

文章编号: 1006-9941(2011)01-0082-04

## 掺杂膨胀石墨的红外遮蔽性能

豆正伟, 李晓霞, 赵纪金

(脉冲功率激光技术国家重点实验室, 解放军电子工程学院安徽省红外与低温等离子体重点实验室, 安徽合肥 230037)

**摘要:** 采用化学氧化法制备了可膨胀石墨, 并将其分别与 CuO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 混合, 高温(900 °C)膨胀, 得到了掺杂膨胀石墨; 测试掺杂膨胀石墨的膨胀体积, 并用静态测试方法对比测试了掺杂膨胀石墨的遮蔽率。结果发现, 掺杂 CuO 膨胀石墨的膨胀体积从不掺杂膨胀石墨的 245 mL·g<sup>-1</sup> 下降到 130 mL·g<sup>-1</sup>, 相应的遮蔽率从 78.4% 下降到 48.3%。而掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的膨胀石墨的膨胀体积下降到 190 mL·g<sup>-1</sup>, 遮蔽率下降到 73.7%。两种掺杂膨胀石墨的红外遮蔽效果均比不掺杂的膨胀石墨差。

**关键词:** 复合材料; 膨胀石墨; 膨胀体积; 遮蔽率

**中图分类号:** TJ53; TB34

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.019

### 1 引言

膨胀石墨(EG)(又名石墨蠕虫)是鳞片石墨经过氧化、插层后再高温膨胀后得到的一种炭素材料, 由于其密度小, 消光性能好, 在红外/毫米波复合烟幕剂中具有潜在的应用价值。潘功配等<sup>[1]</sup>对其红外、毫米波的干扰性能进行了深入研究。单纯膨胀石墨呈现抗磁性, 为了提高膨胀石墨对电磁波的磁性吸收损耗, 任慧<sup>[2]</sup>和周明善<sup>[3]</sup>等通过不同手段将可膨胀石墨和二茂铁混合并高温膨胀, 得到表面沉积有磁性铁颗粒的膨胀石墨, 改善了膨胀石墨的电磁特性, 这种磁性膨胀石墨烟幕对 3 mm、8 mm 波的质量消光系数有很大的改善。由于膨胀石墨烟幕剂是一种干扰红外/毫米波复合制导的复合型烟幕剂, 对膨胀石墨的掺杂改性后在红外波段的干扰效果也很重要, 但是目前未见有相关的研究报导。

考虑到 Cu 良好的红外消光性能, 以及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 良好的电磁性能, 本工作试图通过将可膨胀石墨分别和氧化铜(CuO)、四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)混合后膨胀, 研究掺杂膨胀石墨在红外波段的遮蔽性能。

### 2 试验

#### 2.1 掺杂膨胀石墨的制备

采用 50 目鳞片石墨(山东平度市鹏嵩石墨加工

厂), 硝酸(65%, A. R)和磷酸(85%, A. R)混合酸为插层剂, 高锰酸钾(A. R)为氧化剂。

先将硝酸和磷酸按照体积比为 1 : 2 混合, 加入到装有鳞片石墨的烧瓶中, 石墨与混酸质量体积比为 1 : 4(g : mL), 然后加入高锰酸钾, 石墨与高锰酸钾质量比为 1 : 0.1, 反应温度 25 °C, 反应 70 min 后, 水洗至中性, 干燥, 得到可膨胀石墨。

将该可膨胀石墨直接在 900 °C 下膨胀 30 s, 即得到不掺杂的膨胀石墨。

将该可膨胀石墨分别与 CuO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 依次按质量比 4 : 1, 4 : 2, 4 : 3, 4 : 4 混合, 并在 900 °C 下膨胀 30 s, 分别得到掺杂 CuO 的膨胀石墨和掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的膨胀石墨。

#### 2.2 测试与分析

根据 GB 10698-89 对所制备膨胀石墨的膨胀体积进行测试。SEM 分析采用日本电子公司的 JEDL JSM-6700F 扫描电镜。

红外遮蔽性能测试采用图 1 所示三维静态烟幕测试系统。

其中, 红外热像仪为 ThermoCAM<sup>TM</sup> PM595 型(热灵敏度: <0.1 °C; 工作波段: 7.5 ~ 13 μm); 目标是 65 °C 热源(0.1 °C), 透红外载体板直径为 25 cm。用电子分析天平(0.1 mg)称量膨胀石墨样品 0.3 g, 在一定高度自由落体在载体板上, 对同一样品改变载体板位置测试三次取平均值。

收稿日期: 2010-03-15; 修回日期: 2010-04-29

作者简介: 豆正伟(1985-), 男, 硕士, 主要从事光电无源干扰研究。

e-mail: dzwwill@163.com

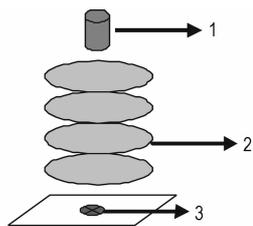


图1 三维静态烟幕测试系统

1—热像仪, 2—透红外载体板, 3—目标

Fig.1 3D static screening testing system

1—thermal image, 2—IR transparent carrier, 3—target

### 3 结果与讨论

#### 3.1 掺杂对 EG 膨胀体积的影响

可膨胀石墨分别与 CuO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 均按质量比为 4 : 2 进行混合, 高温膨胀得到的掺杂 CuO 的膨胀石墨 (EG-CuO) 和掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的膨胀石墨 (EG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 的 SEM 照片如图 2 所示。掺杂物原料 CuO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 照片如图 3 所示。

从图 2a 可以发现, CuO 掺杂的膨胀石墨表面吸附有 20 ~ 30 μm 左右的颗粒, 与图 3a 中掺杂物 CuO 颗粒大小相当, 但是其在显微镜下观察为红色。推断是因为 CuO 颗粒在掺杂时被吸附在膨胀石墨表面, 在高温下黑色的 CuO 被石墨还原成红色 Cu 或 Cu<sub>2</sub>O。图 2b 中膨胀石墨的石墨片层发生了坍塌, 而且其片层上还有大量微小颗粒和孔洞, 由于颗粒较小, 难以准确通过实验手段确定其成分, 推测是 CuO 和石墨片层发生了复杂的氧化还原反应造成的, 由于石墨片层较薄, 部分被 CuO 氧化成气体, 产生了孔洞。

CuO 和石墨主要发生以下反应:

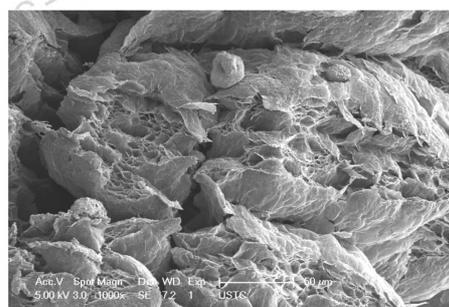


根据图 2c、2d, 加入 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 后, 有团聚体吸附在石墨表面, 其形貌和原料 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相似, 石墨片层上没有发现孔洞和明显的坍塌和断裂, 说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和石墨可能没有发生反应, 但是在显微镜下观察发现膨胀石墨表面呈棕红色, 这与文献 [2 - 3] 中将二茂铁 ((C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Fe) 和可膨胀石墨混合膨胀后的观察现象相同, 判断是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和空气中氧气产生了复杂的反应生成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>0.85</sub>O 等多种铁氧化物。经测试, 不掺杂膨胀石墨的膨胀体积为 245 mL · g<sup>-1</sup>, 掺杂膨胀石墨的膨胀体积见表 1。

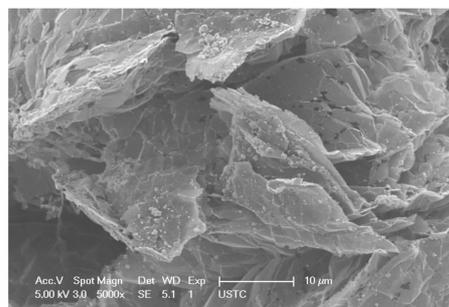
由表 1 可知, 掺杂后膨胀体积相对未掺杂膨胀石墨均有不同程度的减少, 而且加入 CuO 对膨胀体积的

影响大于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

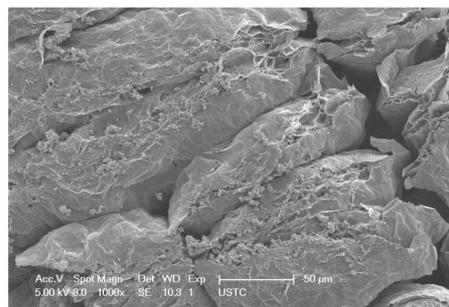
在对可膨胀石墨高温膨胀时发现, 未掺杂的膨胀石墨蠕虫缠绕成团, 而加入 CuO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 后, 除了大部分缠绕外, 还有少量细碎散开的石墨蠕虫。根据 Mysyk<sup>[4]</sup> 等人对可膨胀石墨膨胀过程的研究可知, 插层物在高温下迅速汽化先在石墨片层中产生一些微孔, 然后微孔膨胀变大相互连通, 造成体积急剧膨胀。



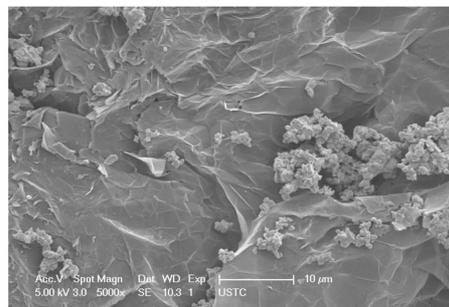
a. EG-CuO ( ×1000)



b. EG-CuO ( ×5000)



c. EG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( ×1000)



d. EG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( ×5000)

图2 掺杂 CuO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 膨胀石墨的 SEM 图

Fig.2 SEM photographs of exfoliated graphite doped with CuO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

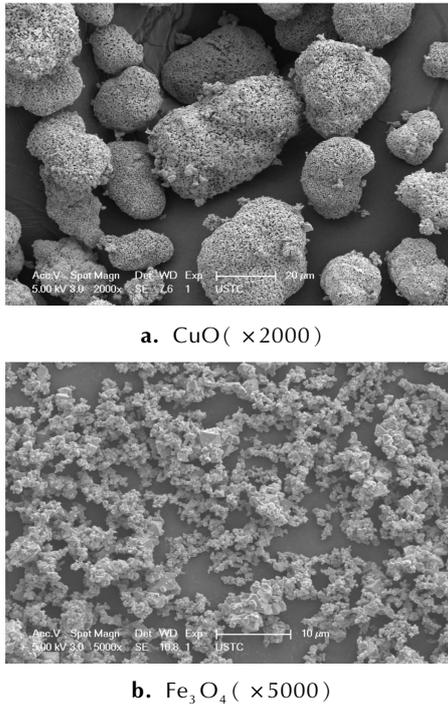


图3 掺杂物 CuO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 图  
Fig. 3 SEM photographs of doped substances

表1 不同掺杂 EG 的膨胀体积

Table 1 Expanded volume ( $V_E$ ) of different doped EGs

EG : CuO	$V_E / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	EG : Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$V_E / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
4 : 1	190	4 : 1	220
4 : 2	165	4 : 2	210
4 : 3	145	4 : 3	195
4 : 4	130	4 : 4	190

沈万慈<sup>[5]</sup>等人曾研究发现在堆积膨胀石墨的总空隙中,蠕虫之间的缠绕空隙占主要部分。所以加入 CuO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 后膨胀体积减小,一方面可能是 CuO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 阻隔了热量在可膨胀石墨中的扩散,在可膨胀石墨中产生微孔后,由于热量没有及时扩散,层间产生的气体可能通过外泄通道泄出,影响了微孔的继续扩大,导致膨胀不够充分。另一方面可能是膨胀石墨和 CuO 发生了反应,造成了石墨片层坍塌,减小蠕虫之间的缠绕,造成膨胀体积的减小。而后一原因也导致 CuO 掺杂膨胀石墨的膨胀体积大大小于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 掺杂的膨胀石墨。

### 3.2 掺杂对红外遮蔽率的影响

根据热像仪测试得到的目标和背景等效黑体温度,参考文献[6]的方法,定义红外遮蔽率  $\eta$  为:

$$\eta = \left[ 1 - \frac{M_{T_O'}(x, y) - M_{T_B'}(x', y')}{M_{T_O}(x, y) - M_{T_B}(x', y')} \right] \times 100\% \quad (3)$$

其中,  $T_O$ 、 $T_O'$  分别为遮蔽前与遮蔽后目标区在红外热像仪上读出的平均等效黑体温度,  $T_B$ 、 $T_B'$  分别为遮蔽前后背景点的等效黑体温度,  $M_{T_O}$ 、 $M_{T_O'}$ 、 $M_{T_B}$ 、 $M_{T_B'}$  分别是对应等效黑体温度在 7.5 ~ 13  $\mu\text{m}$  波段波段设计计算出的辐射出射度。计算出遮蔽率见表 2。

根据表 2 的结果,发现掺杂 CuO 的 EG 和掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 EG 红外遮蔽率均有不同程度的下降。其中掺杂 CuO 的 EG 红外遮蔽率下降尤为明显,从 78.4% 直线下降到 48.3%,而掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 EG 红外遮蔽率先随着掺杂比例中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的增加而下降,而后来再继续增加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,红外遮蔽率则出现上升趋势,当 EG 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 掺杂比例达到 4 : 4 时,遮蔽率升至 73.7%,但还是小于不掺杂的 EG 的遮蔽率。

表2 不同掺杂 EG 的遮蔽率

Table 2 Shielding efficiencies of different doped EGs

EG : CuO	$\eta / \%$	EG : Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\eta / \%$
1 : 0	78.4	1 : 0	78.4
4 : 1	65.6	4 : 1	74.0
4 : 2	64.3	4 : 2	68.7
4 : 3	55.6	4 : 3	70.3
4 : 4	48.3	4 : 4	73.7

根据烟幕消光理论,在单次散射情况下,烟幕消光服从 Lambert-beer 定律<sup>[7]</sup>:

$$L_\lambda = L_\lambda(0) \exp(-n\sigma l) \quad (4)$$

$L_\lambda(0)$ 、 $L_\lambda$  分别代表穿过遮蔽前和遮蔽后的辐射亮度,  $\sigma$  表示单个粒子的消光截面,它主要由粒子的复折射率、形状和大小决定的,复折射率由电导率、磁导率、介电常数决定。 $n$  表示单位长度光路中烟幕粒子的个数,  $l$  表示消光光路长度。可知  $nl$  表示光路中所有烟幕粒子数。

膨胀石墨的粒度一般在毫米量级,其几何截面对红外波段的消光截面影响较大。根据公式(4)可知,掺杂膨胀石墨对入射波的遮蔽主要由光路中膨胀石墨个数和单个膨胀石墨的消光截面决定。结合表 1 ~ 2 的数据可以发现,掺杂 CuO 的膨胀石墨的遮蔽率从原来的 78.4% 下降到 48.3%,同时膨胀体积从不掺杂的 245  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$  下降到 130  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。所以掺杂膨胀石墨红外遮蔽率的下降主要有以下两方面的原因,一是因为膨胀石墨掺杂 CuO 后其密度增加,相同质量的掺杂 CuO 的膨胀石墨个数比不掺杂的膨胀石墨个数要少,即对应公式中的  $nl$  减小。二是因为掺杂后膨胀石墨的膨胀体积急剧减少,膨胀石墨没有充分膨胀开

来,几何截面较小,导致其消光截面下降。

与掺杂 CuO 不同,掺杂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膨胀石墨的膨胀体积下降幅度较小,从  $245 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  下降到  $190 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而遮蔽率随着掺杂比例的增加呈现先下降后上升的趋势。这是因为对膨胀石墨进行  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  掺杂后,掺杂膨胀石墨的密度增加,单位质量的膨胀石墨个数减少,即公式(4)中的  $nl$  减小,导致掺杂膨胀石墨对红外的遮蔽率下降。随着掺杂比例的继续增加,掺杂膨胀石墨的电磁性能得到了较大改善,而同时膨胀体积下降又较少,单个膨胀石墨的几何截面变化不大,所以其消光截面增加较大,虽然膨胀石墨的密度随着掺杂比例不断上升,但是其电磁性能的改善导致遮蔽率的上升幅度大于膨胀石墨个数减小造成遮蔽率的下降幅度,最终其红外波段遮蔽率又呈现上升趋势。

综上所述,对膨胀石墨进行 CuO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  掺杂后,增加了膨胀石墨的密度,减少了相同质量条件下膨胀石墨的个数。同时,掺杂膨胀石墨的膨胀体积也有所减小,导致单个膨胀石墨的消光截面减小。两种因素最终导致掺杂膨胀石墨的红外遮蔽性能比不掺杂的膨胀石墨要差。

## 4 结 论

(1) 将可膨胀石墨分别和 CuO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  混合膨胀,得到的掺杂 CuO 的膨胀石墨和掺杂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的膨胀石墨,掺杂后会造膨胀石墨膨胀体积下降。

(2) 掺杂 CuO 和掺杂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的膨胀石墨的红外遮蔽效果均比不掺杂的膨胀石墨差,主要是因为掺杂后膨胀石墨的密度增加,相同质量情况下,掺杂膨胀石墨的个数比不掺杂的膨胀石墨个数小,同时膨胀体积下

降,膨胀石墨的消光截面减小,最终导致遮蔽率下降。

## 参考文献:

- [1] 潘功配,关华,朱晨光,等. 可膨胀石墨用作抗红外/毫米波双模发烟剂的研究[J]. 含能材料,2007,15(1): 70-72.  
PAN Gong-pei, GUAN Hua, ZHU Chen-guang, et al. Study on anti-IR/millimeter wave smoke composition with expansive graphite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 70-72.
- [2] 任慧,康飞宇,焦清介,等. 掺杂磁性铁粒子膨胀石墨的制备及其对毫米波的干扰作用[J]. 新型炭材料,2006,21(1): 24-29.  
REN Hui, KANG Fei-yu, JIAO Qing-jie, et al. Preparation of magnetic iron particle doped expanded graphite and its interaction with millimeter wavelength radiation[J]. *New Carbon Materials*, 2006, 21(1): 24-29.
- [3] 周明善,李澄俊,徐铭,等. 膨胀石墨复合材料的电磁特性及其 3 mm、8 mm 波动态衰减性能研究[J]. 无机材料学报,2007,22(3): 509-513.  
ZHOU Ming-shan, LI Cheng-jun, XU Ming, et al. Electromagnetism characteristics and 3 mm, 8 mm wave dynamic attenuation performance of expanded graphite composite[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(3): 509-513.
- [4] Mysyk R D, Whyman G E, Savoskin M V, et al. Theoretical model and experimental study of pore growth during thermal expansion of graphite intercalation compounds[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 79(3): 515-519.
- [5] 沈万慈,曹乃珍,李晓峰,等. 膨胀石墨的表现密度、孔隙率和吸附吸收特性[J]. 炭素技术,1996(5): 11-13.  
SHEN Wan-ci, CAO Nai-zhen, LI Xiao-feng, et al. The apparent density porosity and adsorption properties of expanded graphite[J]. *Carbon Techniques*, 1996(5): 11-13.
- [6] 李晓霞,豆正伟. 热成像法定量测试红外干扰剂遮蔽效果[J]. 红外技术,2008,30(10): 615-618.  
LI Xiao-xia, DOU Zheng-wei. Quantitative measurement of screening efficiency of IR-screening materials by thermal imager[J]. *Infrared Technology*, 2008, 30(10): 615-618.
- [7] Borhen C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles[M]. New York: John Wiley & Sons, 1983: 287-288.

## IR Screening Characteristics of Doped Exfoliated Graphite

DOU Zheng-wei, LI Xiao-xia, ZHAO Ji-jin

(State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Key Laboratory of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Electronic Engineering Institute of PLA, Anhui 230037, China)

**Abstract:** The expandable graphite prepared by chemical oxidizing process was mixed with CuO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectively, and then expanded at  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . The expanded volumes of the doped exfoliated graphite (EGs) were tested, and the IR screening characteristics of the doped EGs were tested by a static screening testing system. Results show that the expanded volume of CuO doped EG decreases from  $245 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  to  $130 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the corresponding shielding efficiency decreases from 78.4% to 48.3%. The expanded volume of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  doped EG decreases to  $190 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , and its shielding efficiency decreases to 73.7%. The IR shielding efficiencies of the two doped EGs are both inferior to that of the EG.

**Key words:** composite materials; exfoliated graphite; expanded volume; shielding efficiency

**CLC number:** TJ53; TB34

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.019