

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20201208.003

# 聚合物基电磁屏蔽复合材料的结构设计 与性能研究进展



分享本文

张梦辉<sup>1</sup>, 马忠雷<sup>1</sup>, 马建中<sup>2</sup>, 黎星<sup>1</sup>, 翟炳燕<sup>1</sup>, 邵亮<sup>\*1</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 陕西省轻工助剂重点实验室 中国轻工业轻工助剂重点实验室, 西安 710021;

2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 西安 710021)

**摘要:** 对近年来关于聚合物基电磁屏蔽材料的报道进行了综述。重点总结分析了不同结构(如多孔结构、隔离结构和分层结构)及其他特殊结构聚合物基电磁屏蔽材料的屏蔽效能和屏蔽机制。与均匀分布聚合物基复合材料相比, 通过结构设计使填料富集, 再取向并连通从而形成高效导电网络, 不仅能减少填料用量, 且能有效提高复合材料的电磁屏蔽性能。最后, 提出了聚合物基电磁屏蔽材料的未来发展方向。

**关键词:** 聚合物基复合材料; 结构设计; 电磁屏蔽材料; 屏蔽效能; 屏蔽机制

中图分类号: O631; TB33 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2021)05-1358-13

## Research progress of structure design and performance of polymer-based electromagnetic shielding composites

ZHANG Menghui<sup>1</sup>, MA Zhonglei<sup>1</sup>, MA Jianzhong<sup>2</sup>, LI Xing<sup>1</sup>, ZHAI Bingyan<sup>1</sup>, SHAO Liang<sup>\*1</sup>

(1. Key Laboratory of Chemical Additives for China National Light Industry, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** This review introduces the recent reports on polymer-based electromagnetic shielding materials. The shielding mechanism and shielding effectiveness of polymer-based electromagnetic shielding materials with different structures (porous structure, segregated structure and layered structure) and other special structures are summarized and analyzed emphatically. Compared with the composite materials with uniformly distributed fillers in the polymer matrix, the structure design can enrich, re-orient and connect the fillers to form efficient conductive networks, which can not only reduce the amount of fillers, but also improve the electromagnetic shielding performance of the composites. Finally, this review put forward the development direction of polymer-based electromagnetic shielding materials in the future.

**Keywords:** polymer-based composites; structural design; electromagnetic shielding material; shielding effectiveness; shielding mechanism

随着 5G 技术进入人们的生产生活, 电信和国防等高新技术已极大地提高了人们生活水平的速度和广度。目前, 高新技术领域的长足发展要求电子元器件正趋向于集成化、轻质化和高频化发展, 因此电磁波辐射所带来的电磁干扰 (EMI) 也

愈来愈受到重视。电磁干扰不仅会扰乱人体内微弱电场的平衡, 危害人体健康, 还影响了其他电子器械性能的正常运行, 此外, 电磁波的泄漏也极大地威胁着企业乃至国家的信息安全问题等<sup>[1]</sup>。因此, 研究制备具有高效屏蔽效能的电磁屏蔽材

收稿日期: 2020-10-14; 录用日期: 2020-11-29; 网络首发时间: 2020-12-10 09:28:45

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201208.003>

基金项目: 陕西省教育厅服务地方专项计划 (19JC003); 西安市科技计划 (2019216514GXRC001CG002-GXYD1.2); 咸阳市重大科技专项计划 (2018k01-46)

通信作者: 邵亮, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子复合发泡材料、功能高分子材料等 E-mail: [shaoliang@sust.edu.cn](mailto:shaoliang@sust.edu.cn)

引用格式: 张梦辉, 马忠雷, 马建中, 等. 聚合物基电磁屏蔽复合材料的结构设计 with 性能研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1358-1370.

ZHANG Menghui, MA Zhonglei, MA Jianzhong, et al. Research progress of structure design and performance of polymer-based electromagnetic shielding composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(5): 1358-1370(in Chinese).

料迫为急需。

近年来,随着纳米导电填料种类的多样化,以碳材料(一维碳纳米管(CNT)<sup>[2-4]</sup>、二维石墨烯<sup>[5-6]</sup>等)和二维过渡金属碳化物、氮化物/碳氮化物(MXene)<sup>[7-8]</sup>等作为填料的聚合物基复合材料因其低密度、优良的成型加工特性和优异的耐化学腐蚀性能<sup>[9-10]</sup>受到研究人员的广泛关注。聚合物基电磁屏蔽复合材料指以聚合物材料为基体,通过物理化学方法将已制备好的填料(导电/导磁填料)填充进基体或在聚合物网络上原位生长填料粒子,形成导电/导磁网络以提高复合材料对电磁波的屏蔽性能。研究表明,对于导电聚合物而言,构筑高效的导电网络是提高复合材料电磁屏蔽性能的重要途径。同时,设计能高效屏蔽电磁波且兼具多种功能化应用(如自清洁<sup>[11]</sup>、自愈合<sup>[12]</sup>和阻燃性能<sup>[13]</sup>等)的材料也成为研究热点。本文针对聚合物基电磁屏蔽材料的结构设计综述了近年来的研究进展。

## 1 聚合物基电磁屏蔽复合材料的结构设计与性能研究进展

导电聚合物基复合材料(CPCs)中常用的导电填料有银、镍、铜、碳系等,这类采用传统复合工艺使填料在基体中无规分散的CPCs材料存在三点不足:(1)导电填料含量较低时,难以在聚合物基体中形成有效的导电网络;(2)当导电填料含量超过逾渗阈值时,高含量的无机填料由于与聚合物材料间存在界面问题易发生团聚分散性差,并且会影响复合材料的力学性能;(3)当材料受到外加力变形时,导电填料的间距增大,导电通路被破坏,继而影响电磁屏蔽效能<sup>[14]</sup>。因此,研究人员常采用增加填料表面粗糙度、加入相容剂和化学改性提高界面结合力的方法来调控填料与基体的界面结合力<sup>[15]</sup>。Jagadeshvaran等<sup>[16]</sup>将填料分散在可以溶胀高分子材料的溶剂中,利用高分子材料“先溶胀后溶解”的特性,当大分子链被溶剂小分子渗透后,大分子链间的作用力减弱分子链松动,这时分散在溶剂中的填料就可进入溶胀层。通过控制溶胀速率、溶胀时间和填料含量等,在不破坏基体本身性质(既发生溶解现象)的前提下,从而实现填料与高分子链的有效结合,以兼顾复合材料的电学性能和力学性能。Wei等<sup>[17]</sup>通过自组装共混法,制备了具有 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用的超薄柔性水性聚合物/磺化石墨烯复合材料,经磺化

改性的石墨烯可有效避免团聚,有利于填料在复合材料中均匀分散。依靠磺化石墨烯与聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)中苯乙烯的 $\pi$ - $\pi$ 堆积改善界面结合度和高含量下的自对齐层状结构,不仅将复合材料的拉伸强度提高了578%,且 $\pi$ - $\pi$ 堆积作为非共价键作用还能避免因共价键作用而降低复合材料的电导率。

此外,通过独特合理的结构设计,既保留了聚合物原有优点,又能保证复合材料的屏蔽性能,成为近年来高性能聚合物基电磁屏蔽复合材料的研究热点之一。本文结合国内外关于电磁屏蔽材料的研究现状,对已有的几种普遍且具有高效屏蔽效能的结构进行综述。

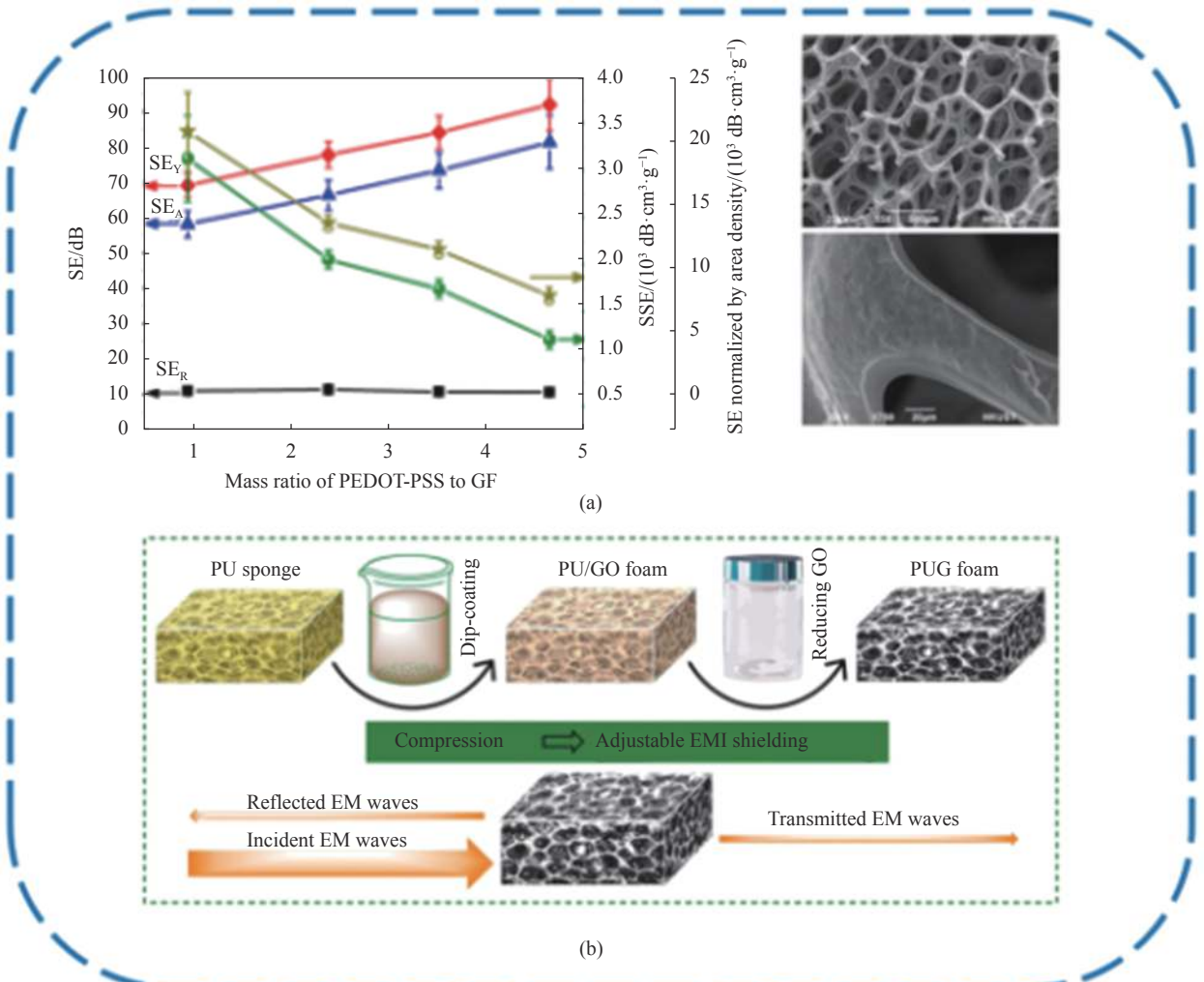
### 1.1 多孔结构聚合物基电磁屏蔽复合材料

多孔材料可通过化学气相沉积(CVD)法<sup>[10,18]</sup>、模板浸涂法<sup>[19]</sup>、水蒸气诱导相分离法(WVIPS)<sup>[20-21]</sup>、传统发泡法和超临界CO<sub>2</sub>发泡法<sup>[22-24]</sup>等工艺获得,多孔材料其独特的结构,不仅可以大幅降低材料的密度,赋予材料良好的弹性、抗疲劳性和隔热性等<sup>[25-26]</sup>,且多孔材料具有高孔隙率、压阻特性及可调谐的电磁屏蔽性能<sup>[27]</sup>等,受到研究人员的青睐。此外,高性能的电磁屏蔽材料对保障可穿戴电子设备和柔性传感器正常工作是十分必要的,材料的韧性和轻质化可保证在佩戴时导电材料受到人体关节挤压弯折后仍能正常工作。

Wu等<sup>[10]</sup>和Shen等<sup>[19]</sup>分别采用CVD法和模板浸涂法制得具有超高电磁屏蔽效能的多孔结构聚合物基电磁屏蔽复合材料。研究表明,采用CVD法预筑导电网络可以有效实现导电填料间的搭接(也有研究人员采用纳米焊接<sup>[28-30]</sup>或湿法烧结<sup>[31]</sup>等方式),在保证构筑具有一定强度导电网络的同时,还能进一步降低填料间的接触电阻(如图1(a)所示)。因此,CVD法可有效避免已构筑的导电网络因聚合物浸入而使导电填料间距增大,继而规避导电网络遭到破坏。Sun等<sup>[32]</sup>采用CVD法制备了具有孔隙率为90.8%、电导率为31.5 S/cm和电磁屏蔽效能达75 dB的高性能石墨烯泡沫(GF)/CNT/聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合材料。石墨烯与CNT的协同作用赋予了复合材料良好的电导率,而CNT通过搭接在石墨烯片层间发挥类似“桥梁”作用优化了复合材料整体的导电性能。由于多孔结构材料的表面也存在泡孔结构,可有效降低复合材料与自由空间界面处的阻抗失配,降低屏蔽材料对入射电磁波的强反射,从而确保电磁波可

以渗透进材料内部。加大了电磁波在聚合物内部多界面上的多次反射和散射，有效降低了因强反射而产生的二次电磁波污染。虽然 CVD 法可保留导电网络原有的高导电性能，但该方法较为耗时，且能耗较高，造价昂贵，难以大批量民用生产。基于此，有研究人员采用较为简易的模板浸涂<sup>[19]</sup> (如图 1(b) 所示) 或化学镀银<sup>[33]</sup> 的方法在聚合物泡沫孔壁上搭建导电网络，相较 CVD 法的高成本，这类方法简单且高效，但也存在当泡沫受到外力挤压或拉伸时，多孔材料内壁上的导电通路易遭到破坏，会降低电磁波的内部多重反射和散射，使吸收损耗的作用降低。因此，可利用导电填料

与基体间的界面相互作用 (利用氢键作用<sup>[34]</sup>、共价键力或静电相互作用<sup>[35]</sup> 等)，以提高材料性能的稳定性。此外，基于简单、快捷的 WVIPS 法制备的多孔聚合物复合材料也同样受到研究人员的关注。Gao 等<sup>[20]</sup> 通过控制石墨烯含量可实现泡孔形貌和闭孔材料向开孔材料的转变，且与未发泡材料相比，泡孔结构的引入实现了更加优异的微波吸收性能。Ma 等<sup>[21]</sup> 基于无纺布模板、多重填料和 WVIPS 法协同制备的具有多尺度粗糙表面的超疏水 (表面接触角为  $155.4 \pm 2.7^\circ$ ) 的多孔聚偏氟乙烯 (PVDF)/多壁碳纳米管 (MWCNT)/石墨烯电磁屏蔽复合材料，对户外电子设备的安全高效使用具



SE—Shielding effectiveness; SSE—Specific shielding effectiveness;  $SE_R$ —Shielding effectiveness by reflection;  $SE_A$ —Absorption shielding effectiveness;  $SE_T$ —Total shielding effectiveness; EMI—Electromagnetic interference; EM—Electromagnetism; GO—Graphene oxide

图 1 多孔材料结构示意图: (a) 石墨烯泡沫/聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT-PSS) 复合材料<sup>[10]</sup>; (b) 采用浸涂法制备的 PU/石墨烯 (PUG) 泡沫<sup>[19]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of structure of porous materials: (a) Graphene foam/poly(3,4- ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) composites<sup>[10]</sup>; (b) Polyurethane (PU)/graphene (PUG) foams fabricated by dip-coating method<sup>[19]</sup>

有十分重要的指导意义。

经超临界  $\text{CO}_2$  作为发泡剂制备的发泡材料, 具有泡孔尺寸小、泡孔密度大、绿色环保和密度低等明显优势。Zhang 等<sup>[22,36-37]</sup> 将 PVDF 与 Ni 链复合经超临界  $\text{CO}_2$  发泡技术, 制备了具有良好力学性能、隔热性能的轻质 PVDF/Ni 复合泡沫, 其电磁屏蔽性能达到 26.8 dB; 并进一步制备了环氧树脂/MWCNT (EP/MWCNT) 微孔发泡材料。Yang 等<sup>[23]</sup> 将超临界  $\text{CO}_2$  与密度诱导效应相结合, 制备出一种具有梯度结构的轻质硅橡胶基复合泡沫, 双泡孔结构的构建不仅降低了复合泡沫的密度, 基于此产生的梯度结构还产生了以吸收主导的“吸收-反射-再吸收”的屏蔽机制。在发泡过程中, 导电填料的重排与泡核生长过程存在着彼此协同作用, 一方面填料与基体间的相界面有利于降低发泡过程中的成核能垒促进异相成核, 而另一方面又可利用泡核的生长诱导填料在基体中的再分布。随着基体内泡核的生长, 导电填料由于受到泡孔壁的张力而趋向于富集在泡孔壁间, 如图 2(a) 所示。该方法实现了发泡与填料重排的动态平衡, 为聚合物基体中填料的可控迁移提供了一种可行性方法, 通过控制泡孔尺寸和泡孔密度可实现填

料在基体中的最优定向分散 (既避免泡孔尺寸过大阻隔导电通路或泡孔尺寸和密度过小造成填料填充量增加), 促进了连通导电网络的形成。

多孔材料的高空隙率和超低密度在赋予材料良好的压缩性能和高弹性的同时, 多级填料协同作用构筑的导电网络还可有效削弱界面极化, 增强介电损耗等对电磁波的衰减<sup>[9,28-29]</sup>。目前, 结合多孔材料本身的轻量化等优势与电磁屏蔽性能的综合提高, 这类材料在便携式电子设备、压阻性柔性传感器、隔热功能器件等领域也同样具有应用潜力。但由于空气本身也是一种非均相的填充介质, 当过高的泡孔密度和填料在泡孔壁处团聚, 往往会形成应力集中点影响复合材料的力学性能。因此, 未来通过设计合理的泡孔结构和调控填料在聚合物基体中的高分散性对多孔结构材料的力学性能至关重要。此外, 也可通过将无机导电填料与本征型导电聚合物协同使用, 使复合材料成为一个连续的有机导电整体<sup>[10]</sup>。综上可知, 首先预构三维导电网络再与聚合物基材复合是保证材料高导电性能的必要条件。因此, 有望通过物理化学作用实现填料间的高强结合等方式, 为进一步实现复合材料电磁屏蔽性能的有效增强奠定基础。

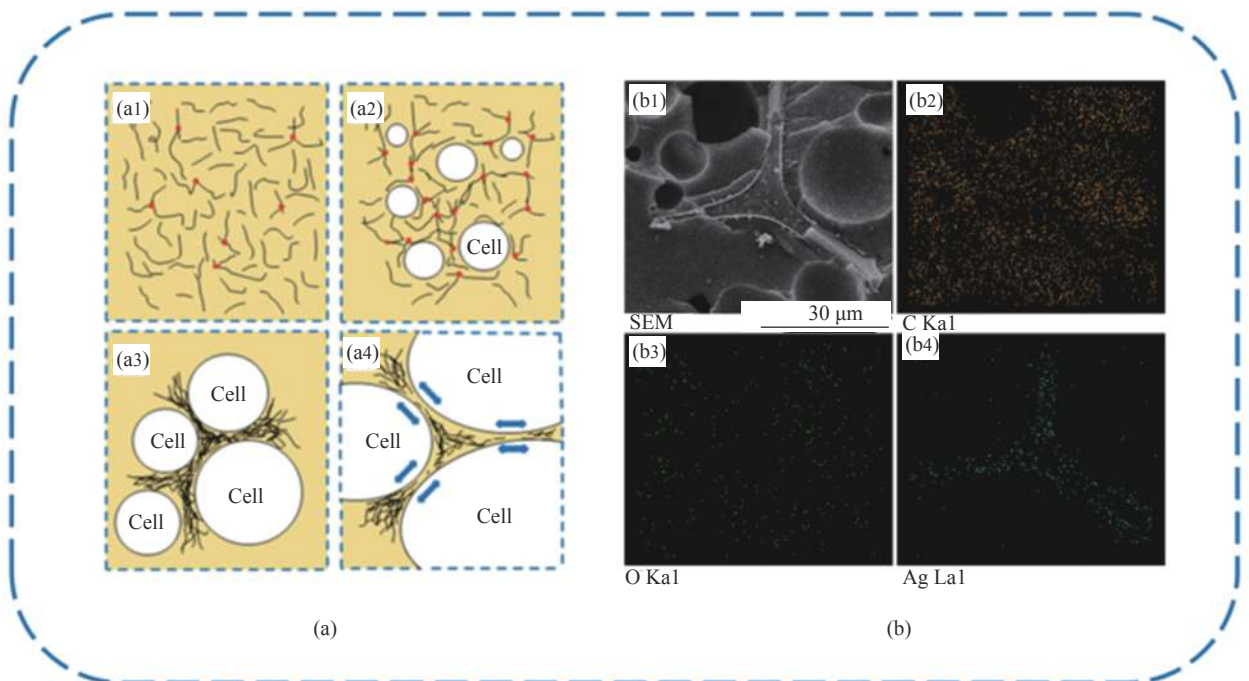


图2 填料在泡沫中的分布示意图:(a) 填料在发泡过程中的再取向<sup>[37]</sup>; (b) 镀银三聚氰胺泡沫-环氧树脂-碳纳米管 (SF-EP-CNT) 泡沫的 EDS 图谱 ((b1) SEM 图像; (b2) C 元素图谱; (b3) O 元素图谱; (b4) Ag 元素图谱)<sup>[33]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of filler distribution in foam: (a) Re-orient of fillers during foaming<sup>[37]</sup>; (b) EDS mapping of silver coated melamine foam-epoxy-carbon nanotube (SF-EP-CNT) foams ((b1) SEM image; (b2) C element mapping; (b3) O element mapping; (b4) Ag element mapping)<sup>[33]</sup>

1.2 隔离结构聚合物基电磁屏蔽复合材料

隔离结构是指将导电填料等附着在聚合物颗粒表面(类似核壳),再将材料经施压等方式组合在一起,最终形成隔离结构,如图3所示。隔离结构的优势与发泡材料有“异曲同工”之处,可通过控制颗粒大小选取最优尺寸,还可利用颗粒的体积排除作用将填料大幅集中于颗粒间的界面

处,避免填料进入隔离相聚合物基体内部,可充分利用填料来构建高效的导电网络,还能降低导电填料的用量和制造成本,且这类结构制备工艺简单,由于常需要热压工艺,因此基体主要以高熔点聚合物为主。有研究人员发现,当导电填料含量较低时,隔离结构复合材料具有较高的电导率和超低的逾渗阈值<sup>[38-43]</sup>。

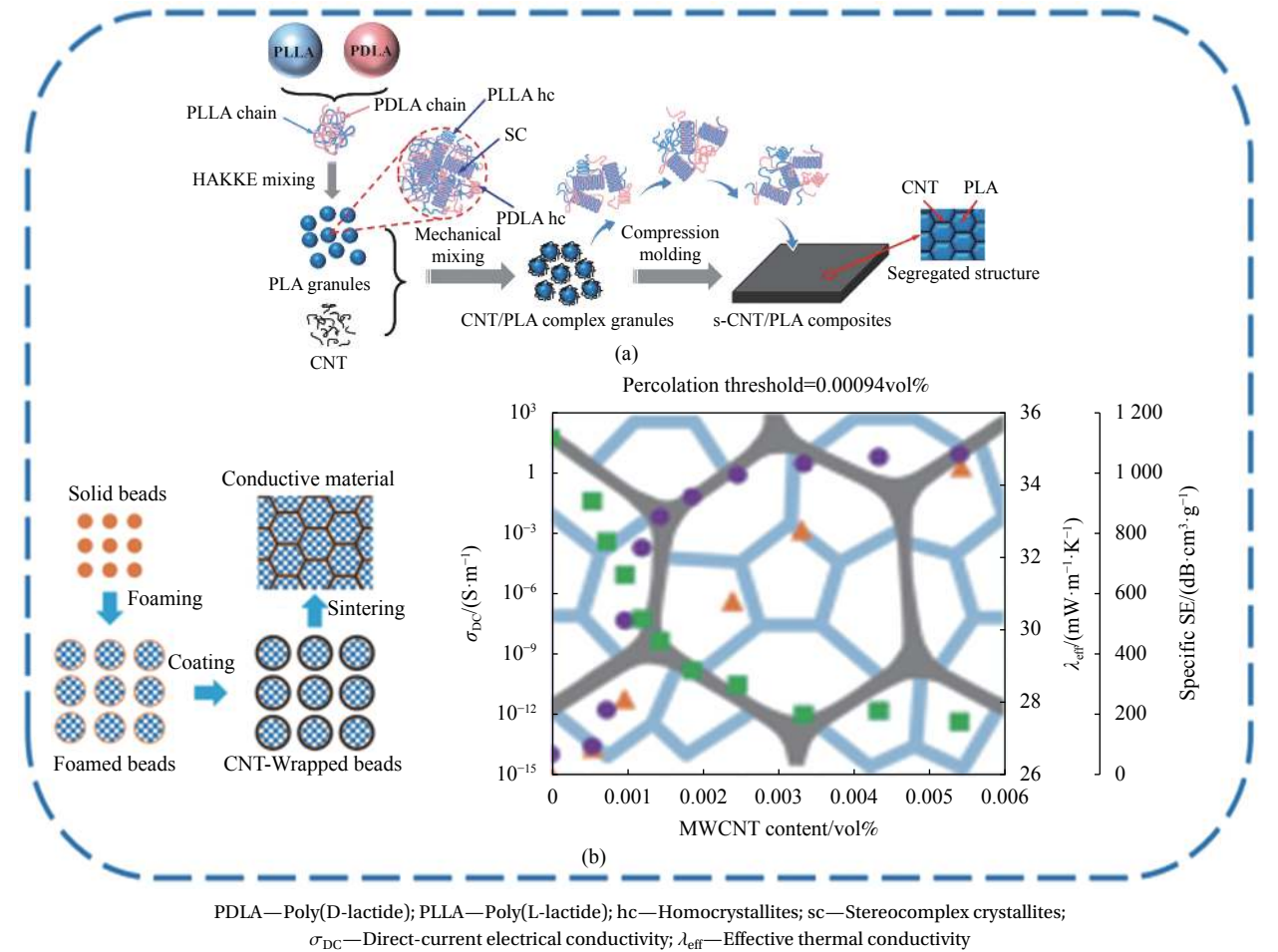


图3 隔离结构材料的结构特点: (a) CNT/聚乳酸(PLA)复合材料的制造过程示意图<sup>[42]</sup>; (b) PLA/多壁碳纳米管(MWCNT)复合材料的制造过程示意图<sup>[38]</sup>

Fig. 3 Structural characteristics of segregated structure materials: (a) Schematic illustration of fabrication procedure of CNT/poly(lactic acid) (PLA) composites<sup>[42]</sup>; (b) Schematic illustration of fabrication procedure of PLA/multiwalled carbon nanotube (MWCNT) composites<sup>[38]</sup>

Cui等<sup>[42]</sup>利用微晶熔化温差成功在低熔体黏度聚合物中构建隔离导电结构,当CNT仅为0.60vol%时,CNT/聚乳酸(PLA)复合材料的屏蔽效能达35.5dB;此外,Jia等<sup>[44-45]</sup>还利用热压工艺制得了电导率达195.3S/m、电磁屏蔽效能高达81dB的石墨-CNT/超高分子量聚乙烯(G-CNT/UHMWPE)复合材料,如图4所示。通过控制隔离相尺寸,将导电填料预先包覆在隔离相表面,成型后导电填料被固定在隔离相之间的界面处,

随填料含量的增加,导电网络变得更加连通,有利于载流子迁移速率的迅速提高,也有利于电磁波在导电网络内部的多重反射损耗。曹轶等<sup>[46]</sup>采用热压工艺制备出具有隔离结构的聚苯硫醚/石墨烯纳米片(PPS/GNPs)复合材料,并研究了填料随机分布和选择性分布在微区界面处性能的差异。研究表明,热压过程中处于高黏状态下的PPS会迫使GNPs向微区界面处移动,避免了GNPs进入高黏态的PPS内部。表明隔离结构有利于提高填

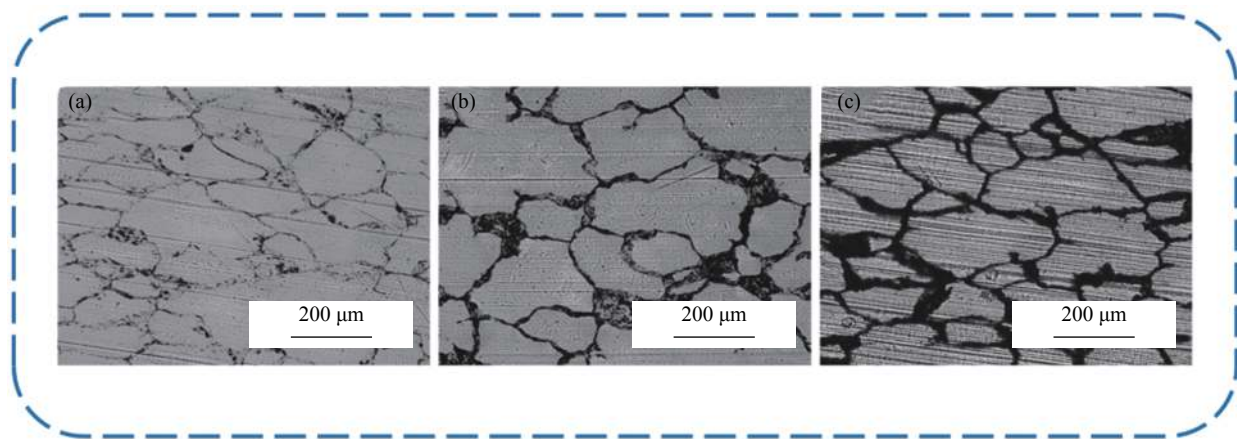


图4 隔离结构材料中填料分布示意图: (a) 0.1wt% CNT; (b) 0.5wt% CNT; (c) 2.0wt% CNT<sup>[44-45]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of filler distribution in segregated structure materials: (a) 0.1wt% CNT; (b) 0.5wt% CNT; (c) 2.0wt% CNT<sup>[44-45]</sup>

料的利用率, 填料在微区界面处的富集也有利于促进导电通路的形成, 进一步提高材料的电磁屏蔽性能。Liu等<sup>[47]</sup>的研究也证明了隔离结构对提高复合材料电磁屏蔽性能的巨大优势。

目前, 常采用热压或压缩成型等工艺来制备具有隔离结构的复合材料<sup>[15,48]</sup>, 此法虽能保证隔离结构的构筑, 但成型速率与模具容积等均大幅限制了这类材料的实际应用, 难以工业化生产。为开发出更具工业实际应用的隔离结构材料, Wu等<sup>[45]</sup>采用注射成型工艺制备了具有隔离结构的CNT/聚丙烯(PP)复合材料。与压缩成形的低剪切力不同, 采用注射成型或挤出成型往往在加工过程中会产生高剪切效应, 难以避免由于高剪切力而使填料迁移至基体内部, 为解决这一难题, 首先在等规PP(iPP)基体颗粒表面预包覆CNT, 而后与流动促进剂无规PP(aPP)混合, 在注射过程中CNT由于黏度差而原位迁移至aPP中, 选用等规和无规PP也有利于避免由于隔离结构而降低材料的力学性能。该方法既避免了aPP含量较少会影响复合材料流动性, 又避免了CNT在大量aPP中有效浓度低而无法匹配隔离结构实现超低逾渗阈值的特点, 为简单且高效工业化生产隔离结构复合材料提出了全新思路。

隔离结构复合材料对提高填料有效浓度、在低填充下构筑高效导电网络具有重要指导意义。基于此, 通过选择对隔离基体预加工<sup>[38]</sup>或在隔离结构形成后再加工(如与超临界CO<sub>2</sub>发泡法相结合<sup>[24]</sup>), 引入泡孔结构来降低复合材料整体密度的同时, 还能赋予隔离结构复合材料某些发泡材料的特性(隔热性能、高弹性和吸能特性等), 因此

在传感领域、保温器件及医疗器械等领域和大幅降低制造成本方面, 隔离结构复合材料均表现出强劲潜力。对于隔离结构复合材料, 通过提高聚合物微区间聚合物分子链的相互扩散缠绕可有效解决界面问题, 说明填料含量不宜过高和填料在界面处的分散性成为隔离结构亟待解决的大问题<sup>[45,49]</sup>。有研究人员采用化学改性的方法提高导电填料的分散性以减少导电填料的团聚, 但有机基团的引入势必又会降低导电填料的导电性。因此, 也有研究人员采用物理作用, 通过合理设计增加隔离相表面的粗糙度<sup>[44-45]</sup>或依靠静电吸引/排斥达到导电性与界面黏附性和分散性的适配。此外, 也可以利用具有高长径比或大尺寸的导电填料及多级填料复合使用来提高建立隔离导电网络的高效率, 在低填充下保证材料力学性能的同时, 提高复合材料的导电性, 继而提高复合材料的电磁屏蔽效能。

### 1.3 分层结构聚合物基电磁屏蔽复合材料

分层结构(如“三明治”结构<sup>[27,50]</sup>、导电导电双层结构及多层结构<sup>[9,51-52]</sup>等)通过将均匀分布在基体中导电填料集中在一层或多层贴合, 导电填料有效浓度的显著提高有利于增加填料间彼此搭接形成导电通路的可能性, 可实现低填充、低反射, 继而实现提高复合材料的电性能和电磁屏蔽性能。同时, 依托多层结构设计构建的导电/导磁多层梯度结构可有效调控与自由空间界面处的阻抗失配, 随着层数的增加, 不同阻抗界面引起的多次反射损耗、吸收层梯度引起的磁滞损耗和介电损耗也会大幅提高<sup>[9,53]</sup>, 进而表现为复合材料以吸收损耗为主的屏蔽机制。因此, 设计分层结构

也是研究电磁屏蔽材料领域的一大热点<sup>[54-59]</sup>。在诸多研究中，基于高导电层有利于强反射电磁波，有研究人员通过将高导电层设计在底层，将具有吸波性能的填料均匀分布在上层，以此构建电磁波在屏蔽层中“吸收-反射-再吸收”的吸收机制(如图5所示)，实现阻抗匹配层与高导电层之间的特殊界面极化协同吸收机制。

Sheng等<sup>[9]</sup>通过逐层浇注工艺制备了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@还原氧化石墨烯(rGO)/MWCNT/水性聚氨酯(WPU)多层复合材料(如图6所示)，当复合材料的电磁屏蔽效能为35.9 dB时，其反射系数R仅为0.27，该复合材料通过调节Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO中rGO的含量实现了阻抗匹配与屏蔽效率的良好协调，证明经调控导磁/导电填料在基体中的定向排列有利于实现电磁波在屏蔽层中“吸收-反射-再吸收”的双重吸收损耗。Xu等<sup>[51,53]</sup>制备了电磁屏蔽效能约达80 dB的四针状ZnO晶须(T-ZnO)/Ag/WPU分层薄

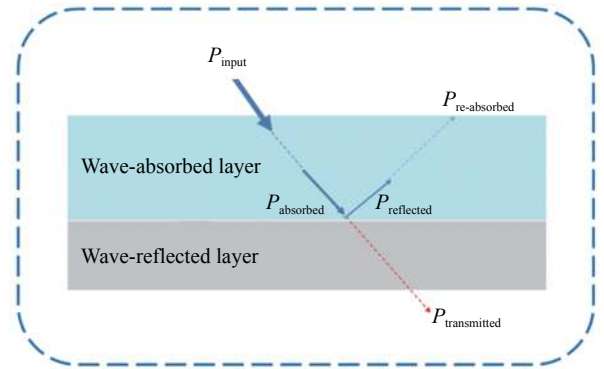


图5 “吸收-反射-再吸收”屏蔽机制

Fig. 5 “Absorption-reflection-reabsorption” shielding mechanism

膜和87.2 dB的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO/T-ZnO/Ag/WPU复合材料。而Qi等<sup>[52]</sup>采用溶液共混法制备了具有“导电-导磁-导电”结构的PVDF/GNP-Ni-CNT复合材料，尽管表层的导电层会引起反射系数的增加，但复合材料整体的结构特点使材料的电磁屏蔽效

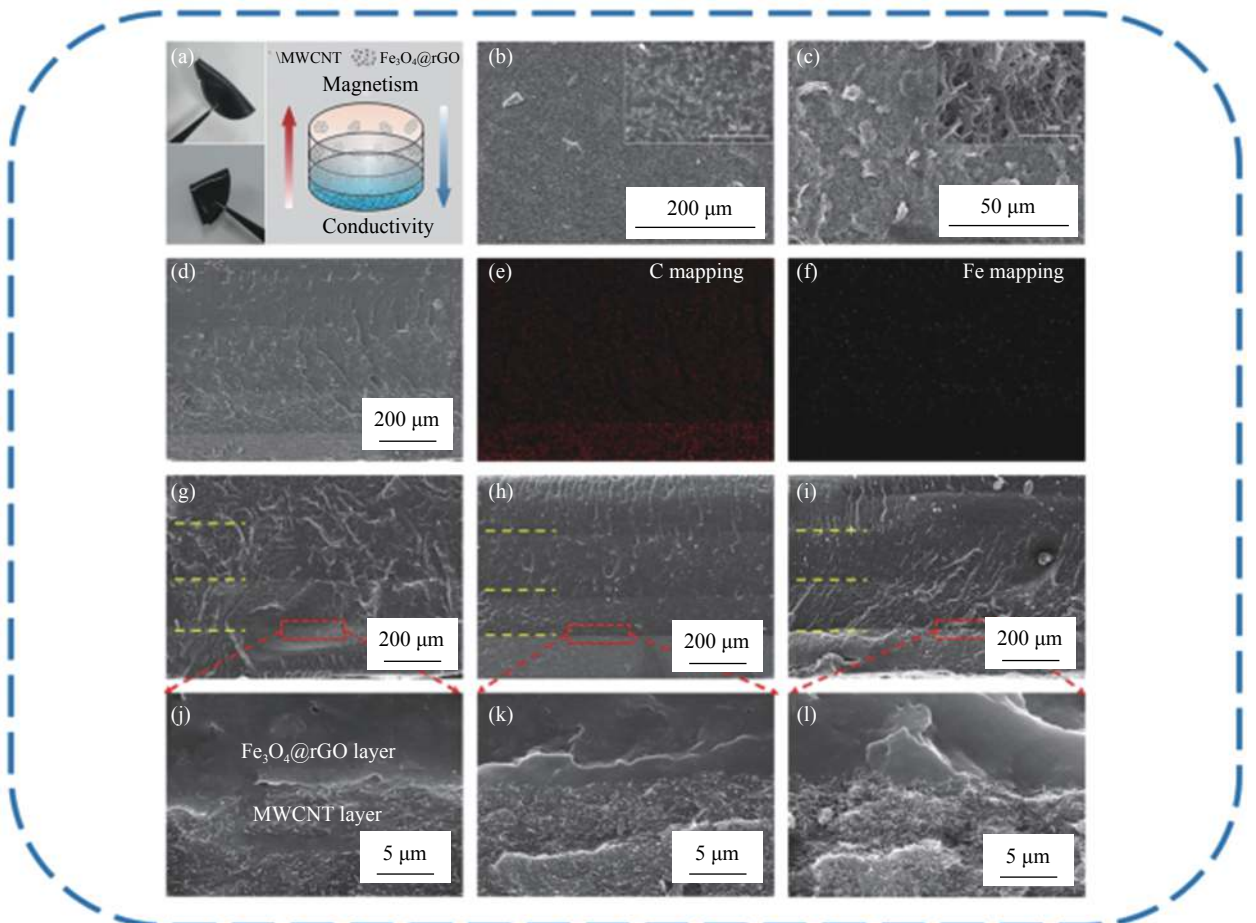


图6 逐层浇注法制备的多层梯度结构的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@还原氧化石墨烯(rGO)/MWCNT/水性聚氨酯(WPU)复合材料<sup>[9]</sup>

Fig. 6 Gradient multilayered structure of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@reduced graphene oxide (rGO)/MWCNT/waterborne polyurethane (WPU) composites prepared by layer-by-layer casting method<sup>[9]</sup>

能主要由吸收和层间多界面的多重反射组成。这种依靠结构设计实现导磁、导电填料在基体内纵向分层,实现了“吸收-反射-再吸收”机制的构筑,通过导磁导电网络的协同作用为可控实现高吸收、低反射的高性能电磁屏蔽复合材料提供了一种新策略。

分层结构的力学性能具有各向异性的特点,沿水平方向,填料层与基体间的相互作用和填料层本身的协同作用会赋予材料良好的力学性能,如 Hou 等<sup>[60]</sup>通过三步真空抽滤制备了具有“三明治”结构的 rGO/纳米纤维素 (CNF)/rGO 复合薄膜(如图 7 所示),与共混法和层层组合法制得的复合材料相比,由于 CNF 与氧化石墨烯 (GO) 表面丰富的官能团所形成强氢键相互作用,“三明治”结构表现出更加优异的力学性能(拉伸强度为 90.9 MPa)和省时性。Zhang 等<sup>[61]</sup>制备的 Ca<sup>+</sup>修饰海藻酸钠/蒙脱土 (Ca<sup>+</sup>-SA/MMT)/MXene 复合材料也同样证明了这一观点,与纯 MXene 相比,其拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 1 959% 和 486%。可见,分层结构复合材料通过将填料富集,不仅可以保证复合材料优异的导电性能,且填料层与聚合物层的强相互作用和填料层本身特性还赋予了材料良好的耐火性和超疏水性等,因此分层结构材料可广泛应用于电子皮肤、微电子器件、软体机器人和柔性显示屏等领域<sup>[61-62]</sup>。但也由于这种结构的限制,使导电层的填料含量不易过高,分层结构等效于将均匀分散变为增加某一层的填料浓度,当填料含量过高会使在垂直方向上应力分布不均<sup>[9,53]</sup>,易产生力学缺陷点。非共价键作用(氢键作用<sup>[34]</sup>、 $\pi$ - $\pi$  堆积<sup>[17]</sup>、静电相互作用<sup>[35]</sup>等)有利于改善层间结合强度, Ma 等<sup>[34]</sup>基于芳纶

纳米纤维 (ANFs)、MXene 及 Ag 纳米线 (AgNWs) 间丰富的氢键作用,经真空抽滤和热压法制备出了一种具有优异力学性能和电磁屏蔽性能的纳米复合材料。可见,非共价键作用还能避免因共价键改性降低导电填料的电学性能。因此,这类材料需合理设计夹层填料的浓度、层间距、层数、填料与基体的界面作用等参数使屏蔽材料具有更加优异的力学性能和电磁屏蔽性能。

#### 1.4 其他结构的聚合物基电磁屏蔽复合材料

除多孔结构、隔离结构、分层结构外,还有类似依托农作物本身的特殊结构,如秸秆<sup>[63]</sup>、甘蔗<sup>[64]</sup>和丝瓜<sup>[65]</sup>等,这类材料由于其本身特有的结构只需与聚合物材料进行简单复合就可以具有良好的屏蔽性能,且来源广泛,价格低廉,还能实现原材料的高性能化,提高其应用价值。Ma 等<sup>[63]</sup>从“变废为宝”和可持续发展角度出发,通过将小麦秸秆直接碳化和有序组装,并进一步在秸秆空腔内填充石墨烯气凝胶 (GA) 设计制备了密度仅约为 78~39 mg/cm<sup>3</sup>、电磁屏蔽效能约达 66.1~70.6 dB 的 GA/中空多孔碳管阵列 (SCAs) 复合材料(如图 8(a) 所示),经直接碳化的高导电秸秆与 GA 的协同作用,复合材料对电磁波的强反射损耗、介电损耗及在内部多层次泡孔结构中的多重反射损耗均有利于提高电磁屏蔽性能。随着近年来快递行业的迅猛发展,废旧纸板的回收率低下,造成了大量资源浪费, Jia 等<sup>[66]</sup>利用废旧纸板特殊的结构(内部锯齿形两侧平板结构),将废旧纸板直接碳化并辅以环氧涂层增强制备了轻质、高性能(电磁屏蔽效能约为 82 dB)的碳化瓦楞纸板 (CCB) (如图 8(c) 所示)。此外,为降低碳化温度所引起的高能耗,研究人员通过在 CCB 表面构建一超薄石墨烯层,为达到节能与高电磁屏蔽性能的平衡提供了一种简单便捷的设计思路。Li 等<sup>[64]</sup>将甘蔗经水热碳化和后热解工艺制备了具有规整多孔结构的类气凝胶碳 (ALC) (图 8(b) 所示),由于碳化后保持了甘蔗材料的高比表面积、优良的导电性和轻量化,无化学加工工艺和原材料易得的 ALC 表现为以吸收损耗为主要机制的屏蔽特性(电磁屏蔽效能达 51 dB)。这些主要依赖于具有特殊结构的生物质材料,以其优异的高性能化在可持续发展电磁屏蔽材料领域具有独特的应用前景。可见,复合材料的屏蔽效能不仅与材料的电导率有关,还与材料内部丰富的多界面结构相关。通过提高一维材料的长径比和二维材料的尺寸,减少

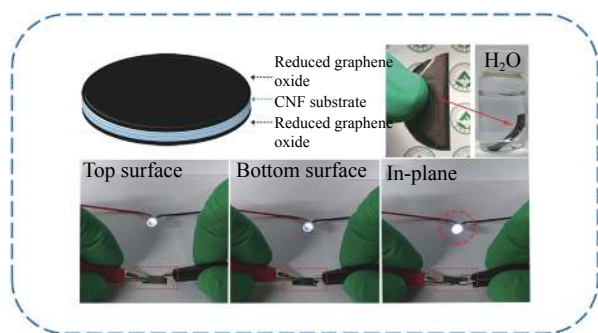


图 7 rGO/纳米纤维素 (CNF)/rGO 复合材料的“三明治”结构和导电性测试示意图<sup>[60]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of “sandwich” structure and conductivity test of rGO/cellulose nanofiber (CNF)/rGO composites<sup>[60]</sup>

二维材料的缺陷, 均有利于提高复合材料的载流子浓度和迁移速率<sup>[44,67]</sup>。此外, 多功能化是目前电磁屏蔽材料乃至整个材料行业的一大趋势<sup>[68-70]</sup>, 相比传统均匀材料, 通过结构设计保证材料屏蔽性能的同时, 又实现材料的多功能化应用, 如水接触角高达 137°和 156°的疏水材料<sup>[69,71]</sup>、高透光率

的柔性复合薄膜<sup>[72]</sup>和具有优异散热性能的复合材料<sup>[73-74]</sup>等, 这一趋势有利于保证材料性能的稳定性和应用范围的广泛性, 极大提高了材料的利用率, 使原本功能单一的材料在自清洁、透明电子器件、微型电子器件和电路防护等领域均具有广泛应用前景。

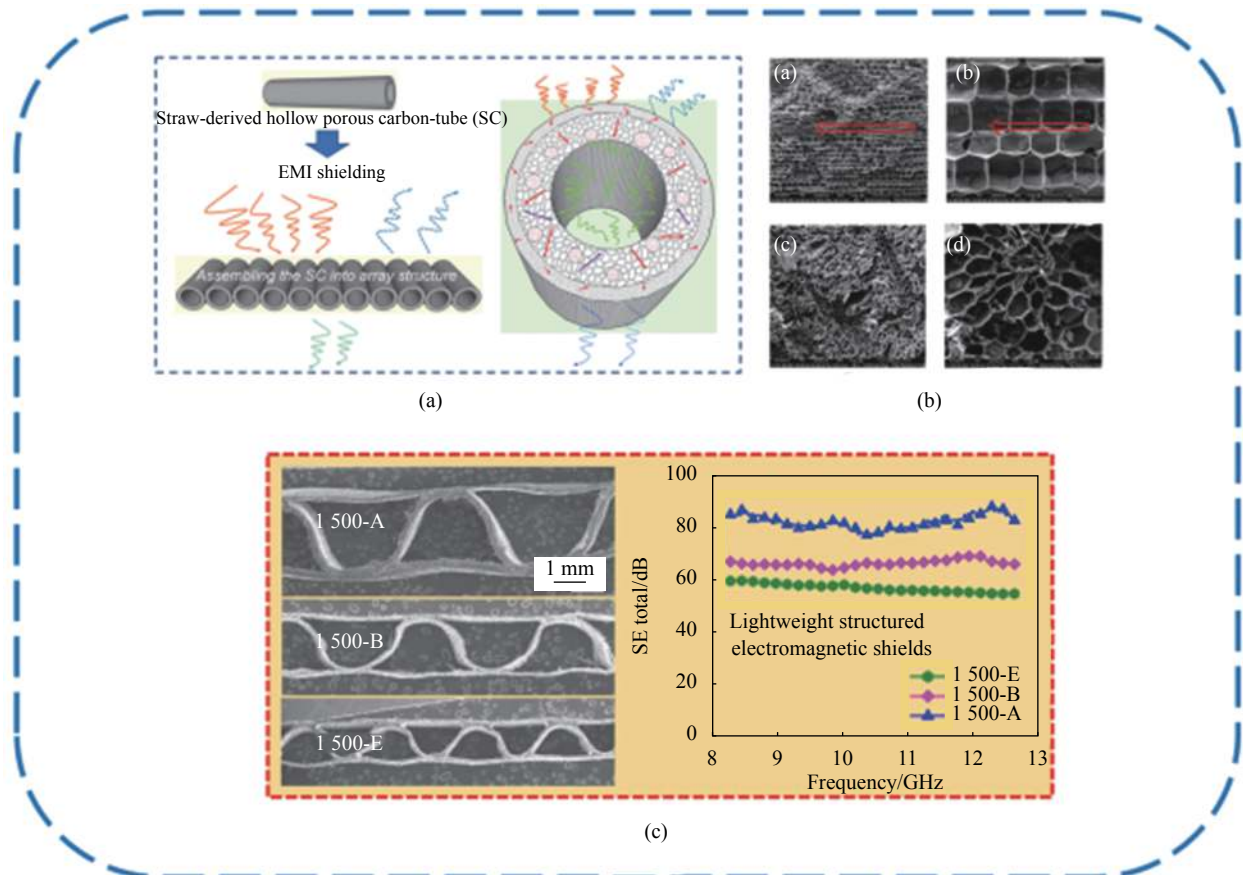


图 8 特殊结构: (a) 秸秆衍生的中空多孔碳管<sup>[63]</sup>; (b) 碳化甘蔗的有序多孔结构<sup>[64]</sup>; (c) 碳化废瓦楞纸板的特殊结构<sup>[66]</sup>

Fig. 8 Special structures: (a) Straw-derived hollow porous carbon-tube<sup>[63]</sup>; (b) Ordered porous structure of carbonized sugarcane<sup>[64]</sup>; (c) Special structures of carbonized waste corrugated boards<sup>[66]</sup>

## 2 结论与展望

通过研究聚合物基电磁屏蔽复合材料结构设计及其构效关系可知, 高电导率与高电磁屏蔽性能呈正相关性。因此, 通过将导电填料在聚合物基体中的分散“取向”化、利用聚合物为导电填料提供模板、通过体积排除作用将填料定位在聚合物间的界面处及分层设计提高填料的有效浓度等, 均可实现导电填料在聚合物基体中高效三维导电网络的构筑。通过结构设计, 在控制成本的同时又显著提高了填料的有效利用率, 在低填充下实现高电磁屏蔽效能, 从而减少电磁辐射对人体健康、信息安全和环境污染的危害。

随着 5G 技术的不断深入发展, 针对屏蔽高频段电磁波的电磁屏蔽材料将面临更多挑战, 电磁屏蔽材料在电子信息等领域的应用及需求也会愈加广泛和迫切。伴随需求的不断扩大化, 聚合物基电磁屏蔽材料应更加注重填料与基体的界面匹配、预构 3D 导电网络及高导电填料的制备等。相信未来关于: (1) 特殊结构设计构筑高效导电电磁网络; (2) 聚合物基电磁屏蔽材料高力学性能化和多功能化; (3) 本征型导电聚合物基体的应用及电磁屏蔽机制的研究, 将会长期成为电磁屏蔽材料领域的研究热点与前沿。高性能电磁屏蔽材料对未来社会生活、经济建设和国防安全均具有重要意义。

## 参考文献:

- [1] 王勃, 孙立财. 复杂电磁环境下的机载电子设备安全性设计[J]. *光电技术应用*, 2020, 35(2): 74-78.  
WANG B, SUN L C. Safety design of airborne electronic equipment in complex electromagnetic environments[J]. *Electro-Optic Technology Application*, 2020, 35(2): 74-78(in Chinese).
- [2] SANG G L, XU P, LIU C, et al. Synergetic effect of Ni@MWCNTs and hybrid MWCNTs on electromagnetic interference shielding performances of polyurethane-matrix composite foams[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(34): 15233-15241.
- [3] 秦文峰, 符佳伟, 王新远, 等. 多壁碳纳米管导电纸/碳纤维复合材料的制备及电磁屏蔽性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(9): 68-71.  
QIN W F, FU J W, WANG X Y, et al. Preparation and electromagnetic shielding property of MWCNTs conductive paper/CF composite[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(9): 68-71(in Chinese).
- [4] 王艳, 范泽文, 赵建, 等. 3D打印制备碳纳米管/环氧树脂电磁屏蔽复合材料[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(1): 1-6.  
WANG Y, FAN Z W, ZHAO J, et al. 3D-printed carbon nanotubes/epoxy composites for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(1): 1-6(in Chinese).
- [5] CHEN Y, PÖTSCHKE P, PIONTECK J, et al. Multifunctional cellulose/rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite aerogels for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(19): 22088-22098.
- [6] 刘伟, 王东红, 贾琨, 等. 石墨烯/碳纳米管/纤维素纸复合材料的制备及电磁屏蔽性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(1): 80-84.  
LIU W, WANG D H, JIA K, et al. Facile preparation of GNS/CNTs/cellulose paper composite for EMI shielding[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(1): 80-84(in Chinese).
- [7] ZHOU B, SU M J, YANG D Z, et al. Flexible MXene/silver nanowire-based transparent conductive film with electromagnetic interference shielding and electro-photo-thermal performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40859-40869.
- [8] LIANG C B, QIU H, SONG P, et al. Ultra-light MXene aerogel/wood-derived porous carbon composites with wall-like "mortar/brick" structures for electromagnetic interference shielding[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(8): 616-622.
- [9] SHENG A, REN W, YANG Y, et al. Multilayer WPU conductive composites with controllable electro-magnetic gradient for absorption-dominated electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129: 105692.
- [10] WU Y, WANG Z Y, LIU X, et al. Ultralight graphene foam/conductive polymer composites for exceptional electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 9059-9069.
- [11] JIA L C, ZHANG G, XU L, et al. Robustly superhydrophobic conductive textile for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(1): 1680-1688.
- [12] YANG W, SHAO B, LIU T, et al. Robust and mechanically and electrically self-healing hydrogel for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 8245-8257.
- [13] KINN I C, KWON K H, KIM W N. Effects of hybrid fillers on the electrical conductivity, EMI shielding effectiveness, and flame retardancy of PBT and PolyASA composites with carbon fiber and MWCNT[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(44): 48162.
- [14] YAO B, HONG W, CHEN T, et al. Highly stretchable polymer composite with strain-enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(14): 1907499.
- [15] SUN T, LUO W, LUO Y, et al. Self-reinforced polypropylene/graphene composite with segregated structures to achieve balanced electrical and mechanical properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(24): 11206-11218.
- [16] JAGADESHVARAN P L, NALLABOTHULA H, MENON A V, et al. Nanoinfiltration for enhancing microwave attenuation in polystyrene-nanoparticle composites[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(2): 1872-1880.
- [17] WEI L, ZHANG W, MA J, et al.  $\pi$ - $\pi$  stacking interface design for improving the strength and electromagnetic interference shielding of ultrathin and flexible water-borne polymer/sulfonated graphene composites[J]. *Carbon*, 2019, 149: 679-692.
- [18] HUANG M, WANG C, QUAN L, et al. CVD growth of porous graphene foam in film form[J]. *Matter*, 2020, 3(2): 487-497.
- [19] SHEN B, LI Y, ZHAI W T, et al. Compressible graphene-coated polymer foams with ultralow density for adjustable electromagnetic interference (EMI) shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(12): 8050-8057.
- [20] GAO Y, WANG C Z, LI J, et al. Adjustment of dielectric permittivity and loss of graphene/thermoplastic polyurethane flexible foam: Towards high microwave absorbing performance[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 117: 65-75.

- [21] MA X H, SHEN B, ZHANG L, et al. Porous superhydrophobic polymer/carbon composites for lightweight and self-cleaning EMI shielding application[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 158: 86-93.
- [22] ZHANG H M, ZHANG G C, GAO Q, et al. Multifunctional microcellular PVDF/Ni-chains composite foams with enhanced electromagnetic interference shielding and superior thermal insulation performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122304.
- [23] YANG J M, LIAO X, WANG G, et al. Gradient structure design of lightweight and flexible silicone rubber nanocomposite foam for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124589.
- [24] ZHAN Y H, OLIVIERO M, WANG J, et al. Enhancing the EMI shielding of natural rubber-based supercritical CO<sub>2</sub> foams by exploiting their porous morphology and CNT segregated networks[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1011-1020.
- [25] 杨晨光, 赵全, 张茂江, 等. 聚四氟乙烯微粉对超临界CO<sub>2</sub>发泡聚丙烯泡孔结构及性能的改善[J]. *材料导报*, 2019, 33(21): 3547-3551.
- YANG C G, ZHAO Q, ZHANG M J, et al. Improving cellular structure and property of supercritical CO<sub>2</sub> foamed of polypropylene via the addition of PTFE micropowder[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(21): 3547-3551(in Chinese).
- [26] 马晶晶, 熊春晓, 酒永斌, 等. 基于粉末微波发泡法制备超轻质聚酰亚胺泡沫的结构与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(6): 66-72, 78.
- MA J J, XIONG C X, JIU Y B, et al. Structures and properties of lightweight polyimide foam based on powdered precursor process by aid of microwave[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(6): 66-72, 78(in Chinese).
- [27] WANG G, LIAO X, YANG J, et al. Frequency-selective and tunable electromagnetic shielding effectiveness via the sandwich structure of silicone rubber/graphene composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 184: 107847.
- [28] LIANG X, ZHAO T, ZHU P, et al. Room-temperature nanowelding of a silver nanowire network triggered by hydrogen chloride vapor for flexible transparent conductive films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40857-40867.
- [29] CHEN W, LIU L X, ZHANG H B, et al. Flexible, transparent, and conductive Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene-silver nanowire films with smart acoustic sensitivity for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(12): 16643-16653.
- [30] LIU Y, ZHANG J, GAO H, et al. Capillary-force-induced cold welding in silver-nanowire-based flexible transparent electrodes[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 1090-1096.
- [31] KIM D J, CHOI J H, CHOI D K, et al. Highly bendable and durable transparent electromagnetic interference shielding film prepared by wet sintering of silver nanowires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35): 29730-29740.
- [32] SUN X Y, LIU X, SHEN X, et al. Reprint of graphene foam/carbon nanotube/poly(dimethyl siloxane) composites for exceptional microwave shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 92: 190-197.
- [33] XU Y, LI Y, HUA W, et al. Light-weight silver plating foam and carbon nanotube hybridized epoxy composite foams with exceptional conductivity and electromagnetic shielding property[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(36): 24131-24142.
- [34] MA Z L, KANG S L, MA J Z, et al. Ultraflexible and mechanically strong double-layered aramid nanofiber-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/silver nanowire nanocomposite papers for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8368-8382.
- [35] SUN R, ZHANG H B, LIU J, et al. Highly conductive transition metal carbide/carbonitride (MXene)@polystyrene nanocomposites fabricated by electrostatic assembly for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(45): 1702807.
- [36] FAN X, ZHANG G, LI J, et al. Study on foamability and electromagnetic interference shielding effectiveness of supercritical CO<sub>2</sub> foaming epoxy/rubber/MWCNTs composite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121: 64-73.
- [37] LI J T, ZHANG G C, MA Z L, et al. Morphologies and electromagnetic interference shielding performances of microcellular epoxy/multi-wall carbon nanotube nanocomposite foams[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 129: 70-78.
- [38] WANG G L, WANG L, MARK L, et al. Ultralow-threshold and lightweight biodegradable porous PLA/MWCNT with segregated conductive networks for high performance thermal insulation and electromagnetic interference shielding applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 1195-1203.
- [39] ZHANG K, LI G H, FENG L M, et al. Ultralow percolation threshold and enhanced electromagnetic interference shielding in poly(L-lactide)/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites with electrically conductive segregated networks[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017,

- 5(36): 9359-9369.
- [40] Feng D, Wang Q Q, Xu D W, et al. Microwave assisted sinter molding of polyetherimide/carbon nanotubes composites with segregated structure for high-performance EMI shielding applications[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 182: 7.
- [41] JIA H, KONG Q Q, LIU Z, et al. 3D graphene/carbon nanotubes/polydimethylsiloxane composites as high-performance electromagnetic shielding material in X-band[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129: 105712.
- [42] CUI C H, YAN D X, PANG H, et al. Formation of a segregated electrically conductive network structure in a low-melt-viscosity polymer for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(8): 4137-4145.
- [43] 邱健, 姜治伟, 邢海平, 等. 具有隔离结构的聚丙烯/碳纳米管复合材料的制备及电磁屏蔽性能[J]. *应用化学*, 2020, 37(8): 904-911.
- QIU J, JIANG Z W, XING H P, et al. Preparation and electromagnetic shielding properties of polypropylene/carbon nanotubes composites with segregated structure[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2020, 37(8): 904-911(in Chinese).
- [44] JIA L C, YAN D X, JIANG X, et al. Synergistic effect of graphite and carbon nanotubes on improved electromagnetic interference shielding performance in segregated composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(35): 11929-11938.
- [45] WU H Y, ZHANG Y P, JIA L C, et al. Injection molded segregated carbon nanotube/polypropylene composite for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(37): 12378-12385.
- [46] 曹轶, 杨家操, 王孝军, 等. 具有隔离结构的聚苯硫醚/石墨烯纳米片复合材料的制备及电磁屏蔽性能研究[J]. *中国塑料*, 2019, 33(8): 1-5.
- CAO Y, YANG J C, WANG X J, et al. Preparation and electromagnetic interference shielding performance of polyphenylene sulfide/graphene nanoplates composites with segregated structure[J]. *China Plastics*, 2019, 33(8): 1-5(in Chinese).
- [47] LIU Y F, FENG L M, CHEN Y F, et al. Segregated polypropylene/cross-linked poly(ethylene-co-1-octene)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold and dominated negative temperature coefficient effect: Towards electromagnetic interference shielding and thermistors[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 159: 152-161.
- [48] FENG D, LIU P, WANG Q. Selective microwave sintering to prepare multifunctional poly(ether imide) bead foams based on segregated carbon nanotube conductive network[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(13): 5838-5847.
- [49] XU D, WANG Q, FENG D, et al. Facile fabrication of multifunctional poly(ethylene-co-octene)/carbon nanotube foams based on tunable conductive network[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(5): 1934-1943.
- [50] TAN Y J, LI J, TANG X H, et al. Effect of phase morphology and distribution of multi-walled carbon nanotubes on microwave shielding of poly(L-lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137: 106008.
- [51] XU Y, YANG Y Q, YAN D X, et al. Flexible and conductive polyurethane composites for electromagnetic shielding and printable circuit[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1427-1436.
- [52] QI Q, MA L, ZHAO B, et al. An effective design strategy for the sandwich structure of PVDF/GNP-Ni-CNT composites with remarkable electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(32): 36568-36577.
- [53] XU Y, YANG Y, YAN D X, et al. Gradient structure design of flexible waterborne polyurethane conductive films for ultraefficient electromagnetic shielding with low reflection characteristic[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(22): 19143-19152.
- [54] YABLOKOV M Y, SHEVCHENKO V G, MUKHORTOV L A, et al. Electromagnetic interference shielding of carbon nanotube-fluoropolymer elastomer composites with layered structure[J]. *Fullerene ence and Technology*, 2020, 28(4): 267-271.
- [55] ARIEF I, BHATTACHARJEE Y, PRAKASH O, et al. Tunable CoNi microstructures in flexible multilayered polymer films can shield electromagnetic radiation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177: 107283.
- [56] Lipton J, Weng G M, Alhabe M, et al. Mechanically strong and electrically conductive multilayer MXene nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(42): 20295-20300.
- [57] SONG W L, GONG C, LI H, et al. Graphene-based sandwich structures for frequency selectable electromagnetic shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41): 36119-36129.
- [58] FEI Y, LIANG M, CHEN Y, et al. Sandwich-like magnetic graphene papers prepared with MOF-derived  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  for absorption-dominated electromagnetic interference shielding[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,

- 2020, 59(1): 154-165.
- [59] NALLABOTHULA H, BHATTACHARJEE Y, SAMANTARA L, et al. Processing-mediated different states of dispersion of multiwalled carbon nanotubes in PDMS nanocomposites influence EMI shielding performance[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(1): 1781-1790.
- [60] HOU M, XU M, LI B. Enhanced electrical conductivity of cellulose nanofiber/graphene composite paper with a sandwich structure[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 2983-2990.
- [61] ZHANG Y, CHENG W, TIAN W, et al. Nacre-inspired tunable electromagnetic interference shielding sandwich films with superior mechanical and fire-resistant protective performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 6371-6382.
- [62] PU J H, ZHA X J, TANG L S, et al. Human skin-inspired electronic sensor skin with electromagnetic interference shielding for the sensation and protection of wearable electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40880-40889.
- [63] MA X H, SHEN B, ZHANG L H, et al. Novel straw-derived carbon materials for electromagnetic interference shielding: A waste-to-wealth and sustainable initiative[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9663-9670.
- [64] LI Y Q, SAMAD Y A, POLYCHRONOPOULOU K, et al. Lightweight and highly conductive aerogel-like carbon from sugarcane with superior mechanical and EMI shielding properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(7): 1419-1427.
- [65] LI S T, LIU D Y, LI W C, et al. Strong and heat-resistant SiC-coated carbonized natural loofah sponge for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(1): 435-444.
- [66] JIA X, SHEN B, CHEN Z, et al. High-performance carbonized waste corrugated boards reinforced with epoxy coating as lightweight structured electromagnetic shields[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(22): 18718-18725.
- [67] LIU Y, YANG M, PANG K, et al. Environmentally stable macroscopic graphene films with specific electrical conductivity exceeding metals[J]. *Carbon*, 2020, 156: 205-211.
- [68] ZHOU T, XU C, LIU H, et al. Second time-scale synthesis of high-quality graphite films by quenching for effective electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3121-3128.
- [69] HU P, LYU J, FU C, et al. Multifunctional aramid nanofiber/carbon nanotube hybrid aerogel films[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 688-697.
- [70] WANG Z, JIAO B, QING Y, et al. Flexible and transparent ferromagnetic oxide-modified silver nanowire film for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(2): 2826-2834.
- [71] WU L, WANG L, GUO Z, et al. Durable and multifunctional superhydrophobic coatings with excellent joule heating and electromagnetic interference shielding performance for flexible sensing electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 34338-34347.
- [72] JIA L C, YAN D X, LIU X, et al. Highly efficient and reliable transparent electromagnetic interference shielding film[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(14): 11941-11949.
- [73] BHATTACHARJEE Y, CHATTERJEE D, BOSE S. Core-multishell heterostructure with excellent heat dissipation for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(36): 30762-30773.
- [74] ZHANG P, DING X, WANG Y, et al. Low-melting-point alloy continuous network construction in a polymer matrix for thermal conductivity and electromagnetic shielding enhancement[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(8): 2006-2014.