



Review Article

Received: April 16, 2025

Accepted: May 6, 2025

Published: June 1, 2025

ISSN 2658-5553

Thermosensitive Coatings: A Review

Kotliarskaia, Irina Leonidovna^{1*} Nosova, Anastasiia Olegovna^{2*} Uspenskaya, Mayya Valerievna¹ Vatin, Nikolai Ivanovich¹ ¹ Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, Russian Federation;² ITMO University, St.Petersburg, Russian Federation;iravassilek@mail.ru (K.I.L.); aonosova@itmo.ru (N.A.O.); uspenskaya_mv@spbstu.ru (U.M.V.); vatin@mail.ru (V.N.I.)Correspondence: * email iravassilek@mail.ru; contact phone [+79095863919](tel:+79095863919)

Keywords:

Thermosensitive materials; Thermochromic materials; Thermoindicating materials; Smart materials; Color reaction; Colorimetric reaction; Thermochromism; Thermal pigments; Luminophores; Thermometry

Abstract:

The object of the research is thermosensitive materials. Such materials are used in many sectors of the national economy to determine the temperature and measure the temperature fields of the surfaces of objects. **Method.** The Scopus and Elibrary databases, as well as the Technical Conditions (TC) of some thermosensitive products, were used to search and analyze literature on heat-sensitive materials. **Results.** The study of thermochromism and the development of thermochromic materials are of great interest due to the ability of these materials to measure the temperature of moving objects and objects located in hard-to-reach places, as well as submicron-sized elements. The article discusses the classification of thermochromic materials, their operating principle, chemical composition and types of temperature indicators, summarizes the experience and prospects for the use of temperature-sensitive materials based on a review of scientific literature. The trend and prospects for the development of temperature-indicating materials is to develop materials with certain established properties for each specific case. Targeted synthesis of temperature-sensitive pigments with the required set of technical characteristics is an urgent task.

1 Introduction / Введение

Согласно работе [1] способы измерения температуры разделяются на две основные группы: контактные и бесконтактные. В научной литературе также встречается другая терминология: инвазивные и неинвазивные методы [2]. Контактные методы предполагают погружение чувствительного к температуре элемента средства измерений в контролируемую среду или тесное контактирование с поверхностью объекта, температуру которого необходимо измерить [3,4]. Контактные методы измерения температуры позволяют получить информацию лишь о локальных температурах, не давая полного представления о температурном поле. Для реализации контактных методов измерения применяются:

- термометры расширения (стеклянные жидкостные, манометрические и т. д.);
- термопреобразователи сопротивления (проводниковые и полупроводниковые);
- термоэлектрические преобразователи (термопары).

Бесконтактный метод основывается на регистрации теплового излучения объекта. Энергия теплового излучения, в свою очередь, тесно связана с температурой объекта исследования через закон Планка. Закон Планка описывает спектральную плотность излучения абсолютно черного

Kotlyarskaya, I.; Nosova, A.; Uspenskaya, M.; Vatin, N.

Thermosensitive Coatings: A Review;

2025; AlfaBuild; 35 Article No 3502. doi: 10.57728/ALF.35.2

тела, по которой вычисляют температуру объекта [5]. Бесконтактный метод осуществляется при помощи пирометров и тепловизоров. Применение бесконтактных средств измерений позволяет производить измерения температуры движущихся объектов и объектов, расположенных в труднодоступных местах, а также избегать повреждений средств измерений при контроле высоких температур [6]. Однако у бесконтактного метода есть существенный недостаток, а именно высокая погрешность измерения излучательной способности нагретого тела [7]. Погрешность вызвана тем, что излучательная способность входит в уравнение Планка как линейный параметр, тогда как температурная зависимость имеет экспоненциальный характер, и, соответственно, оказывает большое влияние на поведение кривой теплового излучения [8]. Излучательная способность также зависит от многих факторов, таких как состояние поверхности, диапазон длин волн и т. д. [9]. Обширный ряд научных статей посвящен измерению излучательной способности и точности измерения температуры. Например, в работе [10] были проведены спектрорадиометрические измерения температур Br_2 в алмазной ячейке, нагреваемой лазером, в диапазоне $761 \pm 128 - 7307 \pm 958$ К. Было показано, что температура и температурные градиенты находятся в зависимости от излучательной способности. Авторы статьи [11] считают, что главными факторами неопределенности измерения пиковой температуры на боковой поверхности режущего инструмента при резке металла, являются неопределенность излучательной способности режущего инструмента и функция рассеяния точки (PSF) в приборах визуализации. В исследовании [12] разработана математическая модель коррекции измерения инфракрасной температуры полупрозрачного объекта с учётом влияния атмосферы, окружающей среды, коэффициента пропускания излучения и других факторов на основе теории инфракрасного излучения и инфракрасной термографии.

В дополнение к обычным методам измерения температуры поверхности элементов разработаны методы, основанные на применении термочувствительных покрытий. Под термочувствительными покрытиями понимаются материалы, чьи физические или химические свойства значительно изменяются при изменении температуры. В научной литературе также используются термины «термохромные покрытия» и «термоиндикаторные покрытия». Термохромные материалы являются одним из видов термочувствительных материалов, характеризующийся изменением цвета в зависимости от температуры или света. Термочувствительные материалы также тесно переплетаются с термоиндикаторными, которые разрабатываются специально для визуального отображения информации о температуре. Термоиндикаторные материалы в свою очередь могут быть как термохромными, так и основанными на других термочувствительных механизмах (например, плавлении или деформации). Все перечисленные виды материалов обладают способностью изменять окраску при достижении критической температуры или температуры перехода за счет химического взаимодействия компонентов, а сам метод носит название термоиндикаторного. Нанесение термочувствительного покрытия на исследуемую поверхность позволяет получить картину распределения температуры, что помогает выявить горячие точки, зоны с недостаточным нагревом и в целом оценить состояние оборудования [13]. Термочувствительные покрытия активно используются для картирования и получения полей поверхностного теплового потока. Также термочувствительные материалы целесообразно применять для измерения температуры у объектов микронного и нанометрового размера, где обычные контактные способы измерения температуры не результативны [14].

Метод индикации температуры с помощью цветowych термоиндикаторных покрытий прост. Применение термоиндикаторов не требует сложных операций и дорогостоящего оборудования, данный метод позволяет исследуемую поверхность с нанесенным индикаторным материалом превратить в температурный датчик. Термочувствительные материалы востребованы в самых разных отраслях промышленности из-за быстрого и точного контроля температуры. Например, термочувствительные материалы применяются в производстве строительных материалов, турбостроении в авиационной промышленности, в микроэлектронике, микрооптике, наномедицине и т. д. Именно поэтому развитие и совершенствование термочувствительных покрытий является одним из направлений изучения.

Термоиндикаторные материалы продаются в виде термopорошка, термopаски, термopлака, термopасты, термopкарандашей, термopаблеток и термopнаклеек [15]. Научных разработок с использованием термохромных материалов также много, например, термохромный асфальтовый материал, задерживающий образование льда [16]; термохромные древесные изделия [17];

цементная штукатурка с использованием фазопереходных материалов и термохромных пигментов [18]; чернила для защиты документов от подделок [19] и т.д.

О термочувствительных покрытиях опубликовано несколько аналитических обзоров. В работе [20] представлен обзор термохромных материалов в рамках медицины и термической терапии. Обзор [21] посвящен хромовым материалам в общем, внимания термохромным материалам уделено немного. В работе [22] отсутствует информация по видам выпускаемой продукции термохромных материалов, не затрагиваются полимерные термохромные материалы и принцип действия термоиндикаторов. Анализ, представленный в [23], не раскрывает подробно классификацию термоиндикаторных материалов. В работе [24] описано применение термохромных материалов в медицинской сфере и в качестве энергоэффективных материалов в строительстве, но не затронуты другие сферы применения.

Таким образом, несмотря на обилие научной информации по термочувствительным материалам, связующего систематического обзора, обеспечивающего более глубокое понимание технологий изготовления, принципа работы, классификации и ассортимента термочувствительных покрытий, не найдено. В данном обзоре сначала приводится наиболее полная классификация термохромных материалов; далее раскрывается принцип действия, химический состав и виды термоиндикаторов и, наконец, суммируется опыт и перспективы применения термочувствительных материалов. Обзор даст представление и руководство для будущих исследований по термочувствительным покрытиям.

2 Literature search methods / Методы поиска литературы

Для поиска и анализа научной литературы использовалась научная база Scopus, признанная одной из крупнейших и наиболее полных баз данных рефератов и цитирований рецензируемой литературы, охватывающая широкий спектр научных источников по различным дисциплинам [25]. Для поиска применялся термин «Thermosensitive materials». Для аккумуляции библиометрических данных был выполнен поиск по ключевым словам и названиям публикаций. В анализ были включены работы, опубликованные в период с 2000 по 2025 год включительно (на дату 10.05.2025) на английском языке. Были также выбраны области исследований: «Materials science», «Chemistry», «Engineering», «Chemical engineering», «Energy». В результате поискового запроса в Scopus было выявлено 365 публикаций. На рис. 1 представлен график распределения количества публикаций по годам, который был сделан инструментами наукометрического анализа Scopus.

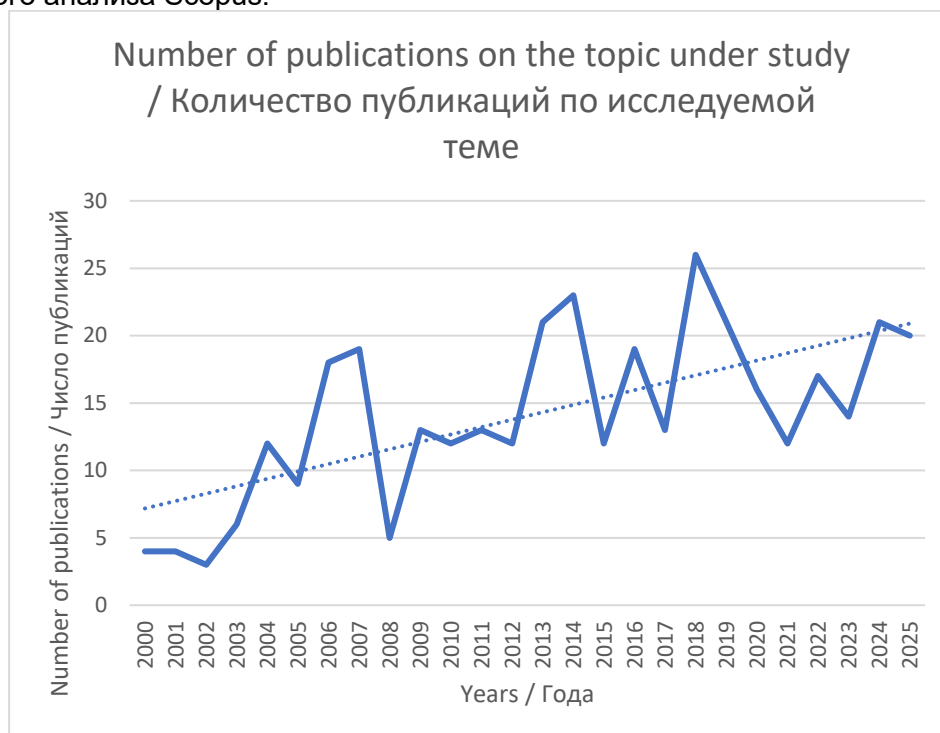


Fig. 1 – Distribution of publications on the topic of thermosensitive materials by year, starting from 2020 and up to 2025 inclusive (as of 10.05.2025)

Kotlyarskaya, I.; Nosova, A.; Uspenskaya, M.; Vatin, N.

Thermosensitive Coatings: A Review;

2025; AlfaBuild; 35 Article No 3502. doi: 10.57728/ALF.35.2

Рис.1 – Распределение публикаций по теме термочувствительных материалов по годам, начиная с 2020 и по 2025 включительно (на дату 10.05.2025)

Image by the author of the article

Для выявления русскоязычных научных работ применялась электронная база данных Elibrary, в которой производился целенаправленный отбор посредством ручного поиска с использованием ключевого термина «Термочувствительные материалы». Критерием включения в анализ являлось наличие у публикаций международного идентификатора DOI (Digital Object Identifier).

Данный поиск позволил выявить основную массу актуальных публикаций, посвященных применению термочувствительных материалов.

3 Literature Review / Литературный обзор

3.1 Classification of thermosensitive coatings / Классификация термочувствительных покрытий

Ассортимент термочувствительных покрытий широк, и выбор наиболее подходящего материала облегчит классификация. Согласно публикации [22] термочувствительные материалы по химическому составу разделяются на следующие категории:

1. неорганические,
2. органические,
3. органо-неорганические гибридные,
4. полимерные.

Опираясь на [26], по количеству цветовых переходов термохромные покрытия подразделяются на:

1. однопозиционные,
2. многопозиционные.

По обратимости цветовой реакции термохромные материалы дифференцируют на [20]:

1. необратимые (термоиндикаторы, при нагревании которых происходят необратимые процессы (химические или физические), в результате чего первоначальный цвет после охлаждения не восстанавливается),
2. обратимые (термоиндикаторы, которые, изменяют цвет при нагревании до температуры перехода или выше, восстанавливают первоначальную окраску при охлаждении до исходной температуры),
3. квазиобратимые (термоиндикаторы, которые, изменяют свой цвет при нагревании до температуры перехода или выше и восстанавливают цвет при последующем понижении температуры постепенно под действием влаги).

В работе [27] представлена классификация термочувствительных материалов по принципу действия:

1. термохимические термочувствительные материалы,
2. термоиндикаторы плавления,
3. жидкокристаллические термочувствительные материалы,
4. люминесцентные термочувствительные материалы.

По температуре изменения цвета термохромные покрытия классифицируются на [17]:

1. высокотемпературные ($>100^{\circ}\text{C}$),
2. низкотемпературные ($<100^{\circ}\text{C}$).

В таблице 1 представлены температурные диапазоны применения термочувствительных материалов [28].

Table 1. Temperature ranges for use of different types of temperature indicator materials
Таблица 1. Температурные диапазоны применения различных типов термоиндикаторных материалов

№	Диапазон применения*														
1															
2															
3															
4															

3.2 The operating principle of thermosensitive coatings / Принцип действия термочувствительных покрытий

Для определения распределения температуры по поверхности объекта рекомендуется наносить несколько меток, используя термоиндикаторы с различными критическими температурами плавления. После проведения измерений достаточно визуально оценить изменение цвета меток, сопоставив его с калибровочной шкалой, чтобы определить достигнутую температуру в каждой точке. Измерение температуры заключается в определении средней температуры, которая вычисляется как среднее арифметическое между наивысшей температурой среди расплавившихся термоиндикаторов и наименьшей температурой среди тех индикаторов, которые не изменили своего состояния. Примером термоиндикатора плавления является термоиндикатор марки ТИП (рис.2а) [30]. Термоиндикатор плавления марки ТИП выпускается по ТУ 2638-002-48591565-2000 "Термоиндикаторы плавления высокочувствительные для диапазона температур от 30 до 1200°С" [31] и, соответственно, имеет множество модификаций от ТИП-30 до ТИП-1200, где числовой индекс означает ориентировочную температуру цветового перехода. Пример изменения цветов для окрашенных термопокрытий представлен на рис. 2б.



Рис.2 Термоиндикатор плавления марки ТИП (а) вид выпускаемой продукции; (б) пример изменения цветов при воздействии температуры

Image by the author of the article

Термоиндикаторы плавления в виде наклеек марки ТИН также выпускаются согласно ТУ [31], могут быть изготовлены различной формы с диапазоном измерения от 40°C до 300°C с количеством термочувствительных меток на одной наклейке от 1 до 10 (рис.3) [32]. Термоиндикаторные наклейки на бумажной основе и на полимерной пленке предназначены для диапазона температур 40 °C -100°C, на фольге – 40 °C -300 °C.



(a)



до срабатывания



после срабатывания

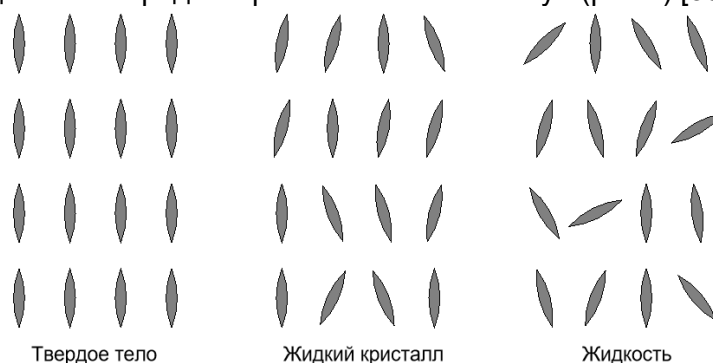
(б)

Fig. 3 - Melting temperature indicator brand TIN (a) types of manufactured products; (b) example of operation under temperature influence

Рис.3 Термоиндикатор плавления марки ТИН (а) виды выпускаемой продукции; (б) пример работы при воздействии температуры

Image by the author of the article

Принцип работы *жидкокристаллических термоиндикаторов* основан на свойствах органических соединений, образующих жидкие кристаллы. Жидкие кристаллы обладают свойствами и характеристиками как жидкостей, так и твердых кристаллов. Степень упорядоченности молекул жидких кристаллов находится между молекулярным порядком трехмерно упорядоченных твердых тел и молекулярным порядком изотропных жидкостей, то есть существует двумерный дальний порядок в расположении молекул (рис.4) [33].



Твердое тело

Жидкий кристалл

Жидкость

Fig. 4 - The difference in the order and orientation of molecules in solids, liquids and liquid crystals

Рис.4 - Различие в порядке и ориентации молекул твердого тела, жидкости и жидких кристаллов

Image by the author of the article

Существует три основные фазы таких жидкокристаллических состояний, называемых мезофазами: смектическая, нематическая и холестерическая [34] (рис.5). Поскольку холестерическая фаза считается специфическим состоянием нематической, ее часто называют хиральной нематической фазой [35].

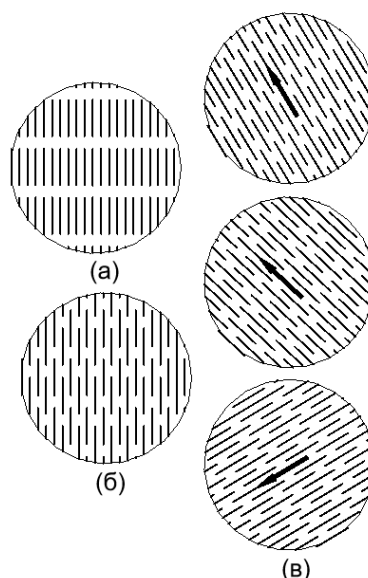


Fig. 5 - Schematic molecular structure of liquid crystals (a) smectic, (b) nematic, (c) cholesteric
Рис.5 - Схематическая молекулярная структура жидких кристаллов (а) смектическая, (б) нематическая, (в) холестерическая
Image by the author of the article

Жидкокристаллические мезофазы сочетают в себе свойства жидкостей и кристаллов. Как жидкости они обладают текучестью, легко деформируются под воздействием сдвигового напряжения, склонны к образованию и коалесценции капель. Как кристаллы они имеют периодическое расположение молекул в определенных пространственных направлениях, что приводит к анизотропии их электрических, оптических и магнитных свойств. Холестерические жидкие кристаллы наиболее часто используются в качестве термоиндикаторов. В холестерических жидких кристаллах молекулы организованы в слои. Молекулы внутри каждого слоя ориентированы параллельно друг другу, но ориентация соседних слоёв незначительно смещена. Например, угол поворота ориентации молекул от слоя к слою может составлять порядка 15 угловых минут. Таким образом, выстраивается спиральная молекулярная структура холестерического жидкого кристалла [15], которая обуславливает избирательное отражение света, длина волны которого зависит от шага спирали. Шаг спирали, а следовательно, и отражаемая длина волны, напрямую зависят от температуры. Таким образом, изменение температуры вызывает изменение цвета. При освещении холестерического жидкого кристалла белым светом, нагревание кристалла приводит к последовательному изменению цвета: от красного при относительно низких температурах через оранжевый, жёлтый, зелёный, синий и, наконец, к фиолетовому при более высоких температурах (рис.6) [15]. Эта радужная гамма цветов позволяет визуально определить температуру с высокой точностью в узком диапазоне температур, специфичном для каждого конкретного исследуемого материала.

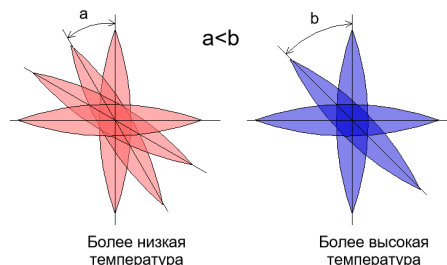


Fig. 6 - Relative angles between molecules as a function of temperature, resulting in a reflected color change

Рис.6 - Зависимость относительных углов между молекулами от температуры, вызывающая изменение цвета отраженного света
Image by the author of the article

Погрешность измерений температуры жидкокристаллическими термоиндикаторами наблюдается при пониженном атмосферном давлении воздуха, погрешность может достигать 10°C, поэтому использование жидкокристаллических термоиндикаторов при давлении ниже 100 мм ртутного столба (примерно 13,3 кПа) крайне не рекомендуется.

Процесс измерения температуры с помощью жидкокристаллических термоиндикаторов заключается в нанесении термоиндикаторного материала на поверхность исследуемого объекта, после чего объект освещается белым светом. Для повышения контрастности и лучшей видимости цветовых изменений, поверхность объекта по возможности предварительно зачерняют с помощью черного лака, тонкой черной бумаги или другого подходящего материала, создающего темный фон. Изменение цвета индикатора, отображающее температурные изменения на поверхности объекта, фиксируется визуально, либо с помощью фото- или видеоаппаратуры, позволяющей получить детальное изображение температурного распределения.

Основными преимуществами жидкокристаллических термоиндикаторов являются, во-первых, обратимость изменения цвета, что позволяет производить многократные измерения температуры, а также порог чувствительности, достигающий 0.1°C, что делает их незаменимыми в ситуациях, где требуется измерение малых температурных градиентов.

Жидкие кристаллы проявляют сложное термохромное поведение. Так, композиция из 45% пеларгоната холестерина и 55% олеата холестерина способна к четырёхкратной смене цвета: 31 °C – 32 °C – красный цвет, 32 °C – 33 °C – зеленый цвет, 33 °C – 34 °C – синий цвет, 34 °C – 36 °C – фиолетовый цвет. Смена пропорций в смеси тех же холестериков до 65% пеларгоната холестерина и 35% олеата холестерина увеличивает температуру цветового перехода: 35,5-45 °C – красный цвет, 45,5-46 °C – зеленый цвет, 46-46,5°C – синий цвет, 46,5-48 °C – фиолетовый цвет [36].

Значительная подверженность старению является серьезным недостатком жидкокристаллических термоиндикаторов. В процессе хранения и эксплуатации физические и оптические свойства индикаторов изменяются: снижается температура фазового перехода, сужается температурный интервал, в котором наблюдается жидкокристаллическое состояние, а интенсивность цвета постепенно уменьшается, вплоть до полного исчезновения.

Люминесцентные термоиндикаторы представляют собой разновидность люминофоров, которые в зависимости от температуры изменяют либо яркость, либо цвет свечения [37,38]. Существует огромное количество люминофоров различной природы, используемых в люминесцентной термометрии для обеспечения бесконтактного измерения температуры: полимеры [39], органические красители [40], металлоорганические каркасы [41], наноалмазы и неорганические материалы, легированными оптически активными ионами [39], квантовые точки [42] и соединения лантаноидов [41,42]. Последние являются одними из наиболее интенсивно исследуемых ввиду особенностей люминесценции [42]. В работе [43] люминофоры подразделяют на неорганические (фосфоры) и органические (органоллюминофоры). Первые применяются для изготовления ламп, электронно-лучевых приборов, рентгеновских экранов, в то время как органические люминофоры используются для производства светящихся красок и материалов, а также применяются для анализа в криминалистике, медицине и химии.

Преимуществами люминесцентной термометрии являются способность контролировать температуру поверхности с микро- и нанометровым пространственным разрешением (<10 мкм), высокая чувствительность ($>1\% \times K^{-1}$), быстрый отклик (<1 мс) и точность измерения, малый размер чувствительных элементов и устойчивость к электромагнитным помехам [14]. Люминесцентная термометрия активно применяется в оптоэлектронике, фотонике, микро- и нанофлюидике и наномедицине [44], [45].

Интенсивность люминесценции термочувствительных материалов существенно зависит от множества факторов, связанных как с самим материалом (его составом, структурой, наличием дефектов), так и с условиями проведения эксперимента (температурой окружающей среды, наличием посторонних излучений, стабильностью источника возбуждения и многими другими). Время жизни, в отличие от интенсивности люминесценции, не зависит от условий измерения и коэффициента деградации и поэтому может использоваться для более надежного и точного определения температуры. Однако, для измерения времени жизни люминесценции требуется специализированное, дорогостоящее оборудование, а сам процесс измерения и последующая обработка данных являются довольно сложными и требуют значительных временных затрат. Люминесцентная термометрия, основанная на методе соотношения интенсивностей флуоресценции (FIR – Fluorescence Intensity Ratio) [46], позволяет устранить фоновые помехи и



снизить погрешность с помощью механизма самокалибровки, одновременно получая более точные, быстрые и надежные измерения [47].

Характерным представителем люминофоров, изменяющих цвет, является сульфид цинка ZnS, активированный ионами марганца (ZnS:Mn^{2+}). При комнатной температуре сульфид цинка с ионами марганца характеризуется излучением голубого цвета. С повышением температуры до 90°C наблюдается трансформация спектра излучения, проявляющаяся в смещении максимума в желтую область. Трансформация может быть обусловлена изменением вероятностей переходов между энергетическими уровнями Mn^{2+} под воздействием температуры. В качестве другого примера можно привести кислородсодержащий ZnS. Материал, полученный в результате обработки ZnS в кислородной атмосфере, проявляет сине-зеленую люминесценцию при комнатной температуре, а в диапазоне от 100°C до 300°C наблюдается смещение спектра в сторону желто-красной области. Механизм изменения цвета связан с формированием дефектов, ассоциированных с кислородом (например, вакансии серы, замещенные кислородом), и изменением их влияния на электронную структуру и люминесцентные свойства материала при нагревании.

Смешанные координационные соединения металлов, в частности, содержащие европий (Eu) и тербий (Tb) активно применяются в люминесцентной термометрии FIR [48]. Перечисленные ранее соединения проявляют люминесцентные свойства из-за характеристик излучения ионов Eu и Tb. Европий обычно излучает в красной области спектра, тогда как тербий излучает в зеленой области. Сочетание европия и тербия в одном координационном соединении запускает сложные механизмы передачи энергии и профили двойного излучения, которые очень чувствительны к изменениям температуры. При изменении температуры интенсивность люминесценции ионов Eu и Tb изменяется предсказуемым образом, что позволяет проводить точные измерения температуры [49]. Полученный в работе [50] люминесцентный температурный индикатор обеспечивает одновременное и бесконтактное определение температуры, и концентрации кислорода, однако, отмечается, что при длительном воздействии ультрафиолетового излучения происходит деградация материала на 7%. В статье [51] описана разработка термочувствительного материала на основе комплекса европия, включенного в полимерную матрицу, но его деградация составила 20%. Ратиометрический термометр на основе тербия [52] является термодинамически стабильным и обладает высоким квантовым выходом люминесценции, но одновременно обладает низкой термической стабильностью материала.

Таким образом, разработка термостабильных, оптически прозрачных пленочных материалов на основе соединений с ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} , способных не разрушаться при воздействии ультрафиолетового излучения и сохранять свои оптические свойства, остается сложной и не до конца решенной задачей. Также актуальной задачей остается разработка самокалиброванного термосенсора с относительно большой температурной чувствительностью в широком интервале температур [53]. Авторы патента на изобретение RU 211106 U1 «Люминесцентный ратиометрический термоиндикатор» [53] предложили термоиндикатор, характеризующийся тем, что он расположен между двумя слоями кварцевого стекла, причем слои разделены инертным к термоиндикатору материалом. Термоиндикатор сформирован из мезогенных комплексов Eu(III) и Tb(III) , которые образуют ратиометрическую систему.

Люминесцентные термоиндикаторные покрытия являются обратимыми по цветовой реакции.

3.3 Analysis of the chemical composition of heat-sensitive coatings / Анализ химического состава термочувствительных покрытий

3.3.1 Inorganic heat-sensitive coatings / Неорганические термочувствительные покрытия

Неорганические термохромные материалы имеют диапазон функциональных температур от 70°C до 500°C, а также высокую термическую стабильность, светостойкость, способность сохранять цветность, стабильную кристаллическую структуру и механическую прочность, что обуславливает их потенциальное применение в строительстве, энергетике и т.д. Однако, их фиксированная высокая температура перехода и в некоторых случаях токсичность [54] ограничивают их использование в пищевой промышленности. Неорганические термохромные материалы требуют соответствующих мер обработки для предотвращения выбросов в окружающую среду.

Неорганические термохромные материалы состоят из иодидов металлов, координационных соединений или двойных солей ртуты, серебра, кобальта, никеля, ванадия, вольфрамата и меди.

Одним из примеров природного термохромного материала является рубин. Рубин выглядит красным при комнатной температуре, но при нагревании выше определенной температуры он становится блестяще-зеленым, а затем снова красным при охлаждении [24]. Примеры неорганических термохромных материалов: Cu_2HgI_4 , ZnO , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, VO_2 и TiO_2 [24]. Последние два соединения используются в оконной промышленности для улучшенной светопропускаемости и фотокаталитической активности [55].

Выделяют несколько возможных механизмов цветового перехода в неорганических соединениях при нагреве:

1. фазовый переход при условии разного цвета фаз (например, Cu_2HgI_4 , имеющий красный цвет при 20°C и черный при 70°C);
2. уменьшение ширины запрещенной зоны полупроводников (белый ZnO при прокаливании становится желтым);
3. изменение геометрии лиганда (например, $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$ имеет ярко-зеленый цвет при 20°C , находясь в квадратном плоском состоянии, и желтый при 43°C при тетраэдрической форме лиганда) [36]. При нагревании в присутствии хлоридов аквакомплекс меди (II) с плоскостной квадратной структурой преобразуется в анион тетрахлорида меди (II) с тетраэдрической структурой. В результате обеспечивается термохромный переход, т. е. изменение цвета с синего на зеленый (рис.7) [20].

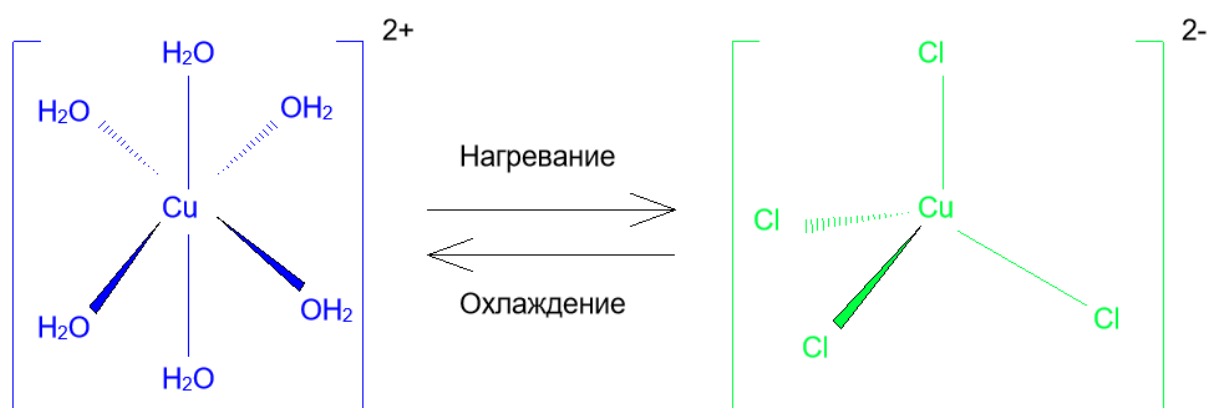


Fig.7 - Change in color of copper (II) aqua complex due to transformation of structure and arrangement of ligands

Рис.7 - Изменение цвета аквакомплекса меди (II) вследствие преобразования структуры и расположения лигандов

Image by the author of the article

В патенте RU 2561737 C1 «Неорганический обратимый термоиндикатор» [56] описан неорганический обратимый термоиндикатор на основе комплексного соединения гидрата гекса(изотиоцианато)хромата (III) калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, который характеризуется обратимым изменением окраски с сиреневой на темно-зеленую при нагревании до температуры 120°C . Авторы патента отмечают доступность компонентов и простоту синтеза термохромного вещества. Исследователи продолжили работать над неорганическими термоиндикаторами и выпустили другие патенты на изобретения. Одним из последних патентов стал RU 2799976 C1 «Цветовой термоиндикатор на основе биметаллического комплекса» [57], техническим результатом которого является получение дигидрата гекса(изотиоцианато)хромата(III)диакватрис(никотиновой кислоты) европия(III), обладающего способностью обратимо изменять окраску при нагревании до температуры 130°C , доступного в получении и удобного в применении на практике. Результат достигается тем, что в качестве исходных веществ используются гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия и никотиновая кислота, выпускаемая промышленностью в качестве недорогого лекарственного средства (витамин PP), что обуславливает ее невысокую стоимость и доступность.

Наиболее известным примером термохромизма среди неорганических материалов является фазовый переход красного йодида ртути HgI_2 , который становится желтым при температуре 12°C , переходя в ромбическую модификацию. Изменение цвета наблюдаются также в двойных солях йодида ртути HgI_2 и при более высоких температурах, например, термочувствительный пигмент $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ изменяет окраску с желтой на темно-красную при температуре 45°C , а $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ изменяет



окраску с карминово-красной на коричневую при температуре 65°C. Изменение окраски координационных соединений связано с перестройкой кристаллической структуры. Недостатком перечисленных термохромных материалов является наличие токсичных соединений ртути [22]. Обратимые термоиндикаторы, включающие двойные йодиды ртути с медью или серебром, а также соединения, содержащие все три йодида (HgI_2 , CuI , AgI) применяют в интервале температур 45°C — 100°C, но существенный недостаток заключается в том, что они вызывают коррозию металлов, на которые наносятся. При нанесении обратимых термоиндикаторов с двойными йодидами ртути с медью или серебром необходимо защищать металлическую поверхность или наносить перечисленные термоиндикаторы на ленты из ткани, бумаги, нержавеющей фольги и т. п., которые затем следует наклеивать на интересующий участок поверхности.

Для изготовления обратимых термоиндикаторов используются также следующие пигменты: хлорид кобальта CoCl_2 (розовый при комнатной температуре и сине-фиолетовый при повышенной); бромистая медь CuBr в слабом растворе (желтый цвет становится коричневым); цианид железа $\text{Fe}(\text{CN})_2$ (розовый цвет становится черным); двухсернистый мышьяк As_2S_3 (оранжевый цвет становится коричневым); окись HgO и сульфид ртути HgS (красный-оранжевый, красный цвет становится черным); хромат свинца PbCrO_4 (красный цвет становится черным). Кроме того, в качестве обратимого термоиндикатора может быть использована алюминиевая пудра, окрашенная органическими красителями и ферро- и феррицианидами.

Ограничивающими применение неорганических соединений факторами являются высокие температуры, токсичность и в большинстве своем необратимый характер цветового перехода.

3.3.2 Organic heat-sensitive coatings / Органические термочувствительные покрытия

Органические термохромные материалы широко применяются для создания интеллектуальной упаковки, защищенной печати, окраски текстиля, в производстве игрушек благодаря низкой стоимости и более низкой токсичности [23,58]. Термохромные вещества органической природы имеют, как правило, температурный переход ниже, чем у неорганических веществ и чаще обладают обратимым характером [24].

Одним из примеров органических термоиндикаторов являются лейкокрасители, обычно представляющие собой трехкомпонентную систему, состоящую из цветообразователя (лейкоформы органического красителя), проявителя и растворителя [59]. Лейкокрасители функционируют при температурах от -5°C до 60°C в широком цветовом диапазоне [60]. Изменение цвета происходит, когда растворитель плавится, что приводит к разрушению связи между красителем и проявителем. При охлаждении трехкомпонентной системы происходит разделение фаз, поскольку растворитель затвердевает, в результате снова образуется комплекс «краситель–проявитель». Структурные изменения молекулы красителя (открытие или закрытие лактонного кольца) происходят под воздействием тепла, света или изменений pH, которые могут вызвать обратимое изменение цвета. Примерами органических термоиндикаторов являются кристаллический фиолетовый лактон [61,62], лейкоспиролактоны [63], флуораны [64], спирооксазин [65] и спиропирановые лейкокрасители [66,67].

В химических лабораториях широко используется органический индикатор фенолфталеин. Бесцветный раствор фенолфталеина при нагревании приобретает розовую окраску. Лактонное кольцо разрывается, и депротонированная форма приобретает малиновый цвет.

В качестве обратимого органического термохромного вещества применяется бисспиропиран, который при комнатной температуре является бесцветным соединением. В н-пропанол при температуре 60°C бисспиропиран окрашивается в красный цвет, а при температуре 70°C окрашивается в синий. Изменение цвета связано со структурным образованием мономерицианина и бисмерицианина соответственно.

Таким образом, органические термоиндикаторы имеют опциональные и регулируемые цвета, низкую температуру цветового перехода, высокую чувствительность и зачастую невысокую стоимость [54].

3.3.3 Organic-inorganic hybrid thermosensitive materials / Органо-неорганические гибридные термочувствительные материалы

Сочетание органических и неорганических термохромных материалов с различными физико-химическими свойствами приводит к образованию многофункционального гибридного материала с неповторимыми свойствами [68].

Примером органо-неорганического красителя служат гибридные молекулы $[(\text{PyCH}_2\text{NH}_3)_6][\text{Pb}_5\text{I}_{22}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В данном соединении в результате термической обработки



двумерный неорганический слой образуется между двумя органическими слоями [36,69], их оранжевая при комнатной температуре окраска переходит в красный цвет при 80°C.

В работе [2] описывается получение нового термохромного акрилового лакокрасочного материала на основе координационного соединения железа(II) с трис(пиразолил-1-ил)метаном ($C_{10}H_{10}N_6$) и анионом состава $[Fe(C_{10}H_{10}N_6)_2](C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 2H_2O$, обладающего способностью обратимо изменять окраску при нагревании до 150°C. Изменение цвета достигается за счет осуществления спин-кроссовера в молекуле указанного пигмента под воздействием температуры. Для получения пигмента используются коммерчески доступные реагенты: железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, нафталинсульфонат натрия $C_{10}H_7SO_3Na$, пиразол $C_3H_4N_2$, поташ K_2CO_3 , тетрабутиламмония бромид $[(C_4H_9)_4N]Br$ и хлороформ $CHCl_3$. Термохромные лакокрасочные материалы, содержащие от 1 до 15% пигмента $[Fe(C_{10}H_{10}N_6)_2](C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 2H_2O$, готовят смешением навесок пигмента с лакокрасочным материалом, изготовленным на основе акриловых сополимеров (pH<7, содержание рутильной формы TiO_2 0%, растворитель - вода) торговой марки DEKSD согласно таблице 2.

Table 2. Composition and color of thermochromic paint and varnish material
Таблица 2. Состав и окраска термохромного лакокрасочного материала (ЛКМ)

Содержание пигмента, %	Навеска пигмента, г	Навеска ЛКМ, г	Цвет покрытия при охлаждении	Цвет покрытия при нагревании
1	0,1	9,9	Бледно-розовый	Светло-серый
5	0,5	9,5	Светло-розовый	Бледно-серый
10	1,0	9,0	Розовый	Белый
15	1,5	8,5	Ярко-розовый	Белый

Органо-неорганические гибридные перовскиты состоят из неорганических анионов, чередующихся с органическими катионами, и являются одной из всесторонне изученных гибридных кристаллических структур [70]. В работе [71] раскрывается принцип изготовления многофункционального перовскита в виде чернил и впоследствии его применение в качестве теплового датчика. Фазовый переход у соединения из перовскита происходит при нагревании материала от комнатной температуры 25°C до 115°C. Повышение температуры приводит к увеличению расстояния между неорганическими слоями, что макроскопически выражается как изменение цвета с желтого на темно-красновато-коричневый. Исследователи [72] разработали бессвинцовый гибридный галогенидный перовскит хлорида меди $[CH_3NH_3]_2CuCl_4$, который является безвредным органо-неорганическим гибридным перовскитным монокристаллом. Соединение показывает обратимый термохромизм в ответ на изменения температуры. Монокристалл также демонстрирует обратимое изменение цвета со светло-желтого на красно-коричневый.

В статье [73] приведены результаты по фазовому переходу монокристалл-монокристалл и излучению, зависящему от длины волны возбуждения кристалла $(COOH(CH_2)_3NH_3)_2PbI_4$. Цвет монокристалла меняется с красного на желтый в процессе фазового превращения при нагревании от комнатной температуры 28°C до 160°C.

3.3.4 Polymer thermosensitive coatings / Полимерные термочувствительные покрытия

Полимерные термохромные материалы исследуются из-за их широкого спектра настраиваемых химических и физических свойств: структурная стабильность, биосовместимость и простота обработки. Полимерные термохромные материалы находят применение в аэрокосмическом дизайне, в упаковке пищевых продуктов [74]. Термохромные полимеры могут проявлять чувствительность к изменению температуры как за счет собственной природы полимера, так и за счет добавления термохромных агентов (пигментов, красителей и т. д.).

Холестерические и сопряженные жидкокристаллические полимеры, обладающие хиральными надмолекулярными структурами, образуют спиральные комплексы, что обуславливает их оптическую активность. Они обладают термочувствительным эффектом, основанным на отражении Брэгга при воздействии видимого света. Изменение температуры влияет на шаг спирали комплексов, что приводит к изменению отражаемого цвета и делает их удобными для сенсорных приложений. В категорию термохромных материалов на основе жидких кристаллов также попадают полимерные гели, содержащие микрокапсулированные термохромные холестерические жидкокристаллические пигменты. Сопряженные полимеры

Kotlyarskaya, I.; Nosova, A.; Uspenskaya, M.; Vatin, N.

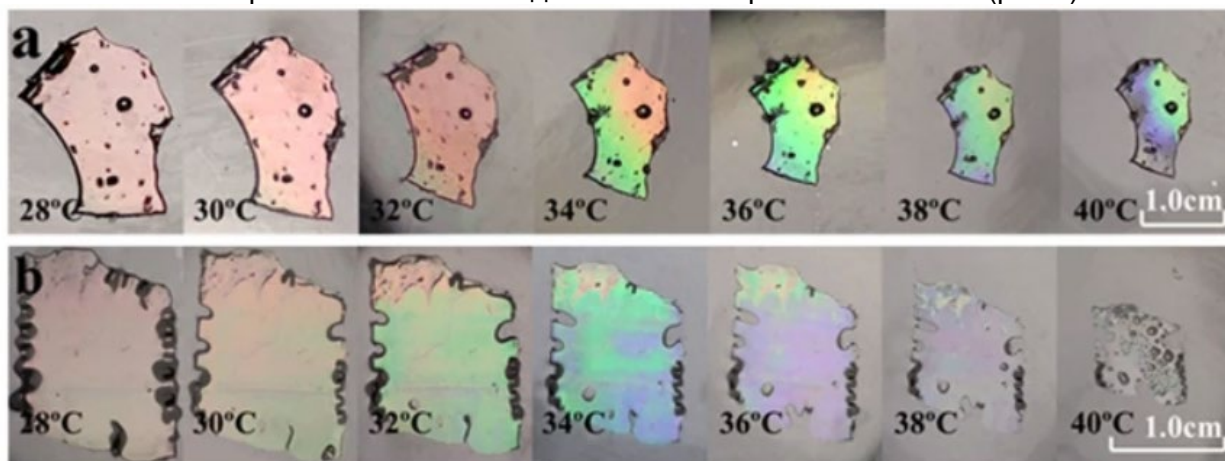
Thermosensitive Coatings: A Review;

2025; AlfaBuild; 35 Article No 3502. doi: 10.57728/ALF.35.2

состоят из скелета чередующихся одинарных и двойных связей с делокализованной π -электронной сетью, которая способствует их термохромным свойствам [75]. К примеру, такие сопряженные полимеры, как политиофены, полианилин, полидиацетилен и поли(фениленвинилен), обладают превосходной технологичностью, высокой коррозионной стойкостью и являются конкурентоспособными по цене [54].

Существуют полимеры, проявляющие термочувствительность, обусловленную их собственной молекулярной структурой и внутримолекулярными взаимодействиями. Данные полимеры претерпевают обратимые конформационные изменения в ответ на изменение температуры, что приводит к изменению их оптических свойств и, как следствие, к термохромному эффекту. Одним из представителей термочувствительных полимеров является поли(*N*-изопропилакриламид) (PNIPAM). Для PNIPAM характерна нижняя критическая температура растворения (LCST) в воде, составляющая 32°C [76]. При температурах ниже LCST PNIPAM находится в растворенном состоянии, характеризующемся гидратацией полимерных цепей за счет образования водородных связей между амидными группами и молекулами воды. Вследствие образования водородных связей полимерные цепи разворачиваются и обеспечивается макроскопическая прозрачность раствора. При превышении LCST происходит разрушение водородных связей между полимером и водой, приводящее к дегидратации полимерных цепей и преобладанию гидрофобных взаимодействий между изопропильными группами. Дегидратация вызывает сворачивание полимерных цепей в глобулярные структуры и их агрегацию, что, в свою очередь, приводит к помутнению раствора вследствие рассеяния света на образовавшихся агрегатах. Материалы на основе PNIPAM применяют для создания «умного» остекления [77]. Помимо PNIPAM, к термочувствительным полимерам относятся, к примеру, поли(винилметилэфир) (PVME), поли(этиленоксид) (PEO) и поли(*N*-винилкапролактam) (PNVCL), каждый из полимеров обладает собственной температурой фазового перехода.

Для получения более ярких и разнообразных цветовых переходов используют более сложные химические соединения или материалы. Например, биомиметические материалы имитируют изменение окраски хамелеона. В биомиметических материалах термочувствительный полимер является лишь одним из компонентов, обеспечивающих желаемый колориметрический отклик. В исследовании [78] представлена разработка биомиметического хамелеона на основе термочувствительной полимерной пленки сополимера PNIPAM и метакриловой кислоты (PNcM) с обратной опаловой структурой (периодической решеткой, способной селективно отражать свет). Изменение температуры вызывает изменение гидрофильно-гидрофобного баланса PNcM, что приводит к изменению показателя преломления и к изменению периода опаловой структуры. Как следствие, происходит сдвиг в спектре отражения, обуславливающий визуальное изменение цвета материала. Для усиления интенсивности окраски и расширения функциональности в соединение имплементируют наночастицы золота (AuNP) и серебра (AgNP), характеризующиеся эффектом плазмонного резонанса. Плазмонный резонанс позволяет не только усилить отражение света опаловой структурой, но и обеспечить чувствительность материала к воздействию света, поскольку энергия поглощенного света преобразуется в тепло, вызывающее локальный нагрев полимера и ускорение цветового отклика. Таким образом, колориметрический эффект достигается за счет синергетического взаимодействия всех трех компонентов (рис.8).



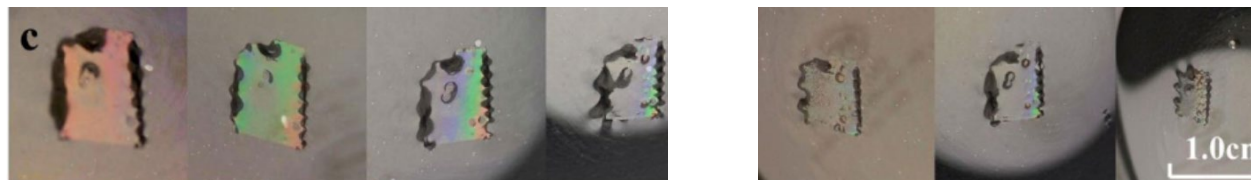


Fig. 8-Thermally stimulated chromic reactions of (a) PNcM and (b) AuNPs@PNcM(c) AgNPs@PNcM films

Рис.8 - Термостимулирующие хромические реакции пленок (a) PNcM и (b) AuNPs@PNcM(c) AgNPs@PNcM

Image by the author of the article

В работе [79] приведен пример создания термочувствительной пленки с использованием полимера полиметилметакрилата (ПММА) и анизометрических комплексов Tb(III) и Eu(III). Использование многоионных комплексов лантаноидов, согласно [80], должно усиливать межмолекулярный перенос энергии, тем самым улучшая свойства как теплового сенсора. ПММА выступает в роли механически прочной и оптически прозрачной матрицы, обеспечивающей диспергирование комплексов лантаноидов. Результаты экспериментов показали, что изменения цвета люминесценции пленки дает потенциал использования соединения в качестве колориметрического термосенсора в интервале температур 25°C – 80°C.

3.4 Types of Heat-Sensitive Coatings / Виды термочувствительных покрытий

Промышленность выпускает термоиндикаторные материалы в виде термopорошка, термокраски, термолака, термопасты, термокарандашей, термотаблеток. Каждый вариант имеет свои особенности, которые рассмотрены ниже:

Термopорошок, как правило, служит исходным продуктом для создания остальных видов термочувствительных материалов. В чистом виде не удобен для практического применения, так как представляет собой сыпучую массу, требующую дальнейшей обработки для приобретения нужных свойств и консистенции.

Термокраска представляет собой суспензию, где термочувствительные соединения, являющиеся основой изменения цвета, равномерно распределены в связующей среде. Связующей средой является вещество, обеспечивающее адгезию (сцепление) краски с поверхностью и формирование пленки. В состав термокраски также входят наполнители, влияющие на вязкость, прочность, блеск, а также растворители, обеспечивающие необходимую текучесть для нанесения. После нанесения на поверхность растворитель испаряется, а оставшаяся смесь затвердевает, образуя тонкую, прочную плёнку, готовую моментально реагировать на изменение температуры изменением цвета.

Термолак представляет собой коллоидный раствор термочувствительных соединений с пленкообразующими веществами в летучих растворителях. Раствор обладает способностью при нанесении на поверхность затвердевать и при высыхании изменять свой цвет при температуре перехода. В отличие от термокраски, термолак после высыхания образует более гладкую и блестящую поверхность. Процесс затвердевания и изменения цвета при переходе через определённую температуру идентичен термокраске. Выбор между термолаком и термокраской часто диктуется требуемой текстурой и внешним видом покрытия.

Термопаста представляет собой пластично-вязкую смесь веществ, изменяющих свой цвет при температуре перехода. Если термопасту разбавить растворителем, то в результате получится либо термокраска, либо термолак.

Термокарандаш при комнатной температуре представляет собой пигментированный термочувствительными соединениями стержень, штрихи которого на поверхности твердого тела изменяют цвет при температуре перехода. Термокарандаши также называют термомелками. Термокарандаш удобен для нанесения тонких линий и точечных отметок.

Термотаблетка при комнатной температуре представляет собой твердую произвольной формы и размеров массу, пигментированную термочувствительными соединениями, обладающими свойствами изменять свой цвет при температуре перехода.

Основными производителями термохромных материалов являются OliKrom (Франция), LCR Hallcrest (Великобритания), Chromatic Technologies (США), Matsui International Company (Япония), New Prisematic Enterprise (Китай), Smarol Industry (Китай), GEM'INNOV (Франция), Hali Industrial (Китай), Kolorjet Chemicals (Индия), Kolortek (Китай) [81].

3.5 Areas and prospects of application / Сферы и перспективы применения

Термочувствительные материалы относятся к «умным» материалам, так как они способны адаптироваться и изменять свой внешний вид в ответ на внешние стимулы [82,83]. Среди «умных» материалов термохромные материалы особенно интересны, поскольку они способны изменять цветовое состояние в ответ на колебания температуры необратимым или, чаще, обратимым образом.

Термочувствительная краска используется для получения полей поверхностного теплового потока с высоким разрешением в гиперзвуковых аэродинамических трубах [84,85], где невозможна или сложна установка пирометрических контрольных приборов. В случаях, когда необходимо получить распределение температуры по поверхности используются только многопозиционные термоиндикаторные покрытия, которые имеют несколько критических температур в широком температурном интервале, или плавно меняют свой цвет в зависимости от температуры. Пример распределения температуры представлен на рис. 9.

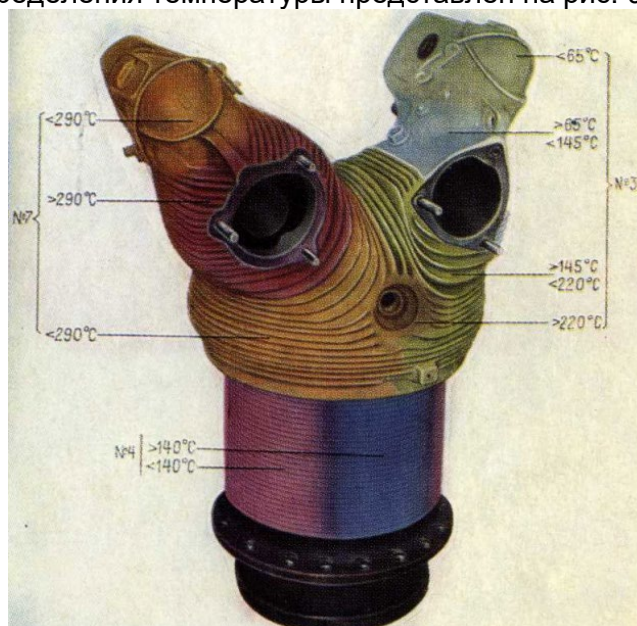


Fig.9 - Temperature field on the engine cylinder block [29]

Рис.9 - Поле температур на блоке цилиндров двигателя [29]

Image by the author of the article

Термочувствительные материалы являются неотъемлемой частью термочувствительных элементов и датчиков, являющихся конструкционной составляющей приборов измерения теплофизических свойств материалов [86]. Например, в работе [87] представлена разработка люминисцентного волоконно-оптического датчика. Синтезированный исследователями нанолюминофор Ce:YAG, характеризующийся устойчивостью к воздействию температуры более 425°C [88], рекомендуется применять для контроля экстремально высоких значений температуры. В исследовании [89] представлен интеллектуальный датчик пожарной сигнализации с быстрым откликом (1,16 с), низкой температурой срабатывания (170 °C), продолжительностью (12 мин) и долговечностью (100 циклов) на основе термочувствительного покрытия из CS/BN/Ti₃O₅.

Технология нанесения на поверхность термочувствительного покрытия широко применяется для изучения температурных режимов в промышленных печах. Например, в производстве минеральных удобрений, где термочувствительные покрытия помогают упростить процесс обжига горных пород, или в энергетике, при анализе работы газовых и паровых турбин [90].

Кроме измерения температуры термочувствительные материалы сигнализируют о предстоящей опасности. Термоиндикаторные материалы, меняющие цвет при нагревании, позволяют оперативно ликвидировать неисправный участок контактных соединений в системах автоматического управления, электроэнергетических системах, электрооборудовании авиасудов и т.д. и тем самым предотвратить аварию [91]. В работе [91] описано применение изоляционного покрытия проводов, изготовленных из поливинилхлоридной пасты и термохромного красителя (AQ CRtyp-41; Van Son typ-190; Kw-03 typ-072C; Kw-03 typ-446C; Kw-03 typ-350K). В качестве альтернативного варианта использовался силиконовый самоотверждающийся строительный

герметик, в который вводились те же термохромные пигменты (красители) в тех же пропорциях, что и для поливинилхлорида. Авторы работы [91] считают, что для электрических проводов целесообразным является использование красителя Kw-03 typ-072C с температурным диапазоном цветового перехода 72°C - 85°C.

Применение термоиндикаторных материалов актуально и для электроники с большим количеством миниатюрных схем и устройств, где высокие скорости переключения создают значительные температурные градиенты в субмикронном масштабе (как, например, в случае миллионов транзисторов, встроенных в микропроцессоры), увеличивая вероятность локализованного нагрева [2]. На рис.10 представлен пример использования термоиндикатора плавления марки ТИП в микросхемах [92].



Fig.10. - Using a TYP melting temperature indicator in a microcircuit

Рис.10. - Использование термоиндикатора плавления марки ТИП в микросхеме
Image by the author of the article

Изменение цвета термочувствительных покрытий, нанесенных на стену, также может стать сигналом к скорейшей эвакуации людей при начинающемся пожаре в помещении [22].

Термохромные материалы нашли широкое применение при изготовлении так называемых "умных окон", в которых на поверхность стекла нанесена пленка с термочувствительным пигментом. В результате нагрева солнечным светом изменяется светопропускание пленки и тем самым регулируется освещенность и улучшается тепловой комфорт в помещении [93]. В исследовании [94] представлена разработка термохромных нанокомпозитных покрытий на основе диоксида ванадия VO_2 гидротермальным синтезом для применения в архитектурном стекле. Пленки показали температуру фазового перехода 40°C, солнечную модуляцию 7% и видимый коэффициент пропускания 44%, что делает их особенно подходящими для зданий в регионах с потребностью как в отоплении, так и в охлаждении.

Исследователями [95,96] было создано термочувствительное стекло с использованием перовскита (природного минерала титаната кальция (CaTiO_3)). Структура перовскита представлена на рис.11а. При повышении температуры с 35°C до 46°C прозрачный материал постепенно менял цвет: сначала становится желтым, затем оранжевым, красным и, наконец, коричневым (рис.11б). Параллельно запускался процесс преобразования солнечной энергии в электричество [97]. Тонкую пленку из перовскита исследователи поместили между двумя слоями стекла, туда же впрыснули пар растворителя. При повышении температуры пар запускал химическую реакцию, которая изменяла оттенок перовскита. Понижение температуры возвращало перовскиту его нормальное прозрачное состояние. Переход от одной фазы к другой занимал не более семи секунд. В 2018 году шведская строительная компания Skanska запустила пилотную программу по покрытию фасадов зданий перовскитовыми элементами. Перовскитные элементы были установлены на фасаде в Варшаве [92].

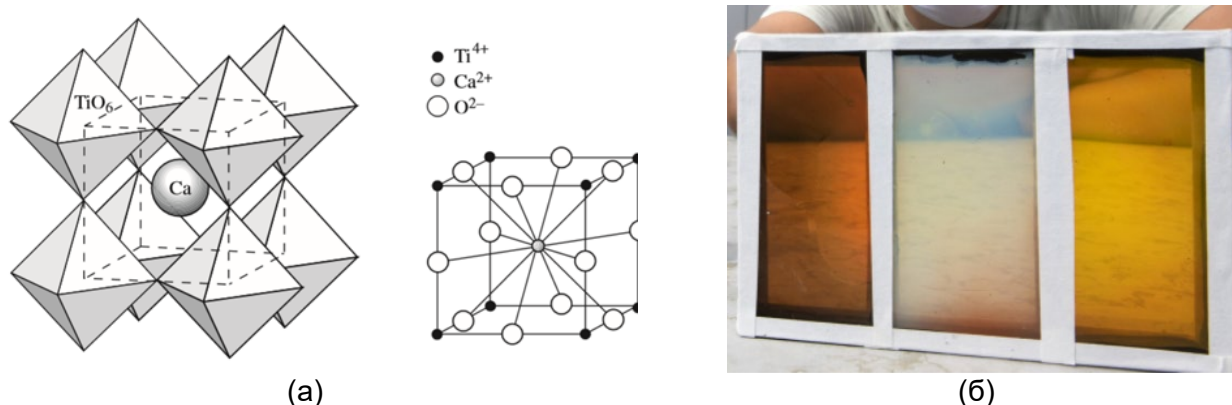


Fig.11 - Glass with perovskite film: (a) perovskite molecule, (b) change in film color upon heating
Рис.11 - Стекло с перовскитной пленкой: (а) молекула перовскита, (б) изменение цвета пленки при нагревании
Image by the author of the article
Image by the author of the article

Термохромные покрытия используются в строительстве не только в качестве пленки в «умных» окнах, но и в кровлях. Поскольку кровли являются внешней частью зданий, в основном подвергающейся воздействию солнечного излучения, использование термохромных кровельных покрытий, способных менять цвет при колебаниях температуры, принесет дополнительные преимущества. Когда температура воздуха повышается до 20°C , покрытие становится светлым и отражает большую часть солнечного света. Когда температура опускается ниже 20°C , покрытие темнеет и поглощает больше тепла. Термохромные материалы применяются в качестве внешней отделки на фасадах. Авторы статьи [16] изготовили образцы, которые при температуре ниже 30°C были прозрачными и становились полупрозрачными при температуре выше 30°C . Наблюдения за температурой поверхности стены показали, что в течение экспериментального периода (август – середина сентября 2007 г., Афины, Греция) у стен с термохромным покрытием температура была ниже (от $23,8^\circ\text{C}$ до $38,4^\circ\text{C}$), чем у стен без термохромного покрытия ($29,8^\circ\text{C}$ до $48,5^\circ\text{C}$). Термохромные покрытия с добавлением TiO_2 показали более низкие температуры, чем образцы без TiO_2 . В климате, где наоборот важно было сохранить тепло, термохромный материал в сочетании с белым портландцементным тестом показал температуру поверхности на 3°C выше, чем у обычного цементного теста при низких температурах [98]. Приведенные примеры свидетельствуют о том, что применение термохромных красок в отделке способствует энергосбережению [99,100].

Также изучалось сочетание термохромных свойств с материалами с фазовым переходом (PCM) с целью достижения лучшего пассивного теплового комфорта. Судиан, С. и У. Берарди [18] ввели термохромные пигменты и PCM в штукатурку для достижения динамической реакции фасада на различные температуры поверхности и солнечное излучение. Результаты подтвердили ожидаемое изменение излучательной способности в зависимости от сезона. Однако значения излучательной способности показали нелинейную зависимость между температурами плавления PCM и различными термохромными цветами.

В работе [101] отмечается, что основным ограничением наружного применения термохромных пигментов является их плохая химико-физическая стойкость к внешним агрессивным агентам и, в частности, к воздействию УФ-излучения. Из-за загрязняющих веществ окружающей среды и пыли также снижается качество термохромных материалов [102].

В дорожном строительстве термохромные материалы применяются для нанесения дорожной разметки, способной приобретать другую окраску в случае обледенения и таким образом, повышающая безопасность дорожного движения [103]. В статьях [104,105] термохромные покрытия рассмотрены как составляющие асфальтового покрытия, меняющие цвет асфальта в ответ на изменение температуры окружающей среды. Изменение цвета асфальта способствует повышению его долговечности и безопасности на дороге. Своевременное изменение цвета асфальта приводит к тому, что асфальт не испытывает внутренних резких перепадов температуры, которые ускоряют образование колеи и трещин. В исследовании [106] описано изготовление обратимого термохромного фазово-переходного теплоаккумулирующего покрытия. На рис.12 представлено изменение цвета покрытия в зависимости от температуры и от массового содержания термохромных микрокапсул.

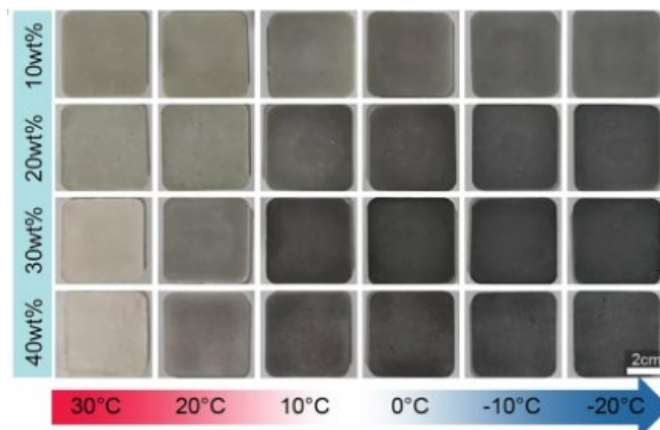


Fig.12 - Photographs of thermochromic phase-transition heat-accumulating coating at temperatures from -20°C to 30°C

Рис.12 - Фотографии термохромного фазово-переходного теплоаккумулирующего покрытия при температуре от -20°C до 30°C

Image by the author of the article

Одно из применений термоиндикаторных материалов заключается в использовании в качестве тест-полосок для сухих аккумуляторов (функция контроля заряда). Заряженный аккумулятор имеет более повышенную температуру, чем разряженный. При повышенной температуре термочувствительное покрытие на тест-полоске становится прозрачным, и проявляется, находящаяся под покрытием, ярко окрашенная полоска, что свидетельствует о полном заряде аккумулятора [26].

В полиграфии применяется термобумага, состоящая из бумажной подложки и цветообразующего активного слоя, пропитанного необходимыми химикатами, печатным красителем и кислотным проявителем [107]. Термочувствительные пигменты используются в прямой термопечати и в термотрансферной печати, являющиеся самыми распространенными технологиями изготовления самоклеящихся этикеток для нанесения переменной маркировки и штрихкодирования [108]. Например, определенный цвет, нанесенный на этикетку, может стать индикатором правильной температуры для потребления продукта питания или напитка. Появляющиеся надписи и рисунки при охлаждении или нагревании могут указывать на нарушение условий хранения при длительном воздействии температуры [109].

Термочувствительные пигменты являются действенным способом защиты от подделок. Хромовые (фотохромные, гидрохромные и термохромные) и фотолюминесцентные (флуоресцентные и фосфоресцентные) соединения являются решением для разработки сложных чернил для защиты конфиденциальных документов, таких как банкноты, паспорта, национальные карты или сертификаты [110]. В работе [111] отмечается, что термочувствительная краска входит в комплекс мер по защите от фальсификации упаковочной продукции товаров и лекарственных средств. На продукцию полиграфическим способом наносят фрагменты, меняющие цвет при заданной температуре и сигнализирующие о том, что продукт является настоящим.

4 Conclusions / Выводы

Для анализа научной литературы по исследованию термочувствительных материалов использовалась научная база Scopus и Elibrary. Для поиска применялся термин «Thermosensitive materials». Для аккумуляции библиометрических данных был выполнен поиск по ключевым словам и названиям публикаций. В анализ были включены работы, опубликованные в период с 2000 по 2025 год включительно (на дату 10.05.2025) на английском языке. Были также уточнены области исследований: «Materials science», «Chemistry», «Engineering», «Chemical engineering», «Energy». В результате поискового запроса в Scopus было выявлено 365 публикаций.

Термоиндикаторный способ измерения температуры, основанный на умении термочувствительных пигментов при изменении температуры обратимо или необратимо изменять окраску, яркость свечения и другие характеристики, является одним из способов бесконтактного измерения температуры.



В данной статье были рассмотрены классификация термохромных материалов, принцип действия, химический состав и виды термоиндикаторов, обобщены опыт и перспективы применения термочувствительных материалов на основе обзора научной литературы.

Актуальной задачей в производстве термочувствительных материалов является разработка покрытий с заданными конкретными характеристиками. Востребованы термохромные материалы, работающие в широком диапазоне температур, имеющие как можно больше критических температур с максимальной визуальной контрастностью, интересны обратимые и необратимые материалы в зависимости от ситуации. Важными факторами также являются простота изготовления, экономическая рациональность и экологическая безопасность. Учет перечисленных факторов поможет еще больше расширить область применения термоиндикаторов, а также увеличит их массовость.

5 Fundings / Финансирование

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment No 075-03-2025-256 dated 16 January 2025, Additional agreement No 075-03-2025-256/1 dated March 25, 2025, FSEG-2025-0008.

References

- 1 Pylnev, Y.I. (2022) Obzor Sovremennyh Termopar i Osobennosti Izmereniya Temperatury. Aktualnye Problemy Nauki i Tekhniki. Innovatika, Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu "Nauchno-izdatel'skij centr "Vestnik nauki," 18–24.
- 2 Shakirova, O.G., Abrosimova, L.F. (2016) Patent Na Izobretenie RU 2602893 C1 "Termohromnyj Akrilovyj Lakokrasochnyj Material." 1–8. <https://patenton.ru/patent/RU2602893C1>.
- 3 Yang, B., Cao, H., Li, L., Fan, R., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z. (2025) Temperature Distribution Measurement of Solid Propellant Combustion Based on Dual-Wavelength Imaging Method. *Measurement*, Elsevier, **247**, 116730. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2025.116730>.
- 4 Lempereur, C., Andral, R., Prudhomme, J.Y. (2008) Surface Temperature Measurement on Engine Components by Means of Irreversible Thermal Coatings. *Measurement Science and Technology*, Institute of Physics Publishing, **19**. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/19/10/105501>.
- 5 Mayer, J. M., Walters, N., Albrecht, K.J., Madden, D.A., Bala Chandran, R. (2025) Experimental Characterization of Heat Transfer Coefficients in a Moving-Bed Shell-and-Plate Heat Exchanger with Non-Contact Temperature Measurements. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Pergamon, **242**, 126819. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2025.126819>.
- 6 Zinin, P. V., Mantrova, Y. V., Grishaev, P. A., Bulatov, K. M., Kutuza, I.B. (2024) Analysis of Statistical Uncertainties of Non-Contact Temperature and Emissivity Measurements in the Optical and near Infrared Ranges. *Measurement*, Elsevier, **229**, 114376. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2024.114376>.
- 7 Mantrova, Yu V., Zinin, P. V., Bykov, A. A., Bulatov, K.M. (2019) Analysis of the Statistical Errors of the Emissivity Measurement of a Laser Heated Surface by Acousto-Optical Tunable Filter. *Journal of Physics: Conference Series*, **1421**. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1421/1/012060>.
- 8 Mantrova, Yu.V., Zinin, P.V., Grishaev, P.A. Bulatov, K.M. (2023) Primenenie Polinomialnoj Modeli Izmereniya Koefficienta Teplovogo Izlucheniya. *Opticheskie Metody Issledovaniya Potokov*, 348–354.
- 9 Honnerová, P., Martan, J., Kučera, M., Honner, M., Hameury, J. (2014) New Experimental Device for High-Temperature Normal Spectral Emissivity Measurements of Coatings. *Measurement Science and Technology*, IOP Publishing, **25**, 095501. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/25/9/095501>.
- 10 Benedetti, L. R., Loubeyre, P. (2004) Temperature Gradients, Wavelength-Dependent Emissivity, and Accuracy of High and Very-High Temperatures Measured in the Laser-Heated Diamond Cell. *High Pressure Research*, Taylor & Francis, **24**, 423–445. <https://doi.org/10.1080/08957950412331331718>.
- 11 Lane, B., Whinton, E., Madhavan, V. Donmez, A. (2013) Uncertainty of Temperature Measurements by Infrared Thermography for Metal Cutting Applications. *Metrologia*, IOP Publishing, **50**, 637. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/6/637>.
- 12 Zhao, X., Yang, L. (2015) The Correction Model and Error Analysis of Infrared Radiation



- Temperature Measurement of Semitransparent Object, *SPIE*, **9674**, 546–551. <https://doi.org/10.1117/12.2200958>.
- 13 Cherkasova, T.G., Mezencev, K.V. (2006) Termoiniciirovannye Processy v Tonkoplyonochnyh Lakokrasochnyh Materialah s Termohromnymi Svoystvami. *Polzunovskij vestnik*. <https://cyberleninka.ru/article/n/termoinitsirovannye-protssessy-v-tonkoplyonochnyh-lakokrasochnyh-materialah-s-termohromnymi-svoystvami?ysclid=m845k3tmwu309567112>.
 - 14 Leshcheva, A. A., Ziyatdinova, R. M., Knyzev, A. A., Galyametdinov, Y.G. (2022) Thermosensitive Material Based on Europium(III) Mesogenic Complex. *Herald Of Technological University*, Kazan National Research Technological University, **25**, 32–35. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_11_32.
 - 15 Bakrania, S., Anderson, A.M. (2002) A Transient Technique for Calibrating Thermochromic Liquid Crystals: The Effects of Surface Preparation, Lighting and Overheat. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings*, American Society of Mechanical Engineers (ASME), **7**, 445–451. <https://doi.org/10.1115/IMECE2002-33092>.
 - 16 Hu, Ji., Yu, X. (2016) Innovative Thermochromic Asphalt Coating: Characterisation and Thermal Performance. *Road Materials and Pavement Design*, Taylor & Francis, **17**, 187–202. <https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1068215>.
 - 17 Fu, F., Hu, L. (2017) Temperature Sensitive Colour-Changed Composites. *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, Elsevier Inc., 405–423. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100411-1.00015-7>.
 - 18 Wang, Y., Wang, K., Liu, L., Chen, B., Sun, Q., Han, Y., Aizawa, H., Negishi, K., Katsumata, T., Shahrzad, S., Umberto, B. (2019) Cementitious Plasters for Façade Finishing with Phase Change Materials and Thermochromic Pigments. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, **609**, 062023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/609/6/062023>.
 - 19 Hong, W., Yuan, Z. Chen, X. (2020) Structural Color Materials for Optical Anticounterfeiting. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, **16**. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201907626>.
 - 20 Negussie, A.H., Morhard, R., Rivera, J., Delgado, J. F., Xu, S., Wood, B.J. (2024) Thermochromic Phantoms and Paint to Characterize and Model Image-Guided Thermal Ablation and Ablation Devices: A Review. *Functional Composite Materials*, Springer Science and Business Media LLC, **5**. <https://doi.org/10.1186/S42252-023-00050-2>.
 - 21 Hassabo, A.G., Bakr, M., Zayed, M., Othman, H.A. (2023) Chromic Dyes for SMART Textile: A Review. *Letters in Applied NanoBioScience*, **12**, 1–12. <https://doi.org/10.33263/LIANBS124.161>.
 - 22 Fomina, M.A., Sibileva, S.V., Demin, S.A., Vasilev, A.S. (2024) Termodindikatornye Materialy i Ih Primenenie. *Trudy VIAM*, **1**. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2024-0-8-77-89>.
 - 23 Cheng, Y., Zhang, X., Fang, C., Chen, J., Wang, Z. (2018) Discoloration Mechanism, Structures and Recent Applications of Thermochromic Materials via Different Methods: A Review. *Journal of Materials Science and Technology*, Chinese Society of Metals, **34**, 2225–2234. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2018.05.016>.
 - 24 Hakami, A., Srinivasan, S.S., Biswas, P. K., Krishnegowda, A., Wallen, S.L., Stefanakos, E.K. (2022) Review on Thermochromic Materials: Development, Characterization, and Applications. *Journal of Coatings Technology and Research*, Springer, **19**, 377–402. <https://doi.org/10.1007/S11998-021-00558-X>.
 - 25 Tober, M. (2011) PubMed, ScienceDirect, Scopus or Google Scholar – Which Is the Best Search Engine for an Effective Literature Research in Laser Medicine? *Medical Laser Application*, Urban & Fischer, **26**, 139–144. <https://doi.org/10.1016/J.MLA.2011.05.006>.
 - 26 Dawson, T.L. (2010) Changing Colours: Now You See Them, Now You Don't. *Coloration Technology*, **126**, 177–188. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2010.00247.x>.
 - 27 Cherkasova, E.V., Osipenko, A.A. (2014) Himicheskie Termodindikatory. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. <https://cyberleninka.ru/article/n/himicheskie-termoindikatory>.
 - 28 Abramovich, B.G. Kartavcev, V.F. (1978) Cvetovye Indikatory Temperatury.
 - 29 Abramovich, B.G. (2008) Termodindikatory i Ih Primenenie. *Himiya i himiki*, **1**, 1–46.
 - 30 Termodindikatory Plavleniya Marki TIP. <https://luminophor.ru/catalog/termoindikatornye-materialy/termoindikatory-plavleniya-marki-tip/?ysclid=m84e151z kf186743383>.
 - 31 TU 2638-002-48591565-2000 Termodindikatory Plavleniya Vysokochuvstvitel'nye Dlya Diapazona Temperatur Ot 30 Do 1200 °S Ot 27 Noyabrya 2000 - Docs.Cntd.Ru. <https://docs.cntd.ru/document/437004636>.



- 32 Termodindikator Plavleniya Marki TIN. <https://luminophor.ru/catalog/termodindikatornye-materialy/termodindikator-plavleniya-marki-tin/>.
- 33 Andrienko, D. (2018) Introduction to Liquid Crystals. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier B.V., **267**, 520–541. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.01.175>.
- 34 Abdullah, N., Abu Talib, A. R., Jaafar, A. A., Mohd Salleh, M. A., Chong, W.T. (2010) The Basics and Issues of Thermochromic Liquid Crystal Calibrations. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **34**, 1089–1121. <https://doi.org/10.1016/J.EXPTHERMFLUSCI.2010.03.011>.
- 35 Nandi, S., Hanaji, S., Adimule, V., Barmavatu, P., Nesargi, S. S., Dasari, M. (2025) The Chemistry of Synthesis of Cholesteric Liquid Crystals: Their Self-Assembly and Colour Interferences. *Engineering Materials*, Springer, Singapore, **Part F434**, 87–111. https://doi.org/10.1007/978-981-96-3821-5_5.
- 36 Sashina, E.S., Mihajlovskaya, A.P., Bakaeva, M.A., Kuleshova, A.Y. (2023) Termohromnye Polimery, Volokna i Materialy: Poluchenie i Svoystva. *Tekhnologiya tekstilnoj promyshlennosti*, **5**. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2023_5_20.
- 37 Zhao, J., Zhou, S., Shen, D., Wang, K. Lei, L., Huang, L., Ye, R., Hua, Y., Xu, S., Zhang, X. (2024) Multicolor Luminescent Rare-Earth-Free Glass Ceramic for Thermal Information Indication. *Ceramics International*, Elsevier, **50**, 54856–54861. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.10.213>.
- 38 Zuo, Z. H., Peng, Y. Y., Li, J., Wang, X., Liu, Z. Q., Chen, Y. (2022) Thermal-Responsive Dynamic Color-Tunable Persistent Luminescence from Green to Deep Red for Advanced Anti-Counterfeiting. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, **446**, 136976. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.136976>.
- 39 Van Swieten, T.P., Meijerink, A., Rabouw, F.T. (2022) Impact of Noise and Background on Measurement Uncertainties in Luminescence Thermometry. *ACS Photonics*, American Chemical Society, **9**, 1366–1374. <https://doi.org/10.1021/ACSPHOTONICS.2C00039>.
- 40 Steinegger, A., Klimant, I., Borisov, S.M. (2017) Purely Organic Dyes with Thermally Activated Delayed Fluorescence—A Versatile Class of Indicators for Optical Temperature Sensing. *Advanced Optical Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, **5**, 1700372. <https://doi.org/10.1002/ADOM.201700372>.
- 41 Wang, S., Sun, B., Su, Z., Hong, G., Li, X., Liu, Y., Pan, Q., Sun, J. (2022) Lanthanide-MOFs as Multifunctional Luminescent Sensors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, The Royal Society of Chemistry, **9**, 3259–3266. <https://doi.org/10.1039/D2QI00682K>.
- 42 Bian, C., Song, Z., Ju, T., Lv, H., Yang, H. (2022) Preparation and Application of Red-Emitting Thermo-Sensitive Carbon Quantum Dots. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, American Scientific Publishers, **17**, 233–242. <https://doi.org/10.1166/JNO.2022.3189>.
- 43 Long, M., Li, C., Li, B., Yi, L., Zhang, F. (2025) A Multi-Functional Phosphor Ba₅La₃MgAl₃O₁₅:Pr³⁺ with Diverse Thermal Responses for High Sensitive Temperature Sensing, Photothermochromism Indicator and Patterned Anti-Counterfeiting. *Ceramics International*, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2025.02.395>.
- 44 Brites, C.D.S., Marin, R., Suta, M., Carneiro Neto, A. N., Ximendes, E., Jaque, D., Carlos, L.D. (2023) Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications. *Advanced Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, **35**, 2302749. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202302749>.
- 45 Girisha, H. R., Radha Krushna, B. R., Pruthviraj, I. S., Sharma, S. C., Kavyashree, D., Mohapatra, S.S., George, A., Krithika, C., Manjunatha, K., Wu, S. Y., Sudarmani, R., Nagabhushana, H. (2024) Amalgamation of Composite Flux as Luminescent Armor in Eu³⁺ Doped BaLa₂ZnO₅ Phosphor for Enhanced Luminescence, Combating Counterfeiting, Improving Thermal Sensing and Advanced Forensic Investigations. *Inorganic Chemistry Communications*, Elsevier, **169**, 113109. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2024.113109>.
- 46 Dong, Y., Zhang, S., Zhang, X., Xu, S., Wang, Y., Zhang, J., Liu, T., Chen, B. (2024) Comparative Study on Fluorescence Intensity Ratio and Chromatic Coordinate Temperature Measurement Using CsPbBr₃-Eu³⁺ Co-Doped Glass. *Measurement*, Elsevier, **229**, 114453. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2024.114453>.
- 47 Periša, J., Miličević, B., Čirić, A., Zeković, I., Đorđević, V., Antić, Ž., Dramićanin, M.D. (2025) Advancing Luminescence Thermometry: Employing Multiple Fluorescence Intensity Ratios of YAG:Er³⁺/Mn⁴⁺ Nanocrystals for Supersensitive Temperature Sensing. *Ceramics International*, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2025.03.012>.



- 48 Dramićanin, M.D. (2020) Trends in Luminescence Thermometry. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics Inc., **128**. <https://doi.org/10.1063/5.0014825>.
- 49 Ivanova, A. A., Polikovskiy, T. A., Gontcharenko, V.A., Korshunov, V. M., Kiskin, M. A., Taydakov, I. V., Belousov, Y.A. (2024) Precision across Temperatures: Eu/Tb Luminescent Thermometer with Exceptionally High and Stable Sensitivity from 180 to 320 K. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, **379**, 115969. <https://doi.org/10.1016/J.SNA.2024.115969>.
- 50 Borisov, S.M., Wolfbeis, O.S. (2006) Temperature-Sensitive Europium(III) Probes and Their Use for Simultaneous Luminescent Sensing of Temperature and Oxygen. *Analytical chemistry*, Anal Chem, **78**, 5094–5101. <https://doi.org/10.1021/AC060311D>.
- 51 Borisov, S.M. and Klimant, I. (2008) Blue LED Excitable Temperature Sensors Based on a New Europium(III) Chelate. *Journal of fluorescence*, J Fluoresc, **18**, 581–589. <https://doi.org/10.1007/S10895-007-0302-1>.
- 52 Miyata, K., Konno, Y., Nakanishi, T., Kobayashi, A., Kato, M., Fushimi, K., Hasegawa, Y. (2013) Chameleon Luminophore for Sensing Temperatures: Control of Metal-to-Metal and Energy Back Transfer in Lanthanide Coordination Polymers. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Angew Chem Int Ed Engl, **52**, 6413–6416. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201301448>.
- 53 Ziyatdinova, R.M., Knyazev, A.A., Lapaev, D.V., Galyametdinov, Y.G. (2022) Patent Na Izobretenie RU 211106 U1 „Lyuminescentnyj Ratiometricheskij Termoindikator“. 1–14. https://yandex.ru/patents/doc/RU211106U1_20220520?ysclid=m84e89lal9294422716.
- 54 Hossain, S., Sadoh, A., Ravindra, N.M. (2023) Principles, Properties and Preparation of Thermochromic Materials. *Material Science & Engineering International Journal*, MedCrave Group, LLC, **7**, 146–156. <https://doi.org/10.15406/MSEIJ.2023.07.00218>.
- 55 Ji, Y., Mattsson, A., Niklasson, G. A., Granqvist, C. G., Österlund, L. (2019) Synergistic TiO₂/VO₂ Window Coating with Thermochromism, Enhanced Luminous Transmittance, and Photocatalytic Activity. *Joule*, Cell Press, **3**, 2457–2471. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2019.06.024>.
- 56 Cherkasova, E.V., Cherkasova, T.G., Tatarinova, E.S. (2015) Patent Na Izobretenie RU 2561737 C1 «Neorganicheskiy Obratimyj Termoindikator». <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37437116>.
- 57 Cherkasova, E.V., Cherkasova, T.G. Cvetovoj Termoindikator Na Osnove Bimetallicheskogo Kompleksa. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54203930>.
- 58 Seeboth, A., Löttsch, D. (2013) Thermochromic and Thermotropic Materials. *Thermochromic and Thermotropic Materials*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 1–216. <https://doi.org/10.4032/9789814411035>.
- 59 Panák, O., Držková, M., Kaplanová, M. (2015) Insight into the Evaluation of Colour Changes of Leuco Dye Based Thermochromic Systems as a Function of Temperature. *Dyes and Pigments*, Elsevier Ltd, **120**, 279–287. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2015.04.022>.
- 60 Aklujkar, P. S., Kandasubramanian, B. (2021) A Review of Microencapsulated Thermochromic Coatings for Sustainable Building Applications. *Journal of Coatings Technology and Research*, Springer, **18**, 19–37. <https://doi.org/10.1007/S11998-020-00396-3/METRICS>.
- 61 Zhu, C. F., Wu, A.B. (2005) Studies on the Synthesis and Thermochromic Properties of Crystal Violet Lactone and Its Reversible Thermochromic Complexes. *Thermochimica Acta*, **425**, 7–12. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2003.08.001>.
- 62 Panák, O., Držková, M., Kaplanová, M., Novak, U., Klanjšek Gunde, M. (2017) The Relation between Colour and Structural Changes in Thermochromic Systems Comprising Crystal Violet Lactone, Bisphenol A, and Tetradecanol. *Dyes and Pigments*, Elsevier Ltd, **136**, 382–389. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2016.08.050>.
- 63 Gavara, R., Laia, C. A.T., Jorge Parola, A., Pina, F. (2010) Formation of a Leuco Spirolactone from 4-(2-Carboxyphenyl)-7-Diethylamino-4'-Dimethylamino-1-Benzopyrylium: Design of a Phase-Change Thermochromic System Based on a Flavylum Dye. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, Chemistry, **16**, 7760–7766. <https://doi.org/10.1002/CHEM.200903482>.
- 64 Kim, I., Manivannan, R., Son, Y.A. (2018) Thermally Reversible Fluorans: Synthesis, Thermochromic Properties and Real Time Application. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, J Nanosci Nanotechnol, **18**, 3299–3305. <https://doi.org/10.1166/JNN.2018.14705>.
- 65 Di Nunzio, M. R., Gentili, P. L., Romani, A., Favaro, G. (2010) Photochromism and Thermochromism of Some Spirooxazines and Naphthopyrans in the Solid State and in Polymeric Film. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 6123–6131. <https://doi.org/10.1021/JP9109833>.
- 66 Ahmed, Saleh A., Okasha, Rawda M., Khairou, Khalid, S., Afifi, Tarek H. Mohamed, Abdel Aleam



- H., Abd-El-Aziz, A.S. (2017) Design of Thermochromic Polynorbornene Bearing Spiropyran Chromophore Moieties: Synthesis, Thermal Behavior and Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment. *Polymers* 2017, Vol. 9, Page 630, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, **9**, 630. <https://doi.org/10.3390/POLYM9110630>.
- 67 Kortekaas, L., Browne, W.R. (2019) The Evolution of Spiropyran: Fundamentals and Progress of an Extraordinarily Versatile Photochrome. *Chemical Society reviews*, Chem Soc Rev, **48**, 3406–3424. <https://doi.org/10.1039/C9CS00203K>.
- 68 Zhao, X. C., Fu, Y. K., Lei, Y. L., Wong-Ng, W., Wang, C., Gu, Q., Zhou, W., Wang, S. Y., Liu, W.F. (2022) Crystal Structure and Thermochromic Behavior of the Quasi-0D Lead-Free Organic-Inorganic Hybrid Compounds (C₇H₉NF)₈M₄I₁₆ (M = Bi, Sb). *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier Ltd, **899**. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.163278>.
- 69 Yu, H., Wei, Z., Hao, Y., Liang, Z., Fu, Z., Cai, H. (2017) Reversible Solid-State Thermochromism of a 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Structure Based on Iodoplumbate and 2-Aminomethyl-Pyridine. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **41**, 9586–9589. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02229H>.
- 70 Mitzi, D.B. (2001) Templating and Structural Engineering in Organic-Inorganic Perovskites. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, **0**, 1–12. <https://doi.org/10.1039/B007070J>.
- 71 Fu, H., Jiang, C., Luo, C., Lin, H., Peng, H. (2021) A Quasi-Two-Dimensional Copper Based Organic-Inorganic Hybrid Perovskite with Reversible Thermochromism and Ferromagnetism. *European Journal of Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons Inc, **2021**, 4984–4989. <https://doi.org/10.1002/EJIC.202100811>.
- 72 Dinesh. (2025) Temperature-Responsive Opto-Electrical Characteristics Combined with Reversible Thermochromism in Copper Chloride Hybrid Perovskite for Smart Window Applications. *Ceramics International*, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2025.02.404>.
- 73 Xie, G., Wang, L., Ju, D., Yao, C., Wang, X., Song, S., Qu, Y., Li, H., Tao, X. (2022) Thermochromism Perovskite (COOH(CH₂)₃NH₃)₂PbI₄ Crystals: Single-Crystal to Single-Crystal Phase Transition and Excitation-Wavelength-Dependent Emission. *The journal of physical chemistry letters*, J Phys Chem Lett, **13**, 214–221. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.1C03458>.
- 74 Sadoh, A., Hossain, S., Ravindra, N.M. (2021) Thermochromic Polymeric Films for Applications in Active Intelligent Packaging-An Overview. *Micromachines*, Micromachines (Basel), **12**. <https://doi.org/10.3390/M12101193>.
- 75 Yu, L., Hsu, S.L. (2012) A Spectroscopic Analysis of the Role of Side Chains in Controlling Thermochromic Transitions in Polydiacetylenes. *Macromolecules*, American Chemical Society, **45**, 420–429. https://doi.org/10.1021/MA201519V/ASSET/IMAGES/MEDIUM/MA-2011-01519V_0007.GIF.
- 76 Jochum, F. D., Theato, P. (2013) Temperature- and Light-Responsive Smart Polymer Materials. *Chemical Society Reviews*, Chem Soc Rev, **42**, 7468–7483. <https://doi.org/10.1039/C2CS35191A>.
- 77 Guo, R., Shen, Y., Chen, Y., Cheng, C., Ye, C., Tang, S. (2024) KCA/Na₂SiO₃/PNIPAm Hydrogel with Highly Robust and Strong Solar Modulation Capability for Thermochromic Smart Window. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, **486**, 150194. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.150194>.
- 78 Yan, Y., Liu, L., Cai, Z., Xu, J., Xu, Z., Zhang, D., Hu, X. (2016) Plasmonic Nanoparticles Tuned Thermal Sensitive Photonic Polymer for Biomimetic Chameleon. *Scientific Reports* 2016 6:1, Nature Publishing Group, **6**, 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep31328>.
- 79 Galyametdinov, Y.G., Krupin, A. S., Knyazev, A.A. (2022) Temperature-Sensitive Chameleon Luminescent Films Based on PMMA Doped with Europium(III) and Terbium(III) Anisometric Complexes. *Inorganics*, MDPI, **10**, 94. <https://doi.org/10.3390/INORGANICS10070094/S1>.
- 80 Knyazev, A.A., Karyakin, M. E., Heinrich, B., Donnio, B., Galyametdinov, Y.G. (2021) A Facile Approach for the Creation of Heteroionic Lanthanidomesogens-Containing Uniform Films with Enhanced Luminescence Efficiency. *Dyes and Pigments*, Elsevier, **187**, 109050. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2020.109050>.
- 81 Top Companies in Thermochromic Materials Market 2024 - Leading Players & Market Analysis. <https://www.reportsanddata.com/report-detail/thermochromic-materials-market/market-companies>.



- 82 Stuart, M.A.C., Huck, W. T.S., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., Sukhorukov, G. B., Szleifer, I., Tsukruk, V. V., Urban, M., Winnik, F., Zauscher, S., Luzinov, I., Minko, S. (2010) Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials. *Nature Materials* 2010 9:2, Nature Publishing Group, **9**, 101–113. <https://doi.org/10.1038/nmat2614>.
- 83 Mrinalini, M., Prasanthkumar, S. (2019) Recent Advances on Stimuli-Responsive Smart Materials and Their Applications. *ChemPlusChem*, John Wiley & Sons, Ltd, **84**, 1103–1121. <https://doi.org/10.1002/CPLU.201900365>.
- 84 Cai, Z., Liu, T., Montefort, J. (2018) Numerical Inverse Method for Calculating Heat Flux in Temperature-Sensitive-Coating Measurement on a Finite Base. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Pergamon, **127**, 1099–1113. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2018.06.094>.
- 85 Liu, T., Montefort, J., Stanfield, S., Palluconi, S., Crafton, J., Cai, Z. (2018) Analytical Inverse Heat Transfer Method for Temperature-Sensitive-Coating Measurement on a Finite Base. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Pergamon, **118**, 651–662. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2017.11.020>.
- 86 Loskutova, A. D., Korolev, A.P. (2021) The Analysis of Properties of Thermal Sensitive Elements in Measuring Devices for Thermal Properties of Materials. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, Tambov State Technical University, **27**, 461–467. <https://doi.org/10.17277/VESTNIK.2021.03.PP.461-467>.
- 87 Matrosova, A.S., Bulyga, D.V., Sadovnichij, R.V., Pchelkin, G.A., Shurupov, D.N., Demidov, V.V., Evstrop'ev, S.K., Nikonorov, N.V., Dukel'skij, K.V., Podruhin, Yu.F., Slobozhaninov, A.A. (2021) Lyuminescentnyj Volokonno-Opticheskij Datchik Temperatury Na Osnove Nanokristallov CE:YAG i Mnogomodovogo Volokonno Svetovoda. *Foton-ekspress*. <https://doi.org/10.24412/2308-6920-2021-6-282-283>.
- 88 Denker, B., Galagan, B., Osiko, V., Sverchkov, S., Balbashov, A. M., Hellström, J. E., Pasiskevicius, V., Laurell, F. (2007) Yb³⁺, Er³⁺:YAG at High Temperatures: Energy Transfer and Spectroscopic Properties. *Optics Communications*, **271**, 142–147. <https://doi.org/10.1016/J.OPTCOM.2006.09.046>.
- 89 Liu, Y., Fan, J., Plamthottam, R., Gao, M., Peng, Z., Meng, Y., He, M., Wu, H., Wang, Y., Liu, T., Zhang, C. and Pei, Q. (2021) Automatically Modulated Thermoresponsive Film Based on a Phase-Changing Copolymer. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, **33**, 7232–7241. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.1C01389>.
- 90 Zolotuhina, N.A., Mihajlenko, Yu.A., Tihomirova, A.V., Triasynov, B.G., T. i Chenskaya, V.V. (2015) Kompleksy Perekhodnyh Metallov s Organicheskimi Ligandami. *Polzunovskij vestnik*. <https://cyberleninka.ru/article/n/kompleksy-perehodnyh-metallov-s-organicheskimi-ligandami>.
- 91 Nikiforov, A.L., Karasev, E.V., Bulgakov, B.V., Zhivotyagina, C.N. (2015) Ispolzovanie Termohromnyh Materialov v Kachestve Signal'nyh Sredstv Preduprezhdeniya Pozharov v Elektroustanovkah. *Pozharovzryvobezopasnost*, **24**, 41–47. <https://doi.org/10.18322/PVB.2015.24.09.41-47>.
- 92 Perovskity Proizvedut Revolyuciyu Na Rynke Fasadnogo Ostekleniya. https://tybet.ru/content/articles/index.php?SECTION_ID=385&ELEMENT_ID=114003.
- 93 Alamri, S.N. (2009) The Temperature Behavior of Smart Windows under Direct Solar Radiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 1657–1662. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2009.05.011>.
- 94 Khaled, K., Berardi, U., Schlaf, M., Soldatov, D. V. (2025) Hydrothermal Synthesis and Energy Saving Potential of Thermochromic VO₂ Nanocomposite Window Coatings in Temperate North American Climates. *Solar Energy*, Pergamon, **291**, 113411. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2025.113411>.
- 95 Balasubramanian, V., Suryakumar, V., Venugopal, B., Hariprasad, N. (2023) Perovskite Materials- an Introduction. Viswanathan, B., Ed., National Centre for Catalysis Research Internal Bulletin. https://www.researchgate.net/publication/370100194_PEROVSKITE_MATERIALS-AN_INTRODUCTION.
- 96 Gordeev, G.O., Vasil'ev, V.V., Kozyrev, E.N. (2020) Perovskity, Perspektivy Razvitiya. *Nauchnye mezhdisciplinarnye issledovaniya*. <https://doi.org/10.24412/CL-36007-2020-8-1-48-51>.
- 97 Steklo Novogo Pokoleniya, Sposobnoe Menyat Cvet i Vyrabatyvat Elektrichestvo Pri Nagrevanii Solnechnym Svetom. <https://archi.ru/news/92394/steklo-novogo-pokoleniya-sposobnoe-menyat-cvet-i-vyrabatyvat-elektrichestvo-pri-nagrevanii-solnechnym-svetom>.



- 98 Ma, Y., Zhu, B. (2009) Research on the Preparation of Reversibly Thermochromic Cement Based Materials at Normal Temperature. *Cement and Concrete Research*, **39**, 90–94. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2008.10.006>.
- 99 Tatičková, Z., Kudláček, J., Zoubek, M., Kuchař, J. (2023) Behaviour of Thermochromic Coatings under Thermal Exposure. *Coatings 2023*, Vol. 13, Page 642, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, **13**, 642. <https://doi.org/10.3390/COATINGS13030642>.
- 100 Granadeiro, V., Almeida, M., Souto, T., Leal, V., Machado, J., Mendes, A. (2020) Thermochromic Paints on External Surfaces: Impact Assessment for a Residential Building through Thermal and Energy Simulation. *Energies 2020*, Vol. 13, Page 1912, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, **13**, 1912. <https://doi.org/10.3390/EN13081912>.
- 101 Calovi, M., Zanardi, A., Rossi, S. (2023) Improvement of the Thermal Efficiency of Organic Roof-Coatings through Design Aimed at Increasing the Durability of Thermochromic Pigments. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, **185**, 107928. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2023.107928>.
- 102 Berdahl, P., Akbari, H., Levinson, R., Miller, W.A. (2008) Weathering of Roofing Materials – An Overview. *Construction and Building Materials*, Elsevier, **22**, 423–433. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2006.10.015>.
- 103 Lima, O., Cardoso, P., Segundo, I.R. and Freitas, E., Costa, M.F.M., Nascimento, H., Afonso, C., Landi, S., Teixeira, V., Carneiro, J. (2022) Thermochromism Applied to Transportation Engineering: Asphalt Roads and Paints. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, **2407**, 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2407/1/012042>.
- 104 Zhang, J., Xu, T. (2024) Developments and Thermal Properties of Thermochromic Microcapsule and Thermochromic Asphalt-Based Composite Coatings. *Construction and Building Materials*, Elsevier, **438**, 137184. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.137184>.
- 105 Hu, J., Gao, Q., Yu, X. (2014) Characterization of the Optical and Mechanical Properties of Innovative Multifunctional Thermochromic Asphalt Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, American Society of Civil Engineers, **27**, 04014171. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001132](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001132).
- 106 Liu, Y., Wu, Y., Ma, Y., Wang, P., Yu, B., Pei, X., Liu, S., Zhou, F. (2024) Reversible Thermochromic and Heat Storage Coating for Adaptive de/Anti-Icing and Thermal Regulation. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, **482**, 148837. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.148837>.
- 107 Jang, Y. I., An, B.K. (2015) Hyperbranched Polyester Copolymers for Thermal Printing Papers: The Effects of Alkyl Chain Units in the Polymer Backbone on Developing Capability. *Polymer*, Elsevier, **78**, 193–201. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2015.10.004>.
- 108 Proskuryakov, E.N., Bykova, O.V. (2018) Kachestvo Zapisi Na Termochuvstvitel'nye Plastiny Ofsetnoj Pechati. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta*. <https://cyberleninka.ru/article/n/kachestvo-zapisi-na-termochuvstvitelnye-plastiny-ofsetnoy-pechati>.
- 109 Ilia, S.A. (2005) Kraski Specialnogo Naznacheniya. *PUBLISH*, **7**, 13–17.
- 110 Abdollahi, A., Roghani-Mamaqani, H., Razavi, B., Salami-Kalajahi, M. (2020) Photoluminescent and Chromic Nanomaterials for Anticounterfeiting Technologies: Recent Advances and Future Challenges. *ACS nano*, ACS Nano, **14**, 14417–14492. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.0C07289>.
- 111 Medyak, D.M., Kolesova, M.S. (2019) Sozdanie Minimalnogo Zashchitnogo Kompleksa Dlya Upakovочноj Produkcii. *Trudy BGTU. Seriya 4: Print- i mediatekhnologii, UO «Belorusskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet»*. <https://cyberleninka.ru/article/n/sozdanie-minimalnogo-zaschitnogo-kompleksa-dlya-upakovочноj-produkcii?ysclid=m847glaw5994324845>.