

doi:10.3788/gzxb20154403.0331003

# 先驱体成型压强对膨胀石墨性能的影响

马德跃<sup>1</sup>, 李晓霞<sup>1,2</sup>, 郭宇翔<sup>1</sup>, 赵纪金<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:**为了实现石墨插层化合物在光电干扰领域的应用,对不同成型压强可膨胀石墨先驱体的微观形貌、膨胀体积及膨胀后的红外干扰性能进行了研究.制备了一系列压强下的成型样品,采用扫描电镜分析其微观形貌变化并用体视显微镜观察了由成型先驱体制得的膨胀石墨蠕虫的形貌.对各样品的膨胀体积进行了测量,并测试分析了各样品所得膨胀石墨对 8~14  $\mu\text{m}$  波段红外的干扰性能.结果表明:可膨胀石墨先驱体受压成型后其鳞片和片层发生弯折、扭曲甚至碎裂,被打开的片层间距变小,插层结构被破坏;成型压强由 0 MPa 增至 50 MPa,其膨胀体积由 356 mL/g 减小到 216 mL/g,相应膨胀石墨的红外遮蔽率从 0.87 减小到 0.42.因此,可膨胀石墨先驱体受压成型会破坏其形貌,其膨胀体积和红外干扰性能随着成型压强的增大而减小.

**关键词:**可膨胀石墨;膨胀石墨;膨胀体积;消光性能;遮蔽率

**中图分类号:** TN97

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-421(2015)03-0331003-4

## Effect of Preforming Pressure to Precursor on the Property of Exfoliated Graphite

MA De-yue<sup>1</sup>, LI Xiao-xia<sup>1</sup>, GUO Yu-xiang<sup>1,2</sup>, ZHAO Ji-jin<sup>1,2</sup>

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

(2 Department of optical-electronic of Electronic Engineering Institute, Hefei 230037, China)

**Abstract:** In order to make better use of exfoliated graphite in electro-optical countermeasure, the micro-morphology and expanding volume of preformed precursors and the infrared extinction of exfoliated graphite exfoliated from the precursors were researched, respectively. First, the micro-morphology of precursors preformed at different pressure were analyzed by scanning electron microscope, and the morphology of exfoliated graphite from preformed precursors were observed by a stereomicroscope; Then, the expanding volume of the preformed precursors were tested; Finally, the infrared extinction of exfoliated graphite exfoliated from the preformed precursors was measured and analyzed. Experimental results indicate that the scales and layer of the preformed precursors is bended, distorted and fragmented, the opened interlayer spacing becomes shorter, and its intercalated structure is destroyed. As the preforming pressure is increasing, the expanding volume of the preformed precursors decreases from 356 mL/g to 216 mL/g, while correspondingly the infrared screening rate of exfoliated graphite obtained from above precursors decreases from 0.87 to 0.42. Therefore, the micro-morphology of the preformed precursors is destroyed seriously due to performing pressure, and its expanding volume and infrared-extinction of exfoliated graphite exfoliating from the corresponding precursors decrease continually with the increasing of preforming pressure.

**Key words:** Expandable graphite; Exfoliated graphite; Expanding volume; Extinction; Screening rate

**OCIS Codes:** 310.4925; 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)和安徽省自然科学基金(No. 1308085qf123)资助

第一作者:马德跃(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为光电干扰. Email:madeyue@163.com

导 师:李晓霞(1969-),女,教授,博士,主要研究方向为光电工程、新功能材料. Email:lxhong@163.com

收稿日期:2014-07-24;录用日期:2014-10-14

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

## 0 引言

天然鳞片石墨通过氧化插层反应形成具有层间插层物的可膨胀石墨 (Graphite Intercalation Compounds, GIC) 先驱体, 它在高温下释放出大量气体, 气体逸出产生的推力使 GIC 先驱体鳞片沿其 C 轴方向膨胀, 得到膨胀石墨<sup>[1-2]</sup>. 膨胀石墨 (Expanded Graphite, EG) 呈疏松多孔的蠕虫状, 其密度小、易漂浮、能同时衰减红外和毫米波等多波段电磁辐射, 是一种极具潜力的多波段一体化烟幕材料<sup>[3]</sup>. 目前, 在石墨的插层和膨胀机理<sup>[4-5]</sup>、膨胀石墨制备方法改进<sup>[6-8]</sup>、干扰原理及性能<sup>[9-10]</sup>等方面取得了很多研究成果. 其作为干扰材料的应用方式有机械喷洒法和爆炸分散法等. 其中, 美、德专利设计的发烟剂配方利用发烟剂的热气流将膨胀石墨散布到空中, 但干扰持续时间不理想<sup>[11]</sup>; 南京理工大学和北京防化学院<sup>[12]</sup>提出膨胀石墨压柱爆炸分散的方法, 但该方法会严重破坏膨胀石墨的形貌特征, 减弱其干扰效果. 因此, 需要针对膨胀石墨的形成机理和形貌特点, 探索新的释放分散途径. GIC 先驱体的工程应用大多需要压柱, 由于其是石墨层间化合物, 仍保持石墨的层状结构, 但层间距比石墨大. 因此, 在先驱体压柱时, 机械压力可能会影响其形貌结构和膨胀性能, 进而对最终制备的膨胀石墨的干扰性能产生影响.

本文针对 EG 的工程应用需要, 实验研究了成型压强对 GIC 先驱体的结构、膨胀性能、及由其所得 EG 的红外干扰性能的影响.

## 1 实验

### 1.1 GIC 先驱体压片成型及其热膨胀

GIC 先驱体选用青岛金日来石墨有限公司生产的 50 目可膨胀石墨, 其膨胀倍率为 350 倍; 采用 24B 型粉末压片机成型, 压强 ( $P$ ) 分别设定为 10、20、30、40、50 MPa, 成型模具为空心圆柱, 成型后样品为直径 19mm 的圆柱, 经计算先驱体成型压力分别为 11 341、22 628、34 023、45 365、56 706 N, 以设定的成型压强区分各样品. 由于高温膨胀时膨胀容器容积有限, 为了排除空间限制对 GIC 先驱体膨胀后分散性的影响, 成型时所用先驱体质量均为 0.3 g, 成型后样品为厚度在 1~1.5 mm 范围内的圆片.

制备膨胀石墨时, 为保证其充分膨胀, 先将容积约 120 ml 的石英坩埚置于 900 °C 的马弗炉中, 使其温度与马弗炉中温度一致, 再将上述压强下压制的成型先驱体分别放入石英坩埚中, 然后置于 900 °C 的马弗炉中, 等待 30 s 后再取出, 得到膨胀石墨, 由于样品较薄, 这种高温环境可以消除膨胀过程中不同热力梯度对样品膨胀体积的影响. 膨胀后根据质量关系换算每克的

膨胀体积 (Expanding Volume, EV).

### 1.2 测试与分析

参照文献[3]中的静态测试方法, 测试 EG 对 8~14  $\mu\text{m}$  波段红外辐射的遮蔽性能, 实验过程中依次将同质量样品均匀洒在空白载样板上, 分别进行测试, 遮蔽率  $\eta$  以文献[13]的方法计算.

根据 GB10698-89 测试膨胀石墨的 EV. 受压前后 GIC 先驱体的形貌分析采用日本电子公司 JSM-6700F 扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM), 放大倍率  $\times 50 \sim \times 650\,000$ , 最小点分辨率 1 nm. 成型前后膨胀所得的蠕虫形貌分析采用 XTL-2400 型体视显微镜和 SEM.

## 2 结果与讨论

### 2.1 成型后 GIC 先驱体的微观形貌

成型前和 30MPa 成型后 GIC 先驱体的微观形貌 SEM 如图 1、图 3, 其断面形貌如图 2.

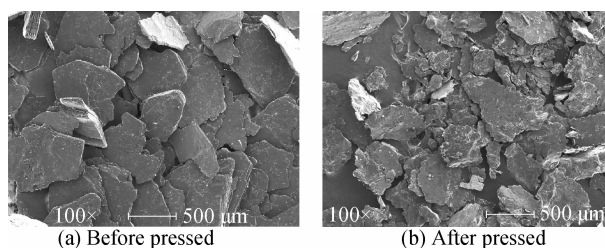


图 1 30 MPa 成型前后的 GIC 先驱体  
Fig. 1 Appearance of GIC before pressed and after pressed in 30 MPa

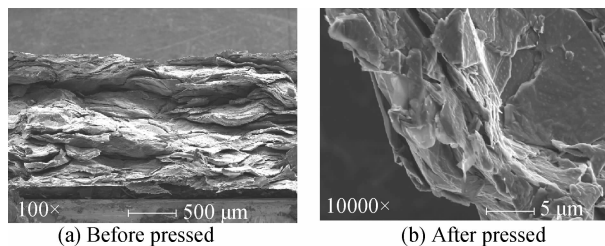


图 2 30 MPa 成型样品的自然断面  
Fig. 2 Natural section of pressed sample in 30 MPa

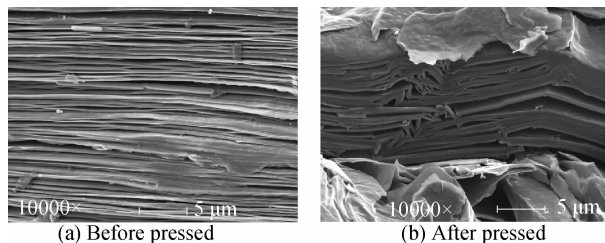


图 3 30 MPa 成型前后 GIC 先驱体片层结构  
Fig. 3 Layers of GIC before pressed and after pressed in 30 MPa

由图 1 可知, 松散态 GIC 先驱体鳞片平整, 可以从鳞片端面看到一定的片层结构, 而成型后鳞片表面有裂痕, 部分鳞片碎裂成较小的颗粒, 且看不到片层结构, 从图 2 的断面形貌可以看出, 压片后部分鳞片受力

扭曲变形;由图3可看出,成型前GIC先驱体片层平整有序,且部分片层由于氧化插层被打开,层间距较大,但成型后由于受压其片层发生弯折、扭曲甚至碎裂,被打开的片层间距明显变小。

这是由于氧化插层后GIC先驱体部分片层被打开,层间距变大,且在其间形成层间化合物<sup>[9]</sup>;其层间范德瓦力较石墨更弱,被打开的片层容易分离;其鳞片层硬度不大,受外力容易碎裂<sup>[5]</sup>。因此,成型过程中,GIC先驱体鳞片相互挤压且受力不均匀,导致鳞片弯折、扭曲甚至碎裂,其片层结构也发生类似的变化。被打开的片层受压后插层结构受到破坏,层间距变小,从而形成更薄更小的鳞片。

## 2.2 成型后GIC先驱体的膨胀特性

GIC先驱体的松散样品和30MPa成型样品经高温处理后所得膨胀石墨的形貌分别如图4(a)和4(b)所示,相应的膨胀体积测试结果如图5。

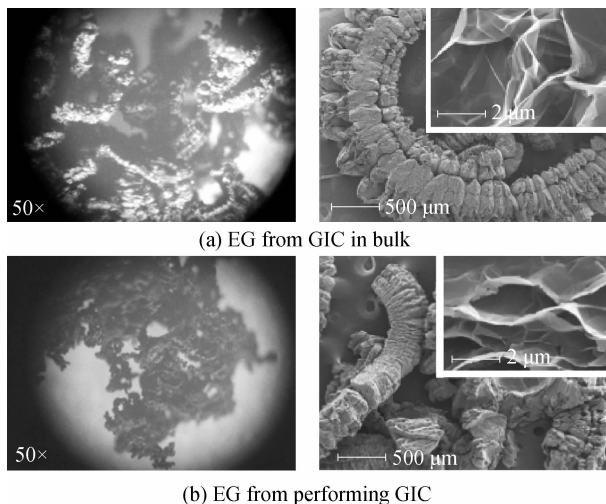


图4 由松散态与压片GIC所得EG形貌对比  
Fig. 4 Morphology of EG from GIC in bulk and performing GIC in 30 MPa

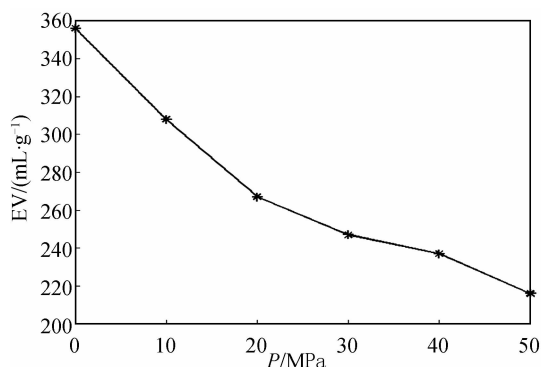


图5 不同压强压制的GIC先驱体的膨胀体积  
Fig. 5 EVs of the GICs performed at different pressure

由图4(a)、(b)对比可知,成型后制得的EG蠕虫较松散样品直径变小,长度变短,并且片层未充分打开,孔隙率降低,孔壁变厚。由图5可知,随着压强增大,GIC先驱体成型的密度逐渐增大,其膨胀体积较松

散时明显降低。在相同受热情况下,压强由0 MPa增大到50 MPa,其膨胀体积由356 mL/g减小到216 mL/g。

GIC先驱体依靠层间化合物热分解逸出的气体产生的轴向推力膨胀,鳞片越厚、直径越大,膨胀所得的蠕虫会更粗更长<sup>[6]</sup>。由图1~3可知,成型过程中GIC先驱体鳞片发生弯折、扭曲甚至部分碎裂,被打开的片层间距变小或分离,其插层结构受到破坏,这导致层间化合物分解时其片层受到的推力不均匀,使鳞片在膨胀过程中进一步断裂,且膨胀后片层打开不充分,产生的膨胀石墨蠕虫变细变短,宏观上表现为膨胀体积变小,这与图4、图5结果一致。压强越大,GIC先驱体鳞片相互挤压越严重,其形貌破坏更严重,被打开的片层间距更小,其插层结构破坏更严重,致使其膨胀率进一步降低。

## 2.3 GIC先驱体药柱膨胀后红外衰减性能

不同压强下所得成型先驱体转化成的膨胀石墨对8~14 μm波段红外的遮蔽性能测试结果如图6。

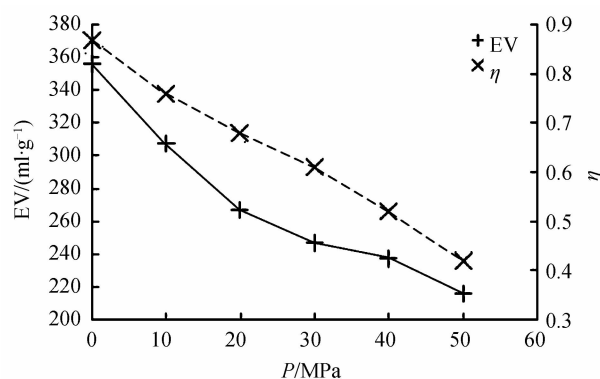


图6 不同样品所得EG的膨胀体积及红外遮蔽率  
Fig. 6 The EV and screening rate of EG from GIC preformed at different pressure

由图6可知,在同样的膨胀条件下,成型所施压强由0 MPa增大到50 MPa,膨胀体积由356 mL/g减小到216 mL/g,最终所得膨胀石墨对8~14 μm波段红外辐射的遮蔽率从0.87减小到0.42,其遮蔽性能随成型压强的增大而减小。

EG蠕虫具有一定的导电性能,是良好的电磁散射体,对红外有良好的散射性能。目前大部分文献研究都将其近似为圆柱体,通过理论计算知,其散射系数 $\mu_s$ 表示<sup>[14]</sup>为

$$\mu_s = \pi a^2 K n \quad (1)$$

式中, $a$ 为蠕虫横截面半径, $K$ 为散射面积系数, $n$ 为散射体个数, $K$ 与电尺寸 $a/\lambda$ ( $\lambda$ 为入射波长)有关。

在红外波段,石墨蠕虫的半径可达毫米量级,其电尺寸 $a/\lambda$ 较大,此时 $K$ 近似为一个常数,因此散射系数与蠕虫横截面积成正比,蠕虫直径较大时其散射性能较强。另外,由 $K$ 与电尺寸的关系知,散射体 $a$ 与 $\lambda$ 相近时, $K$ 取最大值,此时散射体符合Mie氏散射理论,

而膨胀石墨由于轴向膨胀的不均匀性,使它在轴向可以看作由许多厚度在几微米的薄片组成,这些薄片对红外的散射符合 Mie 氏散射所描述的最佳尺寸,散射作用较强<sup>[15]</sup>;而膨胀石墨的多孔疏松结构则是电磁波的良好吸收体,由于其孔隙大小与红外波段相近<sup>[16]</sup>. 根据腔体德法斯理论,腔体在红外波段的吸收率  $\alpha$  近似由式(2)表示

$$\alpha = 1 - \rho \frac{\pi r^2}{L^2} \quad (2)$$

式中,  $\rho$  为腔壁反射率,  $r$  为腔的开口半径,  $L$  为腔的深度.

$L/r$  越大,腔的吸收率越高. 所以先驱体药柱成型压强越小,膨胀体积越大,表明蠕虫内部膨胀的越充分,孔隙越多,其  $L/r$  越大,吸收效果越好,有较高的红外遮蔽率.

结合图 3、6 可知,先驱体压制成型对制得膨胀石墨干扰效果的影响主要有两方面:1)影响 EG 蠕虫形貌,使其变细变短,蠕虫直径变小,同时破坏其插层结构,导致片层膨胀打开不充分,引起蠕虫孔壁厚度增大,超出 Mie 氏散射的最佳尺寸,使 EG 对红外的散射性能降低;2)引起先驱体膨胀体积减小,片层膨胀打开不充分,蠕虫孔隙率降低,腔体吸收效应减弱,导致 EG 对红外的吸收性能降低.

### 3 结论

本文对不同压强下压制的 GIC 先驱体的微观形貌、热膨胀性能以及成型后热膨胀所得 EG 的红外衰减性能进行了实验研究. 研究表明:

1)先驱体成型,会在一定程度上破坏 GIC 先驱体的形貌及结构,使其鳞片和片层弯折、扭曲甚至碎裂,层间距减小;

2)随着成型时施加压强的增大,所得先驱体的 EV 逐渐减小,当压强由 0 增大至 50 MPa 时,GIC 膨胀体积由 356 mL/g 减小到 216 mL/g.

3)随着压强的增大,由成型后先驱体制得的 EG 蠕虫变细、变短,片层打开不充分,膨胀体积减小,孔隙率降低,从而使其红外衰减性能减弱,当压强由 0 增大至 50 MPa 时,所得 EG 对 8~14  $\mu\text{m}$  波段红外辐射的遮蔽率从 0.87 减小到 0.42.

因此,在实际应用中,不能忽略成型压强对 GIC 先驱体性能及相应膨胀石墨衰减性能的影响,并且由于承载空间有限,需要根据原料经过一系列试验确定最佳的成型压强和用量,以达到最佳的衰减效果.

#### 参考文献

[1] CHEN Y P, LI S Y, LUO R Y, *et al.* Optimization of initial redox potential in the preparation of expandable graphite by chemical oxidation[J]. *New Carbon Materials*, 2013, **28**(6): 435-441.

- [2] KRAWCZYK P, SKOWRONSKI J M. Modification of expanded graphite resulting in enhancement of electrochemical activity in the process of phenol oxidation[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010, **40**(1):91.
- [3] ZHAO Ji-jin, LI Xiao-xia, GUO Yu-xiang, *et al.* Effect of expanding volume of exfoliated graphite on millimeter-wave attenuation performance[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(3):0316003. 赵纪金, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 膨胀石墨体积膨胀率对毫米波衰减性能的影响[J]. 光子学报, 2014, **43**(3):0316003.
- [4] LIN Xue-mei. The Structure and properties of low-temperature expandable graphite[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006, **10**(5):1-4. 林雪梅. 低温可膨胀石墨的结构与性能研究[J]. 火工品, 2006, **10**(5):1-4.
- [5] CHEN Jian, ZHAO Jin-ping, ZOU Ben-zhe. Study on expansion mechanism of expanded graphite[J]. *Carbon Techniques*, 2007, **26**(6):12-15. 陈建, 赵金平, 邹本哲. 膨胀石墨膨胀机理的研究[J]. 炭素技术, 2007, **26**(6):12-15.
- [6] TONG W, ZHUANG J F, GUI L L, *et al.* A rapid and efficient method to prepare exfoliated graphite by microwave irradiation[J]. *Carbon*, 2008, **47**(10):337-339.
- [7] ZHAO Ji-jin, LI Xiao-xia, GUO Yu-xiang, *et al.* Highly exfoliated graphite prepared by two-step intercalation and its microstructure[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, **22**(5):1267-1273. 赵纪金, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 分步插层法制备高倍膨胀石墨及其微观结构[J]. 光学精密工程, 2014, **22**(5):1267-1273.
- [8] WANG Zhen-ting, YIN Li-jia, WANG Yang, *et al.* Studies on preparation and microstructure of sulfur-free expanded graphite[J]. *Non-Metallic Mines*, 2013, **36**(5):36-38. 王振廷, 殷力佳, 王洋, 等. 无硫膨胀石墨的制备及微观组织分析[J]. 非金属矿, 2013, **36**(5):36-38.
- [9] REN Hui, JIAO Qing-jie, CUI Qing-zhong. Study on Bromine intercalation compounds used as new broadband electromagnetic wave absorber[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2005, **8**(3):26-29. 任慧, 焦清介, 崔庆忠. 新型宽频吸波剂溴-插层化合物研究[J]. 火工品, 2005, **8**(3):26-29.
- [10] DOU Zheng-wei, LI Xiao-xia, ZHAO Ji-jin. IR Screening Characteristics of Doped Exfoliated Graphite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2011, **19**(1):82-85. 豆正伟, 李晓霞, 赵纪金. 掺杂膨胀石墨的红外遮蔽性能[J]. 含能材料, 2011, **19**(1):82-85.
- [11] LENG Jing. The preparation and application of low temperature and low power expandable graphite[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009. 冷静. 低温低能耗可膨胀石墨的制备及其应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- [12] WU Shi-guo. Expandable graphite instantaneous puffed and its dynamically attenuated properties to 8 mm wave[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009. 伍士国. 可膨胀石墨瞬时膨化及衰减 8 毫米波的动态性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [13] LI Xiao-xia, MA Sen, ZHAO Nan, *et al.* Quantitative measurement of screening rate by a thermal imager[C]. SPIE ISPDI, Beijing, China, May 24, 2011, **8193**(2):481-485.
- [14] 谢处方. 电磁散射理论与计算[M]. 安徽大学出版社, 2002.
- [15] YAO Yong-ping, JIA Qi. Study on infrared extinction performance of expanded graphite[J]. *Infrared Technology*, 2011, **33**(7):385-388. 姚永平, 贾其. 膨胀石墨红外消光性能研究[J]. 红外技术, 2011, **33**(7):385-388.
- [16] SHU H B, CHUN H J, KANG B S, *et al.* Prepared and infrared extinction characteristics of micron expanded graphite, [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, **308-310**(2011):710-714.