

doi:10.3788/gzxb20144303.0316003

# 膨胀石墨体积膨胀率对毫米波衰减性能的影响

赵纪金<sup>1,2</sup>, 李晓霞<sup>1,2</sup>, 郭宇翔<sup>1</sup>, 杨莉<sup>1,2</sup>

(1 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 合肥 230037)

(2 电子工程学院 红外与低温等离子体安徽省重点实验室, 合肥 230037)

**摘 要:** 膨胀石墨是一种具有潜在应用价值的红外/毫米波无源干扰一体化材料. 本文依次以硝酸和磷酸、硝酸和乙酸的混酸为插层剂, 高锰酸钾为氧化剂, 采用分步插层法制备了不同体积膨胀率的膨胀石墨. 采用扫描电镜分析了膨胀石墨微观结构随膨胀体积的变化; 采用静态测试方法测试了不同体积膨胀率膨胀石墨的毫米波衰减性能. 结果表明: 随膨胀体积的增大, 膨胀石墨层壁更薄, 片层被充分打开, 其有更多的微小薄片的尺度分布介于几微米到几十微米之间; 膨胀石墨对毫米波的衰减性能随膨胀体积的增大而增大, 当膨胀体积从 233 mL/g 增大到 450 mL/g 时, 其 3 mm 波衰减性能从 5.7 dB 增大到 8.68 dB.

**关键词:** 膨胀石墨; 膨胀体积; 微观结构; 毫米波; 衰减性能

中图分类号: TN97

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)03-0316003-4

## Effect of Expanding Volume of Exfoliated Graphite on Millimeter-wave Attenuation Performance

ZHAO Ji-jin<sup>1,2</sup>, LI Xiao-xia<sup>1,2</sup>, GUO Yu-xiang<sup>1</sup>, YANG Li<sup>1,2</sup>

(1 State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Hefei 230037, China)

(2 Key Laboratory of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Electronic Engineering Institute, Hefei 230037, China)

**Abstract:** Exfoliated graphite is a potential military passive interfering material, which can attenuate infrared and millimeter-wave simultaneously. Exfoliated graphites with different expanding volumes were prepared by two-step intercalation, in which the mixture of nitric acid and phosphoric acid, nitric acid and acetic acid were employed as intercalating agent, and potassium permanganate was used as oxidant. The microstructures of exfoliated graphites with different expanding volumes were analyzed by scanning electron microscope. The millimeter-wave attenuation performances of exfoliated graphites with different expanding volumes were measured by a static method. The results show that the exfoliated graphites' sheets become thinner with the increasing of expanding volume, the interlayers are fully opened and there are more tiny graphite flakes with size distribution between several microns and several ten microns. And the millimeter-wave attenuation performance enhances with the increasing of expanding volume. When the expanding volume increases from 233 mL/g to 450 mL/g, the 3 mm wave attenuation value rises from 5.7 dB to 8.68 dB.

**Key words:** Exfoliated graphite; Expanding volume; Microstructure; Millimeter-wave; Attenuation performance

**OCIS Codes:** 160.4670; 180.5810; 300.6370; 350.4010

基金项目: 脉冲功率激光技术国家重点实验室基金(No. SKL20132R03)资助

第一作者: 赵纪金(1985-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为光电干扰技术. Email: zhaojijin@163.com

收稿日期: 2013-07-22; 录用日期: 2013-09-16

<http://www.photon.ac.cn>

## 0 引言

毫米波制导以其体积小、质量轻、波束窄、角分辨率高、隐蔽性好、穿透能力和抗干扰能力强等优点<sup>[1]</sup>,在制导武器中占有重要地位.近年来,为提高制导武器的战场适应能力,复合制导技术广泛应用.其中,红外/毫米波复合制导方式具有全天候作战能力、制导准确度高和抗干扰能力强的优点,成为复合制导武器发展的方向<sup>[2-5]</sup>.据资料统计,国外装备或即将装备的各种复合导引头中,红外/毫米波复合制导占到24%<sup>[6]</sup>.其在精确制导武器中的大量应用,对军事目标的生存构成严峻威胁.为提高军事目标的战场生存能力,探索对抗红外/毫米波复合制导的新技术和新途径势在必行.在众多的对抗手段中,无源干扰技术以其操作简单、效果明显、效费比高等优势而备受关注,其核心是无源干扰材料的研制.

膨胀石墨具有密度小、易飘浮,能同时衰减红外和毫米波等优点,是一种具有潜在军事应用价值的红外/毫米波无源干扰一体化材料<sup>[7]</sup>,可用作电磁屏蔽材料<sup>[8-9]</sup>和烟幕剂<sup>[10-13]</sup>等.朱长江等报道了膨胀石墨蠕虫的毫米波二维平面散射特性和衰减性能,并与传统的微波干扰材料——箔条的毫米波相关性能作了对比研究<sup>[14-15]</sup>.有关膨胀石墨的体积膨胀率与其对毫米波衰减性能的影响规律、量化关系和新衰减机理方面的研究较少.

本文主要研究膨胀石墨的体积膨胀率对毫米波衰减性能的影响,以及膨胀石墨对毫米波的衰减机理,为提高膨胀石墨的红外/毫米波复合干扰性能提供指导.

## 1 实验

### 1.1 原料

50目鳞片石墨(99.9%):山东平度市鹏嵩石墨加工厂;硝酸(65%,A.R):上海振企化学试剂有限公司;磷酸(85%,A.R):上海振企化学试剂有限公司;乙酸(99.5%,A.R):上海中试化工总公司;高锰酸钾(99.5%,A.R):上海振企化学试剂有限公司.

### 1.2 膨胀石墨的制备

第一步:将硝酸与磷酸的混酸加入到装有鳞片石墨的烧瓶中,按照原料配比加入一定量的高锰酸钾,搅拌,在25℃水浴中反应50 min,水洗,过滤,在40℃下真空干燥后制得酸化石墨.

第二步:将硝酸与乙酸的混酸加入到装有酸化石墨的烧瓶中,按照原料配比加入一定量的高锰酸钾并搅拌,在25℃水浴中反应50 min停止,水洗,过滤,在40℃真空干燥后制得可膨胀石墨,将可膨胀石墨在900℃下的电阻炉中加热30 s,即得膨胀石墨.

选用合适的原料配比,分别制备出了膨胀体积

(Expanding Volume, EV)为233、267、300、320、366、390、410、430、450 mL/g的膨胀石墨.

### 1.3 测试方法

根据GB10698-89对所制备膨胀石墨的膨胀体积进行测试.微观结构分析采用日本电子公司生产的JSM-6700F扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM),放大倍数为 $\times 50 \sim \times 650\,000$ ,最小点分辨率为1 nm.

毫米波衰减性能的测试方法如图1.其中,载样板尺寸为 $18 \times 18 \text{ cm}^2$ ,接收机和发射机距离240 cm,样板距接收机90 cm,选用LeCroy公司的WaveSurfer Xs-A型示波器.使用电子天平称量 $(100 \pm 0.1) \text{ mg}$ 的膨胀石墨装入刻有一排长形孔的纸杯中,孔的宽度和蠕虫直径大小相当.振动纸杯使膨胀石墨依靠重力下落,均匀分散开并粘到载样板上.

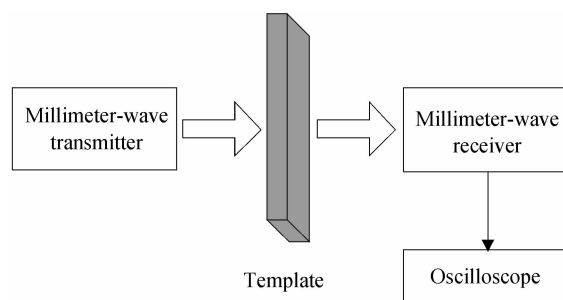


图1 静态法测试干扰材料的毫米波衰减性能

Fig. 1 Diagram of testing the millimeter-wave attenuation performance by a static method

## 2 膨胀石墨的微观结构分析

图2(a)~(d)分别为所制备的不同膨胀体积的膨胀石墨的SEM图.右上角小图是放大倍率进一步增大至 $2 \mu\text{m}$ 尺度下的SEM图,用以分析膨胀石墨微观结构随膨胀体积的变化.

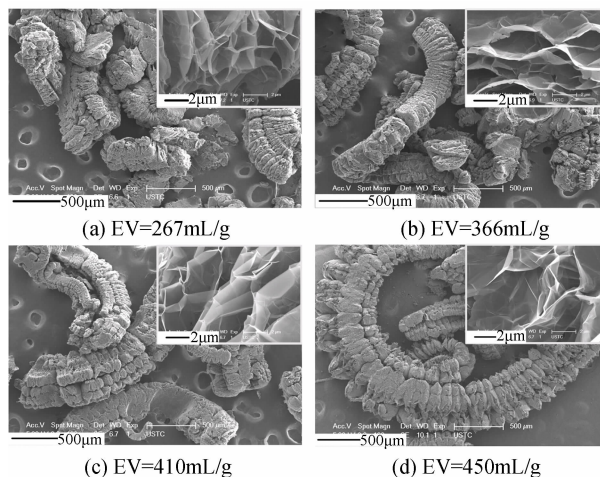


图2 不同膨胀体积的膨胀石墨的SEM图

Fig. 2 SEM photos of exfoliated graphite with different EV

从图2中可以看出,可膨胀石墨受热膨胀后,形成疏松的蠕虫状膨胀石墨,具有丰富的网络状孔隙结构.不同膨胀体积膨胀石墨的层壁厚度不同,当膨胀体积较小时,膨胀石墨层未均匀、充分地打开,层壁较厚,如图2(a)所示,孔隙率较小,片层未充分膨胀打开;随着膨胀体积的增大,膨胀石墨的孔结构分布趋于均匀,形成了更多的微孔结构,膨胀石墨层壁更薄,片层已经充分打开,如图2(d)所示,其有更多的微小薄片的尺度分布介于几微米到几十微米之间.

### 3 膨胀体积对毫米波衰减性能的影响

为研究不同体积膨胀率的膨胀石墨的毫米波衰减性能,参照文献[16]的静态测试方法测试膨胀石墨对3 mm波的衰减性能.在测试通道中依次放置空白载样板和膨胀石墨载样板,衰减前后示波器信号电压显示分别如图3(a)和(b).

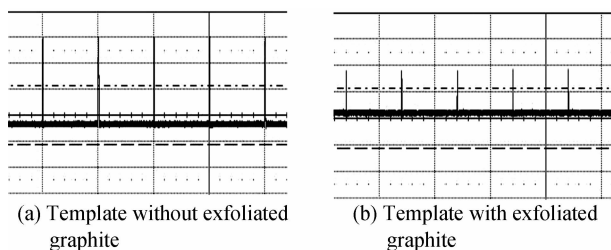


图3 膨胀石墨样板对3 mm波信号电压的衰减  
Fig. 3 Attenuation of exfoliated graphite template to 3 mm signal voltage

设置于测试通道后,示波器的毫米波信号峰值电压 $V_0=4.05$  V,膨胀石墨载样板置于测试通道时,示波器的毫米波信号峰值电压为 $V$ ,则定义透过率 $T$ 为

$$T=V/V_0 \times 100\% \quad (1)$$

则膨胀石墨对3毫米波的衰减 $A$ (dB)为

$$A=-10\lg(V/V_0)^2=-20\lg(V/V_0)=-20\lg T \quad (2)$$

为进一步对膨胀石墨的毫米波衰减性能给予量化描述,分别测试并获取了不同体积膨胀率的膨胀石墨对毫米波的衰减电压,根据式(1)、(2)分别得出其对毫米波的衰减,结果如表1.

表1 不同膨胀体积的膨胀石墨对3 mm波的衰减性能  
Table 1 Attenuation performance of exfoliated graphite with different EV to 3 mm wave

EV/(mL·g <sup>-1</sup> )	233	267	300	320	366
V/V	2.1	1.96	1.91	1.83	1.71
A/dB	5.70	6.30	6.53	6.90	7.49
EV/(mL·g <sup>-1</sup> )	390	410	430	450	—
V/V	1.65	1.60	1.55	1.49	—
A/dB	7.80	8.07	8.34	8.68	—

\*注:空白样板时示波器峰值电压为 $V_0=4.05$  V

结合表1的数据可以发现,在干扰材料布撒用量相同的情况下,膨胀石墨的膨胀体积从233 mL/g增大到450 mL/g时,其对3 mm波的衰减从5.7 dB增大到

8.68 dB,显然膨胀石墨的毫米波衰减性能随膨胀体积的增大而增大.因此,提高膨胀石墨的膨胀体积能改善其对毫米波的衰减性能.

根据原子团簇的电磁波吸收理论,当碳原子形成凝聚态的石墨晶体结构具有宏观尺度时,公有化 $\pi$ 电子可视为自由电子,电子能谱具有连续能带的性质.但当其尺度缩小到微米级到纳米级的原子团簇时, $\pi$ 电子不能再视为无限自由的电子,而受边界约束;电子能谱不再具有连续能带的性质,而是具有分裂能级的特性.可吸收电磁波由低能级跃迁到高能级,因而具有吸收电磁波的特性.电子能级之间的间隔视团簇的大小不同而有差异.调整团簇的大小,其电子可吸收不同波长的电磁波.利用这一特性,可设计电磁波吸收材料.

对于方片形薄片石墨原子团簇,边长为 $L$ ,其吸收波长 $\lambda$ 与团簇边长 $L$ 的关系<sup>[17]</sup>为

$$\lambda=\frac{4mcL}{h}\left(\frac{\pi}{2n}\right)^{1/2} \quad (3)$$

式中, $m$ 为电子质量,取 $m=9.109\ 6 \times 10^{-28}$  g; $h$ 为Planck常量,取 $h=6.626\ 2 \times 10^{-34}$  J·s; $c$ 为光速,取 $c=2.997\ 9 \times 10^{10}$  cm·s<sup>-1</sup>; $n$ 为单位面积中 $\pi$ 电子数.

若石墨薄片的边缘效应可以忽略不计,其单位面积中 $\pi$ 电子数 $n$ 为 $38.18\ \text{nm}^{-2}$ .以纳米为长度单位,由式(3)可得出吸收波长 $\lambda$ 与团簇边长 $L$ 的直接关系式为

$$\lambda=334.3L \quad (4)$$

由图2可以看出,膨胀石墨具有丰富的网络状孔隙结构,在 $C$ 轴方向上可以看成是由许多薄片石墨组成.每个薄片又可以看成是由许多尺度更小的微小薄片组成,其尺度为几微米到几十微米之间.根据原子团簇的电磁波吸收理论公式(4),吸收3 mm波的碳原子团簇边长 $L$ 为 $9\ \mu\text{m}$ ,说明膨胀石墨中尺度为几微米到几十微米的微小薄片对应的电磁波的吸收谱处于毫米波段.从表1的数据可以看出,膨胀石墨对3 mm波的衰减性能随膨胀体积的增大而增大,这主要归因于以下两个方面的原因:1)随着膨胀石墨膨胀体积的增大,网络状孔隙结构更加丰富,形成更多的薄片石墨,膨胀石墨层壁更薄,有更多的微小薄片的尺度分布介于几微米到几十微米之间,使膨胀石墨具有更好的毫米波吸收性能.2)随着石膨石墨膨胀体积的增大,膨胀石墨蠕虫充分膨胀开来,几何截面增大,形成更大的散射体,增加了其对毫米波的散射效果,这一点可以从图2中得到验证,膨胀石墨蠕虫几何截面的增大导致其散射截面增大.

### 4 结论

本文依次以硝酸和磷酸、硝酸和乙酸的混酸为插层剂,高锰酸钾为氧化剂,采用分步插层法制备出了不

同膨胀体积的膨胀石墨,采用 SEM 对膨胀石墨的微观结构进行了表征,研究了体积膨胀率对毫米波衰减性能的影响.结果表明:

1)分步插层法制得的膨胀石墨具有丰富的网络状孔隙结构;且随着膨胀体积的增大,膨胀石墨的孔结构分布趋于均匀,形成了更多的微孔结构,膨胀石墨层壁更薄,片层已经充分打开,其有更多的微小薄片的尺度分布介于几微米到几十微米之间.

2)当膨胀体积从 233 mL/g 增大到 450 mL/g 时,膨胀石墨对 3 mm 波的衰减从 5.7 dB 增大到 8.68 dB,即膨胀石墨对毫米波的衰减随膨胀体积的增大而增大;这主要归因于其充分膨胀后,形成的更大几何截面的散射作用,以及更多的微小薄片的尺度分布介于几微米到几十微米之间的吸收作用.

#### 参考文献

- [1] LI Shi-zhong, LI Xiang-ping, LI Ya-kun, *et al.* Technical characteristic and development trend of millimeter wave radar seeker[J]. *Guidance & Fuze*, 2007, **28**(4): 11-15.  
李世忠,李相平,李亚昆,等.毫米波导引头的技术特点及发展趋势[J].制导与引信,2007, **28**(1): 11-15.
- [2] XU Yan-ke, LIANG Xiao-geng, JIA Xiao-hong. Information fusion algorithm for radar/IR compound seeker[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, **41**(1): 30-36.  
徐琰珂,梁晓庚,贾晓洪.雷达/红外复合导引头信息融合算法[J].红外与激光工程,2012, **41**(1): 30-36.
- [3] WANG Fei, LEI Hu-min. Optimum fusion algorithm for tracking based on IR/MMW dual-sensor guidance [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, **37**(2): 250-254.  
王飞,雷虎民.红外/毫米波雷达双模制导跟踪融合算法的优化[J].红外与激光工程,2008, **37**(2): 250-254.
- [4] HU Ti-ling, LI Xing-guo. Analysis of the key technology of MMW/IR compound seeker[J]. *Laser & Infrared*, 2007, **37**(2): 101-103.  
胡体玲,李兴国.毫米波/红外复合导引头关键技术分析[J].激光与红外,2007, **37**(2): 101-103.
- [5] ZHANG Ting, LI Jing, LIU Pan. Approach of IR/MMW compound guidance to tracking target based on particle filter [J]. *Guidance & Fuze*, 2006, **27**(3): 19-24.  
张婷,李靖,刘盼.基于粒子滤波的红外/毫米波复合制导目标跟踪方法[J].制导与引信,2006, **27**(3): 19-24.
- [6] HU Xiao-jun, NI Zhen-ming. Summarizer of millimeter wave/infrared compound guidance technology[J]. *Guidance&Fuze*, 2007, **28**(4): 8-12.  
胡晓军,倪震明.毫米波/红外复合制导技术概述[J].制导与引信,2007, **28**(4): 8-12.
- [7] ZHAO Ji-jin, LI Xiao-xia, DOU Zheng-wei. Research status of exfoliated graphite attenuating infrared/millimeter-wave simultaneously[J]. *Infrared Technology*, 2010, **32**(7): 399-402.  
赵纪金,李晓霞,豆正伟.红外/毫米波干扰一体化材料——膨胀石墨的研究动态[J].红外技术,2010, **32**(7): 399-402.
- [8] CHUNG D D L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials[J]. *Carbon*, 2001, **39**(2): 23-28.
- [9] LUO X, CHUNG D D L. Electromagnetic interference shielding reaching 130 dB using flexible graphite[J]. *Carbon*, 1996, **34**(10): 1293-1294.
- [10] 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 Material*, 2007, **15**(1): 70-72.  
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.
- [11] WU Yu, YIN Xi-feng, CUI Jian-lin, *et al.* Application of expandable graphite in explosive dispersion pyrotechnic composition[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2004, **26**(2): 27-29.  
吴昱,尹喜凤,崔建林,等.可膨胀石墨在爆炸分散型发烟剂中的应用[J].火工品,2004, **26**(2): 27-29.
- [12] GUAN Hua, PAN Gong-pei, ZHOU Zun-ning, *et al.* Experimental study on millimeter wave attenuation properties of expandable graphite smoke composition[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2004, **26**(2): 1-3.  
关华,潘功配,周遵宁,等.可膨胀石墨发烟剂对毫米波衰减性能的实验研究[J].火工品,2004, **26**(2): 1-3.
- [13] GUAN Hua, PAN Gong-pei, ZHOU Zun-ning. Properties of smoke formed by anti-IR-MMW compound smoke composition[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2006, **30**(1): 89-91.  
关华,潘功配,周遵宁.抗红外-毫米波双模发烟剂烟幕性能研究[J].南京理工大学学报,2006, **30**(1): 89-91.
- [14] ZHU Chang-jiang, CHEN Zuo-ru. Study on two dimensional planar millimeter wave attenuation characteristic of expanded graphite[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, **20**(4): 487-489.  
朱长江,陈作如.膨胀石墨的毫米波二维平面衰减性能研究[J].材料科学与工程,2002, **20**(4): 487-489.
- [15] ZHU Chang-jiang, CHEN Zuo-ru. Study on two dimensional planar millimeter wave scattering cross section of expanded graphite[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2003, **21**(3): 350-352.  
朱长江,陈作如.膨胀石墨的毫米波二维平面散射截面研究[J].材料科学与工程学报,2003, **21**(3): 350-352.
- [16] GUAN Hua, PAN Gong-pei, WANG Guang, *et al.* Study on the millimeter wave attenuation performance of expanded graphite in three-dimensional space[J]. *Chinese Journal of Energetic Material*, 2004, **12**(5): 273-276.  
关华,潘功配,王广,等.三维空间中的膨胀石墨对毫米波衰减性能实验研究[J].含能材料,2004, **12**(5): 273-276.
- [17] GOU Qing-quan. Electronic energy levels and absorption spectra of metal clusters and carbon clusters[J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 1994, **11**(4): 337-347.  
苟清泉.金属原子团簇与碳原子团簇的电子能谱与吸收光谱[J].原子与分子物理学报,1994, **11**(4): 337-347.
- [18] GELZARD A, MARECHE J F, FURDIN G. Modelling of exfoliated graphite[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, **50**(1): 93-179.