可用于红外隐身的纳米石墨薄膜 热辐射调制器的研究



苏金朝1,毛博1,任梦帅1,牛璐阳1,袁志1,王沛1,丁佩1,2 1.郑州航空工业管理学院,河南郑州 450046 2.河南省航空材料与应用技术重点实验室,河南 郑州 450046

摘 要:碳材料以重量轻、比表面积大、机械强度高、导电性好等特性在隐身技术领域有巨大的应用潜力。本文基于化学气 相沉积方法,通过优化生长温度、降温速率和氢气流量制备出厚度为500~700nm、表面褶皱且具有高结晶度的石墨薄膜。进 一步通过构建夹层结构的中红外热辐射调制器,研究了离子插入对纳米石墨薄膜红外热辐射性能的影响,发现在0~4V电压 调控范围,通过电控制离子液体插入,石墨薄膜的红外发射率可以从0.38降低到0.06,且红外发射率调谐性能可逆。这种纳 米石墨薄膜可以作为一种新型的智能热表面材料,用于复杂背景下的动态热伪装或红外隐身,同时其发射率可动态调谐的 性能使其在辐射冷却、个人热管理和红外通信等方面也有巨大的潜在应用价值。

关键词:热辐射调制器;红外隐身;纳米石墨薄膜;石墨烯;发射率

中图分类号:TN21

文献标识码:A

按照频谱范围不同或探测技术的不同,隐身可分为雷 达隐身、红外隐身、可见光隐身、激光隐身等。发展各类隐 身技术需要研发相应的隐身材料[1-2]。自然界中的所有物 体都要向外辐射红外线,随着红外探测和电子信息技术的 发展,红外隐身和热伪装技术受到越来越多的关注。通过 改变目标温度或者涂覆低发射率的涂层可以抑制红外辐 射实现红外隐身。直接改变目标温度在实际操作中很难 实现,一旦目标温度发生变化就会造成隐身或伪装失败。 采用低发射率材料降低目标红外辐射强度虽然是目前实 现红外隐身的主要途径,但环境发生变化时,低发射率涂 层会因为无法改变发射率而使隐身或伪装无效。因此,新 一代红外隐身材料需要适用于多变的背景环境和背景温 度。发展具有动态可控红外发射率的自适应红外隐身材 料或系统,使目标的红外辐射特征可以随环境的红外辐射 特征进行自动调节,是未来红外隐身技术发展的重要方 向。红外发射率可动态调控的材料或系统在自适应红外 热伪装^[3]、辐射冷却^[4]、个人热管理^[5]和红外通信^[6]等领域 都具有重要的应用价值。目前,人们已开发出多种能够实

DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2023.11.013

现热伪装功能的材料,如相变材料(PCM)^[7]、生物仿生材 料^[8]、电致变色材料^[9],并提出了温度^[10]、电^[11]、机械^[12]、湿 度[13]等各种动态调控策略[14]。其中,电控制材料发射率因 被认为是一种相对精确、低能耗的解决方案而受到极大 关注[9]。

石墨烯具有优异的光学、电学和力学性能[15],在外部电 激励条件下表现出动态可调谐的电磁响应[16-17]。虽然石墨 烯具有从可见光到微波的广谱吸收,但由于单层石墨烯的 固有吸收在中红外范围内非常小(约为2%),因此通过电子 掺杂改变单层或少层石墨烯的光吸收来动态控制热辐射并 不现实。2014年, E. O. Polat等[18]提出了一类基于多层石墨 烯薄膜(30~100层)的新型柔性电致变色器件,该器件能够 通过离子插层实现对透射率的调制。这种变化是由离子液 体在外部电压作用下插入石墨烯层,提供具有高迁移率的 自由载流子,导致石墨烯费米能级(电导率)和光吸收变化 引起的。2018年, O. Salihoglu等[19]报道了一种自适应的红 外发射率调制器(多层石墨烯/隔离层-离子液体/金属箔), 实现了动态热伪装。他们研究了不同厚度(层数)的石墨烯

收稿日期: 2023-06-05; 退修日期: 2023-08-23; 录用日期: 2023-09-28

基金项目: 航空科学基金(2019ZF055002);河南省自然科学基金(212300410414);郑州航院研究生教育创新计划(2023CX65)

引用格式 : Su Jinchao , Mao Bo , Ren Mengshuai , et al. Study on thermal radiation modulator of nano graphite film for infrared stealth[J]. Aeronautical Science & Technology, 2023, 34(11):96-102. 苏金朝, 毛博, 任梦帅, 等. 可用于红外隐身的纳米石墨薄膜热辐射调制器 的研究[J]. 航空科学技术, 2023, 34(11):96-102.

薄膜的发射率,发现石墨烯膜厚度约为100nm(层数约为 150层)时,具有最大的发射率调制能力(Δε=0.5)。随后,其 他研究人员基于100nm左右厚度的多层石墨烯薄膜开展了 更深入的研究^[20-29],进一步开发了具有不同背电极(刚性和 柔性基板)的红外调制器^[20-22],研究了不同离子液体对调制 多层石墨烯薄膜发射率大小的影响^[23],探索了多层石墨烯 薄膜在可见光到微波范围内的调制能力^[24],证实了多层石 墨烯薄膜的电制变色性能^[25],并利用脉冲电压连续调节石 墨烯膜的红外发射率等^[26-27]。

本文利用化学气相沉积(CVD)法在镍基底上制备出 500~700nm厚的石墨薄膜,考虑到其厚度或石墨烯层数远 远大于报道的多层石墨烯薄膜(约为100nm),称之为纳米 石墨薄膜。虽然已有研究报道指出多层石墨烯薄膜随厚度 进一步增加,发射率调制深度会显著降低^[19,28],但本文研究 发现,所制备的纳米石墨薄膜在离子液体插入时,红外发射 调制深度仍可达到0.32,调谐性能接近甚至超过一些研究 报道中的多层石墨稀薄膜,并且该石墨薄膜的红外热辐射 可以多次循环调制,有望作为智能热表面材料用于红外自 适应热伪装或隐身等多个领域。

1 试验

1.1 纳米石墨薄膜的制备

CVD 是制备大尺寸、高质量的石墨烯薄膜的有效方 法,并且可通过调节多项制备参数从热力学和动力学角度 控制石墨烯薄膜的生长。本文采用CVD方法在30µm厚的 镍箔(99.9%)上制备纳米石墨薄膜。在100mL/min氩气和 一定氢气氛围下,将镍箔衬底加热到生长温度,退火 20min。然后在常压下加入30mL/min流量的甲烷作为碳前 驱体,持续10min。在氢气和氩气流下将管式炉冷却至室 温,将生长有石墨薄膜的镍箔取出。用饱和氯化铁水溶液 蚀刻镍箔,去离子水冲洗石墨薄膜后转移到25µm厚的聚乙 烯(PE)多孔膜上。之后,将干燥过的石墨薄膜/PE 膜置于 滴有适量离子液体、厚度为50µm的铜箔(99.9%)上。离子 液体采用1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐 ([EMIm]NTf₂)。最后,将铜线连接到石墨薄膜和铜箔上, 用于外接电源进行电调制。

1.2 纳米石墨薄膜的表征与测试

采用扫描电子显微镜(JEOL)和激光显微拉曼光谱仪 (HORIBA)对纳米石墨薄膜的形貌和结晶度进行表征。对 于红外发射率的测量,将构建的"石墨薄膜/PE膜+离子液 体/铜箔"多层结构放置在温度可控的陶瓷加热板(C-MAG HP4,IKA)上。石墨薄膜的真实温度和周围环境温度通过 接触式温度计(FLUKE)的热电偶进行测量。利用可编程 直流稳压电源(RIGOL)对石墨薄膜和铜箔施加电压,采用 红外热像仪(Fluke)记录热图像和表观温度。

图1所示为基于纳米石墨薄膜的红外热辐射调制器的 结构和工作原理图。在外加电压作用下,离子液体中的阴 离子插入石墨烯层中,改变石墨薄膜的费米能(电导率),使 其红外辐射性能发生变化。石墨薄膜的平均红外发射率可 用式(1)来计算^[19,23]

$$\varepsilon = (T_{\rm IR}^4 - T_0^4) / (T_{\rm R}^4 - T_0^4) \tag{1}$$

式中,*T*_R、*T*_R和*T*₀分别为红外热像仪显示的样品表观温度、 样品的真实温度和周围环境温度。试验过程中,石墨薄膜 的真实温度和环境温度分别为70℃和25℃。





Fig.1 Structure and working principle diagram of thermal radiation modulator with nano graphite film

2 结果与讨论

2.1 纳米石墨薄膜制备优化和形貌结构

在CVD生长过程中,碳源、生长衬底、载气、压力、温度以及体系加热方式等都会对石墨烯薄膜生长产生重要影响。生长温度不仅会影响碳源分解量,还会影响碳原子在金属表面的扩散和结晶^[19]。为了优化生长温度,保持混合气体比例(H₂:CH₄:Ar =100:30:100mL/min)、生长时间(10min)等条件一致,设置生长温度分别为850°C、900°C、950°C、1000°C和1050°C。不同生长温度下制备的石墨薄膜的拉曼测试结果如图2(a)所示,位于1585cm⁻¹和2720cm⁻¹附近的G峰和2D峰是石墨/石墨烯的特征峰。随着温度的升高,制备的薄膜在外观上呈现金属光泽,拉曼

谱中代表缺陷的D峰(约1345cm⁻¹)开始出现,并逐渐增强,说明石墨薄膜的结晶度不断降低,1050℃条件下样品呈现无定型态。本文选择950℃作为制备石墨薄膜的生长温度。

镍催化甲烷分解生长石墨烯遵循析碳生长机制。在 高温下镍催化甲烷分解,所产生的碳原子渗入镍基底内, 在降温的过程中,碳原子从镍内部析出成核,进而生长成 石墨烯,降温速率会影响石墨烯的层数^[30]。在生长石墨薄 膜的试验中,保持 CH₄: Ar=30:100mL/min、生长时间 10min、生长温度950℃等条件一致,对比了降温速率分别 为5°C/min、10°C/min和15℃/min(自然降温)时制备的样 品。由图2(b)的拉曼谱可知,改变降温速率对石墨薄膜的 结晶度没有明显影响,选择自然降温速率作为后续的试验 生长条件。

氢气含量也是影响石墨烯薄膜质量的重要因素^[31]。不同含量的氢气加入会促进或者抑制碳源的裂解产物,同时 氢气对无定型碳有较大的刻蚀速率,这对降低石墨烯的缺 陷,提升石墨烯质量也有显著效果。但是,氢气含量过高会 促进SP₃相碳的生长。为了获得合适的氢气和甲烷的比例, 保持 CH₄: Ar=30:100mL/min、生长时间10min、生长温度 950℃等条件一致,研究了氢气流量分别为30mL/min、 60mL/min和100mL/min时生长的石墨薄膜的质量。石墨 薄膜的拉曼谱如图2(c)所示,可以看出,100mL/min氢气 时,石墨薄膜具有极高的结晶度,随着氢气含量的逐渐降 低,D峰出现并逐渐增强,代表石墨薄膜的缺陷增加,因此 选择100mL/min氢气作为制备石墨薄膜的生长条件。

通过对制备条件的优化,在混合气体比例H₂:CH₄:

Ar =100:30:100ml/min、生长温度950°C、自然降温条件下 制备出了高结晶度的石墨薄膜。图3为该条件下制备的 石墨薄膜的表面和侧面的扫描电镜图像。由图3(a)可知, 石墨薄膜表面平整度和均匀性较差,分布有大量的褶皱和 沟壑状结构。石墨薄膜粗糙的表面结构应该与镍基底的 表面形貌和晶粒特性有关。使用镍作为金属基底所生长 的石墨烯虽然具有连续性好、容易从衬底剥落等优点,但 是也存在晶粒尺寸小、晶界处的石墨烯较厚、层数难以控 制等问题^[30]。图3(b)的截面图显示制备的石墨薄膜具有 层状结构,厚度为500~700mm。接下来将这种结晶度较高 但表面粗糙的纳米石墨薄膜作为热辐射调制器的电极和 热发射层,测试其电控的红外发射率性能。

2.2 纳米石墨薄膜的动态热辐射调控

在构建的"石墨薄膜/PE隔膜+离子液体/铜箔"红外辐 射调制器中,纳米石墨薄膜充当电极和热辐射层,PE膜既 作为隔离层,也作为离子导电层,当在石墨薄膜和铜箔之 间施加电压时,离子可通过PE膜运动至石墨层。通过红 外热像仪观测石墨薄膜的表观温度,根据式(1)可计算得 到对应的红外发射率。图4(a)所示为偏置电压由0增大 到4V时,石墨薄膜红外发射率值的变化曲线图,其中插图 所示为组装的一个石墨薄膜红外辐射调制器的实物照片。 图4(a)给出了相同条件下制备的两个石墨薄膜样品的试 验结果,它们的发射率曲线接近,说明制备的石墨薄膜的 性能较均一。由图4(a)可知,外加电压增大到2V时,石墨 薄膜的发射率才开始变化,随着电压的继续增大,石墨薄 膜的发射率减小,表现出明显的阶梯行为。当电压增大到 4V时,发射率达到最小值。在0~4V的电压调控下,石墨





Fig.2 Raman spectra of nano graphite films prepared under different conditions



(a) 纳米石墨薄膜表面



(b) 纳米石墨薄膜侧面图 3 纳米石墨薄膜扫描电镜图Fig.3 SEM images of nano graphite thin films

薄膜的红外发射率从0.38降低到0.06,对应调制深度Δε≈ 0.32。目前已报道的100nm厚的多层石墨薄膜红外发射 率调制深度值为0.19~0.52,制备的石墨薄膜的性能接近 或超过一些多层石墨薄膜^[20-22,26]。图4(b)显示的是外加 电压分别为0和4V时,置于70℃热台上的石墨薄膜热辐 射调制器的红外热像图。通过调控电压,石墨薄膜的表观 温度从最初的45.1℃下降到29℃。在热像仪下观测,石 墨薄膜区域的表观温度接近环境温度(25℃)。如果将这 种石墨薄膜完全覆盖目标物,则可以实现目标与背景的热 红外辐射特征融合,热像图里不易识别,即达到红外隐身 的效果。由于具有可调控的热发射率,石墨薄膜可适应外 部环境的温度变化,用于智能热伪装。

在实际应用时,除了红外发射率调谐深度,热表面材 料性能调谐的可逆性或可重复性也至关重要。对电源进 行编程设置,在0~4V范围内循环输出电压,在红外热像仪 下对置于加热台上的石墨薄膜红外辐射进行实时监测。 图5(a)为循环过程中依次记录的电压为0和4V时的热像



(a)纳米石墨薄膜红外发射率与调制电压的变化关系





图 4 纳米石墨薄膜红外发射率的动态调控 Fig.4 Dynamic regulation of infrared emission of nano graphite thin films

图,图5(b)所示是对应的石墨薄膜的发射率。通过外加电 压循环操作,石墨薄膜经历了离子插入、插出,再插入、再 插出的多次重复作用,红外发射率的值也表现出重复变 化。经过多次循环操作,石墨薄膜发射率的调制深度没有 明显降低。图5(c)所示为经过离子插入和插出后石墨薄 膜的拉曼光谱,与原始石墨薄膜的拉曼谱相比,出现了D 峰,证实石墨薄膜由于经历了多次离子插入/插出,不可避 免地产生了结构缺陷,这会对石墨薄膜红外发射率调谐性 能产生不利影响^[23]。



Fig. 5 Repeatability of infrared emission regulation of nano graphite films

3 结论

综上所述,本文基于CVD法,以甲烷作为碳源,通过优 化生长温度、降温速率以及氢气流量,制备出厚度为500~ 700nm、具有表面褶皱但结晶度高的纳米石墨薄膜。进一 步通过构造包含"石墨薄膜/PE 膜+离子液体/铜箔"结构的 红外热调制器,研究了石墨薄膜在不同偏压控制离子插入 时,红外发射率的变化规律。证实了在 0~4V 电压调制范围 内,石墨薄膜的红外发射率由 0.38 减小到 0.06,发射率调制 深度达到 0.32,并且发射率调谐性能可逆或可重复进行。 这种纳米级厚度的石墨薄膜具有轻薄、柔性等特点,有望用 于构建柔性红外辐射动态调控器件,在红外伪装、辐射冷 却、个人热管理和红外通信等方面都有重要的应用价值。

^AST

参考文献

[1] 徐国跃,钱淇,方罡,等.多频段隐身材料的研究现状与进展[J]. 航空科学技术,2022,33(1):1-9.

Xu Guoyue, Qian Qi, Fang Gang, et al. Research status and progress of multi-spectrum stealth materials[J]. Aeronautical Science & Technology, 2022, 33(1): 1-9.(in Chinese)

[2] 刘伟, 韦国科, 姬广斌. Fe-MOF 衍生轻质高效雷达吸波材料的构筑及电磁特性研究[J]. 航空科学技术, 2021, 32(4):65-72.

Liu Wei, Wei Guoke, Ji Guangbin. Research on the construction and electromagnetic properties of lightweight and highly efficient microwave absorption materials derived from Fe-MOF[J]. Aeronautical Science & Technology, 2021, 32(4): 65-72.(in Chinese)

- [3] Hu Run, Xi Wang, Liu Yida, et al. Thermal camouflaging metamaterials[J]. Materials Today, 2021, 45: 120-141.
- [4] Yu Xinxian, Chan Jiaqi, Chen Chun. Review of radiative cooling materials: Performance evaluation and design approaches[J]. Nano Energy, 2021, 88: 106259.
- [5] Hu Run, Liu Yida, Shin S, et al. Emerging materials and strategies for personal thermal management[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(17): 1903921.
- [6] Fang Bo, Bodepudi S C, Tian Feng, et al. Bidirectional midinfrared communications between two identical macroscopic graphene fibres[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1-9.
- [7] Vassalini I, Alessandri I, Ceglia D. Stimuli-responsive phase change materials: Optical and optoelectronic applications[J]. Materials, 2021, 14(12): 3396.
- [8] Dou Shuliang, Xu Hongbo, Zhao Jiupeng, et al. Bioinspired microstructured materials for optical and thermal regulation[J]. Advanced Materials, 2021, 33 (6): 1-29.

- [9] Niu Junlong, Wang Yi, Zou Xinlei, et al. Infrared electrochromic materials, devices and applications[J]. Applied Materials Today, 2021, 24: 101073.
- [10] Zeng S, Shen K, Liu Y, et al. Dynamic thermal radiation modulators via mechanically tunable surface emissivity[J]. Materials Today, 2021, 45: 44-53.
- [11] Mandal J, Jia Mingxin, Overvig A, et al. Porous polymers with switchable optical transmittance for optical and thermal regulation[J]. Joule, 2019, 3(12): 3088-3099.
- [12] Zhai Huatian, Fan Desong, Li Qiang. Dynamic radiation regulations for thermal comfort[J]. Nano Energy, 2022, 11: 107435.
- [13] Wei Hang, Gu Jinxin, Ren Feifei, et al. Smart materials for dynamic thermal radiation regulation[J]. Small, 2021, 17(35): 2100446.
- [14] Li Ziqi, Chen Wei. Progress in dynamic emissivity regulation: Control methods, material systems, and applications[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(17):6315-6332.
- [15] Zeng Chao, Lu Hua, Mao Dong, et al. Graphene-empowered dynamic metasurfaces and metadevices[J]. Opto-Electronic Advances, 2022, 5(4): 200098.
- [16] Fan Yuancheng, Shen Nianhai, Zhang Fuli, et al. Graphene plasmonics: A platform for 2D optics[J]. Advanced Optical Materials, 2019,7(3): 1-14.
- [17] Li Qiang, Lu Jun, Gupta P, et al. Engineering optical absorption in graphene and other 2D materials: Advances and applications[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(20): 1900595.
- [18] Polat E O, Balci O, Kocabas C. Graphene based flexible electrochromic devices[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 1-9.
- [19] Salihoglu O, Uzlu H B, Yakar O, et al. Graphene-based adaptive thermal camouflage[J]. Nano Letters, 2018, 18(7): 4541-4548.
- [20] Zhao Liyuan, Zhang Renyan, Deng Chuyun, et al. Tunable infrared emissivity in multilayer graphene by ionic liquid intercalation[J]. Nanomaterials, 2019, 9(8): 1096.
- [21] Sun Yue, Wang Yangyang, Zhang Ce, et al. Flexible midinfrared radiation modulator with multilayer graphene thin film

by ionic liquid gating[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(14): 13538-13544.

- [22] Ergoktas M S, Bakan G, Steiner P, et al. Graphene-enabled adaptive infrared textiles[J]. Nano Letters, 2020, 20(7): 5346-5352.
- [23] Huang Huang, Li Junxiao, Ke Haibo, et al. Impact of ionic liquids on effectiveness of tuning the emissivity of multilayer graphene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (22): 26256-26263.
- [24] Ergoktas M S, Bakan G, Kovalska E, et al. Multispectral graphene-based electro-optical surfaces with reversible tunability from visible to microwave wavelengths[J]. Nature Photonics, 2021, 15(7): 493-498.
- [25] Zeng Ganying, Zhang Renyan, Tan Yinlong, et al. Graphenebased tunable coloration film through intercalation[J]. ACS Photonics, 2021, 8(12): 3599-3606.
- [26] Li Junxiao, Peng Wenlian, Huang Huang, et al. Continuously adjusting infrared emissivity of multilayer graphene using pulse voltage[J]. Applied Physics Letters, 2022, 121(4): 1-6.
- [27] Li Ziqi, Balilonda A, Yang Su, et al. Graphene-based soft actuator with dynamic spectrum modulation for a smart thermal surface[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5:8298-8305.
- [28] Ding Pei, Wang Pei, Su Jinchao, et al. Multilayer graphenebased radiation modulator for adaptive infrared camouflage with thermal management[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2022, 55: 345103.
- [29] Li Ziqi, Chao Xujiang, Balilonda A, et al. Scalable van der Waals graphene films for electro-optical regulation and thermal camouflage[J]. InfoMat, 2023, 5(6):78-88.
- [30] Sarno M, Cirillo C, Piscitelli R, et al. A study of the key parameters, including the crucial role of H₂ for uniform graphene growth on Ni foil[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 366: 303-314.
- [31] Losurdo M, Giangregorio M M, Capezzuto P, et al. Graphene CVD growth on copper and nickel: Role of hydrogen in kinetics and structure[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(46): 20836-20843.

Study on Thermal Radiation Modulator of Nano Graphite Film for Infrared Stealth

Su Jinchao¹, Mao Bo¹, Ren Mengshuai¹, Niu Luyang¹, Yuan Zhi¹, Wang Pei¹, Ding Pei^{1,2}

1. Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China

2. Henan Key Laboratory of Aeronautical Material and Application Technology, Zhengzhou 450046, China

Abstract: Carbon materials have great application potential in the field of stealth technology because of their light weight, large surface area, high mechanical strength and electrical conductivity. In this paper, based on Chemical Vapor Deposition (CVD) method, graphite films with thickness of 500~700nm, wrinkled surface and high crystallinity were prepared by optimizing the growth temperature, cooling rate and hydrogen flow rate. By constructing a mid-infrared radiation modulator with sandwich structure, the effect of ion insertion on the infrared radiation performance of nano graphite film was studied. It was found that the infrared emissivity of graphite films could be reduced from 0.38 to 0.06 by electrically controlled ion liquid insertion in the voltage range of 0~4V, and the infrared emissivity modulation property could be reversible or repeatable. This kind of graphite film can be used as a new intelligent thermal surface material for dynamic thermal camouflage in complex backgrounds, and its emissivity dynamic tuning property also has great potential applications in radiation cooling, personal thermal management and infrared communication.

Key Words: thermal radiation modulator; infrared stealth; nano graphite film; graphene; emissivity

Received: 2023-06-05; Revised: 2023-08-23; Accepted: 2023-09-28

Foundation item: Aeronautical Science Foundation of China (2019ZF055002); Natural Science Foundation of Henan Province (212300410414); Graduate Education Innovation of Project of Zhengzhou University of Aeronautics(2023CX65)