

磁场对超细镍粉的磁性能及电磁屏蔽性能的影响

龚春红 田俊涛 吴志申 张治军*

(河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004)

摘要: 分别在水和乙二醇溶液中, 于搅拌条件下采用液相还原法制备超细镍粉, 研究反应过程中外加磁场对产物形貌及性能的影响。结果表明, 水中得到的产品为刺球状颗粒, 外加磁场对产物的形貌影响不大; 乙二醇中得到类球形颗粒, 加磁场后得到短链状结构。外加磁场使超细镍粉的饱和磁化强度值降低而矫顽力值升高。将水体系中得到的超细镍粉作为导电填料制备电磁屏蔽涂料, 结果发现外加磁场条件下得到的超细镍粉/树脂复合涂料在 130 MHz~1.5 GHz 频段内具有更好的电磁屏蔽性能。

关键词: 超细镍粉; 外加磁场; 磁性能; 电磁屏蔽性能

中图分类号: O614.81 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)06-0964-07

Effect of External Magnetic Field on Magnetic Properties and Electromagnetic Shielding Performance of Ultrafine Nickel Particles

GONG Chun-Hong TIAN Jun-Tao WU Zhi-Shen ZHANG Zhi-Jun*

(Key Laboratory for Special Functional Materials, Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract: Bulk quantity of ultrafine Ni particles was synthesized under stirring condition with or without an external magnetic field in distilled water and ethylene glycol(EG), respectively. The products were analyzed by XRD, SEM, TEM and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). All products were characterized to be pure crystalline nickel with a face-centered cubic(fcc) structure. In water, the products are spiky-sphere particles, the length of the spikies could be 300 nm while the average diameter of the spheres is ~400 nm, and in addition, the external magnetic field has little effect on the morphologies. When the solvent is EG, the products are quasi-sphere particles and the diameter is ~400 nm and when an external magnetic field is applied, the products are short chain ones. As to the magnetic properties, when compared to those of the products obtained from EG, the ultrafine nickel particles obtained from distilled water exhibit higher saturation magnetization(M_s) values and lower coercivity(H_c) values. When an external magnetic field is applied, M_s values are decreased while H_c values are increased no matter what solvent is used. The above results mean that under stirring condition, both the external magnetic field and the solvent have an effect on the growth process of the nickel nanocrystals and thus affect the morphologies and the magnetic properties of the products. Composites filled with ultrafine nickel particles obtained from distilled water were fabricated to evaluate the electromagnetic interference shielding performance. The results show that at 130 MHz~1.5 GHz, the shielding performance of the composites filled with nickel particles obtained in presence of an external magnetic field is better than that of the composites filled with nickel particles obtained in absence of an external magnetic field.

Key words: ultrafine Ni particles; external magnetic field; magnetic properties; electromagnetic shielding effectiveness

收稿日期: 2008-03-10。收修改稿日期: 2008-04-22。

河南大学校内基金(No.07YBZR005)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gong@henu.edu.cn

第一作者: 龚春红, 女, 34 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 新型电磁屏蔽及吸波材料。

由于超细镍粉具有良好的导电性、高的表面活性及高的比表面积,其在磁性材料、电子材料、催化材料及电磁屏蔽材料等许多领域都有广泛的应用前景^[1,2]。随着信息产业的高速发展,各种电子设备得到广泛应用,电子元件小型化、高度集成化以及仪器仪表的高速化和数字化,使电磁波干扰和信息泄露问题日益突出^[3,4]。为了降低电磁波的有害影响,电磁屏蔽材料已经成为当今材料科学中的一个重要领域^[5-7]。导电高分子复合材料,由于制备方法简单,经济,而且材料的导电性能容易调节,材料成型加工容易,因此目前的应用最为广泛^[8-11]。其中,导电涂料由于具有成本低,工艺简单,易实现自动化,适应各种复杂情况等特点,备受青睐,是导电复合材料中的研究热点。

就填料的种类而言,金属镍价格适中,抗氧化能力强,且具有铁磁性能,对电磁波具有较好的反射和吸收能力,可以提高材料的综合电磁屏蔽性能,是一种很有潜力的电磁屏蔽填料。但目前金属镍作为填料在导电或电磁屏蔽复合材料中的研究报道还较为少见,且现有的研究主要局限于研究微米量级的镍颗粒或者镀镍材料的电磁屏蔽性能^[12-14]。在相同的质量条件下,超细镍粉的颗粒数目显然要远远大于微米镍粉的数目,这样利于粒子之间的接触,对导电通道的形成是很有利的。但是现阶段超细镍粉在该领域中的研究还鲜有报道,这主要是因为一般的制备超细镍粉的方法不具备量大价廉的优点,限制了超细镍粉在电磁屏蔽领域中的研究^[15]。

制备超细镍粉的方法很多^[16],如羰基镍热分解法、电解法、微乳液法^[17],高压氢气还原法、液相还原法、物理气相蒸发凝聚法、化学气相沉积法等,其中,以液相化学还原法工艺最为简单,产物粒径、形貌等容易控制,因此备受人们关注^[18-20]。磁性材料的磁性能跟它们的形貌及尺寸紧密相关^[22],在制备磁性材料的过程中,外加磁场可以影响磁性纳米晶的运动及自组装行为^[23],因此外加磁场可以作为一种改变磁性材料微观结构和形貌的方法来达到调控产物磁性能的目的。近年来的研究证明外加磁场作用对制备一维磁性金属纳米晶材料是一种行之有效的方法。例如,在外加磁场的诱导下,纳米晶被成功的自组装,得到多晶 Co 和 Ni 纤维及单晶的 Fe_3O_4 纳米线^[24-26]。此外,通过精确控制被修饰颗粒表面修饰剂的厚度,在外加磁场的诱导作用下,Zhang 等^[27]制备出了环状的镍锌铁氧体纳米结构。类似的,在适当的

条件下,Co 纳米颗粒可以在外加磁场的作用下沿着磁力线的方向自组装成为厘米级长度的链状结构^[28]。这些研究的共同点在于,为了体现外加磁场对磁性材料形貌的控制,需要利用外加磁场的磁场力来诱导磁性纳米晶沿磁力线方向组装得到一维结构纳米材料。因此,为了保证外加磁场磁力线的作用,现有的研究基本上都是在静止状态下进行的,如水热法和溶剂热法等^[24-26]。由于在静止条件下反应物的扩散受到限制,浓度很难提高,因此设备的利用率较低,产品的大量制备很难实现。事实上,在磁性纳米晶的还原过程中,无论是静止状态还是搅拌状态,外加磁场对磁性纳米晶的成核与生长过程都会有影响,因此在搅拌状态下也可能会对产物的形貌及磁性能产生影响。重要的是,搅拌的反应条件利于反应物的均匀扩散,这样反应物的浓度可以大幅度提高从而得到高浓度的产品,对于磁性纳米晶材料的应用研究非常有价值,目前这方面的研究还未见报道。本工作在搅拌条件下分别以蒸馏水和乙二醇作为溶剂利用液相还原法制备超细镍粉,研究了外加磁场对超细镍粉形貌及磁性能的影响,并将得到的超细镍粉作为导电填料研究其复合材料的电磁屏蔽性能,从应用的角度对结果进行了初步讨论。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:六水氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯;水合联氨($\text{H}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,浓度为 80wt%),分析纯;乙二醇(EG),分析纯;氢氧化钠,分析纯,均为天津市科密欧化学试剂有限公司提供;NeoCryl B-728,聚丙烯酸酯,分子量 65 000,荷兰 DSM 公司提供;CAB-381-20,醋酸丁酸纤维素酯,分子量 70 000,美国 Eastman 公司提供。

表征仪器:X-射线衍射仪(X Pert Pro MPD,荷兰 Philips);选用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$;管电压/电流 40 kV/40 mA;石墨弯晶单色器,正比计数器,扫描范围(2θ): $40^\circ\sim 80^\circ$;扫描电子显微镜(JEOL JSM-5600LV,日本电子株式会社(JEOL Ltd)),加速电压 20 kV;透射电子显微镜(JEOL JEM-2010,日本电子株式会社(JEOL Ltd)),加速电压 200 kV;振动样品磁强计(Lake Shore 7300,美国 Lake Shore 公司)。

1.2 超细镍粉的制备

反应在 500 mL 的三颈烧瓶中进行,首先将 0.20 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解在 240 mL 蒸馏水或

EG 中,在剧烈的机械搅拌的条件下,加入 20 mL NaOH 溶液(浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 70~80 mL 的 $\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液,待混合均匀后,将所得的溶液加热到 70°C 并保温反应 3~4 h。 NiCl_2 与 N_2H_4 可形成在常温下稳定的配合物 $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]^{2+}$,当温度升高到 70°C 的时候,在碱性溶液中 Ni^{2+} 被还原得到镍纳米晶。为了在反应过程中引入磁场,在烧瓶底部放置一块 0.5 T 的 NdFeB 磁铁。反应结束后,通过磁性分离及乙醇洗涤 4~5 次后,将得到的超细镍粉于 40°C 真空干燥 24 h 后进行一系列结构及性能表征,其中透射试样超声分散在乙醇中,然后沉积在铜网上干燥后观察。为了方便叙述,将不同条件下得到的超细镍粉以 A、B、C、D 进行编号,见表 1。

表 1 不同条件下得到的样品编号

Table 1 Products obtained under different conditions

Product No.	Solvent	External magnetic field
A	Distilled water	No
B	Distilled water	Yes
C	Ethylene glycol	No
D	Ethylene glycol	Yes

1.3 涂料制备工艺

将 NeoCryl B-728、CAB-381-20、超细镍粉 A 或 B 及溶剂按质量比为 6:4:10:45 在多功能砂磨机(KDS180)中混合 3 h 后密封保存。用丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物(ABS, Acrylonitrile Butadiene Styrene)树脂板作为底板,按照试样外径 115 mm,孔径 12 mm 规格制成电磁屏蔽试样 A 和 B,涂膜厚度约为 0.3 mm。

1.4 涂料电磁屏蔽性能测定

在同轴线中模拟空气中的远区平面电磁波,利用美国惠普公司生产的 HP8720D 网络矢量分析仪和 DN15115 远场同轴测试装置共同组成法兰同轴测试系统,试样置于两锥型同轴线的对接处测量其电磁屏蔽性能,测试频段为 130~1 500 MHz。

2 结果与讨论

2.1 超细镍粉的 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 是反应溶剂分别为蒸馏水和乙二醇时,各自在无磁场或加磁场条件下得的 4 种产物的 XRD 图。样品 A、B、C 和 D 的 XRD 图都具有 3 个明显的衍射峰,分别对应于标准卡中面心立方晶系镍的 (111)、(200) 和 (220) 峰(PDF No.01-1260),而没有其它杂质如 NiO 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的峰呈现,相应的反应式

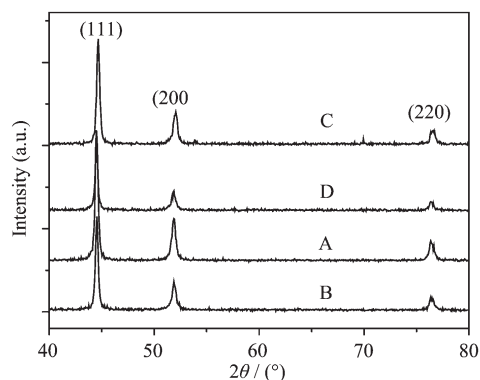


图 1 样品 A、B、C 和 D 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples A, B, C, and D

如下:



也就是说在合适的反应条件下,上述反应可以顺利地进行,产生的氮气(N_2)可以起到保护反应产物不被氧化的作用。此外,可以看出衍射峰具有较为明显的宽化现象,说明得到的镍的晶粒尺寸较小,以 (111) 晶面衍射峰为基准,用 Scherrer 公式计算得样品 A、B、C 和 D 的平均晶粒尺寸分别为 65、78、64、64 nm。当溶剂是水时,外加磁场的作用使得镍纳米晶的平均尺寸有所提高,而在乙二醇体系中,外加磁场对镍纳米晶的平均晶粒尺寸没有影响。

2.2 超细镍粉的扫描电镜(SEM)分析

图 2 是样品 A、B、C 和 D 的 SEM 和 TEM 照片,由于反应体系中未加任何的表面修饰剂,纳米晶的生长及团聚没有限制,加上该体系的反应物浓度很高,促使纳米晶的长大和团聚,导致所得到的产物都是尺寸大小介于 400~500 nm 的超细颗粒,并不是严格意义上的纳米颗粒。由图 2 可见,在相同条件下,溶剂种类对产物的形貌具有显著的影响。在水体系中得到的是分散性较好的刺球状镍颗粒,表面的刺长可达 300 nm,而核的直径约为 400 nm(图 2 中 A 和 B)。Jiang 等^[29]在水热条件下也得到刺球状的镍颗粒,这说明在水体系中,镍颗粒表面比较容易得到刺状的结构,但是具体的原因尚不清楚,初步认为在水溶剂中,镍纳米晶的生长是个各向异性的过程,且表面纳米刺的生成是一个典型的 Ostwald 熟化过程。当溶剂为乙二醇时得到的产物为表面较光滑的类球形颗粒,没有明显的刺状结构生成(图 2 中 C 和 D)。这可能是由于在反应过程,乙二醇在体系中充当了表面修饰剂的作用,从而吸附在生成的镍纳米晶周围,这样导致纳米晶的各向异性生长受到一定程

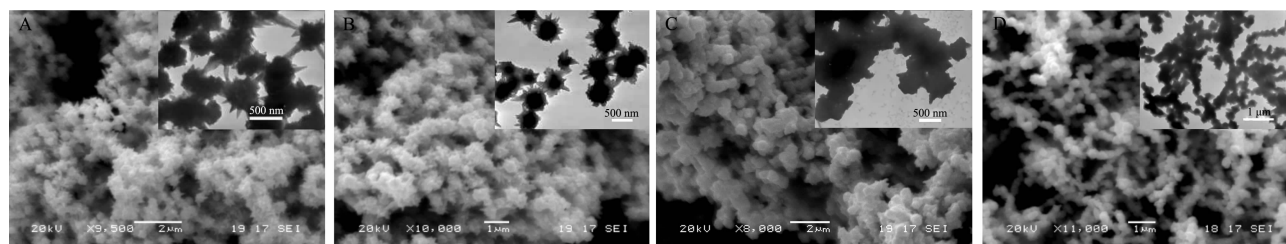


图2 样品A,B,C和D的SEM图,插图为相应的TEM图

Fig.2 SEM images of the samples A, B, C, and D. The insets are the corresponding TEM images of the four samples

度的抑制,最后得到了类球形颗粒。通过比较还可以发现,相同溶剂体系中外加磁场对产物的形貌的影响不明显,这可能是因为在这样的体系中,反应介质、反应温度和反应物的浓度等因素对产物的形貌起着更主要的控制作用。其中,在外加磁场的作用下,乙二醇体系中生成的产物呈现短链状结构(图2D),这可能归因于金属镍的铁磁性,当镍颗粒长大到一定程度后,每个颗粒都可以产生一个自生磁场,与附近的颗粒相互作用使得它们之间相互连接,但是因为搅拌的作用,使得镍颗粒受到磁力线的作用方向在不停的变化,因此只能得到短程有序的结构。水体系中,则无此现象,可能是跟溶剂的粘度,极性 & 溶剂对反应物的溶解度等有关,进一步深入的研究有待于进行。

图3是样品在室温时的磁滞回线,对应的磁性能数据见表2。与块体镍材料的磁性能相比($55 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 Oe)^[30],所得到的超细镍粉均体现出较低的饱和磁化强度(M_s)和较高的矫顽力(H_c)。影响材料磁性能的原因很多,一般而言,超细和纳米材料的磁性主要依赖于它的形貌、晶粒尺寸和结晶度等。跟本体材料相比,纳米晶材料由于尺寸很小,表面缺陷增多,结晶性能变差从而使得其 M_s 值降低^[24,25,31]。对于 H_c 值而言,它的提高可能与材料在一定程度上的取

向结构有关。通过比较可以发现,溶剂种类及外加磁场对产物的磁性能均有明显的影响。在无磁场及有磁场作用的情况下,当溶剂为水时,产物的 M_s 值分别为 42.9 和 $34.4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ (图2A和2B及表2),而乙二醇中相应的 M_s 值分别为 26.4 和 $18.4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ (图2C和2D及表2),都比同样条件下水体系中所得到产物的 M_s 值要低,这可能与有机溶剂跟颗粒表面的作用有关^[32]。

表2 不同条件下制备的超细镍粉的磁性能

Table 2 Magnetic properties of the ultrafine Ni particles obtained under different conditions

Sample No.	$H_c / (\text{Oe})$	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	$M_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	M_r / M_s
A	105.1	42.9	6.79	0.16
B	136.9	34.4	6.55	0.19
C	139.5	26.4	4.48	0.17
D	165.5	18.4	3.82	0.21

比较在相同溶剂体系中外加磁场对产物 M_s 值的影响,在水体系中,加磁场、不加磁场时产物的 M_s 分别为 34.4 和 $42.9 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; 乙二醇体系中,加磁场、不加磁场时产物的 M_s 分别为 18.4 和 $26.4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,可以发现在外加磁场作用下得到产品的 M_s 值都低于无外加磁场作用时对应产物的 M_s 值。目前,磁场作用对磁性材料的结晶性能和微观结构的影响机理还不清楚。可能是因为在搅拌的状态下,生成的镍纳米晶受到不停变化的外加磁场磁力线的作用,这对晶核的定向长大起着扰动作用,即晶体很难沿着一个方向完整的生长下去,晶体缺陷较多,使得最终得到的颗粒结晶性能降低,从而降低了超细镍粉的 M_s 值。

与 M_s 值的变化趋势相反,在外加磁场的作用下两种溶剂体系中得到的超细镍粉的 H_c 和剩磁比(M_r/M_s)的值都呈现增大的趋势,这种变化趋势跟 Sun 等^[33]的研究结果是一致的。在水体系中,产物的 H_c 值由无场条件下的 105.1 Oe 提高到有磁场条件下的 136.9 Oe ,而相应的剩磁比则由 $0.16 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 提

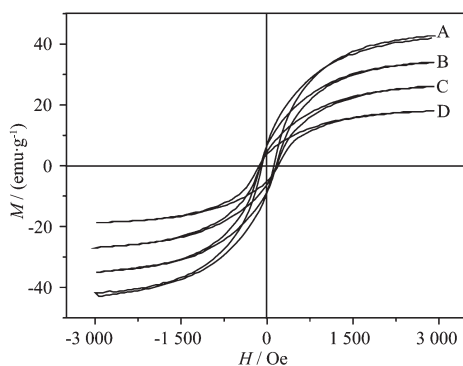


图3 样品A,B,C和D的室温磁滞回线

Fig.3 Magnetic hysteresis curves measured at room temperature for the samples A, B, C, and D

高到 $0.19 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; 在乙二醇体系中 H_c 值则由无磁场时 139.5 Oe 提高到有磁场条件下的 165.5 Oe , 而相应的剩磁比则由 $0.17 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $0.21 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。矫顽力的值一般与纳米晶的取向结构有关^[29,34], 尽管该反应是在搅拌条件下进行的, 但是外加磁场的磁力线对纳米晶的各向异性生长仍然起着积极的促进作用, 最终导致纳米晶材料结构的各向异性程度增加, 矫顽力值都有所增加。但是, 对于纳米晶材料而言, 影响其磁性能的因素很多, 除了上述原因之外, 还包括很多其它的影响因素甚至仪器的测试误差等等^[29], 最终表现出来的磁性能是所有影响因素的综合结果。

2.3 涂料的电磁屏蔽性能测定

当电磁波进入填料时, 电磁场强度也会随着深入的距离按指数规律衰减, 电磁波从进入媒质至场强振幅衰减到导电填料表面处振幅的 $1/e$ 所传播的距离定义为趋肤深度为 δ 。对于良导体, 趋肤深度近似表示为:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu\sigma}} = \sqrt{\frac{1}{f\pi\mu\sigma}} \quad (2)$$

趋肤深度与金属材料的类型和电磁波频率密切相关。电磁波频率 f 越高、材料的电导率 σ 和磁导率 μ 的值越大, 则电磁波在媒质中传输时的衰减就越快, 传输距离就越短。因此, 高频电磁波只存在与导体表面附近的薄层中, 这种现象称作趋肤效应, 而尺寸接近 δ 的导电填料在用于电磁屏蔽材料时特别有吸引力。对于金属镍而言, 在频率为 1 和 2 GHz 时的趋肤深度(δ)值分别为 $0.47 \mu\text{m}$ 和 $0.33 \mu\text{m}$ ^[35], 这就意味着我们制备得到的超细镍粉在理论上是一种非

常优异的电磁屏蔽导电填料(图 2)。图 4 表示的是复合材料 A 和 B 在 $130 \sim 1500 \text{ MHz}$ 频段范围内测试的电磁屏蔽分贝值随电磁波频率变化的关系。结果发现, 复合材料 A 的电磁屏蔽性能随着电磁波频率的增加而增加, 屏蔽效能(SE)值的波动很大, 介于 $1 \sim 11 \text{ dB}$ 之间; 而同样条件下, 复合材料 B 的电磁屏蔽效果波动很小, SE 值介于 $11 \sim 13 \text{ dB}$ 之间, 在整个频段范围内的 SE 值都要优于复合材料 A。根据 Schelkunoff 的理论, 材料被电磁波入射时, 其屏蔽效果的总和 $SE=A(\text{吸收损耗})+R(\text{反射损耗})+M(\text{材料的内反射})$, 材料的屏蔽效果与材料的电导率, 磁导率, 材料的厚度以及入射电磁波的频率密切相关。结合磁性能(图 3)分析可知, 外加磁场的作用条件下得到的超细镍粉的矫顽力明显增大, 利于提高超细镍粉对电磁波的磁滞损耗, 具有良好的吸收电磁波的性能, 从而提高了复合材料的电磁屏蔽效能。

从整体而言, 复合材料 A 和 B 的电磁屏蔽性能都不够理想, 这可能是因为该体系中填料的加入量较少, 仅占复合材料质量分数的 50% 。王群等^[15]的工作说明在 $30 \sim 1000 \text{ MHz}$ 范围内, 质量含量为 80% 的超细镍粉涂料的电磁屏蔽效能为 $20 \sim 30 \text{ dB}$ 。就填料用量而言, 在达到填料的渗透阈值之前, 随着填料的用量的增加, 复合材料的导电能力呈现明显提高的趋势, 但是达到临界值后, 继续增加填料的用量对复合材料的导电能力及电磁屏蔽性能的增加不再明显了, 相反, 过多的填料的加入反而会降低材料的物理机械性能且增加复合材料的密度。因此, 一般希望在保证材料的电磁屏蔽性能的前提下, 加入尽量少的导电填料。就填料的尺寸而言, 同样质量含量的条件下, 超细镍粉的颗粒数目要远远多于微米镍粉的颗粒数目, 有利于形成更多的导电通道, 因此从理论上讲较少的超细镍粉即可以达到理想的电磁屏蔽效果。但是具体的应用中导电填料在聚合物基体中的分散状态对其最终的电磁屏蔽性能的影响非常显著, 如果根本就未分散开, 则这个复合体系谈不上导电性; 如果分散十分均匀, 填料颗粒被绝缘性的聚合物基料严密包裹, 互相呈隔离状分布, 系统也不会具有导电性; 只有在整个涂料系统中的导电性填料形成网络状结构才会具有良好的导电性。如 Chou 等^[32]研究了作为导电填料的微米镍粉在 ABS 基体中的分散程度对复合导电材料电磁屏蔽性能的影响。当镍粉与 ABS 树脂在高温强剪切的条件下进行混合时, 得到的导电复合物的电磁屏蔽性能在填料含量

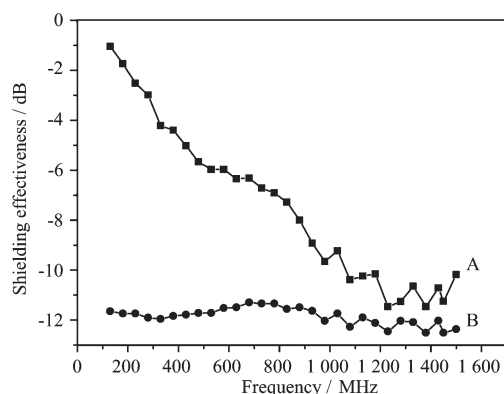


图 4 复合材料 A 和 B 的电磁屏蔽性能

Fig.4 Shielding effectiveness (SE) of the resin-based composites containing synthesized ultrafine Ni particles without an external magnetic field (A) or with an external magnetic field (B)

为 15vol% 时仅 4.8 dB, 而当采用干粉混合的方式制备复合材料时, 镍粉的含量极低时(5vol%), 就可以达到 54 dB 的电磁屏蔽性能。从屏蔽涂层截面形貌图(图 5)可以看出, 填料在涂膜中不能均匀的分散, 涂膜中某些地方缺乏导电填料, 这一方面是因为超细镍粉的粒度小、比表面积大、表面能较高, 很容易发生聚集不能很好的分散; 另一方面, 超细镍粉本身的铁磁性也容易造成颗粒之间的相互吸引导致超细镍粉的聚集。此外填料与基体之间的相容性也对复合材料的电磁屏蔽性能有明显的影响, 如 Duan 等^[5]用 2wt% 钛酸酯偶联剂处理炭黑, 提高了填料和树脂的相容性, 能够显著提高炭黑和 ABS 树脂复合涂料的导电性。金属填料作为一种无机材料跟有机树脂分子之间的相容性很差, 因此, 要充分体现出超细镍粉的优越性, 首先必须解决它在基体中的分散性能及其与基体的相容性能这一瓶颈问题, 进一步的深入工作正在进行。

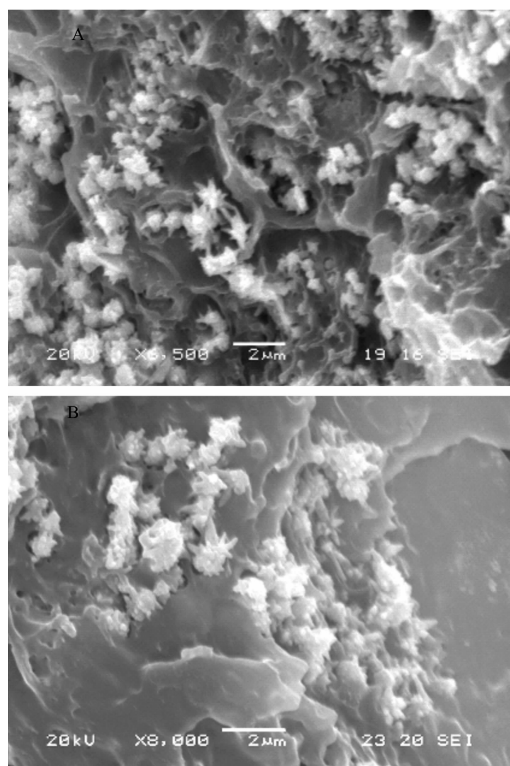


图 5 复合材料 A 和 B 截面 SEM 图

Fig.5 SEM images of the cross section of the composites A and B

3 结 论

本工作采用简单、经济的液相还原方法, 分别在蒸馏水和乙二醇体系中得到高浓度的超细镍粉。该

法具有大规模生产的前景, 利于超细镍粉的应用研究, 比如作为电磁屏蔽和吸波填料等。在反应过程中, 首次在搅拌条件下将外加磁场作为一种材料改性方法来研究其对超细镍粉形貌及磁性能的影响。研究表明, 一、溶剂对超细镍粉的形貌及磁性能均具有明显的影响, 水溶剂中得到刺球状的超细镍粉, 外加磁场的作用对其形貌的影响不明显; 而乙二醇中的超细镍粉表面较为光滑, 在外加磁场的作用下, 超细镍粉呈现短程有序的链状结构; 就磁性能而言, 无论是否有外加磁场的作用, 与乙二醇体系中得到的结果相比, 水体系中得到的超细镍粉都表现出较高的 M_s 值及较低的 H_c 值, 这可能跟溶剂对镍纳米晶的表面修饰作用有关; 二、与没有外加磁场处理的相应结果比较, 在外加磁场的作用下, 不同溶剂中得到的超细镍粉的磁性能都具有相同的变化趋势, 即 M_s 值降低, H_c 和剩磁比(M_r/M_s)值提高; 三、初步结果表明, 水体系中, 外加磁场条件下得到的超细镍粉更利于作为电磁屏蔽填料使用, 在整个频段范围内复合材料 B 的 SE 值都比复合材料 A 的 SE 值高; 四、从理论上分析该方法得到的超细镍粉是一种理想的电磁屏蔽填料, 但是在具体应用中只有解决了超细镍粉的分散及其与基体的相容性问题后才能充分发挥它的优势。

致谢: 中国科学院深圳先进技术研究院精密工程研究中心的孙蓉老师和特种功能材料实验室的研究生赵涛对磁性能测试提供了帮助, 河南大学化学化工学院的丁同新和阎朝阳同学参与了部分实验工作, 在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] WU He-Dong(伍贺东), CHEN Wei-Liang(陈为亮), MENG De-Long(孟德龙), et al. *Metallurgical Collections (Yejin Congkan)*, **2007**,1:37~41
- [2] FENG Guo-Gang(冯国刚), LI Zhi-Yu(李智渝). *Journal of Jiangsu Radio & Television University (Jiangsu Guangbo Dianshi Daxue Xuebao)*, **2004**,15(6):37~41
- [3] Cheng K B, Ramakrishna S, Lee K C. *Composites: Part A*, **2000**,31:1039~1045
- [4] Su C L, Chern J T. *Textile Res. J.*, **2004**,74:51~54
- [5] Duan Y P, Liu S H, Wang G Q, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**,102:1839~1843
- [6] Das N C, Chaki T K, Khastgir D, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**,80:1601~1608
- [7] Duan Y P, Liu S H, Guan H T. *J. Compos. Mater.*, **2006**,40,

- 1093~1101
- [8] Das N C, Khastgir D, Chaki T K, et al. *Composites: A*, **2000**, **31**: 1069~1081
- [9] Das N C, Chaki T K, Khastgir D, et al. *Adv. Polym. Tech.*, **2001**, **20**: 226~236
- [10] Luo X C, Chung D D L. *Composites: B*, **1999**, **30**: 227~231
- [11] Kim H M, Kim K, Lee C Y, et al. *Phys. Lett.*, **2004**, **84**(4): 589~591
- [12] Goh C F, Yu H, Yong S S, et al. *Mat. Sci. Eng. B*, **2005**, **117**: 153~158
- [13] Shui X P, Chung D D L. *J. Electron. Mater.*, **1997**, **26**: 928~934
- [14] Chou K S, Huang K C, Shih Z H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, **97**: 128~135
- [15] WANG Qun(王群), GE Kai-Yong(葛凯勇), MAO Qian-Jin(毛倩谨), et al. *New Technology & New Process(Xinjishu Xingongyi)*, **2002**, **2**: 41~43
- [16] QI Yan-Ni(齐艳妮), YIN De-Hong(殷德宏), WANG Gi-Ping(王季平), et al. *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue yu Gongcheng Xuebao)*, **2005**, **23**(13): 416~421
- [17] Chen D H, Wu S H. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 1354~1360
- [18] Wu S H, Chen D H. *J. Colloid Inter. Sci.*, **2003**, **259**: 282~286
- [19] LI Peng(李鹏), GUAN Jian-Guo(官建国), ZHANG Qing-Jie(张清杰), et al. *Mater. Sci. & Tech. (Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **2001**, **9**(3): 259~262
- [20] LI Song-Lin(李松林), LIU Wu-Hua(刘务华), WU Zhi-Feng(武治锋), et al. *Powder Metallurgy Tech. (Fenmo Yejin Jishu)*, **2006**, **24**(5): 345~348
- [21] SHEN Yong(沈勇), ZHANG Zong-Tao(张宗涛), ZHAO Bin(赵斌), et al. *Acta Phys-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1996**, **12**(5): 460~463
- [22] Liu X M, Fu S Y. *J. Crystal Growth*, **2007**, **306**: 428~432
- [23] Sahoo Y, Cheon M, Wang S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 3380~3383
- [24] Niu H L, Chen Q W, Zhu H F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**: 1803~1085
- [25] Niu H L, Chen Q W, Ning M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 3996~3999
- [26] Wang J, Chen Q W, Zeng C, et al. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**: 137~140
- [27] Zhang L X, Luo J d, Chen Q W. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2005**, **17**: 5095~5100
- [28] Cheng G J, Romero D, Fraser G T, et al. *Langmuir*, **2005**, **21**: 12055~12059
- [29] Jiang C L, Zou G F, Zhang W Q, et al. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**: 2319~2321
- [30] Hwang J H, Dravid V P, Teng M H, et al. *J. Mater. Res.*, **1997**, **12**: 1076~1082
- [31] Wang J, Chen Q W, Che S. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, **280**: 281~286
- [32] Zhang G Q, Zhang T, Lu X L, et al. *J. Phy. Chem. C*, **2007**, **111**(34): 12663~12668
- [33] Sun L X, Chen Q W, Tang Y, et al. *Chem. Commun.*, **2007**, 2844~2846
- [34] Liu X M, Fu S Y, Huang C J. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**: 3791~3794
- [35] Chung D D L. *Carbon*, **2001**, **39**: 279~285