

中图分类号: TN21
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2023) 04-0245-18
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2023.04.001



红外隐身材料的研究进展

李魏¹, 宋涛¹, 王坤², 王守兴¹, 王飞¹, 李伶¹, 王莹莹¹, 耿树文¹

¹ 山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

² 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100024

摘要: 现代战争中, 随着红外探测制导技术的迅猛发展, 武器装备的生存环境愈发严峻, 如何提高武器装备的红外隐身能力成为亟待解决的问题, 而红外隐身材料是提升武器装备红外隐身能力的关键。本文简要分析了红外隐身材料的隐身机理, 总结了近年来红外低发射率材料、控温材料、光子晶体、智能隐身材料、红外低发射率纳米材料等红外隐身材料的研究现状, 展望了红外隐身材料未来的发展趋势。

关键词: 红外探测; 红外隐身; 低发射率

Research Development of Infrared Stealth Materials

LI Wei¹, SONG Tao¹, WANG Kun², WANG Shou-Xing¹, WANG Fei¹, LI Ling¹,
WANG Ying-Ying¹, GENG Shu-Wen¹

¹ Shandong Industrial Ceramic Research & Design Institute Co., Ltd., Zibo 255000, China

² China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China

Abstract: In modern warfare, with the rapid development of infrared detection and guidance technologies poses an increasing challenge to the survivability of weapons and equipment. How to improve the infrared stealth capability of weapons and equipment has become an urgent problem to be solved, and infrared stealth materials are the key to improve the infrared stealth ability of weapon equipment. The paper briefly analyzes the cloaking mechanism of infrared cloaking materials, summarizes the research status of the stealth materials in recent years, such as infrared low-emissivity materials, temperature control materials, photonic crystals, intelligent stealth materials, and infrared low-emissivity nanomaterials, and forecasts the future development trend of infrared stealth materials.

收稿日期: 2022-10-10

收到修改稿日期: 2023-03-21

第一作者: 李魏(1996-), 男, 山东菏泽人, 硕士, 工程师。E-mail: 17862962649@163.com。

通讯作者: 李伶(1980-), 女, 内蒙古多伦人, 博士, 教授级高工。E-mail: sinomaliling@126.com。

Keywords: Infrared detection; Infrared stealth; Low emissivity

随着制导探测技术的不断发展, 军事设施和武器装备也面临着越来越大的威胁, 隐身技术作为一种重要的反侦察手段, 自然引起了各军事强国的高度关注。隐身技术就是利用各种技术手段来改变目标的可探测性特征信息, 降低被探测仪器发现和识别的概率, 提高军事目标的生存能力^[1,2]。隐身技术主要包括可见光隐身、雷达隐身、红外隐身和激光隐身等。其中, 在各个军事强国使用的制导探测武器装备中, 红外制导占据主导地位, 达到 90% 以上, 红外探测占比也达到 30% 以上, 已成为军事侦察的必要方式, 关系着国防安全^[3,4]。

红外隐身是通过降低或改变目标的红外辐射特征来达到隐身效果的, 主要包括热结构设计、对发热部件降温及表面涂覆红外隐身材料等方式。其中, 在目标表面涂覆红外隐身材料是最直接高效的方式, 能够弱化目标的红外辐射特征信号, 降低目标被发现和识别的概率, 提高其生存能力。因此, 红外隐身材料受到了各军事强国的广泛关注, 并为此投入大量人力、财力、物力进行研究。本文主要介绍近年来红外低发射率材料、控温材料、光子晶体、智能隐身材料、红外低发射率纳米材料的研究现状, 并对其未来的发展趋势进行了展望。

1 红外隐身机制

红外线是波长为 0.76~1000 μm 的电磁波, 大部分波段的红外线在大气传播过程中易被空气中的水、气体分子、尘埃等物质散射和吸收, 只有一小部分波段红外线可以畅通无阻, 这一小部分波段就是俗称的“大气窗口”, 包括 0.76~1.5 μm 、3~5 μm 和 8~14 μm 三个波段。其中, 0.76~1.5 μm 是夜视仪等近红外探测仪器的工作波段, 对应于原子能级之间的跃迁和分子振动泛频区的振动谱带。3~5 μm 和 8~14 μm 波段对应分子转动和振动能级的跃迁, 是无机和有机物质的吸收光谱区, 3~5 μm 波段是导弹、飞机等空中武器的红外制导工作波段, 8~14 μm 波段是热成像系统的工作波段, 地面目标的威胁主要来自该波段的红外探测^[5,6]。

所有温度高于热力学零度的物体都会发出红外辐射, 不同温度的物体发出的红外辐射波长不同, 红外探测系统是通过目标和背景温度不同引起的热辐射差异来发现和识别目标的^[7-9]。红外探测器的主要工作原理是利用红外光电效应将光信号转化为电信号, 然后通过电路进行放大, 将电信号进一步转化为视觉信号, 使红外辐射可视化。目前, 红外探测的方法主要有以下两种^[10,11]:

一种是点源探测, 与红外探测系统能够探测到目标的最大距离有关:

$$R = (J\tau_a)^{1/2} \left[\pi / 2D_0 (NA) \right]^{1/2} \times \left[1 / (\omega\Delta f) \right]^{1/2} (V_s / V_n)^{1/2} \quad (1)$$

式中, J 为目标的红外辐射强度; τ_a 为大气透过率; D_0 为红外探测系统中光学系统的接收孔径; NA 为光学系统的数值孔径; ω 为瞬时视野; Δf 为系统带宽; V_s 为信号电平; V_n 为噪声电平。其中, J 反映了目标的红外辐射特性和辐射的大气传输特性, 其他参数反映了光学系统和信号的特性。

二是成像探测, 利用目标与背景的红外辐射对比来识别和发现目标。辐射对比度公式如下:

$$C = (E_O - E_B) / E_B \quad (2)$$

式中，C 为辐射对比度； E_O 为目标的红外辐射； E_B 为背景的红外辐射量。

综上所述，红外探测是通过目标与背景间的辐射差异来探测识别目标的，要实现红外隐身，就需要改变目标的红外辐射特性，使其接近背景的红外辐射，尽可能地融入环境，避免目标被探测到，降低被攻击的概率，从而达到隐身的目的。

根据红外物理学，物体的红外辐射能量符合 Stefan-Boltzmann 定律：

$$W = \sigma \varepsilon T^4 \quad (3)$$

式中：W 为物体的总辐射能， w/m^2 ； σ 为玻尔兹曼常数， $5.6703 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{k}^{-4}$ ， ε 为物体的红外发射率；T 为物体的绝对温度。

根据公式 (3) 可知，物体的辐射能力主要由发射率和温度决定，因此降低目标表面发射率和控制目标表面温度是实现红外隐身的有效途径^[12,13]。

红外隐身材料在大气窗口波段，具有较低的发射率和较高的反射率，涂覆在目标表面具有阻隔红外辐射的能力，按照工作原理主要可分为红外低发射率材料、控温材料、光子晶体、智能隐身材料、红外低发射率纳米材料，在下文中对此进行详细阐述。

2 红外低发射率材料

在实际应用中，一般武器装备的最高热源通常为发动机部位，其性能与工作温度密切相关，较高的温度是保证发动机推力的重要因素。降低工作温度抑制红外辐射会使发动机性能受到限制。因此，当温度无法大幅度降低时，控制目标的表面发射率，使目标呈现与背景相似的“表观”温度，是满足红外隐身要求最为有效的方法^[14]。根据制备工艺的不同，一般可将红外低发射率材料分为红外低发射率涂层和红外低发射率薄膜^[15]。

2.1 红外低发射率涂层

表 1 几种有机粘合剂的红外透过率 (8~14 μm)

Table1 Infrared transmittance of several organic binders (8~14 μm)

Binder	Infrared transmittance (8~14 μm)
Polyurethane	0.60
Epoxy resin	0.35
Kraton resin	0.75
Alkyd resin	0.39
Organic silicon resin	0.21
Phenolic resin	0.50
EPDM	0.95

红外低发射率涂层主要由粘合剂和填料组成。粘合剂通常可分为有机粘合剂和无机粘合剂, 填料分为金属填料、半导体填料和着色填料^[5,16]。

(一) 粘合剂

粘合剂是红外低发射率涂层主要的成膜材料, 是涂料的重要组成部分。低发射率涂层的粘合剂应具有较高的红外透过率, 并且还应具有有良好的机械性能、相容性、耐腐蚀性和耐老化性。无机粘合剂虽然具有较高的红外透过率, 但其物理机械性能和成膜性能较差, 故有关无机粘合剂的研究和应用较少。有机粘合剂比无机粘合剂具有更好的机械性能和附着力, 因此被广泛应用于红外隐身涂料制备研究^[17,18]。表 1 列出了几种常用有机粘合剂的红外透射率。

(二) 填料

填料是影响低发射率涂层性能的又一重要因素, 承担着调节涂层红外隐身性能的作用。填料应符合在红外波段低吸收、低发射和高反射的要求。填料通常可分为金属填料、半导体填料、着色填料三种^[19,20]。

(1) 金属填料

金属填料是目前使用最多的填料, 具有极低的发射率。可根据能量守恒定律来对此进行分析, 吸收率 α 、反射率 ρ 和透射率 τ 之间的联系如下所示^[21]:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (4)$$

由上述公式可知, 对于不透明的物体, 反射率越高, 发射率就越低。对于金属填料, 根据 Kirchhoff 定律可知:

$$R = 1 - \sqrt{8\omega\epsilon_0 / \sigma} \quad (5)$$

表 2 常用金属粉体的红外发射率

Table 2 Infrared emissivity of commonly used metal powders

Type	Infrared emissivity (8~14 μm)
Al powder	0.48
Cu powder	0.63
Fe powder	0.64
Ni powder	0.78
Zn powder	0.68
Si powder	0.61

式中, R 为反射率; ω 为电磁辐射的圆频率; ϵ_0 为真空中介电常数; σ 为电导率。对于金属良导体, 由于其电导率普遍较高, 具有较高的反射率和低的发射率, 适合作为红外隐身涂层的填料, 常用金属粉体的红外发射率如表 2 所示。此外, 金属填料种类、尺寸、含量及形态等因素都会对涂层的红外隐身性能产生影响。Yu 等人^[22]研究了 Cu 粉形状对红外发射率的影响, 发现鳞片状填料拥有较低的发射率, 与其在形成涂层时得到的低孔隙层状结构有关。Tschulena 等人^[23]通过对金属填料尺

寸的研究,发现了金属填料尺寸在 0.1~100 μm 范围内时,涂层具有较低的红外发射率。Shi 等人^[24]利用 Al 粉和聚氨酯制备复合涂层,当 Al 粉添加量为 20wt%时,涂层红外发射率可降至 0.204。由于金属粉体的发射率较低,增加金属粉体的含量可以进一步降低涂层的发射率,但金属颜料的低发射率也意味着高反射率,会增加对雷达波、可见光和激光的反射,这不利于可见、激光和雷达隐身的兼容。因此,涂料中金属填料的加入量一般不超过 40wt%,通常在 20wt%左右。另外,虽然金属种类很多,但出于成本与性能等因素的综合考虑,常选择 Al 粉作为填料^[25]。

(2) 半导体填料

根据半导体产生导电载流子的机制差异,可将半导体填料分为本征半导体和杂质半导体。其中,常用的半导体填料多为掺杂半导体填料,主要由金属氧化物(主体)和掺杂剂(载流子给体)构成,掺杂剂的加入引入了杂质能级,即杂质在晶体能带隙中形成的能级导致晶体能带的变化,改变晶体的载流子浓度和电学性质,进而影响填料的红外性能^[26]。图 1 所示为典型的半导体材料红外吸收光谱。

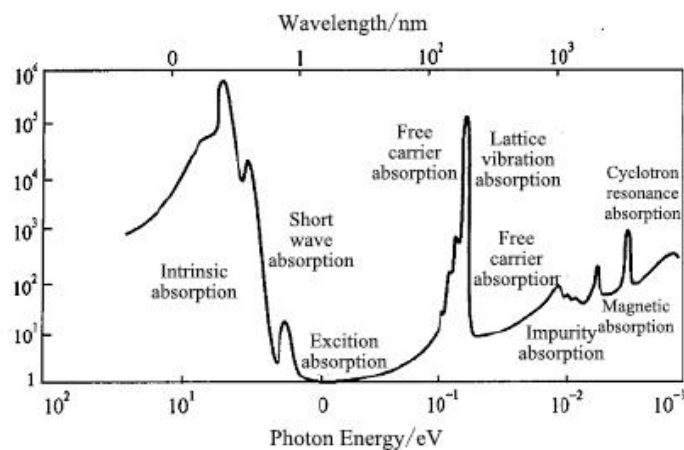


图 1 典型半导体材料红外吸收光谱

Fig.1 Infrared absorption spectra of typical semiconductor materials

根据 Hagen-Rubens 理论,半导体填料的红外发射率与载流子浓度之间的关系可由下式求得^[27]:

$$E(\omega) \approx 2\sqrt{2\varepsilon_0\omega\rho} \quad (6)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m} \quad (8)$$

式中, $E(\omega)$ 代表红外发射率; ε_0 代表介电常数; ω 代表电磁波的角频率; ρ 代表材料的电阻率, σ_0 代表材料的电导率, τ 代表载流子的平均自由时间。

由上述公式可知,材料的电阻率越小,即导电性越好,红外发射率就越低。而载流子浓度越高,材料的导电性就越好(电阻率越低),故可通过掺杂改性的方式,适当调整载流子密度、载流子迁移率和载流子碰撞频率可使掺杂半导体具有较低的红外发射率^[28]。几种常见的掺杂的半导体填料的

红外发射率如表 3 所示。

相较于金属填料涂层, 半导体填料涂层的发射率偏高, 但其有着优异的耐温及耐环境性能, 同时, 可通过合理的设计达到兼容可见光、雷达及激光的效果, 具有广阔的应用前景。Wang 等人^[29]以 ITO 粉体为填料, 辅以 Kraton 树脂为粘合剂制备了红外低发射率涂层, 当 ITO 粉体的添加量为 5% 时, 涂层的 8~14 μm 波段红外发射率低至 0.624。Song 等人^[30]以 SbCl_3 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料, 通过共沉淀法制备了 ATO 粉体, 其涂层在 8~14 μm 波段的平均发射率为 0.73。Wang 等人^[31]利用液相分散法制备了胶原-氧化镉半导体粉体, 加入环氧树脂作为粘结剂制得红外涂层, 涂层具有良好的附着力及耐磨性能, 同时 8~14 μm 波段红外发射率可低至 0.658。

表 3 几种掺杂半导体填料的红外发射率

Table3 Infrared emissivity of several doped semiconductor fillers

Type	Infrared emissivity (8~14 μm)
Antimony-doped tin oxide (ATO)	0.65~0.71
Indium Tin Oxide (ITO)	0.62
Zinc Aluminium Oxide (ZAO)	0.61
Cobalt manganese co-mixed with zinc oxide	0.76
Zinc sulfide with cadmium	0.67

表 4 常用着色填料的红外发射率

Table4 Infrared emissivity of commonly used coloring fillers

Type	Infrared emissivity (8~14 μm)
Bi_2O_3	0.67
Cr_2O_3	0.87
Sb_2O_3	0.77
CuO	0.79
NiO	0.77
CdS	0.96
V_2O_5	0.94
Co_2O_3	0.90
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.95
In_2O_3	0.95

(3) 着色填料

着色填料是红外隐身涂层的重要填料之一, 常同其他填料共用, 选择合适的着色填料可以满足红外隐身涂料与可见光隐身相容的要求, 需要注意的是着色填料的使用不能对涂料的红外隐身效果产生显著影响, 因此要求着色填料具有低发射率、高反射率或在红外波段具有较高的红外透过率^[32]。

着色填料的筛选一直是红外隐身涂料研究工作的难点之一，着色填料通常可分为无机着色填料和有机着色填料两种。无机着色填料包括金属氧化物、金属氢氧化物、硫化物和硒化物等，具有良好的红外透光性。有机着色填料种类较多，常用的4-氯-2-苯基重氮酸、偶氮化合物等^[33]。表4所示为一些常见着色填料的红外发射率。

通过以上分析，可知红外低发射率涂层因能显著降低目标本身的红外发射率，同时具有工艺简单、施工方便、成本低等特点，成为红外隐身材料领域的研究热点。

2.2 红外低发射率薄膜

薄膜是另一种用于改变军事目标表面特性的低红外发射率材料，通常利用物理气相沉积等技术，在基体表面形成单层或多层的薄膜结构，并利用所形成结构对红外光的强反射作用实现低红外发射。目前，有关低红外发射率薄膜的研究集中于以下三类：金属薄膜、半导体薄膜、多层薄膜，一些常见的低红外发射率薄膜如表5所示。

(1) 金属薄膜

常见的 Au、Ag、Al 等金属膜具有较低的发射率，其单层金属膜的结构简单，且发射率低至 0.1 以下。Kato 等人^[34]采用磁控溅射技术在 ZnO 基底上沉积了一层 Ag 膜，测试发现其中远红外波段具有较低的发射率；Huang 等人^[35]利用测控溅射在合金基底上沉积了一层 Pt 膜，并在 600°C 下进行热处理，薄膜在 3~14 μm 的红外发射率低至 0.1 以下；Huang 等人^[36]研究了 Au 膜对材料红外发射率的影响，并在 Au 层和基底之间沉积 Ni 层作为隔离层，测试结果显示该膜层在 600°C 下热处理 200h 后仍具备较低的红外发射率，Ni 层的存在可以阻止 Au 元素在高温时的扩散，图2所示为在不同温度下热处理 200h 的 Au/Ni 薄膜二次电子图像。

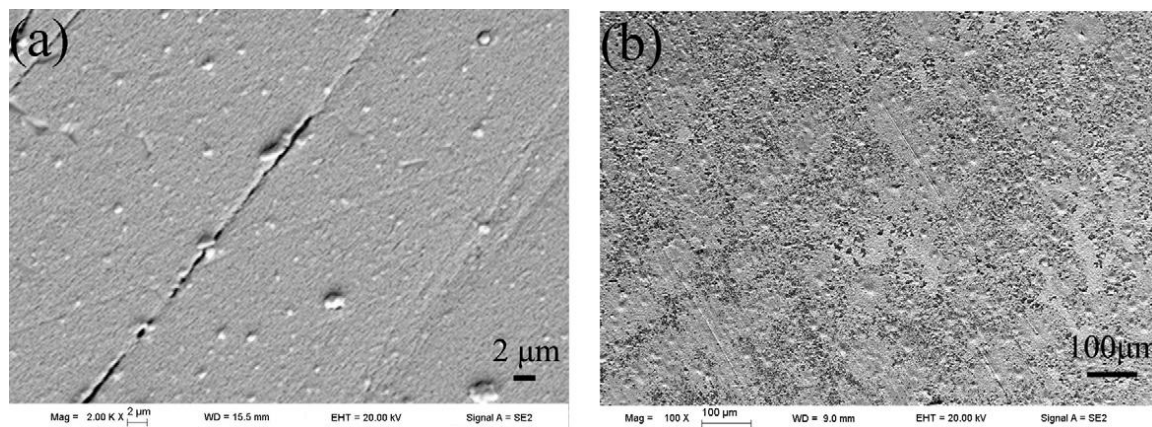


图2 在不同温度下热处理 200h 的 Au/Ni 薄膜二次电子图像：(a) 450°C；(b) 750°C

Fig.2 Secondary electron images of Au/Ni films treated at different temperatures for 200h: (a) 450°C; (b) 750°C

(2) 半导体薄膜

半导体膜通常由各类金属半导体及其掺杂体系为原料制备而成，研究表明，掺杂能提高半导体膜的载流子浓度和载流子迁移率进而降低薄膜的红外发射率，常见的有 ZnO、SnO₂、ZnS、ITO、ZAO 薄膜等^[37]。Liang 等人^[38]研究了热处理温度不同对 ATO 薄膜电学、光学性能的影响，结果显示随着

热处理温度从 300°C 上升到 600°C, 薄膜晶粒不断增大导致电导率不断增大, 使得薄膜的红外反射率在 600°C 时达到 0.89, 且在可见光频率内的透过率达到 0.91, 其不同温度热处理的 SEM 图如图 3 所示。Zhu 等人^[39]制备了 Al 含量不同的 ZAO 薄膜, 薄膜在 8~14 μm 的红外发射率低至 0.505。Sun 等人^[40]采用磁控溅射技术制备了 ITO 薄膜, 并对薄膜在 8~14 μm 的红外发射率进行了系统的研究。发现经过热处理后, ITO 薄膜的发射率可低至 0.2 以下。

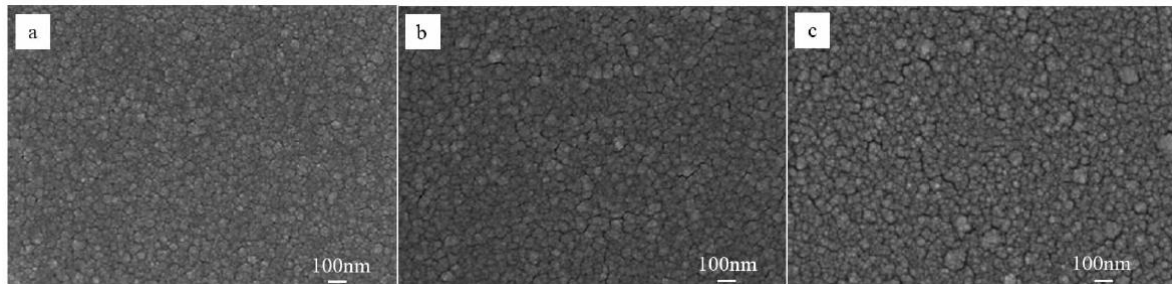


图 3 不同温度热处理 ATO 薄膜的 SEM 图: (a) 300°C; (b) 600°C; (c) 700°C

Fig.3 SEM images of ATO films treated at different temperatures: (a) 300°C; (b) 600°C; (c) 700°C

(3) 多层薄膜

多层薄膜具有结构可设计、光学性能可调控的优点, 通常使用金属薄膜、半导体薄膜进行结构设计, 利用薄膜间的光干涉技术, 达到红外乃至多频谱隐身的目的。Liu 等人^[41]采用磁控溅射法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{TiO}_2$ 及 $\text{TiO}_2/\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{TiO}_2$ 薄膜, 经过测试发现两种薄膜在 8~14 μm 的发射率分别为 0.27、0.13。Li 等人^[42]采用多弧离子镀的方法在合金基底上制备出了 $\text{AlCrN}/\text{Cr}/\text{AlCrN}$ 和 $\text{AlCrSiN}/\text{Cr}/\text{AlCrSiN}$ 薄膜, 并分别对其进行了热处理, 如图 4 所示, 测试结果显示两种薄膜的全法向发射率均在 0.1 之下。Meltem 等人^[43]利用射频磁控溅射技术, 在玻璃衬底上制备了三层叠加结构的 $\text{AZO}/\text{Ag}/\text{AZO}$ 低发射率薄膜, 其在远红外区的平均反射约为 98%, 在可见光区平均透射率为 78.7%, 光导率(FoM)为 $93.1 \text{ m}\Omega^{-1}$, 具有良好的应用前景。

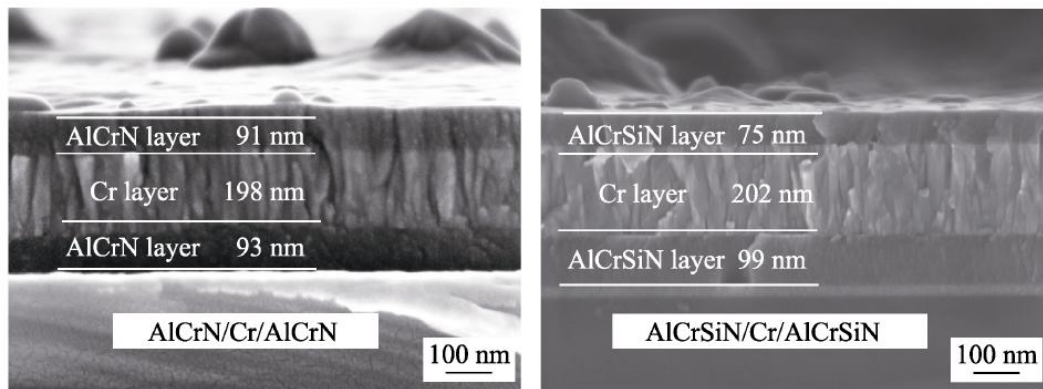


图 4 $\text{AlCrN}/\text{Cr}/\text{AlCrN}$ 和 $\text{AlCrSiN}/\text{Cr}/\text{AlCrSiN}$ 薄膜截面图

Fig.4 Cross sections of $\text{AlCrN}/\text{Cr}/\text{AlCrN}$ and $\text{AlCrSiN}/\text{Cr}/\text{AlCrSiN}$ films

总而言之, 通过各种新型设备制备的红外低发射率薄膜与传统的红外低发射率涂层相比, 虽然

具有发射率低、性能稳定的特点，但由于制备技术的限制难以实现大面积、复杂结构的制备，从而影响其规模化应用。

表 5 薄膜型低红外发射率材料研究现状

Table 5 Research status of thin film low infrared emissivity materials

Material	Type	Method of experiment	Infrared performance
Thin metal film	Ag	magnetron sputtering	The infrared emissivity of 3~14 μm is lower than 0.1
	Pt	magnetron sputtering	After heat treatment, the emissivity of 3~14 μm is about 0.1
	Au	magnetron sputtering	At 3~14 μm the emissivity is 0.03~0.17
	Cu	electroless copper plating	At 5~24 μm the emissivity is 0.02~0.05
semiconductor film	ATO	magnetron sputtering	The infrared emissivity reaches 0.11 at 600 $^{\circ}\text{C}$, and the transmittance within the visible frequency reaches 0.91
	ZAO	magnetron sputtering	The infrared emissivity of 8~14 μm is as low as 0.505
	ITO	magnetron sputtering	The infrared emissivity of 8~14 μm drops below 0.12.
multi-film	TiO ₂ /Ag/Ti/TiO ₂	magnetron sputtering	The emissivity of 8~14 μm is 0.27
	TiO ₂ /Ag _x Cu _{1-x} /TiO ₂	magnetron sputtering	The emissivity of 8~14 μm is 0.13
	AlCrN/Cr/AlCrN	magnetron sputtering	Full normal emissivity below 0.1
	AlCrSiN/Cr/AlCrSiN	magnetron sputtering	Full normal emissivity below 0.1
	TiO ₂ /TiN	ion plating	The emissivity of 8~14 μm is 0.27

3 控温材料

根据 Stefan-Boltzmann 定律，目标的红外辐射与温度的四次方成正比，故可以通过控制温度有效降低目标的红外辐射，所以控温材料也得到了广泛关注研究。控温材料通常需要制备成涂层使用，也由填料和粘合剂两部分组成，粘合剂的选择与低发射率涂层相同，故目前控温材料的研究主要集中在填料上。为降低物体表面温度，填料一般采用热惯性大、导热系数低材料，主要分为隔热材料和相变材料两种^[44]。

3.1 隔热材料

隔热材料是利用材料本身热导率低的特点，阻隔高温部位散发热量，从而降低物体的红外辐射强度，达到红外隐身的效果。常见的隔热材料有：中空陶瓷微珠、气凝胶、聚合物微球等多孔材料^[45]。Lv 等人^[46]采用化学镀镍工艺制备出了一种低红外发射率的中空陶瓷微珠，结果表明该材料能将 8~14 μm 的红外发射率从 0.85 降低至 0.63，可应用于红外隐身涂料领域。Liang 等人^[47]利用溶胶-凝胶工艺制备了硅烷偶联剂 KH550 掺杂改性 PTW（六钛酸钾晶须）的 Al₂O₃-SiO₂ 复合气凝胶，该材

料具有隔热性能好、红外发射率低的特点, 其电子显微镜图片如图 5 所示。Fei 等人^[48]研究了聚合物微球对涂层的降温效果及红外发射率的影响, 发现当涂料中聚合物微球粒径约 200 目, 固含量小于 20%时, 制备出的涂层表面降温效果最佳、表面光滑且对发射率影响极小。

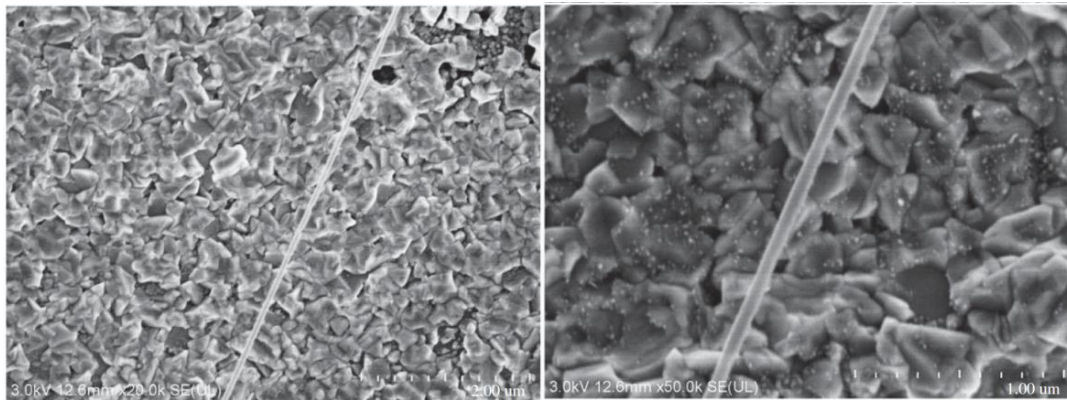


图 5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合气凝胶的电子显微图片
Fig.5 Electron micrograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite aerogel

3.2 相变材料

相变材料是指能在温度不变的情况下能改变自身的物质状态并提供潜热的材料。相变材料可以利用物相转变时的吸放热使目标表面温度稳定在一定范围内, 减少环境与目标间的温度差异, 从而达到红外隐身的目的^[49]。根据不同的分类方法, 相变材料可分为多种类型, 如图 6 所示。Guo 等人^[50]以月桂酸为相变材料, 利用种子微悬浮聚合法制备了具有红外微波兼容隐身功能的微胶囊材料, 具有 99.2J/g 的相变潜热; Liu 等人^[51]制备了一种新型的石蜡@PDVB@Go 微胶囊包埋复合相变材料, 红外热像显示当相变温度接近环境温度时, 材料具有良好的红外隐身效果。Sun 等人^[52]利用石蜡作为芯材, 通过原位聚合法制备了石蜡微胶囊相变材料, 将该材料制成红外涂层后, 其红外热像图如图 7 所示, 表明该材料具有一定的红外遮蔽效能。

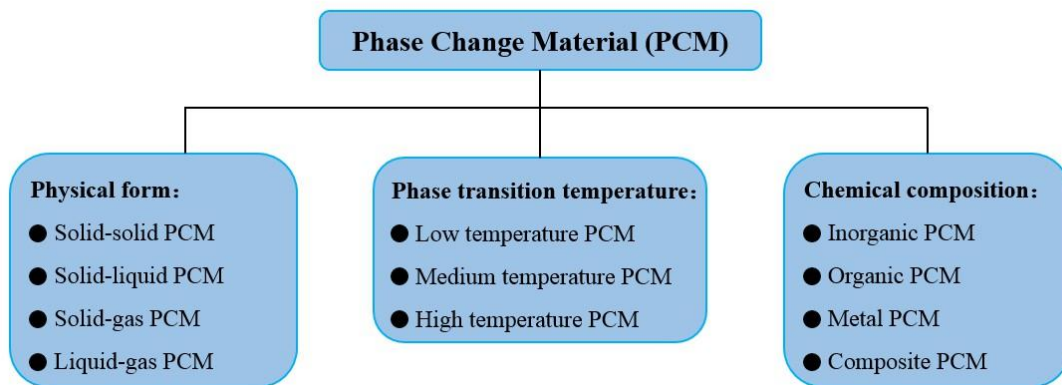


图 6 相变材料的分类
Fig.6 Classification of phase change materials

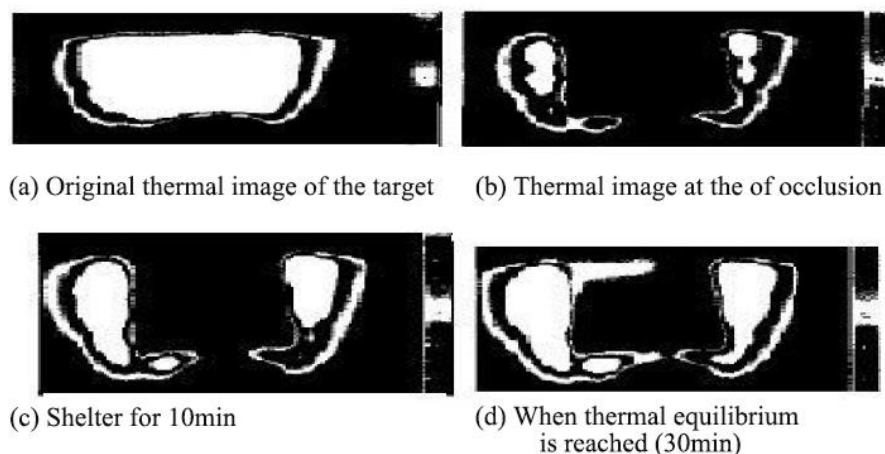


图 7 微胶囊相变材料的红外隐身效果

Fig.7 Infrared stealth effect of micro-encapsulated phase change material

虽然相变材料可以在一定程度上满足红外隐身的要求，但其温度可调范围较小，限制了其在红外隐身材料中的应用。表 6 列出了几种典型的相变微胶囊。

表 6 典型的相变材料及其性能

Table 6 Typical phase change materials and their properties

Phase change materials	Phase-transition temperature/°C	Enthalpy of phase change/ (J·g ⁻¹)
MgF ₂	1263	938
MgCl ₂	ZHE714	152
NaNO ₃	307	172
H ₃ PO ₄	26	147
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	180
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4	250.8
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	35	205
CH ₃ COONa·3H ₂ O	58.2	250.8
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	289.4
LiNO ₃ ·2H ₂ O	30	189
C ₂₆ H ₅₄	26.1	256
C ₃ H ₈ O ₃	26	184
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	43	177
N-tetradecane	7.6	141.0
Fatty acid modified paraffin	20	164.9
Butyl stearate	19	140

Propyl palmitate	10	186
Lauric acid	44.2	183
N-decanoic acid	31.3	162.8
Paraffin	17.1	222
NPG (neopentyl glycol)	44.1	116.5
AMP (2-amino-2-methyl-1,3-propylene glycol)	57	114.1
PE (pentaerythritol)	185.2	209.5

4 光子晶体

光子晶体是一种人工微结构材料, 由具有不同介电常数(或折射率)的介电材料在空间中周期性排列而成。根据介电材料在空间的排列构型, 可分为一维、二维和三维光子晶体^[53], 如下图所示。

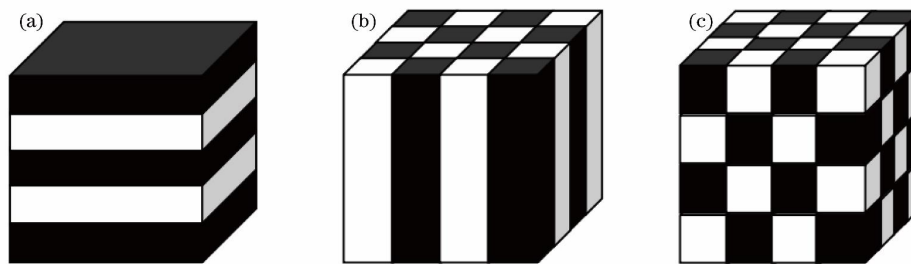


图 8 光子晶体的基本结构示意图: (a)一维光子晶体; (b)二维光子晶体; (c)三维光子晶体

Fig.8 Basic structure diagram of photonic crystal: (a) one-dimensional photonic crystal; (b) two-dimensional photonic crystals; (c) three-dimensional photonic crystals

光子晶体最基本的特点是具有光子带隙, 电磁波在这个带隙范围内的频率会产生强烈的反射, 光子带隙受介电材料的折射率比和光子晶体周期结构的影响。根据能量守恒定律和基尔霍夫定律, 当透射率一定时, 材料的反射率对发射率起决定性作用: 反射率越高, 吸收越低, 发射率越低, 光子晶体利用光子带隙的高反射特性实现红外隐身。因此, 可以通过材料选择和结构设计, 将光子带隙置于特定的红外波段, 实现特定波段的红外隐身^[54]。

自从 Yablonovitch^[55]和 John^[56]提出光子晶体和光子局域的概念以来, 有关光子晶体的相关研究日益增多。Fink 等人^[57]首次制备出对特定红外波段全反射的聚苯乙烯-碲一维光子晶体, 开启了光子晶体应用于红外隐身领域的新篇章。随后, Eissa 等人^[58]利用 MgO 和 Ag 制备了一种一维光子晶体, 其在 3.2~5.5 μm 红外波段的反射率高达 92%。Liu 等人^[59]利用 CdSe、SiO₂ 构造出了双周期异质结 CdSe/SiO₂ 光子晶体, 拓宽了光子带隙, 实现了中远红外的高发射, 光子晶体在 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的光谱发射率均大于 95%, 可以满足红外隐身需求。Zhao 等人^[60]以 PbTe, Na₃AlF₆ 为原料, 通过“光谱挖空”的方法制备出在红外波段高反射且在 1.06 μm , 10.6 μm 激光波段高透过的一维双缺陷的光子晶体薄膜, 在 1~5 μm , 8~14 μm 红外波段的反射率达到 99%以上, 在激光波段的透过率可达到 96%

以上。

此外，光子晶体还具有光谱选择性，可以实现在窗口波段低发射，在非窗口波段辐射散热。Zhao 等人^[61]以 Te、PE 两种材料为基础，利用传输矩阵法设计出了一维光子晶体，实现了在 2.91~5.12 μm 和 7.62~12.29 μm 波段高达 95% 以上反射，并且在 5~8 μm 波段表现为振荡的通带，可以辐射热量，如图 9 所示。Zhang 等人^[62]利用光学镀膜技术，通过不同厚度比的 Ge/ZnS 不断叠层，构建出了一维异质结构光子晶体。该材料具有红外光谱选择性，可在 3~5 μm 8~14 μm 的大气窗口表现出低发射率，分别为 0.046 和 0.190，满足红外隐身需求，在 5~8 μm 的非大气窗口平均发射率为 0.579，实现了辐射散热，降低了体系的热辐射特征。

光子晶体作为一种新型的人工结构材料，具有高反射、低辐射的特点，在红外隐身领域具有广阔的应用前景，但受限于制备设备、原材料价格、生产环境的严苛要求，目前仅限于在实验室中进行中小规模制备，未能实现大规模生产。

5 智能隐身材料

智能隐身材料是通过智能材料与隐身材料有机结合形成的一种新型隐身材料。它可以感知目标和背景环境之间的差异，并通过对感知信号的处理，材料可以相应地调整其发射率，降低目标与环境之间的辐射对比度，更好的隐藏自身^[63,64]。根据诱导因素的不同，智能隐身材料可分为电致变智能隐身材料和热致变智能隐身材料。

电致变智能隐身材料是一种在电场或电流的作用下使得材料组分或材料结构发生可逆变化，从而导致材料的红外发射率或透射率发生变化的材料。其中，导电聚合物（聚苯胺）和金属氧化物（ WO_3 ）是电致变智能隐身材料研究和应用最广泛的材料。Sauvet K^[65]通过控制导电因素研究了 WO_3 在 3~5 μm 、8~12 μm 波段的红外发射率变化情况，发现三氧化钨薄膜的红外发射率变化幅度可达到 0.4。Tu 等人^[66]通过循环伏安法合成了基于聚邻甲氧基苯胺的电致变色薄膜，利用霍尔效应分析发现聚邻甲氧基苯胺薄膜电势不同时会发生共轭结构的可逆变化而不同的分子结构又对应着不同的电导率，从而引起红外发射率的变化，该薄膜在不同电压

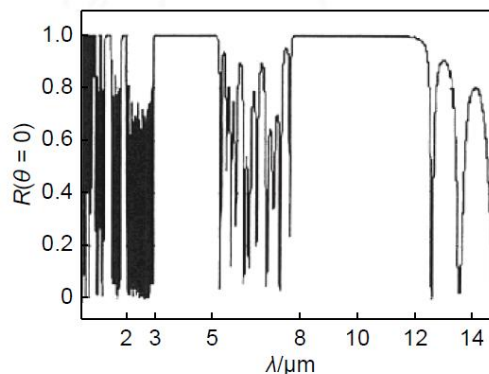


图9 一维异质结构光子晶体的红外反射率曲线
Fig.9 Infrared reflectance curve of one-dimensional heterogeneous photonic crystal

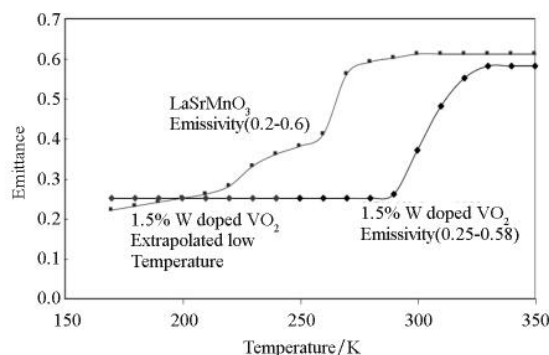


图10 VO_2 基和 LaSrMnO_3 基热致变智能器件的红外发射率变化曲线

Fig.10 Infrared emissivity change curve of VO_2 -based and LaSrMnO_3 based thermo-induced intelligent devices

下的 8~14 μm 红外发射率差异值可达到 0.55。

热致变智能隐身材料可以通过感应目标表面温度的变化来改变材料的红外发射率。 VO_2 是目前报道研究较多的热致变智能隐身材料, 其具有 A、B、C、D、R、M 六种相, 温度的变化会导致 VO_2 相之间相互转化, 红外透射率发射率也会随之发生一定程度的变化, 图 10 所示为 VO_2 基和 LaSrMnO_3 基热致变智能器件的红外发射率变化曲线^[63]。Liu 等人^[67]使用水合硫酸氧钒作为钒源, 通过二次煅烧制备了 R、M 相可逆循环的 VO_2 , 其 8~14 μm 红外发射率可调幅度为 0.12。

智能隐身材料的出现, 推动了红外隐身材料的发展。通过对材料的智能调整, 使目标能够更好地适应背景环境, 实现与背景更好的融合效果。但是, 目前智能隐身材料还处于实验室研究阶段, 尚未满足实际应用的要求。

6 红外低发射率纳米材料

当今世界激烈的军事对抗对隐身材料的要求日益增高, 从单波段逐渐扩展至多光谱, 纳米技术为此提供了新的思路。纳米材料具有优异的吸波性能、较宽的频带、良好的兼容性, 美、俄等军事发达国家已将其作为新一代的隐身材料, 不断增加投入加以研究和开发。纳米材料在红外方面的应用研究集中在纳米氧化物、氮化物等纳米半导体材料上。Shan 等人^[68]通过接枝共聚反应制备了聚丙烯酸丁酯接枝共聚物/氧化铝核壳型复合纳米粒子, 发现由于胶原分子与氧化铝纳米粒子的界面相互作用可使材料的发射率降低至 0.527。Lin 等人^[69]以类球形的介孔 SiO_2 和聚酰亚胺为原料, 制备出了聚酰亚胺/ SiO_2 复合薄膜, 薄膜厚度约为 50 μm , 发射率最低达到 0.356。Chen 等人^[70]利用超声化学方法合成 PU/纳米 TiO_2 纳米复合材料, 如图 11 所示, 根据其组分在 8~14 μm 波长的红外发射率研究表明, 复合材料比纯 PU 和 TiO_2 具有更低的发射率值, 界面相互作用对纳米复合材料的发射率有较大影响。综上所述, 纳米材料作为一种新型的低红外发射率材料具有广阔的应用前景。

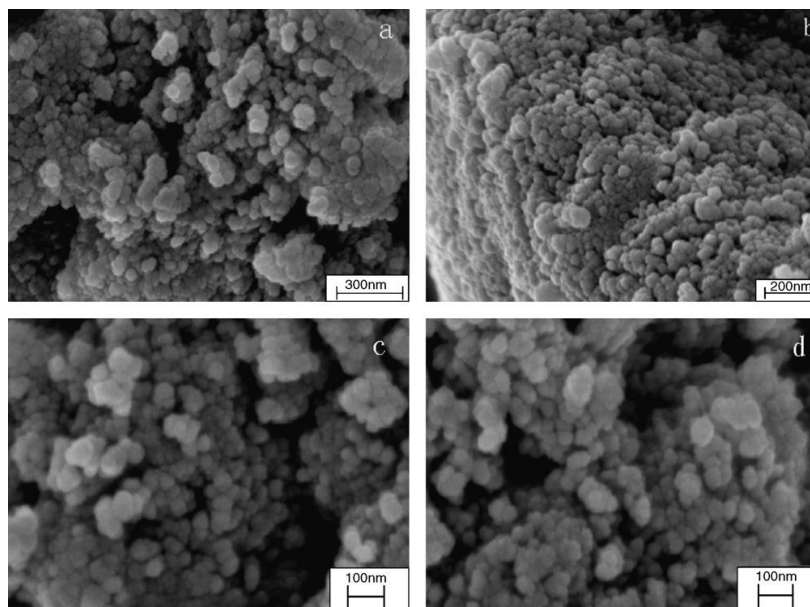


图 11 PU/纳米 TiO_2 纳米复合材料的扫描图

Fig .11 SEM of PU/ nano TiO_2 nanocomposites

7 发展趋势

随着红外探测技术的更新换代对红外隐身材料提出了更高的要求, 红外隐身材料的研究仍存在像频段单一、稳定性差等缺点。结合红外隐身材料的应用需求及研究进展, 红外隐身材料的发展趋势将体现在以下四个方面:

(1) 温控与低发射率材料的结合

目前红外隐身材料的研究大多集中在降低目标红外发射率上, 而将控制目标温度和降低发射率相结合的材料研究较少, 而理想的红外隐身效果不能仅通过降低目标的红外发射率来实现。因此, 可以同时达到控制温度和降低红外发射率的复合涂层, 为红外隐身研究提供了新的方向。

(2) 高适应性红外隐身材料

随着武器装备的更新换代, 作战范围的不断扩大, 提高材料的耐高温、耐摩擦、耐海水腐蚀等能力, 发展可在战斗机、舰船等场景下能稳定服役的高适应性红外隐身材料, 对国家军事实力的提升具有重要意义。

(3) 光谱选择性辐射红外隐身材料

传统低发射率红外隐身材料通常在整个红外波段具有低发射的特性, 在应用于温度较高的武器部件之上时, 由于其辐射散热效果较差, 会造成实际温度升高, 导致目标红外可探测性上升。针对以上问题, 可在大气窗口波段(3~5 μm 、8~14 μm)保持低发射率, 在非大气窗口波段(5~8 μm)进行辐射散热的光谱选择性红外隐身材料成为目前研究的热点, 有效的解决了降低发射率与散热之间的矛盾。虽然光谱选择性红外隐身材料具有优异的红外隐身性能, 出于工艺等方面的限制, 目前距实际应用仍有较大差距, 还需不断朝着更简工艺、更高稳定性方向不懈研究。

(4) 新型多频谱兼容隐身材料

探测手段的多样化使得单一频段的隐身材料无法满足实际应用需求。因此, 开发新型可兼容可见、红外、雷达、激光的多频谱兼容隐身材料是十分必要的。目前, 可见/红外兼容隐身材料的研究已有进展, 而雷达/红外兼容隐身材料因机理不同, 使得材料性能要求出现制约, 开发研究新型材料及针对不同材料复合形成多层结构是解决以上问题的关键, 多频谱兼容隐身材料研制是未来重要的发展方向。

参考文献

- [1] 刘晓明, 任志宇, 陈陆平, 等. 红外隐身超材料[J]. 材料工程, 2020, 48:1-11.
- [2] WANG J, ZHANG W, LV D. A super-hydrophobic composite coating with near-infrared low reflection and low emissivity of 8~14 μm [J]. Optik, 2021, 241.
- [3] 文娇, 李介博, 孙井永, 等. 红外探测与红外隐身材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2021(41):66-82.
- [4] 杨赞, 方罡, 闫磊, 等. 多频段隐身材料的研究现状与进展[J]. 中国科技论文在线.
- [5] 张凯, 王波, 桂泰江, 等. 红外隐身涂料的研究与进展[J]. 专论与综述, 2019.
- [6] 许鹏程, 李晓霞, 胡亭. 红外隐身原理及发展[J]. 红外, 2006, 27.
- [7] CHEN L, REN Z, LIU X, et al. Infrared-visible compatible stealth based on Al-SiO₂ nanoparticle composite film[J]. Optics Communications, 2021, 482.
- [8] WANG L, XU G, LIU C, et al. Surface-modified CeO₂ coating with excellent thermal shock resistance

- performance and low infrared emissivity at high-temperature[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 357:559-566.
- [9] XU R, WANG W, YU D. A novel multilayer sandwich fabric-based composite material for infrared stealth and super thermal insulation protection[J]. *Composite Structures*, 2019(212):58-65.
- [10] 付伟. 红外隐身原理及其应用技术[J]. *红外与激光工程*, 2002(31):88-94.
- [11] 何岷洪. 红外隐身材料的制备及红外发射率性能研究[D]. 中北大学, 2013.
- [12] GUO T, TAN S, XU G, et al. Temperature-dependent infrared emissivity property of Ce-doped ZnO nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(2):1569-1576.
- [13] MIAO L, SHI J, WANG J, et al. Heterogeneous doped one-dimensional photonic crystal with low emissivity in infrared atmospheric window[J]. *Optical Engineering*, 2016, 55(5).
- [14] ZHANG M, YANG G, ZHANG L, et al. Application of ZrB₂ thin film as a low emissivity film at high temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527:146763.
- [15] 蒋耀庭, 王跃. 红外隐身技术与发展[J]. *红外技术*, 2003, 25(5):7-11.
- [16] ZHAO J, LUO W, QI L, et al. The High-Temperature Resistance Properties of Polysiloxane/Al Coatings with Low Infrared Emissivity[J]. *Coatings*, 2018, 8(4).
- [17] 宋兴华, 於定华, 马新胜, 等. 涂料型红外隐身材料研究进展[J]. *红外技术*, 2004, 26(2):9-13.
- [18] YUAN L, WENG X, DENG L. Influence of binder viscosity on the control of infrared emissivity in low emissivity coating[J]. *Infrared Physics & Technology*. 2013, 56:25-29.
- [19] 张帆, 王建营, 杜海燕, 等. 红外隐身涂料研究进展. 综述与专论, 2004:87-91.
- [20] WU X W, FENG Y J, LIU Y K. Preparation of ZAO powder and investigation on its infrared emissivity[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)*, 2010, 17(4):588-593.
- [21] 赵新龙, 赵竟. 红外隐身涂层的研究进展[J]. *红外*, 2012, 33(6):1-7.
- [22] YU H, XU G, SHEN X, et al. Effects of size, shape and floatage of Cu particles on the low infrared emissivity coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 66(2):161-166.
- [23] 周钰明. 红外低发射率材料的研究[J]. 第七届全国精细化学品化学学术会议论文集, 2004:158-163.
- [24] SHI M, XU C, YANG Z, et al. Achieving good infrared-radar compatible stealth property on metamaterial-based absorber by controlling the floating rate of Al type infrared coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 764:314-322.
- [25] CHOU K S, LU Y C. The application of nanosized silver colloids in far infrared low-emissive coating[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(18):7217-7221.
- [26] 冯利利, 刘一曼, 姚琳, 等. 基于红外隐身及多波段兼容隐身材料[J]. *化学进展*, 2021, 33(6):1044-1058.
- [27] OGUCHI H, HEILWEIL EJ, JOSELL D, et al. Infrared emission imaging as a tool for characterization of hydrogen storage materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009,477(1-2):8-15.
- [28] DALAPATI GK, KUSHWAHA AK, SHARMA M, et al. Transparent heat regulating (THR) materials and coatings for energy saving window applications: Impact of materials design, micro-structural, and interface quality on the THR performance[J]. *Progress in Materials Science*, 2018,95:42-131.
- [29] 王自荣, 余大斌, 於定华, 等. ITO 涂料在 8~14 μm 波段红外发射率的研究[J]. *红外技术*, 1999, 21(1):41-46.
- [30] 宋兴华, 於定华, 马新胜, 等. 红外低发射率 ATO 粉末的制备及其特性研究[J]. *红外技术*, 2003, 25(6):49-54.
- [31] 汪小舟, 周钰明, 韩凤俊, 等. 胶原-In₂O₃ 纳米复合发射率涂料的制备及性能研究[J]. *涂料工业*, 2006, 36(8):40-44.
- [32] 田乃林. 红外隐身方法与材料的发展[J]. *化工进展*, 2002, 21(4):283-287.
- [33] 张拦, 王璐, 刘琼. 红外隐身材料的研究进展[J]. *洛阳理工学院学报(自然科学版)*, 2011, 21(1):5-10.
- [34] KATO K, OMOTO H, TOMIOKA T, et al. Visible and near infrared light absorbance of Ag thin films

- deposited on ZnO under layers by magnetron sputtering[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(8):2352-2356.
- [35] HUANG Z, ZHOU W, TANG X. Effects of annealing time on infrared emissivity of the Pt film grown on Ni alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(7):2025-2030.
- [36] HUANG Z, ZHOU W, TANG X, et al. High-temperature application of the low-emissivity Au/Ni films on alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(22):6893-6898.
- [37] SUN K, TANG X, YANG C, et al. Preparation and performance of low-emissivity Al-doped ZnO films for energy-saving glass[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16):19597-19602.
- [38] 梁斐, 赵修建, 倪佳苗, 等. 热处理对 Sb:SnO₂ 透明导电薄膜光电性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(7):2951-2958.
- [39] ZHU D, LI K, LUO F, et al. Preparation and infrared emissivity of ZnO: Al (AZO) thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(12):6145-6148.
- [40] SUN K, ZHOU W, TANG X, et al. Application of indium tin oxide (ITO) thin film as a low emissivity film on Ni-based alloy at high temperature[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2016, 78:156-161.
- [41] 刘海鹰, 刁训刚, 王丽玲, 等. 低红外发射率 TiO₂/Ag_xCu_{1-x}/Ti/TiO₂ 纳米多层膜[J]. *功能材料与器件学报*, 2007, 13(1):7-13.
- [42] 李擎煜, 曾鲜, 程旭东. 低红外发射率陶瓷层/金属层/陶瓷层复合薄膜高温性能研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(5):299-308.
- [43] CINALI MB, COŞKUN ÖD. Optimization of physical properties of sputtered silver films by change of deposition power for low emissivity applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853.
- [44] 湛玉莲, 李春海, 郭少云, 等. 红外隐身材料研究进展[J]. *红外技术*, 2021, 43(4):312-324.
- [45] 杨震, 卿宁. 隔热材料的研究现状及发展[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(5):21-26.
- [46] 吕晓猛, 刘祥萱, 舒静. 空心微珠基红外低发射率材料研究[J]. *红外技术*, 2008, 30(3):143-146.
- [47] FURONG L, WEIJUN L, XIUXIU H, et al. Improving anti-infrared radiation and heat insulation by potassium hexatitanate whisker-doped Al₂O₃-SiO₂ composite xerogel[J]. *R Soc Open Sci*, 2018, 5(12):180787.
- [48] 费逸伟, 黄之杰, 刘芳, 等. 聚合物微球-新型热红外涂料用填料性能研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2003, 21(2):270-273.
- [49] 费逸伟, 李广平, 李争鸣, 等. 相变材料及其在热红外伪装领域的应用研究[J]. *红外技术*, 2007, 29(6):328-333.
- [50] 郭军红, 邵竞尧, 许芬, 等. RAM-相变微胶囊红外微波隐身复合材料[J]. *精细化工*, 2017, 34(12):1350-1356.
- [51] LIU J, CHEN Z, LIU Y, et al. Preparation of a PCM Microcapsule with a Graphene Oxide Platelet-Patched Shell and Its Thermal Camouflage Applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(41):19090-19099.
- [52] 孙浩, 吴文健. 石蜡微胶囊化及其红外伪装隐身性能研究[J]. *光电技术应用*, 2005, 20(3):41-45.
- [53] 孟子晖, 张连超, 邱丽莉. 基于光子晶体技术的红外隐身材料研究进展[J]. *兵工学报*, 2016, 37(8):1543-1552.
- [54] 卢仪, 卜小海, 李栋先, 等. 基于光子晶体的红外隐身材料研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(8):08003.
- [55] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Phys Rev Lett*, 1987, 58(23):2486-2489.
- [56] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Phys Rev Lett*, 1987, 58(20):2059-2062.
- [57] YOEL F, JOSHUA N W, SHAN H F. A Dielectric Omnidirectional Reflector[J]. *REPORTS*, 1998, 282(27):1679-1683.

- [58] EISSA MF, ALY AH. Improve the Efficiency of Scintillation Detectors Using Reflectors Based on Photonic Crystals Arrays[J]. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*, 2014, 06(02):25-29.
- [59] 刘必臻, 时家明, 赵大鹏, 等. 一种基于光子晶体的红外伪装材料[J]. *红外技术*, 2008, 30(9):512-516.
- [60] ZHAO X, ZHAO Q, WANG L. Laser and infrared compatible stealth from near to far infrared bands by doped photonic crystal[J]. *Procedia Engineering*, 2011, 15:1668-1672.
- [61] 王新飞, 刘东青, 彭亮, 等. 光谱选择性辐射红外隐身材料研究进展[J]. *航空材料学报*, 2021, 41(5):1-13.
- [62] ZHANG W, XU G, ZHANG J, et al. Infrared spectrally selective low emissivity from Ge/ZnS one-dimensional heterostructure photonic crystal[J]. *Optical Materials*. 2014, 37:343-346.
- [63] 叶圣天, 刘朝辉, 成声月, 等. 国内外红外隐身材料研究进展[J]. *激光与红外*, 2015, 45(11):1285-1292.
- [64] 刘东青, 程海峰, 郑文伟, 等. 红外发射率可变材料在航天器热控技术中的应用[J]. *国防科技大学学报*, 2012, 34(2):145-149.
- [65] SAUVET K, SAUQUES L, ROUGIER A. IR electrochromic WO₃ thin films: From optimization to devices[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(12):2045-2049.
- [66] TU L, JIA C, WENG X, et al. Study on poly-O-anisidine film with the properties of electrochromism and infrared emissivity modulation[J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(17-18):2045-2048.
- [67] 刘影, 王薇, 钟毅, 等. 热致变发射率 VO₂ 涂层织物的红外隐身性能研究[J]. *激光与红外*, 2013, 43(6):639-644.
- [68] 单云, 周钰明, 曹勇. 胶原-丙烯酸丁酯接枝共聚物/氧化铝核壳型复合纳米粒子的制备及其红外发射率研究[J]. *南京晓庄学院学报*, 2006, 6:26-31.
- [69] BAOPING L, JINAN T, HONGJIAN L, et al. Structure and infrared emissivity of polyimide/mesoporous silica composite films[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(3):650-654.
- [70] CHEN J, ZHOU Y, NAN Q, et al. Synthesis, characterization and infrared emissivity study of polyurethane/TiO₂ nanocomposites[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(23):9154-9158.