

二氧化钒热致变色薄膜的制造策略与先进应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.05.002

杨蕙君 蔡少勇

刘兴海 黎厚斌

武汉大学

印刷与包装系

湖北 武汉 430079

摘要: 智能包装是印刷与包装行业新的发展方向,实现了包装与消费者高效便捷的信息交互。智能包装材料的研发以实现不同功能的智能包装技术为基础,其中二氧化钒(VO_2)是制备热致变色膜的主要材料之一,广泛应用于智能隔热控温材料领域。在 VO_2 的多种晶形结构中,具有半导体特性的M相在 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 时可逆相变为金属R相,能够阻挡太阳光波中的红外波段以达到主动调控温度的目的。为此,对 VO_2 热致变色薄膜的相变温度及光学性能的调控方法进行综述,调控方法主要以层状结构为研究基础,通过元素掺杂、不同材料复合及表面改性等方式改善 VO_2 薄膜的性能,这种智能包装材料可以有效调控产品所处的环境温度,因此更加适用于日常生活,并为产品质量提供保证。同时,展望了 VO_2 薄膜的应用发展趋势。

关键词: VO_2 薄膜;热致变色;智能包装;智能隔热控温;表面改性

中图分类号: TB381

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)05-0011-10

引文格式: 杨蕙君,蔡少勇,刘兴海,等.二氧化钒热致变色薄膜的制造策略与先进应用[J].包装学报,2020,12(5):11-20.

1 研究背景

随着市场经济的发展和现代科技的不断进步,人们的生活及消费方式都发生了一定程度的变化。电商行业的兴起,掀起了网购热潮,越来越多的人开始在网上购买各种商品,包括生鲜、农产品等需要冷链包装的食品^[1]。在人们的生活质量提高的同时,对产品包装技术的要求也越来越高。因此,随着商品流通需求的发展,包装技术也在不断创新,商品包装的信息化也显得越来越重要,传统的包装已经无法满足需

求,智能包装应运而生^[2-5]。

智能包装是指利用现代新型的包装材料技术、电子信息技术等手段收集包装商品在运输过程中包装件的质量变化、环境条件、安全情况等有关信息,以达到可知、可控、可处理的目的,以此来提高整个运输包装系统的管理效率的技术^[6-7]。智能包装可分为功能材料型智能包装、结构型智能包装以及信息型智能包装^[8]。其中,功能材料型智能包装是应用新型智能包装材料而实现的智能包装。用于智能包装的功能材料包括光电敏感、温度敏感、湿度敏感、气体敏感

收稿日期:2020-07-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51776143)

作者简介:杨蕙君(1996-),女,青海西宁人,武汉大学硕士生,主要研究方向为智能包装,

E-mail: hweekhun.y78@whu.edu.cn

通信作者:刘兴海(1978-),男,湖北襄阳人,武汉大学副教授,硕士生导师,主要研究方向为智能包装与感知,

E-mail: liuxh@whu.edu.cn

等材料, 可对环境因素进行识别与判断, 从而识别和显示包装内的温度、湿度、压力以及包装的密封程度等随时间的变化情况^[9]。

二氧化钒 (VO_2) 是一种具有潜力的热致变色智能包装材料, 具有相变的性质, 其各物相之间存在着一定的转化关系。当温度低于 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 时, VO_2 (M) 呈单斜晶系结构, 当温度高于 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 时, VO_2 (R) 呈四方晶系结构^[10-11]。由于晶系结构的变化, 导致 VO_2 对红外光由透射可逆转变为反射, 即其光电性能发生了很大的变化。 VO_2 可逆相变的特性以及相变前后光电性能发生较大的变化, 使得其成为一种很好的节能控温保温材料。对于一些生鲜等需要控温的产品来说, 冷链包装可以保持产品最适宜的温度, 以此保证产品的新鲜度及品质。以 VO_2 为原料, 通过改性和调控制备得到的热致变色薄膜或涂料可应用于冷链包装, 主动调控包装内的温度并维持产品处于适合的温度条件来保证产品的质量, 避免其发生变质, 同时也可以向消费者提供产品当前的温度信息。因此, VO_2 在冷链智能包装领域具有广泛的应用前景^[12]。但是, 由于 VO_2 的颜色较深, 相变温度高于室温且稳定性较差, 所以在投入实际应用前需降低 VO_2 的相变温度 (T_c), 并提高其可见光的透过率 (T_{lum}) 和太阳能调节率 (ΔT_{sol})^[13]。然而, 同时提高 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 在原理上存在一定的矛盾性, 很难实现满足实际应用要求的平衡。

ΔT_{sol} 用 VO_2 相变前后波长为 $240\sim 2500\text{ nm}$ 时太阳能透射率 T_{sol} 之差来表示, T_{lum} 和 T_{sol} 的计算方法如式 (1) 所示。

$$T_i = \frac{\int \phi_i(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int \phi_i(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

式中: $T(\lambda)$ 为在波长 λ 时的透过率;

i 取 lum 或 sol;

$\phi_{\text{lum}}(\lambda)$ 为标准可视函数 (波长范围为 $380\sim 780\text{ nm}$);

$\phi_{\text{sol}}(\lambda)$ 为大气质量 AM 1.5 (典型晴天时太阳光照射到一般地面的情况, 其辐射总量为 1 kW/m^2) 时的太阳辐射光谱。

利用元素掺杂制备出特异性 VO_2 粉体, 并依据一定的成膜方式可制得具有不同光学性能的 VO_2 薄膜。此外, 多涂层复合也是提高薄膜光学性能的一种有效方法^[14-16]。与元素掺杂制备得到 VO_2 粉体不同

的是, 多涂层主要利用未改性的 VO_2 粉体所制备的 VO_2 层与其他功能材料涂层进行复合所制成。不同的功能层能够对特定光线进行选择透过、折射或者反射等, 在满足薄膜光学性能设计要求的前提下, 避免了 VO_2 粉体改性所带来的不良后果。通过对 VO_2 薄膜表面结构的改性也可改善其性能, 使其适用于冷链智能包装。

2 VO_2 柔性薄膜

VO_2 柔性薄膜是基于 VO_2 纳米颗粒的热致变色性能, 在不同外界温度下可以主动调节自身的光学透过率所制备的特异性薄膜。层状结构是 VO_2 薄膜的基础特性, 光线照射到薄膜不同层面上会被分为反射和透射两部分。依据 Maxwell-Garnett 有效介质理论 (effective medium theory, EMT), 调节层状涂料中的纳米颗粒大小能获得不同取值的有效介电函数, 进而对其透过率和反射率造成影响^[17]。

2.1 元素掺杂对 VO_2 薄膜性能的影响

2.1.1 单元素掺杂对 VO_2 薄膜性能的影响

掺杂是降低 VO_2 薄膜相变温度的有效方式之一, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Tb^{3+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} 及 F^- 等元素的掺杂都可以起到降低 T_c 的作用^[18]。到目前为止, W^{6+} 是所有元素中降低 T_c 最有效的掺杂剂, 每掺杂 1% 的 W 原子数能使 T_c 降低约 $20\sim 26\text{ }^\circ\text{C}$ ^[19]。

Chen S. E. 等^[18]认为, 这是因为 W 掺杂使得 VO_2 中的电子结构发生了变化。对于 $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜, W^{6+} 进入 VO_2 晶格并取代 V^{4+} , 打破 $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ 共价键并沿着 VO_2 (M) 的轴线重建 $\text{V}^{3+}-\text{W}^{6+}$, W 离子的 d 轨道上两个电子与相邻的 $\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}$ 沿 VO_2 (M) 轴相结合, 以补偿 $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ 共价键的损失。因此, 低温半导体 VO_2 (M) 的相变温度很不稳定, d_{\parallel} 轨道与 O 2p 轨道的能级减小, π^* 和 d_{\parallel} 轨道的相对轨道位置偏移, 这表明 d_{\parallel} 轨道的占用率下降, 也意味着 V—V 键相互作用的强度降低。这将导致费米能级向导带移动并减小带隙, 因此 T_c 降低, VO_2 具有明显的金属性质。该理论原理同样适用于其他金属的掺杂。

Zhang X. 等^[20]以水性丙烯酸树脂为主要的成膜剂, 添加适量的纳米钨掺杂二氧化钒 (W-VO_2)、消光剂、有机硅防水剂等, 制备钨掺杂二氧化钒微胶囊 (PCMs/W-VO_2) 智能控温水性涂料。在白卡纸板上涂覆水性涂料, 制成 PCMs/W-VO_2 智能控温包装膜。

对其进行一系列的性能测试, 结果表明制备的包装膜相变温度为 45 °C, 红外光反射率提高了 32%, 保温温差达到 10.7 °C。该包装膜可以结合智能相变控温和热反射功能实现控温节能, 同时它还具有良好的热稳定性、抗水性和机械性能。

Ji C. H. 等^[21] 制备了一种铝掺杂 VO₂ 薄膜, 铝离子的掺杂能够将 VO₂ 薄膜的 T_c 降低为 44.9 °C, 且当掺杂原子数分数为 8% 时, T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别达到 46.5% 和 7.6%。

Wang N. 等^[22] 首次报道将铽阳离子 (Tb³⁺) 掺入 VO₂ 薄膜以减小 T_c 并增加 T_{lum}。当掺杂原子数分数为 2% 时, 薄膜的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别从 45.8% 和 7.7% 提高到 54.0% 和 8.3%。并且, 随着 Tb³⁺ 的原子数分数达到 6% 时, 薄膜的 T_{lum} 可高达 79.4%。

单元素掺杂可以改善 VO₂ 薄膜的某一性能, 却会影响其他性能, 例如, 单 Mg 掺杂能够提高薄膜的光学性能, 但不利于 T_c 的降低, 阻碍了 VO₂ 薄膜的应用范围。

2.1.2 多元素共掺杂对 VO₂ 薄膜性能的影响

研究发现, 利用共掺杂对 VO₂ 改性可以有效降低单元素掺杂产生的不良后果, 在降低 T_c 的同时, 进一步调节其光学性能。Shen N. 等^[23] 用 ZrOCl₂·8H₂O 及钨酸铵为掺杂剂, 制备了钨锆 (Zr) 共掺杂 W-Zr-VO₂(M)。Zr 掺杂原子数分数为 8.5% 时, 随着掺杂 W 原子数分数由 0 增至 2.4%, VO₂ 的相变温度从 65.2 °C 降低至 28.6 °C。同时, W-Zr 双掺杂 VO₂ 薄膜具有较浅的颜色, 光学性能也有了较大的提高 (T_{lum}=48.6%, ΔT_{sol}=4.9%)。M. K. Dietrich 等^[24] 制备了一种钨锶 (Sr) 共掺杂 VO₂ 薄膜, 其中, 随着 Sr (原子半径为 215.1 pm) 掺杂量的增加, 原子重叠轨道会相应减少, 从而增加带隙, 薄膜逐渐呈现出灰白色。当 Sr 和 W 的掺杂原子数分数分别为 11.9% 和 0.9% 时, 该薄膜的 T_{lum} 达到 61.4%。此外, 研究人员还针对 W-F^[25]、W-Mg^[26] 及 W-Al^[27] 等离子组合进行了共掺杂方向的探究。

综上所述, 通过化学元素掺杂可以调控 VO₂ 的相变温度, 同时保持 VO₂ 的光学特性。不同掺杂元素对 VO₂ 薄膜性能的影响结果如表 1 所示。常用于在 VO₂ 材料中掺杂以降低其相变温度的主要元素有 W⁶⁺、Mo⁶⁺ 等, 这些元素可以改变 V⁴⁺ 的能级结构, 而且它们与 V⁴⁺ 的离子半径相当, 可避免 VO₂ 晶体结构被破坏。

表 1 不同掺杂元素对 VO₂ 薄膜性能的影响

Table 1 Effects of different doped elements on the properties of VO₂ films

掺杂元素	掺杂原子数分数 x/%	薄膜颜色	T _{lum} /%	ΔT _{sol} /%	dT _c /dx	参考文献
Mg	5.0	青铜色	82.1	4.8	-3.0	[26]
Tb	2.0		54.0	8.3	-1.5	[22]
Al	8.0	棕色	46.5	7.6	-1.3	[21]
Ti	1.1	棕色	53.0	17.2		[28]
Eu	4.0	青铜色	54.0	6.7	-6.5	[29]
Mo	11.0		45.0	25.0	-12.0	[30]
Zr	8.5	淡黄色	55.1	14.6	-0.3	[33]
W	2.0	褐黄色	45.1	6.9	-20.0	[31]
F	2.9	褐黄色	48.7	10.7	-11.3	[32]
W+Zr	0.6/8.5	淡黄色	56.4	12.3	-1.3	[23]
W+Sr	11.9/0.9	淡灰色	61.4	5.2	-3.0	[24]
W+Mg	2.0/4.0	青铜色	81.3	4.3	-5.5	[26]

2.2 多涂层 VO₂ 薄膜

2.2.1 VO₂ 双层膜及其光学性能

VO₂ 双层膜是通过涂布、嵌入或沉积等方式, 将未改性的 VO₂ 薄膜与其他功能性薄膜复合制成的双层膜, 由此来改善 VO₂ 薄膜的光学性能。Hao Q. 等^[14] 在基材和 VO₂ 薄膜之间嵌入了一种具有六边形超晶格结构的 TiN 等离子体纳米阵列, 依赖 TiN 对近红外光 (near infrared, NIR) 较好的吸收性能制造出局部加热的现象, 以促进 VO₂ 薄膜的相转变速度。据此可制备能敏感响应外界温度和光照强度变化的 VO₂/TiN 复合薄膜。这种智能涂层能够在 28 °C 下阻隔直射的红外光, 并在光照强度较弱或低于 20 °C 时透过红外光。此外, 该薄膜的 T_{lum} 能够达到 51%, 在 2000 nm 处红外转换效率能够达到 48%。但这种方法需要对氧化钛在 850 °C 下进行氮化处理 10 h, 后续复合薄膜需要进行退火处理, 工艺复杂且能耗较高。

Long S. W. 等^[33] 利用同系化合物性质上有一定相似性的原理, 在 VO₂ 与基材之间插入 60 nm 厚的 V₂O₃ 缓冲层, 经过 450 °C 退火处理后制备出具有较高结晶度的 VO₂/V₂O₃ 复合薄膜。在可见光透过率基本保持不变的前提下, 缓冲层的嵌入提高了 VO₂ 的热致变色性能 (ΔT_{sol}=13.2%)。同时, VO₂/V₂O₃ 复合薄膜的热滞回线宽度逐渐从 21.9 °C 降至 4.7 °C (减少 79%), 这是 VO₂ 在局部外延过程中的晶格应变效应和均匀的粒径分布所致。这种尖锐而狭窄的热滞回线表示可逆加热和冷却过程之间的良好温度响应,

显示出在冷链智能包装领域的应用潜能。与之相反的是, Sun G. Y. 等^[15]不是通过嵌入 V_2O_3 中间层来制备 VO_2/V_2O_3 复合薄膜, 而是利用 V_2O_3 在较宽的温度范围内(室温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$) 相对容易沉积的原理, 直接将 V_2O_3 沉积在基材上, 而后在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下通过磁控溅射法制备了 V_2O_3/VO_2 薄膜。其较低的反应温度有利于推动现有 VO_2 薄膜规模化生产线的发展, 但其光学性能并不突出 ($T_{lum}=35.6\%$, $\Delta T_{sol}=4.1\%$), 且薄膜耐用性较低。

VO_2 薄膜在相变前后折射率不同 ($n(VO_2(M))=2.7\sim 2.8$, $n(VO_2(R))=2.0\sim 2.5$), 且都大于空气的折射率 ($n_{air}=1$)^[34], 导致 VO_2 薄膜在太阳光照射下会有较大的反射率, 由此降低了 VO_2 薄膜的光学性能。减反结构 (antireflective structure, ARS) 是薄膜材料的一种功能性结构, 能够将薄膜内折射出的光进一步反射, 减少光的损失; 无论在低于或高于相变温度时, 薄膜表面均有更好的抗反射效果。

采用直径为 300 nm 的 SiO_2 纳米球制备 ARS, 可以显著抑制反射损耗, 提高光的透过率。Zhou L. W. 等^[35]采用自组装方法制备了 SiO_2 阵列, 利用磁控溅射法在自组装的 SiO_2 纳米球阵列上沉积 VO_2 薄膜, 制备了一种有序的 VO_2 镀硅纳米球阵列。沉积在 SiO_2 纳米球上的 VO_2 薄膜相比于一般的二维 VO_2 薄膜 ($T_{lum}=24.9\%$), T_{lum} 提高了约 18% 。在此基础上, Zhang J. 等^[36]以柠檬酸、氢氧化铵和硫酸氧钒为原料制备柠檬酸氧钒铵混合物 (CA-V(IV)), 以旋涂法在 Si 基板上制备薄膜, 在退火后得到厚度为 41 nm 的 VO_2 薄膜。该薄膜的 T_{lum} 最大值为 77.2% 。此后, 该研究团队采用简便、安全、低成本的溶液法, 在以 CA-V(IV) 为钒源制备的 VO_2 薄膜上浸涂 SiO_2 溶胶, 合成具有优良光学和热致变色性能的介孔 VO_2/SiO_2 混合薄膜^[37]。 SiO_2 减反层位于薄膜顶部能够将 VO_2 薄膜折射出的光线进一步反射, 增加了可见光透过率。在介孔指数为 1.299 时, 该薄膜的可见光透过率在室温下可达到 80% , 且在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下也高达 78.9% 。此外, ΔT_{sol} 可维持在 10.2% 。

2.2.2 VO_2 多层膜 (层数 $n \geq 3$) 及其与光学性能

在 VO_2 双层膜的基础上, 研究人员对层数 $n \geq 3$ 的多层 VO_2 薄膜进行了深入研究, 多层薄膜不仅能进一步减少光线的损失以增强薄膜的透射率, 而且能依据不同功能层的特性扩展 VO_2 多层膜的应用范

围。研究表明, 三层结构 VO_2 薄膜的 T_{lum} 最大可达 86% , 而五层结构可以实现 ΔT_{sol} 提升约 12% ^[38]。

N. R. Mlyuka 等^[39]利用具有高透光性和减反作用的 TiO_2 层及两层 VO_2 热致变色层, 采用磁控溅射法制备了 $TiO_2/VO_2/TiO_2/VO_2/TiO_2$ 五层混合薄膜, 混合薄膜具有较高的 T_{lum} 和 ΔT_{sol} ($T_{lum}=45\%$, $\Delta T_{sol}=12.1\%$)。

三层以上结构的薄膜制备工艺较为复杂^[37], 主要包括两种方法: 磁控溅射法和化学沉积法。Zheng J. Y. 等^[16]利用磁控溅射法制备了一种新型的 $TiO_2(R)/VO_2(M)/TiO_2(A)$ 多层复合膜, 其中具有金红石相的 $TiO_2(R)$ 层为减反层, 以单斜相为主的 VO_2 层进行热量调控, 顶部 TiO_2 层为锐钛矿和金红石混合相, 具有显著的光催化和光诱导性能。测试结果表明, 该多层膜具有良好的光学性能, 其 T_{lum} 和 ΔT_{sol} 分别为 30.1% 和 10.2% 。Xiao L. 等^[40]采用磁控溅射法在石墨烯/碳纳米管 (graphene/carbon nanotube, GC) 复合膜上直接生长 VO_2 薄膜, 制备出二氧化钒/石墨烯/碳纳米管 ($VO_2/graphene/carbon\ nanotube$, VGC) 复合膜。连续、平坦的石墨烯层能够完全填充在交叉堆叠的碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 膜空隙中, 从而保证顶层 VO_2 的连续和平滑, 提升了 VGC 薄膜的热致变色性能, 使其自动适应周围热环境并进行光学调节。

化学沉积法也是一种制备多层膜的简便方法。M. J. Powell 等^[41]将 VO_2 的典型热致变色性能与 TiO_2 的光催化性能结合在一起, 制备了 $VO_2/SiO_2/TiO_2$ 复合薄膜。其中, SiO_2 作为阻挡层可以防止 Ti^{4+} 离子扩散到 VO_2 层 (高温下 Ti^{4+} 离子进入 VO_2 中会提高薄膜的相变温度), 提高了薄膜的光学性能 ($\Delta T_{sol}=15.29\%$)。该复合薄膜具有优异的热致变色性能、高透明度及耐磨性等特点。Pan G. T. 等^[42]通过热氧化法制备了钒和不锈钢 (stainless steel, SS) 的共溅射薄膜, 然后在制备的 VO_2 膜上添加阻挡涂层, 以改善其长期稳定性。在干湿高温环境下, 以氧化锌 (ZnO) 和二氧化硅 (SiO_2) 作为阻挡层的 VO_2 薄膜, 表现出更好的耐久性。经对比, 在阻挡层厚度相等时, 以 $VO_2/TiO_2/ZnO$ 的顺序层叠为最佳, 此时具有良好的耐久性及热致变色性能。

综上所述, VO_2 薄膜的多涂层结构设计一直被认为是改进薄膜综合性能最有前景的工艺手段。表 2 为

不同层状 VO₂ 薄膜光学性能的对比, 其中关于三层以上结构的报道很少, 这可能是因为 VO₂ 薄膜的合成过程不易控制, 多层膜制备工艺比较复杂。虽然 VO₂ 薄膜的多层膜涂层结构主要是为了提升 VO₂ 薄膜本身的调光能力、相变温度、耐久性等实用性能, 但多层膜结构设计还有其他的发展空间, 例如, 基于复合层的性能, 可同时实现多功能化(自洁、防雾、耐刮等), 以满足智能包装材料在使用过程中的多样化需求。

表 2 不同层状 VO₂ 薄膜的光学性能对比
Table 2 Comparison of optical properties of different layered VO₂ films

层状结构	厚度 / nm	$T_{lum}/\%$		$T_{sol}/\%$		参考文献
		L	H	L	H	
VO ₂ /TiN	130	49.0	51.0			[14]
VO ₂ /V ₂ O ₃	120	25.2	22.7	30.2	17.0	[33]
V ₂ O ₃ /VO ₂	50	35.6	36.7	38.5	34.4	[15]
VO ₂ /SiO ₂		32.2	30.1	27.6	26.3	[43]
VO ₂ /FTO	65	34.0	28.6	4.9		[44]
WO ₃ /VO ₂ /WO ₃	110	55.4	53.9	47.2	42.9	[45]
ITO/VO ₂ /TiO ₂	290	56.1				[46]
TiO ₂ (R)/VO ₂ /TiO ₂ (A)	440	30.1	27.8	33.8	23.6	[16]
VO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂	5000	17.8	18.2	28.8	13.6	[41]
TiO ₂ /VO ₂ /TiO ₂ /VO ₂ /TiO ₂	490	45.0	42.3	52.1	40.0	[39]

注: L、H 分别表示低温(约 20 ℃)和高温(约 90 ℃)情形下的数据。

3 表面结构对 VO₂ 薄膜性能影响

3.1 VO₂ 纳米颗粒薄膜

光线在接触纳米颗粒或薄膜表面结构时, 会发生不同程度的透射和反射现象。由 VO₂ 纳米颗粒和高透明金属氧化物(如 TiO₂)组成的核@壳结构纳米复合材料已成为增强可见光透射率的一种新材料^[47]。一方面, 具有高透明的金属氧化物外壳材料不会阻止光线的进入, 同时可以利用其减反作用降低光损失, 提高 VO₂ 薄膜的光学性能; 另一方面, 外壳材料能够阻止 O₂ 或者酸的侵蚀, 增强 VO₂ 纳米颗粒的化学稳定性。

Gao Y. F. 等^[48]采用改良的 Stober 法由正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)水解制备 VO₂@SiO₂ 纳米颗粒, 利用聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)对其表面进行修饰, 制备出的薄膜其 ΔT_{sol} 达到 13.6%。由于溶液中过量的 TEOS 水解, 许多 SiO₂ 纳米颗粒作为副产物生成。针对这一现象,

Wang M. 等^[47]将 VO₂ 与乙醇混合研磨使 VO₂ 表面具有大量的羟基, 保证了 VO₂ 对水的亲和力并与水形成氢键, 这可以在 VO₂ 表面优先产生 TEOS 水解, 减少副产物生成, 由此制备得到的薄膜其 T_{lum} 可达 71.02%, 且 ΔT_{sol} 达到了 14.31%。此外, Tong K. 等^[49]制备的 VO₂@Al-O 纳米颗粒具有良好的环境适应性, 制备的薄膜在高温潮湿环境(温度为 60 ℃, 相对湿度为 90%)下, 放置 20 d 后依旧保持良好的光学性能($\Delta T_{sol}=9.3\%$), 而普通 VO₂ 薄膜仅 3 d 便已老化。Li Y. M. 等^[34]制备的 VO₂@TiO₂ 热致变色薄膜, 不仅基于 TiO₂ 的抗反射效应提高了 VO₂ 的光透射率($\Delta T_{sol}=17.63\%$), 而且还将 VO₂ 薄膜的固有颜色从黄色改变为浅蓝色。这是因为 TiO₂ 涂层改变了散射可见光的空间分布, 导致能观察到反射后的浅蓝色。此外, 该薄膜在 Ti 退火时进行界面掺杂, 显示出控制转变温度和滞后的潜力。

利用印刷的方式制备 VO₂ 纳米颗粒薄膜不仅可以调控其表面结构, 还可以实现大规模、大面积化生产。Ji H. N. 等^[50]以巯基乙酸为配体, 利用均相沉淀法合成新型 VO₂/ZnS 核壳纳米粒子^[51], 并以此为原料制备油墨。通过喷墨打印技术, 以红外透明纳米聚乙烯为基底制得的 VO₂ 薄膜, 具有良好的红外热致变色性能, 在 20.0 μm 固定波长下的 ΔT_{sol} 为 32.4%。此外, 成功制备了均匀性良好的 560 cm² 大尺寸 VO₂ 纳米颗粒薄膜。这有利于拓展 VO₂ 柔性隔热控温薄膜在冷链包装系统中的应用, 实现大容量 VO₂ 热致变色智能保温箱的研发, 从而有助于节省冷链物流运输成本。

3.2 VO₂ 薄膜表面图案化

除了纳米颗粒表面修饰外, 薄膜表面图案化结构设计也是研究热点之一。Cao Z. Y. 等^[52]采用气-液界面自组装方法, 在掺杂氟的 SnO₂ 导电玻璃 SnO₂:F(简称 FTO)基片上制备了单层致密的聚苯乙烯(polystyrene, PS)球; 随后, 将 SiO₂ 和不同含量的 VOC₂O₄ 配制成混合物直接在 PS 球之间旋涂; 最后, 用甲苯除去单层 PS 球, 并在氮气氛围下通过快速热退火工艺, 将制备的平滑膜转变成 VO₂/SiO₂ 薄膜。有序的 VO₂/SiO₂ 复合膜具有良好的热致变色性能, 其 ΔT_{sol} 为 8.42%, 并将 T_{lum} 提高了 55.6%。

Lu Q. 等^[53]采用丝网印刷方法制备具有周期性和微图案结构的 VO₂ 薄膜, 如图 1 所示。与常规连

续的纳米复合膜相比, 这样的网状结构可以增强可见光透过率 ($T_{lum}=21.4\%$)。由于网络的开放性, 能够制备如图2所示的厚度为 $1000\ \mu\text{m}$ 的 VO_2 薄膜, 故其 ΔT_{sol} 会随着 VO_2 粉体含量的增加而增大。与网络结构薄膜的理论计算结果相比, 实验测得的 ΔT_{sol} 高达 17.2% , 超过了计算值 $\Delta T_{sol}=16.5\%$ 。

Liu M. S. 等^[54] 利用新型双相转变技术制备了具有复杂层次结构的有序无模板蜂窝状 VO_2 结构, 通过控制相关变量实现了 $\text{VO}_2(\text{M})$ 涂层微观结构的可调性。 $\text{VO}_2(\text{M})$ 蜂窝状结构涂料在 $700\ \text{nm}$ 下的 T_{lum} 高达 95.4% , 且有良好的光调制能力 ($\Delta T_{sol}=5.5\%$), 具有发展成为超透明智能光调制涂料的潜力。

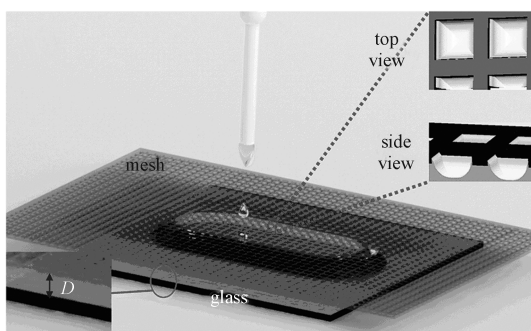


图1 具有周期性和微图案结构的 VO_2 薄膜
Fig. 1 VO_2 film with periodic and micro-patterned structure

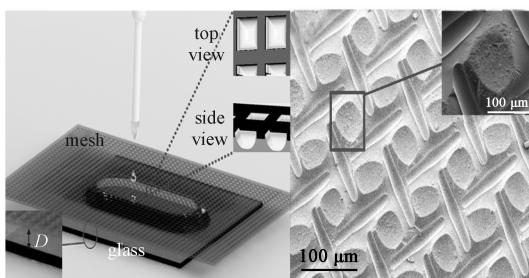


图2 厚度为 $1000\ \mu\text{m}$ 的 VO_2 薄膜
Fig. 2 VO_2 film with thickness of $1000\ \mu\text{m}$

总的来说, 可通过纳米颗粒及薄膜表面图案化结构设计的方式来调节 VO_2 薄膜的表面结构, 制备得到的 VO_2 薄膜光学性能有所提升, 同时也增强了薄膜的化学稳定性。

4 总结与应用展望

智能包装是在传统包装功能的基础上, 添加了产品所处氛围的信息传感、流通过程的监控及相关

信息记录等功能的一种新型包装, 能实现产品包装与使用者之间的信息交互, 进而保证了供应链中产品的实际品质。同时, 智能包装的发展也极大促进了以 VO_2 薄膜为代表的热致变色智能包装材料的研究进展。

本文简要综述了对 VO_2 薄膜相变温度及光学性能调控方法的研究。通过不同层数的宏观对比来探究 VO_2 薄膜的相变温度及光学性能的变化。其中, 相较于单纯依赖粉体改性的 VO_2 薄膜, 多涂层改性设计赋予了 VO_2 薄膜提高光学性能更多的可能途径。此外, 表面结构对 VO_2 薄膜性能也有所影响, 其中利用印刷的方式可实现 VO_2 薄膜大规模、大批量的生产, 有利于拓展 VO_2 薄膜在冷链包装系统智能化中的应用。

VO_2 作为热致变色材料, 其应用不仅限于智能包装领域, 同时在光电开关、智能窗及军事等诸多领域应用广泛。利用 VO_2 在低温时呈现半导体结构, 高温时呈现金属结构的原理, 通过调节达到相变点的温度可以直接控制电路中的开关, 实现电路的自动开通及关闭的功能^[55-56]。另外, VO_2 薄膜相变前后在红外波段透过率的突变, 可应用于控制光路的相对通断^[57]。“智能窗”这一概念的提出, 使得 VO_2 材料成为了一种新型节能环保材料^[58]。太阳光的热量主要分布在红外波段, 而 VO_2 在红外波段具有较高的低温透过率和较低的高温透过率, 但在这一过程中其可见光透过率几乎不发生变化^[59-60]。利用这一光学特性, 可以将 VO_2 粉体制成柔性薄膜、涂料等形式进行实际应用。智能窗可以根据环境温度自动调节太阳能摄入量, 以达到“冬暖夏凉”的效果, 同时节约能耗。此外, VO_2 在相转变前后对红外光波的透过和反射状态, 会导致发射率变化, 因而被认为是具有广泛应用前景的自适应热伪装材料^[61-62]。自适应热伪装是一种能够产生变色龙效应以适应周边环境的技术^[51], 该技术可以在热成像中达到隐身效果, 发射率越低则隐身效果越好, 目前在许多军事应用中得到了越来越多的关注。

综上所述, VO_2 具有广泛的应用前景, 但由于 VO_2 材料本身具有环境稳定性差的缺陷, 在应用时容易受到环境的影响而失去一些优势性能。另外, 在现有的研究中, 对 VO_2 相变温度及光学性能的调控依旧存在不确定性, 本文所述方法及工艺虽然能改善

VO₂ 的性能, 但是距离投入实际应用还有一定差距。因此, VO₂ 材料在智能包装领域的研究和应用仍具有很大的潜力。

参考文献:

- [1] 龚琳玲. 农产品生鲜电商冷链物流包装的问题与对策[J]. 物流科技, 2019, 42(10): 66-67.
GONG Linling. Problems and Countermeasures of Cold Chain Logistics Packaging for Fresh Agricultural Products E-commerce[J]. Logistics Sci-Tech, 2019, 42(10): 66-67.
- [2] 钟云飞. 科技创新与变革助力包装企业可持续发展的策略研究[J]. 包装学报, 2019, 11(6): 43-49.
ZHONG Yunfei. Research on Sustainable Development Strategy for Packaging Enterprises Assisted by Technological Innovation and Revolution[J]. Packaging Journal, 2019, 11(6): 43-49.
- [3] 陈克复, 陈广学. 智能包装: 发展现状、关键技术及应用前景[J]. 包装学报, 2019, 11(1): 1-17.
CHEN Kefu, CHEN Guangxue. Intelligent Packaging: Development Status, Key Technologies and Application Prospects[J]. Packaging Journal, 2019, 11(1): 1-17.
- [4] 高康, 黄倩. 智能包装应用现状研究[J]. 绿色包装, 2019(3): 52-55.
GAO Kang, HUANG Qian. Research on Application Status of Intelligent Packaging[J]. Green Packaging, 2019(3): 52-55.
- [5] 王志伟. 智能包装技术及应用[J]. 包装学报, 2018, 10(1): 27-33.
WANG Zhiwei. Intelligent Packaging Technology and Its Application[J]. Packaging Journal, 2018, 10(1): 27-33.
- [6] DAINELLI D, GONTARD N, SPYROPOULOS D, et al. Active and Intelligent Food Packaging: Legal Aspects and Safety Concerns[J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19: S103-S112.
- [7] BIJI K B, RAVISHANKAR C N, MOHAN C O, et al. Smart Packaging Systems for Food Applications: A Review[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(10), 6125-6135.
- [8] 陈昌杰. 智能包装简介[J]. 塑料包装, 2020, 30(1): 37-40.
CHEN Changjie. Introduction of Intelligent Packaging[J]. Plastics Packaging, 2020, 30(1): 37-40.
- [9] 刘辰雨, 张改梅, 宋晓利, 等. 智能包装的应用与发展趋势分析[J]. 包装工程, 2019, 40(15): 80-86.
LIU Chenyu, ZHANG Gaimei, SONG Xiaoli, et al. Application and Development Trend of Intelligent Packaging[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(15): 80-86.
- [10] CHANG T C, CAO X, BAO S H, et al. Review on Thermochromic Vanadium Dioxide Based Smart Coatings: From Lab to Commercial Application[J]. Advances in Manufacturing, 2018, 6(1): 1-19.
- [11] FAUCHEU J, BOURGEAT-LAMI E, PREVOT V. A Review of Vanadium Dioxide as an Actor of Nanothermochromism: Challenges and Perspectives for Polymer Nanocomposites[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(2): 1800438.
- [12] GREGOR-SVETEC D. Intelligent Packaging[M]// Nanomaterials for Food Packaging. Amsterdam: Elsevier, 2018: 203-247.
- [13] CAO X, WANG N, LAW J Y, et al. Nanoporous Thermochromic VO₂(M) Thin Films: Controlled Porosity, Largely Enhanced Luminous Transmittance and Solar Modulating Ability[J]. Langmuir, 2014, 30(6): 1710-1715.
- [14] HAO Q, LI W, XU H Y, et al. VO₂/TiN Plasmonic Thermochromic Smart Coatings for Room-Temperature Applications[J]. Advanced Materials, 2018, 30(10): 1705421.
- [15] SUN G Y, CAO X, GAO X, et al. Structure and Enhanced Thermochromic Performance of Low-Temperature Fabricated VO₂/V₂O₃ Thin Film[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(14): 143903.
- [16] ZHENG J Y, BAO S H, JIN P. TiO₂(R)/VO₂(M)/TiO₂(A) Multilayer Film as Smart Window: Combination of Energy-Saving, Antifogging and Self-Cleaning Functions[J]. Nano Energy, 2015, 11: 136-145.
- [17] LAAKSONEN K, LI S Y, PUISTO S R, et al. Nanoparticles of TiO₂ and VO₂ in Dielectric Media: Conditions for Low Optical Scattering, and Comparison Between Effective Medium and Four-Flux Theories[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 130: 132-137.
- [18] CHEN S E, LU H H, BRAHMA S, et al. Effects of Annealing on Thermochromic Properties of W-Doped Vanadium Dioxide Thin Films Deposited by Electron Beam Evaporation[J]. Thin Solid Films, 2017, 644: 52-56.
- [19] CHEN R, MIAO L, CHENG H L, et al. One-Step Hydrothermal Synthesis of V_{1-x}W_xO₂(M/R) Nanorods with Superior Doping Efficiency and Thermochromic

- Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3726–3738.
- [20] ZHANG X, LONG Z. Preparation and Properties of Tungsten-Doped VO₂ Microcapsule Intelligent Temperature-Control Packaging Paper[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 219–226.
- [21] JI C H, WU Z M, WU X F, et al. Al-Doped VO₂ Films as Smart Window Coatings: Reduced Phase Transition Temperature and Improved Thermochromic Performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 174–180.
- [22] WANG N, DUCHAMP M, DUNIN-BORKOWSKI R E, et al. Terbium-Doped VO₂ Thin Films: Reduced Phase Transition Temperature and Largely Enhanced Luminous Transmittance[J]. *Langmuir*, 2016, 32(3): 759–764.
- [23] SHEN N, CHEN S, CHEN Z, et al. The Synthesis and Performance of Zr-Doped and W-Zr-Codoped VO₂ Nanoparticles and Derived Flexible Foils[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36): 15087–15093.
- [24] DIETRICH M K, KUHL F, POLITY A, et al. Optimizing Thermochromic VO₂ by Co-Doping with W and Sr for Smart Window Applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(14): 141907.
- [25] BURKHARDT W, CHRISTMANN T, FRANKE S, et al. Tungsten and Fluorine Co-Doping of VO₂ Films[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 402(1/2): 226–231.
- [26] WANG N, LIU S Y, ZENG X T, et al. Mg/W-Codoped Vanadium Dioxide Thin Films with Enhanced Visible Transmittance and Low Phase Transition Temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(26): 6771–6777.
- [27] YANASE I, MORI Y, KOBAYASHI H. Hydrothermal Synthesis and Thermal Change in Ir Reflectance of Al/W Co-Doped VO₂ Powder[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 100: 243–248.
- [28] CHEN S, DAI L, LIU J J, et al. The Visible Transmittance and Solar Modulation Ability of VO₂ Flexible Foils Simultaneously Improved by Ti Doping: An Optimization and First Principle Study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(40): 17537–17543.
- [29] 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.
- [30] BATISTA C, RIBEIRO R M, TEIXEIRA V. Synthesis and Characterization of VO₂-Based Thermochromic Thin Films for Energy-Efficient Windows[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 301.
- [31] HU L T, TAO H Z, CHEN G H, et al. Porous W-Doped VO₂ Films with Simultaneously Enhanced Visible Transparency and Thermochromic Properties[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 77(1): 85–93.
- [32] DAI L, CHEN S, LIU J J, et al. F-Doped VO₂ Nanoparticles for Thermochromic Energy-Saving Foils with Modified Color and Enhanced Solar-Heat Shielding Ability[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(28): 11723.
- [33] LONG S W, CAO X, SUN G Y, et al. Effects of V₂O₃ Buffer Layers on Sputtered VO₂ Smart Windows: Improved Thermochromic Properties, Tunable Width of Hysteresis Loops and Enhanced Durability[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 764–772.
- [34] LI Y M, JI S D, GAO Y F, et al. Core-Shell VO₂@TiO₂ Nanorods that Combine Thermochromic and Photocatalytic Properties for Application as Energy-Saving Smart Coatings[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1370.
- [35] ZHOU L W, LIANG J R, HU M, et al. Enhanced Luminous Transmittance of Thermochromic VO₂ Thin Film Patterned by SiO₂ Nanospheres[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(19): 193901.
- [36] ZHANG J, TIAN H, HAO L, et al. Thermochromic VO₂ Films from Ammonium Citrate-Oxovanadate(IV) with Excellent Optical and Phase Transition Properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(23): 5281–5288.
- [37] ZHANG J, WANG J, YANG C M, et al. Mesoporous SiO₂/VO₂ Double-Layer Thermochromic Coating with Improved Visible Transmittance for Smart Window[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 162: 134–141.
- [38] LIU C, WANG N, LONG Y. Multifunctional Overcoats on Vanadium Dioxide Thermochromic Thin Films with Enhanced Luminous Transmission and Solar Modulation, Hydrophobicity and Anti-Oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 222–226.
- [39] MLYUKA N R, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Thermochromic Multilayer Films of VO₂ and TiO₂ with Enhanced Transmittance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(9): 1685–1687.

- [40] XIAO L, MA H, LIU J K, et al. Fast Adaptive Thermal Camouflage Based on Flexible VO₂/Graphene/CNT Thin Films[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(12): 8365–8370.
- [41] POWELL M J, QUESADA-CABRERA R, TAYLOR A, et al. Intelligent Multifunctional VO₂/SiO₂/TiO₂ Coatings for Self-Cleaning, Energy-Saving Window Panels[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1369–1376.
- [42] PAN G T, YANG Y L, CHONG S, et al. The Durability Study of Thermochromic Vanadium Dioxide Films with the Addition of Barrier Coatings[J]. *Vacuum*, 2017, 145: 158–168.
- [43] ZHU B Q, TAO H Z, ZHAO X J. Effect of Buffer Layer on Thermochromic Performances of VO₂ Films Fabricated by Magnetron Sputtering[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2016, 75: 22–25.
- [44] ZHANG Z T, GAO Y F, LUO H J, et al. Solution-Based Fabrication of Vanadium Dioxide on F: SnO₂ Substrates with Largely Enhanced Thermochromism and Low-Emissivity for Energy-Saving Applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 4290.
- [45] LONG S W, ZHOU H J, BAO S H, et al. Thermochromic Multilayer Films of WO₃/VO₂/WO₃ Sandwich Structure with Enhanced Luminous Transmittance and Durability[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(108): 106435–106442.
- [46] MILLER M J, WANG J L. Multilayer ITO/VO₂/TiO₂ Thin Films for Control of Solar and Thermal Spectra[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 154: 88–93.
- [47] WANG M, TIAN J J, ZHANG H, et al. Novel Synthesis of Pure VO₂@SiO₂ Core@Shell Nanoparticles to Improve the Optical and Anti-Oxidant Properties of a VO₂ Film[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(110): 108286–108289.
- [48] GAO Y F, WANG S B, LUO H J, et al. Enhanced Chemical Stability of VO₂ Nanoparticles by the Formation of SiO₂/VO₂ Core/Shell Structures and the Application to Transparent and Flexible VO₂-Based Composite Foils with Excellent Thermochromic Properties for Solar Heat Control[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 6104.
- [49] TONG K, LI R, ZHU J T, et al. Preparation of VO₂/Al-O Core-Shell Structure with Enhanced Weathering Resistance for Smart Window[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5): 4055–4061.
- [50] JI H N, LIU D Q, CHENG H F, et al. Large Area Infrared Thermochromic VO₂ Nanoparticle Films Prepared by Inkjet Printing Technology[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 194: 235–243.
- [51] JI H N, LIU D Q, ZHANG C Y, et al. VO₂/ZnS Core-Shell Nanoparticle for the Adaptive Infrared Camouflage Application with Modified Color and Enhanced Oxidation Resistance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 1–8.
- [52] CAO Z Y, LU Y, XIAO X D, et al. Tunable Simultaneously Visible-Light and Near-Infrared Transmittance for VO₂/SiO₂ Composite Films to Enhance Thermochromic Properties[J]. *Materials Letters*, 2017, 209: 609–612.
- [53] LU Q, LIU C, WANG N, et al. Periodic Micro-Patterned VO₂ Thermochromic Films by Mesh Printing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(36): 8385–8391.
- [54] LIU M S, SU B, KANETI Y V, et al. Dual-Phase Transformation: Spontaneous Self-Template Surface-Patterning Strategy for Ultra-Transparent VO₂ Solar Modulating Coatings[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 407–415.
- [55] MARKOV P, MARVEL R E, CONLEY H J, et al. Optically Monitored Electrical Switching in VO₂[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(8): 1175–1182.
- [56] CHEN L L, CUI Y Y, SHI S Q, et al. Exploring the Work Function Variability and Structural Stability of VO₂(1 1 0) Surface Upon Noble Metal (Ag, Au, Pt) Adsorption and Incorporation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 450: 318–327.
- [57] WAN C H, ZHANG Z, WOOLF D, et al. On the Optical Properties of Thin-Film Vanadium Dioxide from the Visible to the Far Infrared[J]. *Annalen Der Physik*, 2019, 531(10): 1900188.
- [58] CUI Y Y, KE Y J, LIU C, et al. Thermochromic VO₂ for Energy-Efficient Smart Windows[J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1707–1746.
- [59] JI H N, LIU D Q, CHENG H F, et al. Inkjet Printing of Vanadium Dioxide Nanoparticles for Smart Windows[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(10): 2424–2429.
- [60] XU F, CAO X, LUO H J, et al. Recent Advances in VO₂-Based Thermochromic Composites for Smart Windows[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(8): 1903–1919.
- [61] LIU D Q, CHENG H F, XING X, et al. Thermochromic Properties of W-Doped VO₂ Thin Films Deposited by

Aqueous Sol-Gel Method for Adaptive Infrared Stealth Application[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2016, 77: 339–343.

Adaptive Infrared Camouflage in Both Thermal Atmospheric Windows[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 175, 96–101.

[62] JI H N, LIU D Q, CHENG H F, et al. Vanadium Dioxide Nanopowders with Tunable Emissivity for

(责任编辑: 邓光辉)

Fabrication Strategy and Advanced Applications of Vanadium Dioxide Thermochromic Films

YANG Huijun, CAI Shaoyong, LIU Xinghai, LI Houbin

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

Abstract: Intelligent packaging opens a new development direction in printing and packaging industry, and realizes efficient information interaction between packaging and consumers. The research and development of intelligent packaging materials is the basis of intelligent packaging technology with different functions. Vanadium dioxide (VO_2) is one of the main materials of thermochromic film, which is widely used in the field of intelligent thermal insulation and temperature control materials. Among various crystal structures of VO_2 , the M phase with semiconductor characteristics can change into metal R phase reversibly at $68\text{ }^\circ\text{C}$, which can block the solar infrared band to achieve the purpose of active temperature control. The methods of controlling the phase transition temperature and optical properties of VO_2 thermochromic films are reviewed. Based on the research of layered structure, the performance of VO_2 film is improved by doping elements, compounding different materials and modifying the surface of film, enabling this kind of intelligent packaging material to control the ambient temperature of products effectively. Therefore, it is more suitable for use in daily life and provides guarantee for product quality. Meanwhile, the application trend of VO_2 thin films is prospected.

Keywords: VO_2 film; thermochromic; intelligent packaging; intelligent temperature control; surface modification