

Preparation and Electromagnetic Behavior of Ultrafine Magnetic Metallic Fibers

Chun-hong Gong^{1,2}, Chao Yan², Zhi-shen Wu², Zhi-jun Zhang²

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China

²Key Laboratory for Special Functional Materials, Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475004, China

Email: gong@henu.edu.cn

Abstract: Due to their unique shape and magnetic anisotropy, besides used as normal magnetic materials, ultrafine magnetic metallic fibers are also novel building blocks of the advanced electromagnetic functional materials such as electromagnetic wave absorbing materials and electromagnetic shielding materials. The preparation methods of ultrafine magnetic metallic fibers have been summarized and their advantages and disadvantages are also compared. The electromagnetic characteristics of the magnetic metallic fiber are introduced and the prospects of this field are analyzed.

Keywords: ultrafine magnetic metallic fiber; preparation; electromagnetic shielding; electromagnetic wave absorbance

超细磁性金属纤维的制备及其电磁特性研究

龚春红^{1,2}, 闫超², 吴志申², 张治军²

¹河南大学化学化工学院, 开封, 中国, 475004

²河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封, 中国, 475004

Email: gong@henu.edu.cn

摘要: 超细磁性金属纤维具有独特的形貌和磁性各向异性, 不仅可以作为常规的磁性材料, 也是新型电磁功能材料如电磁波吸收及屏蔽材料的重要组成部分。本文总结了超细磁性金属纤维的制备方法并对它们的优缺点进行了比较。介绍了超细金属纤维的电磁性能并对其在该领域的发展前景进行了评述。

关键词: 超细磁性金属纤维; 制备; 电磁屏蔽; 电磁波吸收

1 引言

近年来, 随着科学技术和电子工业的高速发展, 各种数字化、高频化的电子电器设备的应用越来越多, 电磁辐射污染的问题也日益严重, 这不仅引发电磁干扰, 而且会导致电磁信息泄漏, 危害人类和其它生物体的健康。因此, 电磁屏蔽和吸波材料的研究显得尤为重要^[1-2]。

填料是决定复合型电磁屏蔽及吸波材料性能的关键组成部分。因此要研制和开发质量轻、频带宽和性能好的新一代电磁屏蔽/吸波材料, 最重要的就是要在填料方面有所突破。影响填料性能的因素很多, 而其中主要的因素就是填料的种类、尺寸、形貌及用量^[3]。

资助信息: 国家重点基础研究发展规划“973”计划(2007CB607606); 国家自然科学基金项目(50902045/E0213)。

磁性金属材料具有优良的导电性及磁性, 可以同时发挥对电磁波的反射损耗和吸收损耗, 从整体上提高材料的电磁屏蔽性能。如果采用纤维状的磁性金属作为导电填料制备电磁屏蔽复合材料, 由于纤维之间彼此容易搭接, 形成导电网络, 导电率较高, 很少的用量就可以达到满意的屏蔽效果, 从而显著节约成本、降低复合材料的密度^[4]。在吸波材料领域, 磁性金属纤维除了具有各向异性的特性外, 还具有多种电磁波损耗机制, 可以在体积含量较低的情况下获得较高的磁导率, 利于减轻重量、展宽带宽^[5-7]。

在微波频段内, 由于电磁波频率较高, 一般金属的电阻率又很低, 因而存在严重的趋肤效应; 就电磁波的反射、吸收、多次反射机制而言, 高频电磁波只能与导体的近表面部分相互作用, 这样一来, 真正起

到屏蔽作用的是屏蔽材料的表面部分,其它部分只起到增加材料质量的作用。例如,金属镍在 1 GHz 和 2 GHz 时的趋肤深度(δ)值分别为 $0.47\ \mu\text{m}$ 和 $0.33\ \mu\text{m}$ ^[8];这意味着当镍纤维的直径接近或者小于 δ 时,填料在该领域中具有双重优势,既能高效率地衰减电磁波,又能显著降低复合材料的比重。可以预见,超细磁性金属纤维作为导电填料和吸收剂特别具有吸引力。

总的说来,我国对磁性纤维作为主要吸收剂的研究还处于起步阶段,与国外相比还存在较大差距,其中超细磁性金属纤维在该领域的研究尤为罕见。该领域的首要问题是制备直径均匀、长径比可控的超细一维磁性金属。常规的金属纤维制备方法分为物理方法和化学法两类,物理方法如拉拔法、切削法及熔抽法^[9]等。一般说来,物理方法在制备 $4\ \mu\text{m}$ 以上的金属纤维方面技术比较成熟,而要制备 $2\sim4\ \mu\text{m}$ 的金属纤维则十分困难,技术极限丝径在 $1\ \mu\text{m}$ 以上^[10]。因此,要制备更细的金属纤维需要借助于化学方法。本文综述了近年来国内外超细磁性金属纤维的化学制备方法 & 磁性纤维复合材料的电磁屏蔽及吸波性能的研究现状,并展望了其应用前景。

2 超细磁性金属纤维的制备方法及其电磁性能研究

2.1 化学镀方法

利用化学镀的方式,使金属附着在纤维表面上形成金属化纤维,金属镍具有良好的导电性能和稳定性,是首选的镀层材料。这种屏蔽材料的性能与镀层金属、纤维长径比、纤维与金属镀层的结合强度等多种因素有关。Tzeng 等人^[11]用化学镀的方法将 Ni 镀覆到碳纤维表面,进而作为导电填料填充到 ABS 树脂中,得到的填充树脂复合材料的电阻率达 $73\ \Omega\cdot\text{cm}$,屏蔽效果非常好。Huang 等人^[12]制备了化学镀镍的碳纤维/ABS 复合材料,在 $30\sim1000\text{MHz}$ 时 SE 最高达 47dB。在吸波领域,Yang 等人^[13]利用远场 RCS 方法研究了化学镀镍碳纤维的微波吸收性能,结果发现,该纤维对高频电磁波具有很好的吸收性能,当镀镍碳纤维/酚醛树脂复合材料中纤维含量为 30%时,复合材料的厚度为 2mm 时,其反射率值在 $14.4\sim18\text{GHz}$ 范围小于 -10 dB,在 18 GHz 处小于 -14 dB。为了得到直径更小的超细金属纤维,比较直接的方法是在超细碳纤维表面镀覆金属。如 Chung 等人^[14]利用电镀方法在直径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 的超细碳纤维表面包覆金属镍,得到的直径约为 $0.4\ \mu\text{m}$ 的亚微米尺寸的镍纤维,并且证明

它是一种非常好的电磁屏蔽材料。表面镀覆方法本身存在诸多问题,如工艺复杂、成本高、镀层与基材的结合不紧密,在材料加工和使用过程中表面镀层容易脱落等,成为其关键制约因素。

2.2 模板法

目前,最常用的制备一维磁性金属纳米材料的方法是结构导向模板法,即利用沉积的方法将磁性金属沉积到多孔模板的纳米孔洞中形成纳米线^[15]。一般利用模板法来制备磁性金属纳米线主要应用的模板包括有多孔阳极氧化铝(AAO)模板、多孔硅模板和刻蚀高聚物等多种模板^[16]。如 Cao 等人^[17]利用电化学沉积的方法在聚苯胺模板上制备了 Fe、Co、Ni 纳米阵列结构。Ge 等人^[18]利用电化学沉积的方法在聚碳酸酯模板上制备了具有很好的垂直各向异性的 Co 纳米线。于美等人^[19]利用模板法制备了镍纳米线,测定了镍纳米线/石蜡复合材料的电磁参数,并通过计算机拟合理论计算得到了其吸波性能,发现厚度为 3 mm 的复合材料在 6.5 GHz 处的最大反射率可达 -18 dB,具有明显的微波吸收性能。然而采用该方法得到的金属纤维实际上是纤维和多孔模板的混合物,附加的提纯过程使得制备工艺复杂化、成本高且产量低。与其它复合材料不同的是,电磁屏蔽及吸波复合材料中填料的用量很大,且性能测试样板的尺寸很大,所以利用模板方法所得到的的一维磁性材料几乎不可能用于电磁屏蔽及吸波复合材料领域的应用研究。因此,欲待开展一维磁性纳米晶材料非模板制备方法研究。

2.3 外加磁场诱导方法

由于磁性材料独特的物理性质,磁场作为一种新的自组装原动力不仅能使磁性粒子取向排列^[20],而且通过磁场诱导的方法使磁性材料产生诱导偶极相互作用,在合适的条件下得到磁性材料的一维自组装结构,从而实现了在无模板条件下制备一维磁性纳米结构材料^[21]。例如,陈乾旺教授等研究人员利用外加磁场的诱导作用成功的制备出了多晶 Co^[22]和 Ni 纤维^[23]及单晶 Fe_3O_4 纳米线^[24]。赵振声等^[6, 26-27]利用磁场诱导还原法和磁场诱导热分解法分别制备了微米级磁性金属纤维,并研究了纤维直径和长径比对微波磁导率的影响,结果发现多晶铁纤维的微波磁导率随纤维直径的增大而减小,随长径比的增大而增大。Chou 等^[28-29]利用肼还原法在磁场的作用下得到了直径为亚微米级的金属镍纤维,并对其机理进行了研究。此外,从应用角度出发,他们还将得到的镍纤维作为导电填料制备树脂

基导电复合材料, 对其进行电磁屏蔽性能测试。结果证明, 同样条件下, 镍纤维复合材料具有比微米镍颗粒复合材料优越的电磁屏蔽性能。

然而, 作为一种制备一维磁性材料的新方法, 磁场诱导的方法在很多方面还不够成熟。迄今为止, 磁场诱导制备超细磁性一维材料主要采用的方法还是溶剂热或水热法, 且反应中往往需要使用各种可溶性高分子或者表面活性剂作为形貌的辅助控制剂^[22-24]。这样, 同模板法相比, 在制备方法的简单化和产物的纯净化方面, 并不占明显的优势。因此, 进一步简化实验过程、减少反应物的种类, 开发简单、可控的制备方法, 无论是从理论还是应用角度而言均具有重要意义。

对此, 我们^[30]在常压条件下, 系统研究了外加磁场强度及反应参数对超细镍纤维形貌和磁性能的影响。结果表明: (1)在常压条件下, 通过调节反应物浓度及外加磁场的强度, 无需任何外加修饰剂的参与即可制备得到长径比可控的超细镍纤维; (2)由于磁性金属一维结构的产生取决于多种因素, 如外加磁场的强度、反应物浓度、溶剂种类、反应前驱体种类等等, 因此并非在有外加磁场的情况下就一定可以得到一维的磁性材料。本课题组通过对比实验发现, 在一系列醇类溶剂中, 只当溶剂为双端羟基醇类时才可能在外加磁场条件下得到超细镍纤维, 原因可能是该类溶剂在反应过程中起到类似一维模板的作用^[31]。由于磁性材料的微观结构及形貌同其性能紧密相关, 因此利用形貌和结构的可控性可以实现对磁性材料的物理化学性能和磁性能的调节^[32]。需要指出的是, 尽管该制备超细镍纤维的方法已经体现出很大的优势, 然而, 在反应体系中引入外加磁场的要求对其进一步放大生产仍然是个很大的障碍, 因此, 如果可以在无外加磁场、无模板及常压条件下制备出超细磁性纤维显然具有很好的工业应用前景。

2.4 自生磁场诱导法——无外加磁场无模板法

作为一种永磁材料, 金属镍本身具有磁性, 在合适的条件下邻近的镍磁性颗粒之间可通过偶极作用相互磁化, 从而可能在外加磁场的条件下通过自生磁场的诱导作用得到一维自组装的纳米结构。为了验证上述观点, 我们在常压条件下, 直接利用水合肼在碱性条件下还原镍盐, 成功制备了超细镍链状组装结构。此外, 我们利用 TEM 观察分析了一维镍链状结构的生长过程, 这对揭示磁性材料自组装过程的本质具有

重要的参考意义^[33]。进一步的研究发现, 通过改变前驱体的种类, 在无外加磁场的条件下, 利用磁性颗粒的自生磁场同样可以得到大量的超细镍纤维, 从而实现了磁性纳米晶纤维的无外加磁场、无模板的制备。该方法操作简单, 易于实现大规模生产, 利于超细镍纤维的应用研究^[34]。

作为延续, 在上述工作基础上, 我们制备了大量的超细镍纤维并将其作为填料分别制备了树脂基和石蜡基复合材料, 进行了初步的电磁屏蔽和吸波性能的研究。结果发现, 在外加磁场条件下得到的超细镍纤维复合材料的电磁屏蔽性能比同样条件下的微米镍复合材料的高, 超细镍纤维在复合材料中含量较低时(33.3wt%)即可体现出较好的屏蔽效果(可以屏蔽83.6%的电磁波), 说明该超细镍纤维是一种很好的导电填料^[8]。而通过对无场条件下得到的超细镍纤维/石蜡复合材料的微波吸收性能拟合发现, 该复合材料比同样条件下的镍颗粒复合材料的微波吸收性能高, 证明了超细镍纤维是一种很好的电磁屏蔽填料及吸波剂^[34]。

3 结论

超细一维磁性材料具有很好的导电性和磁性, 且纤维材料本身就是一种很好的复合材料增强材料, 因此在电磁屏蔽及微波吸收领域具有很好的应用前景。对于电磁屏蔽领域而言, 由于超细磁性金属纤维优异的导电性能和磁性能, 利于复合材料对电磁波的反射及吸收, 可以体现出很好的电磁屏蔽性能。然而, 由于超细金属纤维的直径很小, 长径比很大, 体现出脆性, 在较强的剪切作用下易断变短, 不能体现其大的长径比的特点。因此从应用角度而言常规的填料分散方式显然不适合超细纤维, 需要找到适合的分散方法, 更好的体现出不同长径比超细磁性金属纤维的特点。就吸波领域而言, 由于金属具有优异的导电性能, 不利于吸波材料对电磁波的阻抗匹配, 因此可以选择合适的方法降低纤维表面的导电性能, 利于材料对电磁波的吸收。总之, 超细磁性金属纤维作为一种新型的电磁屏蔽及微波吸收材料, 目前的相关研究还很少, 且多处于初步阶段。针对该类材料的特点对其吸波机制的研究及对该材料的改性的研究显得尤为迫切, 例如可以考虑磁性纤维在基体中的排布方式对复合材料电磁性能的影响以及对该磁性材料表面包覆介电材料提高其微波吸收性能和拓宽其吸收频段等等。

References (参考文献)

- [1] Juntao Tian, Chunhong Gong, Laigui Yu, et al. Investigation on the electromagnetic shielding effectiveness of the composite paints filled with ultrafine and micro-size Ni particles[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39 (10):1615-1617.
田俊涛, 龚春红, 余来贵, 等. 刺球状超细镍粉/微米镍粉复合电磁屏蔽涂料的研究[J]. 功能材料, 2008, 39 (10):1615-1617.
- [2] Chunhong Gong, Juntao Tian, Zhishen Wu, et al. Effect of External Magnetic Field on Magnetic Properties and Electromagnetic Shielding Performance of Ultrafine Nickel Particles[J]. Chinese journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24: 964-970.
龚春红, 田俊涛, 吴志申, 等. 磁场对超细镍粉的磁性能及电磁屏蔽性能的影响[J]. 无机化学学报, 2008, 24: 964-970.
- [3] Chunhong Gong, Yuping Duan, Juntao Tian, et al., Preparation of Fine Ni Particles and Their Shielding Effectiveness for Electromagnetic Interference[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110:569-577.
- [4] Caijing Zhang, Song Wang, Haiqin Huang, et al. Preparation methods of electromagnetic shielding fiber[J]. New Chemical Materials, 2008, 36 (7):1-3.
张彩敬, 王 嵩, 黄海琴, 等. 电磁屏蔽纤维的制备方法[J]. 化工新型材料, 2008, 36 (7):1-3.
- [5] Wei Xie, Haifeng Cheng, Zengxiong Chu, et al. Development of Preparation of Magnetic Fiber Absorbers[J]. Journal of Materials Engineering, 2008, 3:72-75.
谢 炜, 程海峰, 楚增勇, 等. 磁性金属纤维吸收剂制备研究进展[J]. 材料工程, 2008, 3:72-75.
- [6] Zhensheng Zhao, Xiucheng Zhang, Yan Nie. Microwave Magnetic Properties of Polycrystalline Iron Fiber Absorbing Materials[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2000, 31(1):18-20, 38.
赵振声, 张秀成, 聂彦. 多晶铁纤维吸波材料的微波磁性研究[J]. 磁性材料及器件, 2000, 31(1):18-20, 38.
- [7] Xiangcheng Li, Rongzhou Gong. Study on the preparation and electromagnetic properties of Fe-xNi-(100-x) fiber with magnetic-field-induced method[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 1(37):27-28, 32.
李享成, 龚荣洲. 铁镍纤维的磁场诱导制备及电磁性能研究 [J]. 功能材料, 2006, 1(37):27-28, 32.
- [8] Chunhong Gong, Yu Zhang, Chao Yan, et al. Electromagnetic Shielding Behavior of Composites Containing Ultrafine Ni Fibers[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39 (7): 1298-1301.
龚春红, 张 玉, 闫 超, 等. 超细镍纤维复合材料的电磁屏蔽研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39 (7): 1298-1301.
- [9] Chao Tang, Jianguo Guan, Jianqing Tao. Preparation and Application of Iron Fibers[J]. Fiber Composites, 2005, (4):53-56.
唐 超, 官建国, 陶剑青. 铁纤维的常用制备方法及应用[J]. 纤维复合材料, 2005, (4):53-56.
- [10] Mingzhong Wu, Zhensheng Zhao, Huahui He, et al. Preparation and microwave characteristics of magnetic iron fibers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 217:89-92.
- [11] Shinn-Shyong Tzeng, Fa-Yen Chang. EMI Shielding effectiveness of metal-coated carbon fiber-reinforced ABS composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 302:258-267.
- [12] Chi-Yuan Huang, Tay-Wen Chiou. The effect of reprocessing on the EMI shielding effectiveness of conductive fiber reinforced ABS composites [J]. European Polymer Journal, 1998, 34:37-43.
- [13] Yuzun Fan, Haibin Yang, Xizhe Liu, et al., Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461:490-494.
- [14] Xiaoping Shui, D.D.L.Chung, Submicron diameter nickel filaments and their poly-matrix composites[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35:1773-1785.
- [15] Jinchun Bao, Chenyang Tie, Zheng Xu, et al. Template synthesis of an array of nickel nanotubes and its magnetic behavior, [J]. Advanced Materials, 2001, 13 :1631-1633.
- [16] Shaoguang Yang, Hao Zhu, Dongliang Yu, et al. Preparation and magnetic property of Fe nanowire array[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 222: 97-100.
- [17] Huaqiang Cao, Liduo Wang, Yong Qiu, et al. Generation and Growth Mechanism of Metal(Fe, Co, Ni) Nanotube Arrays [J]. Chem Phys Chem, 2006, 7 :1500-1504.
- [18] Shihui Ge, Chao Li, Xiao Ma, et al., Approach to fabricating Co nanowire arrays with perpendicular anisotropy: Application of a magnetic field during deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90:509-511.
- [19] Mei Yu, Jianhua Liu, Songmei Li, et al. Preparation and electromagnetic property for microwave absorbing of nickel nanowires[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43 (1):99-102.
于 美, 刘建华, 李松梅, 等. Ni 纳米线的制备及其微波吸收电磁性能[J]. 金属学报, 2007, 43 (1):99-102.
- [20] Guangjun Cheng, Danilo Romero, Gerald T. Fraser, et al. Magnetic-field-induced assemblies of cobalt nanoparticles[J]. Langmuir, 2005, 21: 12055~12059.
- [21] E K Athanassiou, P Grossmann, R N Grass, et al. Template free, large scale synthesis of cobalt nanowires using magnetic fields alignment [J]. Nanotechnology, 2007, 18: 165606 (7pp).
- [22] Helin Niu, Qianwang Chen, Hongfei Zhu, et al. Magnetic field-induced growth and self-assembly of cobalt nanocrystallites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13: 1803-1805.
- [23] Helin Niu, Qianwang Chen, Min Ning, et al. Synthesis and one-dimensional self-assembly of acicular nickel nanocrystallites under magnetic fields [J]. The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 3996.
- [24] Jun Wang, Qianwang Chen, Chuan Zeng, et al. Magnetic-field-induced growth of single-crystalline Fe₃O₄ nanowires[J]. Advanced Materials, 2004, 16: 137-140.
- [25] Zhensheng Zhao, Mingzhong Wu, Huahui He. Preparation of magnetic and metallic fibers with reducing methods of aqueous solution introduced by magnetic field[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 1998, 26 (7): 74-76.
赵振声, 吴明忠, 何华辉. 磁场引导水溶还原法制备磁性金属纤维[J]. 华中理工大学学报, 1998, 26 (7): 74-76.
- [26] Yan Nie, Zhensheng Zhao, Huahui He. Polycrystalline iron fibers prepared by pyrolysis of carbonyl by introducing magnetic field[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 2001, 29 (7): 75-77.
聂彦, 赵振声, 何华辉. 磁场引导羰基热分解法制备多晶铁纤维[J]. 华中科技大学学报, 2001, 29 (7): 75-77.
- [27] Zhensheng Zhao, Yan Nie, Xiucheng Zhang. Grading modification and application of polycrystalline iron fiber absorbent[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2004, 35 (3): 32-34.
赵振声, 聂彦, 张秀成. 多晶铁纤维微波吸收剂的分级改性及其应用初探[J]. 磁性材料及器件, 2004, 35 (3): 32-34.
- [28] Hseng-Hsueng Lee, H. T. Kuo, Kan-Sen Zhou, et al. Formation of crystalline nickel fibers by chemical reduction in the presence of a magnetic field[J]. Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers, 2003, 34: 327-333.
- [29] Kan-Sen Chou, Kuo-Cheng Huang, Kai-Ying Huang, et al. Reaction kinetics and mechanism of nickel fiber synthesis[J]. Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers, 2005, 36: 399-406.
- [30] Chunhong Gong, Laigui Yu, Yuping Duan, et al. The Fabrication and Magnetic Properties of Ni Fibers Synthesized under External Magnetic Fields[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 2884-2891.
- [31] Chunhong Gong, Chenqiang Du, Yu Zhang, et al. Morphology-Controlled Synthesis of Nickel Nanostructures under Magnetic Fields[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25:1569-1574.
龚春红, 杜陈强, 张 玉, 等. 外加磁场条件下镍纳米材料的

- 形貌可控制备[J]. 无机化学学报, 2009, 25:1569-1574.
- [32] Chunhong Gong, Juntao Tian, Jingwei Zhang, et al. Effect of Processing Conditions on the Structure and Collective Magnetic Properties of Flowerlike Nickel Nanostructures[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45:682-687.
- [33] Chunhong Gong, Juntao Tian, Tao Zhao, et al. Formation of Ni Chains Induced by Self-generated Magnetic Field[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44:35-40.
- [34] Chunhong Gong, Jingwei Zhang, Xuefeng Zhang, et al. A New Strategy for Ultrafine Ni Fibers and Investigation of the Electromagnetic Characteristics[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114:10101-10107.