

文章编号:1007-2780(2022)10-1243-20

智能窗用液晶/高分子复合材料研究进展

王 萌*, 祝伊飞

(中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院, 北京 100083)

摘要:随着节能号角吹响,具有动态调节透光率的智能窗在高能耗建筑星罗棋布的今天显得尤为重要。液晶/高分子复合体系因其优异的外场响应性能和良好的加工性能在智能窗用调光膜领域具有广阔的应用前景。根据调节机制的不同,液晶/高分子复合调光膜可分为电控、温控、力控、光控调光膜等。其中,电控调光膜和温控调光膜因其控制方法简单、易于实现实际应用而备受青睐。近年来通过将液晶调光膜与太阳能电池结合这类新兴技术的发展,有望推进建筑领域的绿色智能革新。本文根据目前智能窗用液晶/高分子复合体系的研究情况,总结了聚合物分散液晶、聚合物稳定液晶、聚合物分散与稳定液晶共存体系、聚合物网络液晶、聚合物墙稳定液晶的微观结构和响应机理,对其研究进展及与其他新兴技术的结合应用进行了综述。最后,对智能窗的未来发展趋势进行了简要展望。

关键词:液晶;高分子;复合材料;智能窗;建筑节能

中图分类号:O753⁺.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2022-0170

Research progress of liquid crystal/polymer composites for smart windows

WANG Meng*, ZHU Yi-fei

(School of Mechanical Electronic and Information Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: With the sound of energy saving horn, smart windows with dynamic adjustment of light transmittance are particularly important in today's high-energy buildings. Due to the excellent external field response performance and good processing performance, liquid crystal/polymer composite systems exhibit various application prospects in smart window that dynamically modulates light transmittance. According to the regulation mechanism, smart windows fabricated by liquid crystal/polymer composite can be divided into electrochromic, thermochromic, mechanochromic and photochromic. Among them, electrochromic and thermochromic windows are of great importance because of the feasibility of preparation and application. In recent years, the emerging technologies that combined smart window technology

收稿日期:2022-05-16;**修订日期:**2022-05-28.

基金项目:国家自然科学基金(No. 52003293, No. 51927806);中央高校基本科研业务费专项(No. 2022YQJD07);中国矿业大学(北京)大学生创新训练项目(No. 202104002);中国矿业大学(北京)大学生开放课题项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 52003293, No. 51927806); Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2022YQJD07); Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (No. 202104002); Open Project for Undergraduates of China University of Mining and Technology (Beijing).

*通信联系人, E-mail: wangmengcumtb@126.com

with solar cells, are expected to promote the green and intelligent innovation in the field of architecture. In this paper, five types of liquid crystal/polymer composite for smart window application were introduced, that is, polymer dispersed liquid crystal, polymer stabilized liquid crystal, a coexistent system of polymer dispersed and stabilized liquid crystal, polymer network liquid crystal, and polymer wall stabilized liquid crystal. Their microstructures and response mechanisms were summarized. The research progress and combined applications with other emerging technologies were reviewed. Finally, the future development trend of smart windows is briefly prospected.

Key words: liquid crystal; polymers; composite materials; smart windows; building energy conservation

1 引言

在发达国家,建筑能耗占社会总能耗的 30% 以上^[1-5]。其中,来自供暖、制冷设备的能耗约占 50%,且建筑能耗呈逐年上升的趋势。在建筑能耗中,窗户频繁的热交换降低了室内外温差,从而加剧了恒温设备的使用,消耗了大量能源^[6-7]。同时,随着科技的进步,越来越多的家庭配备了窗帘电机。由于窗户基数大,窗帘电机使用增长率高,窗帘电机大范围使用带来的耗能是一个不容忽视的问题。我国目前处于建设鼎盛期,每年建成的房屋面积近 20 亿平方米,超过所有发达国家年建成建筑面积的总和。但几乎 97% 以上是高耗能建筑,建筑能耗已位居我国各类能耗之首。因此,以智能窗为首的建筑节能器件引起全球广泛关注。智能窗可以在炎热的夏日变成散射态,阻挡阳光射入室内,间接降低空调等制冷器件的使用能耗^[8-14]。而在寒冷的冬日变为透明态,允许阳光进入室内,提升室内温度,间接减少电热器件等的能耗。同时,智能窗处于透明态时几乎不影响正常视野;而处于散射态时可当作“电子窗帘”在保护隐私的同时,省去了传统窗帘生产、运输、清洁等步骤带来的碳排放和水资源的浪费。我国碳达峰、碳中和目标的提出,顺应了绿色低碳可持续发展的全球大势,充分展示了中国负责任的大国担当,也开启了中国新一轮能源革命和经济发展范式变革升级的“倒计时”。因此,发展新型智能节能建筑门窗产品对实现我国“十四五”规划中的绿色低碳生活方式转型、推动开展碳达峰行动具有重要意义。

液晶(LC)/高分子复合材料同时兼具 LC 分子的优异外场响应特性与高分子材料良好的加工性能,在智能窗领域存在广阔的应用前景。根据响

应机制的不同,智能窗主要可分为电控调光^[15-17]、温控调光^[18]、力控调光^[19]、光控调光窗^[20]4 大类。根据控制方式,电控调光和力控调光窗常被归为主动调制,而温控调光和光控调光窗则被归为被动调制。其中,电控调光窗技术研究起步最早,发展最成熟,现已初步实现工业化生产与商业化应用。电控调光窗可通过在两个透明导电电极上施加电场,使内部 LC 分子重新取向,实现可逆的光学调制。温控调光窗主要基于 LC 不同相态之间的相变,使 LC 分子排列方式发生改变,实现宏观光透过率的变化。温控智能窗可根据外部环境温度调整工作模式且不需外部电源及开关等装置,十分适合应用于建筑节能领域。由于 LC 分子本身不具备光响应性能。因此,光控调光窗主要依靠掺杂光异构化合物,通过可逆光致异构化间接改变 LC 分子的排列方式。与温控调光窗的环境响应性能相似,光控调光窗可根据外部光强或辐照时间的改变实现工作模式的转变。力控调光窗主要通过在外部分施加机械力,使器件产生应变,从而改变内部 LC 分子排列方式,实现光学透过率的变化。通过合理设计,可将透明(或散射)态与施力或不施力对应起来;实现智能窗透过率的应力动态调整。上述 4 种智能窗中,电控智能窗和温控智能窗因控制方法简单、易于实现实际应用而备受青睐。此外,通过引入具有电热^[21]、光热^[22]等效应的材料,可实现多场的联合响应,制备出多响应智能窗。而通过引入红外^[23]光吸收材料,还可实现多个波段的光学调控。近年来,将智能窗与太阳能电池结合的这类新兴技术,在提高窗体智能节能化控制的同时实现了新能源的有效利用,有望推进建筑领域的绿色智能革新。

本文根据目前智能窗用 LC/高分子复合材料的发展情况,对聚合物分散液晶、聚合物稳定

液晶、聚合物分散与稳定液晶共存体系、聚合物网络液晶、聚合物墙稳定液晶5种材料体系的微观结构和特点进行了简要介绍,对上述体系在智能窗领域的发展和应用情况进行了简要综述,并对近几年发展前沿研究工作进行了总结。最后对智能窗用LC/高分子复合体系的发展趋势进行了展望。

2 液晶/高分子复合体系

目前,根据LC与聚合物复合体系微观结构的不同,LC/高分子复合体系主要可分为5类,分别为聚合物分散液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC)、聚合物稳定液晶(Polymer Stabilized Liquid Crystal, PSLC)、聚合物分散与稳定共存体系(Polymer Dispersed & Stabilized Liquid Crystal, PD&SLC)、聚合物网络液晶(Polymer Network Liquid Crystal, PNLC)和聚合物墙稳定液晶(Polymer Wall Stabilized Liquid Crystal, PWSLC)。

在LC材料方面,LC/高分子复合体系使用的主要是向列相液晶(NLC)、近晶相(SmA)液晶和胆甾相(Ch)液晶。其中,NLC由于具有良好的流动性和较低的驱动电压,常用在PDLC、PNLC和PWSLC体系当中用于制备电控调光膜。ChLC根据取向方式的不同分为平面织构、焦锥织构和指纹织构,分别对应反射态、散射态和透明态,通过控制电场可实现取向排列的变化,故常在PSLC体系中用于制备电控调光膜或反射型显示器件。具有SmA-Ch相变的LC可在低温SmA下呈假各向同性态织构,宏观上为光透过态;在高温下呈焦锥织构,宏观上为光散射态。故用在PSLC或PD&SLC体系当中用于制备温控调光膜。

在聚合物单体方面,根据单体是否具有液晶性,可将聚合单体分为非液晶性聚合单体(NLCM)和液晶性聚合单体(LCM)。其中,NLCM主要用在PDLC体系中,作用是形成多孔的高分子基体结构,为上下基膜之间提供良好的粘结作用^[24]。通过调节NLCM单体种类和比例,可实现PDLC良好的力学性能和大面积卷对卷加工生产。LCM的结构与棒状LC分子相似,在掺入LC后对其原本物理性质影响不大,在外场作用下可与LC分子一起发生取向重排,UV光照引发LCM发生原

位聚合,固态聚合物网络与液态LC基体逐渐分离,最终LC分子以连续相形式分布在三维的聚合物网络结构中,以实现薄膜预期的光调控特性。因此LCM是PSLC体系构筑的关键。考虑到聚合方法和材料聚合速率的影响,目前LC/高分子复合体系的制备常用丙烯酸酯类聚合单体材料进行聚合。

下面对5种液晶/高分子复合体系的微观结构和外场响应特性进行简要介绍。

2.1 PDLC

PDLC结构示意图如图1(a)所示^[25]。LC分子以微滴的形式分散在聚合物基底中。NLC分

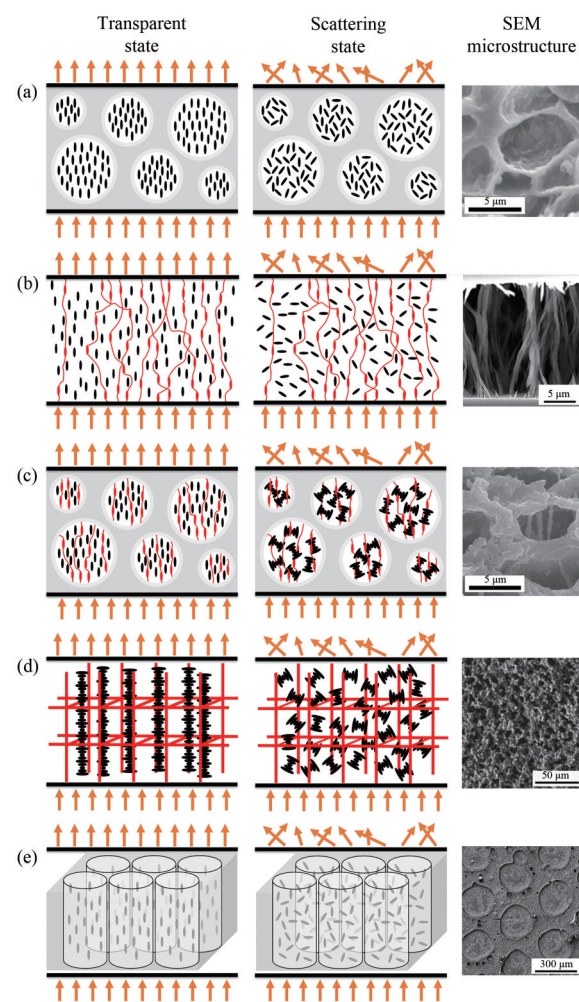


图1 (a) PDLC^[25]、(b) PSLC^[26]、(c) PD&SLC^[25]、(d) PNLC^[27]、(e) PWSLC体系透明、散射态的结构示意图以及聚合物的微观结构。

Fig. 1 (a) PDLC^[25], (b) PSLC^[26], (c) PD&SLC^[25], (d) PNLC^[27], (e) PWSLC transparent and scattered state structure diagram, and corresponding polymer microstructure.

子在微滴内呈双极轴分布,沿轴与垂直轴的折射率分别为 n_o 和 n_e 。若 LC 的 n_o 与聚合物基体的折射率 n_p 相匹配,且微滴内 LC 分子平行排布,则膜内呈现单畴状态,入射光线在膜内不发生散射,宏观上呈现无色的透明状态。若微滴内 LC 分子散乱排布,LC 微滴与聚合物基体的折射率不匹配,则膜内呈现多畴状态,入射光线在 LC 微滴与聚合物基体界面上发生多次反射、折射,宏观上呈现乳白色的散射状态。通过施加电场,可控制上述透明态和散射态之间的快速切换。通常 PDLC 在无电场状态呈散射态,在加电后呈透明态,称之为正式电控调光膜。一般来说,PDLC 的聚合物质量分数普遍为 50% 左右,因此具有较好的力学性能。但由于聚合物浓度过高,聚合物基底对 LC 分子的锚定作用大,导致 PDLC 的驱动电压较高,这在一定程度上限制了 PDLC 的应用。

2.2 PSLC

在 PSLC 体系中,LC 的存在形式由嵌入聚合物基底的分散的微滴转变为以聚合物网络为边界的连续液晶微畴,其结构示意图如图 1(b)所示^[26]。PSLC 体系内的聚合物网络由 LCM 在垂直或平行于基板时引发光聚合反应而形成。以聚合物稳定负性向列相液晶体系为例,通过基板表面旋涂垂直取向剂诱导 LC 和 LCM 形成垂直基板取向排列,UV 光照后 LCM 相互交联形成垂直基板的网络结构。由于聚合物网络的约束,LC 分子的取向能够长时间保持与初态相同,从而在宏观上样品呈现透明态。当对薄膜施加电场时,负性 LC 分子垂直电场方向排列而偏离原始取向,在聚合物网络间隙中散乱排列,宏观上呈散射态。撤去电场,LC 分子在聚合物网络的作用下沿着聚合物网络方向排列。因此,PSLC 薄膜回到初始状态。使用上述方法制备的电控调光膜,无电场时呈透明态,加电后呈散射态,称之为反式电控调光膜。通过使用 ChLC,体系透明态和散射态都无需电场维持,称之为双稳态电控调光膜。此外,通过使用具有 SmA-Ch 相变的 LC 材料,PSLC 体系可制备温控调光膜。PSLC 体系中聚合物质量分数普遍在 10% 以下,较低的聚合物浓度使得 PSLC 薄膜的驱动电压较低,具有较好的电-光性能。但基板间撕裂强度低,在一定程度上制约了 PSLC 薄膜的大面积加工。

2.3 PD&SLC

2017 年,北京大学杨槐教授课题组首次发现并提出 PD&SLC 概念,并对其微观结构与各项性能之间的关系做了诸多实验研究与机理解释^[26]。该体系结合了 PDLC 和 PSLC 体系的特点,其结构示意图如图 1(c)所示^[25]。PD&SLC 体系制备过程中同时使用具有柔性链结构的 NLCM 和具有刚性链结构的 LCM。因聚合物网络形貌主要受分子的迁移率影响,刚性 LCM 分子的迁移率低于具有柔性段的 NLCM 分子,故通过控制实验条件可实现二者先后聚合。即在 UV 光照射伊始,聚合反应主要在 NLCM 分子之间发生,预聚体形成类似于 PDLC 体系的聚合物网络多孔结构,并发生微相分离,LC 和 LCM 分子以微滴形式分散在聚合物基底当中。随后在电场作用下继续 UV 光照,LCM 分子随 LC 分子一起沿电场方向形成均一取向排列并定向聚合,形成类似于 PSLC 体系中的聚合物纤维网络,最终构成 PD&SLC 体系。通过使用具有 SmA-Ch 相变的 LC 材料,可制备温控调光膜;通过使用 ChLC,可制备电控调光膜。该体系既具有类似 PDLC 高聚合物浓度的多孔结构而带来的优异的力学性能,又因多孔结构中存在类似于 PSLC 体系的聚合物网络而具有较低的驱动电压,在提高调光膜性能方面具有显著优势,一经提出备受本领域研究者的关注。

2.4 PNLC

PNLC 由 PDLC 体系演变而来,其聚合物含量(质量分数)介于 PDLC 和 PSLC 体系之间(普遍在 30%~50%)。通过在 PDLC 体系基础上减少聚合物的含量,使得原本 PDLC 体系中的聚合物多孔结构转变为夹有连接通道的三维聚合物网络,其结构示意图如图 1(d)所示^[27]。这种聚合物网络与 PSLC 体系内部的聚合物纤维相似。而内部的 LC 分子在聚合物通道中连续排列。PNLC 体系的工作原理与 PDLC 相似。LC 分子相互平行排列时,聚合物三维网络中为单畴状态,此时畴与畴界面处折射率相同,宏观上呈现透明态。LC 分子散乱排列时,聚合物三维网络中为多畴状态,在畴与畴的交界处,折射率发生突变,入射光被散射,宏观上呈现散射态。利用 PNLC 体系可制备双稳态电控调光膜,解决了双稳态调光膜在 PDLC 体系中状态稳定时间短、在 PSLC 体系

中力学性能差的问题。

2.5 PWSLC

PWSLC 是在 PDLC 的基础上,使用周期性光场^[28-29]或图案化电场^[30]实现 LC 和聚合单体的相分离而得到的一种具有周期性规整聚合物墙结构的体系,其结构示意图如图 1(e)所示。例如使用光掩膜聚合法,在光聚合过程当中,聚合单体在光掩膜透光区域发生聚合反应。由于聚合造成浓度差,聚合单体可从非透光区域向透光区域移动,同时发生相分离使 LC 分子在非透光区聚集,形成 LC 微区。通过控制光掩膜形貌和光聚合条件,可得到具有不同微观结构的 PWSLC。聚合物浓度较低时,聚合物墙结构不易形成;而聚合物含量较多时,LC 区被挤占过多,与掩膜形貌偏差过大。因此 PWSLC 体系的聚合物质量分数普遍为 10%~20%。与 PDLC 体系相比,PWSLC 体系聚合物墙结构具有形状、尺寸可控的优点,同时,聚合物墙对 LC 分子的锚定作用可使 LC 分子沿特定方向排列。由于聚合物墙的支撑作用,PWSLC 薄膜具有良好的抗弯、抗压性能。

3 液晶/高分子复合体系在智能窗领域的研究进展

3.1 PDLC

由 PDLC 体系制备的正式电控调光膜因其具有良好的力学、光学稳定性和大面积加工性能,已经在建筑门窗隔断、显示防窥等领域初步实现大规模产业化应用。日本九州大学 Kajiyama 等人在 1979 年首次提出 PDLC 概念。20 世纪 90 年代,美国肯特州立大学 Doane 等人^[31-32]在 1986 年采用热固化方法制备出 PDLC 薄膜,并研究了 NLC 微滴的指向矢构型对薄膜光散射态的影响。Vaz 等人^[33-34]在 1987 年研究了环氧树脂基 PDLC 膜中 LC 微滴与聚合物基体折射率对薄膜处于透明态时光透过率的影响。20 世纪 90 年代后,光固化技术发展逐渐成熟,由于紫外光固化具有速度快、能耗低、无污染等优点,很快成为主流固化手段。同时,PDLC 膜的聚合物基体种类也由环氧树脂(热固化体系)向丙烯酸酯类(光固化体系)过渡。进入 21 世纪后,PDLC 的研究工作主要侧重于对其电-光性能的优化^[35]。北京大学杨槐教授团队详细研究了 LC/丙烯酸酯(烯丙基

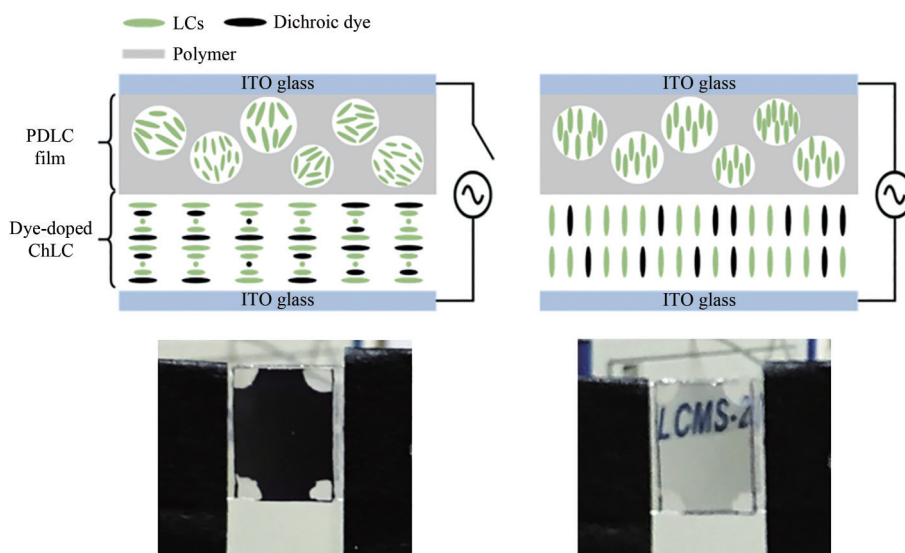
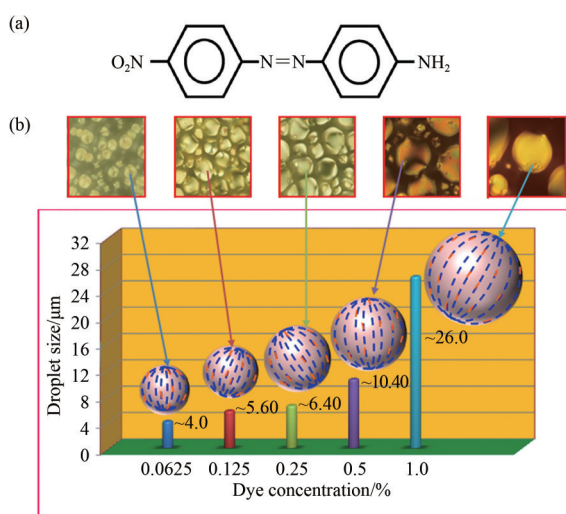
醚-硫醇、丙烯酸酯-硫醇)等光固化体系和 LC/环氧-硫醇(环氧-胺)等热固化体系,LC 分子结构和种类、聚合单体的分子结构和种类、掺杂纳米粒子的种类及形貌、各组分配比、紫外光强、固化温度等条件对所制备的 PDLC 的电-光性能的影响规律,揭示了薄膜微结构与其电-光调控性能之间的构-效关系,在原料的设计及制备、薄膜性能测试及优化、薄膜的功能化应用和规模化制备等方面进行了系统深入的研究工作^[36-37]。

2016 年,Yoon 等人将黑色染料掺杂的 ChLC 层作为光吸收层、无掺杂的 ChLC 层作为散射层,再将吸收层与散射层复合并分别对两层进行控制,制造出具有透明、吸收、散射、吸收+散射 4 种工作状态的智能窗,且在吸收+散射时能够显示纯黑色^[38]。随后,研究者在先前的工作基础上将散射层替换为无掺杂的 PDLC 层,并改进制作工艺,将原本分离的两层合二为一,解决了先前工作中厚度大、成本高、透明态透光率低等问题^[39]。这种智能窗在零场状态下,PDLC 层中的 NLC 分子杂乱排列,入射光在被染料分子吸收的同时又被 PDLC 层散射,透光度急剧下降,从而可以显示出黑色。在施加电场后,两层中的 LC 分子同时垂直于基板排列,对入射光的吸收和散射被最小化,从而可以显示出透明态。其工作原理及实物照片如图 2 所示。

2017 年,Sharma 等人^[40]对不同浓度的橙色偶氮二向色性染料(图 3(a))掺杂的 PDLC 体系 LC 微滴的形态和电-光性能进行了详尽研究。如图 3(b)所示,随着偶氮染料浓度的增加,由于更多的染料分子被吸附在 LC 微滴和聚合物基体的界面上,减缓了 PDLC 的相分离和聚合速率,因此导致 LC 微滴尺寸随着染料浓度的增加而增大。在电-光性能方面,随着染料含量的增加,PDLC 智能窗的阈值电压、饱和电压及透明态的透射率呈下降趋势。

近年来,为进一步扩大 PDLC 智能窗的应用范围,关态透明、加电散射的反式 PDLC 得到快速发展^[41-43]。

2020 年,Sharma 等人^[44]分析了橙色偶氮二向色性染料和二氧化硅纳米颗粒(SiO_2 NPs)对反式 PDLC 智能窗电-光性能的影响,并对比了同时掺入染料和 SiO_2 NPs、单独掺入 SiO_2 NPs 以及无掺杂 3 种反式 PDLC 智能窗的电-光性能。

图2 黑色智能窗的工作原理及实物照片^[38]Fig. 2 Working principle of black smart window and photos^[38]图3 (a)橙色偶氮二向色性染料的结构示意图;(b)LC液滴的尺寸随染料浓度的变化^[40]。Fig. 3 (a) Structure of orange azo dichroic dye; (b) LC droplet size varied with dye concentration^[40].

实验结果表明,同时掺入两者的反式PDLC智能窗表现出最高的对比度及最低的驱动电压,而无掺杂的反式PDLC智能窗的对比度最低且驱动电压最高。

3.2 PS LC

PSLC因其内部聚合物纤维与LC分子的相互作用可以显著减小智能窗的阈值电压,但聚合物含量较低,力学性能及光学稳定性相对较差。PSLC电-光性能与聚合物网络形貌密切相关,聚合物形貌主要由单体分子形貌^[45-46]、单体浓度^[47]、

不同种类单体的混配^[48]、紫外光线强度^[49]、聚合温度^[50]等因素决定。在PSLC体系中,从LCM的分子设计合成、到复合微纳结构的各项研究都活跃在研究领域前沿^[51]。

2009年,美国肯特州立大学杨登科教授团队^[52]研究了聚合物稳定胆甾相(PSCLC)体系中聚合物浓度和温度对聚合物网络取向作用的影响,并制备出一种电温双控的双稳态智能窗。该智能窗在环境温度较低时,可通过施加电场切换到透明态。当环境温度升高到预设值以上时,窗口将自动切换到散射状态,且两种状态均能在零场条件下维持。研究者发现,聚合物网络密度越大,取向作用越强烈。这种取向力倾向于解开ChLC的螺旋结构,利于稳定ChLC的场致向列态(H)。而ChLC分子之间的相互作用倾向于维持螺旋结构,利于稳定ChLC的焦锥态(FC)。因此当聚合物浓度较高(低)时,PSCLC体系智能窗倾向于维持H(FC),在宏观上呈现透明(散射)态,且由散射态转变为透明态时所需的电压较低(高)。而温度同样会影响聚合物网络的取向作用,由于聚合物网络的取向力会随着温度的升高而减小,因此ChLC随温度的升高会逐渐由H态转变为FC态,智能窗的透射率随温度的升高而逐渐降低,最终在宏观上呈现散射态。

2014年Lin等人^[53]对液晶盒电极结构进行设计,所制备的PSCLC样品在平行电场和垂直电场作用下实现了从FC态到H态的切换,且两

种状态均在零场下稳定。H 态的光透过率达 80%,FC 散射态光透过率约为 13%。

2018 年, Fuh 等人^[54]通过在智能窗上集成光电导电极,设计了一种具有电光双重控制模式的智能窗。该智能窗可以根据环境辐射变化自动调整其透射率,并且具有响应时间短、稳定时间长等特点。氧化钛酞菁(TiOPc)是一种有机光导材料,具有高吸收光谱、高光量子产率及良好的热稳定性和化学稳定性。研究者将 TiOPc 粉末集成到氧化铟锡(ITO)基板上制成光电导电极,并用光电导电极制备 PSCLC 体系智能窗。由于光照射前 TiOPc 薄膜的阻抗相对较高,在接受光辐照后,智能窗的驱动电压随着光强的增加而减小,因此可实现固定电压(光强)不变,通过控制光强(电压)改变透过率的光(电)控制模式。

2020 年,华南师范大学周国富教授研究团队^[44]测试了聚合物浓度和 PSCLC 层厚度对智能窗的电光特性的影响。并制造出如图 4(a)所示的开态 98% 雾度,关态 3.5% 雾度的 40 cm×50 cm 的大面积高对比度智能窗。研究者发现,反式 PSCLC 智能窗在零场下的最大透射率与聚合物浓度无关。且当聚合物浓度过高(质量分数>20%)或不含聚合物时,样品的透过率几乎不随电压变化。这是由于,聚合物浓度过高时,聚合物网络锚定力过高,电-光响应能力丧失;而当没有聚合物存在时,LC 分子在外加电场下可以自由旋转,分子间始终保持平行排列,从而几乎没有透射率的改变。而 PSCLC 层厚度与工作电压几乎成正比,且在 PSCLC 层厚度为 15 μm 时 PSCLC 薄膜在材料用量、驱动电压、开态和关态透射率方面具有最佳性能。

2022 年,周国富教授团队将 PSCLC 层与 ChLC 层复合在同一液晶盒中,通过利用两层驱动电压的差异,制备出具有:反射态、反射+散射态、散射态和透明态 4 种工作模式的智能窗^[55]。由于 PSCLC 体系中聚合物网络对 ChLC 分子的锚定作用,使得存在聚合物网络的 PSCLC 层中的驱动电压较无聚合物网络的 ChLC 层高。因此,如图 4(b)所示,在零场下两层中的 ChLC 均呈现平面织构,智能窗呈现反射态;当电场强度逐渐增大时,ChLC 层中的 LC 分子首先被电场重新取向而呈现 FC,而 PSCLC 层中的 LC 分子被

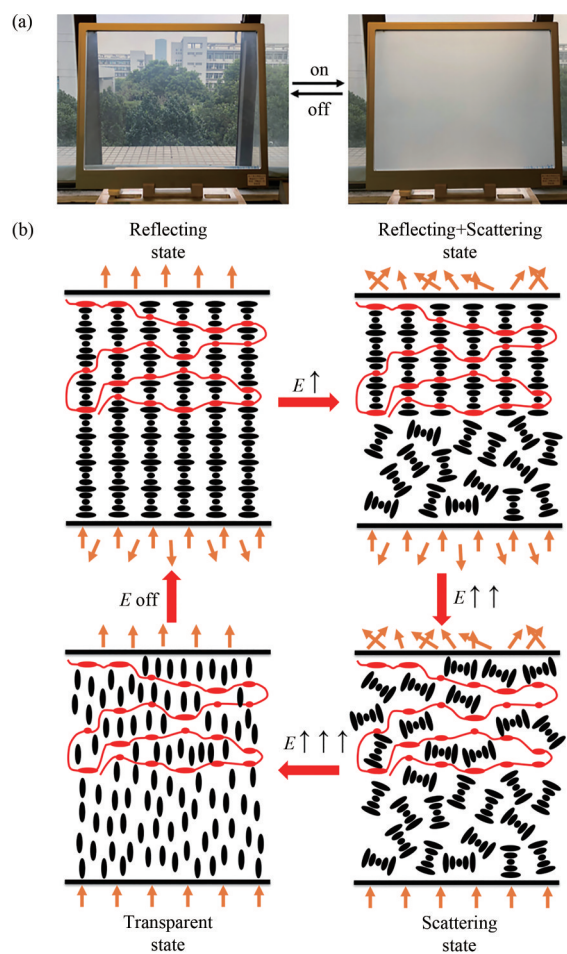


图 4 (a)大面积 PSCLC 智能窗在透明态和散射态时的实物图^[44]; (b)电控 PSCLC+ChLC 智能窗的工作机理示意图。

Fig. 4 (a) Photos of large area PSCLC smart windows in transparent and scattered states^[44]; (b) Schematic diagram of electrochromic PSCLC+ChLC smart window working mechanism.

聚合物网络锚定,不发生重新取向,智能窗呈现反射+散射态;当电场取向力大于聚合物网络对 ChLC 的锚定力时,PSCLC 层中的 ChLC 分子被重新取向,智能窗变为散射态;当电场继续增大到一定值时,两层中的 ChLC 的螺旋结构被解开而呈现 H,智能窗呈现透明态。由于 ChLC 分子之间的相互作用及聚合物网络对 ChLC 的锚定作用,当智能窗处在反射、反射+散射、散射态时撤去电场,三种状态均能在零场下稳定存在。但在透明态撤去电场时,智能窗则会恢复反射态,使该智能窗可以继续通过增加电场反复切换不同模式。由于 ChLC 处于平面织构时选择性反射波长的可调性,该智能窗可在不掺杂染料的情

况下,通过反射、反射+散射态呈现出有色透明、有色不透明图像。使其在建筑美学领域具有广泛应用场景。

与电控智能窗主要依靠LC分子重排进行状态转换的原理不同,温控智能窗主要依靠相变实现状态转换。2002年,北京大学杨槐教授团队首先研究了基于PSLC体系的温控调光膜^[56]。温控PSLC薄膜的制备和工作原理如图5(a)所示。在SmA相状态下施加电场,SmA相LC分子沿着电场方向取向,此时LCM也随着LC分子一同被电场取向,垂直于基板方向排列。在这一状态下对薄膜进行紫外光照射,LCM相互交联形成垂直于基板方向的纤维状聚合物网络。在撤去电场后:在SmA相的温度范围时,垂直于基板的纤维状网络与LC分子相互作用,

使得LC分子沿着网络方向垂直于基板规整排列,在宏观上表现为光学透过态;而在Ch相的温度范围内,在Ch螺旋扭曲力的作用下,LC分子不再沿着纤维状的网络结构排列,而呈现出多畴的FC织构,LC分子散乱排列,在宏观上表现为光散射状态。基于上述原理制备的PSLC智能温控膜,可在相转变点温度附近实现光透过与光散射状态的可逆快速切换。随后,该研究团队^[57]详细研究了NLC、LCM、手性化合物含量,光聚合温度,紫外光强度对智能窗热-光性能的影响,进一步优化了温控膜的材料配比和制备工艺。所制备PSLC智能温控膜的相变温度可通过调节LC材料进行调控,以满足不同应用场景的需求,具有应用灵活、响应灵敏的显著优势^[58]。

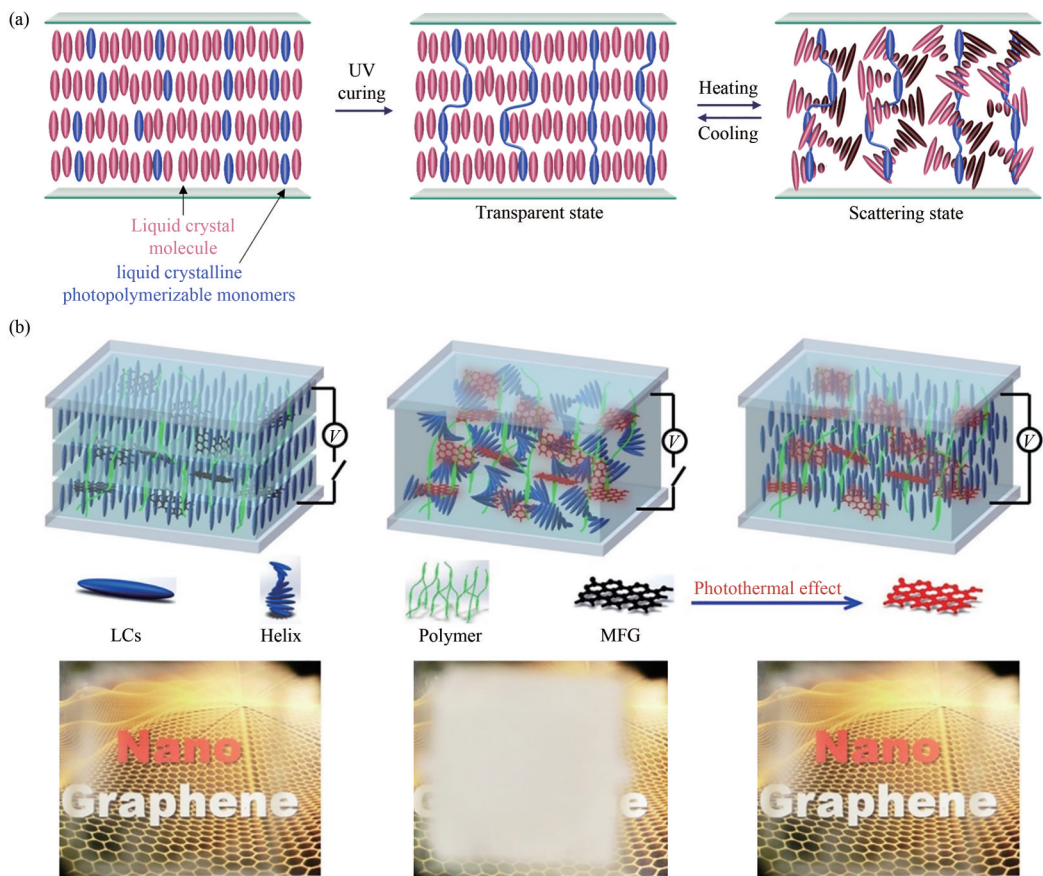


图5 (a)温控PSLC智能窗的工作机理示意图;(b)掺入石墨烯的PSLC智能窗的工作机理示意图及在不同温度及电场下的实物图^[59]。

Fig. 5 (a) Schematic diagram of working mechanism of thermochromic PSLC smart window; (b) Schematic diagrams of working mechanism of PSLC smart window doped with graphene and actual pictures at different temperature and electric field^[59].

2017 年天津大学王玲教授通过 PSLC 与石墨烯材料的复合,进一步提高了智能温控膜的能量利用效率^[59]。由于石墨烯材料对红外光波段具有优异的吸收能力,可有效地将入射太阳光的能量转化为热能。如图 5(b)所示,将石墨烯纳米片掺入到 PSLC 中所制备的温控膜,可在室外红外线强度过高、辐照时间过长时,将红外光能直接转换成热能,从而诱导 SmA-Ch 的相转变,宏观上即发生光透明态到光散射态的变化。因此,通过感知温度或红外辐射强度的变化,温控膜可实现光透过率的可逆调节。同时,由于 Ch 的螺旋结构在阈值电压以上被展开,由 FC 织构转变为 H 织构,LC 分子排列一致,智能窗变为透明态。因此,通过施加电场可以实现高温下透明状态的维持,满足不同的应用场景需求。

基于 PSLC 智能温控膜的制备为其作为节能材料在建筑、汽车等领域的应用奠定了重要基

础。然而,虽然 PSLC 体系的温控调光膜具有优异的热-光性能,但由于体系中高分子网络含量低(质量分数通常只有 3.0%~5.0%),因此薄膜两层基板间的粘结强度很低、稳定性较差,无法实现柔性薄膜的大面积规模化制备。迄今为止,基于 PSLC 体系制备的温控调光膜仍止步于实验室研究的阶段。

3.3 PD&SLC

为了实现柔性温控调光膜的规模化加工,2017 年杨槐教授团队首次开发出 PD&SLC^[26]。在该体系中高分子材料为两层导电基膜之间提供足够的粘结强度的同时,又能为 LC 分子的某种取向提供稳定作用。与 PSLC 相比,PD&SLC 体系在具备优异的热-光响应性能的同时,力学性能得到了显著提升,可通过卷对卷加工方式实现柔性大规模连续化生产(图 6)^[61-62],为智能温控膜的产业化发展奠定了重要基础。

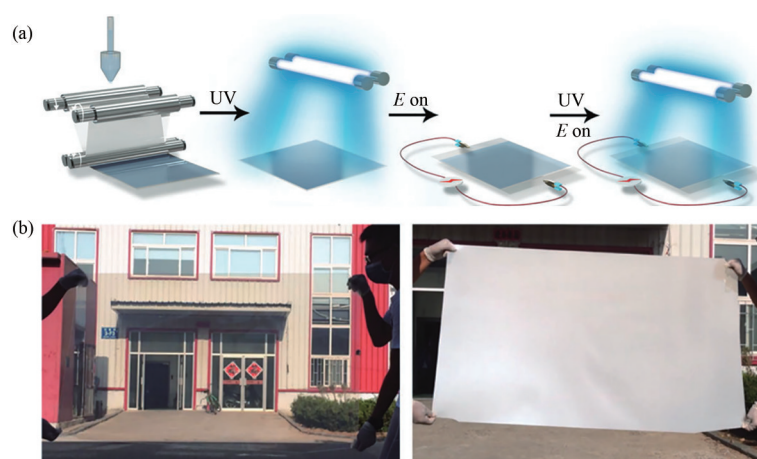


图 6 (a) PD&SLC 薄膜的制备工艺流程示意图^[61]; (b) PD&SLC 温控膜低温(左)和高温(右)实物照片^[62]。

Fig. 6 (a) Schematic diagram of PD&SLC film preparation process^[61]; (b) Thermochromic PD&SLC film at low temperature (left) and high temperature (right) actual photos^[62].

同时,为进一步提高温控膜的红外屏蔽效果和动态调控效果,该研究团队制备了掺钨二氧化钒纳米晶体(W-VO₂ NCs)^[21,60]、钨酸铯(Cs₂WO₃)纳米棒(NRs)^[61]、ITO 纳米晶体(NCs)^[62],将其掺入到 PD&SLC 后实现了对近红外光的有效屏蔽,显著降低了光透过状态下太阳光近红外光波段对室内温度的影响。

PD&SLC 体系在电控调光膜制备方面亦具有一定的优势。2018 年,杨槐教授团队对比了 PD&SLC、PDLC 两种体系的电-光性能,研制

出具有低驱动电压、高对比度的电控智能窗^[63]。由于多孔聚合物基底孔洞中的垂直聚合物纤维(HAPNs)与 LC 分子之间具有相互作用,电场更易驱使 LC 分子沿着聚合物纤维平行排列,从而实现驱动电压的有效降低。此外,开态透射率也大幅提高,从而增强了开关态透射率对比度。

同年,该团队^[25]使用双频液晶(DFLC)研制出一种具有电-光性能可编程性的 PD&SLC 智能窗。如图 7 所示,随着 LCM 含量的增加,样品初态的透射率逐步增加。对不含 LCM 的样品,由

于聚合物基体孔洞内不存在 HAPNs,DFLC 分子在 LC 微滴内散乱排列,因此呈现散射状态。而对于含有 0.5%、1.0%(质量分数)LCM 的样品来说,尽管 HAPNs 在对 DFCL 分子的垂直取向方面发挥了一定作用,但由于添加量较小,HAPNs 和 DFCL 分子之间的相互作用不足以实现 DFCL 分子的完全取向,因此样品呈现半透明状态。当 LCM 含量增加到 2.0% 时,由于聚合物基体中每个孔洞内 HAPNs 的密度大,对 DFCL 分子的取向作用强,足以实现 DFCL 分子的垂直排列,样品呈现透明状态。在 LCM 含量为 0%、0.5%、1.0%、2.0% 时样品分别呈现不透明、半

透明、半透明、透明状态。由于 DFCL 具有双频特性,即在低频电场或高频电场下分别表现为正性、负性 LC。因此,对于初态为不透明或半透明状态的样品,通过施加低频电场,DFLC 分子垂直于基板排列,并且与多孔聚合物基体的折射率达到匹配,样品转变为透明状态;对于初态为透明或半透明状态的样品,通过施加高频电场,DFLC 分子倾向于平行于基板排列,破坏了 HAPNs 对 DFCL 分子的垂直取向作用,从而在孔洞中散乱排布,样品转变为不透明状态。该智能窗可通过调节 LCM 的含量,即 HAPNs 的密度,实现对电-光性能的可控编程。

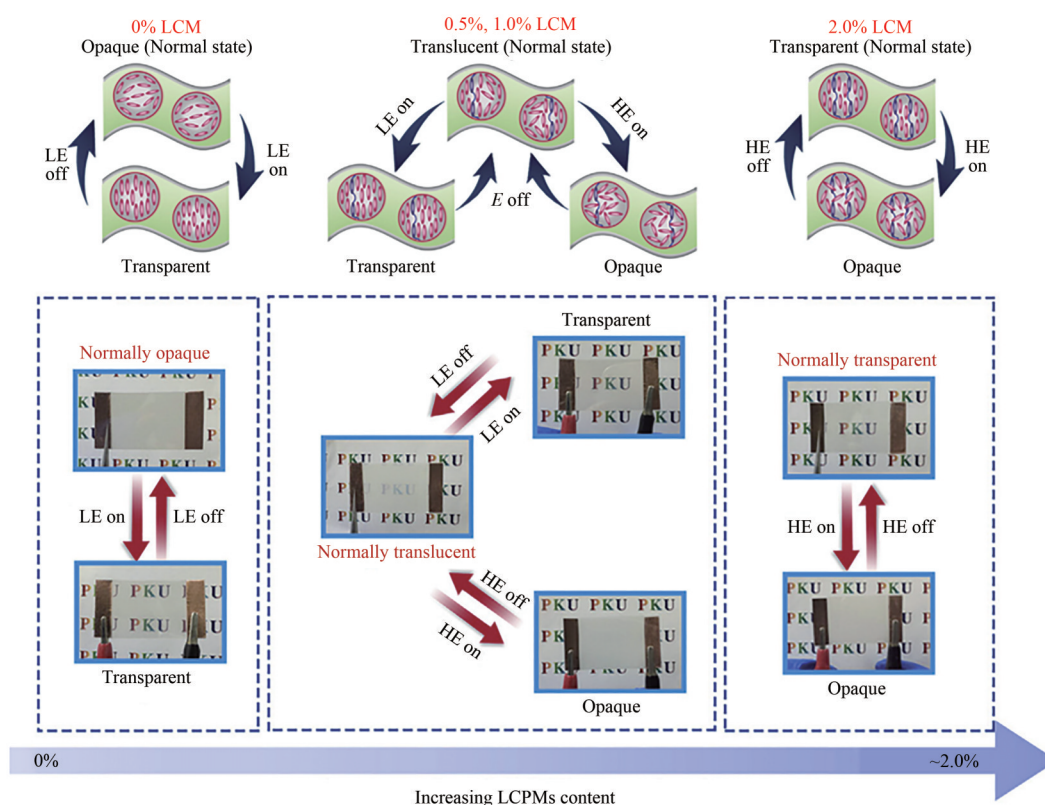


图 7 不同 LCM 浓度样品的工作机理示意图及实物图^[25]

Fig. 7 Schematic diagram of working mechanism of samples with different LCM concentrations and actual pictures^[25]

在实际应用中,智能窗需要肩负节能和防隐私的双重任务。而大多数温控智能窗的散射态只能通过温度改变实现,且不具有近红外光波段透射率的主动控制能力。这导致了在气温较低时,智能窗同时失去了节能和隐私防护功能。为解决这个问题,该团队^[60]提出了一种具有如图 8(a)所示的 4 种光学状态的全宽带多响应智能窗,该智能窗可分别通过主动调节电压和被动调节温

度实现可见光透过率在 60.8%~1.3% 之间和近红外光透过率在 59.4%~41.2% 之间的可逆转变。研究者首先使用正性 LC、LCM、NLCM 和涂覆 PVP 层的 W-VO₂ NCs 的均匀混合物制备出嵌入 W-VO₂ NCs 的 PD&SLC 体系聚合物框架。再将薄膜浸入环己烷中完全洗去正性 LC,之后在真空中通过毛细管作用使用负性 LC 重新填充薄膜制成智能窗。在可见光透过率调控方面,由

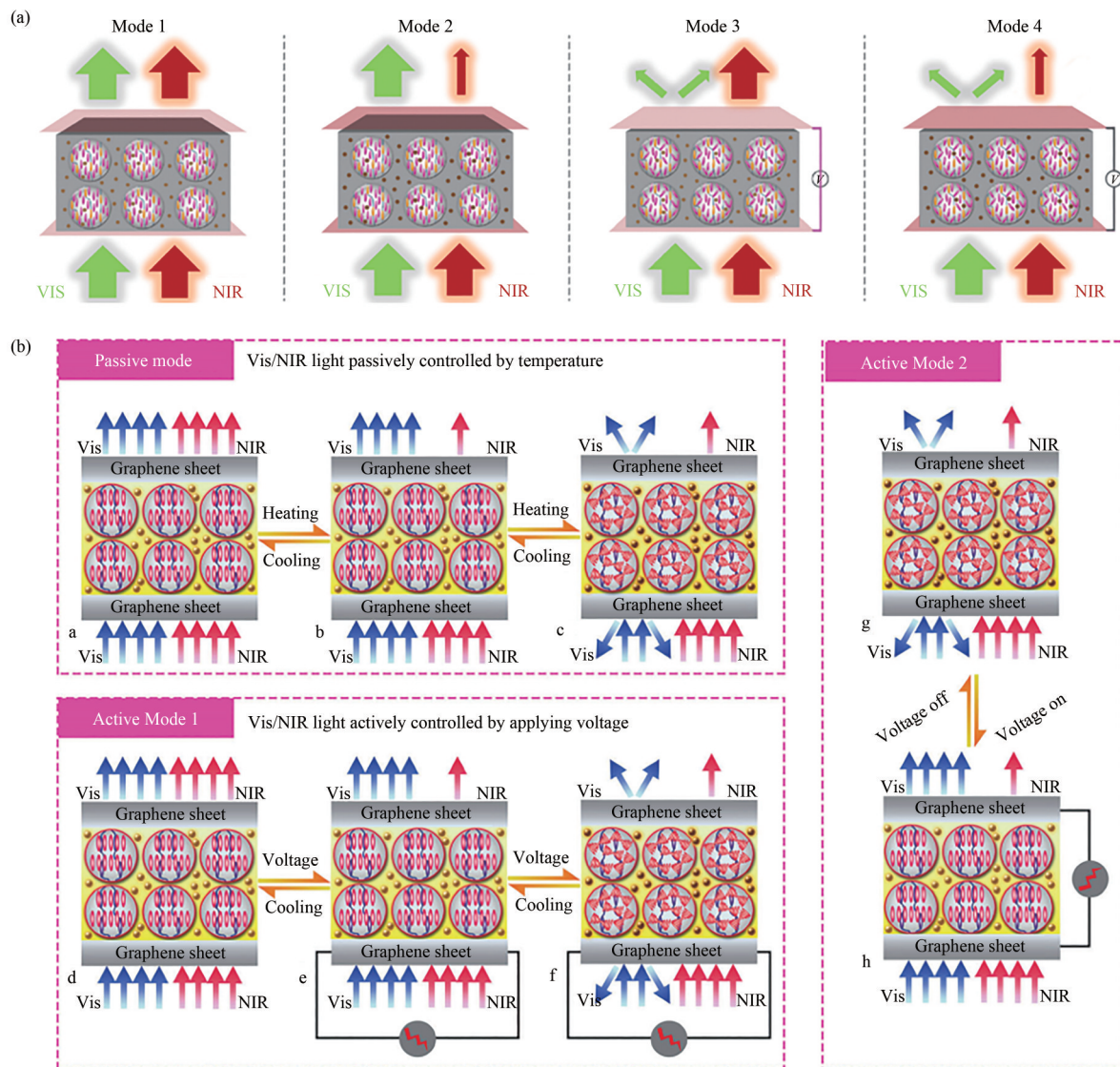


图8 (a)掺入W-VO₂ NCs并使用正性LC的PD&SLC体系智能窗的4种工作模式^[60]; (b)掺入W-VO₂ NCs并使用负性LC和石墨烯电极的PD&SLC体系智能窗的3种工作模式^[21]。

Fig.8 (a) Four working modes of PD&SLC system smart windows with W-VO₂ NCs and positive LC^[60]; (b) Three working modes of PD&SLC system smart windows incorporating W-VO₂ NCs and using negative LC and graphene electrodes^[21].

于HAPNs与LC分子的相互作用,负性LC分子平行于HAPNs排列,智能窗呈现透明初态。在施加电场后,LC分子倾向于平行基板排列,破坏了HAPNs的取向作用,使得LC分子在孔洞内散乱排列,智能窗呈现散射态。在撤去电场后,智能窗恢复透明态。在近红外光透过率调控方面,基于W-VO₂ NCs在高温下从近红外光透明半导体状态到近红外光反射金属状态的可逆相变,智能窗可实现低温时对近红外光透过,高温时对近红外光阻挡。

石墨烯片出色的电热效应和优异的导电性使得其既可作为加热源又可作为导电电极,研究者在原先的工作基础上创新性地将PD&SLC层夹在两个透明导电石墨烯片之间^[21]。在智能窗温度较低时,通过施加电场使得石墨烯片升温,或依靠外界温度的升高,引发LC和W-VO₂的相变,实现可见光和近红外光的主动调制。在智能窗温度较高时,通过施加电场使正性LC分子垂直于基板排列,实现从不透明状态到透明状态的转变。形成具有如图8(b)所示的3种工作模式

的双相变温度全宽带多响应智能窗。此外,该智能窗还可通过选择不同 W-VO₂ NCs 和 LC 的组合来调整两种相变温度,从而可以改变可见和近红外光调制的先后顺序。

基于 PD&SLC 体系的 LC/高分子复合调光膜兼具优异外场响应性能和良好的加工性能,通过对微结构和组分的设计和优化,可制备多功能高性能调光膜材料,有望实现大面积生产和广泛应用。

3.4 PNLC

相较于 PDLC 体系,PNLC 体系中的 LC 分散在聚合物三维网络中,而无球状 LC 微滴存在。该体系除了聚合物和液晶界面处因折射率失配造成的散射外,聚合物网络中 LC 通道内部的不均一性也会造成散射。Kim 等人^[64]系统地研究了 LC 与聚合物质量分数比、光聚合温度、光引发剂的浓度等对基于 PNLC 体系器件性能的影响。Fan 等人^[65]证明了聚合物三维网络的锚定力虽增大了阈值电压,但亦可减小 LC 的粘滞系数而缩短其响应时间。

2017 年,杨槐教授团队^[66]系统地研究了固化温度、LC 含量和硫醇官能团数量对 PNLC 体系聚合物结构及电-光性能的影响。研究者发现,随着固化温度的提升,LC 微滴孔径尺寸逐渐减小。这是由于,当固化温度低于临界溶解度温度时,LC 和聚合物单体两相互不相溶。即在聚合

之前,LC 即从混合物中分离出来,并聚结成较大的畴,形成大小各异的不均匀多孔结构。当固化温度高于临界溶解度温度时,LC 与聚合物单体两相互溶,聚合反应在诱导相分离中起主导作用,聚合后获得均匀细小的多孔结构。温度进一步升高将提高系统的反应速率,导致孔径尺寸进一步减小。在 LC 含量方面,LC 含量增多,LC 微滴体积增大,多孔结构的锚定力随着孔径尺寸的变大而减弱,LC 分子将更容易被外部电场驱动。因此,当 LC 含量从 30% 增加到 40% 时,智能窗的阈值电压、饱和电压降低。当 LC 含量进一步增大时(>45%),聚合物单体含量过低,在固化过程中无法形成连续相,聚合物结构由多孔结构变为环氧微珠结构(图 9(a))。由于环氧微珠结构的比表面积远大于多孔结构,从而对 LC 的锚定力也较大,使得 LC 分子更难被电场驱动。因此,当 LC 含量从 40% 增加到 50% 时,阈值电压、饱和电压上升。在硫醇官能团个数方面,巯基的官能团越多,反应中心越多,反应速率越快,交联密度越高。因此,如图 9(b)所示,随着硫醇官能团个数的增加(从 3 增加到 6),聚合物结构逐渐由多孔结构向尺寸逐渐减小的环氧微珠结构过渡。结果表明,官能团个数为 3 时的电-光性能明显优于其他样品。可见,当聚合物结构从环氧微珠结构变为多孔框架时,电-光性能得到了显著改善。

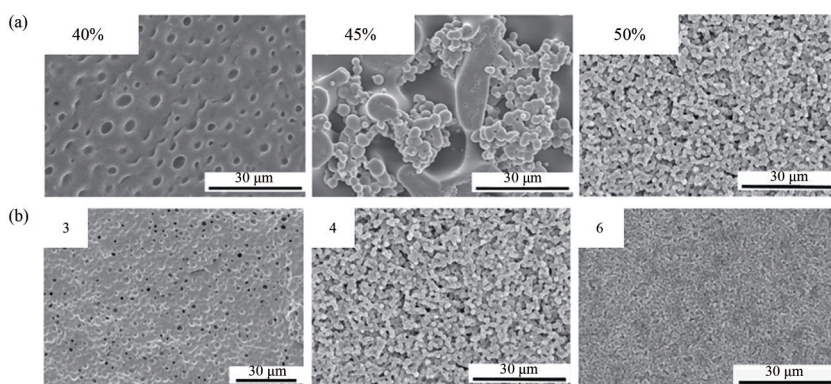


图 9 (a)不同 LC 含量 PNLC 样品的显微结构图;(b)使用不同硫醇官能团个数聚合单体的 PNLC 样品的显微结构图^[66]。
Fig. 9 (a) Microstructures of PNLC samples with different LC contents; (b) Microstructures of PNLC samples with different numbers of mercaptan functional groups^[66].

2018 年,杨槐教授团队^[27]通过两种刚性环氧单体与刚性(实验室合成)、柔性硫醇的热固化制备了一种嵌入半刚性聚合物框架(各向异性)的

双稳态 PNLC 智能窗。解决了单独使用柔性可聚合单体制备的柔性聚合物框架(各向同性)锚固力不足而导致的状态稳定性差的问题。为得

到该体系的最佳性能,研究者总结了聚合单体、ChLC含量、固化温度、固化时间对PNLC智能窗电-光性能及聚合物微观结构的影响规律。经优化后的PNLC双稳态智能窗具有良好的力学性能(薄膜的剥离强度达到2.0 kN/m)及超过7天的状态保持能力。

3.5 PWSLC

通过光掩膜法制备的PWSLC样品,在LC微区中会存在残余聚合单体。2008年,Yu等人^[67]基于温度诱导相分离方法,通过将样品加热到各向同性态后缓慢降温,将PWSLC体系中未聚合的残余单体从LC区域中移出,改善了该体系智能窗的电-光性能。实验中,当PWSLC样品温度降至清亮点以下时,LC区域发生相分离,LC液滴逐渐形成。由于液滴聚结会降低液滴表面自由能,随着温度的降低,LC液滴增大、增多并逐渐聚集相溶。LC区域中的残余聚合单体则被推向聚合物墙区域。待二者完全实现相分离后,施加第二次紫外光照使聚合物墙区域的残余单体发生聚合反应。该方法使得LC区域无较多的非液晶性杂质,且几乎不存在二次固化的聚合物网络,从而使制备的智能窗对比度提高、阈值电压和饱和电压降低。

2015年,杨槐教授团队^[68]使用圆形光掩膜、NLCM、离子液体和负性NLC制备了反式PWSLC体系智能窗,并研究了NLC介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 和光掩膜直径对其电-光性能的影响。由于毛细作用的约束,NLC分子倾向于平行基板排列,呈现零场透明态。在施加电场后,离子液体的湍流作用扰乱NLC的均一排列,呈现加电散射态。研究表明,随着 $\Delta\epsilon$ 绝对值的降低,样品阈值电压和饱和电压升高、对比度下降。光掩膜直径对关态和开态的光透过率无显著影响。但随光掩膜直径的增加,LC区与聚合物墙结构的界面总面积减小,二者之间的总锚定力减小,导致阈值电压和饱和电压升高。

2017年,Shin等人^[69]使用六边形光掩膜和NLCM、LCM两种紫外光固化单体制备了具有聚合物墙结构及聚合物网络结构的反式PWSLC智能窗。研究者首先使用光掩膜进行第一步紫外光固化,使NLCM先发生聚合反应形成聚合物墙结构。随后撤去光掩膜进行第二步紫外光固化,

使LCM聚合形成一定的聚合物网络结构。通过在LC区内引入LCM的聚合物网络,该PWSLC体系智能窗零场光透过率得到提高,开关态对比度增大,但同时阈值电压和饱和电压也有所增大。

2020年,Yoon等人^[70]使用方形光掩膜制备了机械性能良好且驱动电压仅有9.6 V的电控智能窗。研究者合成了一种光致异构化凝胶剂B3AZ,分子结构如图10(a)所示。将1% B3AZ与99% NLC混合制成液晶物理凝胶,并与3种NLCM均匀混合。室温下使用光掩膜片进行紫外光照射。如图10(b)所示,光聚合过程中NLCM在曝光区发生聚合反应,使得曝光区单体浓度降低并产生

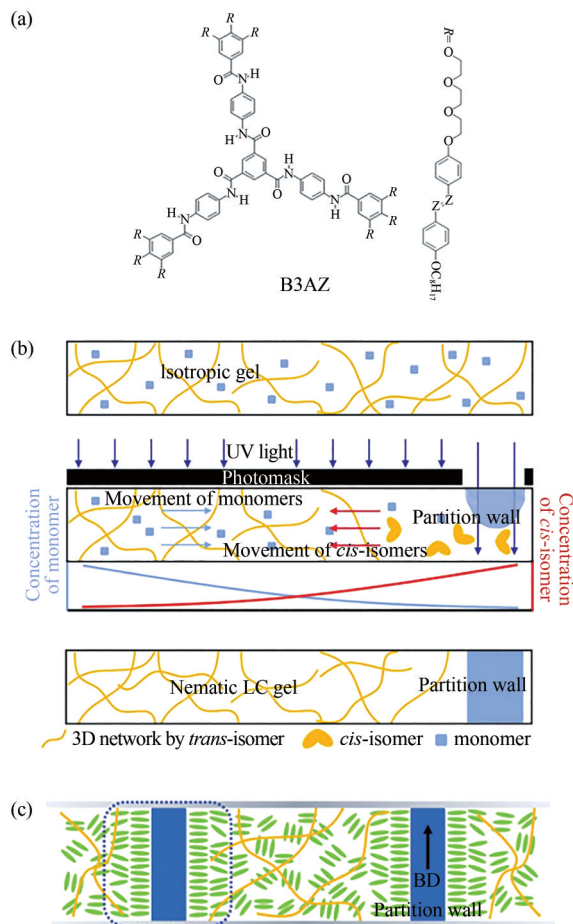


图10 (a) B3AZ分子的结构示意图;(b)PNLC智能窗聚合过程示意图;(c)在聚合物墙附近的NLC分子排列示意图^[70]。

Fig. 10 (a) Schematic diagram of B3AZ molecule structure; (b) Schematic diagram of PNLC smart window polymerization process; (c) Schematic diagram of NLC molecule arrangement near polymer wall^[70].

浓度差,驱动 NLCM 从遮光区持续转移到曝光区。同时,曝光区中的 B3AZ 分子受紫外光照射转变为顺式异构体,其浓度随着光照时间的延长而逐渐增加,浓度差驱使顺式异构体持续移向遮光区域。而在遮光区,B3AZ 顺式异构体又会转变为反式异构体,顺式异构体浓度的降低使得 B3AZ 不断移至遮光区,最终使 NLCM 与 B3AZ 完全分离。NLCM 形成聚合物墙结构,B3AZ 分子通过分子间的氢键相互作用在 LC 区中形成凝胶网络结构,从而使该体系稳定性能得到显著提升。研究发现,由于聚合物墙附近的 NLC 分子倾向于与聚合物墙垂直排列(图 10(c)),相较于遮光区中的 NLC 更易被电场重新取向,因此该智能窗具有非常低的驱动电压。

4 可发电智能窗研究进展

基于门窗建筑节能领域的智能窗常常需要通过电能来维持其工作模式,或实现工作模式的转换。这在长期使用中虽间接减少了制冷设备消耗的电能,但在节能的同时自身也消耗了较多电能。而同样应用于门窗建筑节能领域的透明太阳能电池则很好地弥补了这一缺点。同时,当智能窗处于散射态时,部分被反射回去的光会再次穿过太阳能电池的吸收层,可增加透明太阳能电池的能量转化率(PCE)。该领域的研究有望实现具有高效绿色节能特色的可发电智能窗的发展和运用。

2014 年,Kwon 等人^[71]结合染料敏化透明太阳能电池和 LC 光控膜研制了一种具有两种工作模式的智能窗。研究者将两种光响应性化合物 a、b 掺入 ChLC 中,这些掺杂物在紫外光下会发生由反式到顺式的构型变化,在黑暗中则会由顺式恢复到反式。其中,化合物 a 的反-顺式构象转变势垒较低,在紫外光的照射下更容易转变为顺式构象,而顺式异构体的螺旋扭转力较低,使 ChLC 螺距增大,促进了紫外线较强时智能窗向透明态的转变。而化合物 b 的反-顺式构象转变势垒较高,反式构象较为稳定,而反式异构体的螺旋扭转力较高,使 ChLC 螺距减小,促进了紫外线较弱时智能窗向散射态的转变。因此,在白天紫外光较强时,智能窗处于透明态,在不影响视野的同时进行光伏发电。在傍晚紫外光较弱

时,智能窗处于散射态,在保护隐私的同时增加了 PCE。此外,可通过调控化合物 a、b 的比例来调控智能窗变为透明态时所需的紫外光强度及辐照时间。

2017 年,Murray 等人^[72]将 PDLC 电控膜与非晶硅太阳能电池耦合。研究者通过沉积两种不同厚度的 a-Si 层来验证智能窗的自供电特性。如图 11(a)所示,研究者对比了两种 a-Si 沉积层厚度的智能窗处于透明和散射态时太阳能电池的短路电流、能量密度,并与 LC 电控膜自供电所需能量密度做了比较。结果显示,沉积 28 nm a-Si 层的智能窗的散射态产生了近 4 倍的所需功率,而沉积 13 nm a-Si 层的智能窗的散射态产生了超过 2.5 倍的所需功率。同时,13 nm a-Si 层的智能窗的能量密度的增长百分比大于 28 nm a-Si 层的智能窗。这可能是由于当吸收层较厚时,相应波段光线初次穿过吸收层后的剩余量相较于吸收层较薄时少,被调光膜反射回去再次吸收的光也较少。因此,当吸收层较薄时电控膜的散射态对于太阳能电池的 PCE 提高效果较为显著。

2019 年,湖北大学余黎、江汉大学刘钰旻与杨槐教授合作,将多响应 PD&SLC 薄膜与半透明钙钛矿太阳能电池(ST-PSCs)复合,制备了一种新型智能窗^[73]。如图 11(b)所示,该智能窗由外层的钙钛矿太阳能电池和内层的 PD&SLC 温控膜组成。在低温条件下,太阳光照射到钙钛矿电池上进行发电储能,温控膜呈光透过态,保证建筑室内采光;而在高温条件下,温控膜转变为散射态,一方面可实现室内的隐私保护和节能,另一方面,散射的太阳光重新照射到钙钛矿电池上以提高电池能量转换效率。经验证,由于 PD&SLC 薄膜对光的散射,使得太阳能电池的 PCE 由透明态时的 16.67% 提升至散射态时的 18.02%。此外,通过施加电场,在高温时可人工控制将智能窗变为透明态,满足使用者的不同需求。该复合体系的应用有望在显著减少建筑能耗的同时实现太阳能的高效利用。

除将 LC 调光膜与透明太阳能电池直接贴合的复合方式外,还可将太阳能电池集成在智能窗框架中,利用波导将光通过数次反射传递到太阳能电池中实现光伏发电,其结构示意图如图 12(a)

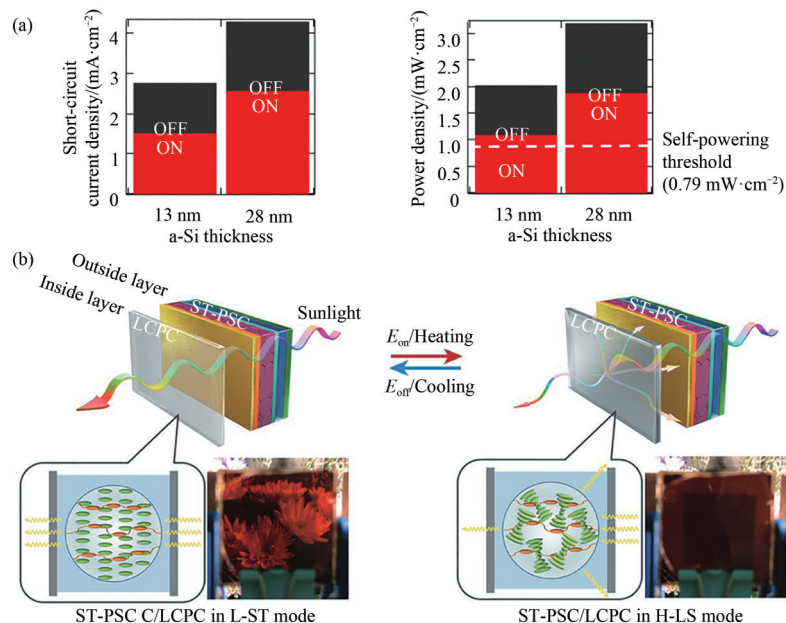


图 11 (a) a-Si 层厚度为 13 nm 和 28 nm 的两种智能窗在透明态和散射态下的短路电流和能量密度及与自供电所需能量密度的对比^[72]; (b) 透明太阳能电池与 PD&SLC 调光膜贴合时智能窗工作原理及实物图^[73]。

Fig. 11 (a) Short-circuit current and energy density of two kinds of smart windows with a-Si layer thickness of 13 nm and 28 nm in transparent state and scattering state and the comparison with the energy density required for self-supply^[72]; (b) Working principle and photos of smart window when transparent solar cell and PD&SLC dimming film are fitted together^[73].

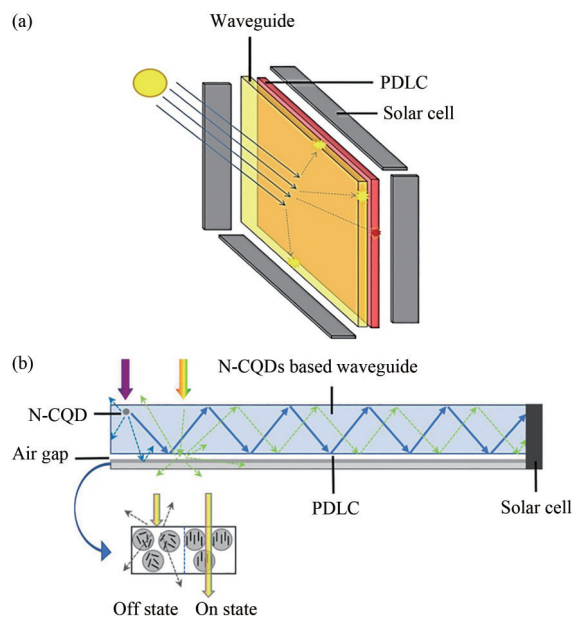


图 12 (a) 太阳能电池集成在智能窗框架中的结构示意图^[75]; (b) 氮掺杂碳量子点(N-CQDs)基波导与 PDLC 调光膜贴合时智能窗的工作原理^[76]。

Fig. 12 (a) Schematic diagram of solar cells integrated in a smart window frame^[75]; (b) Working principle of the smart window when nitrogen doped carbon quantum dots (N-CQDs) based waveguide and PDLC dimmer film are bonded^[76].

所示。同时,LC 调光膜在处于散射态时,会将更多的光反射回波导,提高了光能利用率,增加了太阳能电池的 PCE。2017 年前后, Mateen 等人报道了单层波导与 PDLC 薄膜的复合^[74]和具有不同光学特性的两种波导相互复合^[75]的应用,并验证了这两种复合方式都有助于提高太阳能电池的 PCE。

2019 年, Mateen 等人^[76]提出了一种由氮掺杂碳量子点(N-CQDs)基波导作为紫外采集器和 PDLC 作为可见光和近红外光传输调制器组成的智能窗。如图 12(b)所示, N-CQD 能够吸收近紫外光(300~400 nm)并发射蓝光(390~590 nm)。这部分蓝光通过全内反射移动到边缘。而不在 N-CQD 吸收区的可见光和近红外光可穿过波导并与 PDLC 薄膜相互作用。在 PDLC 薄膜处于透明态时,智能窗具有良好的透光性。当 PDLC 薄膜处于散射态时,一些未被波导捕获的光重新被散射到波导中通过全内反射定向移动到设备边缘。经测试验证,该智能窗在 PDLC 薄膜处于散射、透明时的 PCE 分别为 2.49%、1.52%。而去除 PDLC 薄膜后减至 1.35%。

5 总结与展望

本文系统地综述了PDLC、PSLC、PD&SLC、PNLC、PWSLC五种智能窗用液晶/高分子复合体系的研究进展,并对近几年LC调光膜与太阳能电池复合相关研究热点进行了介绍。目前,LC/高分子复合体系在智能窗领域的应用尚需进一步开发。对PDLC、PNLC体系的电控调光膜,实现驱动电压和能耗的降低是研究开发重点。对PSLC体系调光膜,缺少高光学稳定性及良好的力学性能是其难于应用的问题所在。对PD&SLC和PWSLC体系调光膜,探索更简明的制备工艺是其降低成本、走向市场的关键。

未来智能窗的发展趋势在于打破各类响应的界限。通过与高分子、纳米等领域的优秀研究成果相结合制造出响应机制更多、可调控波段更宽、对比度更强、响应时间更短、力学及光学稳定性更佳的多响应智能窗是今后研究的重点。同时,对生产工艺的研究也是发展的一大

方向,如何设计出适应性更强、效率更高的生产线是未来智能窗能否实现大面积应用的关键。

随着智能窗的逐渐成熟,当智能窗的各项性能均达到商业应用水平时,智能窗便会向多功能化发展。例如,出于美观度考虑的智能窗的自清洁系统。这种自清洁系统可以是机械设计领域的清洁机械臂,也可以是物理化学领域的疏水疏油层。再如出于节能发电考虑的室内温差发电系统,由于智能窗本身处于散射态时可以加剧室内外温差,这与温差发电系统的发电原理不谋而合,从而增加除光伏发电外的发电途径。又如出于实用性考虑的除冰除雾系统可以与物联网平台连接,将智能窗连入智能家居实现对智能窗的远程控制。

目前,我国在液晶/高分子复合体系的智能窗的研究领域处于领先水平,相关技术的发展和有望实现建筑领域的绿色智能革新,对我国人民生活的绿色低碳转型和能源革命做出重要贡献。相信随着科研工作者的不懈努力,智能窗定会在应用领域开花结果。

参 考 文 献 :

- [1] ISAAC M, VAN VUUREN D P. Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change [J]. *Energy Policy*, 2009, 37(2): 507-521.
- [2] 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]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22): 1800113.
- [3] WANG M, XING X, PEREPICHKA I F, *et al.* Electrochromic smart windows can achieve an absolute private state through thermochromically engineered electrolyte [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(21): 1900433.
- [4] KAMMEN D M, SUNTER D A. City-integrated renewable energy for urban sustainability [J]. *Science*, 2016, 352(6288): 922-928.
- [5] PÉREZ-LOMBARD L, ORTIZ J, POUT C. A review on buildings energy consumption information [J]. *Energy and Buildings*, 2008, 40(3): 394-398.
- [6] 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.
- [7] ALDAWOUD A. Conventional fixed shading devices in comparison to an electrochromic glazing system in hot, dry climate [J]. *Energy and Buildings*, 2013, 59: 104-110.
- [8] 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.
- [9] CUI Y Y, KE Y J, LIU C, *et al.* Thermochromic VO₂ for energy-efficient smart windows [J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1707-1746.
- [10] GRANQVIST C G. Recent progress in thermochromics and electrochromics: a brief survey [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 614: 90-96.

- [11] CAI G F, WANG J X, LEE P S. Next-generation multifunctional electrochromic devices [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(8): 1469-1476.
- [12] KHANDELWAL H, SCHENNING A P H J, DEBIJE M G. Infrared regulating smart window based on organic materials [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(14): 1602209.
- [13] AMASAWA E, SASAGAWA N, KIMURA M, *et al.* Design of a new energy-harvesting electrochromic window based on an organic polymeric dye, a cobalt couple, and PProDOT-Me₂ [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(14): 1400379.
- [14] SHAIK S, GORANTLA K, RAMANA M V, *et al.* Thermal and cost assessment of various polymer-dispersed liquid crystal film smart windows for energy efficient buildings [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 263: 120155.
- [15] 贺雅梅, 靳晓宇, 黎梓铭, 等. 基于液晶-聚合物复合材料的电控调光器件研究进展[J]. *液晶与显示*, 2022, 37(8): 1052-1069.
- HE Y M, JIN X Y, LI Z M, *et al.* Research progress of electric controlled switchable glass based on liquid crystal-polymer composite [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(8): 1052-1069. (in Chinese)
- [16] ZHANG C H, GE Y, HUO X P, *et al.* Studies on electro-optical properties of polymer matrix/LC/ITO nanoparticles composites [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(3): 544-552.
- [17] WU Q Q, WANG Y Q. Low driving voltage ITO doped polymer-dispersed liquid crystal film and reverse voltage pulse driving method [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(29): 8159-8163.
- [18] ZHANG W X, LUB J, SCHENNING A P H J, *et al.* Polymer stabilized cholesteric liquid crystal siloxane for temperature-responsive photonic coatings [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(5): 1803.
- [19] WANG Z J, FAN W, HE Q G, *et al.* A simple and robust way towards reversible mechanochromism: using liquid crystal elastomer as a mask [J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2017, 11: 42-48.
- [20] TSENG H Y, CHANG L M, LIN K W, *et al.* Smart window with active-passive hybrid control [J]. *Materials*, 2020, 13(18): 4137.
- [21] 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.
- [22] 史书宽, 李斌轩, 杨槐, 等. 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 S K, LI B X, YANG H, *et al.* Bioinspired intelligent polymer materials for optical and thermal management [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 250-263. (in Chinese)
- [23] 杨梦园, 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)
- [24] FUNG Y K, YANG D K, DOANE J W. Cholesteric liquid crystal/polymer gel dispersion for flat-panel displays [C]//*Proceedings of the SPIE*, 1664, *High-Resolution Displays and Projection Systems*. San Jose: SPIE, 1992: 41-47.
- [25] LIANG X, CHEN M, GUO S M, *et al.* Programmable electro-optical performances in a dual-frequency liquid crystals/polymer composite system [J]. *Polymer*, 2018, 149: 164-168.
- [26] 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.
- [27] HU W, CHEN M, ZHOU L, *et al.* Nonelectric sustaining bistable polymer framework liquid crystal films with a novel semirigid polymer matrix [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22757-22766.
- [28] SONG D H, LEE S R, YOON T H, *et al.* Multi-dimensional liquid crystal alignment effect of polymer wall on vertically aligned liquid crystal cell [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(1R): 011702.
- [29] WU S T, FUH A Y G. Two-dimensional diffraction grating based on polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(10R): 7077-7082.

- [30] GHEORGHIU N, WEST J L, GLUSHCHENKO A V, *et al.* Patterned field induced polymer walls for smectic A bistable flexible displays [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(26): 263511.
- [31] DOANE J W, GOLEMME A, WEST J L, *et al.* Polymer dispersed liquid crystals for display application [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 1988, 165(1): 511-532.
- [32] DOANE J W, VAZ N A, WU B G, *et al.* Field controlled light scattering from nematic microdroplets [J]. *Applied Physics Letters*, 1986, 48(4): 269-271.
- [33] VAZ N A, SMITH G W, MONTGOMERY G P JR. A light control film composed of liquid crystal droplets dispersed in a UV-curable polymer [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1987, 146(1): 1-15.
- [34] VAZ N A, SMITH G W, MONTGOMERY G P JR. A light control film composed of liquid crystal droplets dispersed in an epoxy matrix [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1987, 146(1): 17-34.
- [35] SAEED M H, ZHANG S F, CAO Y P, *et al.* Recent advances in the polymer dispersed liquid crystal composite and its applications [J]. *Molecules*, 2020, 25(23): 5510.
- [36] YU H F, DONG C, ZHOU W M, *et al.* Wrinkled liquid-crystalline microparticle-enhanced photoresponse of PDLC-like films by coupling with mechanical stretching [J]. *Small*, 2011, 7(21): 3039-3045.
- [37] SAEED M H, ZHANG S F, YU M N, *et al.* Effects of oxygen heterocyclic acrylate monomers on the morphologies and electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal composite films [J]. *Optik*, 2021, 229: 166254.
- [38] HUH J W, YU B H, HEO J, *et al.* Double-layered light shutter using long-pitch cholesteric liquid crystal cells [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(12): 3792-3795.
- [39] OH S W, BAEK J M, HEO J, *et al.* Dye-doped cholesteric liquid crystal light shutter with a polymer-dispersed liquid crystal film [J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 134: 36-40.
- [40] SHARMA V, KUMAR P, SHARMA A, *et al.* Droplet configuration control with orange azo dichroic dye in polymer dispersed liquid crystal for advanced electro-optic characteristics [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 233: 122-130.
- [41] 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)
- [42] 严静,范相文,屈科,等. 基于聚合物分散液晶的图案化柔性智能窗户[J]. *液晶与显示*, 2022, 37(1): 7-13.
- YAN J, FAN X W, QU K, *et al.* Patterned flexible polymer dispersed liquid crystal smart windows [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(1): 7-13. (in Chinese)
- [43] SHARMA V, KUMAR P, RAINA K K. Simultaneous effects of external stimuli on preparation and performance parameters of normally transparent reverse mode polymer-dispersed liquid crystals—a review [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(34): 18795-18836.
- [44] SHARMA V, KUMAR P, CHINK Y, *et al.* Preparation and electrooptic study of reverse mode polymer dispersed liquid crystal: performance augmentation with the doping of nanoparticles and dichroic dye [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(22): 48745.
- [45] ZHANG D D, CAO H, DUAN M Y, *et al.* Effect of monomer composition on the performance of polymer-stabilized liquid crystals with two-step photopolymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57(17): 1126-1132.
- [46] FUNG Y K, YANG D K, YING S, *et al.* Polymer networks formed in liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 1995, 19(6): 797-801.
- [47] HU X W, ZHANG X M, YANG W M, *et al.* Stable and scalable smart window based on polymer stabilized liquid crystals [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(30): 48917.
- [48] FURUE H, HASEGAWA A, SHUKUOKA M, *et al.* Control of characteristics in polymer-stabilized ferroelectric liquid crystals by using binary mixture system of monomers [J]. *Journal of Photopolymer Science and Tech-*

- nology, 2015, 28(3): 325-328.
- [49] HSU C J, GU Z H, WU C C, *et al.* Morphology, electro-optical and dielectric properties of polymer network liquid crystals in visible wavelengths [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(4): 560-569.
- [50] JEON B G, CHOI T H, DO S M, *et al.* Effects of curing temperature on switching between transparent and translucent states in a polymer-stabilized liquid-crystal cell [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2018, 65(10): 4387-4393.
- [51] 张艺瑜,宋春风,郭金宝. 基于聚合物稳定液晶的智能调光膜研究进展[J]. 液晶与显示, 2021, 36(9): 1225-1238.
- ZHANG Y Y, SONG C F, GUO J B. Research progress of smart windows based on polymer stabilized liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(9): 1225-1238. (in Chinese)
- [52] BAO R, LIU C M, YANG D K. Smart bistable polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Applied Physics Express*, 2009, 2(11): 112401.
- [53] LI C C, TSENG H Y, PAI T W, *et al.* Bistable cholesteric liquid crystal light shutter with multielectrode driving [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(22): E33-E37.
- [54] FUH A Y G, CHIH S Y, WU S T. Advanced electro-optical smart window based on PSLC using a photoconductive TiOPc electrode [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(6): 864-871.
- [55] MO L Y, SUN H T, LIANG A H, *et al.* Multi-stable cholesteric liquid crystal windows with four optical states [J]. *Liquid Crystals*, 2022, 49(3): 289-296.
- [56] YANG H, KIKUCHI H, KAJIYAMA T. (Homeotropically oriented polymer network/side chain type liquid crystalline polymer/liquid crystals/chiral dopant) Composite with thermally addressed and electrically erasable properties [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2002, 381(1): 85-99.
- [57] SUN J, WANG H H, WANG L, *et al.* Preparation and thermo-optical characteristics of a smart polymer-stabilized liquid crystal thin film based on smectic A-chiral nematic phase transition [J]. *Smart Materials and Structures*, 2014, 23(12): 125038.
- [58] PAN G H, CAO H, GUO R W, *et al.* A polymer stabilized liquid crystal film with thermal switching characteristics between light transmission and adjustable light scattering [J]. *Optical Materials*, 2009, 31(8): 1163-1166.
- [59] 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.
- [60] LIANG X, CHEN M, GUO S M, *et al.* Dual-band modulation of visible and near-infrared light transmittance in an all-solution-processed hybrid micro-nano composite film [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40810-40819.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] GUO S M, LIANG X, ZHANG H M, *et al.* An electrically light-transmittance-controllable film with a low-driving voltage from a coexistent system of polymer-dispersed and polymer-stabilised cholesteric liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(12): 1854-1860.
- [64] KIM B K, KIM S H, SONG J C. Polymer network liquid crystals from U. V. curable polyurethane acrylate [J]. *Polymer*, 1998, 39(24): 5949-5959.
- [65] FAN Y H, LIN Y H, REN H W, *et al.* Fast-response polymer network liquid crystals for optical communications [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2004, 35(1): 1526-1529.
- [66] CHEN M, HU W, LIANG X, *et al.* The regulation of polymer structures and electro-optical properties of epoxy-mercaptan-based phase separated liquid crystals/polymer composites [J]. *Polymer*, 2017, 127: 1-7.
- [67] YU H H, HWANG S J, CHEN R L, *et al.* Study of the purifying affects of thermal annealing for polymer-wall liquid crystal cells [J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(12): 1339-1343.
- [68] WANG H H, GONG H, SONG P, *et al.* Reverse-mode polymer dispersed liquid crystal films prepared by pat-

- terned polymer walls [J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(9): 1320-1328.
- [69] SHIN Y H, OH N S, KWON S B. Electro-optical properties of normally transparent polymer dispersed liquid crystal cells with polymer wall and network structure [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2017, 647(1): 415-421.
- [70] YOON W J, CHOI Y J, LIM S I, *et al.* A single-step dual stabilization of smart window by the formation of liquid crystal physical gels and the construction of liquid crystal chambers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(4): 1906780.
- [71] KWON H K, LEE K T, HUR K, *et al.* Optically switchable smart windows with integrated photovoltaic devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(3): 1401347.
- [72] MURRAY J, MA D K, MUNDAY J N. Electrically controllable light trapping for self-powered switchable solar windows [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(1): 1-7.
- [73] XIA Y, LIANG X, JIANG Y, *et al.* High-efficiency and reliable smart photovoltaic windows enabled by multi-responsive liquid crystal composite films and semi-transparent perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(33): 1900720.
- [74] MATEEN F, OH H, JUNG W, *et al.* Polymer dispersed liquid crystal device with integrated luminescent solar concentrator [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(4): 498-506.
- [75] MATEEN F, OH H, JUNG W, *et al.* Metal nanoparticles based stack structured plasmonic luminescent solar concentrator [J]. *Solar Energy*, 2017, 155: 934-941.
- [76] MATEEN F, ALI M, OH H, *et al.* Nitrogen-doped carbon quantum dot based luminescent solar concentrator coupled with polymer dispersed liquid crystal device for smart management of solar spectrum [J]. *Solar Energy*, 2019, 178: 48-55.

作者简介:



王萌(1989—),女,河南周口人,博士,副教授,2018年于北京大学获得博士学位。主要致力于手性液晶材料、液晶/高分子复合材料的设计与制备及其在液晶光子晶体、反射式液晶显示器件及智能窗等领域的应用研究。E-mail: wangmengcumtb@126.com



祝伊飞(2001—),男,山东济南人,本科生,2019年入读中国矿业大学(北京),主要研究方向为双稳态电控调光膜、温控调光膜的制备与应用探索。E-mail: zhuyifeiedu@126.com