

文章编号: 1006-9941(2005)01-0045-04

宽频谱红外烟幕剂 CuCl_2 - NiCl_2 -GIC 的研究

任慧¹, 焦清介², 沈万慈¹, 崔庆忠²

(1. 清华大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055; 2. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用定量混合法, 以微粉石墨为主体材料制备出 2,3 阶 CuCl_2 - NiCl_2 -GIC, 应用 XRD 技术对其层间结构进行表征, 结果证实所得产物以混阶形式存在, 其中 2,3 阶 CuCl_2 - NiCl_2 -GIC 的周期插层面间距为 1.474 Å 和 1.753 Å。用扫描电镜观察样品的表现形貌, 并进行选区成份分析。通过考核 CuCl_2 - NiCl_2 -GIC 的粒度分布、沉降速度及质量消光系数, 证实该物质对工作在红外波段的军用电子器材具有良好的干扰功效。

关键词: 军事化学与烟火技术; 石墨层间化合物; 红外消光; 烟幕干扰

中图分类号: TN972+.4

文献标识码: A

1 引言

石墨层间化合物 (graphite intercalated compounds, GIC) 晶体结构的特点是嵌入剂在石墨层间形成独立的嵌入物层, 并在石墨的 C 轴方向形成超点阵, 复合线度远小于功能材料的激励波长, 活性微粒分散在连续母相, 相互联结形成空间网络, 是一种新型的纳米复合材料。插层剂进入石墨层间后, 在插入剂与石墨层间发生电荷转移, 产生的功能粒子使 GIC 具有优异的电磁传导性能。大量研究结果表明: 以过渡族金属氯化物为客体材料合成的 GIC 稳定性较好、电导率高、比重很轻, 在军事与航空航天领域有潜在应用价值^[1]。笔者制备出 CuCl_2 -GIC, 并研究了它的红外消光性能^[2]。在此基础上加入 NiCl_2 组份, 将氯化铜与氯化镍共同嵌入石墨层间, 显著提高了复合材料的磁性能。本研究以超微粉天然鳞片石墨为原材料, 采用定量混合法制备出 2,3 阶 CuCl_2 - NiCl_2 -GIC, 应用 X-射线衍射仪、扫描电镜对产物晶体结构和表面形貌进行表征。此外, 还检测了 CuCl_2 - NiCl_2 -GIC 的粒度分布、沉降速度及质量消光系数, 结果证实该物质具有显著的红外干扰特性, 在光电对抗领域有广阔应用前景。

2 实验部分

2.1 CuCl_2 - NiCl_2 -GIC 的制备

2.1.1 试剂与设备

原料石墨粒径为 1 ~ 10 μm (山东南墅石墨公司); 无水 NiCl_2 (北京化工厂生产的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在

100 °C 下烘干 24 h 制成); 无水 CuCl_2 (CP 级, 北京中联化学试剂厂)。

石英耐热玻璃管, 高温反应炉, 抽滤装置, 烘箱。

2.1.2 合成工艺

无水氯化铜、氯化镍按 1 : 1 和 3 : 7 (摩尔比) 的比例充分混合, 混合氯化物、石墨按 1 : 10 (摩尔比), 将混合物装入石英耐热玻璃管中, 在 120 °C 抽真空 2 h, 当真空度达到 0.1 MPa 时熔封, 在立式高温炉中进行加热反应, 反应温度不低于 580 °C, 反应时间 60 h。中止加热后, 将产物取出, 水洗抽滤, 在 50 °C 下烘干 2 ~ 3 h, 将样品置于磨口玻璃瓶中待测。

2.2 性能表征用仪器

X-射线衍射仪 (理学 Dmax-RB 型, 日本), 测试条件: 室温, 电压 50 kV, 电流 100 mA, Cu 靶 K_α 辐射, $\lambda = 0.15418$ nm, 扫描速率 $2\theta = 4$ °/min, 粉末样品。

扫描电子显微镜, KYKY2000 型, 中科院科学仪器厂生产。

激光粒度分布测试仪, JL-1155 型, 四川成都精新粉体测试设备有限公司。

傅立叶红外变换光谱仪, Nicolet560 型, 测试范围 10000 cm^{-1} ~ 2000 cm^{-1} 。

3 结果与讨论

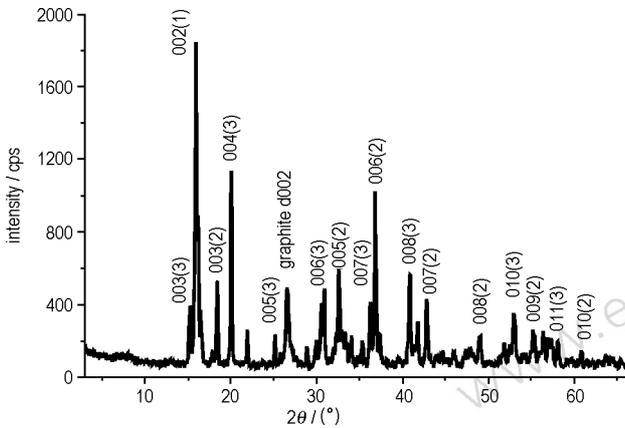
3.1 XRD 谱图分析

因氯化镍的熔点较高, 采用熔盐法将氯化镍插入石墨层间需 1000 °C 以上的温度, 且持续加热不少于 60 h, 故制备 NiCl_2 -GIC 的成本太高。将 NiCl_2 与低熔点的物质混合后共同插入石墨层间, 既减少了消耗, 又提高了产物的稳定性。另外由于 NiCl_2 的加入, GIC 的磁性能得到改善, 有利于遮蔽效果的增强^[3]。图1所

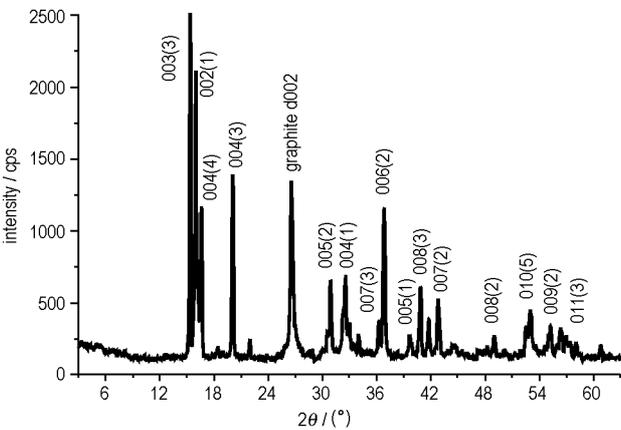
收稿日期: 2003-00-00; 修回日期: 2003-00-00

作者简介: 任慧 (1973 -), 女, 在站博士后, 主要从事光电对抗用纳米复合材料的研究。

示为实验合成的 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 的 X-射线衍射谱图。



(a) 2阶为主的 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ XRD 谱图



(b) 3阶为主的 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ XRD 谱图

图1 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ X-射线衍射图

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$

2, 3 阶 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 的理论特征层间距为 1.477 \AA 、 1.750 \AA ^[4], 实验制备的 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 周期插层面间距为 1.474 \AA 和 1.753 \AA 。表1、表2分别列出了 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 衍射谱图参数的理论计算与实验值, 对比发现二者较为接近。图1(a)的产物以2阶为主阶, 3阶为次阶, 图1(b)则恰巧相反, 且图1(b)的石墨特征峰比图1(a)明显。反应采用的温度、时间及石墨与混合氯化物摩尔比完全一致。区别仅在于混合氯化物中 CuCl_2 与 NiCl_2 的反应摩尔比, 图1(a)中对应的摩尔比为 $\text{CuCl}_2 : \text{NiCl}_2 = 1 : 1$, 图1(b)的反应摩尔比为 $\text{CuCl}_2 : \text{NiCl}_2 = 3 : 7$ 。由于插层反应温度设定在 $580 \text{ }^\circ\text{C}$, 接近 $\text{CuCl}_2\text{-GIC}$ 的制备温度^[2], 因此投料中氯化铜含量偏大者, 嵌入反应进行得更充分。这就是造成两种产物阶结构不同的根本原因。

表1 理论计算的2,3阶 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ X衍射谱线表

Table 1 XRD data of $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ calculated by formula

stage	lattice distance/ \AA									
	003	004	005	006	007	008	009	010	011	
2	4.923	3.693	2.954	2.462	2.110	1.846	1.641	1.477	1.343	
3	5.832	4.374	3.500	2.916	2.500	2.187	1.940	1.750	1.590	

表2 实验制备的2,3阶 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ X衍射谱线表

Table 2 XRD data of $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ prepared by experiment

stage	lattice distance/ \AA									
	003	004	005	006	007	008	009	010	011	
2	4.882	-	2.946	2.442	2.112	1.856	1.642	-	-	
3	5.796	4.402	3.504	2.923	2.493	2.208	-	1.739	1.588	

3.2 SEM 表面形貌及元素组成

采用 SEM 技术对主阶为3阶结构的 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 进行表征, 分析铜、镍、氯元素在石墨层间的分布, 对插层化合物中载流子浓度变化情况进行研究。被测样品原料配比 $\text{CuCl}_2 : \text{NiCl}_2 = 3 : 7$ (摩尔比), 相应 XRD 谱图见图1(b)。SEM 及 EDS 分析结果见图2和表3。

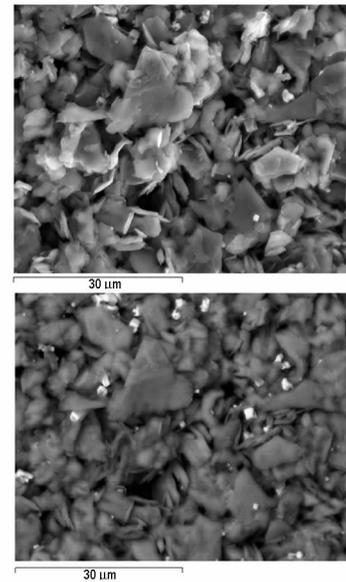


图2 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 的 SEM 图

Fig. 2 The surface appearance of $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$

表3 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 微区元素含量分析

Table 3 Element relative contents of $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$

element	weight/%	atomic/%
Cl	22.79	46.63
Cu	53.96	34.95
Ni	23.25	18.42

图中可清晰地看到重金属元素形成的亮斑,进一步证实客体材料的插入。EDS 能谱分析结果显示:铜原子百分含量要明显高于镍,说明插入层间的氯化铜多于氯化镍。CuCl₂-NiCl₂-GIC 中 Cu、Ni 的原子比与化学计量物 CuCl₂、NiCl₂ 中相应的原子比有很大差异。由此推断在 GIC 的超晶格结构中存在大量的氯离子空位^[5],使载流子浓度显著增加,因而,插层化合物具有比石墨更加优良的导电性。

3.3 CuCl₂-NiCl₂-GIC 的特征物理量

CuCl₂-NiCl₂-GIC 是一种功能型纳米复合材料,为探讨其在无源干扰领域的应用,实验对超微粉 CuCl₂-NiCl₂-GIC 的粒度分布、沉降速度及消光率进行了考核。

3.3.1 粒度分布

气溶胶微粒的粒度分布直接影响着烟幕性能。一般来说,粒度分布测定有显微镜法、筛分法和液相沉降法等^[6]。本研究应用 JL-1155 型激光粒度分布测试仪测试超微粉 CuCl₂-NiCl₂-GIC 的粒径分布,结果如图 3 所示。

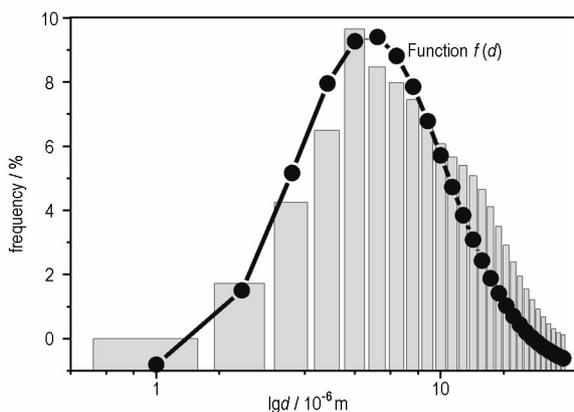


图 3 超微粉 CuCl₂-NiCl₂-GIC 的粒度分布图

Fig. 3 The particle size distribution of CuCl₂-NiCl₂-GIC

图 3 曲线表示超微粉 CuCl₂-NiCl₂-GIC 的频率-粒径关系。图形的横坐标用粒径的对数表示,所得频率密度分布曲线相对于微粒的众数直径呈对称分布,服从对数正态分布的气溶胶,其频率密度(粒度分布)函数为:

$$f(\ln d) = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d - \ln d_g}{\ln \sigma_g}\right)^2\right] \quad (1)$$

式中, d 为颗粒直径; $d_g = \exp(\sum n_i \ln d_i / \sum n_i)$,为微粒的几何平均直径; $\sigma_g = \exp[\sum n_i (\ln d_i - \ln d_g)^2 / \sum n_i]^{1/2}$,为几何平均直径的标准偏差;由粒度测试数据可得:

$$d_g = 7.9 \mu\text{m}, \sigma_g = 1.84$$

将其代入式(1)中可得超微粉 GIC 的粒度分布函数:

$$f(\ln d) = \frac{1}{1.53} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(\ln d - 2.1)^2}{0.61}\right]$$

$$= 0.65 \exp[-1.34(\ln d - 2.1)^2] \quad (2)$$

根据概率分布论可知,在粒径为 4.3 ~ 14.5 μm 范围内的超微粉 GIC 粒子数占总数的 67%,与军用红外波段波长相当。

3.3.2 沉降速度的计算

微粒直径在 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ m 范围内,气溶胶粒子的沉降速度可以用斯托克斯公式计算^[7]。

$$V = \frac{2}{9} r^2 g \frac{\rho - \rho'}{\eta} \quad (3)$$

式中, V 为微粒的沉降速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; r 为粒子的空气动力学等效半径, m ; g 为重力加速度, $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$; ρ 为微粒的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; ρ' 为介质的密度; η 为空气的动力粘度, 20 $^{\circ}\text{C}$ 时空气动力粘度值为 $1.83 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

由于空气的 ρ' 很小,在此忽略不计。超微粉石墨插层化合物密度按其母体物质天然石墨矿的 ρ 值估算,取 $1.55 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 代入公式计算。在斯托克斯定律中,微粒半径应当以空气动力学等效半径计算。空气动力学等效直径,记为 d_{ae} ,可由下式计算得出:

$$d_{ae} = (\rho/\rho_0)^{1/2} k_a d_g \quad (4)$$

式中, ρ 为气溶胶粒子密度, $\rho = 1.55 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; ρ_0 为单位密度, $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; k_a 为空气动力学形状因子,用于修正非球形、不规则微粒的系数; d_g 为气溶胶粒子的几何直径。

超微粉 GIC 呈薄鳞片状,可近似看作方位比大于 10 的扁椭球体。根据文献列举的经验数据,其空气动力学形状因子 $k_a = 0.54$, $d_g = 7.9 \mu\text{m}$ 。将这些数值代入式(4)得 $d_{ae} = 5.31 \mu\text{m}$ 。由此可以计算出沉降速度: $V = 0.013 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,即微粒沉降 1.6 m 大约需要 2 min。在气象条件较好的情况下,能够满足遮蔽要求。

3.3.3 质量消光系数研究

应用红外定量分析方法,测试不同阶结构 CuCl₂-NiCl₂-GIC 的静态红外消光系数。测试波段主要针对军用红外频段,即近红外 1 ~ 3 μm 、中红外 3 ~ 5 μm 和远红外 8 ~ 12 μm 。分别选取在上述波段没有吸收的物质做容器,用四氯化碳、液体石蜡作分散剂,将一定量 GIC 微粉颗粒悬浮其中,用付立叶红外变换光谱仪进行扫描,得出吸光度,再代入比尔定律求出质量消光系数。计算结果列于表 4。

应用同一测试方法,超微粉 CuCl₂-NiCl₂-GIC 比微粉石墨的红外消光率高,特别是在中远红外波段有较为优良的消光性能,随着产物阶指数的升高,干扰效果

更加显著^[4]。文献[1]报导,微粉 GIC 的面内电导率接近金属,因此其对入射电磁波产生强烈的电损耗。阶指数越高,导电性越强,所以主阶为三阶的 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 遮蔽能力优于二阶插层化合物。

表4 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 的质量消光系数

Table 4 The mass extinction coefficient of $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$

proportion of raw material	stage structure of products	near infrared frequency (10000 ~ 4000 cm^{-1})	middle, far infrared frequency (1250 ~ 800 cm^{-1})
graphite	-	0.65 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	0.70 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{CuCl}_2/\text{NiCl}_2 = 1/1$	2	0.659 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	1.091 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{CuCl}_2/\text{NiCl}_2 = 3/7$	3	0.844 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	1.670 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

4 结论

(1) 采用定量混合法制备了 2,3 阶结构的纳米复合材料 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 。

(2) 经 XRD 检测证实两种客体已插入石墨层间,实验室制备出的 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 周期插层面间距为 1.474 Å 和 1.753 Å; 通过 SEM 和 EDS 分析,得到超微粉 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 的表观形貌及微区元素组成,结果证实产物中含有大量氯离子空位,增强其导电性能。

(3) 激光粒度分析仪测试了超微粉 GIC 的粒径-频率关系图,气溶胶粒子分布遵从对数正态分布规律,并求得粒度分布函数,其中粒径为 4.3 ~ 14.1 μm 的粒子占总数 67%。

(4) 由斯托克斯定律得到 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 微粒的沉降速度为 0.013 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 具有较长的留空时间。

(5) 超微粉 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 在红外波段的质量

消光率优于微粉石墨,中远红外区消光系数均大于 $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(6) 超微粉 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ 消光能力强、悬浮时间长,是一种新型的红外烟幕剂,在光电对抗、隐身遮蔽方面具有巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Zabel H, Slion A. Review [A]. Graphite Intercalation Compounds (I) and (II) Springer [C], Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [2] 任慧, 乔小晶. 红外消光材料 $\text{CuCl}_2\text{-GIC}$ 的研究[J]. 弹箭与制导学报, 2002, 22(4): 206-208.
REN Hui, QIAO Xiao-jing. Study on the attenuation material of $\text{CuCl}_2\text{-GICs}$ [J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2002, 22(4): 206-208.
- [3] 侯仰龙, 韦永德. 金属卤化物石墨层间化合物结构与性能研究新进展[J]. 功能材料, 2000, 31(3): 237-240.
HOU Yang-long, WEI Yong-de. Progress in structure and properties of metalhalides-graphite intercalation compounds [J]. *Function Material*, 2000, 31(3): 237-240.
- [4] Hiroshi Shioyama. The interactions of two chemical species in the interlayer spacing of graphite [J]. *Synthetic Metals*, 2000, 114(2): 1-15.
- [5] Higai S, Mizuno S, Suzuki S. Charge transfer mechanism and electronic states of acceptor-type graphite intercalation compounds [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2000, 340: 149-154.
- [6] 潘功配, 杨硕. 烟火学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
PAN Gong-pei, YANG Shuo. Pyrotechnics [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [7] 卢正永. 气溶胶科学引论 [M]. 北京: 原子能出版社, 2000.
LU Zheng-yong. The Theories of Aerosol [M]. Beijing: Nuclear Energy Press, 2000.

Research on $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ Interfering Military Infrared Frequency

REN Hui¹, JIAO Qing-jie², SHEN Wan-ci¹, CUI Qing-zhong²

(1. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;

2. Engineering School of Mechano-Electronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The super-fine graphite is used as main body to prepare the acceptor GIC of $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2$ by means of ration-blend method. The layer structures of samples are investigated by X-ray diffraction (XRD). The results show that their stage structures are 2,3 stage co-existent tones, the layer distance of 2,3 stage $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ is 1.474 Å and 1.753 Å. With scanning electronic microscopy (SEM), the surface figures of GIC are observed. Moreover, the relative content of elements is measured. It has been proved that $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ can effectively interfere the military electronic equipments in the IR range through examining the material's granularity, fall rate and mass extinction.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; graphite intercalation compound; infrared extinction; smoke interfere