

文章编号: 1006-9941(2005)05-0308-04

## 超细粉 $\text{FeCl}_3$ -插层石墨化合物的制备与表征

任 慧<sup>1</sup>, 焦清介<sup>2</sup>, 崔庆忠<sup>2</sup>

(1. 清华大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055;

2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验, 北京 100081)

**摘要:** 采用定量混合法, 以鳞片石墨为主体材料制备了  $\text{FeCl}_3$ -GIC, 应用 XRD 技术表征其层间结构, 结果证实所得产物的阶结构以 3 阶为主、混阶共存, 3 阶  $\text{FeCl}_3$ -GIC 的特征层间距为 0.945 nm。应用振动样品磁强计测试产品的磁性能, 结合 EDS 能谱图分析载流子的浓度变化, 建立电荷迁移模型, 讨论了石墨插层化合物的导电机理, 应用红外热成像仪检测了粉末的干扰效果。研究表明超细粉  $\text{FeCl}_3$ -GIC 在军用远红外波段具有显著的消光特性。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 石墨层间化合物; 消光; 导电机理

**中图分类号:** TJ765.5; TN972+.44; TB383

**文献标识码:** A

### 1 引 言

超细粉体技术及其产品在军事、航空、航天领域的应用日益广泛, 特别是电子对抗方面的作用非常显著。飞机、舰船、坦克、装甲车辆为了躲避雷达及卫星的电磁信号, 常采用一些特殊的屏蔽材料制作成微米、亚微米或纳米粉体, 涂覆在这些设备的外表, 达到隐身的目的<sup>[1]</sup>。据文献[2]报导, 超细化的石墨粉或石墨纤维填充于干扰弹中, 爆炸后飞扬的粉末对电磁波具有一定的屏蔽、干扰效果; 当其抛撒到敌方电网区时, 会引起电网短路, 从而破坏敌方通讯、电力系统。本文以天然鳞片石墨为原材料, 与金属氯化物定量混合后制备出三阶为主、混阶结构的超细粉  $\text{FeCl}_3$ -GIC, 运用 X 射线衍射仪、振动样品磁强计、扫描电子显微镜对产物的结构、磁导率及微区成份进行观测表征, 并结合实验数据讨论插层化合物的导电机理。此外还应用红外热成像仪测试了该物质的干扰效果。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料

宿主材料为微粉石墨, 粒径为 1~15  $\mu\text{m}$ , 由山东南墅石墨公司提供, 松装密度为  $1.56 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 插层剂客体为无水氯化铁(化学纯), 北京中联化学试剂厂生产。

#### 2.2 $\text{FeCl}_3$ -GIC 的制备

在 80  $^\circ\text{C}$  环境温度下, 将  $\text{FeCl}_3$  与石墨混合均匀,

二者摩尔比为 1:15。将混合物装入耐热玻璃管中, 在 120  $^\circ\text{C}$  抽真空 2 h, 当真空度达到 10.3 Pa 时熔封, 在高温炉内进行加热反应, 反应温度设定为 380  $^\circ\text{C}$ , 持续反应 48 h。中止加热后, 用液氮冷却反应管, 将产物取出, 水洗去除未参加反应的氯化物。抽滤后在 50  $^\circ\text{C}$  下烘干 2~3 h, 将样品置于磨口玻璃瓶待测。由于反应原料采用定量混合比例, 因而参与插层反应石墨的百分比高于 95%, 从 X 射线衍射图可以看出产物中含有少量石墨粉。

#### 2.3 表征仪器

日本理学 Dmax-RB 型转靶 X 射线衍射分析仪测试  $\text{FeCl}_3$ -GIC 晶体结构, 测试条件: 室温, 电压 50 kV, 电流 100 mA, Cu 靶  $\text{K}\alpha$  辐射, 扫描速率为  $2\theta = 4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

EDS 能谱仪是中科院科学仪器厂生产的 KYKY2000 型扫描电子显微镜的附件。它利用固态检测器测量 X 射线光子的能量, 按其能量分类, 记录不同能量光子的数目或数率, 从而确定组成试样的元素及其含量。

应用振动样品磁强计(型号 MODEL-155, 美国 EG & G Princeton Applied Research 公司制造)测试样品。测试时, 用专用工具取微量被测物, 样品在外加磁场中做幅度  $< 1 \text{ mm}$  的等幅振动, 探测线圈的轴向与样品的振动方向平等。测试样品的磁偶极子在线圈内产生感应电动势, 得到样品的总磁矩, 由计算获得不同磁场强度下样品的磁化强度  $M$  和磁化率  $X_m$ 。

AGEMA-900 型军用红外热成像仪, 工作频段: 8~14  $\mu\text{m}$ 。

收稿日期: 2005-05-18; 修回日期: 2005-07-04

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2004035085)

作者简介: 任慧(1973-), 女, 博士后, 主要从事军用纳米功能材料的研究。e-mail: renhui@mail.tsinghua.edu.cn。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 XRD 曲线

石墨层间化合物是一种新型的纳米复合材料,在 JPDCS 卡片上难以查到标准的衍射数据,参照国外文献进行综合分析才能确定合成产物物相与阶结构。据文献[3]报道,二阶插层化合物  $\text{FeCl}_3$ -GIC 的特征层间距为 0.940 nm,通过对衍射谱图的标定可知实验合成的三阶  $\text{FeCl}_3$ -GIC 的周期插层面间距为 1.625 nm。由此计算出三阶  $\text{FeCl}_3$ -GIC 的特征层间距为 0.945 nm。表 1 列出了  $\text{FeCl}_3$ -GIC X 衍射谱线参数的计算值与测定结果,可以看出两者较为接近。图 1 为本实验方法合成的  $\text{FeCl}_3$ -GIC 的 X 射线衍射谱图。

表 1 三阶  $\text{FeCl}_3$ -GIC X 衍射谱线的理论值与实测值

Table 1 XRD data of  $\text{FeCl}_3$ -GIC prepared and calculated

stage index	lattice distance/nm				
	005	001	002	003	004
$n = 3$					
calculated data	1.610	0.805	0.537	0.402	0.322
experimental data	1.606	0.812	0.543	0.392	0.328

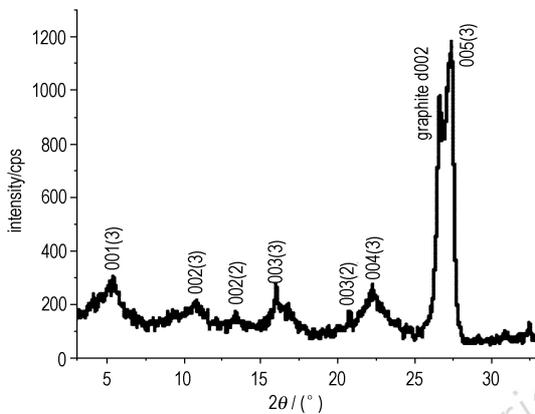


图 1 三阶  $\text{FeCl}_3$ -GIC 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of  $\text{FeCl}_3$ -GIC (stage index is three)

由衍射图表可以看出,尽管投料时采用定量配比,但所得产物的阶结构不纯。另外衍射图中石墨的特征峰 d002 峰依旧存在,说明反应体系中有少量未参加插层反应的石墨,与电化学法和双室法合成的产物相比,纯度欠佳,但该制备工艺简便,经济可行,适合于大量合成与工业化生产。

#### 3.2 导电机理与 EDS 分析

目前,普遍认为 GIC 形成的驱动力是因为插入客体与石墨层间发生的电荷转移,产生大量载流子并提供了载流子通道,赋予了这类纳米复合材料电、磁功能

特性<sup>[4]</sup>。选用超微粉石墨作为原材料,合成后的产物粒径变化不大,能充分发挥复合结构参数的纳米量级效应。为剖析这类化合物的导电机理,以三阶金属氯化物-石墨层间化合物为例,建立了电荷转移模型,研究载流子的产生及输运。假设在插层过程中,石墨层内键与插层剂间发生了杂化,而费米面附近的石墨  $\pi$  键则保持一定的刚性,将石墨层和插入剂层视为具有一定电位的薄片。三阶 GIC 中每隔三层石墨晶格薄片插入一层客体。与插入剂相邻的石墨层参与了轨道杂化,称之为“成键层”,记作  $\sigma_b$ 。两片成键层之间的石墨层不与插入剂发生作用,也没有参与成键,记作  $\sigma_i$ 。由于对称性,插入剂离子本身不产生电场,因此忽略不计。经过上述简化处理,可以看出 GIC 中电荷迁移发生在带电荷的石墨片层及客体插入层组成的网格空间,如图 2 所示。因客体材料的氧化性较强,插层反应后,石墨被氧化,失去电子,因此成键层电势较高,即  $\sigma_b > \sigma_i$ 。大量电子从成键层迁移到插入层,因而插层剂电势能最高。各层之间的折线表示电势差,图中  $\varepsilon$  代表电子,旁边的箭头指示其迁移方向。因此可以看出诱发 GIC 高电导率的原因主要是:载流子浓度的提高、电荷迁移以及超点阵结构形成的载流子通道。

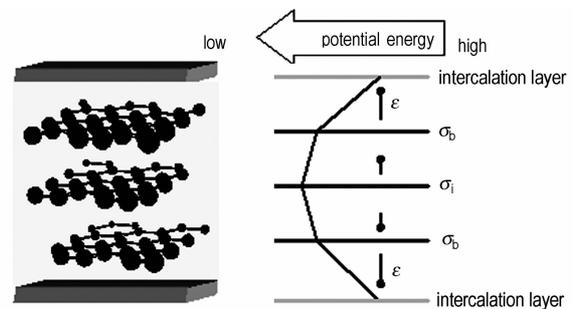


图 2 金属氯化物-石墨插层化合物的电荷迁移示意图

Fig. 2 Sketch of charge transfer in metal chloride-GIC

为进一步证实插层作用引起载流子浓度的增高,应用扫描电镜的附件电子能量色散谱仪对三阶氯化铁的元素含量进行分析,见图 3。从背反射电子图片中,可看到有许多分布比较均匀的亮斑,说明在被测样品中含有大量金属元素,由选区成份分析,检测到是铁、氯元素,并得出其相对重量及原子个数比。结果显示:  $\text{FeCl}_3$ -GIC 中 Fe、Cl 原子比与化学计量物  $\text{FeCl}_3$  中的原子比有很大差异。这是由于在试验过程中,反应容器内没有通入催化剂氯气,只依靠氯化物加热后产生的氯气达到反应所需分压,因而金属原子没有太大变化。

因挥发损耗,氯含量下降,据此推断出在  $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$  超晶格结构中存在大量氯离子空位,载流子浓度明显上升,因此插层物具有比石墨更加优良的导电率。

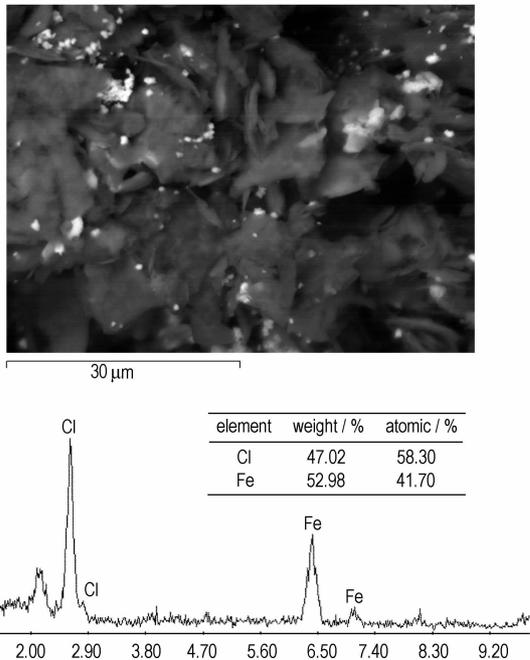


图3 三阶氯化铁-插层化合物的背反射电子成像及EDS谱图  
Fig. 3 Back reflect electron image and EDS spectrum of  $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$

### 3.3 磁性能分析

采用振动磁强计测出超微粉  $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$  在  $0 \sim 7.958 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  磁场强度下的磁化曲线和磁化率曲线,并标示出三阶氯化铁-石墨层间化合物的平均磁化强度与磁化率,如图4所示。插层反应的宿主材料石墨呈抗磁性,检测得超微粉 GIC 的磁化系数均为正数,表现出顺磁性。在交变电磁场中,磁导率和电导率均为复数,其中磁导率的虚部代表单位体积磁性材料在交变场中磁化一周的磁能损耗,而电导率实部是焦耳热产生的根源,其数值大小反映了媒质的导电损耗<sup>[5]</sup>。当媒质电导率达到与金属相当的数量级时,入射波在导体表面产生趋肤效应。插层反应得到的石墨层间化合物电导率有很大提高,其面内电导率接近于纯金属,因此纳米复合材料 GIC 对电磁辐射具有较强的干扰作用。据此推断氯化铁-石墨层间化合物以导电损耗为主,兼具磁损耗与介电损耗作用。

### 3.4 远红外波段的屏蔽

随着现代高科技的光电观瞄器材和光电制导武器的发展,新式军用烟幕主要用来遮蔽和干扰红外、激光

和微波。传统的烟幕剂可以有效干扰可见光和近红外波段的电磁辐射,但对于工作中在中远红外波段的军用光学器材还不能实施可靠屏蔽。本文应用红外热成像仪在总装防化研究院  $20 \text{ m}^3$  烟箱中检测了超细粉  $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$  的干扰性能,试验温度为  $14.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,相对湿度为  $72\%$ ,光程为  $6.1 \text{ m}$ ,烟幕喷洒后  $2 \sim 3 \text{ min}$  内的平均质量浓度为  $0.38 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。图5为三阶氯化铁-石墨插层化合物的屏蔽曲线。

根据作战需求,在  $8 \sim 14 \text{ }\mu\text{m}$  波段内,当红外透过率低于  $15\%$ 、遮蔽时间不少于  $1 \text{ min}$  即认为烟幕剂的遮蔽能力已达到实用要求<sup>[6]</sup>。从图5中可以看出,氯化铁插层石墨化合物超细粒子的有效遮蔽时间不少于  $5 \text{ min}$ ,能够用作军用气溶胶材料。

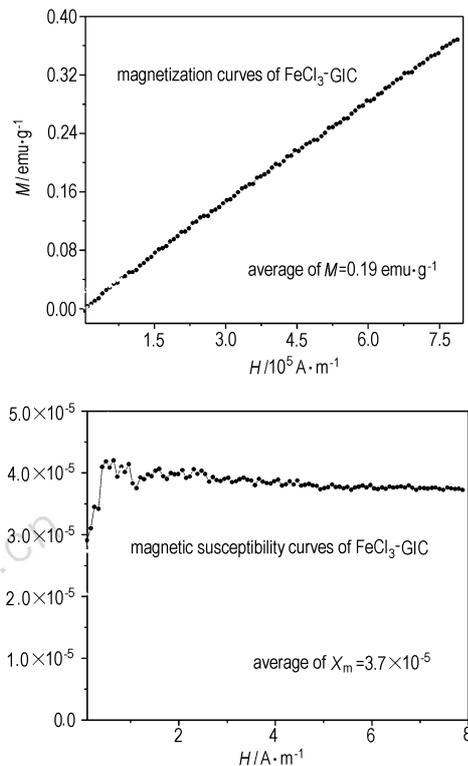


图4 三阶氯化铁-石墨层间化合物的磁化曲线与磁化率曲线  
Fig. 4 Magnetization and magnetic susceptibility curves of  $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$

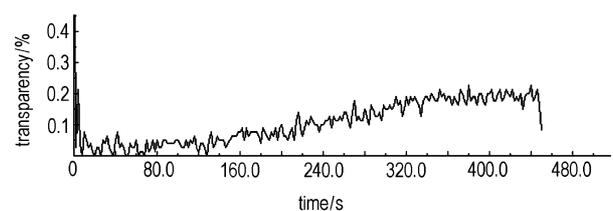


图5 超细粉氯化铁-GIC在  $8 \sim 14 \text{ }\mu\text{m}$  波段的干扰曲线  
Fig. 5 Attenuation curve of super-fine  $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$  in military far infrared frequency

## 4 结 论

(1) 采用定量混合法合成出 FeCl<sub>3</sub>-GIC,并确定其为 3、4 阶混合的阶结构,其特征层间距为 0.945 nm。

(2) 通过 EDS 能谱分析,发现在超晶格结构中存在有大量的 [Cl<sup>-</sup>] 空位,使载流子浓度升高;应用振动样品磁强计测得三阶 FeCl<sub>3</sub>-GIC 在  $0 \sim 7.958 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  磁场强度下的平均磁化强度为  $0.19 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均磁化率为  $3.7 \times 10^{-5}$ ,传导性能比石墨有所提高。

(3) 通过简化处理建立了电荷迁移模型,研究了载流子的产生与输运。理论分析认为诱发 GIC 高电导率的原因主要是:载流子浓度的提高、电荷迁移以及超点阵结构形成的载流子通道。

(4) 结合测试数据分析了超细粉 FeCl<sub>3</sub>-GIC 的电磁损耗机理:以导电损耗为主,兼具磁损耗与介电损耗作用。检测其对红外热成像仪的屏蔽性能,结果表明超细粒子在军用远红外波段能够实施可靠干扰。

## 参考文献:

- [1] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京:国防工业出版社,2002.  
LI Feng-sheng. The Preparation Technology and Appliance of Super-fine Powder in Special Type Filed [M]. Beijing: National Defence Press,2002.
- [2] 邢丽英. 隐身材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004.  
XING Li-ying. Stealth Material [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2004.
- [3] Dab-Min David Hwang, Zabel S A. Graphite Intercalation Compounds (I) [A]. Structure and Dynamics, Springer Series In Materials Science [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag,1992. 247 - 279.
- [4] Ohno Takahisa, Kamimura Hiroshi. Electric structures of higher stage graphite intercalation compounds [J]. *Physica B: Physics of Condensed Matter & C: Atomic, Molecular and Plasma Physics, Optics*, 1982, 117(3): 611 - 613.
- [5] 陈重,崔正勤. 电磁场理论基础[M]. 北京:北京理工大学出版社,2003.  
CHENG Zhong, CUI Zheng-qin. Theoretical Basis of Electromagnetic Field [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press,2003.
- [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.

## Preparation & Characterization of Super-Fine FeCl<sub>3</sub>-Graphite Intercalation Compounds

REN Hui<sup>1</sup>, JIAO Qing-jie<sup>2</sup>, CUI Qing-zhong<sup>2</sup>

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

2. State Key Laboratory of Explosive Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The natural graphite was used as main body to prepare super-fine FeCl<sub>3</sub>-GIC by means of ration-blended method. The layer structure of samples was investigated by X-ray diffraction. The results show that stage structure is 3 and 4 stage co-existed, and primary element of product is 3 stage. The lattice distance of 3 stage FeCl<sub>3</sub>-GIC is 0.945 nm. The magnetization intensity and magnetic susceptibility of FeCl<sub>3</sub>-GIC were measured with vibration magnetometer. With energy dispersion spectrometer, the concentration change of carriers was shown. The charge transfer model was set up and GIC's conductive mechanism was analyzed. Moreover, the property of super-fine FeCl<sub>3</sub>-GIC interfering infrared imaging apparatus was tested. The results show that product can shield photoelectricity instrument at the military far infrared frequency.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; graphite intercalation compounds(GIC); extinction; conductive mechanism