

文章编号:1001-5078(2013)06-0639-06

· 红外技术及应用 ·

热致变发射率 VO₂ 涂层织物的红外隐身性能研究

刘影, 王薇, 钟毅, 张琳萍, 毛志平
(东华大学生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要:通过水解 VOSO₄ 并经二次煅烧成功制备了具有热致相变的功能型材料 M 相 VO₂, 采用 XRD, DSC, SEM, EDS, FTIR, 纳米粒度测试等检测手段对终产物的物理化学性质及其相变性能进行表征, 并将其与水性聚氨酯共混在涤棉织物上涂层, 测定了 8 ~ 14 μm 波段的红外发射率。结果表明: VO₂ 在由 B 相到 M 相的转变过程中发生微观形态的变化; 制备得到的 M 相 VO₂ 在温度升高过程中发生明显的半导体 - 金属相变, 变为 R 相, 其红外透过率变化最高可达 15%; 湿膜膜厚 150 μm、粒径 156 nm 时, 复合涂层获得最佳热致变发射率性能, 最大突变量可达 15%, 能够有效降低军事目标因外界环境发射率变化而重新暴露的危险。

关键词: 红外隐身; M 相 VO₂; 变发射率; 涂层织物

中图分类号: TB383.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2013.06.010

Study on infrared stealth performance of thermochromic-emissivity fabrics with VO₂ coating

LIU Ying, WANG Wei, ZHONG Yi, ZHANG Lin-ping, MAO Zhi-ping

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Thermochromic VO₂(M) powders are successfully synthesized through hydrolyzing the vanadyl sulfate and the following two-step calcination. The physical-chemical and phase transformation performance of the ultimate products are characterized by DSC, XRD, SEM, EDS, FTIR and nanoparticle size analyzer. VO₂(M) is coated on cotton/polyester fabrics with water borne polyurethane, and the emissivity of the coated fabrics is measured in 8 ~ 14 μm wavelength range. The results show that the morphology of VO₂ is changed during the process from B to M phase. The VO₂ from B to M phase happens to the semiconductor-to-metal phase transformation in the process of heating. There is a fall of up to 15% in infrared transmissivity, and when wet coating thickness is 150 μm and grain size is 156 nm, the compound coating gains the optimum thermochromic-emissivity, the drop in emissivity reached 15%. It can effectively protect military target as the emissivity changes.

Key words: infrared stealth; M phase vanadium dioxide; variable emissivity; coated fabrics

1 引言

二氧化钒 (VO₂) 具有 R, M, B 和 A 四种晶相。其中, B 相属于介稳态的单斜晶型, 温度升高时向四方晶型 R 相和介稳 A 相转变, 常压下变为 R 相, 只有特殊压力下才出现 A 相, 而 R 相随温度降低又进而转变为单斜晶型 M 相^[1]。其中, VO₂(M) 属于半导体, 具有较高的红外透过率, VO₂(R) 属于导体, 具有较高的红外反射率^[2]。伴随相变现象的发生,

其光学、电学和磁学性质也会发生突变^[3]。在军事领域, 红外制导和红外成像制导武器的发现、识别和跟踪目标的能力越来越强, 并且具有全天候工作的

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划 (No. NCET-07-0174) 资助。

作者简介: 刘影 (1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 VO₂ 及掺杂 VO₂ 的制备与应用。E-mail: liuying19861226@163.com

收稿日期: 2012-11-01

能力^[4],为提高军事目标的生存力和战斗力,世界各国都在努力发展反红外探测技术。涂层是其中一种最常用、最直接的隐身手段,在该领域,低发射率材料是实现热红外隐身的关键^[5-6]。然而,在实际作战过程中军事目标的红外辐射强度受到太阳辐射强度、温度、湿度等动态因素的影响,单纯的恒定发射率隐身材料会使目标在不同条件下与背景的融合程度不同,从而重新暴露目标^[7],这种需求促进了M相VO₂材料在红外隐身领域的应用研究。F. Guinneton等人^[8]的研究表明,在8~12 μm波段M相VO₂薄膜和粉体在相变前后均会发生红外发射率的突变,相变后发射率可低至0.40。因此,M相VO₂作为变发射率材料在动态隐身方面具有潜在的应用前景。然而,对其在红外隐身织物方面的应用研究,目前尚未有文献报道。

基于Jianqiu Shi等人^[9]的研究,本文在其基础之上通过水解VOSO₄,经二次煅烧得到M相VO₂,将其与水性聚氨酯共混制备具有热致变发射率性能的复合涂层。实验发现,粒径和膜厚对发射率有影响,进而研究了涂层发射率与二者的关系,经探讨得到了制备变发射率涂层的最优条件。

2 实验

2.1 实验材料

水合硫酸氧钒(VOSO₄·xH₂O,上海华亭化工厂有限公司),碳酸氢钠(NaHCO₃,AR,上海国药集团),无水乙醇(CH₃CH₂OH,AR,上海国药集团),水性聚氨酯PU-3645(固含量35%,三升贸易有限公司),分散剂Displex CP5(固含量40%,威来惠南有限公司)。

2.2 M相VO₂的制备

室温条件下,将0.25 mol NaHCO₃溶液滴入0.125 mol VOSO₄溶液中,沉淀物经微孔滤膜减压过滤后依次用去离子水、无水乙醇洗涤,将烘干后的棕色粉体置于瓷坩锅中,800℃下氮气气氛中煅烧3 h,得到草绿色B相VO₂粉体。将制备得到的粉末再次置于气氛炉中,氮气气氛下600℃煅烧得到具有热致相变现象的蓝黑色粉体,即为M相VO₂。

2.3 热致变发射率涂层的制备

将M相VO₂粉体、水、分散剂和锆珠置于行星式球磨机中,800 r/min研磨30~240 min得到VO₂分散液,将其与水性聚氨酯(WPU)混合制备固含量25%的涂料,采用自动涂布机将其涂覆于涤棉织物

上,得到热致变发射率复合涂层。

2.4 性能表征

采用D/Max-2550 PC型X射线衍射仪(XRD)对产物的物相组成进行分析,2θ测量范围为25°~70°,测量准确性≤0.01°;使用204F1型差示扫描量热仪(DSC)对M相VO₂进行相变测试分析,空气气氛中进行,升降温速率10℃/min;扫描电镜测试(SEM)采用JSM-5600LV型扫描电子显微镜,对M相VO₂的微观形貌进行观察;采用IE300X型X射线能谱仪(EDS)测定产物中的元素组成,为了使样品具有良好的导电性,测试前需进行喷金处理;光学性能测试在NEXUS-670型傅里叶红外光谱仪(FTIR)上进行,红外光谱最高分辨率为0.09 cm⁻¹;采用IR-2双波段红外发射率测试仪对涂层织物在8~14 μm波段内的发射率进行测定。

3 结果与讨论

3.1 VO₂物相分析

利用XRD对所制备的M相VO₂粉体进行了晶体结构表征,如图1所示。从图中可以看出,VO₂粉体在2θ=26.82°,2θ=27.84°,2θ=33.48°,2θ=36.86°,2θ=45.48°,2θ=55.36°,2θ=55.50°,2θ=57.48°等处均出现了明显的衍射峰,与标准M相VO₂数据卡片JCPDS 43-1051峰型吻合,衍射峰是由金红石结构的单斜晶型引起的。因此,从晶体结构的角度分析,实验得到了较为纯净的M相VO₂。

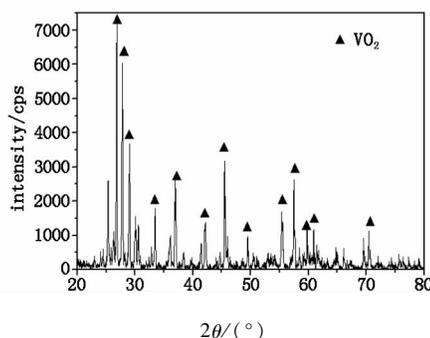


图1 M相VO₂粉体的XRD谱图

3.2 VO₂相变测试分析

VO₂在由单斜晶型的半导体态向四方晶型的金属态转变时伴随有吸热现象^[10],因此通过检测DSC曲线在相变点附近是否出现明显的吸热放热峰来验证相变现象的发生。图2为M相VO₂的DSC升温-降温曲线。由图可知,升温过程中M相VO₂在67.9℃附近出现了明显的吸热峰,与Morin^[6]报道的68℃完全一致,相变焓可达23.5 J/g。该过程结

束后,测试样品又以相同速率降温,得到降温的相变曲线。如图2所示,降温过程中发生相变的温度点降至62.0℃,相变焓也有略微降低,为21.4 J/g。结果表明:M相VO₂随温度产生的相变是完全可逆的,降温过程中的相变点较升温过程降低了6℃,相变焓变化率为8.93%。

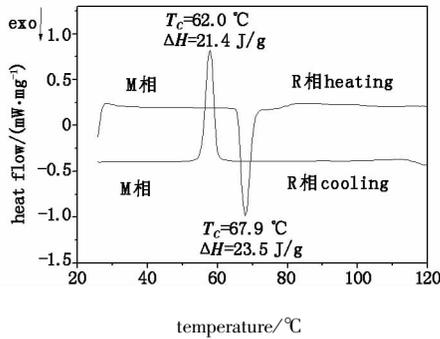
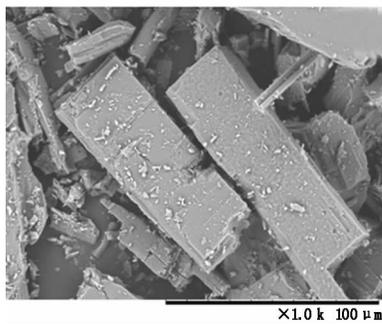


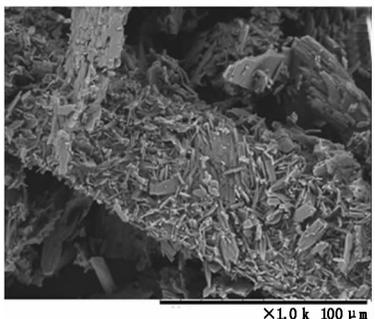
图2 M相VO₂的DSC升温-降温曲线

3.3 VO₂ 微观形貌及元素测试分析

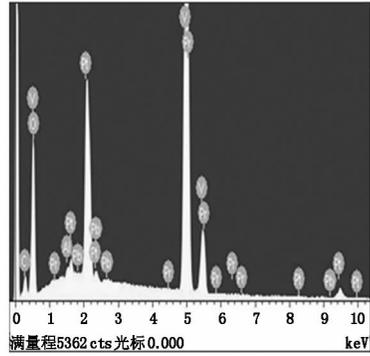
为了观察B相和M相VO₂在微观形态上的差异,实验对二者进行了扫描电镜分析。如图3(a)和图3(b)所示,B相VO₂呈现出较完整的块状结构,但经二次煅烧处理后,块状结构消失并破裂为M相微米级的棒状结构。经DSC测试验证,棒状结构的M相VO₂粉体具有明显的相变现象。图3(c)为该粉体的EDS谱图,由测试结果可知,该粉体所含的化学元素主要有V和O,并未出现其他元素的衍射峰,说明该方法制备的M相VO₂纯度较高。



(a) B相



(b) M相



(c) VO₂粉体SEM图像及对应的M相VO₂EDS谱图

图3 B相、M相VO₂粉体SEM图像及对应的M相VO₂EDS谱图

3.4 VO₂ 的红外透过率测试

图4为不同温度下的傅里叶红外谱图,测试结果表明,在全波段范围内,温度高于相变点时得到的透过率曲线与相变前明显不同,尤其在1250~750 cm⁻¹波数范围(即对应远红外8~14 μm波段),相变前后透过率变化量可达15%。这一结果表明,M相VO₂在相变前后发生了红外透过率的突变,特别是在“大气窗口”8~14 μm波段,透过率变化是该物质光学性质的一种体现性,同时也佐证了其发射率的变化。

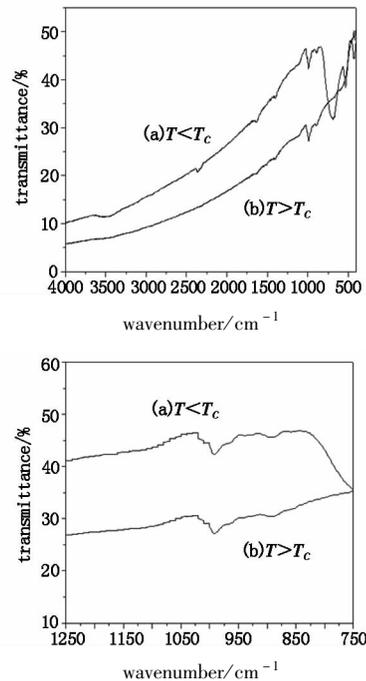


图4 VO₂(M)在全波段相变前

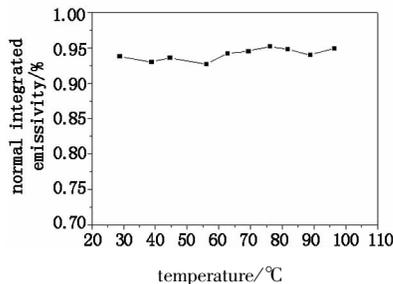
(a)和相变后(b)(上)及在8~14 μm波段相变前

(a)和相变后(b)(下)的透过率曲线

3.5 共混涂层热致变发射率性能测试

将不同研磨时间得到的VO₂/水分散体系进行粒径分析,并与水性聚氨酯混合后在涤棉织物上涂

层,测定不同温度下的发射率变化。图5(a)为纯水性聚氨酯涂层的发射率随温度的变化曲线,在30~100℃温度范围内,发射率在0.935~0.950之间波动,并未出现对温度的规律性变化,而VO₂/水性聚氨酯复合涂层则在68℃前后出现明显的发射率变化,如图5(b)~图5(e)所示。表1列出了不同研磨时间下得到的VO₂粒径测试结果及其复合涂层在相变前后的发射率变化。数据显示,研磨时间的增加能够有效降低粒径尺寸,研磨120 min后得到最小粒径113.6 nm,继续延长研磨时间粒径反而增加。这是由于研磨一方面能够打开团聚的颗粒,也能在一定程度上破坏原始尺寸的晶粒,粒径的持续降低会增大颗粒表面的表面能,使之重新团聚。另一方面,发射率的变化幅度随研磨时间的增加而呈现下降趋势,说明研磨时间的延长会造成VO₂相变性能的不断减退。因此,综合相变性能和分散性能的优劣,最佳的研磨时间应控制在60 min左右,得到最佳粒径156.0 nm。



(a) WPU

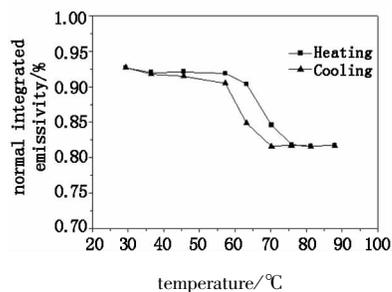
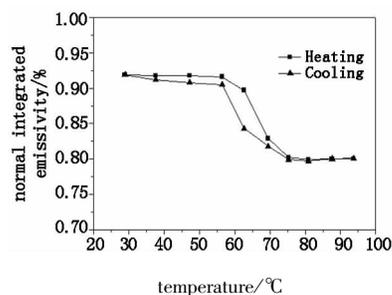
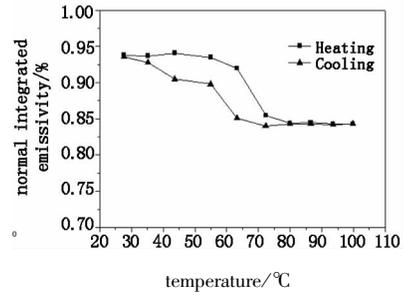
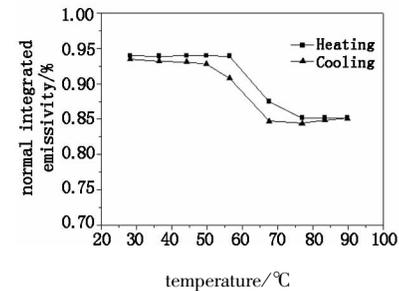
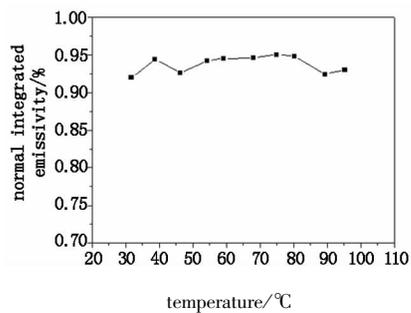
(b) VO₂ 球磨 30 min 复合涂层(c) VO₂ 球磨 60 min 复合涂层(d) VO₂ 球磨 120 min 复合涂层(e) VO₂ 球磨 240 min 复合涂层

图5 不同研磨时间对发射率的影响

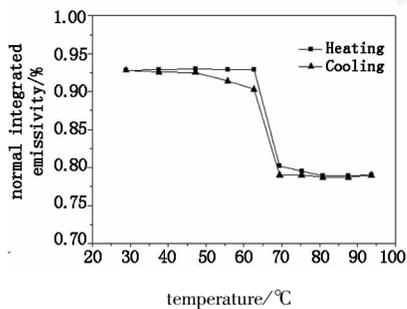
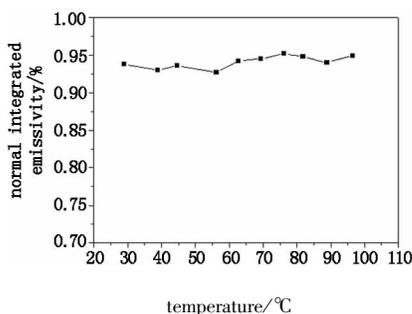
表1 研磨时间对粒径、分散性及发射率的影响

研磨时间 /min	平均粒径 /nm	分散性	发射率 30 °C	发射率 80 °C
30	346.7	三天后聚沉	0.922	0.805
60	156.0	好	0.919	0.798
120	113.6	好	0.927	0.842
240	233.8	好	0.929	0.853

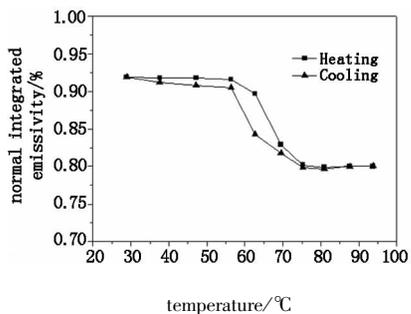
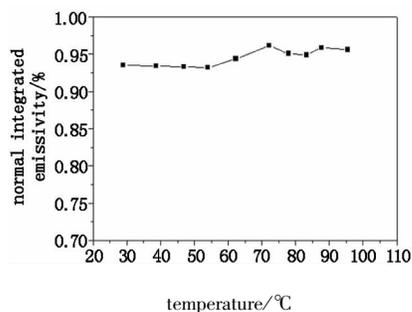
经球磨60 min的VO₂分散体与水性聚氨酯共混制备不同膜厚的复合涂层并测其发射率,用以研究膜厚对发射率的影响。图6(a)、图6(c)、图6(e)分别为湿膜膜厚75 μm,150 μm,300 μm的水性聚氨酯涂层发射率随温度的变化曲线,图6(b)、图6(d)、图6(f)分别为湿膜膜厚75 μm,150 μm,300 μm的VO₂/水性聚氨酯复合涂层发射率随温度的变化曲线。通过对比可知,复合涂层在VO₂相变点前后发生明显的发射率变化,膜厚为150 μm时可达最大的发射率突变量。这是由于初始阶段随膜厚的增加,VO₂的含量随之增加,使其在涂层中的相变性能得到加强。而超过一定膜厚后,水性聚氨酯的作用逐渐凸显,削弱了VO₂因量增而产生的热致相变特性。因此,为获得较优的热致变发射率性能,VO₂/水性聚氨酯复合涂层的湿膜膜厚应控制在150 μm左右。



(a) WPU 75 μm

(b) VO₂/WPU 复合涂层 75 μm

(c) WPU 150 μm

(d) VO₂/WPU 复合涂层 150 μm

(e) WPU 300 μm

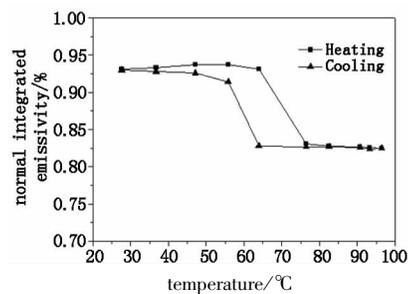
(f) VO₂/WPU 复合涂层 300 μm

图6 不同膜厚对发射率的影响

4 结论

(1) 以水合硫酸氧钒为钒源,经二次煅烧成功制备得到了 M 相 VO₂,与 R 相具有良好的循环可逆性,降温过程中的相变点降至 62.0 °C,相变焓也略有降低。

(2) VO₂ 从 B 相向 M 相的转变过程中伴随着微观形态的改变,逐渐由块状破裂为微米棒状结构。

(3) 制备得到的 M 相 VO₂ 相变前后在全波段范围内发生红外透过率的突变,尤其在远红外波段,突变量可达 15%。

(4) VO₂/水性聚氨酯复合涂层在湿膜膜厚 150 μm、球磨时间 60 min 时得到最优的热致变发射率性能,相变后涂层织物发射率最低可至 0.798。

本文阐述了一种制备高纯度 M 相 VO₂ 粉体的新方法,实验手段简单,危险性小,所得粉体组成均匀且成分可控,与水性聚氨酯共混得到的复合涂层在 8 ~ 14 μm 波段内具有良好的热致变发射率性能,这一性能使其在红外隐身领域具有巨大的应用前景。

参考文献:

- [1] Qi Ji, Ning Guiling, Liu Junlong. Recent research progress in vanadium dioxide powder[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(8): 1513. (in Chinese) 齐济, 宁桂玲, 刘俊龙. 二氧化钒粉体研究的新进展[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1513.
- [2] F Guinneton, L Sauques, J C Valmalette, et al. Role of surface defects and microstructure in infrared optical properties of thermochromic VO₂ materials[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(1): 63-73.
- [3] F J Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. Phys. Rev. Lett., 1959, 3(1): 34-36.
- [4] Feng Yunsong, Lu Yuan, Fan Bin, et al. Realization and analysis of a dynamic infrared stealth technique[J]. Laser

- & Infrared, 2007, 37(6): 558 - 560. (in Chinese)
- 冯云松, 路远, 范彬, 等. 一种动态红外隐身技术的实现与分析[J]. 激光与红外, 2007, 37(6): 558 - 560.
- [5] Jiang Yueqiang, Tang Xiangzhong, Wang Jianhua, et al. Preparation and infrared characteristics analysis of ITO nanocomposite coating[J]. Chemistry & Bioengineering, 2007, 24(1): 10 - 12. (in Chinese)
- 蒋跃强, 唐先忠, 王建华, 等. 纳米掺锡氧化铟涂层的制备及其红外特性分析[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(1): 10 - 12.
- [6] Kiyoshi Chiba, Toshiyuki Takahashi, Takashi Kageyama, et al. Low-emissivity coating of amorphous diamond-like carbon/Ag-alloy multilayer on glass [J]. Applied Surface Science, 2005, 246(1 - 3): 48 - 51.
- [7] Liu Dongqing, Zheng Wenwei, Cheng Haifeng, et al. Study on variable emissivity thermochromic VO₂ coatings[J]. Infrared Technology, 2008, (11): 117 - 119. (in Chinese)
- 刘冬青, 郑文伟, 程海峰, 等. 热致变发射率 VO₂ 涂层研究及应用 [J]. 新技术新工艺, 2008, (11): 117 - 119.
- [8] F Guinneton, L Sauques, J C Valmalette. Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂: electrical and infrared properties [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001, 62: 1229 - 1238.
- [9] Jianqiu Shi, Shuxue Zhou, Bo You, et al. Preparation and thermochromic property of tungsten-doped vanadium dioxide particles [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91(19): 1856 - 1862.
- [10] Changzheng Wu, Jun Dai, Xiaodong Zhang, et al. Direct confined-space combustion forming monoclinic vanadium dioxides [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2010, 49(1): 134 - 137.