# 石墨烯远红外消光性能测试研究

李慧莹1,王玄玉1,刘志龙1,孙淑宝2,董文杰1

(1. 陆军防化学院,北京 102205;
 2. 32238 部队,江苏南京 210000)

摘 要:为了研究石墨烯的红外消光性能,采用氧化还原法制备了石墨烯,并通过扫描电镜图像、X 射 线衍射图谱确认了石墨烯的结构;利用烟幕箱实验和溴化钾压片法,测试了石墨烯的红外消光性能,并 在同等条件下与石墨、碳纤维的消光性能进行了比较。结果表明:石墨烯在远红外波段的红外消光性 能非常优异,对于 8~14 µm 远红外波段,其平均质量消光系数约为 2.10 m<sup>2</sup>/g,是同等条件下石墨平均 质量消光系数的 2.39 倍,碳纤维的 3.56 倍,比传统的碳材料烟幕具有更好的红外干扰能力;溴化钾压 片测试也表明,石墨烯在中远红外波段均表现出非常好的红外消光能力,优于传统碳材料烟幕。 关键词:红外;烟幕;质量消光系数;石墨烯;碳材料

中图分类号: TJ53 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20220263

# Test research on far-infrared extinction performance of graphene

Li Huiying<sup>1</sup>, Wang Xuanyu<sup>1</sup>, Liu Zhilong<sup>1</sup>, Sun Shubao<sup>2</sup>, Dong Wenjie<sup>1</sup>

Institute of NBC Defence, Beijing 102205, China;
 2. 32238 Army, Nanjing 210000, China)

**Abstract:** In order to investigate the infrared extinction properties of graphene, graphene was prepared by redox method. The structure of graphene was also confirmed by scanning electron microscope images and X-ray diffraction mapping. The infrared extinction properties of graphene were tested using the smoke box test and potassium bromide compression method, and compared with those of graphite and carbon fibres under the same conditions. The results show that the infrared extinction performance of graphene in the far infrared band is excellent. For the 8-14  $\mu$ m far infrared band, its average mass extinction coefficient is approximately 2.10 m<sup>2</sup>/g, which is 2.39 times of that of the the average mass extinction coefficient of graphite and 3.56 times that of carbon fiber under the same conditions, providing better infrared interference than conventional carbon material smoke screens. Potassium bromide press tests also show that graphene exhibits very good infrared extinction in both mid and far infrared bands, outperforming traditional carbon material smoke screens.

Key words: infrared; smoke screen; mass extinction coefficient; graphene; carbon material

收稿日期:2022-04-19; 修订日期:2022-05-09

作者简介:李慧莹,女,硕士生,主要从事烟火技术方面的研究。

导师简介:王玄玉,男,教授,博士生导师,博士,主要从事军事化学与烟火技术方面的研究。

## 0 引 言

烟幕是一种成本低廉、效费比高日易实施的无源 干扰手段,可以对敌方的光电侦察和制导武器进行干 扰。抗红外烟幕是通过粒子对红外的吸收和散射,达 到减弱或消除红外辐射的目的,使敌方的探测系统无 法分辨出目标与背景,从而有效地保护重要军事目 标[1]。在各种烟幕材料中,碳材料是目前研究最多的 一类,它们的成本较低廉,对更长波段红外的干扰能 力较强,传统的有石墨、碳纤维等<sup>[2-7]</sup>。例如,陈宁等<sup>[8]</sup> 实验研究了4.4~6.1 um 石墨微粉的红外消光性能,并 在真空和常压下进行了比较,结果表明其常压下的红 外平均透过率不大于 0.25%, 真空不大于 1%。宁功韬 等<sup>[9]</sup> 对 D<sub>50</sub> 为 6 µm 的石墨包覆了 4% 的 SiO<sub>2</sub>, 改性后 其中远红外的透过率从 0.3895% 和 0.7288% 下降到 0.072%和 0.176%。张大志<sup>[10]</sup>研究表明 1.5 mm 短切 碳纤维对中远红外的透过率约为96.1%和97.5%。李 妍等[1]采用化学镀对碳纤维进行了改性和研究,结果 表明镀 NiFe 的碳纤维红外消光性能和吸波性能优于 镀 NiCo 的碳纤维, 最大可达 8.25 dB, 消光系数大于 0.03 m²/g。王红霞等<sup>[12]</sup>利用烟幕箱测试分析了纳米 碳纤维的红外消光性能,结果表明其在近红外和远红 外波段都具有良好的消光性能。

近年来,石墨烯、碳复合材料等也已成为人们研究的热点<sup>[13]</sup>。石墨烯是具有低密度、高比表面积、高导电系数等诸多优点的单层碳材料<sup>[14]</sup>,能有效衰减电磁波信号,是一种具有广泛应用前景的新型红外干扰烟幕材料。由于其优异的性能,制备方法也得以快速发展,主要有机械剥离法、化学沉积法、氧化还原法 发展,主要有机械剥离法、化学沉积法、氧化还原法等<sup>[15]</sup>,氧化还原法具有成本低、易于批量生产的特点,更适合用作烟幕材料石墨烯的制备。为了探究石墨烯在远红外波段无源干扰领域的应用,采用氧化还原法制备了石墨烯,利用烟幕箱实验和溴化钾压片法,测试了石墨烯对远红外的衰减性能,并和已有的烟幕材料进行了比较。

### 1 实 验

### 1.1 材料与仪器

石墨烯样品的制备及表征过程中所使用的试剂 和仪器如表1、表2所示。

	表 1	实验试剂及	「家
--	-----	-------	----

#### Tab.1 Experimental reagents and manufacturers

Name of reagent	Purity	Manufacturer
Flake graphite	AR	Aladdin
$98\%\mathrm{H_2SO_4}$	AR	Beijing Chemical Works
NaNO <sub>3</sub>	AR	Xiya Reagent
$KMnO_4$	AR	Beijing Chemical Works
$30\%~\mathrm{H_2O_2}$	AR	Beijing Chemical Works
HCl	AR	Beijing Chemical Works
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	AR	Aladdin

### 表 2 实验仪器及厂家

#### Tab.2 Experimental instruments and manufacturers

Name of instrument	Model	Manufacturer
Analytical balance	SI-234	Denver Instrument
Electrothermal thermostatic water bath	HH-2	Kewei Yongxing
Electric thermostaticdrying oven	101-2BS	Lichen Bonsi
Vacuum tube furnace	SK-B08123K	Tianjin Zhonghuan
Benchtop centrifuge	LC-LX-L60D	Lichen Bonsi
Freeze drier	FD-1A-80	BIOCOOL
SEM	QUANTA FEG450	FEI Company
X-Ray diffractometer	Bruker D8	Bruker

红外消光性能测试过程中所使用的仪器:黑体辐 射源,HFY-206B,提供 180 ℃ (± 0.01 ℃) 的红外热源, 上海福源光电技术有限公司;红外热成像仪,DL700, 工作波段 8~14 μm,浙江大立科技股份有限公司;傅里 叶变换红外光谱仪,WQF-530,北京瑞利分析仪器有 限公司。

#### 1.2 石墨烯样品制备

向 25 mL 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中加入 1g天然鳞片石墨和 1g NaNO<sub>3</sub>,冰浴搅拌 2h,再慢慢加入 4g KMnO<sub>4</sub>,过程中使温度保持在 20 ℃以下,搅拌 1h 后将烧杯放入 35 ℃ 的水浴中,搅拌 2h 至溶液为深褐色。将 50 mL 的去离子水加入到溶液中,继续升温至 95 ℃,在恒温下搅拌 15 min,然后停止加热。加入 150 mL 去离子水和 10 mL 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,溶液变为淡黄色,再用 5 % HCl 洗涤并离心,用去离子水、无水乙醇反复洗涤,使上清液至中性,然后对离心后的沉淀进行冷冻 干燥、研磨,得到氧化石墨烯粉末<sup>[16]</sup>。

将上述氧化石墨烯置于电炉内,在氩气下加热到 500℃,反应5min,使氧化石墨烯进一步还原和片层 剥离,得到石墨烯粉末。

### 1.3 红外消光性能测试

石墨和碳纤维是两种常见的烟幕材料,它们的成 本较低廉,在军事中常用于干扰红外。为了更全面地 研究石墨烯的红外干扰性能,以石墨、碳纤维这两种 传统碳材料为参考材料,采用烟幕箱实验和溴化钾压 片法测试石墨、碳纤维和石墨烯三种材料的红外消光 性能,在同等测试条件下对这三种碳材料的红外消光 性能进行对比分析。

### 1.3.1 烟幕箱实验

实验在内腔体积 0.11 m<sup>3</sup>(长 0.58 m×宽 0.38 m×高 0.48 m)的烟幕箱内进行,光程为 0.58 m;并将红外热 成像仪 DL700 和温度设为 180 ℃ 的标准黑体置于烟 幕箱的两端。调试好红外热成像仪设备并开启工作, 以记录施放烟幕前后的靶标和靶标周围背景的红外 图像。把称量好的烟幕材料倒入烟幕箱,同时打开烟 幕箱中的风扇搅拌,使材料分布均匀。实验完毕后,存储视频并关闭风扇,收集烟箱中沉降或表面粘附的 样品并做称重记录,将烟幕箱内的材料清空,然后进 行下一次的实验。

通过红外热成像仪采集三种材料对靶标干扰过 程的红外视频,选取最具有代表性的红外图像,根据 公式 (1)<sup>[17]</sup> 计算出透过率 *T*(%)。

$$T = \frac{T_0'^4 - T_1'^4}{T_0^4 - T_1^4} \times 100\%$$
(1)

式中: *T*<sub>0</sub>、*T*<sub>0</sub>为烟幕施放前后靶标的温度; *T*<sub>1</sub>、*T*<sub>1</sub>为烟 幕施放前后背景周围的平均温度, 单位为 K。

再计算烟幕材料质量浓度 *C*(g·m<sup>-3</sup>),由于烟箱体 积较小,无法通过采样装置测量实时浓度,因此在收 到中,烟幕的质量浓度 *C* 按照公式 (1)进行计算。

$$C = \frac{m_0 - m}{V} \tag{2}$$

式中: *m*<sub>0</sub> 为加入烟箱的样品质量, g; *m* 为烟箱中沉降 或表面粘附的样品质量, g; *V* 为烟箱体积, m<sup>3</sup>。

最后将所得透过率、浓度代入公式(3)<sup>[18]</sup>计算出 用以描述烟幕的消光性能的质量消光系数 *a*(m<sup>2</sup>/g):

$$\alpha = \frac{1}{CL} \ln \frac{1}{T} \tag{3}$$

式中: C 为材料质量与烟幕箱体积之比的理论浓度, g·m<sup>-3</sup>; L 为光程, m。

为了更直观地描述三种材料的消光性能,定义一 个新的无量纲参数 k,用于对任意两种材料的消光性 能进行比较,其数值等于这两种材料质量消光系数的 比值。

1.3.2 溴化钾压片测试

将溴化钾粉末于烘箱中烘干 24 h 后,利用玛瑙研 钵对其进行充分研磨,然后称量 200 mg 研磨后的溴 化钾于模具中,使用压片机在 15 MPa 的压力下,将其 压成片状物,测试并存储溴化钾本底光谱。按照样品 与溴化钾质量比 1:400,准确称量 200 mg 左右的混 合样品,采用红外光谱仪对样品进行测试,并存储数 据,取出压片后测试下一个样品<sup>[19]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯材料表征

### 2.1.1 SEM 表征

利用扫描电镜对石墨烯样品进行了观察,图1是 不同放大倍率的石墨烯 SEM 图。可明显看出,所制 得的石墨烯样品具有显著的层状结构,其片层直径在 几微米至数十微米之间,并且呈现褶皱和弯曲。



图 1 样品不同倍率的 SEM 图 Fig.1 SEM patterns of samples at different magnifications

### 2.1.2 XRD 表征

用 X 射线衍射仪分析鳞片石墨、氧化石墨烯和 石墨烯的结构,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在



26.5°处, 天然鳞片石墨有一明显特征峰, 是石墨的 (002) 晶体结构, 晶面层间距为 0.335 nm; 氧化反应 后, (002) 衍射峰消失, 在 9.2°处新的衍射峰出现, 层间 间距也增加至 0.969 nm, 这是因为石墨被氧化后, 形 成的多种含氧官能团使得晶面层与层的间距增大, 可 见氧化性石墨烯的制备是成功的。还原后的石墨烯 在 9.2°的吸收峰消失,且在 26.2°处出现一个宽峰,与 石墨 (002)的衍射峰相似,但是强度有所下降,这是因 为石墨烯为剥离的较薄片层结构,晶体结构完整性低 于石墨。可见,石墨烯的制备是成功的,可用于对比 测试其红外消光性能。

### 2.2 红外消光性能测试结果讨论

2.2.1 烟幕箱实验结果与分析

利用红外热成像仪测试石墨、碳纤维和石墨烯烟 幕在 8~14 μm 红外波段的红外图像,图 3 所示为烟幕 材料质量为 0.75 g 的靶标图像。由图 3 可知,随着烟 幕的释放,热像仪显示的靶标热像图发生变化,在烟 幕释放前,图中靶标清晰均可见,如图 3(a)所示;石墨 和碳纤维烟幕施放后,红外靶标模糊,具有一定的遮 蔽效果,如图 3(b)、(c)所示;而在石墨烯烟幕遮蔽施 放后,红外靶标几乎完全被遮蔽,如图 3(d)所示。对 比图 3(b)、(c)和(d)的靶标图像,可以看出,(d)图中 靶标的能见度最低,说明相同质量浓度下,石墨烯烟 幕对靶标的遮蔽效果优于石墨和碳纤维。



#### 图 3 (a) 原始靶标图像; (b) 石墨遮蔽靶标图像; (c) 碳纤维遮蔽靶标图像; (d) 石墨烯遮蔽靶标图像

Fig.3 (a) Original target image; (b) Graphite masked target image; (c) Carbon fibre masked target image; (d) Graphene masked target image

烟幕箱实验时发现箱底有烟幕材料堆积成团的 现象,因此需要收集烟箱中沉降或表面粘附的样品并 称重记录,根据公式(2)计算烟幕的实际浓度。烟幕 材料的堆积成团不仅使烟幕红外干扰效果减弱,而且 对颗粒的悬浮性有一定影响,使烟幕的有效遮蔽时间 大大缩短。图4所示为烟幕箱中加入0.75g烟幕材 料的沉降情况。

表 3 为根据公式 (1)~(3) 计算得到的三种材料在 烟幕箱实验中的红外透过率、烟幕实际质量浓度、质 量消光系数和无量纲参数 k,表中 k 为石墨烯与石 墨、碳纤维的质量消光系数之比。

由表3可以看出,石墨烯烟幕的红外透过率远低



图 4 (a) 石墨沉降图像; (b) 碳纤维沉降图像; (c) 石墨烯沉降图像

Fig.4 (a) Graphite settling image; (b) Carbon fiber settling image; (c) Graphene settling image

### 表3 材料在8~14 µm 的质量消光系数及其比值

#### Tab.3 Mass extinction coefficient and their ratio of materials at 8-14 µm

Materials	<i>m</i> <sub>0</sub> /g	<i>m</i> /g	$C/g \cdot m^{-3}$	Т	$\alpha/m^2 \cdot g^{-1}$	k
Graphite	0.25	0.14	1.0	59.5%	0.87	2.25
	0.40	0.26	1.3	50.6%	0.88	2.17
	0.50	0.31	1.8	41.5%	0.85	2.39
	0.60	0.35	2.4	30.6%	0.87	2.57
	0.75	0.48	2.6	26.8%	0.89	2.22
Carbon fiber	0.25	0.10	1.4	62.3%	0.58	3.33
	0.40	0.20	1.8	53.8%	0.58	3.29
	0.50	0.26	2.3	48.7%	0.55	3.69
	0.60	0.30	2.9	37.0%	0.60	3.72
	0.75	0.39	3.4	32.3%	0.58	3.39
Graphene	0.25	0.12	1.3	24.0%	1.95	-
	0.40	0.17	2.2	11.0%	1.90	-
	0.50	0.21	2.7	4.2%	2.03	-
	0.60	0.28	3.0	2.1%	2.23	-
	0.75	0.35	3.8	1.4%	1.97	-

于石墨和碳纤维,与红外热成像仪观察得到的结论相符。观察表3数据还发现,在同种烟幕材料下,随着烟幕浓度的增加,红外透过率不断下降,可见烟幕材料的种类和烟幕浓度都是影响红外干扰效果的关键因素。由表3数据可知,石墨烯的质量消光系数是同等测试条件下石墨的两倍多,是碳纤维的三倍多,可见石墨烯的红外消光性能远远好于石墨和碳纤维。

从理论上讲,对于某种材料其质量消光系数应当 是固定的,并不会随着测试条件和浓度等变化。为了 更准确地比较三种材料的消光性能,测试不同质量浓 度下的红外透过率,进行拟合,计算平均质量消光系数。

对公式(3)进行变换得到:

$$-\ln T = \alpha \cdot CL \tag{4}$$

由公式(4)可知,利用平均透过率的自然对数与 面密度作图进行线性拟合,所得斜率为烟幕的平均质 量消光系数[20]。

表 3 中的数据经公式 (4) 拟合,得到的曲线见图 5。







由拟合公式得到该实验条件下,石墨、碳纤维和石 墨烯的平均质量消光系数分别为 0.88、0.59、2.10 m<sup>2</sup>/g。 石墨烯的平均质量消光系数是同等测试条件下石墨 的 2.39 倍,是碳纤维的 3.56 倍,说明石墨烯的红外消 光性能远远好于石墨和碳纤维,是一种消光性能优异 的新型碳材料烟幕。

2.2.2 溴化钾压片测试结果与分析

利用溴化钾压片法,测试了石墨、碳纤维和石墨 烯的静态红外干扰能力,其红外透过光谱如图 6、图 7 所示。



图 6 材料在 3~5 µm 红外透过光谱

Fig.6 Infrared transmission spectra of materials at 3-5  $\mu$ m





Fig.7 Infrared transmission spectra of materials at 8-14  $\mu m$ 

对红外光谱仪测得的数据从 3~5 μm、8~14 μm 波 段分别积分,再除以这个波段的宽度,即为其平均透 过率<sup>[21]</sup>,并根据公式 (5)计算其红外衰减率 (%),结果 如表4所示。

$$\varphi = 1 - T \tag{5}$$

Tab.4 Results of potassium bromide compression test

Materials	3-5 µm		8-14 µm		
	Т	arphi	Т	φ	
Graphite	6.85%	93.15%	7.16%	92.84%	
Carbon fiber	25.95%	74.05%	26.06%	73.94%	
Graphene	1.12%	98.87%	1.17%	98.82%	

由表4数据可知,溴化钾压片测试中,石墨烯对 3~5 μm 中红外和8~14 μm 远红外波段的衰减率分别 为98.87%和98.82%,衰减效果优于石墨和碳纤维。 可见,石墨烯在中远红外波段均具有良好的红外消光 能力,优于石墨和碳纤维,这与烟幕箱实验所得结果 一致。

### 3 结 论

采用氧化还原法成功制备了石墨烯,利用烟幕箱 实验和溴化钾压片法,测试了其红外消光性能,同时 以石墨和碳纤维为参照材料,在同等条件下对这三种 碳材料的红外消光性能进行了比较。在小型烟幕箱 中分散测试的条件下,对于 8~14 μm 远红外波段,石 墨烯的平均质量消光系数约为 2.10 m<sup>2</sup>/g,同等测试条 件下石墨和碳纤维的平均质量消光系数约为 0.88 m<sup>2</sup>/g 和 0.59 m<sup>2</sup>/g,可见,石墨烯比传统的碳材料烟幕具有 更好的红外干扰能力。溴化钾压片测试也表明,石墨 烯在中远红外波段具表现出优异的红外消光能力,优 于传统碳材料烟幕。所以,石墨烯是一种很有前景的 新型红外干扰剂,有望应用于无源干扰和光电对抗 领域。

### 参考文献:

- Li Y. Research on test method of infrared smoke shielding effect
   [D]. Changchun: University of Science and Technology, 2020. (in Chinese)
- [2] Liu G S, Guan H, Lv H P, et al. Effect of diameter graphite particles on infrared & 10.6 μm laser attenuation performance
   [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009(2): 9-12. (in Chinese)
- [3] Cai W B, Wang N Y, Song D M, et al. Effect of diameter graphite particles on IR extinction characteristics [J]. *Infrared Technology*, 2003, 25(5): 68-71.

[4] Zhang J Y, Song X P. Research on application of carbon fiber in

interferenceand energetic materials [J]. *Electro-Optic Technology Application*, 2022, 37(1): 40-43, 78. (in Chinese)

- [5] Appleyard P G. Infrared extinction performance of high aspectratio carbon nanoparticles [J]. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2006, 8: 101-113.
- [6] Wang X Y, Dong W J, Pang M H, et al. Granular characteristics and infrared extinction coefficients of graphite aerosol [J]. *Procedia Engineering*, 2015, 102: 1238-1244.
- [7] Sun Y Y, Wang X Y, Dong W J, et al. Study on the influence of carbon fiber's particle size on infrared/millimeter wave interference performance [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2022, 51(3): 20210254. (in Chinese)
- [8] Chen N, Pan G P, Gua H. Study on IR extinction performance of graphite micro-powder smoke in vacuum [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2007(3): 34-36. (in Chinese)
- [9] Ning G T, Li P, Cui Y L, et al. Flowability and infrared interference properties of modified graphite flake with hydrophobic nano-silica [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2015, 23(12): 1217-1220. (in Chinese)
- Zhang D Z. Research on the composite technology and performance of multi-spectrum interference materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012. (in Chinese)
- [11] Li Y, Qiao X J, Ren Q G, et al. Preparation and microwave absorbing properties NiCo/NiFe coated carbon fibers [J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2012, 42(3): 29-33. (in Chinese)
- [12] Wang H X, Liu D Z, Song Z B, et al. Study on infrared extinction performance of carbon nanofibers smoke screen [J].

Infrared Technology, 2007, 29(6): 324-327. (in Chinese)

- [13] Li K, Wang X Y, Gao Y Q, et al. Complex refractive index and extinction performance ofgraphene in infrared bands [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(4): 20200246. (in Chinese)
- [14] Santhanam K S V. Graphene: Preparations, properties, applications, and prospects [J]. *MRS Bulletin*, 2020, 45(10): 867.
- [15] ChemT J, Moosa A A, Abed M S. Graphene preparation and graphite exfoliation [J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2021, 45(3): 493-519.
- [16] Li X D. Preparation of graphene oxide and its application as substrates for SERS [J]. *Journal of Chemistry*, 2018, 2018: 1-5.
- [17] Wang X Y. Testing the infrared extinction characteristics of red phosphorous smoke screen by thermal imaging method [J]. *Journal of Anti-Chemistry*, 2007(3): 63-65.
- [18] Zhao X Y, Hu Y H, Gu Y L, et al. A comparison of infrared extinction performances of bioaerosols and traditional smoke materials [J]. *Optik*, 2019, 181: 293-300.
- [19] Chen H, Gao X B, Xu X C, et al. Middle and far infrared interference properties of CNT/graphene/carbon composites smoke screen [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(3): 249-254. (in Chinese)
- [20] Liu Q H, Liu H F, Dai X D, et al. Infrared interfering performance of graphene smoke screen [J]. *Infrared Technology*, 2019, 41(11): 1071-1076. (in Chinese)
- [21] Chen Z. Study on preparation and extinction properties of composite materials as combustion-type anti-infrared smoking agent [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2018. (in Chinese)