-PAM 的 165 倍和 8 169 倍,能够随意地卷曲和弯折,可以直接粘在窗户背面使用。

Zhang^[38] 等人利用 $Li_mCs_nWO_3$ 粒子由于局部表面等离子共振能够吸收近红外光,与聚乙烯醇-聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PVA-PNIPAm)水凝

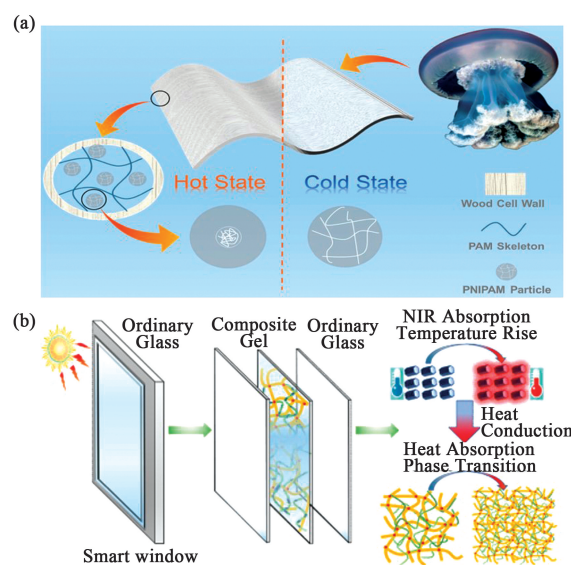


图4 (a) 透明木材结构示意图; (b) $Li_mCs_nWO_3/PVA-PNIPAm$ 工作原理示意图以及光热相变机制。

Fig.4 (a) Schematic illustration of transparent wood's structure; (b) Schematic diagram of $Li_mCs_nWO_3/PVA-PNIPAm$ and its photo-thermal phase transition mechanism.

胶相结合,制备了一种能有效屏蔽近红外光同时快速响应的光热调控材料(图 4(b))。PVA 的加入有利于提高其机械强度,使水凝胶的网壁具有一定的稳定性从而提高相变后的分散性,同时也能提高多次相变后的稳定性。与纯 PNIPAm 水凝胶比,加入了 $Li_mCs_nWO_3$ 的 PVA-PNIPAm 水凝胶在可见光的透过率提高了,这可能是因为 $Li_mCs_nWO_3$ 粒子本身透过率高,而且可能会减弱 PNIPAm 微球与水介质折射率不匹配的程度。除此以外, $Li_mCs_nWO_3$ 最高能吸收 99.77% 的近红外光并保持可见光透过率在 67.48%~16.76% 之间变化。值得一提的是, $Li_mCs_nWO_3$ 对近红外的吸收产生的光热响应,大幅加速了 PVA-PNIPAm 水凝胶的响应速度。在环境温度为 20 °C,近红外光源离水凝胶 0.1 m,强度为 1.272 2 W 的条件下,产生相变仅需要 0.5 min。这种设计为开发多功能快速响应的光热调控材料提供了良好的思路。

此外,PNIPAm 水凝胶还可以与最新的科学技术相结合,朝着多功能化方向发展。Long 团队^[39]将 PNIPAm 基水凝胶与辐射冷却相结合,制备出对太阳光透过率和红外发射率都可调的新

型智能窗(TET)来满足不同季节的需求(图 5(a))。他们^[40]还将 PNIPAm 与 3D 打印相结合,将 PNIPAm 微粒嵌入富水硅铝(Si/Al)基凝胶中来制备可印刷的混合水凝胶(图 5(b))。这种方法可以在柔性基底的辅助下将智能窗柔性化,拓宽智能窗在生活中的应用。

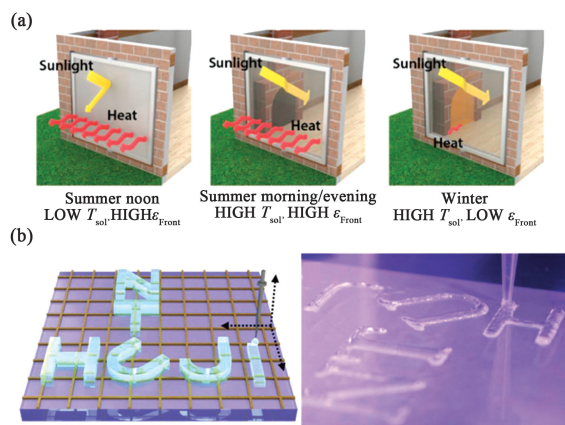


图 5 (a) TET 智能窗在夏季和冬季的工作原理; (b) 3D 打印的示意图以及打印过程中的侧视图。

Fig.5 (a) Working principle of the TET smart window in summer and winter; (b) Schematic 3D printing and side view of printing process.

4 红外热辐射动态调控智能高分子材料

一切温度高于绝对零度的物体都在以热辐射的形式传递能量,而在温度较低的环境,如地球,主要以红外线的形式传播。红外可以分为近红外($0.76 \sim 1.5 \mu\text{m}$)、短波红外($1.5 \sim 3 \mu\text{m}$)、中波红外($3 \sim 8 \mu\text{m}$)、长波红外($8 \sim 15 \mu\text{m}$)以及远红外($15 \sim 1000 \mu\text{m}$)^[41]。根据斯蒂芬-玻尔兹曼定律,辐射度与温度和发射率有关^[42]。当一个物体所处环境温度固定时,调节发射率是实现动态调控的最佳手段。有趣的是,对自然界的许多生物,如银蚁^[11]、甲虫^[43]、头足类动物^[10]以及响尾蛇^[44]等而言,红外调控对调节体温、获取信息、交流以及伪装等生存之道尤为重要。受此启发,实现中长波红外动态调控在航空航天技术、个人热管理、辐射冷却等领域均具有广泛的应用。尤其是在光热管理领域,日间被动辐射冷却和辐射加热技术带来了新的机遇。但是目前研究的材料的发射率

都是单一的,因此,研发能发生变化以适应环境的智能高分子材料^[45-47],实现不同刺激下如温湿度、机械力、光、电等的红外辐射的动态调节对未来热管理的发展具有重大的意义^[48]。

王育煌^[49]等人在纤维上涂覆碳纳米管制备了一种红外自适应纺织品,仅调整皮肤的湿度,该纺织品的红外辐射变化率可达到 35% 以上。这种随环境变化自适应的“门控”效应来自于相邻涂层纤维之间的电磁耦合,当热和潮湿的时候,相邻纤维上的导电元素更紧密地结合在一起,电磁耦合得到了增强,从而更好地匹配人体的热辐射,有效提高了热交换(图 6)。为了验证这种依赖于距离的“门控”效应,作者制作了一系列具有可调间距的碳涂层聚合物柱阵列,通过微辐射热测定红外相机观察其红外辐射情况,发现小间距阵列的发射率较低,在间距 $6 \mu\text{m}$ 时达到最大值,然后间距再增大时发射率下降。除此以外,作者使用仿真模拟进一步证明这种耦合效应对纺织品中通常存在的随机性和不均匀性不敏感,有望与商业纤维结合,实现大规模生产。

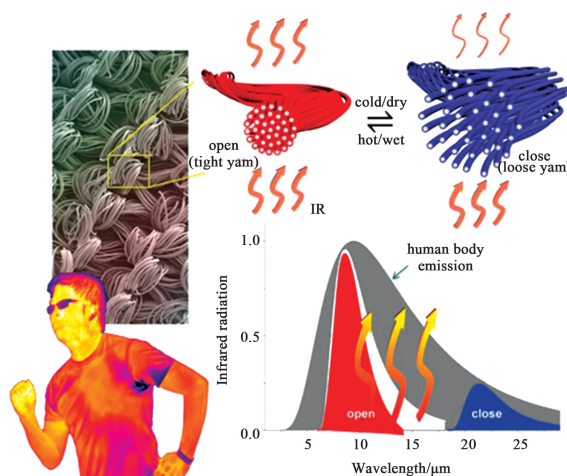


图 6 一种红外自适应纺织品的设计原理

Fig.6 Design principles of an IR gating textile

头足类动物(如鱿鱼、章鱼和墨鱼)皮肤的图案和颜色可以自主反复改变,如图 7(a)所示,这主要是受真皮层中的色素细胞和虹膜细胞的控制。受此启发,Xu^[50]等人开发了一个自适应红外反射平台。该平台(图 7(b))由一个质子导电的底部电极、一个介电弹性体膜、一个质子导电的顶部电极和一个红外光反射涂层组成。在驱动前,该器件有一个大小可变的活性区域,这与头足

类动物的色素细胞类似。同时表面上有密集的几何上可重构的用于反射的微结构阵列,这与虹膜细胞类似。驱动后,通过调整活性区域的面积改变红外光的吸收,同时改变活性区域的微结构,调整反射的红外光的强度。值得一提的是,作者在活性区域使用铝涂层制备了一个形状类似于游动的鱿鱼的图案,在入射热流作用下局部温度升高,然后使用热红外相机对其进行成像。在驱动前,鱿鱼图案与周围环境的温差可以忽略不计;在电驱动后,与周围环境的明显温差约为 2°C ,成为了一种特殊形状,如图 7(c) 所示。这项技术为红外伪装和红外辐射调节奠定了扎实的基础。

Zong^[51] 等人也受头足类动物启发开发了一种动态红外调控系统,在机械力(单轴应变和膨胀应变)的作用下发射率可发生变化。这种动态红外调控系统主要包括刚性的低发射率层、柔性的高发射率基底以及柔性加热器,通过机械应变调节微裂纹的开启/关闭使得高发射率的衬底曝光/不曝光,导致发射率的变化,如图 7(d) 所示。值得一提的是,该调控系统在手指上做了一个展示,如图 7(e) 所示。在手指未弯曲的部分,该系统一直保持蓝色不变。但在手指弯曲的部分,当弯曲角度为 0° 是蓝色,角度为 9° 是绿色,角度为 42° 是黄绿色,角度达到 92° 是橙黄色。该系统灵敏度高,可逆性强,易于制作,为下一代具有自动、按需应变和宽范围控制的动态红外系统的研发奠定了基础。

Coskun^[52] 团队制备了一种通过将离子可逆插入到织物上的石墨烯层中来实现电光调制的动态红外纺织品。该纺织品由红外透明聚合物层、CVD 生长的多层石墨烯(MLG)、织物分离层和导电织物组成。该纺织品通过离子可逆插层到石墨烯层中并调制其电学和光学性质。在 0 V 时,MLG 具有高红外吸收,从而导致高发射率。当施加足够的电压差时,离子液体插层到石墨烯层中,提高了光导率并抑制了发射率。值得一提的是,作者为了展示这种纺织品的电可调性,在 T 恤衫上演示了长波红外通信。在自然环境中,人体辐射的红外光主要在长波红外范围内,这与大气窗口一致,因此该波段的长波红外光能够远距离传播。作者通过调节持续时间以摩尔斯电码传达国家石墨烯研究所的首字母“N”、“G”和“I”。这种方法与纺织工业大规模生产兼容,有望应用

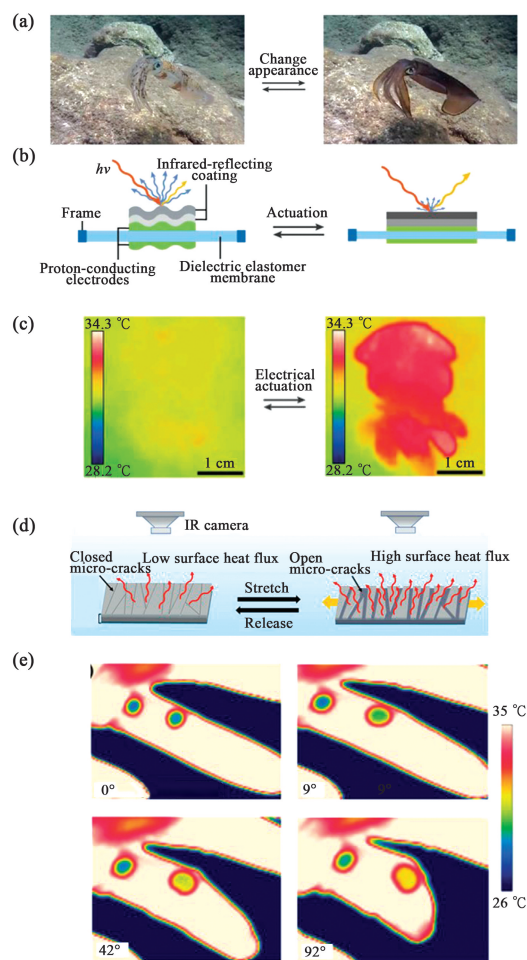


图 7 (a) 鱿鱼在岩石背景前改变外观的照片; (b) 红外反射平台在驱动前(左)和驱动后(右)的侧视图; (c) 驱动前后, 鱿鱼图案在热流作用下的变化; (d) 动态红外调控系统用于单轴应变结构示意图; (e) 动态红外调控系统用于手指运动传感的红外热像图。

Fig.7 (a) Camera images of a squid changing its appearance in front of a rocky background; (b) A generic schematic of the side view of infrared-reflecting platform (left) before and (right) after actuation; (c) Schematics of a squid silhouette-shaped under a constant thermal flux before and after electrical actuation; (d) Schematic of the dynamic thermal modulating system structure for uniaxial strain; (e) Thermal camera images of the dynamic thermal modulating system for finger motion sensing.

于通信、自适应宇航服和时尚等领域。

Zheng^[53] 团队提出了一种在大气窗口 ($8\sim 13$

μm) 发射率可调的可重构光子结构。该结构由一个嵌入多种纳米颗粒 (SiC 、 Si_3N_4 和 BN) 的 PDMS 层以及位于底部的涂有银薄膜的一维 PDMS 光栅组成。顶部嵌入纳米颗粒的 PDMS 层厚度和镀银 PDMS 光栅的周期随机机械变形而变化,从而导致发射率在大气窗口发生相应的变化。这种结构与阀门一样,可以发生连续的变化,应变越高,发射率越低。此外,不同的应变对应不同的停滞温度,即小应变产生低于环境温度的停滞温度,而大应变表示高于环境温度的停滞温度。这种通过调整机械形变获得不同发射率从而导致停滞温度不同的可重构光子结构在未来可适用于不同的应用场景,比如汽车、建筑以及纺织品的热管理等。

Wang^[54] 团队提出了一种具有温度依赖性的大交叉谐振 (Large cross resonator) 结构,实现了对 $8\sim 13\ \mu\text{m}$ 长波红外的调节。这种结构 (图 8(a)) 主要由金属-半导体-金属 (MIM) 和 PVP 组成。其中 MIM 实现大气窗口的调节主要得益于绝缘的 PVP 热膨胀系数较大,可以有效调节十字之间的距离。在 $35\ ^\circ\text{C}$ 时,十字间距为 $10\ \text{nm}$,此时大气窗口的发射率较高;在 $25\ ^\circ\text{C}$ 时,十字间距为 $0\ \text{nm}$,此时大气窗口的发射率低。在此基础上,作者还设计了小交叉结构以调节太

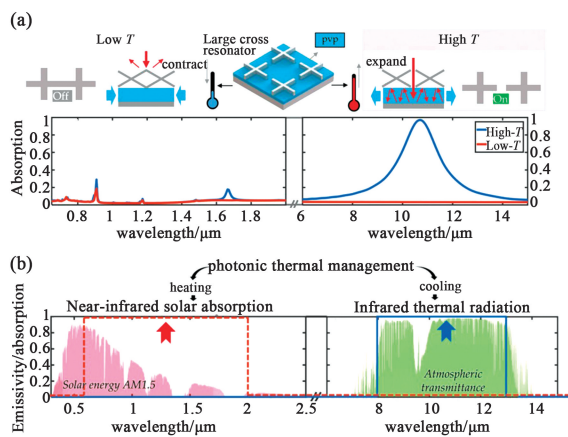


图 8 (a) 具有自适应辐射冷却的大交叉谐振结构设计;(b) 基于自适应辐射冷却和太阳能加热的智能光子热管理机制。

Fig.8 (a) Design of self-adaptive radiative cooling with a large cross resonator structure; (b) Mechanisms for smart photonic thermal management by self-adaptive radiative cooling and solar heating.

阳能的吸收,因此该光子结构可以根据环境温度改变太阳光吸收和大气窗口内的吸收控制光子加热或降温来实现自适应光子热管理,如图 8(b)所示。

Meng^[55] 团队设计了一种相变温控结构 TCPCS,如图 9(a)所示。作者使用直径为 $200\ \text{nm}$ 的纳米二氧化硅颗粒,将其丝网印刷在聚丙烯 (PP) 基材上,然后在 $60\ ^\circ\text{C}$ 和 $12\ \text{MPa}$ 的条件下在 $10\ \text{min}$ 内加热成膜作为冷却器,接着将带有银箔的冷却器紧密地连接到铜板上,如图 9(b)所示。每个板的两个长边上,固定着两根细钢丝。这些薄板通过 4 块塑料板相互连接,在整个相变过程中,它们始终保持平行,通过使用温度形状记忆弹簧 (TSMS) 来驱动板材开口角度的变化。随着薄板开口角从 0° 增加到 90° ,辐射能力从 0 增加到 1。这种结构制备成本低廉,具有极高的商业化潜力。

Yang^[56] 团队提出了一种润湿的方法,可将

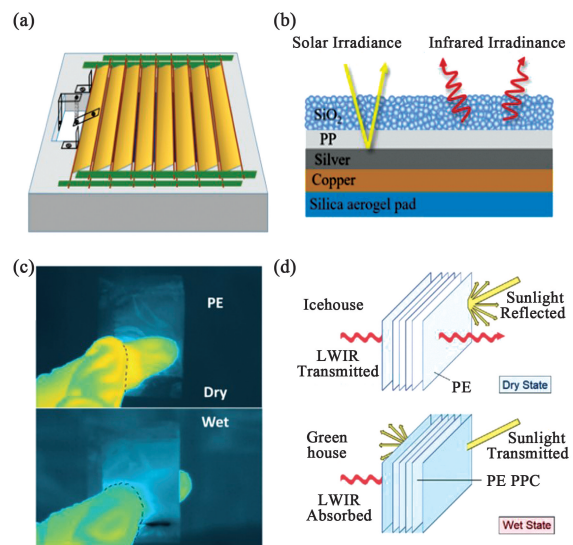


图 9 (a) TCPCS 装置的结构设计;(b) 冷却器的薄膜截面结构示意图;(c) 被封装在聚乙烯膜里的 PE 用乙醇润湿、干燥的长波红外热成像照片;(d) PE-空气/乙醇系统的冰屋到温室的转变。

Fig.9 (a) Structural design scheme of the used TCPCS apparatus; (b) Schematic diagram of the film's cross-sectional structure of the cooler; (c) LWIR thermographs of PE enclosed in PE films when dry and wetted with alcohol; (d) Icehouse-to-greenhouse switching of PE-air/alcohol system.

近年来备受关注的多孔聚合物薄膜变为光学动态,实现中长波红外的有效调制。作者研究了聚乙烯(PE)-空气/乙醇系统。PE只有C—C和C—H键,因此在中长红外激发模式较少而且都不在大气窗口中。然而乙醇是一种很好的红外吸收剂,当具有40%的孔隙率的纳米多孔PE被乙醇润湿后,能有效提高其发射率。润湿前后,发射率的变化达到0.64。作者用这种变化做了一个展示:干燥时,长波红外透明度高可显示底层物体的热特征;然而当潮湿时,长波红外吸收的增加掩盖了底层物体的热信息,如图9(c)所示。并且该系统的长波红外温度可设置在 $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (乙醇的凝固点)和 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (聚乙烯的熔点)之间,相比于电致变色设计,有更宽的温度范围。这种系统还可以与太阳光的调控相结合,实现冰屋到温室的转换,如图9(d)所示,在节能建筑领域有很大的发展潜力。

除了高分子材料外,近些年来一些无机材料如钛酸锂(LTO)和二氧化钒(VO_2)等在红外辐射动态调控领域也备受关注。例如,Yang^[57]团队研究了LTO的宽带电致变色特性,发现其在中红外的可调性为0.68,长波红外可调性为0.3,其中在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 处的可调性更是高达0.43。这是因为 Li^+ 插层后,LTO从宽带隙半导体转变为金属,导致LTO纳米粒子从超宽带光学反射器转变为太阳能吸收器和热发射器。但是在 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上,无论 Li^+ 插层或不插层LTO都保持高吸收态,即光学对比度消失了,这是由于声子模式导致的。这种特性使得LTO有望应用于国防部门的红外伪装应用,以及空间和地面环境中的温度调节。Fan团队^[58]针对辐射冷却利用 VO_2 设计了一种光子结构实现了对大气窗口($8\sim 13\text{ }\mu\text{m}$)的选择性调控并应用于辐射冷却。该结构包括一个位于底部的可切换的辐射冷却器和一个位于顶部的光谱选择性过滤器。可切换辐射冷却器由 $\text{VO}_2/\text{MgF}_2/\text{W}$ 组成, VO_2 作为开关元件,在 VO_2 是金属态时,发射率较高;在 VO_2 是绝缘态时,在透明的大气窗口的发射率变低。但由于无论 VO_2 在金属态还是绝缘态,辐射冷却器都对太阳光有一定的吸收。为了实现更好的降温效果,设计了光谱选择性过滤片,该过滤片在太阳光范围内有很低的透过率,同时在大气窗口有高透过率,从而增强了整体的辐射冷却效果。因此这种

设计根据环境温度开启和关闭辐射冷却,而无需任何额外的能量输入来进行“自适应辐射冷却”,拓宽了辐射冷却的应用,并有可能在建筑、车辆和纺织品的热管理中推广。

最近,Long^[59]团队设计了一个钨掺杂 VO_2 -聚甲基丙烯酸酯/间隔物/低发射率堆叠物结构,形成了法布里-珀罗谐振器,实现了不同温度下“大气窗口”发射率高达0.4的变化。而没有堆叠结构的 VO_2 与之相比,在“大气窗口”的发射率几乎不变(低温下为0.82,高温下为0.85)。他们研究发现,通过调整间隔物的厚度以及 VO_2 的含量可以进一步调控发射率。值得关注的是,作者团队将这种具有发射率动态可调的设计与在其太阳光波段的调制能力相结合,应用在智能窗设计上。在夏天窗户有较高的可见光透过率、较低的近红外光透过率以及较高的发射率,保证室内的凉爽;在冬天窗户依然保持较高的可见光透过率,但近红外光透过率变高,发射率变低,保证室温的保暖,如图10(a)和(b)所示。

Wu^[60]团队设计制备了一种具有温度自适应

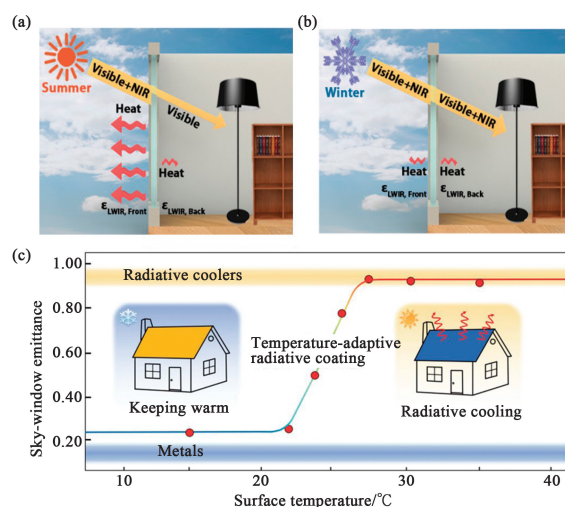


图10 (a) 夏季智能窗户的工作原理; (b) 冬季智能窗户的工作原理; (c) 辐射涂料材料的发射率的温度自适应特性以及应用于家庭屋顶的热管理的示意图。

Fig.10 (a) Working principle of smart window in summer; (b) Working principle of smart window in winter; (c) Temperature-adaptive emissivity of radiative coating materials and schematics for temperature management when used as a household roof coating.

特性的智能辐射涂层材料。这种温度自适应的智能辐射涂层材料由封装在氟化钡(BAF_2)的钨掺杂的二氧化钒($\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$)阵列以及银反射层构成。当温度较低时, $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ 阵列处于绝缘态在“大气窗口”透过率较高,此时辐射率较低为 0.2;温度升高后, $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ 阵列处于金属态,与底部银反射层引发法布里-珀罗谐振,此时发射率较高为 0.9(图 10(c))。与发射率保持静态的商业材料比,在晚上智能辐射涂层材料有着更好的保温效果,虽然夏季白天的热管理效果与商业材料比略低,但是综合不同季节、不同气候的角度看,智能辐射涂层材料有着更大的节能潜力。

5 结 论

本文综述了近年来仿生光热管理智能高分子材料的研究进展,主要包括具有温度自适应特性的太阳光辐射动态调控液晶材料和水凝胶材料以及红外热辐射动态调控的智能高分子材料。基于液晶材料的高分子薄膜由于 $\text{SmA} \sim \text{N}^*$ 的相变,能够实现太阳光透过态和散射态的动态自适应转换。将高分子稳定液晶与高分子分散液晶复合,

所制备的温度自适应太阳光辐射动态调控材料,不仅具有极高的透光性,而且有良好的透过-散射对比度,还能进行大规模生产。此外,通过掺杂一些近红外吸收粒子,实现全太阳光波段的调控。透明的水凝胶材料在低临界溶解温度以上时发生亲疏水转变,能够散射太阳光。水凝胶材料相变温度低,透光性好,还有一定的太阳光调制能力。除此以外,通过化学结构设计或者与其他材料复合,能够进一步地提高水凝胶材料的太阳光调制能力。值得一提的是,目前的研究还与最新的技术如辐射冷却、3D 打印等相结合,集成了更多的功能。中长波红外辐射率动态可调的高分子材料主要通过温度、湿度、电、光以及机械力来实现,这种动态的调节不仅可以应用在热管理,还可以进一步在热伪装、通信以及信息加密等领域发挥作用。虽然在太阳光辐射调控和红外热辐射调控高分子材料研究方面都已经有了很多进展,但是如何开发兼具太阳光辐射调控和红外热辐射调控的智能高分子材料仍是该领域亟待解决的关键科学问题。发展实现“冬暖夏凉”的仿生光热管理智能高分子材料的设计理念、大规模制备技术以及功能化集成等无疑将是未来重要的研究方向之一。

参 考 文 献:

- [1] 中国建筑节能协会. 2019 中国建筑能耗研究报告[J]. 建筑, 2020(7): 30-39.
China construction industry association. 2019 China building energy research report [J]. *Construction and Architecture*, 2020(7): 30-39. (in Chinese).
- [2] 中国建筑节能协会. 中国建筑能耗研究报告 2020[J]. 建筑节能, 2021, 49(2): 1-6.
China construction industry association. China building energy consumption annual report 2020 [J]. *Building Energy Efficiency*, 2021, 49(2): 1-6. (in Chinese).
- [3] 清华大学建筑节能研究中心. 中国建筑节能年度发展研究报告 2019[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
Tsinghua University Building Energy Research Center. *Annual Report on China Building Energy Efficiency* [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2019. (in Chinese).
- [4] 李龙, 徐洪波, 任飞飞, 等. 光子晶体光热调控研究[J]. 中国材料进展, 2019, 38(4): 352-358.
LI L, XU H B, REN F F, *et al.* Investigation of photonic crystals regulation on optothermal performance [J]. *Materials China*, 2019, 38(4): 352-358. (in Chinese).
- [5] JOSE S, NARENDRANATH S B, JOSH Y D, *et al.* Low temperature synthesis of NIR reflecting bismuth doped cerium oxide yellow nano-pigments [J]. *Materials Letters*, 2018, 233: 82-85.
- [6] KE Y J, CHEN J W, LIN G J, *et al.* Smart windows: electro-, thermo-, mechano-, photochromics, and beyond [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(39): 1902066.
- [7] SHI M K, SHEN M M, GUO X Y, *et al.* $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-decorated nanoporous polyethylene textile for passive and active personal precision heating [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(7): 11396-11405.
- [8] MANDAL J, FU Y K, OVERVIG A C, *et al.* Hierarchically porous polymer coatings for highly efficient passive daytime radiative cooling [J]. *Science*, 2018, 362(6412): 315-319.

- [9] WANG T, WU Y, SHI L, *et al.* A structural polymer for highly efficient all-day passive radiative cooling [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 365.
- [10] TADEPALLI S, SLOCIK J M, GUPTA M K, *et al.* Bio-optics and bio-inspired optical materials [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(20): 12705-12763.
- [11] SHI N N, TSAI C C, CAMINO F, *et al.* Keeping cool: enhanced optical reflection and radiative heat dissipation in Saharan silver ants [J]. *Science*, 2015, 349(6245): 298-301.
- [12] ANDRIENKO D. Introduction to liquid crystals [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 267: 520-541.
- [13] LIU J Q, GAO Y C, LEE Y J, *et al.* Responsive and foldable soft materials [J]. *Trends in Chemistry*, 2020, 2(2): 107-122.
- [14] 杨梦圆, 杨潇, 封伟, 等. 近红外光响应液晶纳米智能材料[J]. 液晶与显示, 2020, 35(7): 631-644.
YANG M Y, YANG X, FENG W, *et al.* Near-infrared light-responsive intelligent liquid crystal nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(7): 631-644. (in Chinese).
- [15] 纪宇帆, 蔡锋, 于海峰. 液晶聚合物的表面形貌光调控研究进展[J]. 应用化学, 2021, 38(10): 1226-1237.
JI Y H, CAI F, YU H F. Research progress on photoswitchable surface topography of liquid crystalline polymer [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1226-1237. (in Chinese).
- [16] 邹呈, 高延子, 于美娜, 等. 液晶/高分子复合材料及其在反式电控调光膜中的应用研究进展[J]. 应用化学, 2021, 38(10): 1213-1225.
ZOU C, GAO Y Z, YU M N, *et al.* Recent advances in liquid crystal/polymer composites and their applications in reverse-mode electrically switchable light-transmittance controllable films [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1213-1225. (in Chinese).
- [17] 骆沙曼, 孙浩哲, 颜世强, 等. 含偶氮苯的光致形变液晶聚合物的细胞生物相容性[J]. 应用化学, 2021, 38(10): 1371-1381.
LUO S M, SUN H Z, YAN S Q, *et al.* Cell biocompatibility of photodeformable azobenzene-containing liquid crystal polymers [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1371-1381. (in Chinese).
- [18] SINGH S, SRIVASTAVA J K, SINGH R K. Polymer dispersed liquid crystals [M]//THAKUR V K, KESSLER M R. *Liquid Crystalline Polymers*. Cham: Springer, 2016.
- [19] MCCARGAR J W, ONDRIS-CRAWFORD R, WEST J L. Polymer dispersed liquid crystal infrared light shutter [J]. *Journal of Electronic Imaging*, 1992, 1(1): 22-28.
- [20] PAN G H, YU L L, ZHANG H B, *et al.* Effects on thermo-optical properties of the composition of a polymer-stabilised liquid crystal with a smectic A-chiral nematic phase transition [J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(9): 1151-1160.
- [21] PAN G H, CAO Y B, GUO R W, *et al.* Effects of the preparing condition of a polymer-stabilised liquid crystal with a smectic A-chiral nematic phase transition on its properties [J]. *Liquid Crystals*, 2009, 36(2): 165-172.
- [22] WANG L, BISOYI H K, ZHENG Z G, *et al.* Stimuli-directed self-organized chiral superstructures for adaptive windows enabled by mesogen-functionalized graphene [J]. *Materials Today*, 2017, 20(5): 230-237.
- [23] LIANG X, GUO C S, CHEN M, *et al.* A roll-to-roll process for multi-responsive soft-matter composite films containing Cs_xWO_3 nanorods for energy-efficient smart window applications [J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2(6): 319-325.
- [24] GUO S M, LIANG X, ZHANG C H, *et al.* Preparation of a thermally light-transmittance-controllable film from a coexistent system of polymer-dispersed and polymer-stabilized liquid crystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2942-2947.
- [25] 梁霄. 高分子分散与稳定液晶共存体系的构筑及其光调控性能[D]. 北京: 北京大学, 2019.
LIANG X. Preparation and optical modulation of a co-existent polymer dispersed and stabilized liquid crystal system [D]. Beijing: Peking University, 2019. (in Chinese).
- [26] LIANG X, GUO S M, CHEN M, *et al.* A temperature and electric field-responsive flexible smart film with full broadband optical modulation [J]. *Materials Horizons*, 2017, 4(5): 878-884.
- [27] GARCIA G, BUONSANTI R, RUNNERSTROM E L, *et al.* Dynamically modulating the surface plasmon reso-

- nance of doped semiconductor nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4415-4420.
- [28] YAO Y J, ZHANG L M, CHEN Z, *et al.* Synthesis of Cs_xWO_3 nanoparticles and their NIR shielding properties [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 13469-13475.
- [29] HUANG Z L, CHEN S H, LV C H, *et al.* Infrared characteristics of VO_2 thin films for smart window and laser protection applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(19): 191905.
- [30] CUI Y Y, KE Y J, LIU C, *et al.* Thermochromic VO_2 for energy-efficient smart windows [J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1707-1746.
- [31] 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]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(26): 7054-7062.
- [32] OH S W, KIM S H, BAEK J M, *et al.* Optical and thermal switching of liquid crystals for self-shading windows [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2018, 2(5): 1700164.
- [33] ZHOU Y, CAI Y F, HU X, *et al.* Temperature-responsive hydrogel with ultra-large solar modulation and high luminous transmission for “smart window” applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(33): 13550-13555.
- [34] YANG Y S, ZHOU Y, CHIANG F B Y, *et al.* Temperature-responsive hydroxypropylcellulose based thermochromic material and its smart window application [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(66): 61449-61453.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] LIU S, TSO C Y, DU Y W, *et al.* Bioinspired thermochromic transparent hydrogel wood with advanced optical regulation abilities and mechanical properties for windows [J]. *Applied Energy*, 2021, 297: 117207.
- [38] ZHANG H Y, LIU J X, SHI F, *et al.* A novel bidirectional fast self-responsive PVA-PNIPAM/ $\text{Li}_m\text{Cs}_n\text{WO}_3$ composite hydrogel for smart window applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 13: 133353-1-9.
- [39] 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.
- [40] ZHOU Y, LAYANI M, WANG S C, *et al.* Fully printed flexible smart hybrid hydrogels [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(9): 1705365.
- [41] ZHUGE F W, ZHENG Z, LUO P, *et al.* Nanostructured materials and architectures for advanced infrared photo-detection [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(8): 1700005.
- [42] LI Z Q, CHEN W. Progress in dynamic emissivity regulation: control methods, material systems, and applications [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(17): 6315-6332.
- [43] KAHL T, BOUSACK H, SCHNEIDER E S, *et al.* Infrared receptors of pyrophilous jewel beetles as model for new infrared sensors [J]. *Sensor Review*, 2014, 34(1): 123-134.
- [44] GRACHEVA E O, INGOLIA N T, KELLY Y M, *et al.* Molecular basis of infrared detection by snakes [J]. *Nature*, 2010, 464(7291): 1006-1011.
- [45] 陈原浩, 吕鹏飞, 杨梦园, 等. 光驱动软体致动器的制备及其信息安全应用 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(2): 229-236.
- CHEN Y H, LYU P F, YANG M Y, *et al.* Fabrication of light-driven soft actuator and its information security application [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(2): 229-236. (in Chinese).
- [46] XUE P, BISOYI H K, CHEN Y H, *et al.* Frontispiz: near-infrared light-driven shape-morphing of programmable anisotropic hydrogels enabled by MXene nanosheets [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(7): 3390-3396.
- [47] LV P F, YANG X, BISOYI H K, *et al.* Stimulus-driven liquid metal and liquid crystal network actuators for programmable soft robotics [J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(9): 2475-2484.
- [48] YANG J J, ZHANG X F, ZHANG X, *et al.* Beyond the visible: bioinspired infrared adaptive materials [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(14): 2004754.

- [49] ZHANG X A, YU S J, XU B B, *et al.* Dynamic gating of infrared radiation in a textile [J]. *Science*, 2019, 363 (6427): 619-623.
- [50] XU C Y, STIUBIANU G T, GORODETSKY A A. Adaptive infrared-reflecting systems inspired by cephalopods [J]. *Science*, 2018, 359(6383): 1495-1500.
- [51] ZENG S S, SHEN K Y, LIU Y, *et al.* Dynamic thermal radiation modulators via mechanically tunable surface emissivity [J]. *Materials Today*, 2021, 45: 44-53.
- [52] ERGOKTAS M S, BAKAN G, STEINER P, *et al.* Graphene-enabled adaptive infrared textiles [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(7): 5346-5352.
- [53] LIU X J, TIAN Y P, CHEN F Q, *et al.* Continuously variable emission for mechanical deformation induced radiative cooling [J]. *Communications Materials*, 2020, 1(1): 95.
- [54] WANG W L, ZHAO Z P, ZOU Q X, *et al.* Self-adaptive radiative cooling and solar heating based on a compound metasurface [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(9): 3192-3199.
- [55] XIA Z L, FANG Z, ZHANG Z F, *et al.* Easy way to achieve self-adaptive cooling of passive radiative materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(24): 27241-27248.
- [56] MANDAL J, JIA M X, OVERVIG A, *et al.* Porous polymers with switchable optical transmittance for optical and thermal regulation [J]. *Joule*, 2019, 3(12): 3088-3099.
- [57] MANDAL J, DU S C, DONTIGNY M, *et al.* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: a visible-to-infrared broadband electrochromic material for optical and thermal management [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(36): 1802180.
- [58] ONO M, CHEN K F, LI W, *et al.* Self-adaptive radiative cooling based on phase change materials [J]. *Optics Express*, 2018, 26(18): A777-A787.
- [59] 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.
- [60] TANG K C, DONG K C, LI J C, *et al.* Temperature-adaptive radiative coating for all-season household thermal regulation [J]. *Science*, 2021, 374(6574): 1504-1509.

作者简介:



史书宽(1997—),女,江苏常州人,硕士研究生,2020年于东华大学获得学士学位,主要研究方向为智能光热调控材料的设计、制备与应用探索。E-mail: ssk@tju.edu.cn



王 玲(1986—),男,云南曲靖人,博士,教授,2013年于北京科技大学获得博士学位。主要致力于软物质智能材料、仿生智能材料和功能纳米材料的设计与制备及其在软体机器人、智能隐身、4D打印、能源和安全等领域的应用研究。E-mail: lwang17@tju.edu.cn