

电磁屏蔽导电涂料的研究与应用进展

李明展 李恩 潘亚敏 刘宪虎

Research and application of electromagnetic shielding conductive coating

LI Mingzhan, LI En, PAN Yamin, LIU Xianhu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230530.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚合物基电磁屏蔽复合材料的结构设计与性能研究进展

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

复合材料学报. 2021, 38(5): 1358–1370 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201208.003>

导电玻璃纤维及其功能复合材料研究进展

Recent research progress in conductive glass fiber and polymer-based functional composites

复合材料学报. 2021, 38(1): 36–44 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.004>

聚合物基绝缘导热复合材料中碳系填料的研究进展

Research progress of carbon-based fillers in polymer matrix insulating and thermally conductive composites

复合材料学报. 2021, 38(4): 1054–1065 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201224.001>

3D打印制备碳纳米管/环氧树脂电磁屏蔽复合材料

3D-printed carbon nanotubes/epoxy composites for efficient electromagnetic interference shielding

复合材料学报. 2019, 36(1): 1–6 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180511.002>

CNT纸/SiC对称梯度层状复合材料的高温电磁屏蔽性能和介电性能

High-temperature electromagnetic shielding and dielectric properties of CNT buckypaper/SiC symmetric graded laminated composite

复合材料学报. 2020, 37(11): 2877–2888 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200723.001>

Pickering乳液技术制备纤维素纳米纤丝-还原氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯电磁屏蔽复合材料

Preparation of cellulose nanofiber-reduced graphene oxide/poly (methyl methacrylate) electromagnetic interference shielding composites by Pickering emulsion technology

复合材料学报. 2020, 37(8): 1875–1883 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191226.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

电磁屏蔽导电涂料的研究与应用进展

李明展, 李恩, 潘亚敏*, 刘宪虎

(郑州大学 材料科学与工程学院, 橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450001)



分享本文

摘要: 为了深入了解电磁屏蔽导电涂料的制备与性能, 促进高性能、低成本的电磁屏蔽导电涂料研究与应用发展, 本文首先介绍了涂料的导电机制和电磁屏蔽基本原理。其次, 以不同类别的导电填料和树脂基体为重点, 系统介绍了各类材料结构、性能的差异对涂料整体性能的影响, 综述了当前的研究进展及针对实际应用进行的多功能改良。最后, 针对电磁屏蔽涂料目前在填料结构、填料合成、聚合物基体与填料的相容性的问题进行了总结及表达了对未来产业发展的展望。

关键词: 电磁屏蔽; 导电涂料; 导电填料; 聚合物基体; 屏蔽效能; 复合材料

中图分类号: TB34; TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)02-0572-20

Research and application of electromagnetic shielding conductive coating

LI Mingzhan, LI En, PAN Yamin*, LIU Xianhu

(National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to deeply understand the preparation and properties of electromagnetic shielding conductive coatings and promote the large-scale production of high-efficiency and low-cost coatings, this paper first introduces the conductive mechanism of coatings and the basic principles of electromagnetic shielding. Secondly, focusing on different types of conductive fillers and resin matrices that constitute coatings, the effects of various materials on the overall performance of coatings due to differences in structure and properties are systematically introduced. The current research progress and multi-functional improvement for practical applications are reviewed. Finally, the problems of electromagnetic shielding coatings in filler structure, filler synthesis, compatibility of polymer matrix and filler are summarized and the prospect of future industrial development is expressed.

Keywords: electromagnetic shielding; conductive coating; conductive filler; polymer matrix; shielding effectiveness; composite materials

随着电子信息产业的快速发展, 高性能电子设备的轻量化、便携化成为一种趋势, 然而性能良好的器件往往伴随着很强的电磁频率, 这对于社会来说有极大的危害。首先, 由雷达、天线、信号发射塔等高频设备辐射出的电磁波对自然环境来说是一种电磁污染。这些数量庞大的高频波源所造成的辐射通过影响地球磁场和太阳辐射, 间接影响着如火山喷发、地震这类自然活动, 同时这些自然灾害的发生也将对社会造成重大损失^[1];

其次, 对于人体来说, 人体长期处于随身携带的智能手机、蓝牙耳机等微型电子设备的辐射下, 皮肤组织、脑部神经系统等均会受到一定影响, 从而诱发神经衰弱、发育不良、体温升高等异常现象^[2]; 同时, 在工业与信息安全方面, 辐射出的电磁波如果未加以屏蔽, 则会造成信息泄露和不同设备间的信号干扰。因此, 研究具有良好电磁屏蔽性能的材料对于国家和社会健康发展有着重大意义。

收稿日期: 2023-04-06; 修回日期: 2023-05-11; 录用日期: 2023-05-24; 网络首发时间: 2023-05-31 10:42:50

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230530.003>

基金项目: 国家重点研发计划 (2019 YFA0706802)

National Key Research and Development Program (2019 YFA0706802)

通信作者: 潘亚敏, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料的功能化成型加工研究 E-mail: yamin.pan@zzu.edu.cn

引用格式: 李明展, 李恩, 潘亚敏, 等. 电磁屏蔽导电涂料的研究与应用进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(2): 572-591.

LI Mingzhan, LI En, PAN Yamin, et al. Research and application of electromagnetic shielding conductive coating [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(2): 572-591 (in Chinese).

导电涂料是通过涂覆于绝缘基底表面使其电导率达到 $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的半导体涂料^[3]，赋予了导电差或不导电的基底一定的电子传导能力，涂料较强的导电性赋予了基底电磁屏蔽功能。导电涂料通常由成膜物质、固化剂、导电填料、溶剂及其他助剂构成，其中，根据成膜物质自身是否具有导电性，可将导电涂料划分为本征型和掺杂型^[4]。本征型导电涂料一般以聚吡咯 (PPy)、聚噻吩 (PT)、聚苯胺 (PANI) 这类结构导电的高分子材料作为成膜树脂^[5]，通常与其他树脂混合使用，但由于具有本征导电性的聚合物成本较高、加工困难而在工业生产上受到限制。掺杂型导电涂料通常以绝缘树脂或导电性差的聚合物作为树脂基体，通过添加导电填料来增加树脂基体的导电性，根据导电填料不同，其主要分为金属系、碳系、金属氧化物系三大类^[6]。由于导电填料容易制备、便于与树脂混合加工，因此市面上大多以生产掺杂型导电涂料为主。

1 电磁屏蔽涂料的基本原理

1.1 电磁屏蔽的基本原理

电磁屏蔽材料屏蔽电磁波的机制主要是以金属为主具有低电阻的屏蔽体对入射电磁波进行界面反射、介质吸收和内部多重反射。屏蔽的机制和过程为：(1) 当入射电磁波遇到具有阻抗相差较大的材料表面时，就会产生反射损失。当电磁波从高阻抗的大气入射到具有高电导率的低阻抗外表面时，由于屏蔽体介质与空气阻抗不匹配，大量载流子与入射电磁波的相互作用使一部分电磁波反射回大气；(2) 未被反射的电磁波在屏蔽体内部产生介电损耗和磁损耗^[7]。对于高频干扰源主要使用高电导率介质，此时磁性填料含量相对较低，介电损耗占吸收损耗的主要部分，这一部分主要是在介质内部交变电磁场作用下，导电填料构成的导电回路在绝缘高聚物界面发生偶极子的极化和弛豫，迫使一部分电能转化为热能；对于低频干扰源，主要采用高磁导率的铁磁性材料作为填料，由于此时屏蔽体磁导率较空气大很多，从而将磁感线束缚在屏蔽体内部不含磁感线的腔体内^[8]。磁损耗主要分为磁滞损耗、自然共振损耗和涡流损耗，自然共振损耗和涡流损耗是影响 X 波段 (8.2~12.4 GHz) 的主要因素^[9-10]。磁滞损耗^[11]是由于铁磁性材料在交变磁场中磁畴发生排列变化，造成电能与热能的转换，其中磁滞回线

面积是磁滞损失的度量；一般来说，自然共振发生在较低的频率，而交换共振出现在高频区域^[12]；涡流损耗^[13]是铁磁性材料在交变磁场作用下的另一种损耗机制，是在电磁感应作用下产生旋涡状的感应电流，即涡流，这个过程造成了电能与热能的转换。电磁屏蔽常用高磁损耗的软磁性金属填料，如铁、钴、镍及其合金等；(3) 未被吸收的电磁波在经过屏蔽体另一个表面出射到大气时，同样由于大气与屏蔽体间的介质阻抗不匹配，一部分电磁波在到达屏蔽体内表面时又再次反射回介质内部，波在介质内表面间的往复作用构成了多重反射，剩余未被多重反射损耗的电磁波出射到大气。为了防止电磁波反射到外界中造成环境污染，设计出外表面反射率相对较低、内部吸收损耗为主的材料是当今研究的热点。衡量电磁波穿过屏蔽体后能量的衰减程度通常使用电磁屏蔽效能 (Shielding effectiveness, SE, 单位 dB)，数值越大，屏蔽效果越好。理想的电磁屏蔽材料应具有高的吸波效能以减弱二次反射的危害，为评价该性能，Zhang 等^[14]提出“绿色指数” (g_s) 概念，指出当 SE 值大于 30 dB、 g_s 大于 1 时为绿色电磁屏蔽材料， g_s 推导公式如下式所示：

$$g_s = \frac{1}{|S_{11}|^2} - \frac{|S_{21}|^2}{|S_{11}|^2} - 1 \tag{1}$$

式中， S_{11} 和 S_{21} 分别为二端口测试网络中屏蔽体对电磁波的反射和透射参数。目前，一般将屏蔽体设计为跨界面的梯度分层复合材料^[10]或者泡沫多孔材料^[15]，增加电磁波在屏蔽体内部进行多重反射的吸波过程，达到了主要在介质内部损耗的目的。

根据 Schekunoff 电磁屏蔽理论，电磁波在屏蔽体总的损耗 (S_{ET}) 可以看作反射损耗 (S_{ER})、吸收损耗 (S_{EA})、多重反射损耗 (S_{EM}) 三者之和，其公式表达如下^[16]：

$$S_{ET} = S_{ER} + S_{EA} + S_{EM} \tag{2}$$

$$S_{EA} = 20\lg\left(e^{\frac{d}{\delta}}\right) \tag{3}$$

$$S_{ER} = 20\lg\left(\frac{\eta_0}{4\eta_s}\right) \tag{4}$$

$$S_{EM} = 20\lg\left|1 - e^{-\frac{2d}{\delta}}\right| \tag{5}$$

式中： d 、 δ 分别为屏蔽体的厚度和趋肤深度； η_0 、 η_s 分别表示本征阻抗和入射波传播域；当屏蔽体

的厚度 d 远大于趋肤深度 δ ，目前认为在 S_{EA} 超过 10 dB 时， S_{EM} 可忽略不计，此时填料分层结构之间的多重反射远小于屏蔽体内表面之间的反射^[8]。

S_{ET} 是无屏蔽时的发射功率与有屏蔽时的发射功率之比的对数。无屏蔽时的发射功率等于入射功率。在实际计算 $S_{EA}>10$ dB 情况时可以简化为

$$S_{ET} = S_{ER} + S_{EA} = 10\lg\left(\frac{I}{I-R}\right) + 10\lg\left(\frac{I-R}{T}\right) = 10\lg\left(\frac{I}{T}\right) \tag{6}$$

$$S_{EA} = -10\lg\left(\frac{T}{1-R}\right) = -10\lg\left(\frac{|S_{21}|^2}{1-|S_{11}|^2}\right) \tag{7}$$

$$S_{ER} = -10\lg(1-R) = -10\lg(1-|S_{11}|^2) \tag{8}$$

$$A = 1 - R - T \tag{9}$$

$$R = |S_{11}|^2 \tag{10}$$

$$T = |S_{21}|^2 \tag{11}$$

式中： A 、 R 、 T 分别为吸收、反射、透射功率系数； I 为入射功率。

根据 SE 值的大小评估屏蔽效果，可以分为基本没有屏蔽效果 (0~10 dB)、有较小的屏蔽效果 (10~30 dB)、中等屏蔽效果 (30~60 dB)、较好的屏蔽效果 (60~90 dB)、有非常好的屏蔽效果 (90 dB 以上)^[17]。这其中， S_{EA} 占的比例越多，说明吸收损耗为主要屏蔽机制，对环境越友好。图 1 为电磁波穿过屏蔽体的过程示意图。

1.2 导电涂料的导电机制

掺杂型导电涂料作为市面上应用最广的产品，通过导电填料均匀分散在不导电的树脂基体中构建导电回路起作用。目前，导电填料在树脂中起作用的机制主要是渗流理论、隧道效应、场致发射效应三者的相互作用，另外也有热力学理论和有效介质理论对导电机理做出解释，但二者假设的模型与真实情况相比误差较大，因此只能对导电机理做出部分解释。

首先，1972 年，Bueche 提出掺杂型导电高聚物的导电无限网链理论，即“渗流理论”^[17]。渗流理论说明了导电填料的体积分数小于某个临界值时，绝缘树脂阻隔了导电填料的接触，此时涂料内部形成“断路”；涂料电阻率随着导电填料体积分数增加而降低，直到增加至临界值时呈指数级下降，此时填料间形成了导电网络，电流形成“通路”；在高于临界值时后，由于导电网络已经形成，涂料电阻率基本不变。这个体积分数

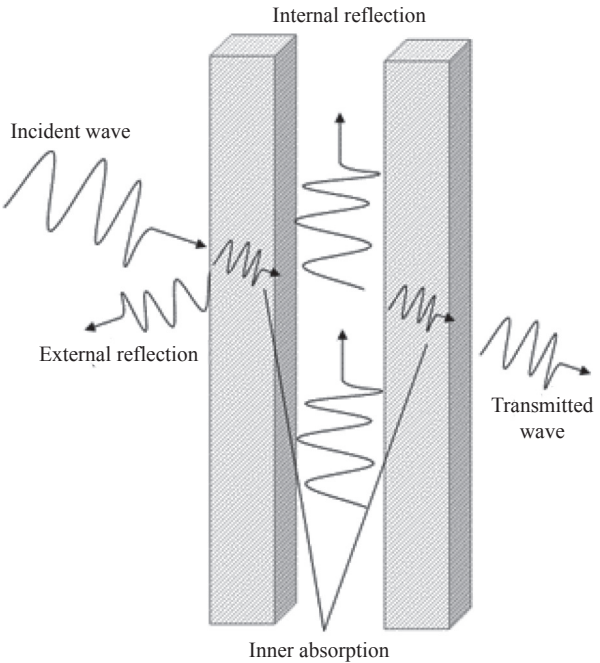


图 1 电磁波穿过材料的路径图

Fig. 1 Path of electromagnetic wave through the material

的临界值即“逾渗阈值”，逾渗阈值越小，越容易形成导电网络。渗流理论已经从经典 2D 模型发展为现在的 3D 模型，是目前相对成熟的理论，认为填料间是几乎直接接触 (粒子间距 <1 nm) 形成的回路，因此能够解释导电填料间接触面积对导电性的影响。也有研究者^[18-19]通过蒙特卡罗算法计算模拟出理论的逾渗阈值，但由于真实情况的逾渗阈值受到导电填料的团聚、不同维度的取向、聚合物与填料的相互作用、填料尺寸不均匀等影响而产生一定误差。

虽然渗流理论能够解释实际实验中得到的电阻率与体积分数的“S 型曲线”，但树脂与导电填料分散共混过程中往往由于绝缘树脂在填料粒子表面的黏附而形成较厚的阻隔层，一些分散粒子的间距因此大于 1 nm，这部分不是直接接触的粒子的导电机理不能用渗流理论解释，此时隧道效应 (粒子间距 <100 nm) 从微观层面进行了解释。隧道效应认为涂层的导电不是依靠填料粒子间的相互接触形成导电回路，而是在粒子分散过程中，当粒子间距小到一定程度时，电子在粒子间进行跃迁所需要越过的势垒很低，此时载流子在外加电场作用下通过热振动，由一个粒子直接跃迁到另一个粒子形成导电通道。场致发射理论 (粒子间距 <10 nm) 是一种高电压作用下特殊的隧道效应，通过高强度电压激发载流子穿过树脂层跃迁到

另一个填料粒子^[17, 20]。隧道效应虽然适用于100 nm以内的载流子作用,但实际上只有当导电填料达到一定体积分数时,粒子之间的间距才可能达到隧道效应发生的前提,而在该体积分数下,粒子间大多已经直接接触,只用隧道效应并不能完全说明导电机制。因此,导电涂料中导电回路的形成并不是单一理论能够解释的,而是渗流理论、隧道效应、场发射理论三者从宏观和微观层面共同作用的结果。

其他理论还包括热力学理论和有效介质理论^[21]。热力学理论认为导电回路是树脂层与导电填料之间产生过量界面能的结果,当填料浓度一定时,界面能过剩到一定程度则形成导电回路,以炭黑为填料时发生的电阻率突降可用热力学理论解释^[22]。有效介质理论则是将多相介质平均化为单相介质,理论假设导电填料是在树脂基体中不留空穴地接触或是被树脂基体完全均一包覆的,然而这种假设与现实情况有很大差别。这两种理论由于适用体系有限或仍旧存在漏洞而未被广泛接受。

2 导电填料对屏蔽性能的影响

导电填料赋予了绝缘树脂半导体或导体的性质,根据材料的不同可划分为金属系填料、碳系填料、金属氧化物系填料三大类^[23]。除了导电填料的种类以外,导电填料自身的形状、结构、粒径大小、配比等均会对导电涂料的电磁屏蔽性能产生一定影响。导电网络的密集程度决定了涂料导电性的大小,一般以金属的导电性最佳;填料的形状选择方面,片层间的接触面积较颗粒间要大很多,因此片状填料形成的导电网络也要较粒状更加密集、稳定;导电填料的尺寸如果过大,则容易在重力作用下沉降,树脂容易浮于涂层上方,不易形成导电网络。相反,尺寸过小会具有一定抗沉积能力^[24-25],但由于过小的粒子极易发生团聚,尤其是当尺寸大小为纳米级时,大量的团聚也会使导电网络不连续,这对导电性都有不利影响,因此,选择合适的粒径大小至关重要。通常,为了改善导电填料的分散状态及提高复合涂层的理化性能^[26],也会使用一些偶联剂来对填料粒子进行改性,工业生产中大多使用硅烷偶联剂^[27-29]和钛酸酯偶联剂^[30-32]。

2.1 金属系填料

金属材料由于具有极佳的导电性、导磁性、

导热性而被广泛应用于电磁屏蔽领域,电磁波入射到金属表面时,主要在大量自由电子的作用下被反射。常规金属制品外壳由于质量大、易腐蚀、易氧化等特性而被限制应用,其次,电磁波在外壳表面大量的反射也容易造成二次污染。对此,一般将金属粒子进行结构调控,再与聚合物共混,喷涂于金属或塑料外壳表面,常用填料如银、铜、镍等金属及其复合材料,而工业生产常用金属填料如银粉、铜粉、镍粉、银包铜粉。

2.1.1 银系填料

银系填料由于优异的导电性、抗菌性及抗氧化能力而被广泛研究应用于柔性可穿戴设备上,但银本身的成本过高及易硫化的缺点使银系填料只能被限制应用在对电磁屏蔽效能要求极高的特殊领域。银粉的形态可分为银线、银片和银球三大类,银线由于高长径比而更易接触形成导电回路,含量低于75wt%时,导电性能优于银片,高于75wt%时二者相等^[33]。Jia等^[34]利用均一的银微片/水分散系与水性聚氨酯(WPU)共混,通过喷涂工艺得到具有“砖-泥”结构的薄膜,这种分层堆叠结构形成了密集的导电网络,如图2(a)所示。Li等^[35]以非水性聚氨酯(NWPU)和PPy为基底将银纳米线(AgNWs)分散系浇铸到基体上,制备得到的涂层中随机分布大量银线,随着银线的含量增加,导电网络构筑的也越多,导电性也越强,如图2(b)所示。Li等^[36]在镀铝纤维素纸上浇铸制备好的银纳米粒子(AgNPs)/石墨烯(GR)涂料,得到一种以银球为桥梁连接石墨烯与基底的三维导电网络,涂层表面如图2(c)所示。

2.1.2 铜系填料

铜系填料虽然也有着较好的导电性,但铜本身极容易被氧化为高价态的氧化亚铜和氧化铜,电磁屏蔽性能也会因此受到影响,因此,工业上通常对铜进行结构调控及改性处理后使用。Kim等^[37]研究出一种水下等离子体镀膜技术,以醋酸铜为前驱体直接在聚酰亚胺(PI)基材表面直接喷涂镀膜了一层1 μm厚的铜纳米粒子(CuNPs)涂层,在1~10 GHz频率范围内的SE值约为82 dB。这种方法在喷涂镀膜的过程中一次性合成了填料粒子,不仅节省了传统喷涂镀层的时间,而且使粒子排列更加紧密,如图3(a)所示,这有利于导电网络的建立。张梦欣等^[38]以聚氨酯(PU)、海藻酸钠(SA)共混物作为成膜物质,将含量为5vol%、7vol%、

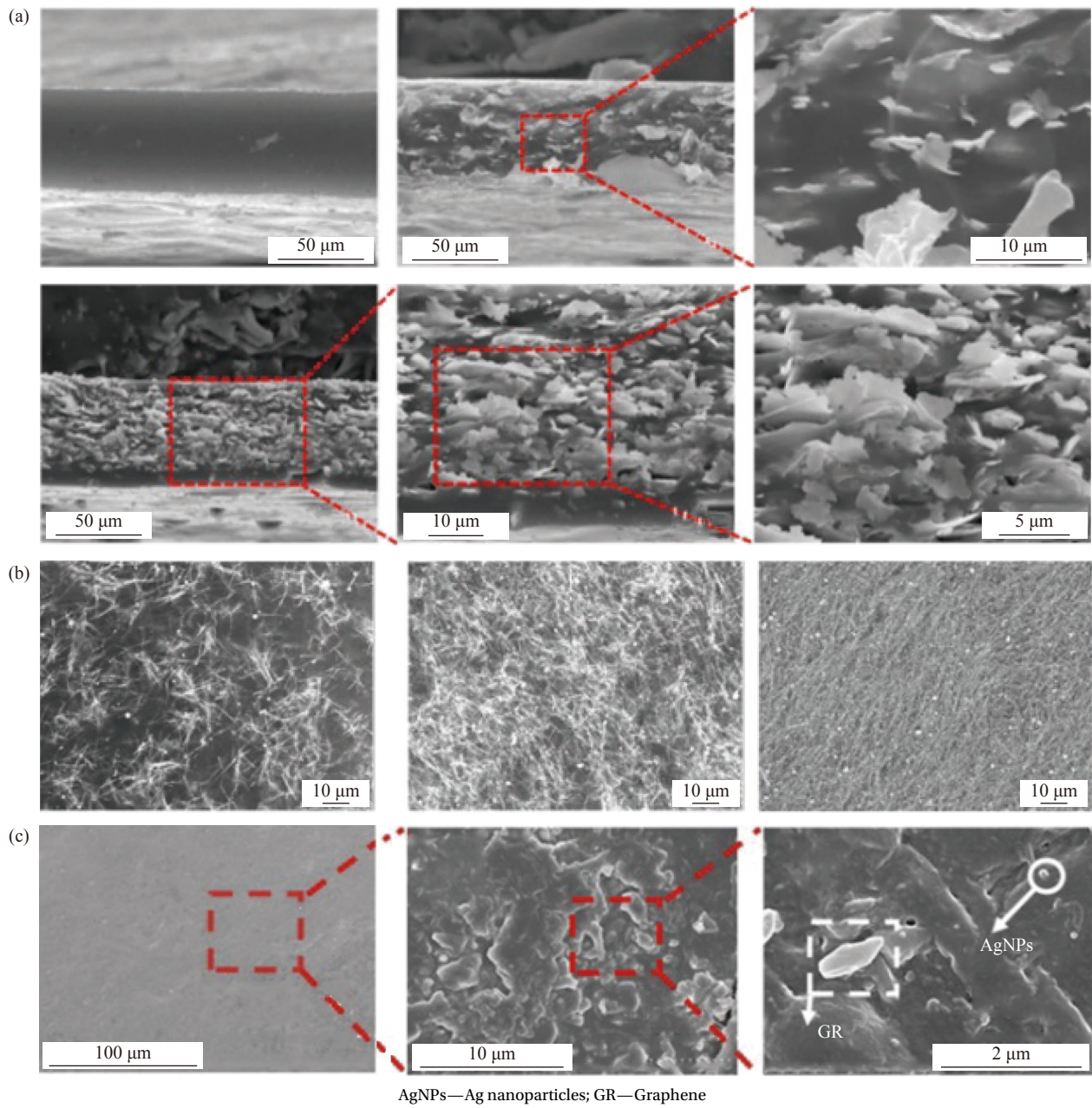


图2 (a) 银片“砖-泥”结构^[34]; (b) 银线密集网络^[35]; (c) 银球连接结构^[36]

Fig. 2 (a) Silver sheet "brick-mud" structure^[34]; (b) Silver line dense network^[35]; (c) Silver ball connection structure^[36]

9vol%、11vol% 的微米铜粉掺入涂料，之后涂覆在棉织物上形成涂层。如图 3(b) 所示，纳米铜粉在聚氨酯黏附作用下附着在棉纤维表面上和缝隙中，其 SE 值由 12.24、16.59、21.10 增加至 25.92 dB，Cu 含量的增加构建了更加完整的导电网络。工业生产中为了解决铜的氧化问题，常常将铜表面镀银处理。管登高等^[32] 使用镀银后的片状铜粉，并使用钛酸酯偶联剂改性，结果表明铜粉基本没有被氧化，以丙烯酸树脂为成膜物质喷涂在聚氯乙烯 (PVC) 基板上，SE 值依旧能在 0.3~1 000 MHz

频段内达到 70.15~77.46 dB，见图 3(c)。

2.1.3 镍系填料

镍系填料的导电性相比于银和铜较差，但具有良好的抗腐蚀性和低廉的价格。镍本身是一种具有铁磁性的有色金属，其电磁屏蔽机制主要是电磁协同作用，被广泛用于电磁屏蔽领域，但其致癌性限制了在可穿戴智能设备上的应用，通常被应用到建筑水性涂料上。张松等^[39] 将镍粉与丙烯酸树脂混合制备水性镍基涂料，评定了涂刷在混凝土建筑物上的电磁屏蔽性能、环保性能及建

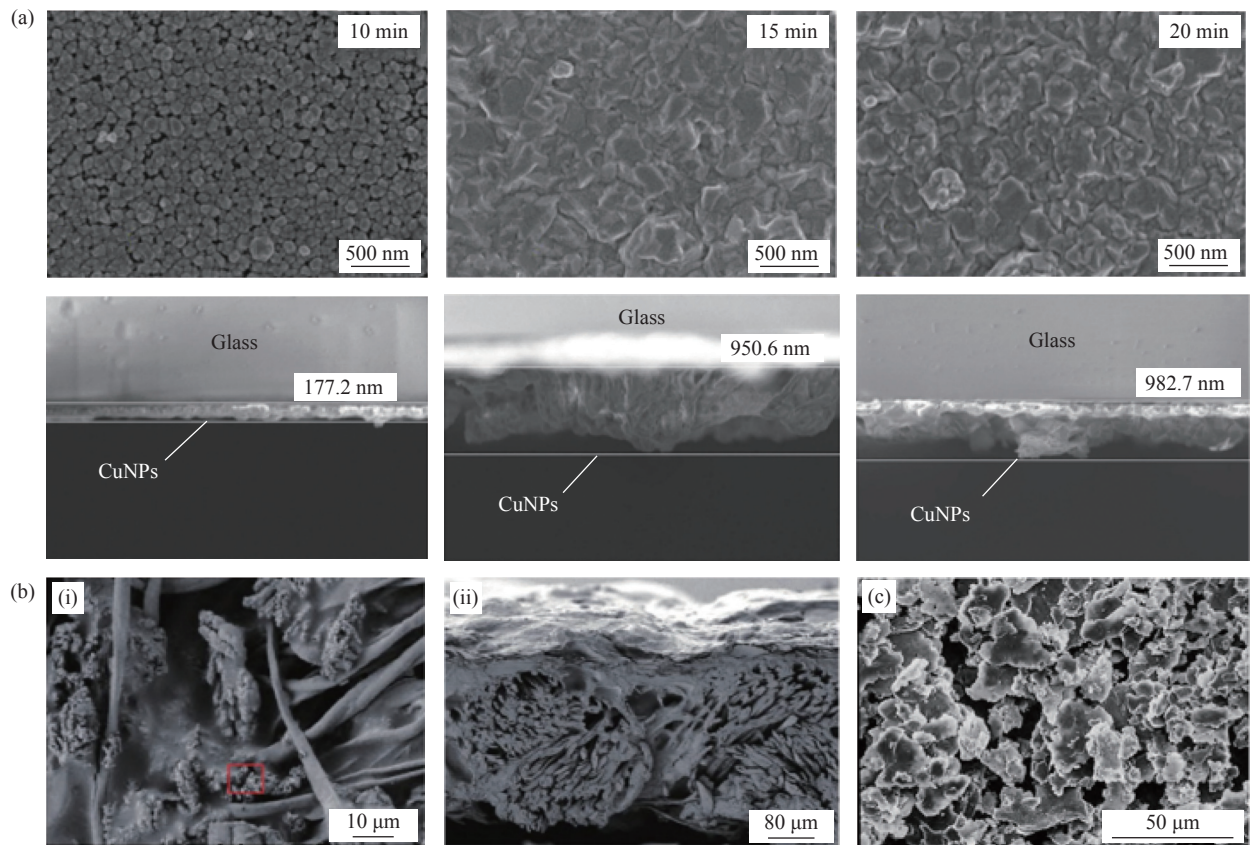


图 3 (a) 涂层表面铜粒子 (CuNPs) 排列密集网络结构^[37]; (b) 11vol% 微米铜粉涂层在织物表面 (i) 及断面 (ii) 图^[38]; (c) 片状镀银铜粉排列结构^[32]

Fig. 3 (a) Copper particles (CuNPs) on the surface of the coating are arranged in a dense network structure^[37]; (b) 11vol% micron copper powder coating on fabric surface (i) and cross section (ii)^[38]; (c) Arrangement structure of flake silver-plated copper powder^[32]

筑施工性，镍粉含量在 30vol%~40vol% 为涂料的渗流区，达到逾渗阈值时涂层表面形貌如图 4(a) 所示，此时涂刷后的建筑用混凝土块在 30 MHz~1.0 GHz 的 SE 值有 50 dB 以上。Zhai 等^[40]采用浸渍法和化学沉积法制备了聚多巴胺 (PDA) 修饰 Ni/还原氧化石墨烯 (RGO) 涂层的玻璃纤维，镍涂层涂覆后玻璃纤维的表面形貌如图 4(b) 所示。PDA 与 RGO 的协同作用促进了镍的化学镀及导电网络的建立。Ni/RGO-PDA 在玻璃纤维上镀膜后 (厚度

为 0.15 mm) 在 2~18 GHz 范围内的 SE 值为 62~88 dB，并且在腐蚀后仍能保持稳定性。

2.1.4 液态金属填料

另有研究者尝试将导电性更强的液态金属 (LM) 应用到电磁屏蔽领域，这些金属如镓 (Ga)、铟 (In) 及其合金，室温下呈液态，相比于水有更大的黏度，化学稳定性更好^[41]。Zhang 等^[42]利用液态金属非牛顿流体的性质替代了传统聚合物树脂基底，直接将 Ni 掺杂 GaIn 合金 (GIN) 刷涂在

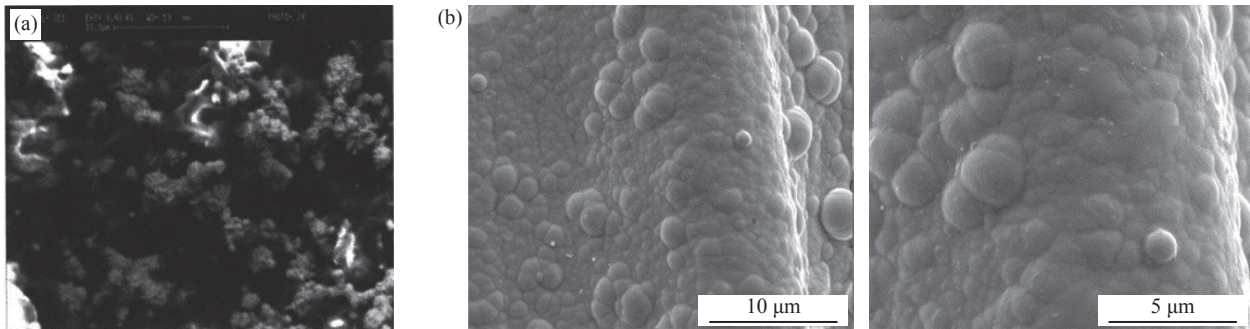


图 4 (a) 渗流阈值时镍粉涂层的表面形貌^[39]; (b) 聚多巴胺 (PDA) 修饰 Ni/还原氧化石墨烯 (RGO) 涂层表面形貌^[40]

Fig. 4 (a) Surface morphology of nickel powder coating at seepage threshold^[39]; (b) Surface morphology of polydopamine (PDA) modified Ni/reduced graphene oxide (RGO) coatings^[40]

PVC 基底。涂层表面如图 5(a) 所示，表面凸起为 Ni 颗粒，涂层厚度约为 50 μm ，在 100 kHz~18 GHz 频段下 SE 值达到 75 dB，并且柔性基底能抵抗 300% 的大变形。液态金属极高的导电性和稳定性克服了其他柔性电子器件导电网络不连续造成的屏蔽效能不稳定的问题。虽然液态金属展现了良好的导电性和稳定性，但液态金属的封装依旧是很大的问题，当电子设备运行过程中的温度升高到一定程度时，液态金属将有泄漏的可能。其次，加工过程中镓铟合金容易形成绝缘氧化层。另外，液态金属高表面张力造成的兼容性差等问题都会影响材料的电磁屏蔽性能。Liao 等^[43]提出了一种集球磨分散、冷冻干燥和压缩成型为一体的加工策略，以纤维素纳米纤维 (CNF) 为基底，得到 LM/CNF 复合薄膜。主要通过机械压缩破坏球磨产生的镓基共晶合金液滴的氧化壳，在机械外力作用时，分散状态下具有绝缘外壳的 LM 液滴被击破，流出的 LM 重新聚集形成新的导电路径。利用 CNF 基底网络高黏附性的特点将兼容差及溢出的液态金属填料约束，从而凝聚形成连续导电路径。LM 在 CNF 层间的导电结构如图 5(b) 所示。得到的 80wt%LM 薄膜厚度仅为 300 μm ，并且在 4~18 GHz 宽频率范围内，SE 值可达 65 dB 以上。从以上来看，液态金属是一种未来极具探索应用价值的填料，但到目前为止，受镓铟类合金成本较高及资源分布较少的限制，国内仅少量高校和企业进行研究。

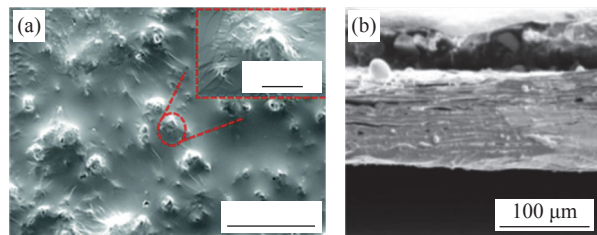


图 5 (a) 聚氯乙烯 (PVC) 基板上镓铟合金 (GIN) 涂层的表面形貌^[42]；
(b) 80wt% 液态金属 (LM) 在纤维素纳米纤维 (CNF) 层间导电结构^[43]

Fig. 5 (a) Surface morphology of gallium indium alloy (GIN) coating on polyvinyl chloride (PVC) substrate^[42]; (b) 80wt% liquid metal (LM) conductive structure between cellulose nanofiber (CNF) layers^[43]

2.2 碳系填料

碳系填料主要包括石墨、碳纳米管 (CNTs)、碳纤维 (CF)、炭黑 (CB) 等^[44]。碳纳米结构及含碳复合材料具有高抗拉强度、高柔韧性、低密度、易加工、优异的导热性和导电性等特点，在电磁

干扰屏蔽及其他功能方面具有广阔的应用前景^[45]。碳系填料同时也由于导电性不如金属填料，只有添加到相对较大的量时才能发挥作用，而对于一般导电高分子复合材料来说，大量的碳填料也将会对产品的力学性能造成不利影响。同时，具有石墨烯蜂窝结构的填料增强基体导电性、导热性效果显著，但这类填料，如石墨烯、碳纳米管，目前在工业领域的应用远不如碳纤维、炭黑、石墨粉，尽管性能优异，但价格昂贵及加工困难限制了工业应用。

2.2.1 炭黑填料

炭黑具有良好的导电性，并且价格低廉，工业应用广泛，但炭黑母粒加工出的产品一般带有深黑色，颜色的限制使炭黑一般被用来生产电工高压电缆表面的黑色涂层^[45-46]。Kim 等^[47]将 CB 填料加入苯四甲酸二酐 (PMDA)、对氨基二苯醚 (ODA) 聚合物溶液，旋涂在玻璃基底并在丙酮和加热诱导相分离作用下形成 CB/PI 多孔涂层。CB 嵌在 PI 多孔结构内部形成的导电网络如图 6(a) 所示。将涂层从玻璃上剥离后通过热压法制备出复合薄膜。经热压后，不仅提高了复合膜的电磁屏蔽性能，在添加 40wt% 的 CB 后得到厚度 1.0 mm 的薄膜，在 800 MHz 到 12 GHz 的 SE 值最高达到 35 dB，同时也克服了当炭黑添加量过高时对薄膜力学性能变差的影响，使脆性复合膜恢复了弹性。Putra 等^[48]用刀刮涂以丙烯酸树脂为成膜物质的 CB 导电油墨至经等离子放电亲水改性后的聚酯棉表面。织物表面等离子体活性物质促进了 CB 填料的黏附，如图 6(b) 所示，此时织物能够屏蔽 100% 开机状态下智能手机产生的辐射。目前，工业生产用的导电炭黑多为乙炔炭黑和高温炉法合成炭黑，其耗能高、污染大的制备方法是炭黑相比其他碳系填料未来能够长久发展的致命缺点，而炭黑发挥作用又往往需要很大的用量。

2.2.2 石墨和石墨烯填料

石墨和石墨烯均为二维片层材料，石墨烯为石墨的单层结构，1 mm 石墨约有 300 万层石墨烯，每层石墨烯均为 sp^2 杂化的蜂窝状片层结构。石墨的电阻率在 $8 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ，而石墨烯的电阻率约为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ，石墨烯具有比石墨更加优异的导电、导热和透光能力，因此被广泛应用于微电子领域^[44]。汪卫东等^[29]以水性丙烯酸树脂为基料，混合了不同粒径的石墨粉，发现 45 μm 的石墨粉、普通石墨粉、纳米石墨粉和膨化后的石墨

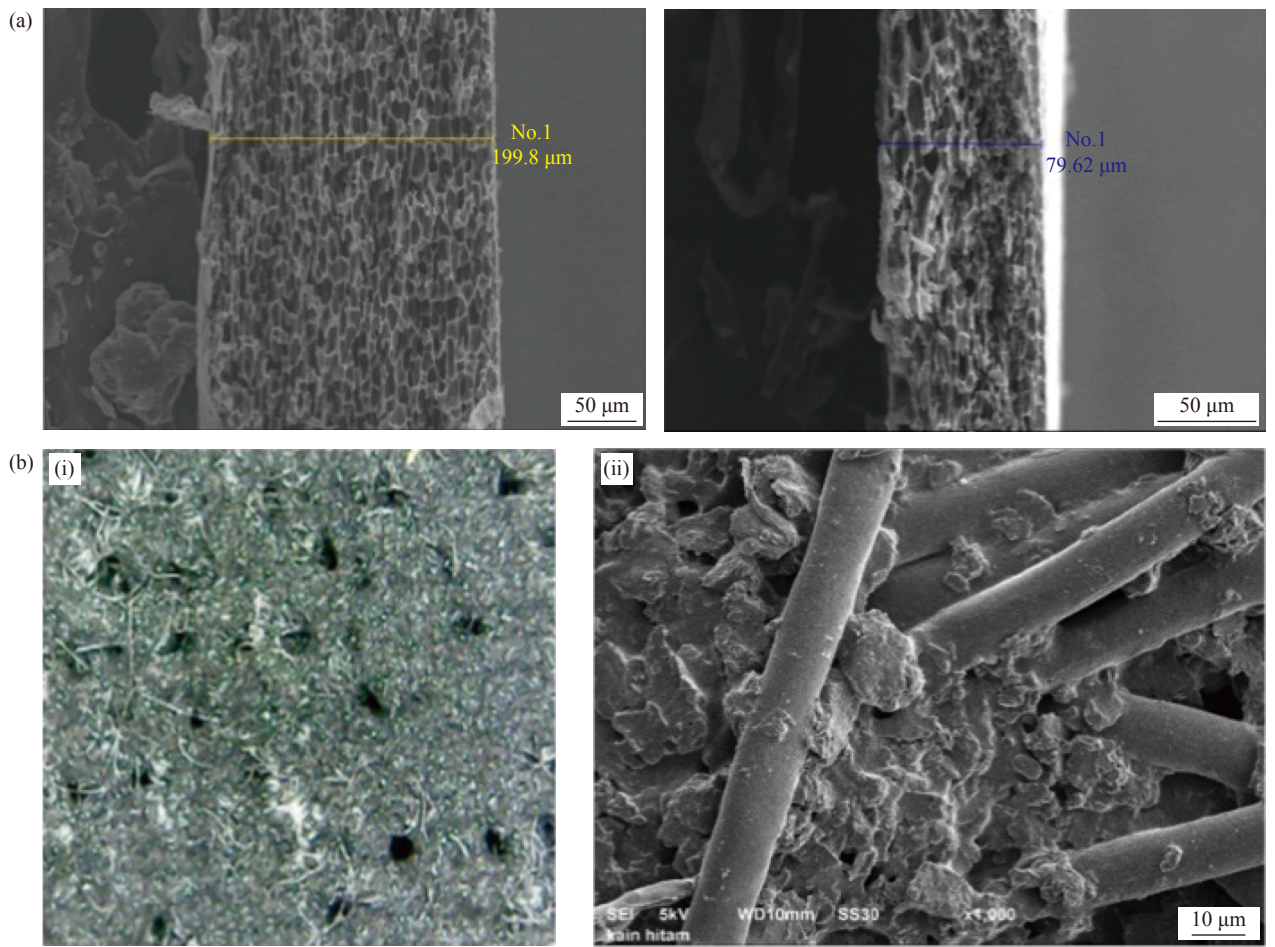


图6 (a) 炭黑/聚酰亚胺 (CB/PI) 多孔涂层中的结构与分布^[47]; (b) CB 导电油墨涂覆后聚酯棉表面光学显微镜图片 (i) 和 SEM 图像 (ii)^[48]
Fig. 6 (a) Structure and distribution of carbon black/polyimide (CB/PI) porous coating^[47]; (b) CB conductive ink coated polyester cotton surface optical microscope image (i) and SEM image (ii)^[48]

粉以质量比 4:2:2:1 混合,并用硅烷偶联剂改性后使用时导电效果最好,在 1 MHz~1.5 GHz 内的 SE 值可达到 30 dB 左右。片状石墨粉在树脂中均匀分散,如图 7(a) 所示。Lan 等^[49]利用导电聚合物 PPy 和 GO 间的静电吸引力,逐层沉积构建了 GO/PPy 电磁屏蔽涂层,由于 GO/PPy 界面引发电磁波的多次反射,通过增加涂层中界面的数量,涂层织物的 SE 值达到 39.1 dB。此外,一旦构建导电网络,涂层中更多的 GO/PPy 界面将导致更强的屏蔽。不同含量 GO 构建的导电网络如图 7(b) 所示。除此之外,也有研究团队将一些生物质材料与化合物经过碳化得到一种类似于石墨烯的碳化物,如 Zheng 等^[50]在脱木质素天然木材 (DW) 表面经过 PDA 涂覆后原位生长银单质,最后由 1 200℃ 高温热处理得到一种多孔结构的碳化物,所得碳化物作为导电填料与环氧树脂基体混合后在模具中脱气、固化,得到具有高导电性的碳/环

氧树脂薄膜。1 200℃ 的高温碳化使 DW 和 PDA 石墨化,涂覆的富含大量 N 元素 PDA 涂层类似于一种 N 掺杂多层石墨烯导体。碳化后的“类石墨烯”涂层如图 7(c) 所示,箭头所指处为碳化结块。工业生产涂料通常使用不同粒径和结构的石墨粉,石墨粉同炭黑一样往往需大量添加,此时制品的力学性能将受到不利影响;膨胀后的石墨粉通过插层剥离可以制得片状石墨烯,实验室中通常采取 Hummer 法,使用鳞状石墨、高锰酸钾、浓硫酸制备石墨烯,得到的石墨烯易团聚,复杂的制备方法及不易分散的缺点限制了大规模生产。

2.2.3 碳纳米管和碳纤维填料

CNTs 和 CF 同属高长径比的一维线状材料,因此二者均能较容易构成导电回路。CNTs 由单层或多层蜂窝状石墨烯网络结构卷曲而成,多个同心排列的单壁碳纳米管 (SWCNTs) 构成多壁碳纳米管 (MWCNTs) 结构,电磁波在腔壁间可进行多

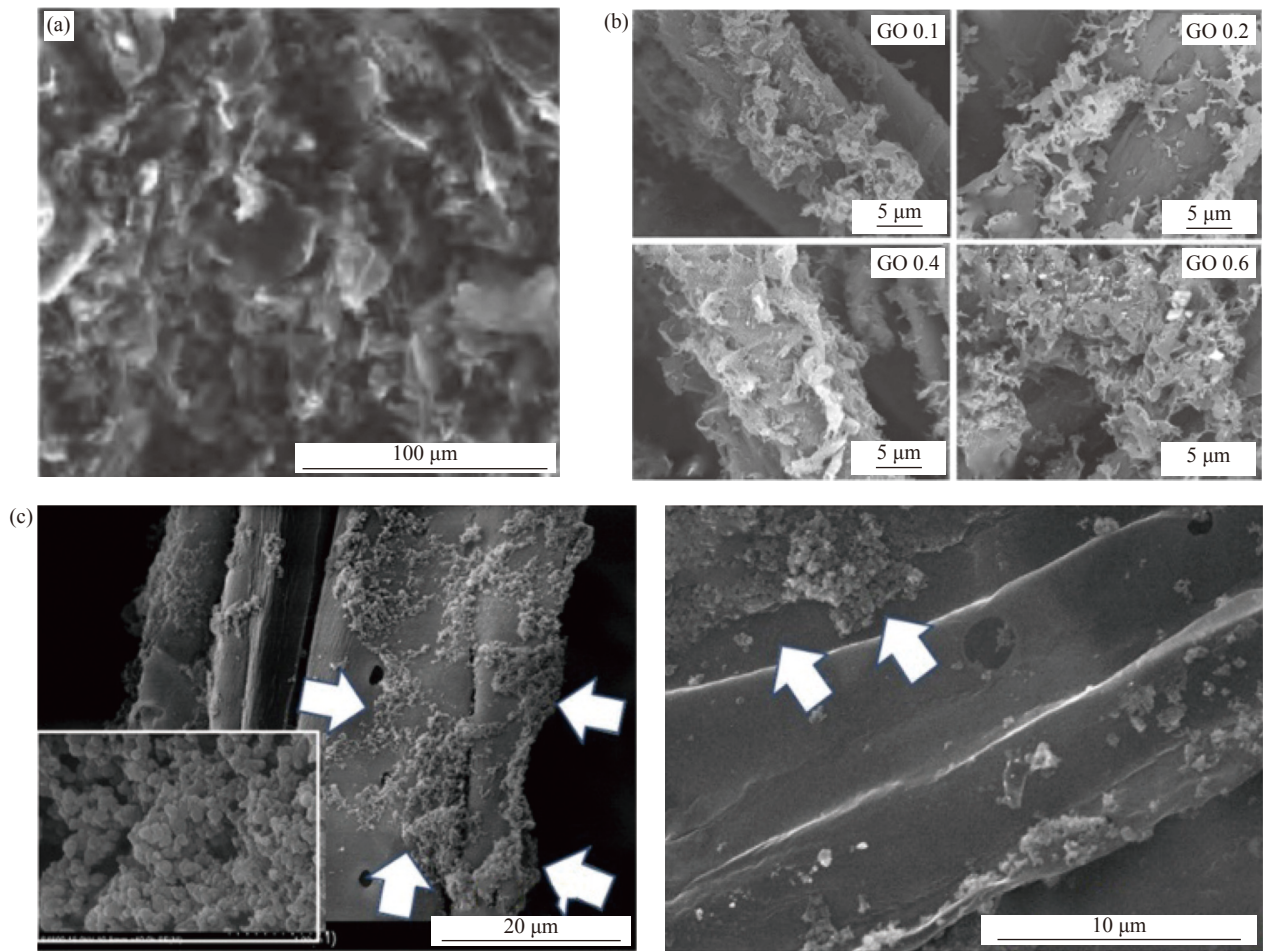


图7 (a) 片状石墨粉在树脂基体分散状态^[29]; (b) 不同含量氧化石墨烯 (GO) 构建的导电网络^[49]; (c) 碳化涂层表面结构^[50]

Fig. 7 (a) Dispersion state of flake graphite powder in resin matrix^[29]; (b) Conductive network constructed by different content of graphene oxide (GO)^[49]; (c) Carbonized coating surface structure^[50]

重反射，因此 CNTs 的导电性理论上强于 CF^[51]。CF 是一种具有较好柔韧性、机械强度的人造纤维，但单独使用往往导电性不足，且 CF 主要是以反射为主的电磁屏蔽机制。另外，CF 一般在基体中是离散分布^[52]，因此 CF 较少单独使用，一般需要与其他高导电性材料复合后应用于以吸收为主要机制的环保型电磁屏蔽产品。Yang 等^[53]用电泳沉积法 (EPD) 在陶瓷表面镀上一层 CNTs 涂层，采用化学蒸汽渗透法将碳化硅 (SiC) 渗透到 CNTs 导电网络的开孔中。SiC 表面沉积更完整的 CNTs 形成导电网络，起到电桥的作用，从而有效地提高了复合材料的导电性。如图 8(a) 所示，SE 值随 EPD 持续时间的增加而增加。在 EPD 持续时间为 15 min 时，SE 值为 42~43 dB。Hu 等^[54]将 Fe₃O₄ 改性 CNTs，得到磁性 CNTs (mCNTs)，利用喷雾沉积法在聚丙烯 (PP) 基底上得到 Ag/mCNTs 涂层，涂层结构中 CNTs 包裹 Ag 颗粒，形成一种内嵌

Ag 的 CNTs 导电网络结构，如图 8(b) 所示，这很好地增强了导电性，在 8.2~12.4 GHz 频率范围内，Ag/mCNTs 复合涂层的 SE 值为 61.1 dB，比 SE (SSE/t) 值为 2 811.78 dB·cm²/g。CNTs 尺寸小、高长径比的特点决定了它相较其他碳系填料在微电子领域具有更好的应用前景，但这些特点同样使 CNTs 在基体的分散性差。而 CF 大尺寸、高长径比的特点决定了它在建筑、航空等重工业领域比其他碳系填料应用更加广泛。

2.3 金属氧化物系填料

金属氧化物系填料较金属填料而言虽然导电性不足，但有着价格低、稳定性好、低频波段屏蔽性能好的优点，因此常常用作抗静电涂料。目前所用金属氧化物系填料根据导磁和导电两种屏蔽方式划分，导磁为主的填料主要是具有铁磁性的矿物、含 Fe、Ni 元素的铁氧体^[55-57]或钙钛矿结构铁电陶瓷^[58]；导电为主的填料主要是铋掺杂氧

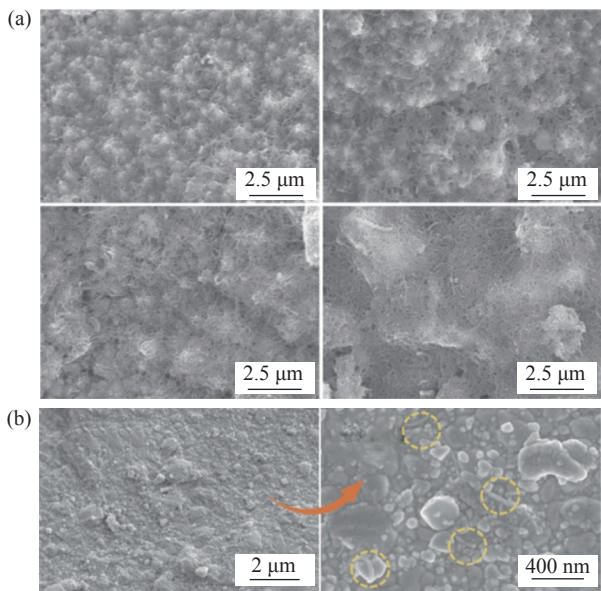


图 8 (a) 表面沉积碳纳米管 (CNTs) 导电网络^[53]; (b) 内嵌 Ag 的 CNTs 导电网络结构^[54]

Fig. 8 (a) Carbon nanotubes (CNTs) conductive network deposited on the surface^[53]; (b) Ag-embedded CNTs conductive network structure^[54]

化锡 (ATO)^[59-60] 和铝掺杂氧化锌 (AZO)^[61] 这类半导体性质的无机粉体, 这类粉体一般通过磁控溅射法在基底上镀层。ATO 和 AZO 具有良好的导电性和透光性, 结构分别与氧化锡和氧化锌相同但晶胞参数不同, 有望替代成本较高的氧化铟锡 (ITO) 透明导电薄膜。Saini 等^[62] 以 PANI 为基体, 分别以铁氧体 Fe_3O_4 和钙钛矿结构铁电陶瓷 BaTiO_3 为填料制备了两种涂层, 两种填料均匀分散在 PANI 基体的涂层形貌如图 9(a) 所示, 其中 Fe_3O_4 改善了磁性能、 BaTiO_3 增强了 PANI 的介电能力, Ku 波段屏蔽研究表明, 纯 PANI 涂层织物的 SE 值为 15.3 dB, 加入 BaTiO_3 和 Fe_3O_4 纳米颗粒后分别增强到 16.8 dB 和 19.4 dB, 这种增强可以归因于阻抗匹配的改善及额外的介电/磁损耗。Choi 等^[61] 通过直流磁控溅射法在玻璃基底上生长了退火 AZO(45 nm)/Ag(9 nm)/AZO(45 nm) 多层膜。图 9(b) 为退火 AZO/Ag/AZO 薄膜在原子力显微镜下观察到的薄膜结构, 致密均匀的突起为残余应力所致, 薄膜在蓝牙的频率范围内的 SE 值约 39 dB, 高于 60 μm 的商用铜箔。Koebel 等^[63] 利用溶胶-凝胶法在玻璃基板上形成多层 ATO 涂层。在溶胶形态时将混合液沉积在基板上, 通过滴加环氧丙烷 (PO) 控制凝胶化, 在凝胶形成时进行烧结, 得到致密的 ATO 涂层。涂层导电性良好, 在锑 (Sb) 含量至 9.0wt% 时, 单层 (厚度 121 nm) 电

阻率下降到 0.018 $\Omega\cdot\text{cm}$, 此时形成相互接触的 ATO 互连导电网络结构如图 9(c) 所示。

2.4 其他填料

近些年来通过不断拓展, 其他用于电磁屏蔽导电涂料的填料如二维过渡金属碳化物/氮化物 (MXene)、金属有机框架 (MOF) 等。

2.4.1 MXene 填料

MXene 是一种除石墨烯之外另一种电学性能非常优异的二维片状纳米材料, 通过对 MAX 相化学刻蚀剥离而来, MXene 通式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, 其中 M 是过渡金属, X 是氮或碳, T 代表表面端基 ($-\text{OH}$ 、 $=\text{O}$ 或 $-\text{F}$)^[64]。MXene 在结构上同时具备金属键和共价键, 因此 MXene 具有优异的金属导电性、亲水性和化学活性, 在电磁屏蔽涂层、薄膜中具有相当的应用价值。Bai 等^[65] 通过将 MXene 与 AgNWs 从下到上旋涂至玻璃基底, 再将 PU 树脂刮涂在表面, 退火处理后剥离以 PU 为基底的 MXene-AgNWs 透明导电薄膜, 表面形貌如图 10(a) 所示, 光滑的表面形貌有利于透光度和导电性能的提高, 高导电性的片状 MXene 可以提供新的电子传输方式来降低 AgNWs 的内阻, 在 8~13 GHz 的方阻为 16 Ω/sq , 透过率为 86.1%, SE 值为 27.8 dB。Ma 等^[66] 使用 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、介孔 SiO_2 对 MXene 改性, 合成一种磁性 MXene- SiO_2 材料, 并以正硅酸四乙酯为成膜物质, 将改性后的 MXene 作为填料制备了一种介电性能和磁性能都良好的涂层, 其层状网络结构的表面形貌及屏蔽原理如图 10(b) 所示, 涂层 SE 值达 38.14 dB。MXene 是近几年新发现的一种性能极佳的纳米材料, 导电性介于碳系填料与金属填料之间, 同时也比金属耐腐蚀, 这使 MXene 有望取代石墨烯, 但 MXene 通过氢氟酸刻蚀、插层剥离的复杂方法制备决定了 MXene 目前只能在实验室小规模研究。

2.4.2 MOF 填料

MOF 是近年来研究较火热的一种三维多孔结构无机-有机杂化材料, 结构上以金属离子为中心连接有机配体, 低密度、大孔隙率、高比表面积、结构多样化且可控的特征使 MOF 可以与石墨烯、MXene、Ni 等其他材料杂化改性, 来强化电性能或磁性能。MOF 前驱体的热退火可以保持磁性纳米粒子的分散和原始的微纳米结构, 是制备具有良好电磁衰减性能的金属碳基材料的最佳策略^[67]。MOF 根据中心金属离子和有机配体不同分为不同

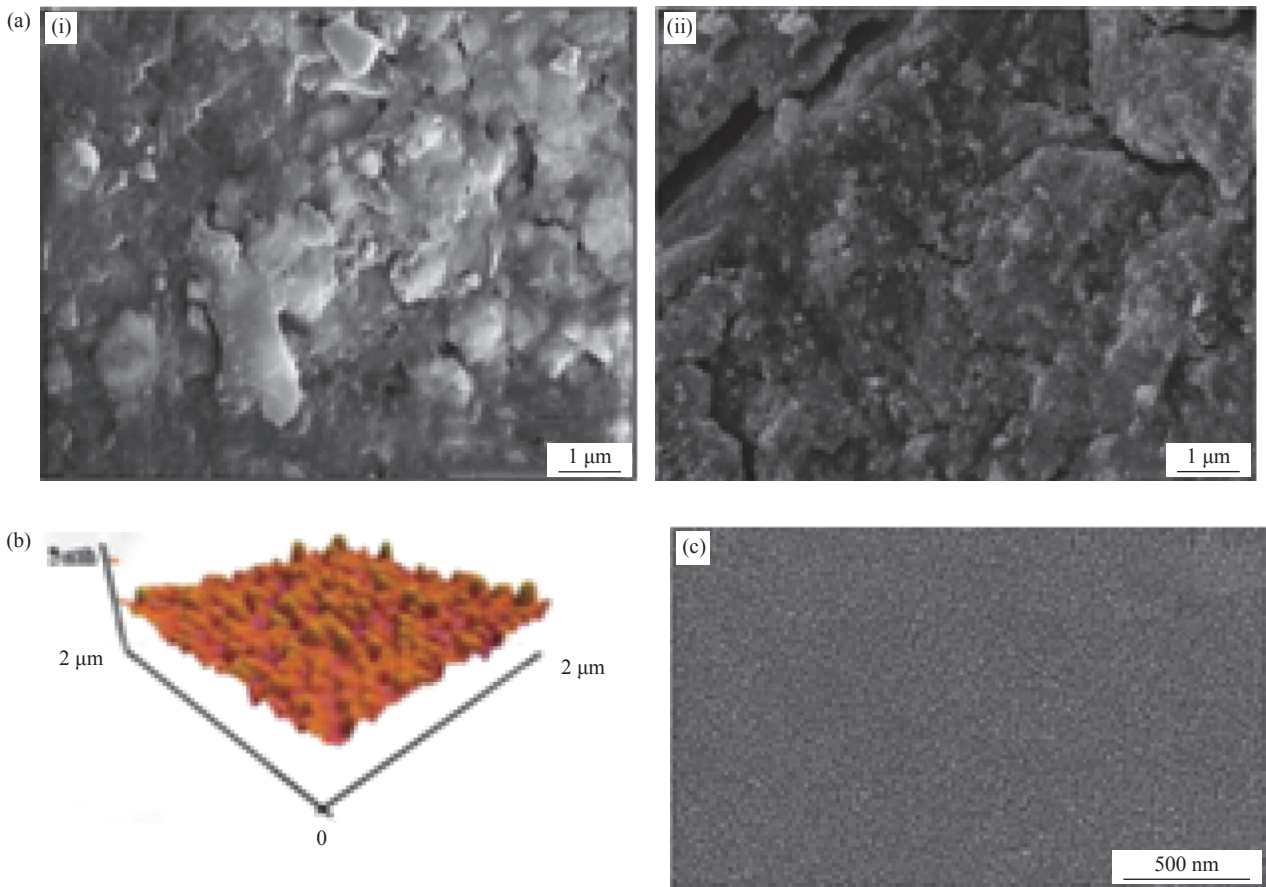


图 9 (a) 不同填料 Fe₃O₄ (i) 和 BaTiO₃ (ii) 分散在聚苯胺 (PANI) 基体的涂层形貌^[62]; (b) 铝掺杂氧化锌 (AZO)/Ag/AZO 薄膜 AFM 图像^[61]; (c) 9.0% 锑掺杂氧化锡 (ATO) 互连导电网络结构^[63]

Fig. 9 (a) Coating morphology of different fillers Fe₃O₄ (i) and BaTiO₃ (ii) dispersed in polyaniline (PANI) matrix^[62]; (b) AFM images of aluminum-doped zinc oxide (AZO)/Ag/AZO films^[61]; (c) 9.0% antimony doped tin oxide (ATO) interconnective network structure^[63]

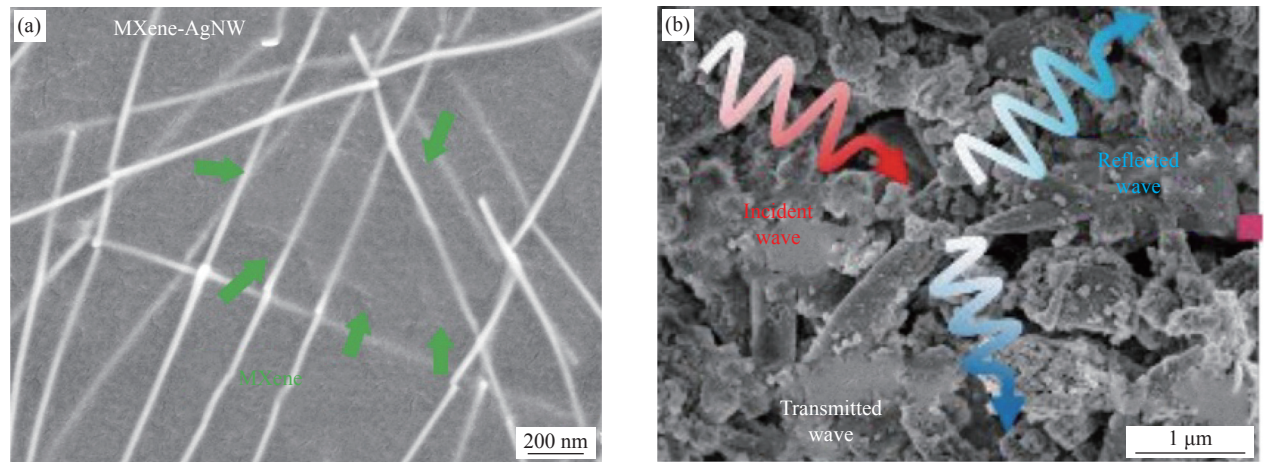


图 10 (a) MXene-银纳米线 (AgNW) 透明导电薄膜表面导电结构^[65]; (b) 磁性 MXene-SiO₂ 涂层表面层状网络及屏蔽原理^[66]

Fig. 10 (a) Surface conductive structure of MXene-silver nanowires (AgNW) transparent conductive film^[65]; (b) Layered network and shielding principle of magnetic MXene-SiO₂ coating surface^[66]

结构的材料，其中类沸石咪唑骨架材料 (ZIF) 是以磁性较强的 Co(II) 和 Zn(II) 为中心离子与咪唑配体分别合成为 ZIF-67^[68-69] 和 ZIF-8^[70]，二者具有相对较好的介电常数，对介电损耗有较大的影响，

其中由于 C/Co 粒子的电磁性能更加优异，现在研究多使用 ZIF-67 来改善屏蔽性能。Wu 等^[71] 通过在碳纤维无纺布 (CFC) 上涂覆叶片型沸石咪唑酸盐框架 (B-ZIFL) 涂层，纤维布及表面涂层上 B-

ZIFL 密集排列结构如图 11(a-i) 所示，这种叶片结构更有利于咪唑沸石结构转化为内嵌 Co 纳米颗粒的 CNTs，转化为 CNTs 后网络结构见图 11(a-ii)，这种结构增强了热导率和电磁屏蔽性能，SE 值为 38.4 dB。Yan 等^[69]通过真空辅助浸渍制备碳纤维毡 (CFelt)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和 ZIF-67 的复合材料，之后利用热处理将 ZIF-67 热解，在 CFelt 表面原位生长出负载有 Co 纳米颗粒的碳纳米管 (Co@CNTs)。经高温处理后在 CFelt 上生长的 ZIF-67 原位转化的 CNTs 不仅与 CFs 有机连接，形成低界面热阻的结构网络，而且含有具有磁性的 Co 纳米颗粒，浸渍后的表面涂层中负载 ZIF-67 如图 11(b-i)、导电网络接触结构如图 11(b-ii) 所示。基于 CFs 和含 Co、CNTs 网络结构的导电性和稳定磁性使 CFelt@酸化碳纳米管 (ACNT)/PDMS 在 8~40 GHz 的 SE 值大于 35 dB。值得注意

的是，Ku 波段样品的 SE 值高达 75 dB。MOF 类填料较其他种类填料具有结构的可控性与多样性，能够通过与多种材料杂化改性来赋予涂料更多的功能，但同时这种结构的调控往往不易大规模实现。

3 成膜物质对屏蔽性能的影响

成膜物质作为构成导电涂料的重要组成部分，是包覆导电涂料的基底，它的可加工性、热稳定性、力学性能等都将会对涂层的使用产生非常大的影响。作为涂料使用，一般还要考虑聚合物的黏度、吸附性及填料在内部的分散性。目前常用成膜物质包括环氧树脂 (EP)、聚氨酯 (PU)、丙烯酸树脂 (PAA) 等，以下主要介绍这三类相对来说最常用的聚合物基底。

3.1 环氧树脂

环氧树脂是一种具有良好的力学性能和稳定

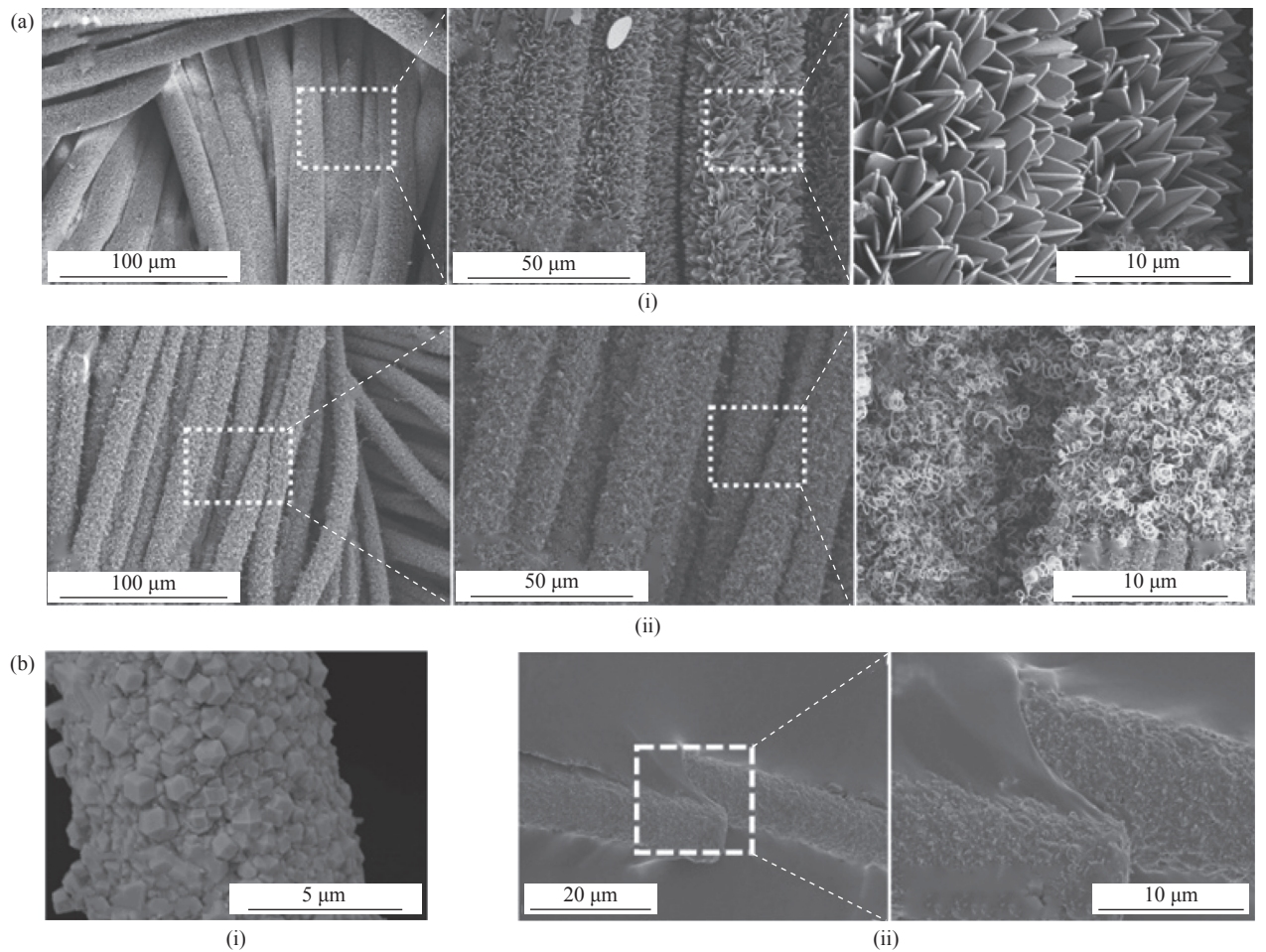


图 11 (a) 碳纤维无纺布涂层表面^[71]: (i) 叶片型沸石咪唑酸盐框架 (B-ZIFL) 密集排列结构; (ii) 转化为 CNTs 后结构; (b) 碳纤维毡 (CFelt) 表面浸渍涂层^[69]: (i) 负载 ZIF-67; (ii) 导电网络接触结构

Fig. 11 (a) Carbon fiber nonwoven coating surface^[71]: (i) Leaf-type zeolite imidazolate framework (B-ZIFL) dense arrangement structure; (ii) Structure after conversion to CNTs; (b) Carbon fiber felt (CFelt) surface impregnated coating^[69]: (i) Load ZIF-67; (ii) Conductive network contact structure

性的热固性树脂，作为树脂基体来说，环氧树脂有较低的固化收缩和优异的加工性^[72]。环氧树脂基涂料一般在结构中各个方向都具有良好的导电性，因此环氧树脂是市面上应用相对最广泛的成膜物质^[73]。环氧树脂由于具有大量含氧官能团，这决定了它能与填料很好的接触，并且能够对环氧树脂进行功能化改性来提升涂层的电磁屏蔽性能、耐盐雾性及力学性能等。缺点是环氧类聚合

物通常带有较大的致癌性。Li等^[74]通过引入 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对环氧树脂进行改性，作为水泥砂浆的吸波防腐涂料，改性后涂层表面如图12所示，较未改性涂层增加了粗糙度，从而提高了涂层的断裂强度。结果表明，在 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量为3wt%时，与纯环氧树脂涂料相比，其不仅提高了涂层的附着性、抗渗透性，而且SE值在8.96 GHz时达34.39 dB。

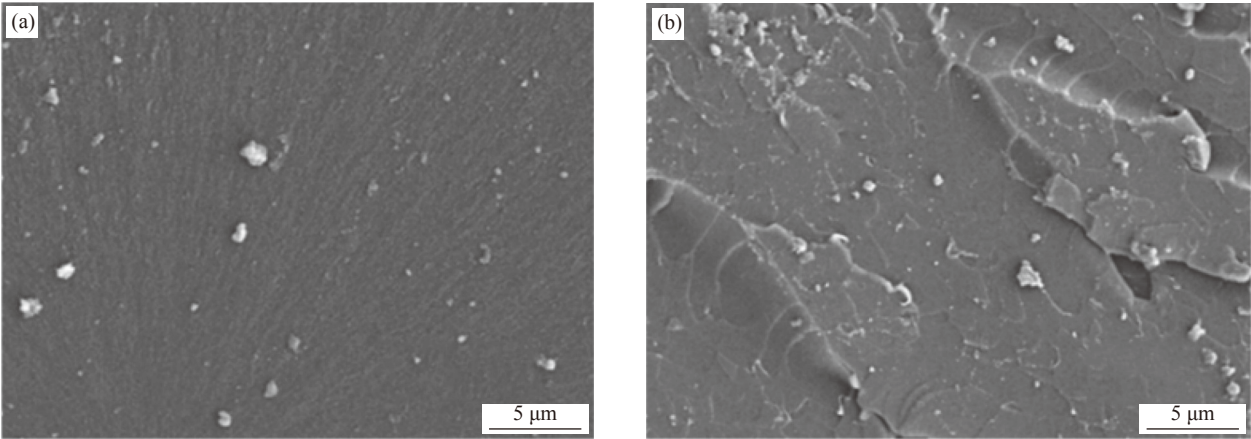


图 12 涂层表面形貌^[74]: (a) 纯环氧树脂涂层; (b) $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 改性树脂涂层

Fig. 12 Coating surface morphology^[74]: (a) Pure epoxy resin coating; (b) $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ modified resin coating

3.2 聚氨酯

PU 价格低廉、软硬度可调、易加工，具有优异的抗拉伸性能、耐磨性^[38, 75]。而水性聚氨酯 (WPU) 是一种以水代替有机溶剂作为分散介质的一种新型聚氨酯体系，低毒、环保、成膜性好的特点吸引了大量研究者，制备的无污染涂料、薄膜广泛应用于医疗、电子、建筑等领域^[34]。WPU 基体的涂层和薄膜在具有良好的导电性的同时也兼具柔韧性和低毒性，在柔性电子器件及可穿戴织物上用途较广泛，Qu 等^[76]通过丝网印刷在 PI 织物上刷涂了 $\text{FeCoNiO}_x\text{-PDA-rGO/WPU}$ 涂层用于微波吸收织物。导电填料和 WPU 混合涂层为微波吸收层，外层疏水 PDMS 层作为微波传输层，在 X 波段表现出的 SE 值为 74.70 dB。织物表面涂层形貌如图 13(a) 所示。热塑性聚氨酯 (TPU) 在聚氨酯体系中具有优异的耐老化、高拉力、高张力的特点，Menon 等^[77]利用了 TPU 这些特点将 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 共价交联到 TPU 基底上，通过它们的协同效应获得了优异的电磁波屏蔽和自修复性能，使样品在 8~18 GHz 波段的 SE 值为 36 dB。当以厚度约 1 mm 的薄涂层形式使用时，SE 值达到 28 dB。

另外，TPU 基底赋予了涂层在吸波生热后利用产生的高熵能够自愈合，这也延缓了涂层的寿命。涂层表面及自愈合过程如图 13(b) 所示。

3.3 丙烯酸树脂

丙烯酸树脂是由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合而成的一种高聚物。未改性的单组分丙烯酸树脂虽然具备优异的抗化学腐蚀性能和较低的成本，但其硬度、黏附性较差，制备涂层与薄膜时所需的工艺时间较长，且所得制品容易产生缺陷，因此有时需要使用其他纳米填料或偶联剂对丙烯酸树脂乳液改性，或者与其他树脂共混使用^[78-79]。赵海震等^[80]探究了水性丙烯酸树脂与导电填料以不同比例的添加量对涂料电磁屏蔽性能的影响，结果表明： $m(\text{水性丙烯酸树脂}):m(\text{银粉}):m(\text{石墨}):m(\text{炭黑})$ 质量比为 5 : 3 : 2 : 0.8 时，涂层 (厚度为 (0.4 ± 0.02) mm) 的 SE 值在 X 波段达 42 dB，此时导电填料能够均匀分散在水性丙烯酸树脂基体。如图 14(a) 所示，当炭黑添加过多时在涂层表面则容易团聚。如图 14(b) 所示为 5 : 3 : 2 : 1.2 时涂层表面形貌，过量的添加造成丙烯酸树脂流动性变差，导致涂料电阻变大。

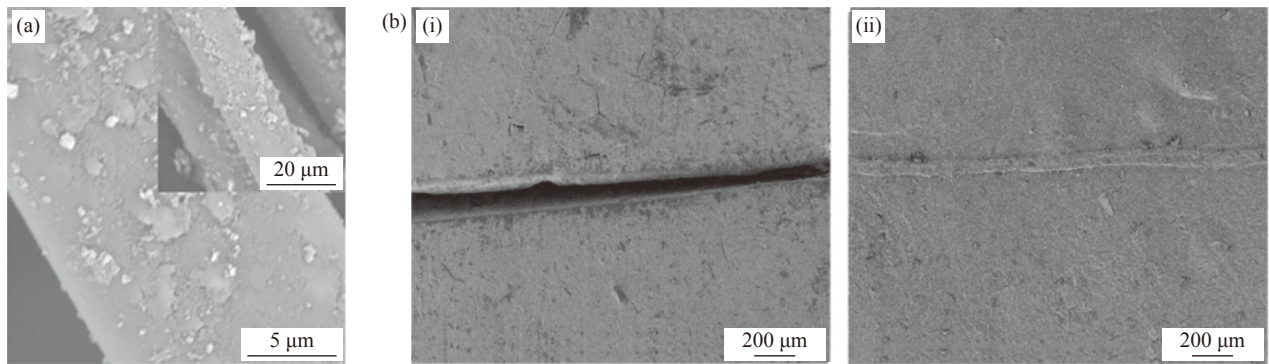


图 13 (a) PI 织物 FeCoNiO_x-PDA-RGO/水性聚氨酯 (WPU) 涂层^[76]; (b) 自愈合涂层^[77]: (i) 划痕样品; (ii) 微波吸热后自愈合

Fig. 13 (a) FeCoNiO_x-PDA-rGO/waterborne polyurethane (WPU) coating on PI fabric^[76]; (b) Self-healing coating^[77]: (i) Scratch sample; (ii) Self-healing after microwave endothermic

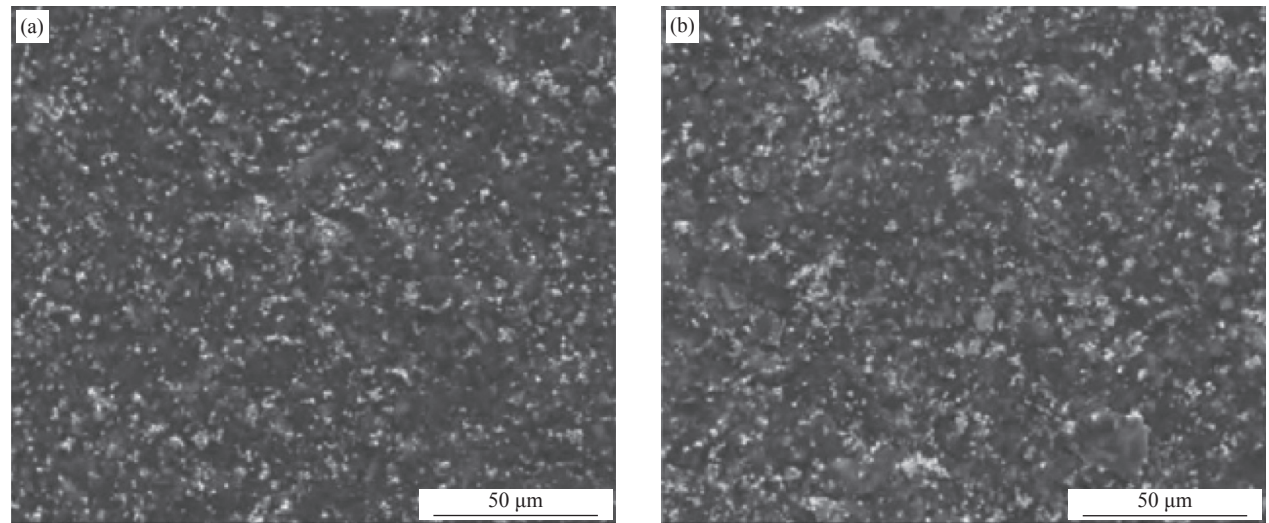


图 14 不同水性丙烯酸树脂：银粉：石墨：炭黑质量比下涂层的表面形貌：(a) 5：3：2：0.8；(b) 5：3：2：1.2^[80]

Fig. 14 Coating surface morphology for different mass ratio of waterborne acrylic resin：silver powder：graphite：carbon black: (a) 5：3：2：0.8; (b) 5：3：2：1.2^[80]

4 其他组分对屏蔽性能的影响

4.1 固化剂

目前，电子工业领域越来越趋向于使用环保型水性涂料，固化剂的种类、用量对水性涂料的硬度、耐高温、耐腐蚀性等有很大影响。加工时，通常将高聚物成膜物质通过电子印刷、浇铸、喷涂、刮涂等方式涂覆于基体，通过添加少量固化剂达到固化交联的作用，水性涂料固化的原理是作为成膜物质的树脂与富含大量活性官能团的固化剂反应，形成立体交联网络。

根据产品需求不同，固化剂的用量与种类也应做出合适的选择。在施工过程中，工件上的涂层发生脆断往往就是由于固化剂添加过量，而固化剂过少时，水性涂料固化不完全容易造成涂层假干^[81]。阴极电泳涂料作为水性涂料的一种，通常使用封闭型异氰酸酯作为固化剂，通过混合醇

醚类加速固化^[82]；溶剂型环氧树脂涂料则通常使用低分子聚酰胺或酚醛胺作为固化剂，溶剂挥发过程中发生固化反应^[8]。

4.2 溶剂

工业生产涂料由于大多是使用环氧类树脂作为成膜物质，因此溶剂的选择上通常选用极性大的芳香烃类、酯类、醚类、酮类、醇类作为溶剂，如甲苯、二甲苯作为橡胶涂料的溶剂；正丁醇作为丙烯酸树脂涂料；乙酸丁酯可用于聚氨酯的溶剂；丙酮可与其他溶剂共同使用，来改善涂料成膜性。这些溶剂的溶解性较大，但普遍也具有一定的毒性，因此，未来着手开发水性涂料将减少有毒溶剂挥发导致的环境污染。

4.3 功能性助剂

涂料中常用功能性助剂主要包括增塑剂、增稠剂、填料分散剂等。当在涂料中添加小剂量的

助剂时,能够有效改善涂料因黏度、填料团聚等加工困难的问题,以此确保最终涂层良好的力学性能与导电性。

增塑剂的作用是通过分子中的活性基团与高聚物长链发生反应,从而降低分子链之间的作用力,起到柔顺、增韧的作用。另有一些陶瓷晶须加入到聚合物基体后能够吸收断裂的能量,达到增韧和增强双重效果,如 SiC、Si₃N₄ 晶须。

增稠剂与增塑剂相反,能够增大涂料的黏度,以防刷涂过程由于黏度过小而产生涂料的流挂。涂料中的增稠剂一般分为无机和有机两种,无机增稠剂为一些无机黏土(如高岭土、蒙脱土等膨润土)、白炭黑及碳酸钙等,这类增稠剂通过吸水膨胀达到增稠目的;有机增稠剂为纤维素类、多糖类、聚丙烯酸类等聚合物,通过分子链与水的氢键作用或分子链间的缠结交联增稠。

填料分散剂一般根据填料不同而有所差异,分散剂即表面活性剂,通过活性基团降低填料粒子的比表面能,起到填料在基体均匀分散的作用。实验室中合成的表面活性剂由于不好选择且分散大量填料时效果相对不稳定而在生产中限制使用,工业生产涂料常使用硅烷偶联剂或者钛酸酯偶联剂与填料进行共混改性以节省成本和时间。

5 电磁屏蔽导电涂料的应用

性能良好的电磁屏蔽导电涂料具有优异的导电性,目前,许多研究者为了解决电子设备辐射电磁波的危害,同时进一步提高电子器件的功能性而进行了大量研究。Li 等^[83]通过将酸刻蚀的聚对苯二甲酸乙二醇酯(EPET)织物浸渍于 Ag 油墨中,再经过 PDMS 处理,制备出用于人体运动监测和可穿戴电子设备的 EPET-Ag-PDMS 织物。Ag 油墨作为涂层中的导电组分、PDMS 使涂层能够防水。这种织物在 8~12 GHz 频率范围内的平均 SE 值为 74.8 dB,在 12~18 GHz 频率范围内 SE 值为 76.6 dB。于此同时,此织物还具备优异的导电性、可拉伸性、耐洗性、快速响应性,在经过 50% 的应变拉伸 1 000 次后仍然不降解,并且该织物在水洗 300 min 后 SE 值依旧高达 70 dB。Ag 本身的抗菌性使该制品能够达到生产人体传感器、电子皮肤等亲肤性电子设备的毒理性要求,经涂层涂覆后的织物能够很好地应用于生物医学工程领域。Lan 等^[84]通过逐步组装技术,在亲水性织物上通过表面带负电的 MXene 为第一层,带正电

的聚醚酰亚胺(PEI)为第二层,逐层循环构建了 MXene/PEI 交替纳米涂层。这些带负电的 MXene 上的亲水基团由于氢键作用,加强了与织物的结合力。在约 500 nm 厚度时,涂层的 SE 值达 20.13 dB,并能很好保持了织物的柔韧性和透气性,同时加强了织物的阻燃性。通过将该织物用于蓝牙耳机的耳机套,成功将蓝牙耳机产生的 1.29 μ T 的电磁辐射减小为 0.00 μ T,该耳机套证明了电磁屏蔽涂料能够应用于日常的家用电子领域,为电磁屏蔽涂料走进大众提供了一种新方法。Xie 等^[85]报道了一种化学气相沉积(CVD)法生长工艺加工的铁磁性石墨烯石英纤维。石英织物表面涂覆了约 20 nm 厚的氮掺杂石墨烯涂层,在 1~18 GHz 表现出 107 dB 的卓越 SE 值,可将其应用于规模化开发轻柔、耐用的反电子侦察涂层。这是将传统工业石英纤维与新型石墨烯材料结合产业化并应用于军事领域的范例。Li 等^[86]将水热法合成的 3D 石墨烯/Fe₃O₄ 复合填料与水性清漆共混复合。经测试,此种涂料在 8~12 GHz 时 SE 值最高约 20 dB,达到了商用标准。另外,将其刷涂到生铁表面,并在城市水和海水中连续浸泡 3 天,相较普通商用防锈漆并未发生脱落和锈蚀,表现出很好的耐腐蚀性能。石墨烯相较金属在海洋环境下不易构成原电池,因此这种石墨烯复合电磁屏蔽涂料展现了在船舶及海上风电领域的工业价值,能够在保证屏蔽电磁干扰的同时维持在高氧高盐环境下的稳定。

6 结论

本文综述了电磁屏蔽导电涂料的屏蔽、导电机制及不同导电填料、成膜物质对电磁屏蔽性能的影响。对于当前紧张的国际形势,信息安全和环境污染都是我国急需解决的大问题,发展宽波段、高效能、高吸收、低成本的导电涂料刻不容缓。导电填料对涂料的性能至关重要,目前仍旧存在以下问题:

(1) 填料的种类、尺寸、结构、形貌、填料与填料间的相互作用、填料与基底间的相互作用都会对产品性能造成很大的影响,这其中详细的机制及如何将这些机制应用到生产中,仍旧需要进一步探索;

(2) 导电填料根据基底和不同的使用环境也会出现问题,如金属基底在潮湿环境下容易与涂料中的金属填料构成原电池,发生电化学腐蚀;玻

璃基底为了保持透明度,涂层和薄膜必须有高透光率和低雾度;而高分子基底在较高温度使用时的力学性能会被损害,实际使用中容易造成导电不连续。另外,复合材料不管哪种基底都会与填料本身产生不可避免的界面不相容,这也影响了导电填料的接触,如何减少界面作用的影响也是未来需要解决的问题;

(3)目前,国内电磁屏蔽涂料产业仍旧以传统银、铜、镍填料为主,液态金属这一类新兴产业只在一部分地区开始得到生产,金属氧化物填料由于导电性不足还不能应用到市场,二维过渡金属碳化物/氮化物(MXene)和金属有机框架(MOF)这些材料由于合成复杂、生产成本较高的问题也还是仅仅停留在实验室阶段。

这篇综述为各位研究者带来传统和前沿电磁屏蔽涂料产业和研究的认识。我国由于在电磁屏蔽涂料发展初期主要以抗静电涂料为主,因此对高导电性屏蔽涂料投入较早的欧美国家占有相当多的优势,在宽波段、高导电涂料领域我国仍旧被西方国家“卡脖子”。并且我国电磁屏蔽涂料产业集中度较分散,我国以中国电子科技三十三所为产业高地,尽管近些年打破了石墨烯涂料产业化生产的壁垒,但其他企业大多还是以传统铜、镍环氧树脂涂料为主。我们仍需对高端材料的技术创新和科技成果转化方面继续解决工业生产和科研的问题。

参考文献:

[1] KOTSARENKO A, MOLCHANOV O, HAYAKAWA M, et al. Investigation of ULF magnetic anomaly during Izu earthquake swarm and Miyakejima volcano eruption at summer 2000, Japan[J]. *Natural Hazards and Earth System Science*, 2005, 5(5): 63-69.

[2] 金磊. 电磁辐射灾害及其安全设计对策初论[J]. *世界科技研究与发展*, 2002(1): 67-71.

JIN Lei. Preliminary discussion on electromagnetic radiation disaster and its safety design counter measures[J]. *World Sci-Tech R&D*, 2002(1): 67-71(in Chinese).

[3] 师昌绪. 材料大辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 130

SHI Changxu. *Materials dictionary*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994.130(in Chinese).

[4] 刘越洋. 银粉的表面改性及其导电涂料的耐盐雾性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.

LIU Yueyang. Study on surface modification of silver powder and salt spray resistance of conductive coatings[D]. Chengdu: University of Electronic Science and

Technology of China, 2020(in Chinese).

[5] 张晨洋, 张富勇, 刘元军, 等. 电磁屏蔽涂层织物的屏蔽机制及研究进展[J]. *纺织科学与工程学报*, 2020, 37(2): 91-98.

ZHANG Chenyang, ZHANG Fuyong, LIU Yuanjun, et al. Shielding mechanism and research progress of electromagnetic shielding coated fabrics[J]. *Journal of Textile Science and Engineering*, 2020, 37(2): 91-98(in Chinese).

[6] 周双喜, 黄水梅, 邓文武, 等. 掺杂型电磁屏蔽导电涂料研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(3): 604-608.

ZHOU Shuangxi, HUANG Shumei, DENG Wenwu, et al. Research progress of doped electromagnetic shielding conductive coatings[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 31(3): 604-608(in Chinese).

[7] SHEN X, KIM J K. Graphene and MXene-based porous structures for multifunctional electromagnetic interference shielding[J]. *Nano Research*, 2022, 16(1): 1387-1413.

[8] 王惠娟. EMI屏蔽环氧树脂导电涂料的研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2012.

WANG Huijuan. Study on EMI shielding epoxy resin conductive coating[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2012(in Chinese).

[9] YUAN M, FEI Y, ZHANG H, et al. Electromagnetic asymmetric films comprise metal organic frameworks derived porous carbon for absorption-dominated electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 233: 109622.

[10] MA M, TAO W, LIAO X, et al. Cellulose nanofiber/MXene/FeCo composites with gradient structure for highly absorbed electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139471.

[11] XU Z, HUANG Y A, YANG Y, et al. Dispersion of iron nanoparticles on expanded graphite for the shielding of electromagnetic radiation[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, 322(20): 3084-3087.

[12] HUANG Y, CHEN M, XIE A, et al. Recent advances in design and fabrication of nanocomposites for electromagnetic wave shielding and absorbing[J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14(15): 4148.

[13] 杨江, 熊政伟, 王雨, 等. 成型压力和脱模剂添加量对FeNiMo磁粉芯磁导率和损耗的影响[J]. *磁性材料及器件*, 2023, 54(1): 42-49.

YANG Jiang, XIONG Zhengwei, WANG Yu, et al. Effects of molding pressure and release agent addition on permeability and loss of FeNiMo magnetic powder cores[J]. *Journal of Magnetic Materials and Devices*, 2023, 54(1): 42-49(in Chinese).

[14] ZHANG D Q, LIU T T, SHU J C, et al. Self-assembly con-

- struction of WS(2)-rGO architecture with green EMI shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(30): 26807-26816.
- [15] YAN A, LIU Y, WU Z, et al. RGO reinforced Cu foam with enhanced mechanical and electromagnetic shielding properties[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 21: 2965-2975.
- [16] AL-SALEH M H, SUNDARARAJ U. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites[J]. *Carbon*, 2009, 47(7): 1738-1746.
- [17] 陈锦宏, 李玮. 电磁屏蔽导电涂料[J]. 广州化学, 2002(1): 44-47.
- CHEN Jinhong, LI Wei. Electromagnetic shielding conductive coatings[J]. *Guangzhou Chemical*, 2002(1): 44-47(in Chinese).
- [18] VALLÉS C, ZHANG X, CAO J, et al. Graphene/polyelectrolyte layer-by-layer coatings for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(8): 5272-5281.
- [19] OSKOUYI A B, MERTINY P. Monte Carlo model for the study of percolation thresholds in composites filled with circular conductive nano-disks[J]. *Procedia Engineering*, 2011, 10: 403-408.
- [20] ZARE Y, RHEE K Y. Simulation of percolation threshold, tunneling distance, and conductivity for carbon nanotube (CNT)-reinforced nanocomposites assuming effective CNT concentration[J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(1): 114.
- [21] 庆奕良, 王国志, 刘文兴, 等. 导电涂料的简介及研究现状[J]. 现代涂料与涂装, 2020, 23(11): 41-44.
- QING Yiliang, WANG Guozhi, LIU Wenxing, et al. Introduction and research status of conductive coatings[J]. *Modern Coatings and Coatings*, 2020, 23(11): 41-44(in Chinese).
- [22] 李昕, 郭建喜. 导电涂料的作用机制及应用[J]. 天津化工, 2011, 25(3): 12-16.
- LI Xin, GUO Jianxi. Mechanism and application of conductive coatings[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2011, 25(3): 12-16(in Chinese).
- [23] 王帆, 张金才, 程芳琴. 电磁屏蔽涂料的研究进展[J]. 功能材料, 2022, 53(1): 1033-1040.
- WANG Fan, ZHANG Jincai, CHENG Fangqin. Research progress of electromagnetic shielding coatings[J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(1): 1033-1040(in Chinese).
- [24] 连宁, 范顺宝, 顾昌寅. 电磁屏蔽导电涂料[J]. 电子工艺技术, 1990(5): 33-36, 42.
- LIAN Ning, FAN Shunbao, GU Changyin. Electromagnetic shielding conductive coatings[J]. *Electronic Process Technology*, 1990(5): 33-36, 42(in Chinese).
- [25] 刘发, 刘卓峰, 张为军, 等. 银粉含量及几何特征对银浆流变性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2015, 34(8): 65-68.
- LIU Fa, LIU Zhuofeng, ZHANG Weijun, et al. Effects of silver powder content and geometric characteristics on the rheological properties of silver paste[J]. *Electronic Components and Materials*, 2015, 34(8): 65-68(in Chinese).
- [26] 陈红瑞, 孟昭辉, 邓长福, 等. 偶联剂在涂料中的应用[J]. 天津科技, 2013, 40(3): 88-89.
- CHEN Hongrui, MENG Zhaohui, DENG Changfu, et al. Application of coupling agents in coatings[J]. *Tianjin Science and Technology*, 2013, 40(3): 88-89(in Chinese).
- [27] 鲁琴, 吴宇, 张子卿, 等. 碳基复合环氧树脂导电涂层的制备与性能研究[J]. 有机硅材料, 2022, 36(4): 1-6.
- LU Qin, WU Yu, ZHANG Ziqing, et al. Preparation and properties of carbon-based composite epoxy resin conductive coatings[J]. *Silicon Materials*, 2022, 36(4): 1-6(in Chinese).
- [28] 杨波, 李爽, 张双红, 等. 不同偶联剂对复合纳米导电涂料性能的影响研究[J]. 涂料工业, 2020, 50(6): 1-6.
- YANG Bo, LI Shuang, ZHANG Shuanghong, et al. Effects of different coupling agents on the properties of composite nano-conductive coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2020, 50(6): 1-6(in Chinese).
- [29] 汪卫东, 徐青, 周双喜, 等. 水性石墨电磁屏蔽导电涂料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2013, 27(S1): 29-32.
- WANG Weidong, XU Qing, ZHOU Shuangxi, et al. Preparation and properties of waterborne graphite electromagnetic shielding conductive coatings[J]. *Materials Reports*, 2013, 27(S1): 29-32(in Chinese).
- [30] 陈雪峰, 祝媛, 王芳芳, 等. 丙烯酸酯导电涂料的制备与表征[J]. 中国粉体技术, 2019, 25(6): 43-49.
- CHEN Xuefeng, ZHU Yuan, WANG Fangfang, et al. Preparation and characterization of acrylate conductive coatings[J]. *China Powder Science and Technology*, 2019, 25(6): 43-49(in Chinese).
- [31] 管登高, 孙传敏, 孙遥, 等. 一种新研制的电磁屏蔽涂料及其在EMC中的应用[J]. 电讯技术, 2009, 49(12): 43-46.
- GUAN Denggao, SUN Chuanmin, SUN Yao, et al. A newly developed electromagnetic shielding coating and its application in EMC[J]. *Telecommunication Engineering*, 2009, 49(12): 43-46(in Chinese).
- [32] 管登高, 孙传敏, 孙遥, 等. 片状镀银铜粉/丙烯酸树脂电磁屏蔽复合涂料的研制[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(5): 63-66.
- GUAN Denggao, SUN Chuanmin, SUN Yao, et al. Development of flake silver-plated copper powder/acrylic resin electromagnetic shielding composite coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2011, 30(5): 63-66(in Chinese).
- [33] 束俊杰, 秦卫华, 汪洋, 等. 银导电涂料导电性能的影响因素[J]. 涂料工业, 2022, 52(6): 83-88.

- SHU Junjie, QIN Weihua, WANG Yang, et al. Factors affecting the conductivity of silver conductive coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2022, 52(6): 83-88(in Chinese).
- [34] JIA Y, SUN R, PAN Y, et al. Flexible and thin multifunctional waterborne polyurethane/Ag film for high-efficiency electromagnetic interference shielding, electro-thermal and strain sensing performances[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 210: 108668.
- [35] LI J, CUI M, WANG L, et al. Nonionic waterborne polyurethane/polypyrrole/silver nanowires coating film with high-efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, 804: 139882.
- [36] LI X, QU Y, WANG X, et al. Flexible graphene/silver nanoparticles/aluminum film paper for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Materials & Design*, 2022, 213: 110296.
- [37] KIM K, HUH J Y, HONG Y C. Direct coating of copper nanoparticles on flexible substrates from copper precursors using underwater plasma and their EMI performance[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 265: 114995.
- [38] 张梦欣, 刘让同, 李亮, 等. 聚氨酯掺杂铜粉涂层的电磁特征及其涂层织物的吸波性能[J]. *中国塑料*, 2022, 36(9): 46-52.
- ZHANG Mengxin, LIU Rangtong, LI Liang, et al. Electromagnetic characteristics of polyurethane doped copper powder coatings and microwave absorbing properties of coated fabrics[J]. *China Plastics*, 2022, 36(9): 46-52(in Chinese).
- [39] 张松, 李永, 倪余伟, 等. 水性镍基电磁屏蔽涂料的研究与应用[Z]//全国首届特种涂料及其应用研讨会论文集. 西安:《涂料工业》杂志社, 2007: 122-125.
- ZHANG Song, LI Yong, NI Yuwei, et al. Research and application of waterborne nickel-based electromagnetic shielding coatings[Z]//Proceedings of the First National Symposium on Special Coatings and Their Applications. Xi'an: 'Coating Industry' Magazine, 2007: 122-125(in Chinese).
- [40] ZHAI J, CUI C, REN E, et al. Facile synthesis of nickel/reduced graphene oxide-coated glass fabric for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(11): 8910-8922.
- [41] CHANG J, ZHAI H, HU Z, et al. Ultra-thin metal composites for electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 246: 110269.
- [42] ZHANG M, ZHANG P, WANG Q, et al. Stretchable liquid metal electromagnetic interference shielding coating materials with superior effectiveness[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(33): 10331-10337.
- [43] LIAO S Y, WANG X Y, LI X M, et al. Flexible liquid metal/cellulose nanofiber composites film with excellent thermal reliability for highly efficient and broadband EMI shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 129962.
- [44] 邱穆楠, 段磊, 温变英. 碳系填料填充聚合物基电磁屏蔽材料研究进展[J]. *高分子通报*, 2015(11): 20-27.
- QIU Munan, DUAN Lei, WEN Bianying. Research progress of carbon filler filled polymer-based electromagnetic shielding materials[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2015(11): 20-27(in Chinese).
- [45] SANKARAN S, DESHMUKH K, AHAMED M B, et al. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 114: 49-71.
- [46] 傅明利, 侯帅, 王磊, 等. 高压电缆半导体屏蔽材料研究进展及关键技术分析[J]. *材料导报*, 2023, 37(21): 68-74.
- FU Mingli, HOU Shuai, WANG Lei, et al. Research progress and key technology analysis of semi-conductive shielding materials for high-voltage cables[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(21): 68-74(in Chinese).
- [47] KIM J, KIM G, KIM S Y, et al. Fabrication of highly flexible electromagnetic interference shielding polyimide carbon black composite using hot-pressing method[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 221: 109010.
- [48] PUTRA V G V, MOHAMAD J N, ARIEF D R, et al. Surface modification of polyester-cotton (TC 70%) fabric by corona discharged plasma with tip-cylinder electrode configuration-assisted coating carbon black conductive ink for electromagnetic shielding fabric[J]. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 2021, 28(1): 272-282.
- [49] LAN C, ZOU L, WANG N, et al. Multi-reflection-enhanced electromagnetic interference shielding performance of conductive nanocomposite coatings on fabrics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 590: 467-475.
- [50] ZHENG T, SABET S M, PILLA S. Polydopamine coating improves electromagnetic interference shielding of delignified wood-derived carbon scaffold[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(18): 10915-10925.
- [51] 简彦红, 陈炳耀, 陈明毅. 碳纳米管在功能涂料中的应用与进展[J]. *山东工业技术*, 2019(6): 65.
- JIAN Yanhong, CHEN Bingyao, CHEN Mingyi. Application and progress of carbon nanotubes in functional coatings[J]. *Shandong Industrial Technology*, 2019(6): 65(in Chinese).
- [52] PARK G, KIM S, PARK G K, et al. Influence of carbon fiber on the electromagnetic shielding effectiveness of high-per-

- formance fiber-reinforced cementitious composites[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 35: 101982.
- [53] YANG K, MEI H, HAN D, et al. Enhanced electromagnetic shielding property of C/SiC composites via electrophoretically-deposited CNTs onto SiC coating[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 20187-20191.
- [54] HU L, KANG Z. Enhanced flexible polypropylene fabric with silver/magnetic carbon nanotubes coatings for electromagnetic interference shielding[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 568: 150845.
- [55] ESLAMI-FARSANI R, FARHADIAN S, SHAREGHI B, et al. Structural insights into the binding behavior of NiO with myoglobin[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 347: 117999.
- [56] NG O T, SOH C B, LIU H F, et al. Reduction in EMI with BaTiO₃ and Fe₃O₄ thin film grown by UBM sputtering[J]. *Procedia Engineering*, 2017, 216: 111-126.
- [57] PENG Q, MA M, CHEN S, et al. Magnetic-conductive bi-gradient structure design of CP/PGFF/Fe₃O₄ composites for highly absorbed EMI shielding and balanced mechanical strength[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 133: 102-110.
- [58] YANG Y, KULANDAIVEL A, MEHREZ S, et al. Developing a high-performance electromagnetic microwave absorber using BaTiO₃/CoS₂/CNTs triphase hybrid[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(2): 2557-2569.
- [59] 秋颖, 王彩丽, 王志学, 等. 纳米锑掺杂氧化锡@粉煤灰抗静电复合粉体的制备及机制[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(9): 3483-3492.
- QIU Ying, WANG Caili, WANG Zhixue, et al. Preparation and mechanism of nano antimony doped tin oxide@fly ash antistatic composite powder[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(9): 3483-3492(in Chinese).
- [60] 张昕宇. AZO/Ni/Ag/AZO薄膜的光电性能及其稳定性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- ZHANG Xinyu. Photoelectric properties and stability of AZO/Ni/Ag/AZO films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020(in Chinese).
- [61] CHOI H J, PARK B J, EOM J H, et al. Simultaneous realization of electromagnetic interference shielding, hydrophobic qualities, and strong antibacterial activity for transparent electronic devices[J]. *Current Applied Physics*, 2016, 16(12): 1642-1648.
- [62] SAINI P, CHOUDHARY V, VIJAYAN N, et al. Improved electromagnetic interference shielding response of poly(aniline)-coated fabrics containing dielectric and magnetic nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(24): 13403-13412.
- [63] KOEBEL M M, NADARGI D Y, JIMENEZ-CADENA G, et al. Transparent, conducting ATO thin films by epoxide-initiated sol-gel chemistry: A highly versatile route to mixed-metal oxide films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(5): 2464-2473.
- [64] 李俊, 徐丽慧, 卢光明, 等. 过渡金属碳化物Ti₃C₂T_x的制备及其电磁屏蔽性能研究[J]. *功能材料*, 2023, 54(1): 1097-1103.
- LI Jun, XU Lihui, LU Guangming, et al. Preparation and electromagnetic shielding properties of transition metal carbide Ti₃C₂T_x[J]. *Functional Materials*, 2023, 54(1): 1097-1103(in Chinese).
- [65] BAI S, GUO X, ZHANG X, et al. Ti₃C₂T_x MXene-AgNW composite flexible transparent conductive films for EMI shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 149: 106545.
- [66] MA C, MA W, WANG T, et al. An MXene coating with electromagnetic wave absorbing performance[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 151: 110565.
- [67] LI K, HAN L, WANG X, et al. MOF-derived CoNC@rGO/amine-rich@rGO/fluorinated-epoxy nanocomposites with EMI shielding, mechanical robustness, superamphiphobicity and long-term anticorrosion properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140542.
- [68] UR REHMAN S, WANG J, LUO Q, et al. Starfish-like C/CoNiO₂ heterostructure derived from ZIF-67 with tunable microwave absorption properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 122-130.
- [69] YAN Y, WU B, QIAN G, et al. Ultra-wideband electromagnetic interference shielding effectiveness composite with elevated thermal conductivity[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 167: 107430.
- [70] WANG Y, SHENG L, ZHANG X, et al. Hybrid carbon molecular sieve membranes having ordered Fe₃O₄@ZIF-8-derived microporous structure for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 666: 121127.
- [71] WU B, QIAN G, YAN Y, et al. Design of interconnected carbon fiber thermal management composites with effective EMI shielding activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(43): 49082-49093.
- [72] 徐伟杰, 陈宏峰, 李言, 等. 导电环氧树脂基电磁屏蔽材料的制备与性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2021, 30(3): 19-22.
- XU Weijie, CHEN Hongfeng, LI Yan, et al. Preparation and properties of conductive epoxy resin-based electromagnetic shielding materials[J]. *China Adhesive*, 2021, 30(3): 19-22(in Chinese).
- [73] 李祝. 包覆型导电填料的制备及其对环氧树脂的导电性能影响[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
- LI Zhu. Preparation of coated conductive filler and its effect on the conductivity of epoxy resin[D]. Guangzhou:

- Guangdong University of Technology, 2016(in Chinese).
- [74] LI Y, GUAN H, BAO Y, et al. $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nano-composite modified epoxy resin coating for improved microwave absorption and impermeability on cement mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 310: 125213.
- [75] 杨东福, 张兵, 杨子林. 聚氨酯基电磁屏蔽复合材料的研究进展[J]. *塑料科技*, 2021, 49(11): 114-118.
YANG Dongfu, ZHANG Bing, YANG Zilin. Research progress of polyurethane-based electromagnetic shielding composites[J]. *Plastic Science and Technology*, 2021, 49(11): 114-118(in Chinese).
- [76] QU Z, WANG Y, WANG W, et al. Hierarchical FeCoNiO_x -PDA-rGO/WPU layers constructed on the polyimide fabric by screen printing with high microwave absorption performance[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 562: 150190.
- [77] MENON A V, MADRAS G, BOSE S. Ultrafast self-healable interfaces in polyurethane nanocomposites designed using Diels-Alder "Click" as an efficient microwave absorber[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(1): 1137-1146.
- [78] 羌伟, 赵玉媛, 陈立庄, 等. 水性丙烯酸树脂涂料的改性及应用研究进展[J]. *江苏科技大学学报(自然科学版)*, 2020, 34(2): 80-89.
QIANG Wei, ZHAO Yuyuan, CHEN Lizhuang, et al. Research progress on modification and application of waterborne acrylic resin coatings[J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 34(2): 80-89(in Chinese).
- [79] 张书弟, 徐阳, 何欢欢, 等. 有机硅改性环氧丙烯酸树脂的制备及性能[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(16): 1129-1135.
ZHANG Shudi, XU Yang, HE Huanhuan, et al. Preparation and properties of silicone modified epoxy acrylic resin[J]. *Electroplating & Finishing*, 2022, 41(16): 1129-1135(in Chinese).
- [80] 赵海霞, 夏金童, 夏霖, 等. 碳系复合涂料的制备及其电磁屏蔽性能研究[J]. *涂料工业*, 2015, 45(8): 21-24, 45.
ZHAO Haixia, XIA Jintong, XIA Lin, et al. Preparation and electromagnetic shielding properties of carbon-based composite coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2015, 45(8): 21-24, 45(in Chinese).
- [81] 孙宇楠, 张朵, 毛英坤, 等. 直升机红外隐身涂料的应用研究[J]. *上海涂料*, 2022, 60(6): 1-4.
SUN Yunan, ZHANG Duo, MAO Yingkun, et al. Application of helicopter infrared stealth coatings[J]. *Shanghai Coatings*, 2022, 60(6): 1-4(in Chinese).
- [82] 荆凡, 刘洋, 陈安强. 固化剂对阴极电泳涂料性能的影响研究[J]. *涂层与防护*, 2022, 43(2): 14-19.
JING Fan, LIU Yang, CHEN Anqiang. Effect of curing agent on the performance of cathodic electrophoretic coatings[J]. *Coating and Protection*, 2022, 43(2): 14-19(in Chinese).
- [83] LI M, ZAREI M, GALANTE A J, et al. Stretchable and wash durable reactive silver ink coatings for electromagnetic interference shielding, Joule heating, and strain sensing textiles[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 179: 107506.
- [84] LAN C, JIA H, QIU M, et al. Ultrathin MXene/polymer coatings with an alternating structure on fabrics for enhanced electromagnetic interference shielding and fire-resistant protective performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(32): 38761-38772.
- [85] XIE Y, LIU S, HUANG K, et al. Ultra-broadband strong electromagnetic interference shielding with ferromagnetic graphene quartz fabric[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(30): e2202982.
- [86] LI L, CUI Y, ZHANG Z, et al. Preparation of graphene/ Fe_3O_4 composite varnish with excellent corrosion-resistant and electromagnetic shielding properties[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(14): 22876-22882.