

# 多元复合结构型聚合物基电磁屏蔽材料的研究进展

周丹凤<sup>1</sup>, 袁欢<sup>2</sup>, 熊远禄<sup>1</sup>, 杜丙强<sup>2</sup>,  
王传彬<sup>1</sup>, 罗国强<sup>1</sup>, 沈强<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

(2. 武汉理工大学 现代汽车零部件技术湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 随着现代电子信息技术的飞速发展, 电磁波辐射和污染严重干扰精密电子元器件的正常工作, 并直接危害信息安全和人体健康。聚合物基电磁屏蔽材料能有效防止电磁波辐射和污染, 当前使用环境对其提出了低反射、高吸收、宽频带和结构/功能一体化的苛刻要求, 发展多元复合结构是解决这些难题的有效手段。基于材料对电磁波的屏蔽机理, 重点介绍了聚合物基电磁屏蔽材料的多孔复合结构、异质复合结构、多层复合结构、梯度复合结构和超结构, 以及这几类多元复合结构的设计、制备技术及其电磁损耗机制的最新研究进展, 并展望了其未来发展方向。该综述可为厚度薄、密度小、频带宽、吸收强的新型宽频电磁屏蔽复合材料的结构设计和制备方法研究提供借鉴。

**关键词:** 聚合物基电磁屏蔽材料; 多元复合结构; 电磁损耗机制; 制备技术

**中图分类号:** TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)12-1007-08

## Research Progress on Polymer-Based Electromagnetic Shielding Materials with Multi-Element Composite Structure

ZHOU Danfeng<sup>1</sup>, YUAN Huan<sup>2</sup>, XIONG Yuanlu<sup>1</sup>, DU Bingqiang<sup>2</sup>,  
WANG Chuanbin<sup>1</sup>, LUO Guoqiang<sup>1</sup>, SHEN Qiang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,  
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. Hubei Key Laboratory of Advanced Technology for Automotive Components, Wuhan University of  
Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** With the rapid development of modern electronic information technology, electromagnetic radiation and pollution seriously disturb the normal work of precision electronic components, and directly endanger information security and human health. Polymer-based electromagnetic shielding materials can effectively prevent electromagnetic radiation and pollution, but the current usage environment puts forward strict requirements for low reflection, high absorption, broadband and structure/function integration. The development of multi-element composite structure is an effective way to solve these problems. Based on the shielding mechanism of materials to electromagnetic waves, the porous composite structure, heterogeneous composite structure, multi-layer composite structure, gradient composite structure and meta-structure of polymer-based

electromagnetic shielding materials, as well as the latest research progress of design, preparation technology and electromagnetic loss mechanism of these types of multi-component composite structures, were mainly introduced. Moreover, the future development of multi-element composite structures was prospected. This review may provide suggestions for the structural design and preparation of novel broadband electromagnetic shielding composites with thin thickness, light density, wide effective band and strong absorption.

**Key words:** polymer-based electromagnetic shielding materials; multi-element composite structure; electromagnetic loss mechanism; preparation technology

收稿日期: 2020-03-29 修回日期: 2020-07-18

**基金项目:** 国家自然科学基金重点项目(51932006); 湖北省技术创新专项重大项目(2019AFA176); 中国工程科技发展战略湖北研究院咨询研究项目(湖北省高性能复合材料产业集聚成发展战略研究)(HB2019B11); 武汉理工大学三三科教创新园开放基金项目(2020KF0028, 2020KF0029)

**第一作者:** 周丹凤, 女, 1993 年生, 博士研究生

**通讯作者:** 沈强, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师,

Email: sqqf@263.net

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202003019

## 1 前言

随着超大规模集成电路、大功率电子器件和高集成电子设备的快速发展,电磁辐射和电磁干扰已渗透到国防建设、国民经济和人们生活的方方面面,严重影响电子设备的正常运行和信息的安全传递,由此带来的电磁污染还直接危害人体健康。

电磁屏蔽(electromagnetic shielding, EMS)材料,可对电子设备及其所处环境进行防护,阻止电磁信息泄漏、切断电磁波传播途径、抑制电磁波的辐射和干扰,是解决电磁辐射和电磁污染问题最为重要的技术手段之一。其中,由导电填料、助剂与绝缘聚合物基体复合而成的聚合物基电磁屏蔽材料,可使电磁波能量有效衰减,实现对电磁波的屏蔽。与传统的金属基电磁屏蔽材料相比<sup>[1,2]</sup>,它们密度低、耐腐蚀、抗氧化、易于成型、制造成本低<sup>[3,4]</sup>,是目前被广泛研究的一类电磁屏蔽材料。

当前,使用环境对电磁屏蔽材料提出了越来越高的要求,既要满足高阻抗匹配和强电磁损耗的特性需求,获得低反射、高吸收、宽频带的优异屏蔽性能,还要具有质量轻、强度高的特点<sup>[5,6]</sup>。对于聚合物基电磁屏蔽材料而言,通过调控吸波粒子种类、含量以及复合材料厚度或结构,可在一定程度上改善其电磁屏蔽性能<sup>[7]</sup>。例如,碳纳米管(CNTs)<sup>[8]</sup>、石墨烯(GNs)<sup>[9]</sup>和碳纳米纤维(CNFs)<sup>[10]</sup>等碳系吸波粒子,具有质量轻、导电性好等优点,可代替传统的金属粒子<sup>[11]</sup>广泛用作吸波填料。在高含量下,该类吸波粒子使屏蔽材料具有良好的导电性和电磁屏蔽效果,但会使聚合物基屏蔽材料阻抗失配较大,导致电磁波几乎全部被反射(反射系数接近1),容易造成二次污染<sup>[12]</sup>;而且纳米粒子易团聚,分散较为困难。增加聚合物基电磁屏蔽材料的厚度,会使自由电荷载流子的数量增加,进而提高其电导率和屏蔽性能<sup>[13]</sup>,但厚度太大会限制屏蔽材料在精密电子元器件中的应用。此外,Bollen等<sup>[14]</sup>提出在改善材料电磁屏蔽性能方面,调控其结构更具优势。同时,不同环境和应用场合下电磁波的辐射频率各异,因而要求材料能够在宽频范围内实现电磁屏蔽。另外,一些电子设备的使用环境极为苛刻,电磁屏蔽材料还需要具备承力、隔热、防水以及耐酸碱等多种功能性。单一结构或简单复合的屏蔽材料显然难以满足上述要求。因此,发展具有多元复合结构的聚合物基电磁屏蔽材料具有十分重要的意义<sup>[15]</sup>。

本文从复合化的角度出发,综述了目前聚合物基电磁屏蔽材料的多元复合结构,包括多孔复合结构<sup>[16]</sup>、异质复合结构<sup>[17]</sup>、多层复合结构<sup>[18]</sup>、梯度复合结构<sup>[19]</sup>、超结构<sup>[20]</sup>等,以及相关的结构设计制备技术,以期为

低反射、高吸收、宽频带、质量轻、强度高、结构/功能一体化的聚合物基电磁屏蔽材料的开发与应用提供研发思路,并指明其未来发展方向。

## 2 聚合物基电磁屏蔽材料的多元复合结构

### 2.1 多孔复合结构

多孔复合结构可赋予材料轻质性和适宜的介电常数,使材料的阻抗匹配度提高<sup>[21]</sup>,减少电磁波在材料表面的反射。并且,多孔复合结构伴随着大量的界面,能引入大量的界面极化损耗,提高材料对电磁波的吸收<sup>[22]</sup>。因此,构建和调控多孔复合结构是提高聚合物基电磁屏蔽材料屏蔽性能的一种有效方式。

Kong等<sup>[23]</sup>研究了开孔结构CNTs/还原氧化石墨烯(RGO)泡沫材料的电磁屏蔽性能,其开孔结构如图1所示。该材料密度为 $57\text{ mg/cm}^3$ ,以吸收损耗为主,比屏蔽效能高达 $547\text{ dB/(g/cm}^3)$ 。这是由于该材料具有高度开孔结构,入射电磁波易进入材料内部;而且,联通的开孔结构将电磁波束缚在孔中,被反复散射而消耗;同时,CNTs形成的3D导电网络结构增加了导电损耗。但是,Zakiyan等<sup>[24]</sup>认为尽管开孔复合结构可以改善材料的屏蔽性能,但其开孔度难以控制,而且力学强度差,严重制约了其应用领域。

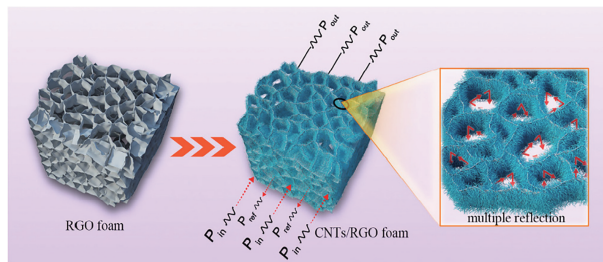


图1 开孔结构CNTs/RGO泡沫材料的微波耗散机制图<sup>[23]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of the microwave dissipation mechanism of CNTs/RGO composite foam with open porous structure<sup>[23]</sup>

Li等<sup>[25]</sup>发现闭孔结构能使材料的电导率比常规材料提高3倍,增强屏蔽材料的导电损耗。Ling等<sup>[26]</sup>通过相分离法制备了闭孔结构graphene/聚醚酰亚胺(PEI)泡沫材料,如图2所示。其密度为 $0.28\text{ g/cm}^3$ ,比屏蔽效能为 $44\text{ dB/(g/cm}^3)$ ,屏蔽性能良好。损耗机理主要为:graphene被闭孔结构诱导沿着孔壁取向分布,形成有效、高联通性的导电通路,导电损耗增强;且graphene-graphene与graphene-PEI的两种界面极化损耗,以及泡孔与基体间的大量界面损耗,均促进了电磁波的有效吸收。此外,闭孔结构还赋予该屏蔽材料良好的隔热和拉伸性能,使其具备结构/功能一体化特性。因此,闭孔结构在改善屏蔽性能方面比开孔结构更具优势。但是,相分离

法难以获得均匀的闭孔复合结构。Yang 等<sup>[27]</sup>采用化学发泡法制备了均匀闭孔结构的 CNTs/聚苯乙烯(PS)泡沫材料, 由于所制备的泡孔尺寸较大, 其屏蔽效能仅为 18 dB。近年来, 超临界流体发泡法(supercritical carbon dioxide, SCCO<sub>2</sub>), 由于具有制备成本低、操作简便、绿色环保、易控制结构等特点, 而被广泛使用。Kuang 等<sup>[28]</sup>利用 SCCO<sub>2</sub> 发泡法制备了闭孔 CNTs/聚乳酸(PLLA)泡沫材料, 闭孔结构均匀可控, 尺寸较小, 其比屏蔽效能超过 70 dB/(g/cm<sup>3</sup>)。

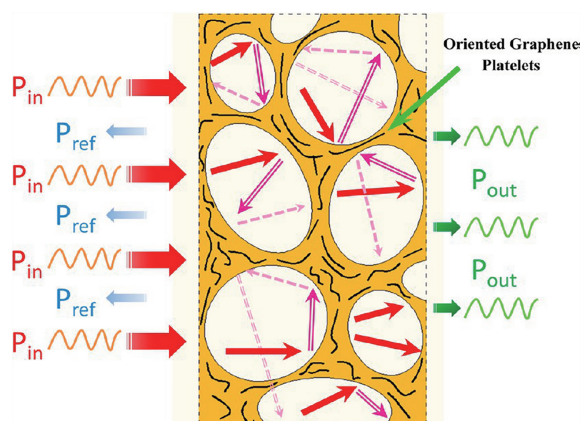


图 2 闭孔结构 graphene/PEI 泡沫材料的微波传输示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 2 Schematic illustration of the microwave transmission mechanism of graphene/PEI composite foam with close cell structure<sup>[26]</sup>

另外, 与均匀多孔结构不同, 非均匀多孔结构不仅能提高屏蔽性能, 还能使其具有取向性。Zeng 等<sup>[29]</sup>通过冷冻干燥技术制备了 CNTs/水性聚氨酯(WPU)各向异性多孔结构, 如图 3 所示, 孔在面内(in-plane)方向整齐排列, 且孔径小、密度大; 而在穿过面内(through-plane)方向无序分布, 孔径大、密度小。结果显示, 面内方向的屏蔽性能为 50 dB, 大于穿过面内方向的 20 dB, 即屏蔽性能各向异性。这主要归因于各向异性多孔结构使面内方向孔壁数量更多, 即界面多。电磁波沿该方向传播时, 不仅界面极化损耗强, 而且大量的界面提高了电磁波的多次反射和散射。各向异性多孔结构使屏蔽材料的结构/功能一体化特性更为丰富。

综上所述, 引入多孔结构在很大程度上改善了屏蔽复合材料质量重的问题, 更重要的是可以提高材料的阻抗匹配度, 同时增加导电损耗和界面极化损耗, 提高材料的屏蔽性能。因此, 调控和优化多孔复合结构, 能有效提高聚合物基电磁屏蔽材料的屏蔽性能, 拓宽其在特殊电磁环境下的应用。

## 2.2 异质复合结构

为了克服聚合物基体中吸波粒子分散困难及材料阻抗失配较大的问题, 研究者们通过将吸波粒子杂化或改

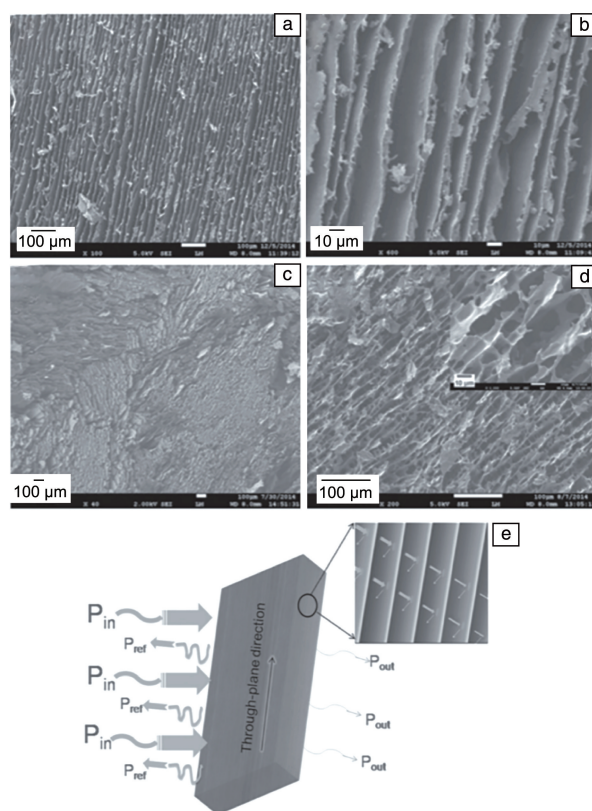


图 3 CNTs/WPU 各向异性多孔结构: 穿过面内(through-plane)方向(a, b)和面内(in-plane)方向(c, d); 各向异性多孔复合材料在面内方向的屏蔽机理示意图(e)<sup>[29]</sup>

Fig. 3 SEM images of the anisotropic porous CNTs/WPU composites in through-plane direction (a, b) and in-plane direction (c, d); schematic representation of the shielding mechanism for the anisotropic porous composites in in-plane direction (e)<sup>[29]</sup>

性形成异质复合结构<sup>[30]</sup>, 以期改善吸波粒子与基体间的界面, 并获得最佳介电常数或磁导率, 进一步提高复合材料的屏蔽性能。

基于磁电耦合效应, 铁氧体、磁性金属、铁电体等磁性粒子常被用于与碳系介电粒子复合, 形成兼具介电性能与磁性能的异质复合结构, 调节复合材料的电磁波衰减。其中, 具有大比表面积和高长径比的碳系粒子通过形成导电网络分散电荷, 以提高复合材料的介电损耗。同时, 磁性粒子通过自然共振、磁滞损耗、涡流损耗等方式增强复合材料的磁损耗。例如, Shen 等<sup>[31]</sup>利用溶液共混的方法获得 graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 异质复合结构, 然后将其引入基体材料 PEI 中, 获得 graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEI 复合材料。当 graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 含量为 10%(质量分数)时, 该材料在 X 波段的屏蔽效能为 18.2 dB。由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 是纳米级尺寸, 具有较大的曲率, 利于电磁波进入材料内部; graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 结构同时贡献了强的介电损耗和磁损耗, 因而该材料对电磁波的吸收增强。此外, 这种结构



还使材料的热传导率保持较低水平。Yang 等<sup>[32]</sup>采用相同的方法制备了 CNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 异质复合结构,然后将其分散到硅橡胶基体中。结果表明,当填充量为 1.78% (体积分数)时,其屏蔽效能可在 8.2~12.4 GHz 范围内达到 27.5 dB。这主要得益于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 CNTs 界面处的电荷累积,界面极化损耗增强,屏蔽性能被提高。而且, CNTs@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改善了 CNTs 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的分散性,提高了该材料的力学强度,从而获得结构/功能一体化特性。Sang 等<sup>[33]</sup>将等离子 CNTs-IL(ionic liquids)通过乳液混合法依次与聚氨酯(PU)和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合,获得 CNTs-IL/PU/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料。该材料在 X 波段的屏蔽效能为 20 dB。由于 CNTs-IL 具有阳离子- $\pi$  特性,导致 CNTs 与基体 PU 和粒子 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 均有很强的界面相互作用,界面极化损耗增强。此外,一维(1D)的 CNTs 与二维(2D)的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合结构提供了较大的比表面积和适宜的阻抗匹配,最终使 CNTs-IL/PU/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表现出良好的电磁屏蔽性能。

另外,研究者们通过改性吸波剂或引入多种吸波剂等方式构建异质复合结构,提高材料的屏蔽性能。Thomassin 等<sup>[34]</sup>研究了接枝聚丙烯 CNT(PP-g-MA@CNT)/聚丙烯(PP)复合材料的电磁屏蔽性能。首先利用 PP-g-MA 改性 CNT,获得异质复合结构 PP-g-MA@CNT,然后将其作为填料与 PP 复合,形成 PP 复合材料。结果表

明, PP-g-MA@CNT 有效改善了 CNT 在 PP 基体中的分散。与普通 CNT/PP 复合材料相比,当 PP-g-MA@CNT 含量为 2% (质量分数)时, PP-g-MA@CNT/PP 复合材料的电导率提高了 2 倍,导电损耗增强,对应的屏蔽效能提高至 20 dB。Wan 等<sup>[35]</sup>在聚乙烯醇(PVA)基体中引入 Ag@C 填料,获得了 Ag@C/PVA 复合材料,如图 4 所示。其中,碳包覆银线形成 Ag@C 异质核壳结构,增加了 Ag-C 的界面极化损耗,使该复合材料在 X 波段和 Ku 波段屏蔽效能均高于 70 dB。而且,该复合材料密度极低,为 3.2 mg/cm<sup>3</sup>, 90% 压缩应变下可完全回复,具有良好的力学性能和柔性特性。更值得关注的是,该复合材料具有惊人的超疏水特性和优异的耐腐蚀性能,即 Ag@C 使该复合材料集金属优异的屏蔽性能与碳材料轻质和耐腐蚀等优点于一体,具有优异的综合性能。

由此可知,将吸波粒子杂化或改性形成异质复合结构,能充分利用不同粒相间的协同作用和界面极化作用,获得优异的吸波性能。同时还能改善吸波粒子分散性差的问题,赋予材料其他功能特性。所以,构建和调控异质复合结构,可获得具有良好综合性能的聚合物基电磁屏蔽材料,这为高效、轻质、柔性、耐腐蚀的屏蔽复合材料的开发与设计提供了思路。

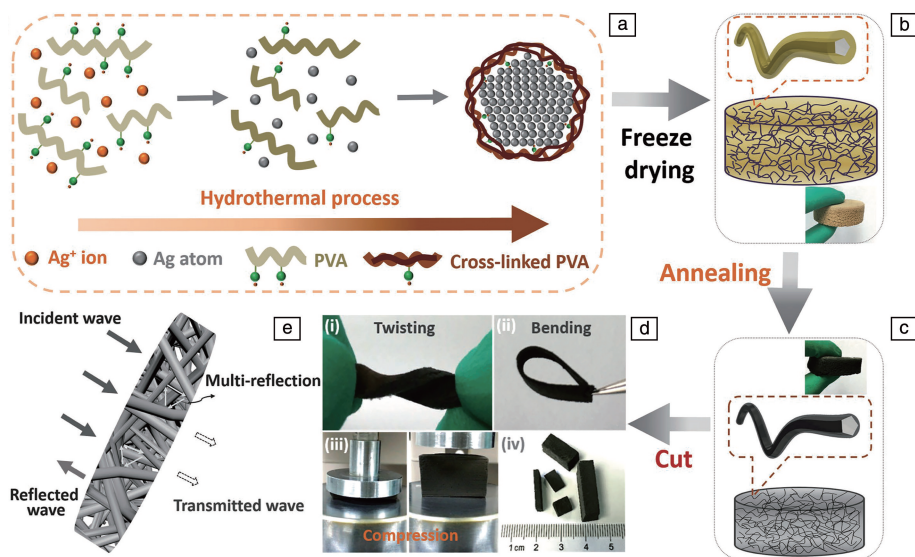


图 4 碳包覆银线(Ag@C)复合 PVA 海绵的制备过程(a~c); Ag@C 海绵具有可扭、可弯、可压缩的优异灵活性(d); Ag@C 海绵电磁屏蔽机理示意图(e)<sup>[35]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of fabrication of silver wire wrapped carbon (Ag@C) core-shell hybrid sponge (a~c); digital images of Ag@C sponge with different shapes (d); the sponges are twistable, bendable and compressible, showing good flexibility; schematic representation of the electromagnetic interface shielding mechanism of Ag@C sponge(e)<sup>[35]</sup>

## 2.3 多层复合结构

多层复合结构伴随着多层界面,界面极化增强有利于对电磁波的吸收<sup>[36]</sup>。而且,电磁波在多层结构中传

输,多重反射和散射被增强,利于衰减电磁波,增强对电磁波的吸收。同时,电磁波传播路径和传播时间也被延长<sup>[37]</sup>,促进电磁波的耗散。因此,构建和调控多层复



合结构, 可进一步提高聚合物基屏蔽材料的屏蔽性能。

三明治夹层结构是最常被研究的一种电磁波屏蔽结构。Song 等<sup>[38]</sup>将多层石墨烯纳米片 MLG (multilayer graphene nanosheets) 嵌入乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 中, PVA 作为上、下边层, 形成三明治结构 PVA/MLG@EVA 复合材料, 如图 5 所示。其电磁屏蔽效能可在 X 波段达到 23 dB 以上, 但主要是被反射损耗。他们<sup>[39]</sup>还将 EVA 介电垫片 (D) 与 graphene (GN) 组合, 形成 GN-D-GN 三明治结构, 其屏蔽效能可达到 48 dB, 以吸收损耗为主, 远远高于单层 GN 材料。这主要归因于: 具有高电导率的 GN 夹层结构易产生类共振腔; 具有介电损耗特性的 D 可大大中断类谐振特性, 促进电磁波在层间的有效散射, 从而提高整个材料的屏蔽性能。Singh 等<sup>[40]</sup>将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  修饰到 CNTs 上, 然后夹入两片 RGO 中间, 形成三明治结构薄膜。其屏蔽效能可在 Ku 波段内达到 37 dB, 屏蔽机理主要为: RGO 中存在缺陷和部分含氧官能团, 分别产生缺陷极化和含氧基团的偶极极化, 促进对电磁波的吸收; 经过磁性粒子修饰的 CNTs 不仅提高了材料整体的阻抗匹配度, 而且与 RGO 间的界面极化损耗大大促进了对电磁波的吸收, 最终有效提高了材料的屏蔽性能。

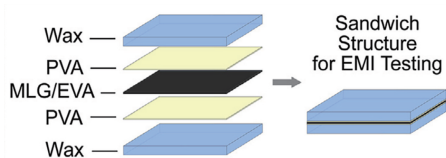


图 5 三明治结构 PVA/MLG@EVA 复合材料结构示意图<sup>[38]</sup>

Fig. 5 Structure schematic of the sandwich structure PVA/MLG@EVA composite<sup>[38]</sup>

构建 3 层以上多层屏蔽结构也被研究者们广泛关注。Gebrekristos 等<sup>[41]</sup>通过堆叠的方式制备了 5 层 CNT/聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合材料, 如图 6 所示。与单层结构相比, 电磁波在多层结构中的多重反射明显增强, 并且多层界面间的极化损耗也提高, 屏蔽效能从 -7 提高到 -25 dB, 以吸收损耗为主。Yuen 等<sup>[42]</sup>也利用堆叠法制备了 10 层 CNT/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 材料。由于电磁波被多层结构反复反射而损失, 所以, 随着层数的增加, 材料的屏蔽效能增大。当层数为 10 层时, 达到最大屏蔽效能 (58.73 dB), 以吸收损耗为主。

但不足的是, 上述简单的堆叠法使该多层材料的整体粘结性很差, 限制其实际应用。Gao 等<sup>[43]</sup>采用熔融热压法制备了 2L (layer)、4L、8L 多层复合结构 CNT/聚氯乙烯 (PVC) 材料, 其多层结构如图 7 所示。结果表明, 熔融热压法使该多层材料整体有很好的粘结性。而且, 相邻层间的界面极化损耗随着层数的增加而增强,

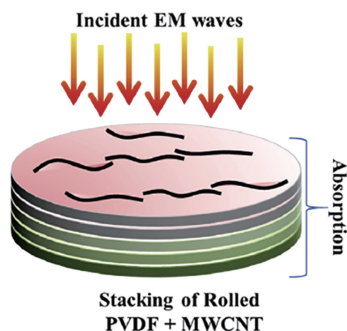


图 6 堆叠多层 CNT/PVDF 复合材料结构示意图<sup>[41]</sup>

Fig. 6 Structure schematic of stacking multilayers CNT/PVDF composite<sup>[41]</sup>

最小反射损耗和吸波频带宽度也随着层数的增加, 分别减小为 -30.6 dB 和增加至 3.5 GHz。Gao 等<sup>[44]</sup>也通过相同的方法制备了多层交替结构 CNT/PVC 和羰基铁 (CIP)/PVC 材料, 其交替多层结构如图 8 所示。结果显示, 在 2~18 GHz 频段内, 最小反射损耗为 -48 dB, 吸波频带宽度为 5.0 GHz, 屏蔽性能优异。这主要是由于 CNT 层与 CIP 层间极强的界面极化损耗, 以及 CNT 导电损耗和 CIP 磁损耗的协同作用, 共同促进了对电磁波的有效吸收。而且, 由于该交替多层结构的共振特性, 增加多层结构的层数, 会导致吸收峰的频率位置向低频处移动, 即赋予该屏蔽材料频率选择特性。

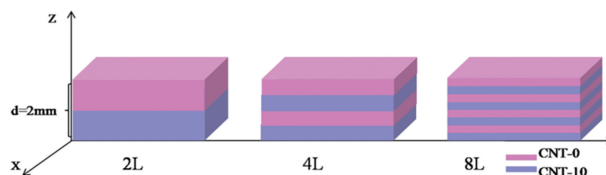


图 7 多层结构 CNT/PVC 复合材料示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 7 Schematic representation of CNT/PVC composites with multilayer structure<sup>[43]</sup>

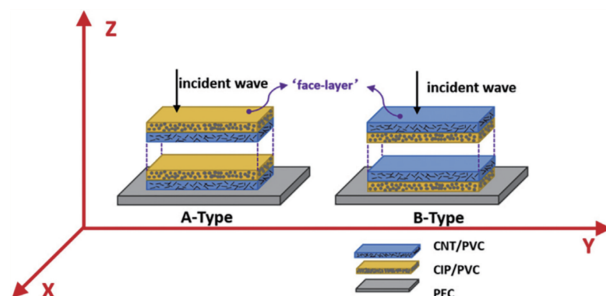


图 8 CNT/PVC 和 CIP/PVC 多层结构示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 8 Schematic representation of CNT/PVC and CIP/PVC composites with multilayer structure<sup>[44]</sup>

综上所述, 多层结构不仅能充分发挥多种以及多个界面极化作用、多重反射作用和共振特性, 还能促进相

邻层组分间的电荷转移作用,有效促进对电磁波的吸收。因此,构建和调控多层结构可促进自调节聚合物基屏蔽复合材料的发展。

## 2.4 梯度复合结构

为了能在低吸波剂含量、薄厚度下获得宽频吸收的电磁屏蔽复合材料,梯度复合结构被广泛研究。梯度复合结构一般由阻抗匹配介质和介电损耗介质按照一定顺序排列而成<sup>[45]</sup>,旨在提高材料匹配特性的同时引入更多界面极化损耗、增强介电损耗和多重反射,从而获得低反射、高吸收和宽频带的特点<sup>[46]</sup>。

Danlee 等<sup>[47]</sup>通过模拟计算的方式,将不同电导率 CNT/聚碳酸酯(PC)复合材料排列形成导电梯度结构。结果显示,由于梯度导电损耗增强,其电磁波吸收效率在薄厚度下要远远高于普通结构。Wu 等<sup>[48]</sup>研究了梯度复合结构有序介孔碳/石蜡(OMC/paraffin)的微波吸收性能。其梯度结构设计为:低含量 1.98% (质量分数) OMC/paraffin 为电磁波入射层,高含量 2.99% OMC/paraffin 为电磁波损耗层,该种梯度结构设计使材料的介电特性得到调控,大大提高了材料阻抗匹配度,从而减小了入射电磁波在材料表面的反射,同时提高了电磁波在材料内部的介电损耗。结果显示,该材料厚度为 2 mm 时,在 2~18 GHz 波段内,最小反射损耗为 -28.5 dB,吸波频带宽度为 5.4 GHz,远远大于单层结构的 0 GHz。Sheng 等<sup>[49]</sup>利用逐层铸造法制备了梯度  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @rGO/MWCNT/WPU 复合材料。其梯度结构是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @rGO 含量按照从上到下的顺序依次增加,最底层是 MWCNT/WPU 层。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @rGO (20-60-100)%-60%MWCNT 复合材料在厚度为 15 mm 时,反射率仅为 0.27,屏蔽效能达到 35.9 dB,具有良好的低反射、高吸收特性。这主要归因于:梯度  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @rGO 具有正电导率梯度和负磁导率梯度特性,通过强磁滞损耗和介电损耗赋予其强吸收性;底层吸波粒子 MWCNT 导电网络提供了极化弛豫损耗和导电损耗;梯度层间界面处的多重吸收效应和极化损耗。此外,该梯度材料在弯曲 100 次后仍可保持良好的电磁屏蔽性能,具有优异的耐久性。但逐层铸造法使该梯度材料较厚,并且梯度结构的连续性受到制约。

在 2.3 节介绍过的热压法,被众多研究者们用于制备梯度结构,且该方法能克服粘结剂和梯度结构不连续的缺点<sup>[50]</sup>。Chen 等<sup>[51]</sup>采用热压法制备了梯度 CNTs/ $\text{SiO}_2$  复合材料,如图 9 所示。该材料顶层是纯  $\text{SiO}_2$ ,即透波层;中间部分,吸波剂 CNTs 含量逐层递增;底层为 10% (质量分数) CNT/ $\text{SiO}_2$  高导电层。该梯度复合材料的吸波效率是普通样品的 1.5 倍。其损耗机理是:电磁波入射层介电常数很低,阻抗匹配性好,大大增加了电磁波进入材料内部的比例;在材料内部的电磁波被梯度

CNT 强介电损耗;最后高导电层使电磁波不能透射,被反射回材料内部再次被吸收。

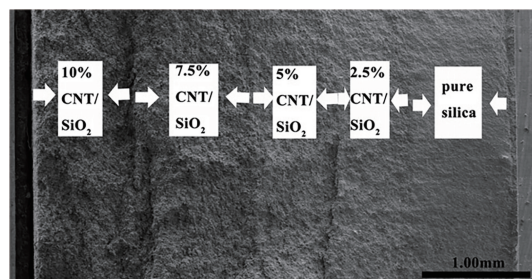


图 9 梯度 CNTs/ $\text{SiO}_2$  材料的断面 SEM 照片<sup>[51]</sup>

Fig. 9 SEM image of fracture surface of the gradient CNTs/ $\text{SiO}_2$  composites<sup>[51]</sup>

为了进一步实现梯度复合结构电磁屏蔽材料的轻质性, Yuan 等<sup>[52]</sup>将热压技术与超临界流体发泡法相结合,一体化制备了 CNTs/PMMA 梯度微发泡材料,即同时复合了梯度结构与微孔结构。其微观结构如图 10 所示,梯度泡沫层间连接良好。由于阻抗匹配度大大提高、梯度界面极化损耗和导电损耗逐渐增强,该材料厚度为 2 mm 时,在 X 波段的吸波频带宽度达到 3.5 GHz,最大吸收效率达到 99.8%,获得低反射、高吸收和宽频带的优异吸波性能。

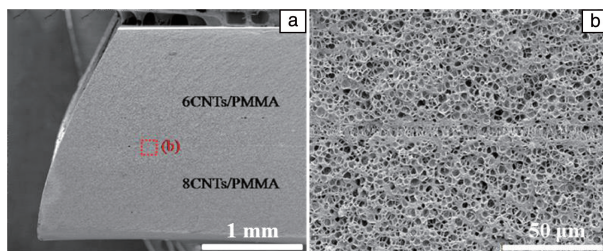


图 10 CNTs/PMMA 梯度微发泡材料的微观形貌: (a) 100 倍, (b) 界面处 2000 倍

Fig. 10 Microstructure of CNTs/PMMA gradient nanocomposite foam: (a)  $\times 100$ ; (b) interface,  $\times 2000$

由此可知,梯度复合结构可以在很大程度上提高材料的阻抗匹配性,更重要的是由于梯度界面极化损耗、梯度介电损耗以及梯度导电损耗,最终实现低反射、高吸收和宽频带的优异吸波性能。所以,构建梯度复合结构可以使集轻质性、宽频带、高吸收和薄厚度特点于一体的聚合物基电磁屏蔽材料得到有力发展。

## 2.5 超结构

超结构材料是一种新型的人工设计的吸波材料,主要是通过对吸收电磁波的微结构单元进行设计与调整,使入射电磁波与结构单元发生同步强谐振<sup>[53]</sup>,从而获得理想的阻抗匹配,实现对单频、多频、宽频甚至调频入

射电磁波的吸收<sup>[54]</sup>。

通过仿真模拟调整结构单元的电磁谐振, 获得相宜的阻抗匹配度, 然后利用结构单元的导电损耗和介电损耗, 实现超结构材料对某一频率波的吸收特性, 即实现单频吸收<sup>[55]</sup>。最典型的单频吸收超结构是由金属谐振环、介质层和金属板组成的“三明治结构”<sup>[55]</sup>。该超结构材料可在 11.6 GHz 处具有 99% 的极佳吸收效率。

利用叠加耦合效应, 将具有多重谐振频率和不同尺寸的单元结构组合, 可实现多频段吸收<sup>[56]</sup>。杜怡然等<sup>[57]</sup>将小尺寸谐振环嵌入大尺寸谐振环组成超结构吸波体, 由于产生多重谐振, 其在 5.34 和 7.75 GHz 频率处吸收率分别达到 73.8% 和 94.3%, 实现了双频段吸收。王雯洁等<sup>[58]</sup>设计了一种由金属螺旋结构、介质基板和金属底板组成的超薄型螺旋结构, 厚度为 1.034 mm。由于螺旋结构间耦合产生多重电谐振, 使其在 4.81、6.59、9.16、12.69 和 13.71 GHz 处, 吸收率均达到 94% 以上, 实现了 5 频带吸收。与单频超结构材料相比, 多频段超结构材料拓宽了吸收频率的范围, 提高了吸收效率, 但对于频率组合复杂的电磁波吸收具有一定困难。

继而采用多层超材料结构或将多个不同谐振单元叠加, 整合成一个基础谐振单元, 产生较小的谐振频率, 实现对吸波体的宽频吸收。例如, 3D 超材料吸波结构和磁性吸波材料相结合形成的周期性吸波结构具有磁谐振特性, 可在 4.5~18 GHz 频率范围内吸波频段大于 4 GHz<sup>[59]</sup>。另外, 电阻器和介电常数可调的电流变液与超材料吸波体结合形成的超结构产生电偶极子共振和磁谐振, 使该超材料在 8~15 GHz 内的吸收率超过了 80%, 其中在 11.5~15 GHz 内的吸收率超过了 90%, 即该超结构使宽带吸收和调频吸收同时实现<sup>[60]</sup>。

超结构电磁材料在吸收电磁波方面具有很大的优势, 也已经取得长足的进展, 但目前大多数超结构电磁材料尚处于仿真模拟阶段或实验初期, 未来还需要足够长的时间研究。

### 3 结 语

基于多元复合结构的聚合物基电磁屏蔽材料具有轻质高强、宽频高效和结构/功能一体化的优点, 是目前被广泛研究、未来应用广阔的一类新型电磁屏蔽材料。本文介绍了聚合物基电磁屏蔽材料的多元复合结构设计、制备技术及电磁损耗机制的最新研究进展, 发现通过引入多孔结构、构建异质结构、设计多层结构、构造梯度结构等, 可有效地提高聚合物基复合材料的电磁屏蔽性能, 并赋予其他功能特性从而实现结构/功能一体化。未来, 聚合物基电磁屏蔽材料的发展方向主要为:

(1) 进一步优化多元复合结构, 使其获得优异屏蔽性能的同时兼具更丰富的功能, 应用领域更加广泛, 同时满足极端苛刻和特殊电磁环境的应用需求;

(2) 优化聚合物基电磁屏蔽材料的多元复合结构的构筑技术, 降低生产成本, 提高制备效率。

### 参考文献 References

- [1] 陈先华, 刘娟, 张志华, 等. 兵器材料科学与工程[J], 2012, 35(5): 96-100.  
CHEN X H, LIU J, ZHANG Z H, *et al.* Ordnance Material Science and Engineering[J], 2012, 35(5): 96-100.
- [2] LIU L Z, CHEN X H, WANG J F, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35(6): 1074-1080.
- [3] SACHDEV V K, SHARMA S K, TOMAR M, *et al.* RSC Advances [J], 2016, 6(51): 45049-45058.
- [4] MAMUNYA Y, MATZUI L, VOVCHENKO L, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2019, 170(20): 51-59.
- [5] 康帅, 乔士亚, 胡祖明, 等. 中国材料进展[J], 2020, 39(1): 64-69.  
KANG S, QIAO S Y, HU Z M, *et al.* Materials China[J], 2020, 39(1): 64-69.
- [6] 程金波, 赵海波, 李蒙恩, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(1): 897-905.  
CHENG J B, ZHAO H B, LI M E, *et al.* Materials China [J], 2019, 38(1): 897-905.
- [7] 袁欢. PMMA 基物理约束微发泡纳米复合材料的结构控制及电磁性能[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.  
YUAN H. Structural Control and Electromagnetic Property of PMMA-Based Physical Constraint Nanocomposite Foam[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [8] REZVANPANAH E, ANBARAN S R G, DIMAIO E. Carbon[J], 2017, 125(9): 32-38.
- [9] ZHANG S, YIN S Y, RAN Q C, *et al.* Polymer[J], 2019, 162(1): 20-28.
- [10] KIM J B, LEE S K, KIM C G. Composites Science and Technology [J], 2008, 68(14): 2909-2916.
- [11] LU B, DONG X L, HUANG H, *et al.* Journal of Magnetism & Magnetic Materials[J], 2008, 320(6): 1106-1111.
- [12] HALDER K K, TOMAR M, SACHDEV V K, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2008, 5(7): 15348-15353.
- [13] SAINI P, CHOUDHARY V, SINGH B P, *et al.* Synthetic Metals [J], 2011, 161(15/16): 1522-1526.
- [14] BOLLEN P, QUIEVY N, DETREMBLEUR C, *et al.* Materials & Design[J], 2016, 89(1): 323-334.
- [15] BOLLEN P, QUIEVY N, HUYNEN I, *et al.* Scripta Materialia[J], 2013, 68(1): 50-54.
- [16] ZHAO B, ZHAO C X, HAMIDINEJAD M, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2018, 6(38): 10292-10300.
- [17] LI J, TAN Y J, CHEN Y F, *et al.* Applied Surface Science[J],



- 2019, 466(1): 657–665.
- [18] LI Y, SHEN B, YI D, *et al.* Composites Science and Technology [J], 2017, 138(18): 209–216.
- [19] MONNEREAU L, URBANCZYK L, THOMASSIN J M, *et al.* Polymer[J], 2015, 59(24): 117–123.
- [20] SHEN Z Y, XIANG T Y, WU J, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2019, 476(15): 69–74.
- [21] HUYENE I, QUIEVY N, BAILLY C, *et al.* Acta Materialia [J], 2011, 59(8): 3255–3266.
- [22] ALKUH M S, FAMILI M H N, SHIRVAN M M M, *et al.* Materials & Design[J], 2016, 100(15): 73–83.
- [23] KONG L, YIN X W, XU H L, *et al.* Carbon[J], 2019, 145(1): 61–66.
- [24] ZAKIYAN S E, AZIZI H, GHASEMI I. Composites Science and Technology[J], 2018, 157(1): 217–227.
- [25] LI J T, ZHANG G C, ZHANG H M, *et al.* Applied Surface Science [J], 2018, 428(15): 7–16.
- [26] LING J Q, ZHAI W T, FENG W W, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2013, 5(7): 2677–2684.
- [27] YANG Y, GUPTA M C, DUDLEY K L, *et al.* Nano Letters[J], 2005, 5(11): 2131–2134.
- [28] KUANG T R, CHANG L Q, CHEN F, *et al.* Carbon[J], 2016, 105(4): 305–313.
- [29] ZENG Z H, JIN H, CHEN M J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2016, 26(2): 303–310.
- [30] ZHANG H M, ZHANG D C, LI J T, *et al.* Composites Part A[J], 2017, 100(5): 128–138.
- [31] SHEN B, ZHAI W T, TAO M M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2013, 5(21): 11383–11391.
- [32] YANG J M, LIAO X, LI J S, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2019, 181(8): 107670.
- [33] SANG G L, DONG J W, HE X T, *et al.* Composites Part B[J], 2019, 164(1): 467–475.
- [34] THOMASSIN J M, HUYNEN I, JEROME R, *et al.* Polymer[J], 2010, 51(1): 115–121.
- [35] WAN Y J, ZHU P L, YU S H, *et al.* Small [J], 2018, 14(27): 1800534.
- [36] ZHANG X L, ZHANG X M, YANG M T, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2016, 136(18): 104–110.
- [37] ZHOU D F, XIONG Y L, YUAN H, *et al.* Journal of Applied Polymer Science[J], 2020, 137(35): e49020.
- [38] SONG W L, CAO M S, LU M M, *et al.* Carbon[J], 2014, 66(8): 67–76.
- [39] SONG W L, GONG C, LI H M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(41): 36119–36129.
- [40] SINGH A P, MISHRA M, HASHIM D P, *et al.* Carbon[J], 2015, 85(1): 79–88.
- [41] GEBREKRSTOS A, BISWAS S, MENON A V, *et al.* Composites Part B[J], 2019, 166(1): 749–757.
- [42] YUEN S M, MA C C M, CHUANG C Y, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2008, 68(3): 963–968.
- [43] GAO X Y, LI J, GAO Y, *et al.* Composites Science and Technology [J], 2016, 130(17): 10–19.
- [44] GAO Y, GAO X Y, LI J, *et al.* Composites Science and Technology [J], 2018, 158(12): 175–185.
- [45] ZHOU B, ZHANG Z, LI Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2020, 12(4): 4895–4905.
- [46] ZHAN Y H, LAGO E, SANTILLO C, *et al.* Nanoscale[J], 2020, 12(14): 7782–7791.
- [47] DANLEE Y, BAILLY C, HUYNEN I, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2014, 100(21): 182–188.
- [48] WU H J, WANG L D, GUO S L, *et al.* Applied Physics A-Materials Science and Processing[J], 2012, 108(2): 439–446.
- [49] SHENG A, REN W, YANG Y Q, *et al.* Composites Part A[J], 2020, 129(31): 105692.
- [50] ZHOU D F, XIONG Y L, YUAN H, *et al.* Composites Part B[J], 2019, 165(11): 272–278.
- [51] CHEN M X, ZHU Y, PAN Y B, *et al.* Materials and Design[J], 2011, 32(5): 3013–3016.
- [52] YUAN H, XIONG Y L, SHEN Q, *et al.* Composites Part A[J], 2018, 107(1): 334–344.
- [53] 龙天斌, 江炳萱, 张俊涛, 等. 航天器环境工程[J], 2019, 36(5): 414–421.
- LONG T B, JIANG B X, ZHANG J T, *et al.* Spacecraft Environment Engineering[J], 2019, 36(5): 414–421.
- [54] 周济. 中国材料进展[J], 2018, 37(7): 242–248.
- ZHOU J. Material China[J], 2018, 37(7): 242–248.
- [55] LANDY N I, SAJUYIGBE S, MOCK J J, *et al.* Physical Review Letters[J], 2008, 100(20): 207402.
- [56] HUANG Y X, SONG W L, WANG C X, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2018, 162(7): 206–214.
- [57] 杜怡然, 申靖轩, 聂子晴, 等. 电子器件[J], 2018, 41(3): 549–553.
- DU Y R, SHEN J X, NIE Z Q, *et al.* Chinese Journal of Electron Devices[J], 2018, 41(3): 549–553.
- [58] 王雯洁, 王甲富, 闫明宝, 等. 物理学报[J], 2014, 63(17): 174101.
- WANG W J, WANG J F, YAN M B, *et al.* Acta Physica Sinica[J], 2014, 63(17): 174101.
- [59] 朱逸, 李歌, 唐东明, 等. 南京大学学报(自然科学)[J], 2019, 55(3): 478–485.
- ZHU Y, LI G, TANG D M, *et al.* Journal of Nanjing University (Natural Science)[J], 2019, 55(3): 478–485.
- [60] 王连胜, 夏冬艳, 付全红, 等. 电子科技[J], 2018, 31(1): 1–7.
- WANG L S, XIA D Y, FU Q H, *et al.* Electronic Science and Technology[J], 2018, 31(1): 1–7.