

# VO<sub>2</sub> (M) 控温包装薄膜制备的研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.01.006

蔡少勇 张婕妤  
刘兴海 黎厚斌

武汉大学  
印刷与包装系  
湖北 武汉 430079

**摘要:** 二氧化钒 (VO<sub>2</sub>) 纳米颗粒具有多种晶型结构, 其单斜型半导体 M 相 (VO<sub>2</sub> (M)) 在接近室温时具有完全可逆的相转变性质, 相变为四方金红石金属 R 相, 从而引起光学性能的急剧变化, 因而 VO<sub>2</sub> (M) 可作为良好的阻热材料应用于控温包装薄膜领域。综述了 VO<sub>2</sub> (M) 纳米颗粒和控温包装薄膜的制备方法, 展望了 VO<sub>2</sub> (M) 控温包装薄膜的研究方向。VO<sub>2</sub> (M) 纳米颗粒的传统制备方法有一步水热法和热分解法等, 近年来也出现了新型制备方法, 如籽晶诱导法和火焰燃烧法等; 控温包装薄膜主要的制备方法为气相法和液相法。根据不同产品的温度需求, 通过改变原料种类、温度及掺杂元素等工艺参数调节 VO<sub>2</sub> (M) 纳米颗粒的相变温度, 可制备出不同相变温度的 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜。VO<sub>2</sub> (M) 控温包装薄膜作为一种高新科技产物, 可以有效调控商品运输和储藏过程中包装内氛围, 具有广阔的应用前景。  
**关键词:** VO<sub>2</sub> (M); 控温包装薄膜; 一步水热法; 气相法

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2019)01-0045-09

**引用文献:** 蔡少勇, 张婕妤, 刘兴海, 等. VO<sub>2</sub> (M) 控温包装薄膜制备的研究进展 [J]. 包装学报, 2019, 11(1): 45-53.

## 1 研究背景

全球人口快速增长促使城市中心的人口密度逐年增大, 预计到 2050 年, 全球将有 70% 的人口定居在城市<sup>[1]</sup>。过高的人口密度给城市生活资源供给带来了巨大的挑战, 需要高新的保鲜技术以保证新鲜食品的供给需求。包装对食品物流系统的效率和食品供应链中生产、运输、贮藏和装卸活动有重要影响, 也是提高保鲜效率的有效途径<sup>[2]</sup>。传统的包装材料只能简单将产品与外界环境隔离, 易在运输过程中受到外界环境变化的影响, 引起包装内氛围的改变。光照是外界环境中对包装影响较大的因素之一, 其所产生

的热量易导致包装内部温度上升, 从而使产品发生变质现象。目前, 为维持产品适宜的贮藏和运输温度, 相关企业需要通过制冷装置将包装内部的热量吸收并排放到包装外部, 但这种方法给产品运输和储存带来了极大的不便, 因而需要新的控温方法。

控温包装薄膜是利用某些材料能根据外界温度变化作出响应的特性, 以达到主动控制包装内氛围温度的特殊薄膜。二氧化钒 (VO<sub>2</sub>) 是制备控温薄膜的主要原材料之一, 是一种具有多种晶型结构的热致相变纳米颗粒材料, 其晶型结构包括四方型 A 相 (P<sub>4</sub>/nmc)、单斜型 M 相 (P<sub>2</sub>/C) 及四方金红石型 R 相 (P<sub>4</sub>/

**收稿日期:** 2018-11-09

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (51776143)

**作者简介:** 蔡少勇 (1994-), 男, 福建漳州人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为智能包装材料,  
E-mail: caishaoyong@whu.edu.cn

**通信作者:** 黎厚斌 (1963-), 男, 湖北荆门人, 武汉大学教授, 博士生导师, 主要从事绿色包装材料与智能包装方面的教学与研究, E-mail: lhb@whu.edu.cn

*mmm*)等<sup>[4]</sup>,其中单斜型半导体M相( $\text{VO}_2(\text{M})$ )在接近室温条件下具有完全可逆的相转变性质,相变后为四方金红石金属R相。通常情况下, $\text{VO}_2$ 纳米颗粒的相变温度( $T_c$ )为 $68^\circ\text{C}$ , $\text{VO}_2(\text{M})$ 转变成金属相 $\text{VO}_2(\text{R})$ 过程中, $\text{VO}_2$ 的晶型变化如图1所示。

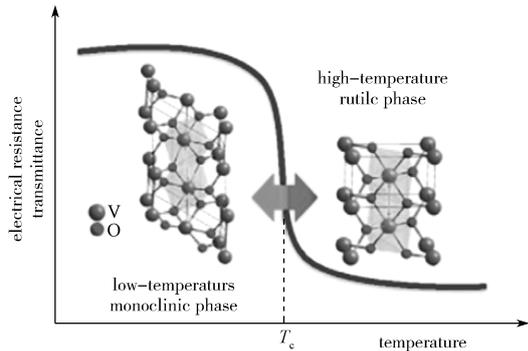


图1  $\text{VO}_2$ 相变过程中晶体结构及光学性质的变化  
Fig. 1 The changes of crystal structure and optical properties during phase transition of  $\text{VO}_2$

由图1可知,当外界温度低于 $T_c$ 时( $T < 68^\circ\text{C}$ ),半导体相 $\text{VO}_2$ 纳米颗粒呈M相,此时能带宽度约为 $0.5\text{ eV}$ ,该晶型结构中V—V两两成键,V—V的键长在较大值和较小值之间交替,并且V—V键沿 $c$ 轴稍微倾斜;当外界温度高于 $T_c$ 时( $T \geq 68^\circ\text{C}$ ), $\text{VO}_2$ 纳米颗粒发生“半导体—金属”晶相变化(semiconductor-metal transition), $\text{VO}_2(\text{M})$ 转变成 $\text{VO}_2(\text{R})$ ,在 $\text{VO}_2(\text{R})$ 晶型结构中沿 $c$ 轴方向的V原子间距相等<sup>[5-6]</sup>。

半导体相 $\text{VO}_2(\text{M})$ 转变成金属相 $\text{VO}_2(\text{R})$ 的过程中, $\text{VO}_2$ 纳米颗粒在红外波段的光学性能发生较大改变<sup>[3,7,16]</sup>,因而可将 $\text{VO}_2$ 应用于隔热材料领域。将 $\text{VO}_2$ 控温包装薄膜用于产品包装,其光学工作原理如图2所示<sup>[3]</sup>。

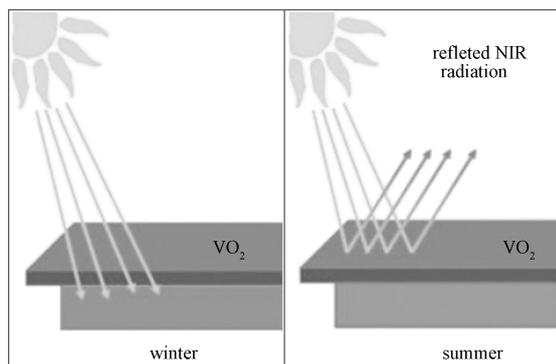


图2  $\text{VO}_2$ 纳米薄膜的光学工作原理  
Fig. 2 Optical principle of thin film coated with nano  $\text{VO}_2$  particles

由图2可知,当外界温度低于 $T_c$ 时( $T < 68^\circ\text{C}$ ), $\text{VO}_2$ 控温包装薄膜可允许大部分近红外光透过;当外界温度达到或高于 $T_c$ 时( $T \geq 68^\circ\text{C}$ ),近红外光的透过率急剧下降,从而调控包装内温度,使之保持在一定范围内不变化,以营造一种适宜的贮藏环境。

本文综述了 $\text{VO}_2(\text{M})$ 控温包装薄膜的制备与研究,着重介绍了 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒和控温包装薄膜的制备方法,同时展望了不同包装所需的特异性控温包装薄膜研究方向,以期拓宽 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的应用范围提供一定的理论参考。

## 2 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒的制备

$\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒传统的制备方法有氧化还原法、一步水热法、热分解法等;近年来也出现了一些新型制备方法,如籽晶诱导法和火焰燃烧法等。制备方法的创新带来了 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒微结构(粒径、形貌等)的较大变化,并拓宽了 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒的应用领域。

早期 $\text{VO}_2(\text{M})$ 的制备主要采用氧化还原法,即利用还原剂在高温无氧环境下制得 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒。徐灿阳等<sup>[8]</sup>以炭黑作为还原剂与 $\text{V}_2\text{O}_5$ 混合,在高温( $500\sim 850^\circ\text{C}$ )及惰性气体保护下制备 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒。该方法制备过程耗时长、能耗高,且制得的样品粒径大小不一,因此目前较少采用氧化还原法制备 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒。

### 2.1 一步水热法

一步水热法是指在密封的高压反应釜中,以 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 及 $\text{V}_2\text{O}_4$ 等为钒源,以双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、酒石酸( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ )、一盐酸胍及水合胍等为还原剂,加入对 $\text{VO}_2(\text{M})$ 形貌、组成及晶体结构等具有调节作用的添加剂,在高压的水溶液等流体状态下发生反应制备 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒的方法。一步水热法是在早期水热合成法基础上进行改进,降低了反应温度并精简了反应步骤。但由于钒氧化物的晶相结构过多,水热反应过程中先生成层状结构的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 或亚稳态相的 $\text{VO}_2(\text{A})$ <sup>[6,9]</sup>,再经后续热处理才能得到所需要的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 。

本课题组在 $\text{VO}_2(\text{M})$ 纳米颗粒制备方面做了较为系统的研究,先后采用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 体系及 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系<sup>[10-12]</sup>,利用一步水热法制备了 $\text{VO}_2(\text{M})$ 。在 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 体系下,开发了一种新的过氧化钒配合物前驱体 $[\text{VO}(\text{O}_2)_2]$ ,

并合成了 VO<sub>2</sub> (A) 纳米带; 通过后续研究发现, 向体系中加入某些掺杂剂 (如钨酸盐、钼酸盐) 即可形成掺杂的 VO<sub>2</sub> (M) 纳米颗粒<sup>[9, 13]</sup>。在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系下, 以 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、SnO<sub>2</sub> 及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为掺杂剂, 利用一步水热法在 280 °C 下反应 24 h, 制备了掺杂不同元素的棒状 VO<sub>2</sub> (M) 纳米颗粒。依据掺杂元素的不同, 所得纳米棒长达数十微米, 宽由几百纳米到几微米不等。此外, W、Mo、Sn、Fe 等元素的掺杂均能够对 VO<sub>2</sub> (M) 的相变温度产生影响。掺杂 Sn 和 Fe 元素对 VO<sub>2</sub> (M) 的 T<sub>c</sub> 影响较小, 而掺杂 W 和 Mo 元素则可将 VO<sub>2</sub> (M) 的 T<sub>c</sub> 分别降至 48.3 °C 和 58.1 °C。

Chen R. 等<sup>[14]</sup> 采用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系在

不同反应条件下 (温度为 260~280 °C, 反应时间为 6~72 h), 以钨酸铵 ((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>) 为掺杂剂, 利用一步水热法制备了 VO<sub>2</sub> (M) 纳米颗粒。利用扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 对不同 W 掺杂量 (用质量分数 w 表示, 下同) 的 VO<sub>2</sub> (M) 形貌进行分析, 如图 3 所示。由图可知, 随着 W 掺杂量的增大, VO<sub>2</sub> 纳米棒的纵横比先增大后减少。当 W 的掺杂量从 1.0% 增加到 2.0% 时, VO<sub>2</sub> (M) 纳米棒的纵横比从近 5% 增加到 10%, 由此说明掺杂剂 W 的加入促进了 VO<sub>2</sub> (M) 纳米棒晶粒的择优生长, 形成了具有高纵横比的 V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M) 纳米棒; 但随 W 掺杂量的继续增大 (w ≥ 4.0%), 这种优势增长逐渐消失。

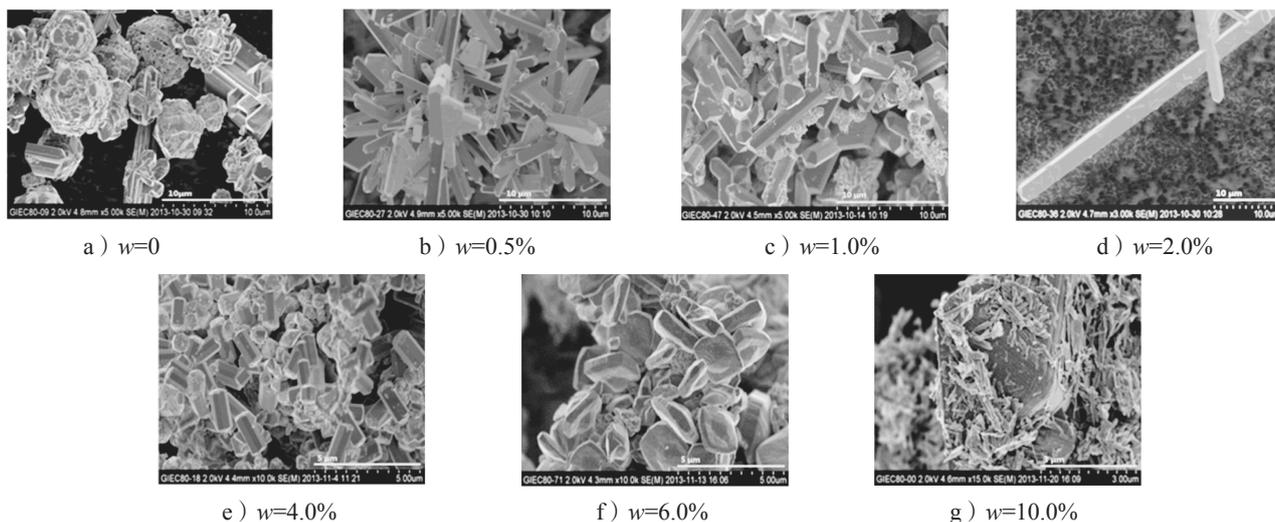


图 3 不同 W 掺杂量的 V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M) 纳米棒 SEM 图

Fig. 3 SEM of V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M) nanorods with different W doping amounts

单元素掺杂能够对 VO<sub>2</sub> 纳米颗粒某一性能起到良好的调节作用, 但由于材料本身特性往往会降低 VO<sub>2</sub> 纳米颗粒的实际应用效果。如 W 的掺杂会降低 VO<sub>2</sub> 纳米颗粒的 T<sub>c</sub>, 但是由于 WO<sub>6</sub> 和 VO<sub>6</sub> 具有相似的结构, 会使 W 核附近非对称的 VO<sub>2</sub> (M) 扭曲形成 VO<sub>2</sub> (R), 从而降低样品的纯度<sup>[15]</sup>。近几年研究发现, 通过共掺杂对 VO<sub>2</sub> 进行改性, 能够在降低其 T<sub>c</sub> 的同时, 避免 VO<sub>2</sub> (R) 的形成, 从而提升样品纯度。Shen N. 等<sup>[15]</sup> 在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中, 以 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 为掺杂剂, 采用一步水热法制备 Zr 掺杂 VO<sub>2</sub> (M) 纳米颗粒。由于 Zr 的电负性 (χ<sub>Zr</sub>=1.33) 低于钒 (χ<sub>V</sub>=1.63), 离子半径 (r<sub>Zr<sup>4+</sup></sub>=7.2 × 10<sup>-11</sup> m) 大于钒 (r<sub>V<sup>4+</sup></sub>=5.8 × 10<sup>-11</sup> m), 所以 Zr 可以取代 VO<sub>2</sub> 纳米颗粒晶型结构中 V 的位置致使其结构不稳定, 从

而降低 T<sub>c</sub>。Zr 掺杂与 W 掺杂相似, 虽然能降低 T<sub>c</sub>, 但实际效果并不明显 (Zr 掺杂 VO<sub>2</sub> 的 T<sub>c</sub> 最低为 64.3 °C)。因此, Shen N. 团队用钨酸铵为 W 源, 进一步制备 W-Zr 共掺杂 VO<sub>2</sub> (M)。测试结果表明, 当 Zr 的掺杂量为 8.5% 时, 随着 W 掺杂量的增加 (0~2.4%), VO<sub>2</sub> 的相变温度逐渐降至 28.6 °C, 且样品具有较高的纯度。

Liang S. 等<sup>[4]</sup> 首次采用酒石酸 (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) 取代草酸 (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 利用 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> 中羟基和羧基的亲水特性建立 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O 体系, 采用一步水热法在 240 °C 条件下反应 48 h, 促进钒氧化物的还原和 VO<sub>2</sub> (A) 纳米带的合成, 然后通过 W 元素掺杂将 VO<sub>2</sub> (A) 转化为 VO<sub>2</sub> (M) 纳米棒。该方法所制备的 VO<sub>2</sub> (M) 纳米颗粒具有纯度高、结晶度良好和形态稳定的特

点,通过调节W的掺杂量可以简单地将VO<sub>2</sub>(M)的T<sub>c</sub>调节到合适的温度。

一步水热法制作工艺简单、生产高效,且所制备的VO<sub>2</sub>(M)纯度高、粒径小、分散性较好,近年来该方法得到了较广泛的应用<sup>[16]</sup>。单/多元素掺杂对纳米颗粒改性以及采用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等体系丰富了VO<sub>2</sub>(M)的结构,促进VO<sub>2</sub>(M)作为一种高新科技产物在更多领域的发展。

## 2.2 热分解法

热分解法是指将目标产物(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>或VCl<sub>3</sub>等钒的氧化物或含钒盐)的前驱体加热到一定温度使之受热分解,从而得到钒的氧化物粉体的方法。2007年,A. I. Sidorov等<sup>[17]</sup>基于VCl<sub>3</sub>蒸气的热分解,提出了V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>单晶和纳米棒气相合成的方法。通过该方法可以获得VO<sub>2</sub>(M)微米棒及纳米棒(宽度为50 nm~5 μm,长度可达7 mm),以及其平面阵列和三维结构。虽然该方法制备的VO<sub>2</sub>(M)纳米颗粒粒径较小,但由于前驱体合成过程复杂,延长了制备周期,且合成成本较高,不利于规模化生产。

Zhang H.等<sup>[18]</sup>将溶剂热法与热分解法相结合,在大气氛围下将NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>与乙二醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)混合后在160℃下剧烈搅拌,形成紫色有机钒基络合物,再经过量丙酮清洗后将产物放在180℃的烘箱中加热几分钟,即可获得高结晶度的VO<sub>2</sub>(M)纳米颗粒。通过手工研磨(干燥环境中研磨5~35 min)和稀硝酸蚀刻对VO<sub>2</sub>(M)纳米颗粒进行后处理,以提高样品纯度。该方法克服了复杂的前驱体合成过程,能在大气氛围下快速制备VO<sub>2</sub>(M)纳米颗粒,并通过手工研磨和酸蚀刻,使VO<sub>2</sub>(M)从大尺寸纳米棒转变为20 nm左右的纳米颗粒。

## 2.3 籽晶诱导法

籽晶诱导法是一种在水热过程中对晶体结构改性的新型制备方法。与金属元素掺杂不同的是,籽晶诱导法是在反应物中加入与VO<sub>2</sub>晶体结构相近的材料作为籽晶,诱导VO<sub>2</sub>纳米颗粒生长,制备具有不同结构和形貌的VO<sub>2</sub>纳米颗粒,从而改变材料的T<sub>c</sub>。如金红石TiO<sub>2</sub>(001)晶体具有稳定的热性能和相似的晶格参数,适合作为VO<sub>2</sub>纳米颗粒的生长基体<sup>[19]</sup>。Li X. F.等<sup>[20]</sup>将TiO<sub>2</sub>纳米棒与VOSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O在高压反应釜中进行水热反应,以TiO<sub>2</sub>纳米棒为基体,在其两侧末端外延生长出M相的VO<sub>2</sub>,制备了VO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub>纳米棒。在不同浓度、温度和反应时

间条件下制备了不同种类的VO<sub>2</sub>纳米结构,由此发现VO<sub>2</sub>表现出明确的由半导体向金属的转变。此外,VO<sub>2</sub>(M)沿c轴的拉伸和压缩应变分别导致其T<sub>c</sub>的升高和降低,从而验证了VO<sub>2</sub>发生相转变时T<sub>c</sub>的高低取决于纳米颗粒和应变的大小这一结论。

籽晶诱导法能够制备出多种结构的VO<sub>2</sub>纳米颗粒,利用不同的籽晶诱导VO<sub>2</sub>结晶,有助于控制其结晶过程。籽晶诱导法是一种亟待开发的新型制备方法。

## 2.4 火焰燃烧法

火焰燃烧法也称为焰熔法或维尔纳叶法,是近几年发展起来的一种VO<sub>2</sub>粉体制备方法,它是利用燃烧剂瞬时产生的高温将原料熔化成熔体,再利用释放的能量促进VO<sub>2</sub>晶体生长的方法。Cao Z. Y.等<sup>[21]</sup>利用NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>在燃烧条件下制备了低成本的乙醇酸钒酯(vanadyl ethylene glycolate, VEG)前驱体溶液,此时链状的VEG能够快速聚集成球形微粒并在容器内壁上沉积;火焰和溶液之间的界面随燃烧剂消耗而逐渐下降,VEG前驱体在燃烧作用下开始分解并转化为VO<sub>2</sub>粉体,反应如式(1)所示。分解时所产生的CO<sub>2</sub>、水蒸气以及结构重排的VO<sub>2</sub>单体,有利于聚集的VO<sub>2</sub>纳米颗粒继续生长,形成纯度较高的大颗粒(100~300 nm)。



B. Rajeswaran等<sup>[22]</sup>在金属硝酸盐和尿素的混合物中加入偏钒酸铵,利用溶液燃烧法制备VO<sub>2</sub>粉体,再经还原处理获得平均尺寸只有10 nm的VO<sub>2</sub>纳米颗粒。由于火焰法的反应速度较快,所制备的VO<sub>2</sub>纳米颗粒一般同时具有棒状、带状及片状等多种形貌组合。因此,如何调控反应产物的物相组成、形貌及烧结粉体的分散性等问题是该方法未来研究的方向。

火焰燃烧法的实验过程中无需使用惰性气体,从而降低了处理反应的复杂性,缩短了反应时间,是一种有望实现量产化的VO<sub>2</sub>纳米颗粒制备工艺。

## 3 控温包装薄膜的制备

VO<sub>2</sub>控温包装薄膜主要利用VO<sub>2</sub>(M)相变前后对不同光线的透过率不同以调整包装内氛围。在实际应用中,薄膜的可见光透过率(T<sub>lum</sub>)和太阳能透过率(能够调节输入的太阳能,ΔT<sub>sol</sub>)是评价VO<sub>2</sub>控温包装薄膜的关键指标<sup>[23]</sup>,两者均可通过式(2)进行计算。

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

式中:  $\varphi_{\text{lum}}(\lambda)$  为人眼视觉函数 (波长范围为 380~780 nm);  $\varphi_{\text{sol}}(\lambda)$  为 AM1.5 条件下的太阳辐射光谱。

$\Delta T_{\text{sol}} = T_{\text{sol}} - T'_{\text{sol}}$ ,  $T_{\text{sol}}$  和  $T'_{\text{sol}}$  分别表示 20 和 90 °C 下的太阳能透过率。然而,  $T_{\text{lum}}$  和  $T_{\text{sol}}$  的提高在原理上存在一定的矛盾性, 几乎很难同时实现两者的提高, 这一直是困扰 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜研究的一个难点。

目前, VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜的制备方法主要可分为气相法和液相法。气相法包括物理气相沉积法 (physical vapor deposition, PVD) 和化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD), 其中 PVD 主要有真空蒸镀、直流溅射、离子束溅射沉积、射频磁控溅射法等, CVD 主要有常压化学气相沉积、等离子体辅助化学沉积和气溶胶辅助法等。液相法包括溶胶-凝胶法 (sol-gel)、聚合物辅助沉积 (polymer assisted deposition, PAD) 及浆料涂敷法等。

### 3.1 气相法

气相法是制备薄膜的传统方法, 它能够简单、快速地制备高质量和高性能的 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜。近年来, 人们利用气相法制备了多种 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜, 包括离子掺杂薄膜、单层 VO<sub>2</sub>(M) 薄膜及多层复合薄膜等。

Ji C. H. 等<sup>[24]</sup> 利用磁控溅射法制备了一种 Al 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜, 并研究了不同的 Al 离子掺杂量对薄膜  $T_c$  的影响。研究表明, Al 掺杂能够使薄膜的  $T_c$  由 55.0 °C 降低至 44.9 °C, 且当  $n_{\text{Al}}/n_{\text{V}}$  由 0 增加到 0.15 时, 薄膜的光学性能得以加强 ( $T_{\text{lum}}=48.9\%$ ,  $\Delta T_{\text{sol}}=3.3\%$ )。M. Panagopoulou 等<sup>[25]</sup> 利用磁控溅射法在 ZnO 的基材表面沉积了一层光滑的 Mg 掺杂 VO<sub>2</sub> 薄膜; 当 Mg 的掺杂量为 3% 时, 该薄膜的  $T_c$  降低至 40.7 °C; 同时, 该薄膜的光学性能有较大提升,  $T_{\text{lum}}$  和  $\Delta T_{\text{sol}}$  分别为 39.9% 和 4.46%, 皆优于未添加预涂层薄膜。

此外, 科研人员也曾开发过多层数的 VO<sub>2</sub> 智能柔性薄膜。M. J. Powell 等<sup>[26]</sup> 将 VO<sub>2</sub> 的典型热致变色性能与 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能相结合, 采用 CVD 法在基材上制备了 VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 多层薄膜。其中, SiO<sub>2</sub> 作为阻挡层可以防止 Ti<sup>4+</sup> 离子扩散到 VO<sub>2</sub> 层 (高温下 Ti<sup>4+</sup> 离子进入 VO<sub>2</sub> 中会提高薄膜的相变温度), 同时还具备提高光学性能 ( $\Delta T_{\text{sol}}=15.29\%$ ) 和抵抗化

学物质侵蚀等功能。N. R. Mlyuka 等<sup>[27]</sup> 采用磁控溅射法制备 TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 五层复合薄膜, 利用 TiO<sub>2</sub> 层的高透光性和抗反射作用及 VO<sub>2</sub> 的热致变色性能, 使混合薄膜具有较高的可见光透过率和太阳能透过率 ( $T_{\text{lum}}=45\%$  和  $\Delta T_{\text{sol}}=12.1\%$ ), 但三层以上结构的薄膜制备工艺较为复杂<sup>[28]</sup>。

气相法虽然可以制备高质量的 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜, 但所需设备较为昂贵, 且该方法对各项工艺参数敏感, 不易于掌控, 致使气相法无法制备大尺寸薄膜, 不能用于 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜的工业化生产。

### 3.2 液相法

#### 3.2.1 溶胶-凝胶法

sol-gel 法是以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 或无机钒盐为原料, 在有机介质中进行水解或聚合反应形成的溶胶, 经陈化后胶粒间缓慢聚合形成空间网络结构的凝胶, 再经后续热处理获得结晶性较好的 VO<sub>2</sub>(M) 薄膜。

1983 年, C. B. Greenberg<sup>[29]</sup> 等以 VO(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> 为钒源, 首次用 sol-gel 法制备了 VO<sub>2</sub>(M) 薄膜。Dou S. L. 等<sup>[30]</sup> 将熔融后的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与钨酸铵在聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP) 水溶液中搅拌成溶胶状, 采用浸渍法将基材插入溶胶中并以一定的速度拉出, 经退火处理后基材表面形成凝胶状的 W 掺杂 VO<sub>2</sub>(M) 薄膜。该薄膜表面出现几十到几百纳米不等的冰晶结构, 且不同的 W 掺杂量形成的薄膜结构有明显差异。Wang N. 等<sup>[31]</sup> 将 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合溶液经加热沸腾后, 生成了暗红色的溶胶, 在室温下陈化直至形成均匀的暗红色凝胶, 然后将基材浸于凝胶中并以一定的速度拉出, 制得 VO<sub>2</sub>(M) 薄膜。通过控制基材从凝胶中的抽出速度以获得不同厚度的薄膜, 由于薄膜和基板之间的热响应不同, 厚的前驱体薄膜经退火处理后产生了致密的 VO<sub>2</sub> 薄膜, 而较薄的前驱体薄膜则产生具有连续纳米颗粒阵列的 VO<sub>2</sub> 薄膜。随后, 该团队参考 Kang L. T. 等<sup>[32]</sup> 的表面蚀刻法, 利用硝酸和盐酸去除薄膜表面中结晶不良的产物, 从而提高 VO<sub>2</sub> 智能柔性薄膜的光学性能 ( $T_{\text{lum}}=65.2\%$ ,  $\Delta T_{\text{sol}}=8.8\%$ )。

sol-gel 法的浆料制备较为复杂, 且通常需要在特殊气体保护下才能完成后续热处理, 生产成本较高, 不利于工业化发展。

#### 3.2.2 聚合物辅助沉积法

PAD 法是将钒离子 (或配体) 与聚合物溶液 (含掺杂源) 混合, 利用聚合物与钒离子 (或配体) 间

的相互作用制备悬浮液,然后利用传统的旋涂法或浸涂法获得前驱体,再经退火处理得到 VO<sub>2</sub>(M)薄膜。

2009年, Kang L. T. 等<sup>[33]</sup>首次利用 PAD 法制备 VO<sub>2</sub> 薄膜。向胍盐酸盐和盐酸的混合溶液中加入 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 水溶液,过滤后形成 VOCl<sub>2</sub> 前驱体溶液;再加入一定量的 PVP 和 PEG 促进剂,维持溶液的稳定性,然后旋涂在 Si 衬底上,并在 600 °C 氮气环境下经退火处理得到 VO<sub>2</sub>(M) 薄膜。结果发现薄膜表现出良好的光学性能 ( $T_{lum}=54.5\%$ ,  $\Delta T_{sol}=41.5\%$ )。此后,该课题组还利用 PAD 法做了更深入探究,包括制备 SiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>(M) 薄膜 ( $T_{lum}=77\%$ ,  $\Delta T_{sol}=7.5\%$ )<sup>[34]</sup> 和 TiO<sub>2</sub>(A)/VO<sub>2</sub>(M) 薄膜 ( $T_{lum}=61.25\%$ ,  $\Delta T_{sol}=14.6\%$ )<sup>[35]</sup>。Zhao L. L. 等<sup>[36]</sup>将预制的 SiO<sub>2</sub> 凝胶溶液和 VOC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液混合制备 VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合溶液,并加入高分子嵌段聚醚(F-127)为造孔剂以增加薄膜的孔隙率,在氮气保护下退火后制备了 SiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>(M) 多孔复合薄膜。该薄膜具有较好的抗氧化性能和优异的光学性能 ( $T_{lum}=48.5\%$ ,  $\Delta T_{sol}=15.7\%$ )。

PAD 法能够制备出高质量的 VO<sub>2</sub> 薄膜,但前驱体制备工艺复杂,相关参数变量较多,且需要经高温退火处理才能获得样品,因而制约了其在大规模生产的道路。

### 3.2.3 浆料涂敷法

浆料涂敷法是指将 VO<sub>2</sub>(M) 纳米颗粒与有机或无机溶剂混合制成均匀的浆料,再利用旋涂、刮涂及印刷等方式将浆料涂敷在各种透明的基材上,然后经适当的后处理获得 VO<sub>2</sub> 薄膜。

Wu S. W. 等<sup>[37]</sup>将 VO<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀分散在 PVP 的乙醇溶液中制得悬浮液,然后利用旋涂法在基材上制备 VO<sub>2</sub> 薄膜前驱体,在 80 °C 的烘箱中干燥 1 min 获得 VO<sub>2</sub> 薄膜。该薄膜的  $T_{lum}$  达到 56.0%,  $\Delta T_{sol}$  达到 12.9%。Lu Q. 等<sup>[38]</sup>制备了 Si-Al/VO<sub>2</sub> 混合浆料,并采用丝网印刷法制备了具有周期性表面微结构的 VO<sub>2</sub> 纳米薄膜。相较于常规连续的 VO<sub>2</sub> 纳米复合膜,具有网状微观结构 VO<sub>2</sub> 薄膜的  $T_{lum}$  得到提高;同时由于网格的开放性,能够制备 1 mm 厚的 VO<sub>2</sub> 薄膜,故 VO<sub>2</sub> 添加量在一定范围内时,薄膜的  $\Delta T_{sol}$  会随着 VO<sub>2</sub> 粉体含量增加而增大(最大可达 17.2%)。

浆料涂敷法是在现有的印刷工艺上发展起来的,它能够制备出大面积、高性能的 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜,因而其具有良好的工业化应用前景。

## 4 研究展望

在商品运输过程中,外界温度的急剧变化会对包装产品产生较大的影响,因而需要具有不同相变温度的控温包装薄膜以满足不同包装产品的需求。在上述制备的 VO<sub>2</sub>(M) 纳米颗粒与控温包装薄膜中,两者的相变温度均在 20~60 °C,可以满足国内大部分地区的常温包装需求。但是,一些特殊产品(如牛奶、疫苗及水果等)需要低温甚至冷冻保存及冷链运输,这对控温包装薄膜的相变温度提出了新的要求。Cheng Y. L. 等<sup>[39]</sup>通过控制 W 在 VO<sub>2</sub> 纳米颗粒中的掺杂量对其  $T_c$  进行调控。研究表明,当 W 的掺杂量为 2% 和 3% 时,其相变温度分别为 18.6 °C 和 10.6 °C。此外, Mo<sup>4+</sup>、F<sup>-</sup> 及 Eu<sup>2+</sup> 等离子的掺杂都能对  $T_c$  起到较好的调控作用<sup>[40-42]</sup>。

除了低温控温包装薄膜外,关于高温控温包装薄膜的制备也有待开发。Chen Z. 等<sup>[16]</sup>将 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与一盐酸胍(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·HCl)混合,在 180~400 °C 下反应 15 h,制备了粒径为 25~45 nm 的 W 掺杂 VO<sub>2</sub>(M) 纳米颗粒,且其粒径大小可由反应温度进行调控;但反常的是,经差示扫描量热仪表征时发现该 VO<sub>2</sub> 的  $T_c$  竟高达 91 °C,这是由于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·HCl 反应产生的前驱体在加热到一个临界温度时会瞬间分解,并产生过量单体,当单体聚集到较高的浓度时会出现团聚成核现象,并导致单体的大量损失,而 W 原子并没有取代 V 原子在晶体结构中的位置,而是成为新的成核点,进一步限制了 VO<sub>2</sub> 的相转变性能。研究表明,该 VO<sub>2</sub> 纳米颗粒较高的  $T_c$  不仅是尺寸效应引起的,还与其形貌有关。较高的  $T_c$  一方面可以提高某些特殊产品(如真空集热管或导热层等)的性能,使产品在更大的温度范围内实现加热、保温的作用,另一方面也能够防止过高环境温度对设备造成损坏。

基于现有的研究结果,控制掺杂元素种类及掺杂量或者改变 VO<sub>2</sub>(M) 纳米颗粒的制备方法等,都可以对控温包装薄膜的  $T_c$  起到较好的调控作用,这也将是探究 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜应用领域的的一个关键因素。若能够将控温包装薄膜的  $T_c$  降低到 0 °C 以下或者超过 100 °C,实现 VO<sub>2</sub>(M) 在更大的温度范围内发挥相变性能,将会拓宽 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜的应用领域。但是,过高的掺杂量可能改变 VO<sub>2</sub> 纳米颗粒的晶型结构,致使控温包装薄膜的光学性能、抗老化性能、戳穿强度及拉伸强度等发生变化,无

法满足更多产品的包装需求。因此, 如何平衡 VO<sub>2</sub> 控温包装薄膜的  $T_c$  与各项参数性能, 使之满足不同包装的应用需求, 将成为该领域较具吸引力的研究课题之一。

#### 参考文献:

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs. World Urbanization Prospects: The 2014 Revision[R]. New York: United Nations, 2014: 12.
- [2] 高洁. 基于供应链的包装物流系统并行建模方法[J]. 物流科技, 2017, 40(8): 122-124.  
GAO Jie. A Concurrent Modeling Method of Packaging Logistics System Based on Supply Chain[J]. Logistics Sci-Tech, 2017, 40(8): 122-124.
- [3] GONÇALVES A, RESENDE J, MARQUES A C, et al. Smart Optically Active VO<sub>2</sub> Nanostructured Layers Applied in Roof-Type Ceramic Tiles for Energy Efficiency[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 150: 1-9.
- [4] LIANG S, SHI Q W, ZHU H F, et al. One-Step Hydrothermal Synthesis of W-Doped VO<sub>2</sub>(M) Nanorods with a Tunable Phase-Transition Temperature for Infrared Smart Windows[J]. ACS Omega, 2016, 1(6): 1139-1148.
- [5] BUDAI J D, HONG J W, MANLEY M E, et al. Metallization of Vanadium Dioxide Driven by Large Phonon Entropy[J]. Nature, 2014, 515(7528): 535-539.
- [6] 张宗涛, 罗宏杰, 高彦峰. VO<sub>2</sub> 热致变色材料: 从纳米颗粒到柔性贴膜[J]. 科学通报, 2015, 60(25): 2425-2437.  
ZHANG Zongtao, LUO Hongjie, GAO Yanfeng. VO<sub>2</sub> Thermochromic Smart Windows: From Nanoparticles to Flexible Foils[J]. Chinese Science Bulletin, 2015, 60(25): 2425-2437.
- [7] LIU H, LU J, WANG X R. Metamaterials Based on the Phase Transition of VO<sub>2</sub>[J]. Nanotechnology, 2018, 29(2): 024002. doi: 10.1088/1361-6528/aa9cb1.
- [8] 徐灿阳, 庞明杰, 原晨光, 等. 还原五氧化二钒制备二氧化钒粉末[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(2): 252-254, 262.  
XU Canyang, PANG Mingjie, YUAN Chenguang, et al. Preparation of VO<sub>2</sub> Powder by Deoxidizing V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2006, 24(2): 252-254, 262.
- [9] ZHANG Y F, ZHANG X Z, HUANG Y, et al. One-Step Hydrothermal Conversion of VO<sub>2</sub>(B) into W-Doped VO<sub>2</sub>(M) and Its Phase Transition and Optical Switching Properties[J]. Solid State Communications, 2014, 180: 24-27.
- [10] ZHANG Y F, FAN M J, NIU F, et al. Belt-Like VO<sub>2</sub>(M) with a Rectangular Cross Section: A New Route to Prepare, the Phase Transition and the Optical Switching Properties[J]. Current Applied Physics, 2012, 12(3): 875-879.
- [11] ZHANG Y F, HUANG Y F, ZHANG J C, et al. Facile Synthesis, Phase Transition, Optical Switching and Oxidation Resistance Properties of Belt-Like VO<sub>2</sub>(A) and VO<sub>2</sub>(M) with a Rectangular Cross Section[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(8): 1978-1986.
- [12] ZHANG Y F, LI W, FAN M J, et al. Preparation of W- and Mo-Doped VO<sub>2</sub>(M) by Ethanol Reduction of Peroxovanadium Complexes and Their Phase Transition and Optical Switching Properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 544: 30-36.
- [13] ZHANG Y F, ZHANG J C, ZHANG X Z, et al. Direct Preparation and Formation Mechanism of Belt-Like Doped VO<sub>2</sub>(M) with Rectangular Cross Sections by One-Step Hydrothermal Route and Their Phase Transition and Optical Switching Properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 570: 104-113.
- [14] CHEN R, MIAO L, CHENG H L, et al. One-Step Hydrothermal Synthesis of V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(M/R) Nanorods with Superior Doping Efficiency and Thermo-chromic Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(7): 3726-3738.
- [15] SHEN N, CHEN S, CHEN Z, et al. The Synthesis and Performance of Zr-Doped and W-Zr-Codoped VO<sub>2</sub> Nanoparticles and Derived Flexible Foils[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(36): 15087-15093.
- [16] CHEN Z, GAO Y F, KANG L T, et al. Fine Crystalline VO<sub>2</sub> Nanoparticles: Synthesis, Abnormal Phase Transition Temperatures and Excellent Optical Properties of a Derived VO<sub>2</sub> Nanocomposite Foil[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(8): 2718.
- [17] SIDOROV A I, VINOGRADOVA O P, LYUBIMOV V Y, et al. Synthesis and Modification of Micro- and Nanorods of Vanadium Oxides[J]. Technical Physics Letters, 2008, 34(2): 133-135.
- [18] ZHANG H, XIAO X D, LU X M, et al. A Cost-Effective Method to Fabricate VO<sub>2</sub>(M) Nanoparticles and Films with Excellent Thermo-chromic Properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 636: 106-112.

- [19] FAN L L, CHEN S, LUO Z L, et al. Strain Dynamics of Ultrathin VO<sub>2</sub> Film Grown on TiO<sub>2</sub>(001) and the Associated Phase Transition Modulation[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(7): 4036–4043.
- [20] LI X, SCHAACK R E. Size- and Interface-Modulated Metal-Insulator Transition in Solution-Synthesized Nanoscale VO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub> Heterostructures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(49): 15550–15554.
- [21] CAO Z Y, XIAO X D, LU X M, et al. A Simple and Low-Cost Combustion Method to Prepare Monoclinic VO<sub>2</sub> with Superior Thermochromic Properties[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 39154–39163.
- [22] RAJESWARAN B, UMARJI A M. Phase Evolution and Infrared Transmittance in Monophasic VO<sub>2</sub> Synthesized by a Rapid Non-Equilibrium Process[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 190: 219–229.
- [23] CAO X, WANG N, LAW J Y, et al. Nanoporous Thermochromic VO<sub>2</sub>(M) Thin Films: Controlled Porosity, Largely Enhanced Luminous Transmittance and Solar Modulating Ability[J]. *Langmuir*, 2014, 30(6): 1710–1715.
- [24] JI C H, WU Z M, WU X F, et al. Al-Doped VO<sub>2</sub> Films as Smart Window Coatings: Reduced Phase Transition Temperature and Improved Thermochromic Performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 174–180.
- [25] PANAGOPOULOU M, GAGAOUidakis E, BOUKOS N, et al. Thermochromic Performance of Mg-Doped VO<sub>2</sub> Thin Films on Functional Substrates for Glazing Applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157: 1004–1010.
- [26] POWELL M J, QUESADA-CABRERA R, TAYLOR A, et al. Intelligent Multifunctional VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coatings for Self-Cleaning, Energy-Saving Window Panels[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1369–1376.
- [27] MLYUKA N R, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Thermochromic Multilayer Films of VO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> with Enhanced Transmittance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(9): 1685–1687.
- [28] MLYUKA N R, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Thermochromic VO<sub>2</sub>-Based Multilayer Films with Enhanced Luminous Transmittance and Solar Modulation[J]. *Physica Status Solidi(A)*, 2009, 206(9): 2155–2160.
- [29] GREENBERG C B. Undoped and Doped VO<sub>2</sub> Films Grown from VO(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>[J]. *Thin Solid Films*, 1983, 110(1): 73–82.
- [30] DOU S L, ZHANG W Y, WANG Y M, et al. A Facile Method for the Preparation of W-Doped VO<sub>2</sub> Films with Lowered Phase Transition Temperature, Narrowed Hysteresis Loops and Excellent Cycle Stability[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 215: 91–98.
- [31] WANG N, PEH Y K, MAGDASSI S, et al. Surface Engineering on Continuous VO<sub>2</sub> Thin Films to Improve Thermochromic Properties: Top-Down Acid Etching and Bottom-up Self-Patterning[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 529–535.
- [32] KANG L T, XIE L L, CHEN Z, et al. Asymmetrically Modulating the Insulator-Metal Transition of Thermochromic VO<sub>2</sub> Films upon Heating and Cooling by Mild Surface-Etching[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 676–683.
- [33] KANG L T, GAO Y F, LUO H J. A Novel Solution Process for the Synthesis of VO<sub>2</sub> Thin Films with Excellent Thermochromic Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(10): 2211–2218.
- [34] CHEN Z, GAO Y F, KANG L T, et al. VO<sub>2</sub>-Based Double-Layered Films for Smart Windows: Optical Design, All-Solution Preparation and Improved Properties[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(9): 2677–2684.
- [35] CHEN Z, CAO C X, CHEN S, et al. Crystallised Mesoporous TiO<sub>2</sub>(A)-VO<sub>2</sub>(M/R) Nanocomposite Films with Self-Cleaning and Excellent Thermochromic Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11874–11884.
- [36] ZHAO L L, MIAO L, LIU C Y, et al. Solution-Processed VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Films with Simultaneously Enhanced Luminous Transmittance, Solar Modulation Ability and Anti-Oxidation Property[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 7000.
- [37] WU S W, TIAN S Q, LIU B S, et al. Facile Synthesis of Mesoporous VO<sub>2</sub> Nanocrystals by a Cotton-Template Method and Their Enhanced Thermochromic Properties[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 427–434.
- [38] LU Q, LIU C, WANG N, et al. Periodic Micro-Patterned VO<sub>2</sub> Thermochromic Films by Mesh Printing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(36): 8385–8391.
- [39] CHENG Y L, ZHANG X Q, FANG C Q, et al. Synthesis, Structure and Properties of Printable W-Doped Thermochromic VO<sub>2</sub> with a Low Phase Transition Temperature[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 20084–20092.

- [40] CAO X, WANG N, MAGDASSI S, et al. Europium Doped Vanadium Dioxide Material: Reduced Phase Transition Temperature, Enhanced Luminous Transmittance and Solar Modulation[J]. Science of Advanced Materials, 2014, 6(3): 558-561.
- [41] DAI L, CHEN S, LIU J J, et al. F-Doped VO<sub>2</sub> Nanoparticles for Thermochromic Energy-Saving Foils with Modified Color and Enhanced Solar-Heat Shielding Ability[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(28): 11723.
- [42] BATISTA C, RIBEIRO R M, TEIXEIRA V. Synthesis and Characterization of VO<sub>2</sub>-Based Thermochromic Thin Films for Energy-Efficient Windows[J]. Nanoscale Research Letters, 2011, 6(1): 1-7.

(责任编辑: 李玉华)

## Research Progress in the Preparation of VO<sub>2</sub>(M) Temperature-Controlled Packaging Film

CAI Shaoyong, ZHANG Jieyu, LIU Xinghai, LI Houbin

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) nanoparticles are of various crystal structures, but the monoclinic semiconductor M phase (VO<sub>2</sub>(M)) has a completely reversible phase transition property near room temperature. During the phase transition process, VO<sub>2</sub>(M) turns into tetragonal rutile metal R phase VO<sub>2</sub>(R), which causes a drastic change in optical properties, making VO<sub>2</sub>(M) a great application valuable in the field of temperature-controlled packaging film. The research progress of VO<sub>2</sub>(M) temperature-controlled packaging film is mainly introduced with the preparation methods of VO<sub>2</sub>(M) nanoparticles and temperature-controlled packaging film. Among them, one-step hydrothermal method and thermal decomposition method are two typical traditional preparation methods. In recent years, novel preparation methods have also emerged, such as seed crystal induction method and flame combustion method. The main preparation methods of temperature-controlled packaging film are gas-phase method and liquid-phase method. According to temperature requirements of different products, the corresponding VO<sub>2</sub>(M) temperature-controlled packaging film is prepared by changing the raw materials, temperature and phase transition process temperature of VO<sub>2</sub>(M) nanoparticles modified by process parameters of doped alloy elements. As a kind of high-tech product, VO<sub>2</sub>(M) temperature-controlled packaging film can effectively control the storage temperature in the process of transportation and sales of commodities, which has a broad application prospect.

**Keywords:** VO<sub>2</sub>(M); temperature-controlled packaging film; one-step hydrothermal process; gas-phase method