

〈材料与器件〉

石墨烯基纳米红外吸波材料的制备及消光性能研究

吴 慧, 马拥军, 朱东升, 裴重华

(四川省非金属复合与功能材料重点实验室 省部共建国家重点实验室培育基地 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

摘要: 作为单原子厚度的碳材料, 石墨烯因具有低密度、高比表面积和电子迁移率的特性, 易于满足吸波材料所需的要求。目前, 单一的吸波材料难以达到多波段、宽频带的吸收效果, 为了拓宽其红外吸收频带, 通过将氧化石墨烯与纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合, 并采用水合肼原位还原制备石墨烯基吸波材料。利用 Raman、XRD、FT-IR、EDX 和 SEM 对复合材料的结构与形貌进行了分析, 同时测试了烟幕对 $1.06\ \mu\text{m}$ 激光和 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 波段的红外消光特性, 结果表明, 石墨烯基吸波材料对红外激光系统以及红外热像仪均具有一定的干扰作用。

关键词: 石墨烯基; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 红外消光; 红外吸波材料; 水合肼还原

中图分类号: TB332, TN219

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2013)04-0242-05

Research on Preparation and Extinction Characteristic of Graphene-based Infrared Absorbing Nano-composites

WU Hui, MA Yong-jun, ZHU Dong-sheng, PEI Chong-hua

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Graphene as a one-atom-thick carbon materials, has some charming advantages for being used as a novel absorbing material, due to its exceptional properties including low density, large specific surface area and high electron mobility. At present, a single absorbing material has difficulty in achieving the effect of multiband and broadband absorption. In order to broaden its infrared absorption band, the graphene-based absorbing material is prepared via mixing graphene oxide and nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in situ using hydrazine hydrate. The Raman, XRD, FT-IR, EDX and SEM are used to research the structure and morphology of products. The infrared extinction abilities of nano-composites powder smoke screen to $1.06\ \mu\text{m}$ laser and $8\sim 12\ \mu\text{m}$ IR are also measured. The experimental results indicate that graphene-based absorbing material has certain interference capability for IR laser and IR thermal imaging system.

Key words: graphene-based, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, infrared extinction, infrared absorbing material, hydrazine hydrate reduction

0 引言

随着雷达探测技术的迅猛发展, 世界各国的军事防御体系及飞行器被敌方探测、跟踪和攻击的可能性越来越大。为了提高军事目标在战场上的生存、防御和攻击能力, 发展红外隐身技术成为军事技术发展的重要方向^[1]。烟幕技术作为隐身技术的一种, 因其效费比高、实用性强, 被认为是未来战场上不可忽略的

重要干扰手段, 因而近几年得到了迅速的发展^[2]。能同时对抗毫米波、微波、红外及可见光和以吸收性为主的多功能环保型烟幕隐身材料将成为未来抗红外发烟剂的主要发展方向^[3-5]。

因纳米材料具有特殊的量子尺寸效应、小尺寸效应和表面效应, 使纳米颗粒组成的固体材料对光在很宽的频谱范围内可产生均匀吸收, 光谱吸收限产生移动, 甚至可能产生新的吸收带, 利用这些特性可将纳

收稿日期: 2013-01-14; 修订日期: 2013-02-04.

作者简介: 吴慧 (1986-), 女, 陕西西安人, 硕士研究生, 主要从事纳米材料方面的研究。

通讯作者: 裴重华 (1968-), 男, 教授, 从事纳米复合材料的研究。E-mail: peichonghua@swust.edu.cn.

米材料用于红外吸波领域的研究^[6]。由于纳米粒子尺寸远小于红外波长,因此纳米材料对这些范围的波的透过率比常规材料要强得多,这大大减少了波的反射率,使得红外探测器接收到的反射信号变得很微弱,从而达到红外隐身的效果^[7-8]。但是单一的纳米材料不能够满足电磁干扰材料“薄、轻、宽、强”的要求,而现代烟幕对抗技术中引入纳米复合材料是电子战的一个重大突破,对提高红外隐身能力具有重要的意义。本文将具有良好红外消光性能的石墨烯^[9]和20 nm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[10-12]复合,一方面通过纳米 Al_2O_3 粒子减少在还原过程中石墨烯片层之间由于范德华力引起的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积,有效地增加石墨烯与入射光的接触面积^[13];另一方面希望能够发挥纳米 Al_2O_3 和石墨烯的各自优点,拓宽其吸收频带。并在烟幕性能测试评价实验室中测试分析了其对1.06 μm 红外激光和8~12 μm 红外消光特性,结果表明:石墨烯基纳米复合材料对红外激光系统以及红外热像仪的干扰作用效果良好,是一种具有潜力的吸收型烟幕干扰材料。

1 实验部分

1.1 实验试剂

石墨粉(99.85%, $\leq 30 \mu\text{m}$): 上海华谊集团华原化工有限公司; 20 nm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99%, 上海晶纯实业有限公司); 磷酸(AR)、过氧化氢(AR): 成都市联合化工试剂研究所; 高锰酸钾(AR)、浓硫酸(AR)、盐酸(AR)、无水乙醇(AR)、水合肼(80%, AR)、甲醇(AR): 成都市科龙化工试剂厂。

1.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料的制备

采用改进方法^[14](Improved method)制备氧化石墨烯(GO),将一定质量比的氧化石墨烯与20 nm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的水溶液超声90 min,待混合均匀后将装有反应液的烧杯放入95℃油浴中加热,并向反应液中滴加适量水合肼还原剂,机械搅拌5 h,待反应完成后反应液分别用去离子水和甲醇洗涤2~3次、过滤,滤饼冷冻干燥,即制得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /石墨烯(CCG)复合材料。

1.3 性能测试

用SPI3800N型扫描探针显微镜(日本精工)动态力模式(DFM)、ULTRA 55型场发射扫描电子显微镜(ZEISS, Germany)、In Via型拉曼光谱分析仪(英国雷尼绍公司)、Spectrum One红外吸收光谱仪(美国PE仪器公司)、X'Pert PRO型X射线衍射(荷兰帕纳科公司)对其形貌、结构、物相进行表征,EDX能谱分析在美国FEI公司Nova600i型场发射扫描电子显微镜上完成。本文在烟幕性能测试评价实验室中

测试分析了30 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料烟幕对1.06 μm 红外激光的消光特性,并对其进行了红外热像仪的干扰效果实验。

本实验在20 m³ (6.1 m \times 2.0 m \times 1.8 m)烟箱实验室,安装调试1.06 μm 激光器和接收系统,采集本底透过率,对形成的烟幕搅拌20 s后,采集激光穿过烟幕后的功率数据,得到1.06 μm 激光的透过率曲线。依据GJB-5323-2004的标准,采用工作波段为8~12 μm 的AGEMA、THU900红外组件热像仪测试烟幕对红外辐射的干扰。靶标的红外辐射经烟箱后被热像仪接收,在显示器上形成不同灰度的红外热像图;根据不同时刻热像图上背景区和靶标的灰度值,得出8~12 μm 红外光的衰减率曲线。

2 结果与讨论

2.1 物相与结构分析

图1为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和氧化石墨烯的复合材料在水合肼还原前后的拉曼光谱图。G峰为 E_{2g} 振动模式,由碳环或长链中的所有 sp^2 杂化碳原子的拉伸运动产生。D峰为 A_{1g} 的呼吸模式,代表 sp^3 杂化碳原子^[15]。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /GO复合材料经还原之后,D峰位置没有发生变化,为1355 cm^{-1} ,G峰由1603 cm^{-1} 红移至1599 cm^{-1} ,向原始石墨的峰位偏移,说明石墨的结构得到部分恢复。D峰的强度 I_D 和G峰的强度 I_G 之比表示石墨的规整度, I_D/I_G 较还原之前有所增大,说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /CCG复合材料中石墨烯结构无序度增加,碳的 sp^2 杂化区域面积平均尺寸减小,但是数量有所增加^[16]。

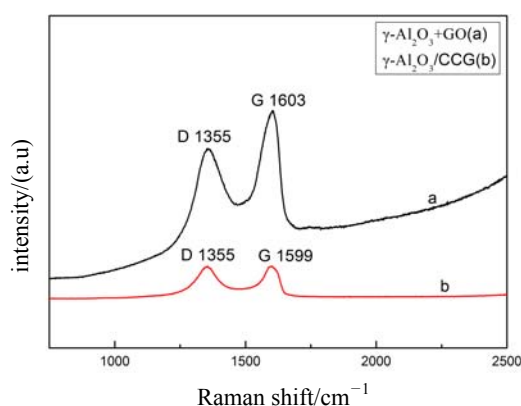


图1 拉曼图谱 (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /GO, (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料
Fig.1 Raman spectrum of (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /GO and (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /CCG composites

对制得的氧化石墨烯、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /石墨烯复合材料和三氧化二铝原料进行了XRD分析(如图2所示),曲线a中氧化石墨烯在9.56°处出现一个较强的衍射峰,由布拉格方程可知,其层间距为0.92 nm。曲线b是三氧化二铝的X射线衍射图谱,为立方晶系,由谢

乐公式计算晶粒尺寸范围为 10~20 nm。 γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料(曲线 c)中的 γ - Al_2O_3 的仍然保持立方晶相,石墨烯在 23.5°处的非晶弥散峰很弱,这可能与其含量太低和结晶性太差有关。

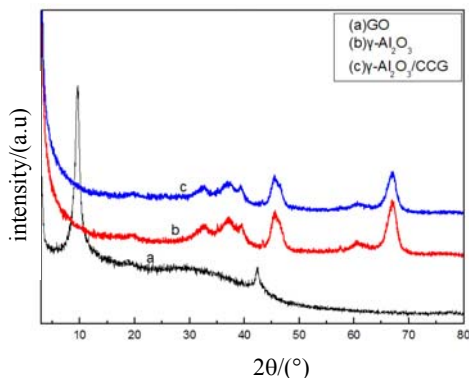


图2 X射线衍射分析图谱 (a) GO, (b) γ - Al_2O_3 ,
(c) γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料

Fig.2 XRD patterns of (a) GO, (b) γ - Al_2O_3 ,
(c) γ - Al_2O_3 /graphene composite

分别将反应得到的氧化石墨烯、 γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料和三氧化二铝原样压片,对其进行傅里叶变换红外光谱分析,最终得到静态红外消光能力曲线。氧化石墨烯的红外谱图如图3曲线 a 所示, 1731.2 cm^{-1} 为氧化石墨烯的结构边缘的羧基和羰基官能团中 C=O 的特征吸收峰^[17]。1625.9 cm^{-1} , 是 C=C 的伸缩振动,主要是由于石墨烯中没有被完全氧化的 sp^2 杂化的碳原子振动引起的。1400.8 cm^{-1} , 1225.7 cm^{-1} , 1053.6 cm^{-1} 和 856.6 cm^{-1} 分别对应的是 O-H 的弯曲振动, C-O、C-OH 的伸缩振动和 C(-O-)C 的特征吸收峰。3430.8 cm^{-1} 为水的特征吸收峰,主要是由于氧化石墨烯结构中存在较多含氧官能团,使得氧化石墨烯具有较强的亲水性。曲线 b 中,由于纳米 Al_2O_3 粒径小,比表面大,导致平均配位数下降,不饱和悬键增多,因此 Al-O 键的振动在红外光场的作用下对远红外频段(8~14 μm) 752 cm^{-1} 和 634 cm^{-1} 产生的宽而强的特征吸收峰^[10]。经过水合肼还原之后制得的 γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料的红外光谱图(曲线 c)中,纳米 Al_2O_3 特征吸收峰的位置没有发生改变,而氧化石墨烯的含氧官能团所对应的吸收峰的强度明显减弱,这说明部分碳碳双键已经得到恢复^[18]。在 1625 cm^{-1} 处 C=C 伸缩振动的特征吸收峰红移至 1562 cm^{-1} 处,主要是由于电子共轭增强引起的,与 Raman 分析结果一致。

2.2 微观形貌分析

用扫描电镜观察了氧化石墨烯(图 4a)与 γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料(图 4b、c)的表面形貌,并对复合材料的 EDX 进行了测试,从图 4a 中可以清晰地看到较为完整的氧化石墨烯薄纱状结构,部分存在重叠和

堆积,在片层边缘处褶皱较为明显。从氧化石墨烯的动态力显微镜图(图 4d)中可以看出氧化石墨烯的厚度比较均匀,为 0.8~1.2 nm,这与 XRD 所得结果和 Daniela C^[14]制备的氧化石墨烯的厚度相符,但是在较大的氧化石墨烯纳米片层上存在少量碎片堆积。由于纳米三氧化二铝表面具有很高的活性导致颗粒间存在严重的团聚现象,因而制得的 γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料(图 4(b-1))颗粒较大。放大的扫描电镜 c 图中可以看到在团聚的纳米三氧化二铝颗粒中间夹杂着透明的石墨烯薄膜,这说明石墨烯在 γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料中分散的比较均匀。图 4(b-2)是 γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料粉体的 EDX 图谱,通过对图 b-1 多次随机取点,并进行 EDX 半定量分析得出 C、O 和 Al 三种元素的质量分数比值基本一致,此结果进一步说明石墨烯与 Al_2O_3 的混合效果比较好。

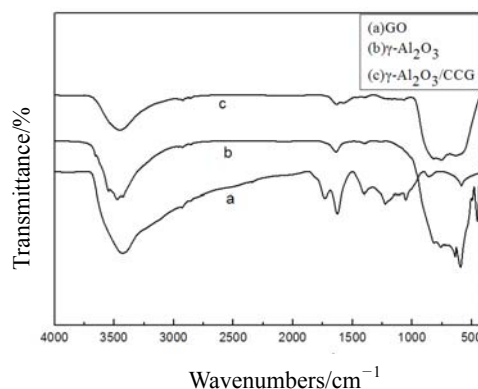


图3 傅里叶变换红外光谱图 (a) GO, (b) γ - Al_2O_3 ,
(c) γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料

Fig.3 FTIR spectrum of (a) GO, (b) γ - Al_2O_3 ,
(c) γ - Al_2O_3 /graphene composite

2.3 1.06 μm 激光测试分析

图 5 是烟幕箱中喷洒 30 g 平均粒径为 19.292 μm 的 γ - Al_2O_3 /CCG 复合材料烟幕对 1.06 μm 激光的透过率-时间关系曲线,从图中可以看出,在 γ - Al_2O_3 /CCG 复合材料形成烟幕之后,激光的透过率开始急剧下降。测量数据表明,在烟幕形成 15 s 之后,透过率下降到 0;当时间超过 250 s 时,透过率在 5%上下浮动,变化比较平稳。 γ - Al_2O_3 /石墨烯复合材料烟幕对 1.06 μm 激光能够产生较好的衰减效果,一部分是由于激光光束照到纳米三氧化二铝颗粒表面时,电子振-转能级跃迁引起的吸收衰减^[19],另一部分是与激光波长相当烟幕粒子产生的较强米氏散射引起的衰减^[1]。此外由于构成石墨烯的 sp^2 杂化的碳原子贡献出剩余一个 p 轨道上的电子,形成了大 π 键, π 电子在纳米量级的石墨烯表面可以自由移动,赋予石墨烯良好的导电性^[20]。能带理论表明,当达到纳米量级时,费米能级附近的电子能级由准连续态变为分立的能级,从而产生新的吸收通道,会在激光的原传输方向形成衰减^[9]。

2.4 8~12 μm 红外测试分析

实验采用工作波段为 8~12μm 的红外组件热像仪测试烟幕对红外辐射的干扰, 并通过 AGEMA90 红外图像查看专用软件, 选取成烟后不同时段图片, 分别对比红外热像图的背景和靶标的灰度值, 可得到烟幕的红外透过率曲线。图 6 为 γ-Al₂O₃/石墨烯复合材料烟幕的红外衰减率-时间关系曲线。从图中可以看出衰减率随时间的变化有一个先上升后下降的过程, 在 γ-Al₂O₃/石墨烯复合材料烟幕形成的前 10 s 可以达到 60%~70%, 随着时间的推移, 衰减率在不断地下降, 到 300 s 时, 衰减率已经下降到 40%左右。这是由于在烟幕刚形成时, 烟幕的浓度达到最大值, 烟幕颗粒的碰撞机会增多, 而纳米粒子本身易吸潮, 经过碰撞之后发生团聚, 促使烟幕粒径不断增大, 并产生沉降, 因而在衰减率达到最大值时有一个急剧下降的过程。随着时间的增加, 烟幕浓度逐渐减小, 对红外辐射产生的干扰效果也逐渐减弱。γ-Al₂O₃/石墨烯复

合材料烟幕对 8~12 μm 红外波段产生的消光作用主要是由散射和吸收两部分组成。三氧化二铝分子的转动能级跃迁产生对远红外波段的吸收^[19], 同时石墨烯也表现出对红外波段的连续吸收和较强的反射特性^[21]。

3 结论

- 1) 将化学分散法制备石墨烯与简单的共混法相结合, 成功制备了 γ-Al₂O₃/石墨烯复合材料。
- 2) 在还原过程中加入纳米 γ-Al₂O₃, 能够确保石墨烯在 γ-Al₂O₃/石墨烯复合材料中均匀分散, 从而有效地增加了石墨烯的消光面积。
- 3) 烟箱测试表明, 石墨烯基复合材料对 1.06 μm 红外激光系统、8~12 μm 波段红外热像仪均具有一定的干扰效果。作为一种新型烟幕干扰材料, 在激光、红外对抗及隐身遮蔽方面将具有广阔的应用前景, 并为绿色环保和吸收型为主的衰减遮蔽型烟幕剂的制备提供了一个新的思路。

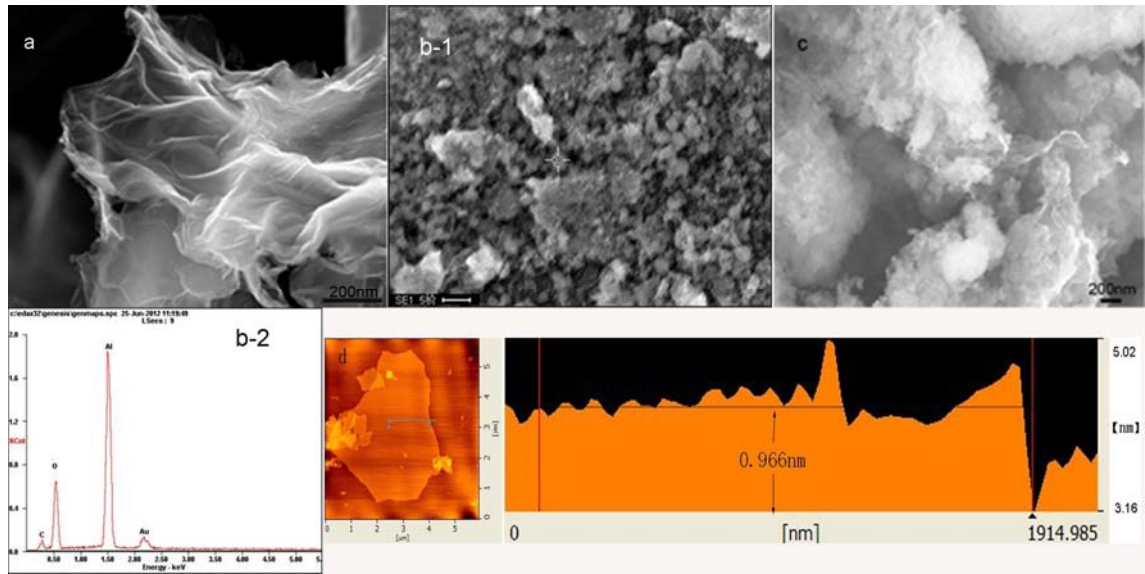


图 4 GO(a), γ-Al₂O₃/石墨烯复合材料 (b-1、c、b-2) 的 SEM、EDX 图和 GO 的 DFM 图(d)
Fig.4 SEM and EDX micrographs of GO (a), γ-Al₂O₃/ graphene composite (b-1、c、b-2) and DFM spectrum of GO

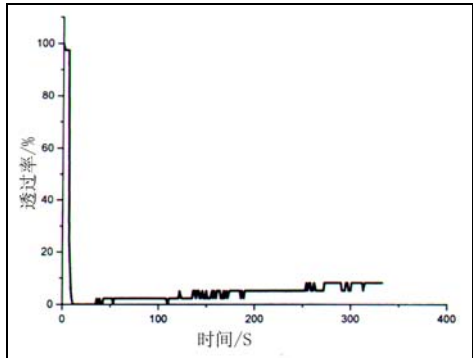


图 5 γ-Al₂O₃/石墨烯复合材料烟幕对 1.06 μm 激光的红外衰减率曲线
Fig.5 Transmittance of γ-Al₂O₃/graphene composite smoke to laser in 1.06 μm

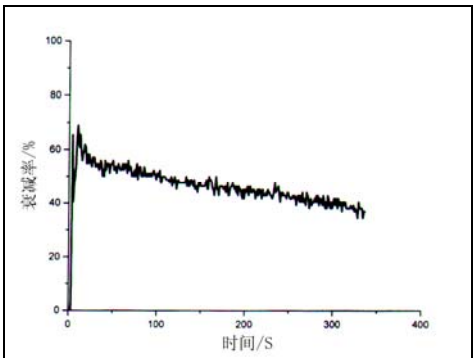


图 6 γ-Al₂O₃/石墨烯复合材料烟幕在 8~12 μm 波段透过率曲线
Fig.6 Attenuation curve of γ-Al₂O₃/graphene composite smoke to 8~12 μm infrared frequency

参考文献:

- [1] Titterton D H. Development of infrared countermeasure technology and systems[J]. *Springer Series in Optical Science*, 2006, **118**: 635-671.
- [2] 张中南, 马其东, 金钊, 等. 烟幕在对抗红外与激光制导武器中的应用[J]. *现代防御技术*, 2007, **35**(3): 17-20.
- [3] 付伟. 烟幕技术及其发展[J]. *电光与控制*, 2002, **9**(3): 9-11.
- [4] 施德恒, 许启富, 黄宜军. 红外烟幕述评[J]. *红外技术*, 1997, **19**(3): 36-38.
- [5] 霸书红. 环保型抗红外发烟剂材料的研究与应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [6] 黄伯云, 陈翌庆, 石瑛. *纳米材料科学基础*[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009.
- [7] 赵俊锋, 陈建华. 纳米红外吸波材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2009, **27**(7): 8-9.
- [8] 石敏先, 黄志雄. 新型吸波材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, **21**: 36-39.
- [9] 李素芳, 查文珂, 方建军, 等. 石墨烯烟幕红外激光消光性能研究[J]. *红外技术*, 2010, **32**: 366-370.
- [10] Mo C, Yuan Z, Zhang L, et al. Infrared absorption spectra of nano-alumina[J]. *Nanostructured materials*, 1993, **1**(2): 47-54.
- [11] 张学清, 项金钟, 胡永茂. 纳米 Al_2O_3 的制备及红外吸收研究[J]. *中国陶瓷*, 2004, **40**(1): 24-27.
- [12] 王玄玉, 潘功配, 何艳兰. 压片法测试纳米氧化铝的红外消光特性[J]. *光谱实验室*, 2005, **22**(3): 449-452.
- [13] Li Dan, Muller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nature Nanotech.*, 2008, **3**(2): 101-105.
- [14] Daniela C Marcano, Dmitry V Kosynkin, Jacob M Berlin, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *Acs Nano*, 2010, **4**: 4806-4814.
- [15] Andrea C Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects [J]. *Solid State Commun.*, 2007, **143**: 47-57.
- [16] Sasha Stankovich A, Dmitriy A, Dikin A, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, **45**: 1558-1565.
- [17] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**(9): 563-568.
- [18] Gao Xingfa, Joonkyung Jang, Shigeru Nagase. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design [J]. *Phys. Chem. C*, 2010, **114**: 832-842.
- [19] 张衡. *红外物理学*[M]. 北京: 北京国防工业出版社, 1985: 50-104.
- [20] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**: 666-669.
- [21] 杜石明, 曾凯, 吕相银, 等. 对红外烟幕消光机理及性能的研究[J]. *电光与控制*, 2011, **18**(1): 90-97.