

文章编号: 1006-9941(2008)05-0588-04

碳纳米材料红外图像遮蔽特性研究

王红霞, 刘代志, 宋子彪

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

摘要: 碳纳米材料是一种新型材料, 具有尺度小、重量轻、导电及吸波性能好等特点。为了探索碳纳米材料在干扰红外成像制导武器方面的应用, 利用大型烟幕箱研究了碳纳米管、纳米碳纤维、纳米石墨几种碳纳米材料对 8 ~ 12 μm 波段红外图像的遮蔽特性。结果表明, 碳纳米材料对红外辐射由于吸收和散射双重作用, 具有很好的远红外消光作用, 质量消光系数最小和最大值分别为 $0.8884 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.6226 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 无机非金属材料; 红外消光; 红外烟幕; 纳米石墨; 碳纳米管; 纳米碳纤维; 烟幕干扰

中图分类号: TJ55; TN 976; TQ342⁺.742

文献标识码: A

1 引言

红外成像制导是当今世界各国竞相发展的精确制导技术之一, 随着国外大量红外成像制导武器装备部队, 对未来战争中我方军用目标构成了严重威胁, 因此开展对红外成像制导武器的对抗研究十分必要和迫切。对抗红外成像制导武器的有效手段之一是施放抗红外烟幕, 它可遮蔽目标的红外辐射, 迷盲红外热成像探测系统, 从而达到保护目标的目的。烟幕作为一种对抗手段^[1-2], 具有设备简单、使用方便灵活、造价便宜、费效比低等优点, 在以往的局部战争中已显示出显著的效果。

在红外波段, 随着入射波长的增加, 常规烟幕的消光能力急剧减弱^[3]。已有研究表明, 在烟幕材料中添加纳米材料可显著提高烟幕的消光能力^[4-5]。纳米材料目前是材料界研究的热点, 近年来, 随着对纳米材料研究的不断深入, 特别是有关纳米材料具有极高的电磁波吸收特性的报道, 引起了人们的极大兴趣, 并开始以纳米材料为新一代隐身材料的探索和研究工作。碳纳米管和纳米碳纤维是典型的碳纳米材料^[6-7], 20世纪90年代, 人们发现并开始有目的地合成以来, 它就以优异的物理化学性能引起了人们的极大兴趣。碳纳米管和纳米碳纤维不仅具有纳米材料共有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等, 而且其特有的螺旋、管状结构, 高的电磁损耗正切角及独特的 Aharonov-Bohm (A-B) 效应等, 使其还具有比其它的纳米材料更优越

和独特的电磁吸波性能。研究表明, 碳纳米管和纳米碳纤维不仅对微波具有很好的吸收特性^[8-10], 而且碳纳米管对红外光也具有很好的吸收特性^[11]。

目前, 将碳纳米管和纳米碳纤维用于红外烟幕干扰方面的研究, 还没有文献报道。本文测试了碳纳米管等几种碳纳米材料作为烟幕干扰材料对红外热成像系统的图像遮蔽特性。

2 碳纳米材料用于红外烟幕干扰特性分析

自然界中的一切物体, 只要它的温度高于绝对零度, 总是在不断地发射辐射能。对红外成像探测系统来说, 由于目标和背景表面的温度、发射率和反射率均不同, 各点辐射的红外能量存在差异, 热像仪将视场内收集到的各点的红外辐射进行光电转换后, 即可得到可视图像。如果在目标和探测器之间施放抗红外烟幕, 大量烟幕粒子的吸收和散射作用对目标的红外辐射起衰减作用, 使热成像系统无法接受到目标的辐射信息, 分辨不出目标的热图像, 便可达到干扰的目的。要使烟幕对目标的红外辐射造成有效的干扰, 烟幕材料必须具备以下两个基本条件: 一是烟幕粒子具有较好的空中漂浮性能, 能在空中滞留一定的时间而不沉降, 保证有足够浓度的烟幕衰减红外辐射; 二是烟幕粒子本身对红外辐射具有较好的消光作用。

碳纳米材料在以上两个方面都具有优越的性能。首先, 碳纳米材料比重小, 重量轻, 经测试真密度在 $1.64 \sim 2.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间、堆积密度在 $0.08 \sim 0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间, 在空中抛散形成的气溶胶沉降速率小, 留空时间长, 从而易满足遮蔽弹的战术要求。其次, 纳米材料在很宽的波段内(包括红外波段)具有强吸波性, 并且可以通过控制粒径的大小调节吸波范围。

收稿日期: 2007-09-10; 修回日期: 2008-06-30

基金项目: 国防预研资金资助项目(51400010504JB4705)

作者简介: 王红霞(1962-), 女, 教授, 硕士, 研究方向为光电信息处理与光电对抗。e-mail: redlightw@163.com

能带理论表明^[12],当碳原子形成凝聚态的石墨体的结构或高分子化合物的碳纤维具有宏观尺寸时,其中的共有化电子可以视为自由电子,其能谱通常为连续的能带,但如果大小缩小到微米、纳米的量级时,其电子不能再视为无限自由的,而是受边界条件的约束,其能谱不是连续的能带,而是具有分裂能级的特性,在从低能级到高能级的跃迁过程中,可以吸收光子,从而创造了新的吸波通道。根据九保理论^[12],颗粒中包含的原子数越少,能隙越宽,发生能级跃迁时吸收的光子能量越大。较大尺寸的颗粒能级较密,可以吸收微波,当材料粒径小到一定值时可以吸收远红外,再小则可以吸收中、近红外以及可见光等。

一般情况下,作为无源对抗干扰材料,对电磁波的衰减作用是由散射和吸收两部分共同作用的结果,这两部分的强弱是由干扰材料的导电性及形状和大小等因素共同决定的,导电性越强,其散射干扰能力越大。碳纳米材料具有较好的导电性,对红外辐射,不仅能产生较强的吸收衰减,还能产生一定的散射衰减。尤其对于纤维型的碳纳米材料,其长度处于微米量级,在红外可以满足半波长散射条件,散射引起的衰减也比较显著。

3 材料和测试系统

3.1 测试材料

购国内和国外不同生产厂家、不同尺寸的碳纳米管、纳米碳纤维、纳米碳粉、纳米石墨粉,在同一条件下进行对比实验。各种碳纳米材料的尺寸参数见表1。

表1 碳纳米材料参数

Table 1 The performance parameters of carbon nano-materials

sample number	carbon nano-materials	diameter /nm	length / μm	specific surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
①	short helical carbon nanofibers	80 - 100	< 1	5 - 8
②	carbon nanofibers	50 - 200	10 - 40	16
③	carbon nanofibers	200 - 500	10 - 40	16
④	carbon nanotubes	10 - 30	1 - 2	40 - 300
⑤	carbon nanotubes	40 - 60	1 - 2	40 - 300
⑥	carbon nanotubes	60 - 100	5 - 15	40 - 300
⑦	nano-graphite	20 - 100		
⑧	carbon nano-powder	10		

3.2 主要实验仪器

(1) 烟幕箱: 容积为 20 m^3 ($6.1 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 1.8 \text{ m}$), 光程为 6.1 m , 内置搅拌风扇两个。

(2) 滤膜浓度采样器: 烟幕的质量浓度用滤膜称重法测定。在烟幕箱中抽取一定体积烟幕,使其通过

玻璃纤维滤膜,烟幕粒子被阻留在滤纸上,根据滤膜增加的质量与所采样烟幕的体积之比,计算烟幕固态微粒质量浓度。为了保证烟幕质量浓度的代表性,在烟幕箱的测试光路所在平面的不同位置上布设了两组质量浓度采样系统,平均值为试样的烟幕质量浓度。

(3) 军用 II 类组件红外热像仪及黑体靶标: 工作波段 $8 \sim 12 \mu\text{m}$, 黑体靶标提供一个与室温恒定温差为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的红外热源,其辐射的红外热能经烟幕箱,被热像仪接收后,在监视器上形成靶标的红外热图像。

3.3 测试原理和方法

整个测试系统如图1所示。黑体靶标和红外热像仪分置在烟箱两端,靶标形状如图2所示。靶标辐射的红外热像在没有干扰的情况下,被热像仪接受后,在监视器上出现清晰的靶标红外黑白图像。喷洒烟幕材料后,利用烟幕粒子对目标红外辐射能量的吸收和散射作用,消除目标和背景之间的红外辐射差,从而使红外热像仪不能形成红外目标正常图像,在监视器上可直观地观察到烟幕对红外靶标图像的遮蔽情况,通过观察热像仪监视器上目标图像遮蔽与否,可评估烟幕对热像仪的干扰效果。另外,还可根据不同时刻热图像上背景区和目标等温区的亮度值,对目标直接辐射穿过烟幕的透过率进行定量计算,得到透过率与时间的衰减曲线。

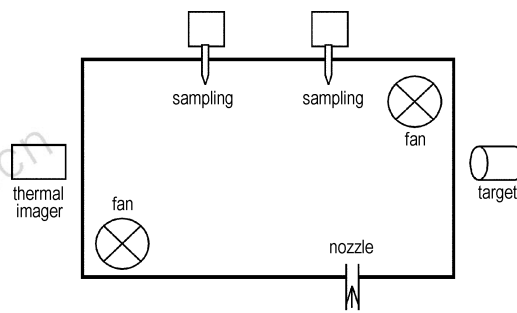


图1 烟箱测试系统示意图

Fig. 1 The test system of smoke box

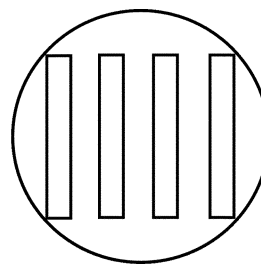


图2 靶标形状示意图

Fig. 2 The target shape

测试时,首先调试好红外热像仪和黑体靶标,工作

稳定后,每种材料称取 20 g 依次进行实验。每次都用高压气流将纳米材料快速喷洒到烟幕箱中,为了使材料在箱中分散均匀,开动风扇搅拌 20 s 后停止,风扇搅拌停止 1 min 后,启动烟雾浓度采样装置开始浓度采样,采样时间为 1 min,共采样三次,间隔为 2 min。

4 结果与讨论

4.1 测试结果

没有喷洒碳纳米材料时,靶标在监视器上的图像清晰可见,如图 3 所示。在烟箱中喷洒 20 g 碳纳米材料后,由于烟幕的散射和吸收作用,使得热像仪接受到的靶标红外图像受到干扰,图像变得模糊直至完全遮蔽,图 4 为靶标图像被完全遮蔽的情况。随着时间的推移,由于烟幕粒子的自然沉降作用,使烟箱中烟幕浓度逐渐降低,遮蔽效应减弱,监视器上的靶标图像又逐渐显现。

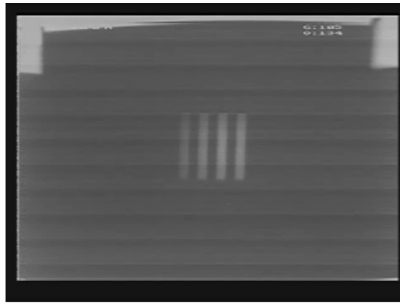


图 3 无烟幕时靶标图像

Fig. 3 The image of infrared drone without smoke screen



图 4 施放烟幕后靶标图像

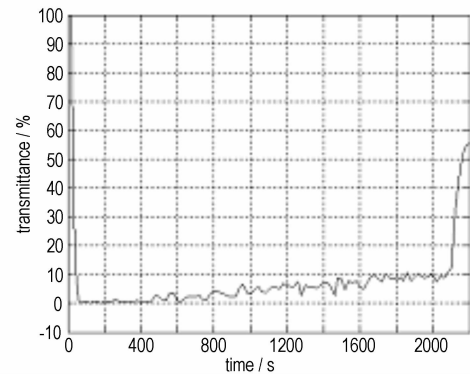
Fig. 4 The image of infrared drone with carbon nano-materials smoke

4.2 透过率

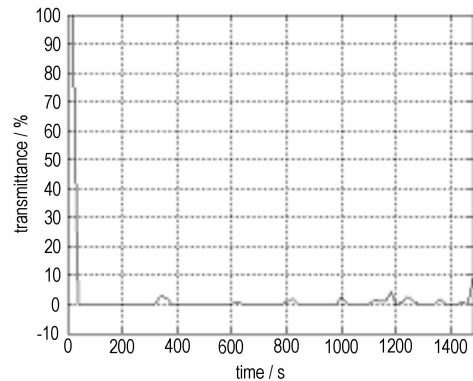
热像仪中红外探测器输出的信号与它所接受的辐照度成比例,因此显像管屏上射线的强弱亦随着探测器所接受的辐照度成比例变化,高温部位辐射强,对应于热图中明亮部位,低温部位则灰暗。因此,可根据热像仪形成的灰度图像,由下列公式计算烟幕对红外辐射的透过率:

$$T = \frac{h_2(t) - h_1(t)}{h_2(0) - h_1(0)} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $h_1(0)$ 和 $h_1(t)$ 分别表示施放烟幕前、后背景的灰度值; $h_2(0)$ 和 $h_2(t)$ 分别表示施放烟幕前、后目标的灰度值。计算时,间隔 10 s 选取一幅灰度图,求出靶标各部分对应透过率的算术平均值作为该时刻的透过率。图 5 是①号短切螺旋纳米碳纤维和⑦号纳米石墨烟幕透过率随时间的变化曲线。



a. sample ①



b. sample ⑦

图 5 碳纳米材料烟幕在 8~12 μm 波段的透过率

Fig. 5 Transparency of carbon nano-materials smoke to 8-12 μm

4.3 质量消光系数

烟幕对红外图像的遮蔽作用不仅与烟幕浓度有关,还与材料的质量消光系数 α 有关,一般来说, α 是评价烟幕消光性能的基本参数,可根据式(2)^[3-4]计算求得。式(2)中, C_m 为烟幕质量浓度, $g \cdot m^{-3}$,用滤膜称重法测定, T 为透过率, L 为光程,m。

$$\alpha = \frac{1}{C_m L} \ln \frac{1}{T} \quad (2)$$

根据上式计算各种碳纳米材料在 8~12 μm 波段的质量消光系数,结果见表 2。

从表 2 可以看出,在 8~12 μm 波段,除了短切的

①号螺旋纳米碳纤维的消光系数小于 $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 外, 其它材料的消光系数均大于 $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 说明碳纳米材料均具有很好的远红外消光性能。②~⑥号纤维类碳纳米材料具有较高的消光系数, 但由于没有很好分散, 结团现象明显, 致使颗粒过大, 容易沉降, 形成的烟幕浓度不高, 透过率不如⑦号纳米石墨和⑧号纳米碳粉的透过率低; ①号短切螺旋纳米碳纤维虽然消光系数最小, 但分散性较好, 致使成烟性和飘浮性也好, 有效干扰时间长于其它纤维类材料的干扰时间。⑦号纳米石墨的消光系数虽然和其它碳纳米材料的消光系数相差不多, 同样由于分散性和飘浮性好, 烟幕浓度下降缓慢, 透过率一直处于低值状态。

表2 8~12 μm 质量消光系数计算结果
Table 2 Infrared extinction coefficients of carbon nano-materials smoke to 8-12 μm

sample number	time /s	C_m / $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	T /%	α / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\bar{\alpha}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
①	1~2	0.837	1.3237	0.8470	0.8884
	4~5	0.605	3.3188	0.9228	
	7~8	0.495	6.6940	0.8955	
②	1~2	0.3841	1.4360	1.8111	1.6666
	4~5	0.2249	10.3084	1.6562	
	7~8	0.1519	24.2112	1.5307	
③	1~2	0.4168	-	-	2.6226
	4~5	0.2662	1.6401	2.5313	
	7~8	0.2013	3.5702	2.7139	
④	1~2	0.454	2.6813	1.3067	1.4086
	4~5	0.307	6.8382	1.4325	
	7~8	0.215	14.2310	1.4867	
⑤	1~2	0.501	1.2970	1.4218	1.4755
	4~5	0.208	14.3384	1.5308	
	7~8	0.128	31.8129	1.4668	
⑥	1~2	0.372	1.3186	1.9075	1.9519
	4~5	0.232	6.6938	1.9107	
	7~8	0.154	14.2613	2.0733	
⑦	1~2	0.767	-	-	1.4399
	4~5	0.677	-	-	
	7~8	0.506	1.1744	1.4399	
⑧	1~2	0.587	0.5221	1.4676	1.3719
	4~5	0.563	0.5074	1.5385	
	7~8	0.430	5.4447	1.1096	

5 结论

(1) 碳纳米材料对红外辐射由于吸收和散射双重作用, 具有很好的远红外消光作用, 质量消光系数在 $0.8884 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。

(2) 碳纳米材料对红外图像的遮蔽效果, 不仅与材料的质量消光系数有关, 还与烟幕浓度密切相关。消光系数一定时, 材料在空中形成的烟幕质量浓度越

大, 对红外图像的遮蔽效果越好。相对而言, 纳米石墨由于分散性好于纳米碳纤维, 在烟箱中的飘浮性能好, 形成的质量浓度较高, 对 8~12 μm 波段的红外图像遮蔽效果最好。纤维类碳纳米材料的质量消光系数比纳米石墨的质量消光系数高, 但由于分散性不太好, 在烟箱中较易沉降, 形成的烟幕浓度不高, 对红外图像的遮蔽效果没有纳米石墨好。这说明, 材料的分散性对干扰效果非常重要, 纤维类碳纳米材料虽然具有较高的远红外质量消光系数, 但用于烟幕干扰材料, 必须进行有效地分散。

参考文献:

- [1] 邱继进, 梅建庭. 烟幕对红外制导武器的干扰研究[J]. 红外与激光工程, 2006, 35(2): 212-215.
QIU Ji-jin, MEI Jian-ting. Interference of the smoke screen confronting infrared guided weapons[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(2): 212-215.
- [2] 周遵宁, 潘功配, 关华, 等. 烟幕对红外成像探测干扰作用研究[J]. 兵工学报, 2005, 26(3): 348-352.
ZHOU Zun-ning, PAN Gong-pei, GUAN Hua, et al. Research on interference to target detection of IR imaging by smoke [J]. *Acta Armamentarii*, 2005, 26(3): 348-352.
- [3] 刘庚冉, 黄顺祥, 胡非. 红磷烟幕的红外消光作用[J]. 应用化学, 2005, 22(7): 709-714.
LIU Geng-ran, HUANG Shun-xiang, HU Fei. IR Extinction effect of red phosphorous smoke screen [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2005, 22(7): 709-714.
- [4] 王玄玉, 潘功配, 何艳兰, 等. 几种纳米氧化铝的红外消光性能研究[J]. 含能材料, 2005, 13(5): 312-315.
WANG Xuan-yu, PAN Gong-pei, HE Yan-lan, et al. Infrared extinction characteristic of nanometer aluminas [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 312-315.
- [5] 周遵宁, 潘功配, 关华, 等. 纳米 SiO_2 对复合碳粉发烟剂性能的影响[J]. 含能材料, 2004, 12(2): 113-115.
ZHOU Zun-ning, PAN Gong-pei, GUAN Hua, et al. Effect of nano- SiO_2 on performance of complex carbon powder smoke composition [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 113-115.
- [6] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [7] Lee Cheoljin, Lee Taejae, Park Jeunghee. Carbon nanofibers grown on sodalim grown on sodalime glass at 500 using thermal vapor deposition [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 340(5): 413-416.
- [8] Matthew Y S, Tobias B, Feng W, et al. Optical spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes of defined chiral structure [J]. *Science*, 2006, 312(5773): 554-556.
- [9] 张增富, 罗国华, 范壮军, 等. 不同结构碳纳米管的电磁波吸收性能研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(3): 296-300.

(下转 646 页)

Review on Decreasing the Ignition Energy by Semi-Conductor Bridge

XU Lu, ZHANG Lin, FENG Hong-yan, LIU Li-juan, ZHU Shun-guan

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Several effective routes to decrease the ignition energy of semi-conductor bridge (SCB) were summarized based on the analysis of the characteristics of SCB, the ignition mechanism, the properties of charge and the charge conditions. These routes will be: (1) choosing small size SCB ($23 \mu\text{m}(L) \times 67 \mu\text{m}(W) \times 2 \mu\text{m}(t)$); (2) choosing lead 2,4,6-trinitroresorcinate (LTNR) as ignition charge of SCB; (3) controlling the size of granule below $5 \mu\text{m}$; (4) pressing the charge at a pressure above 30 MPa; (5) adding the fine Zr powder; (6) using G10 as the shell material of charge.

Key words: military chemistry and pyrotechnic technology; semi-conductor bridge (SCB); ignition technique; reagent; ignition energy

(上接 587 页)

Electric Spray Ionization Mass Spectrum of Tetrazene

LIU Jun-wei, ZHANG Jian-guo, ZHANG Dan-dan, ZHANG Tong-lai, YANG Li

(School of Aerospace Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Tetrazene was analyzed by electric spray ionization mass spectrometry (ESI-MS) to study its fragmentation pathways and mechanism. Fragments and structurally informative spectra of tetrazene were obtained. Results show that the atom N is most likely to dissociate in neutral fragment forms of NH_2 , HCN, HCN_2 , N_3 and N_4 , while the fragmentation mechanisms are the cleavage of C—N and N—N and the rearrangement. The relatively strong peak at m/z 68.9 indicates that tetrazole cycle is stable in the molecule. The presence of strong peaks at m/z 68.9 and m/z 95.8 suggests that the cleavages of C(5)—N(1) bond and N(2)—N(3) bond are ready to form tetrazole radical, amino-guanidiny radical and molecular nitrogen.

Key words: analytical chemistry; tetrazene; electrospray ionization mass spectrometry; fragmentation mechanism

(上接 591 页)

- ZHANG Zeng-fu, LUO Guo-hua, FAN Zhuang-jun, et al. Complex permittivity and permeability spectra of different kinds of carbon nanotubes [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2006, 22(3): 296–300.
- [10] 王红霞, 刘代志, 翟为刚. 不同碳纳米材料的微波衰减性能研究 [J]. *含能材料*, 2007, 15(2): 148–151.
- WANG Hong-xia, LIU Dai-zhi, ZHAI Wei-gang. Studies on microwave attenuation performance of different carbon nano-materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 148–151.
- [11] 朱长纯, 邓宁. 碳纳米管薄膜对电磁波的吸收特性的研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2000, 34(12): 102–104.
- ZHU Chang-chun, DENG Ning. Electro-magnetic wave absorption characteristics of carbon nano-tube films [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2000, 34(12): 102–104.
- [12] 张立德, 牟季美. *纳米材料和纳米结构* [M]. 北京: 科学出版社, 2001.

Infrared Images Shielded Characteristics of Carbon Nano-Materials

WANG Hong-xia, LIU Dai-zhi, SONG Zi-biao

(Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: Carbon nano-materials is a new kind of materials with good qualities such as small dimension, light weight, good characteristic of electrical conductivity and electromagnetic wave absorption etc. To explore the applications of carbon nano-materials on interference the imaging IR guidance weapons, using large smoke chamber, the shielded extinction performance for IR images of carbon nanotubes, carbon nanofibers, nano-graphite were tested in the wavelength range of 8–12 μm . Results show that carbon nano-materials smoke has excellent far infrared extinction capacity, the minimum and the maximum of far infrared extinction coefficients are $0.8884 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $2.6226 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectively.

Key words: inorganic nonmetallic materials; infrared extinction; infrared smoke; nano-graphite; carbon nanotube; carbon nanofiber; smoke interference