

一锅水热法制备炭-铁磁体复合材料及红外消光性能研究(特约)

赵丽霞¹, 乔小晶^{2*}, 杨 铭²

(1. 北京理工大学分析测试中心, 北京 102488;
2. 北京理工大学机电学院, 北京 100081)

摘要: 通过一锅水热法制备了炭包铁氧体前驱体, 并在 950 °C 氮气保护条件下焙烧得到了炭包铁磁体复合材料。通过 XRD、FT-IR、SEM 等方法, 分析了复合材料的形貌、成分, 研究了反应时间、淀粉和葡萄糖的配比等因素对复合材料形貌及红外消光性能的影响。采用傅里叶红外光谱仪的 KBr 压片法测试并计算了各材料在 2.5~25 μm 区间的红外消光系数。研究表明: 反应时间为 20 h 和 18 h, 淀粉与葡萄糖的配比为 9:3 和 6:10 时, 焙烧后样品的球形形貌较好, 5 号和 7 号样品在 4~10 μm 波段范围内消光性能较好, 消光系数均大于 0.3 m²/g, 最高可达到 0.37 m²/g。

关键词: 光电对抗; 红外烟幕; 碳; 铁磁体; 质量消光系数

中图分类号: TN216 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20201020

Preparation of carbon coated ferromagnetic composite materials by one-pot and IR extinction performance(Invited)

Bao Lixia¹, Qiao Xiaojing^{2*}, Yang Ming²

(1. Analysis and Testing Center, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China;
2. School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Carbon coated ferrite precursor was prepared by one-pot hydrothermal method, which was calcined at 950 °C with N₂ protection to obtain carbon coated ferromagnet composite materials. The morphology and composition of the materials were analyzed by XRD, FT-IR and SEM, and the effects of reaction time, the ratio of starch and glucose on the morphology and IR extinction of the composite were studied. The IR extinction coefficients of materials in the range of 2.5-25 μm were measured and calculated by KBr method of FT-IR. The results show that the samples have good morphology and extinction performance, that were prepared under the conditions of reaction time of 20 h and 18 h and the ratio of starch and glucose of 9:3 and 6:10. In the range of 4-10 μm, the extinction coefficient of sample 5 and 7 is greater than 0.3 m²/g and the maximum is 0.37 m²/g.

Key words: electro-optical countermeasure; infrared smoke; carbon; ferromagnet; mass extinction coefficient

收稿日期: 2020-03-05; 修订日期: 2020-04-23

作者简介: 赵丽霞 (1984-), 女, 工程师, 硕士, 主要从事功能材料方面的研究工作。Email: baolixia0228@126.com

通讯作者: 乔小晶 (1961-), 女, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事无源干扰对抗方面的研究工作。Email: lan6603@sina.com

0 引言

红外观瞄探测器材和红外制导武器的迅速发展使各种军事目标的生存和安全受到严重威胁,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。红外是最重要的制导武器工作波段^[1],随着现代光电探测技术和精确制导水平的不断提升,抗红外烟幕作为高效价廉、实施简易的无源光电对抗手段之一,可广泛用来干扰红外侦察告警、搜索跟踪及制导的激光和红外成像系统^[2],有效干扰对方的红外探测^[3]。传统烟幕中常用的抗红外材料含有多种有机物,其产物对人类有毒害作用,也会对环境造成严重污染^[4],因此,开发低毒、替代红磷的安全、环保型抗红外烟幕成为该领域近年研究的热点之一。

近年来,新型碳材料成为烟幕材料研究的热点。研究表明,石墨是最为有效的红外干扰材料之一,其红外消光能力明显高于同类烟幕对抗材料^[5-6]。炭黑型富碳发烟剂在真空度 0.03 MPa 的环境中形成的多粒子烟幕具有极好的红外消光能力^[7]。碳纳米管、纳米碳纤维和纳米石墨由于吸收和散射双重作用,表现为对远红外辐射具有很好的消光作用^[8-9]。石墨烯烟幕对 1.6~14 μm 红外连续光谱均表现出优异的消光能力^[1]。炭球因具有较多的孔隙且碳化程度较高,与乙炔黑和活性炭相比具有较高的质量消光系数和较宽的红外消光频段,是一种潜在的红外烟幕材料^[10]。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,研究了石墨烯基吸波复合吸波材料^[11]及碳纳米管/石墨烯/碳复合材料^[12],均增强了对红外干扰性能。众多研究表明,密度低而制备工艺相对简单的纳米碳材料在轻质隐身方面有很好的应用前景^[13],此外,为了实现复合波段的吸波性能,复合烟幕材料是未来发展的趋势。

烟幕的消光性能,除了与材料的尺度、形貌有关外,还与材料的电磁性能密切相关。铁磁体等铁磁性物质具有磁损耗性质,将其与质轻且具有介电损耗的碳材料结合制备的复合材料,不仅具有多重吸波特性和还可获得较低密度的烟幕材料。文中采用简单的无模板溶剂热法,在乙二醇混合溶液中,将纳米铁磁体引入红外干扰材料碳球中,制备了多种新型轻质的具有多种干扰机制的炭包铁磁体复合材料。乙二醇在空心结构的形成过程中起着很重要的作用,该

合成方法根据自组装原理制备空心球结构^[14],增大消光截面。因为铁氧体材料与碳材料在微波范围内衰减性能较好,纳米碳材料在光学波段消光较佳,制备炭包铁磁体复合材料是为了实现轻质化的可见光~厘米波宽波段吸波材料。文中采用傅里叶红外光谱仪的 KBr 压片法,测试并计算了它们的质量消光系数,研究了影响红外波段消光性能的因素。

1 炭包铁磁体复合材料制备

在水热反应釜中加入乙二醇和蒸馏水的混合溶液,将适量铁、钴、镍、铜金属盐加入其中,于 60 ℃ 水浴加热溶解,再依次加入淀粉、葡萄糖、碱和尿素,搅拌均匀,最后加入 PVP 并密封,放入 180 ℃ 的烘箱中保温一段时间,取出反应釜,自然冷却后打开反应釜进行样品处理,用蒸馏水洗涤 5~6 次,离心过滤,将产物在 40 ℃ 真空烘箱中进行干燥,将干燥后的产物放在管式炉中,在氮气保护条件下 950 ℃ 焙烧 2 h,得到最终样品。

因为碳多孔隙,假密度低,留空时间长,碳的密度为 1.8 g/cm³,故复合材料的密度在 2.5~4 g/cm³,比单独的铁氧体密度要轻^[15]。

通过改变反应时间、淀粉和葡萄糖的配比等因素,试验得样品见表 1。

表 1 样品试验条件

Tab.1 Sample test conditions

Sample number	Time/h	Starch: Glucose/g
The first group	1	16
	2	16
	3	18
The second group	4	18
	5	18
	6	20
The third group	7	20
	8	22
The fourth group	8	22
	9	22

2 测试结果及分析

2.1 复合材料 XRD 分析表征

将所制得的样品进行 XRD 表征,分析样品中的物相。根据样品的 XRD 峰表现情况,将这些样品分为两组,如图 1 所示。

图 1(a)中,出现铁钴合金的样品包括 1~3,图 1(b)中铁镍合金、铜单质峰更为突出,包括样品 4~9。两组样品,除了金属钴以外,其他添加金属均已在 XRD 上表现出明显的特征峰,说明焙烧后的样品金属氧化物被碳源还原生成了预期的各种金属合金和明显的有机碳峰。

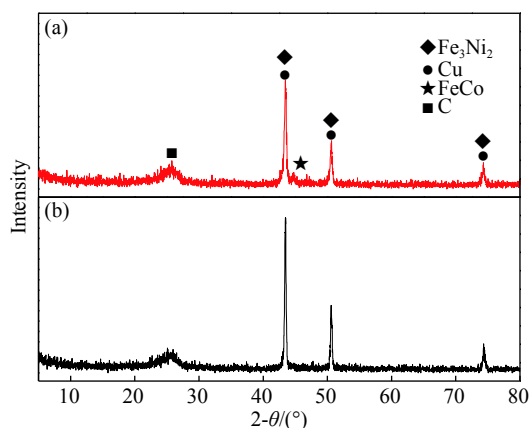


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples

2.2 复合材料 SEM 分析表征

将制备的样品进行扫描电子显微镜 (SEM) 表征,

结果如图 2 所示,样品编号与 SEM 图片编号对应。可见样品 1 有球形和哑铃型结构,球形粒径约为 3~5 μm,表面附着大量金属化小球,而哑铃型和花束型样品表面有大量的孔隙和坍塌表面,具有良好的空心结构。可见样品 2 有堆积的烧结小球,粒径为 2~3 μm,但是其表面附着的铁氧体已被还原为金属或合金,有多面体、球形和短棒多种形貌。

可见样品 3 烧结现象明显,小球烧结组成大球,表面还连接着一些小球。小球粒径为 2 μm,而烧结的大球粒径可以达到 5~6 μm,同时,表面有大量的白亮的金属小球。有孔隙较多的哑铃结构。样品 4 中有小球和大球两种组成。样品 5 中可看到粒径为 5 μm 的碳球表面附着大量粒径 200~300 nm 的金属和合金颗粒。在样品 6 中,可见到大部分为烧结的碳球结构,较小的有 500 nm,较大的有 3 μm,样品均匀性较好,有部分花簇状结构。样品 7 中可见大部分球状物,形貌较好,粒径为 3~4 μm,也有较多的长径比较大的针状结构。样品 8 中碳球粒径为 3~4 μm,具有更多的孔隙和疏松的结构;样品 9 内部有较多的长径比较大的杆状物质和半哑铃状结构,约长 1.5 μm,还有部分海葵状结构。

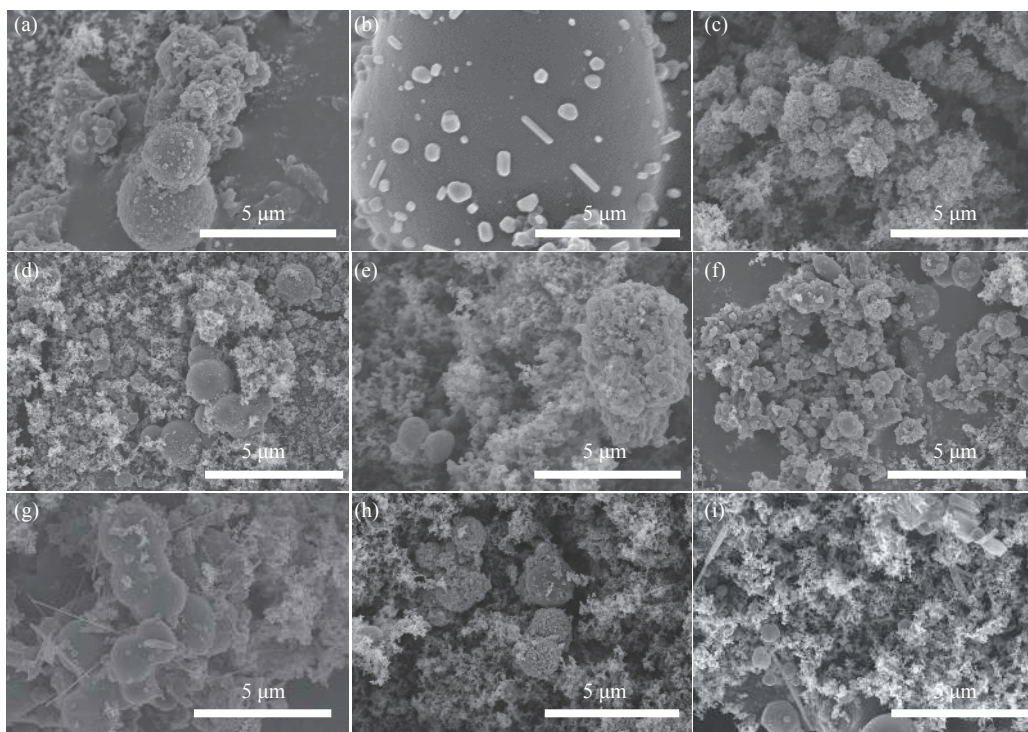


图 2 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of samples

焙烧后形貌均匀性较好,金属合金较为明显的样品有 5、3、7、8。比较其相似条件可总结出,样品在 18-20 h 时形貌较好,样品基本成球完成,且样品成球尺寸较为均匀,葡萄糖配比较高的形态较好,较为光滑并比较容易保持,不易坍塌。

3 红外消光性能测试结果及分析

3.1 红外消光原理

红外干扰材料在空中分散形成“烟幕”,它对红外辐射的衰减机理与大气层中烟幕一样,主要是由烟幕中的颗粒对红外辐射的散射与吸收来实现。

颗粒对电磁波的散射理论主要有瑞利散射和 Mie 散射两种。图 3 为颗粒尺寸与散射强度关系示意图。

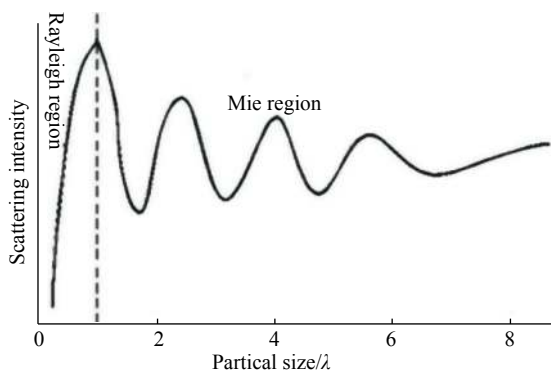


图 3 颗粒尺寸与散射强度的关系

Fig.3 Relationship between partical size and scattering intensity

从图中可以看出,在起始阶段 (X 轴数值低于 0.5),小粒子的散射远小于大粒子的 (X 轴数值大于 1) 散射;粒子尺度与波长相近时发生 Mie 散射,粒子同时具有吸收和散射作用会获得较大的消光。消光截面为:

$$Q = Q_a + Q_s \quad (1)$$

式中: Q_a 、 Q_s 分别为吸收截面和散射截面。通常烟幕对红外电磁波的散射主要以 Mie 散射为主。

质量消光系数是单位质量烟幕的遮蔽面积,表征烟幕对电磁辐射衰减的能力大小,它的数值越大,说明衰减效果越好^[6]。因此,质量消光系数 α (也称为衰减系数 β) 是表征烟幕材料干扰效果好坏的重要参数,其计算公式为:

$$\alpha = Q_e G / (\rho V) \quad (2)$$

式中: Q_e 为消光效率; G 为粒子的几何截面积; ρ 为粒子

的密度; V 为粒子的体积。

提高消光效率或增大几何截面积与质量的比值都可使消光系数提高,这意味着在几何截面积相同时质轻的材料具有更大的消光系数。

3.2 红外消光性能测试技术

目前主要用傅里叶变换红外光谱仪、红外辐射计和红外热像仪 3 种技术测试烟幕材料对红外光的衰减性能^[17]。

文中采用傅里叶变换红外光谱仪测试技术,将烟幕材料与 KBr 按一定浓度混合后压片,测试其红外透过率,根据朗伯-比尔计算公式定量计算质量消光系数^[18-19]。计算式为:

$$T = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp(-\alpha CL) \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{1}{CL} \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)} = \frac{1}{CL} \ln \frac{1}{T} \quad (4)$$

式中: $I_0(\lambda)$ 、 $I_t(\lambda)$ 分别为入射光通过烟幕前后的光强; α 为质量消光系数; C 为 KBr 压片中烟幕材料的浓度; L 为光程,即 KBr 压片的厚度。

3.3 结果与分析

通过对样品进行红外分析,得到样品对不同波段波的吸收透过率,进一步通过计算分析得到样品对不同波段波的单位质量吸收情况,该数值为样品的质量消光系数,如图 4 所示,图 4(a) 为消光性能较好的 7 个样品,图 4(b) 为消光系数较低的 2 个样品。

由图 4 可见,在 4~10 μm 波段内,最好的是 7 号样品,消光系数最高达到 0.37 m^2/g ,比传统的活性炭和炭黑的红外消光系数要高^[10]。其次,样品 5 消光系数也大于 0.3 m^2/g ,较好的样品还有 8、6、4 和 2 号,消光系数处于 0.20~0.25 m^2/g 之间。样品 1 和 9 的消光系数低于 0.20 m^2/g 。比较样品的制备条件及 SEM 分析,可以发现,反应时间为 18 h 和 20 h,淀粉与葡萄糖配比为 6:10 和 9:3 的条件下制备的样品,焙烧后样品球形形貌保持较好,样品的消光系数也比较高,其他条件下碳球形貌相对较差,说明样品碳球的生长状态和形貌对样品的红外性能影响较大,同时碳球的形貌受淀粉和葡萄糖的配比影响。分析消光性能的影响因素:(1) 反应时间。反应时间长,因为奥氏熟化,容易产生空心或空穴,消光面积增大,但反应时间过长,反而结块,焙烧后导致颗粒增大,降低消光性

能。(2) 淀粉和葡萄糖的配比。淀粉多容易出现孔洞,但也容易坍塌造成小颗粒,颗粒太小红外消光性能不好。根据 XRD 分析结果,4~9 号样品产物成分一样,9 号样品碳源较少,且颗粒细小,主要为瑞利散射和吸收,同时样品中有很多非球形粒子,存在各向异性等,导致消光较小。因此,采用适宜的反应时间和淀粉/葡萄糖配比才能得到空心且形貌好的球形颗粒,提高消光性能。

(2) 结合 SEM 分析可以发现,碳球的生长状态和形貌对样品的红外消光性能影响较大。焙烧后样品球形形貌较好的样品,消光性能较好,在 4~10 μm 波段范围内,5 号和 7 号样品的红外消光系数均大于 0.3 m²/g,最高可达到 0.37 m²/g;而出现大量坍塌导致颗粒细小或烧结的样品的红外消光性能较差。

通过调控试验条件,控制样品的形貌进而改善样品的消光性能,这是提高炭包铁氧体复合材料消光性能的一个研究方向。

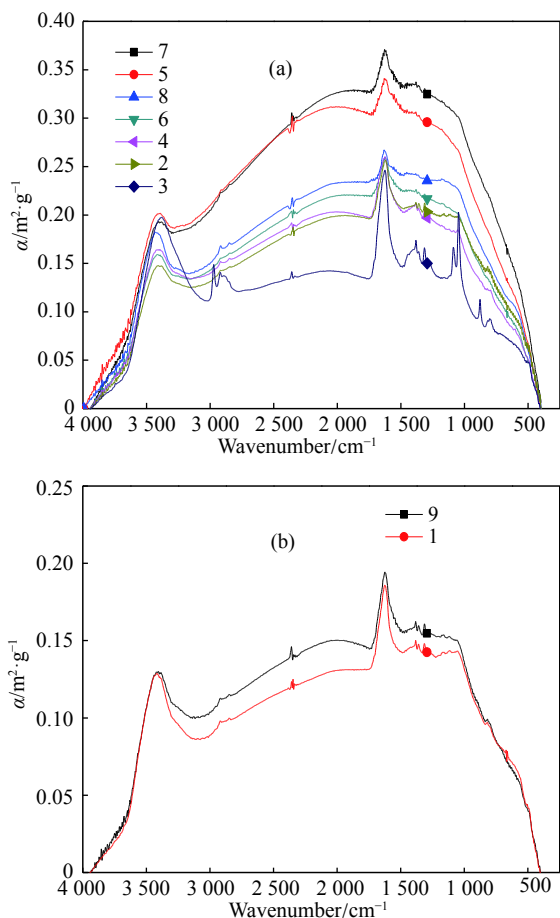


图 4 样品的红外消光系数

Fig.4 Infrared extinction coefficient of samples

4 结 论

文中通过一锅水热法制备了炭包铁磁体复合材料,研究了反应时间、淀粉和葡萄糖的配比等因素对产物形貌以及消光性能的影响,得出了以下结论:

(1) 样品在 18 h 和 20 h 样品形貌较好,样品基本成球完成,且样品成球尺寸较为均匀;葡萄糖配比比较高的形态较好,较为光滑并比较容易保持,不易坍塌。

参考文献:

- [1] Liu Haiqing, Liu Haifeng, Dai Xiaodong, et al. Infrared interfering performance of graphene smoke screen [J]. *Infrared Technology*, 2019, 41(11): 1071–1076. (in Chinese)
刘清海, 刘海锋, 代晓东, 等. 石墨烯烟幕红外干扰性能研究 [J]. *红外技术*, 2019, 41(11): 1071–1076.
- [2] Feng Changgen, Qiao Xiaojing, Li Wangchang. Research progress in smoke bombs [J]. *Science Technology Review*, 2014, 32(4/5): 110–115. (in Chinese)
冯长根, 乔小晶, 李旺昌. 烟幕弹药研究进展 [J]. *科技导报*, 2014, 32(4/5): 110–115.
- [3] Bai Hong, Zhang Tingjiu. Optoelectronic passive countermeasure technique of satellite [J]. *Modern Defence Technology*, 2011, 39(6): 7–9. (in Chinese)
白宏, 张廷玖. 卫星光电无源对抗技术 [J]. *现代防御技术*, 2011, 39(6): 7–9.
- [4] Sau C, Lazaroaie C, Zecheru T, et al. Toxicity evaluation of smoke pyro technic compositions based on the dimensional analysis of solid combustion products [J]. *Revista de Chimie*, 2011, 62(7): 718–722.
- [5] Li Sufang, Zha Wenke, Fang Jianjun, et al. Extinction characteristic of graphene smoke to infrared and laser wave [J]. *Infrared Technology*, 2010, 32(6): 366–370. (in Chinese)
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(6): 366–370.
- [6] Cai Wenbin, Wang Naiyan, Song Dongming, et al. Effect of diameter of graphite particles on ir extinction characteristics [J]. *Infrared Technology*, 2003, 25(5): 68–70. (in Chinese)
蔡文彬, 王乃岩, 宋东明, 等. 石墨粒径对红外消光特性的影响 [J]. *红外技术*, 2003, 25(5): 68–70.
- [7] Du Xuefeng, Pan Gongpei, Qu Jiahui, et al. Study on IR extinction performance of carbon clack smoke composition in vacuum [J]. *Vacuum*, 2016, 53(6): 63–65. (in Chinese)
杜雪峰, 潘功配, 曲家惠, 等. 炭黑型发烟剂在真空中的红外消

- 光性能研究[J]. 真空, 2016, 53(6): 63–65.
- [8] Wang Hongxia, Zhou Zhanrong, Zhang Qinghua, et al. Numerical calculation of infrared extinction for carbon nanofibers [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(9): 6111–6117.
- [9] Wang Hongxia, Liu Daizhi, Song Zibiao. Infrared images shielded characteristics of carbon nano-materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Material*, 2008, 16(5): 588–593. (in Chinese)
王红霞, 刘代志, 宋子彪. 碳纳米材料红外图像遮蔽特性研究[J]. *含能材料*, 2008, 16(5): 588–593.
- [10] Bao Lixia, Qiao Xiaojing, Li Wangchang, et al. IR interference performance of carbon/ferromagnet composite materials [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(8): 1416–1419. (in Chinese)
暴丽霞, 乔小晶, 李旺昌, 等. 炭/铁磁体复合材料红外干扰性能[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(8): 1416–1419.
- [11] Wu Hui, Ma Yongjun, Zhu Dongsheng, et al. Research on preparation and extinction characteristic of graphene-based infrared absorbing nano-composites [J]. *Infrared Technology*, 2013, 35(4): 242–246. (in Chinese)
吴慧, 马拥军, 朱东升, 等. 石墨烯基纳米红外吸波材料的制备及消光性能研究[J]. *红外技术*, 2013, 35(4): 242–246.
- [12] Chen Hao, Gao Xinbao, Xu Xingchun, et al. Middle and far infrared interference properties of CNT/graphene/carbon composites smoke screen [J]. *Chinese Journal of Energetic Material*, 2019, 27(3): 249–254. (in Chinese)
陈浩, 高欣宝, 许兴春, 等. 碳纳米管/石墨烯/碳复合材料烟幕的中远红外的干扰性能[J]. *含能材料*, 2019, 27(3): 249–254.
- [13] Wang Guiqin, Chen Xiaodong, Duan Yuping, et al. Electromagnetic properties of carbon black and barium titanate composite materials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 454(1-2): 0–346.
- [14] Li Wangchang, Qiao Xiaojing, Zheng Qiuyu, et al. One-step synthesis of MFe_2O_4 ($M=Fe, Co$) hollow spheres by template-free solvothermal method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 6206–6211.
- [15] Wang Nan. Preparation of light ferrite and its application in wave absorbing gypsum board[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016. (in Chinese)
王楠. 轻质铁氧体的制备及其在吸波石膏板中的应用[D]. 北京: 北京工业大学, 2016.
- [16] Wang Xuanyu. Extinction performance of oil fog smoke combined with superfine graphite to 10.6 μm laser emission [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(9): 1706–1709. (in Chinese)
王玄玉. 雾油与石墨组合烟幕对10.6 μm 激光的衰减特性[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(9): 1706–1709.
- [17] Li Wangchang, Li Mingyu, Wang Shuman, et al. IR jamming of the ferromagnet/carbon composite [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2013, 39(4): 604–608. (in Chinese)
李旺昌, 李明愉, 王书满, 等. 铁磁体/碳复合材料红外衰减性能[J]. *北京工业大学学报*, 2013, 39(4): 604–608.
- [18] Yao Lujiu, Gao Junlin, Xiao Kaitao, et al. Theory and Testing Technique of Smoke[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2004: 105–162. (in Chinese)
姚禄玖, 高钧麟, 肖凯涛, 等. 烟幕理论与测试技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004: 105–162.
- [19] Chen Wenjian, Mu Rangxiu, Zhang Ruofan, et al. Transmittance measurement on smog of solid smoke agent in several wavebands [J]. *Journal of Applied Optics*, 2016, 37(5): 739–741. (in Chinese)
陈文建, 穆让修, 张若凡, 等. 固体发烟剂烟幕几种波段透过率测试[J]. *应用光学*, 2016, 37(5): 739–741.