

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20241021.003

聚合物基电磁屏蔽复合材料的异质结构 构建策略研究进展



分享本文

余子锐^{1,2}, 周丹凤^{*3}, 袁欢^{2,4}, 熊远禄^{1,2}, 罗国强^{1,2}, 沈强^{*1,2}

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学三亚科教创新园, 三亚 572024; 3. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室, 武汉 430205; 4. 武汉理工大学 现代汽车零部件技术湖北省重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 随着 5G 网络的兴起, 电磁辐射和干扰问题日益凸显, 因此开发有效的电磁屏蔽材料尤为迫切。相较于传统金属基电磁屏蔽材料的高成本、高密度、难加工、易腐蚀等诸多限制, 聚合物基电磁屏蔽复合材料具有低密度、耐腐蚀、易加工等优异的特性而备受关注。构建隔离结构、多孔结构、分层结构等异质结构, 能够诱导电填料的取向分布, 使聚合物基电磁屏蔽复合材料在低填料含量下, 获得高效的导电网络和优异的导电性能, 从而提高其屏蔽性能。据此, 本文综述了目前具有异质结构的聚合物基电磁屏蔽复合材料的研究进展, 重点介绍了异质结构构建策略、制备技术及其对电磁屏蔽性能的影响, 最后对具有异质结构的聚合物基电磁屏蔽复合材料的未来发展提出了展望。本研究对提升聚合物基电磁屏蔽复合材料性能及其在通信、智能穿戴、航空航天等领域应用的开拓都具备指导意义。

关键词: 聚合物基复合材料; 电磁屏蔽; 异质结构; 隔离结构; 多孔结构; 分层结构; 制备技术

中图分类号: TB332; TN975; TQ327 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)07-3630-14

Research progress on heterogeneous structure construction strategies of polymer-based electromagnetic shielding composites

YU Zirui^{1,2}, ZHOU Danfeng^{*3}, YUAN Huan^{2,4}, XIONG Yuanlu^{1,2}, LUO Guoqiang^{1,2}, SHEN Qiang^{*1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Sanya Science and Education Innovation Park of Wuhan University of Technology, Sanya 572024, China; 3. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and New Materials, School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 4. Hubei Key Laboratory of Advanced Technology for Automotive Components, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: With the rise of 5G networks, electromagnetic radiation and interference issues are becoming increasingly prominent, so the development of effective electromagnetic shielding materials is particularly urgent. Compared with the high cost, high density, difficult processing, easy corrosion and many other limitations of traditional metal-based electromagnetic shielding materials, polymer-based electromagnetic shielding composites have attracted much attention due to their excellent properties such as low density, corrosion resistance and easy processing. The construction of heterogeneous structures such as isolation structure, porous structure and layered

收稿日期: 2024-08-27; 修回日期: 2024-09-25; 录用日期: 2024-10-12; 网络首发时间: 2024-10-22 08:49:37

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241021.003>

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (51932006); 三亚市科技创新专项项目 (2022KJCX35); 武汉理工大学三亚科教创新园开放基金 (2022KF0009); 海南省研究生创新科研课题 (Yhyb2022-05); 湖北省博士后创新研究岗位项目
State Key Program of National Natural Science Foundation of China (51932006); Sanya Science and Technology Innovation Special Project (2022KJCX35); Open Fund of Sanya Science and Education Innovation Park, Wuhan University of Technology (2022KF0009); Innovative Scientific Research Project for Graduate Students in Hainan Province (Yhyb2022-05); Hubei Province Postdoctoral Innovative Research Post Project

通信作者: 周丹凤, 博士, 研究方向为功能复合材料 E-mail: whzdf_whut@163.com;

沈强, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进复合材料 (复相陶瓷、功能梯度材料) E-mail: sqqf@263.net

引用格式: 余子锐, 周丹凤, 袁欢, 等. 聚合物基电磁屏蔽复合材料的异质结构构建策略研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(7): 3630-3643.

YU Zirui, ZHOU Danfeng, YUAN Huan, et al. Research progress on heterogeneous structure construction strategies of polymer-based electromagnetic shielding composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(7): 3630-3643(in Chinese).

structure can induce the orientation distribution of conductive fillers, so that polymer-based electromagnetic shielding composites can obtain excellent conductivity at low filler content, thereby improving their shielding performance. Based on this, this paper reviews the current research progress of polymer-based electromagnetic shielding composites with heterogeneous structures, focusing on the construction strategy and preparation technology of heterogeneous structures and their influence on electromagnetic shielding performance. Finally, prospects for the future development of polymer-based electromagnetic shielding composites with heterogeneous structures are proposed. This work has guiding significance for improving the performance of polymer-based electromagnetic shielding composites and the development of their applications in communications, smart wearables, aerospace and other fields.

Keywords: polymer-based composites; electromagnetic shielding; heterogeneous structures; segregated structure; porous structure; layered structure; fabrication technology

随着通信技术的飞速发展, 5G 网络高速的数据服务和广阔的连接范围为人民的生产生活带来了前所未有的便捷。但同时产生的电磁干扰和电磁辐射问题, 严重影响了电子设备的正常运行和信息的安全传输, 并且对人体健康构成了潜在威胁^[1-5]。因此, 开发高效的电磁屏蔽材料是减少电磁污染的关键途径之一。

电磁屏蔽材料通过反射、吸收或多次散射电磁波来降低电磁辐射的影响, 这通常依赖于材料内部导电和导磁网络的有效构建。在实际研究中, 导电网络的构建被认为是实现高效电磁屏蔽的核心, 这是由于导电网络对电磁波的反射和吸收在屏蔽效能中起到了更为直接和显著的作用^[6-7]。传统的电磁屏蔽材料多采用高电导率的金属如铜、镍、银等^[8-10], 通过导电金属的反射对电磁波进行屏蔽, 但其屏蔽机制主要为反射电磁波, 容易引发二次污染。此外, 这类材料密度大、柔性差、成本高、加工困难且不耐腐蚀, 限制了其应用领域的拓展。相比之下, 聚合物基电磁屏蔽复合材料凭借其低密度、耐腐蚀、易加工和抗氧化等优点, 成为了当前研究的热点。

传统的聚合物基电磁屏蔽复合材料通常通过在聚合物基体中引入大量的导电填料, 使填料随机分布于整个基体中, 形成密集的导电网络。这种网络结构一方面延长了电磁波的传播路径, 另一方面在材料内部形成了电性能不同的异质界面结构, 增加了界面极化, 从而增强了电磁波的损耗^[11-13]。然而, 大量导电填料的引入不仅导致了高昂的成本, 还可能因填料在复合材料中的不均匀分散或团聚^[14], 影响材料的加工性能和力学性能, 进而限制其在某些应用领域的适用性。为了解决这些问题, 研究者们探索了在聚合物基电磁屏蔽复合材料中构建异质结构的策略, 如隔离结

构、多孔结构、分层结构等。这些异质结构通过诱导导电填料在空间中取向分布, 形成高效的导电网络^[15-23]。从而在降低整体材料导电逾渗阈值的同时, 构建了高效的导电网络和大量的异质界面。这些异质界面不仅增强了电磁波在材料内部的电导损耗、极化损耗, 还增加了多重反射和散射损耗, 从而显著提升了电磁屏蔽性能。因此, 异质结构的构建对于提高聚合物基电磁波屏蔽复合材料电磁屏蔽性能具有重要意义。

本文综述了当前聚合物基电磁屏蔽复合材料的异质结构构建策略, 重点介绍了隔离结构、多孔结构和分层结构的构建策略、制备技术及其在电磁屏蔽性能提升方面的优势与局限性, 并对未来的研究方向进行了展望。

1 聚合物基电磁屏蔽复合材料的异质结构

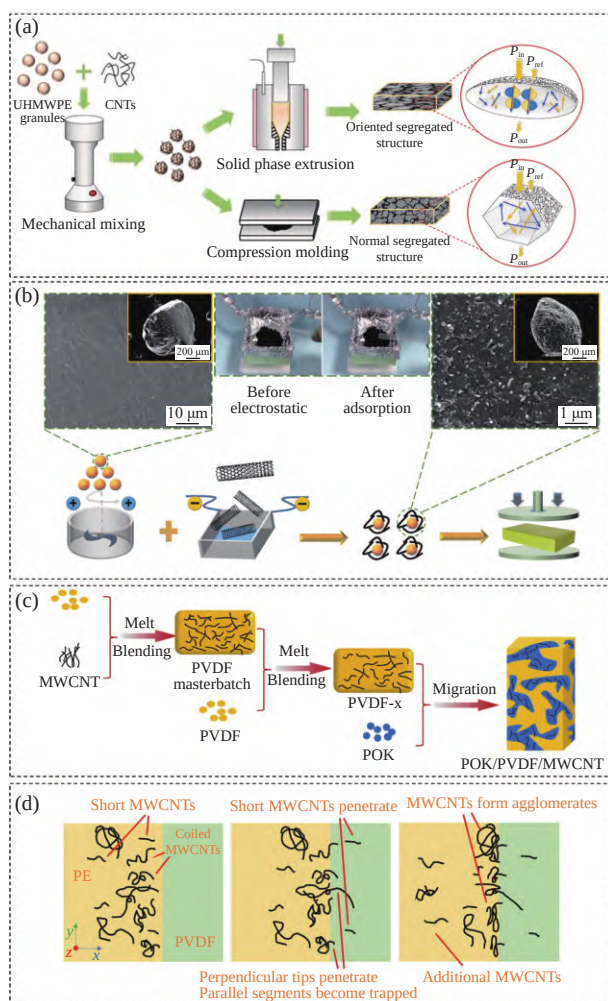
1.1 隔离结构

隔离结构通过非导电聚合物颗粒界面分散导电填料来形成三维导电网络, 其核心在于能够在宏观上形成连续的导电路径, 并在微观上促进导电填料之间的电子跳跃导电。这种结构在导电填料含量极少的情况下, 便能显著提高材料的整体导电性。隔离结构中三维导电网络的形成, 大大增加了导电性界面的数量。通过增加不同电磁性质异质界面处的电磁波反射、散射等作用, 提高了材料的电磁屏蔽性能^[24-26]。导电填料在聚合物基体中的分散情况直接影响材料的导电网络构建和最终的电磁屏蔽性能。主要挑战在于如何在聚合物颗粒界面处实现均匀且稳定的填料分布, 以形成连续的导电路径, 同时避免填料的团聚^[27]。因此, 如何有效控制导电填料在界面的分散是构建高效隔离结构的关键挑战之一。研究人员通常使用高黏度热塑性聚合物或者松散交联的热固性聚合物作为基体, 在热压等工艺下使在聚合物颗

粒界面分布的导电填料形成完整的隔离网络^[28-29]。显然, 隔离结构的构建, 可以极大降低材料的导电逾渗阈值, 从而构建高效的导电网络^[30]。

在单一聚合物基体体系中, 研究人员关注于导电填料在聚合物颗粒界面上的分散。Duan 等^[31]通过化学沉积技术在超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 颗粒表面合成镍 (Ni), 然后热压制备了具备隔离结构的 UHMWPE/Ni 复合材料。得益于 UHMWPE 的极高熔体黏度, Ni 层受限分布在众多 UHMWPE 颗粒间的界面处形成了连续的导电网络。当基体黏度越高, 导电填料在颗粒界面处越容易被限制在特定位置, 界面相互作用增强, 并且形成均匀的隔离网络。该复合物材料展现出高电导率, 低逾渗的行为, 并且在 2.58vol% 的 Ni 含量下其屏蔽效能高达 55 dB。然而, 热压过程中由于热效应和冷却后的体积收缩差异, 可能会引起材料内部应力的积累, 从而导致材料的力学性能下降。Yu 等^[32]通过固相挤出法制备了具有隔离结构的 UHMWPE/碳纳米管 (CNTs) 复合材料, 如图 1(a) 所示, 其利用剪切流诱导的结构取向及高挤出压力促使颗粒增强压实黏附。相较于热压法, 固相挤出法通过机械剪切力实现填料的高度取向和均匀分布, 增强了材料的力学性能和导电性。如此工艺下所制备的材料形成了高取向偏析结构, 具备约 100 MPa 的抗拉强度, 远高于传统复合材料。同时, 在 CNTs 含量为 4wt% 时, 其在 X 波段仍具备 40 dB 的屏蔽效能。为了使导电填料更好地分散在聚合物颗粒界面, 从而更高效地构建导电通路, Sun 等^[33]利用静电吸附作用, 通过带负电荷的 CNTs 和热塑性聚氨酯 (TPU) 颗粒高速混合和真空辅助压缩成型, 构建了具有高度压实 CNTs 路径的隔离结构 TPU/CNTs 复合层, 如图 1(b) 所示。静电吸附法通过精细控制 CNTs 的表面电荷和混合过程, 能够更有效地控制填料的分散和取向, 减少局部填料团聚的风险, 确保在较低填料含量下也能获得优异的屏蔽性能。当 CNTs 含量仅为 3.7wt% 时, 该材料在 X 波段屏蔽效能达 79.4 dB, 其中吸收效能高达 74.8 dB。Keshmiri 等^[34]则开创了一种更为简单的分散混合工艺, 在水性环境中通过超声处理实现。他们利用聚(3,4-亚乙基二氧噻吩) (PEDOT) 作为粘合剂, 将 CNTs 分散于聚苯乙烯 (PS) 珠子表面, 随后经过抽滤获得的滤饼材料获得了极低 CNTs 含量 (0.0009vol%) 的隔

离结构, 并达到至今报道的最低逾渗阈值。此外, PEDOT 充当 CNTs 之间的导电桥, 强化了导电网络的构建, 促进了电子的传输, 使得材料获得 2.352 S/cm 的电导率, 这也是 CNTs 作为填料的隔离结构材料中所报道的最高电导率之一。通过层压和固态或半固态挤出等模压成型方法, 虽然可以通过保持较低的剪切力或较高的熔体黏度来有效控制导电填料在聚合物颗粒界面上的分布, 从而形成隔离结构, 但这类工艺难以实现大规模生产。相比之下, 注塑成型作为一种高效的加工方法, 能够更好地满足隔离结构聚合物基电磁屏蔽材料在实际应用中的大规模生产需求。Wu 等^[35]利用高熔点温度 T_m 、低黏度温度 T_f 的两种等规度不同的聚丙烯 (PP) 注射成型制备了 PP/CNTs 复合材料。首先使用预涂碳纳米管的方法, 通过超声在等规聚丙烯 (iPP) 颗粒表面涂覆碳纳米管, 然后与无规聚丙烯 (aPP) 混合, 最后通过注射成型工艺成功制备了具有隔离结构的复合材料。此技术在较高的温度下使 iPP 熔融, 同时让 aPP 保持较低的流动阻力。在 CNTs 含量为 5.0wt% 时, 厚度为 2 mm 的材料屏蔽效能可达 43.1 dB。然而, 由于填料与聚合物基体结合较差, 加上 aPP 的力学强度极低, 材料的拉伸强度仅为常规复合材料的一半。在此基础上, Zhang 等^[24]通过球磨预包覆和机械共混的方法制备了高熔点聚丙烯/低熔点聚丙烯/碳纳米管 (HPP/LPP/CNTs) 导电母料, 进一步通过注射成型的工艺, 形成具有典型隔离结构的 PP/CNTs 复合材料, 如图 1(c) 所示。球磨预包覆和机械共混技术确保了碳纳米管在颗粒表面上的均匀分布和紧密结合, 减少了界面缺陷, 增强了整体复合材料的强度和韧性。同时, LPP 作为低熔点的组分, 改善了材料的流动性和成型性, 且保持了较好的力学性能。相比之下, 复合材料的断裂延伸率达到 78%, 远高于 Wu 等^[35]研究中的 16%。隔离结构的应用不仅在要求高力学强度的领域表现优异, 通过调整基体材料的选择后, 在柔性电子领域也具备广泛的应用。Yang 等^[36]采用热塑性聚氨酯和聚多巴胺 (PDA) 作为基体, 结合静电纺丝、化学沉积技术成功制备了 TPU/PDA/Ag 复合薄膜。该薄膜材料在反复弯曲和形变的情况下依然表现出卓越的稳定性, 经过 1 000 次弯曲循环后, 仍能保持超过 100 dB 的电磁屏蔽效能, 展现了其在柔性电子设备中的应用潜力。



P_{in} —Incident power; P_{out} —Transmitted power; P_{ref} —Reflected power

图1 (a) 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)/碳纳米管(CNTs)复合材料制备流程、屏蔽机制示意图^[32]; (b) 热塑性聚氨酯(TPU)/CNTs制备流程、微观形貌^[33]; (c) 高熔点聚丙烯(HPP)/低熔点聚丙烯(LPP)/CNTs复合材料制备流程^[24]; (d) 聚酮树脂(POK)/聚偏二氟乙烯(PVDF)/多壁碳纳米管(MWCNTs)复合材料制备流程^[40]; (e) MWCNTs在PVDF/聚乙烯(PE)共混体系中的相迁移过程示意图^[42]

Fig. 1 (a) Preparation process and shielding mechanism of ultrahigh-molecular-weight polyethylene (UHMWPE)/carbon nanotubes (CNTs) composite materials^[32]; (b) Preparation process and microstructure of thermoplastic polyurethane (TPU)/CNTs^[33]; (c) Preparation process of high-melting polypropylene (HPP)/low-melting PP (LPP)/CNTs composite materials^[24]; (d) Preparation process of polyketone (POK)/poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) composite materials^[40]; (e) Schematic diagram of phase migration process of MWCNTs in PVDF/PE blend system^[42]

除了以上所述单一聚合物基体体系, 隔离结构的构建策略也应用于以两种及以上聚合物作为基体的多组分双逾渗结构中。双逾渗涉及导电填料在分散相中或界面处达到逾渗和分散相或界面在整个复合材料中达到逾渗的状态, 因此导电填料在分散相中或界面处形成微导电网络, 并且导

电填料所在的分散相或界面在整个基体中实现连续形成三维导电网络^[37]。这种结构能有效提高材料的力学强度, 从而克服在单一基体体系中因导电填料大量分隔基体而导致整体材料力学性能降低的缺点。通过多组分双逾渗结构的设计, 研究者们引入多种聚合物基体, 优化了导电填料的分布, 同时还提高了材料的力学强度^[38-39]。Yang等^[40]通过熔融共混法, 将聚酮树脂(POK)掺入聚偏二氟乙烯/多壁碳纳米管(PVDF/MWCNT)复合物中, 获得了具备多组分双逾渗结构的POK/PVDF/MWCNT复合材料, 如图1(d)所示。由于MWCNT与POK的高亲和性, 在熔融共混的过程中, MWCNT从热力学上较不稳的PVDF相, 选择性地迁入到POK相。这一研究展示了通过动力学调节, 如混合顺序、混合时间和剪切速率, MWCNT能够在POK基体内实现纳米级分散, 从而细化了双逾渗结构的形态, 并显著提升了材料的延展性和电磁屏蔽性能, 使该材料在X波段电磁屏蔽效达到21 dB。Li等^[41]进一步提出了在多组分双逾渗结构中隔离网络形成的机制, 他们发现高熔体黏度聚合物在加工过程中能够抑制导电填料向基体中的迁移, 从而促使在聚合物基体或者相界面处形成致密的导电网络。Lencar等^[42]在此基础上研究了MWCNT在熔融混合PVDF/聚乙烯(PE)聚合物共混物中的相迁移过程, 提出MWCNT的取向和相对界面的接近角度对其分布的影响机制: 垂直接近界面的MWCNT能够穿透PVDF/PE界面, 而平行接近的MWCNT或其团聚体则被限制在界面上。如图1(e)所示, 靠近界面的短MWCNT成功进入PVDF基体中, 而较长的盘绕型MWCNT及其团聚体被界面俘获展开, 因而MWCNT的分散性在界面处得到改善。该研究进一步揭示了导电填料在多组分体系中的微观分布行为, 并展示了如何通过填料的选择性迁移改善界面分散性, 从而提升电磁屏蔽性能。与PE/MWCNT复合材料相比, 双逾渗结构复合材料的屏蔽效能由12.8 dB提升至16.3 dB。为了更好地改善碳纳米管在双逾渗结构中的选择性分布, Tao等^[43]通过调整熔融共混的混料顺序和转速, 制备了最优性能的聚乳酸/聚己内酯/碳纳米管(PLA/PCL/CNTs)复合材料。他们的研究表明, PLA和PCL更好的黏度匹配及更低的剪切应力有利于双逾渗结构的形成。黏度较低的PCL会促使CNTs更容易迁移并分散在

PCL 相中, 而 PLA 相由于黏度较高, 会抑制 CNTs 的运动。黏度的差异导致了两相的形态大小不同, 匹配良好的黏度有助于形成更均匀的小尺寸相。而相较于 80 r/min 的条件, 在转速为 40 r/min 下制备的样品, 屏蔽效能由 19.3 dB 提升至 24.5 dB。这是由于较低的剪切应力能够减少聚合物相之间的过度破裂和相分离, 不仅促进了相形态的稳定, 也改善了黏度匹配, 从而有利于双逾渗结构的形成, 并最终提升材料的电磁屏蔽性能。Bai 等^[44-45]也发现更小的相尺寸能够形成更多的异质界面, 从而增强多重反射/散射及界面极化作用, 促进电磁波的衰减。通过在 PLA/PS 共混物界面上局部化分散石墨烯, 可以有效抑制界面粗化现象。石墨烯在界面上形成了一种三维网络结构, 阻止两相材料的界面扩展和形态粗化, 从而保持较小的相尺寸和更多的界面。

通过在聚合物基体中构建导电填料的隔离网络, 研究者们有效提升了材料的导电性和电磁屏蔽效能, 特别是在引入多组分体系后, 更进一步改善了材料的力学性能。然而, 这些结构在实际应用中仍面临一些挑战。首先, 隔离结构的设计中, 导电填料的分散性、黏度匹配及基体材料的相容性是决定导电网络形成效率的关键因素。若导电填料分布不均或团聚, 将严重影响导电网络的连续性和屏蔽性能。此外, 在设计隔离结构时, 还需要考虑基体的加工性能和热稳定性, 以避免制备过程中填料迁移或分布不稳定。虽然隔离结构能够在低填料含量下实现高效的导电网络, 但其引入的导电填料可能导致材料的质量增加, 且基体被分隔后可能引发力学性能的下降。在多组分双逾渗结构中, 通过合理设计聚合物相的分布与尺寸, 确实可以在一定程度上克服这些问题。然而, 进一步优化聚合物相的尺寸和分布、增加异质界面的数量以增强电磁波的多重反射、散射及界面极化损耗, 仍然是未来研究的关键方向。因此, 未来的研究应继续探索更为优化的材料体系和制备方法, 以在维持高导电性和优异电磁屏蔽性能的同时, 进一步提升材料的力学性能、减轻质量, 并拓展其在实际应用中的适用性。

1.2 多孔结构

多孔结构能够提供大量的聚合物和空气的异质界面, 电磁波在这些异质界面上发生散射和反射, 导致信号衰减。一方面, 具备多孔结构的聚

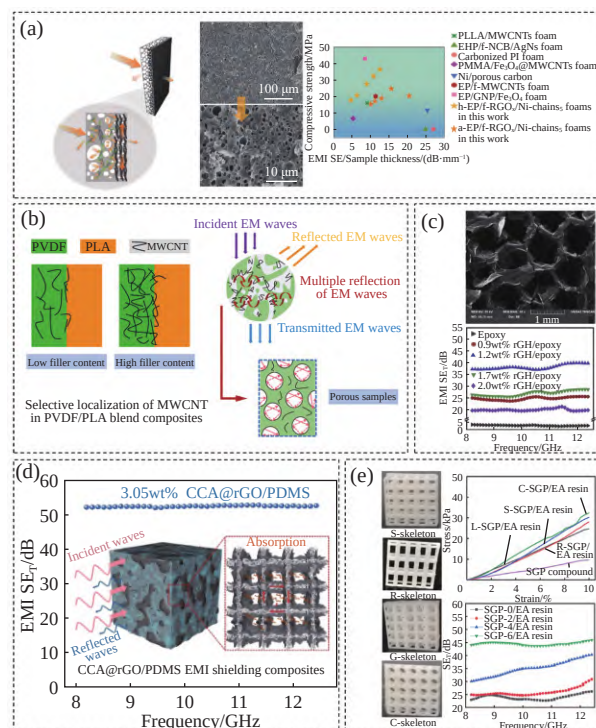
合物基电磁屏蔽复合材料通常与空气的阻抗匹配性较好, 因而有更大比例的电磁波入射到材料内部; 另一方面, 在孔结构形成的过程中, 导电填料受到挤压作用, 被限制在泡孔壁上, 形成了高效、连续的导电网络, 从而促进电磁波在泡孔内部的多重反射, 进一步提高电磁屏蔽性能^[46]。多孔结构制备方法通常包括化学发泡法、物理发泡法、相分离法、预制骨架法等。

然而, 控制多孔结构的形成及导电填料在泡孔壁上的分布是实现高效电磁屏蔽性能的关键挑战。不同的制备方法在多孔结构和导电填料分布的控制上具有各自的优缺点, 直接影响材料的最终性能。化学发泡法通过化学反应产生气体, 在聚合物基体中形成泡孔。常用的发泡剂包括偶氮化合物、磺酰肼化合物和亚硝基化合物等。Eswaraiah 等^[47]以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为发泡剂, 利用其化学反应产生氮气制备了聚偏氟乙烯/石墨烯开孔泡沫材料。当石墨烯含量为 0.5wt% 时, 该材料在 X 波段的屏蔽效能达到 20 dB。尽管化学发泡法能够有效生成开孔结构的多孔材料, 但由于发泡过程中的化学分解产物可能影响材料性能, 且泡孔的尺寸较大, 导电填料在多孔壁上的分布往往不够均匀, 导致这类多孔材料的力学性能、导电性和电磁屏蔽性能较差, 因此应用范围受限^[48]。

相比之下, 物理发泡法通过引入惰性气体到聚合物中, 并通过机械搅拌、冷冻干燥或超临界流体发泡等工艺形成泡孔结构。这种方法通常具有更好的环境友好性, 可避免化学发泡剂带来的污染问题, 并且可以通过调整物理发泡的工艺条件, 如温度、压力、时间等, 更加便捷地调控泡孔结构, 从而改善屏蔽性能。Wang 等^[49]研究了注射成型技术, 制备具有开孔结构的可再生的微孔聚乳酸/石墨复合材料。通过物理发泡形成的微孔结构不仅有助于纳米石墨的重新定向, 还使导电填料在多孔壁上形成了较为均匀的分布, 显著提高了材料的电导率。与未发泡样品相比, 其增幅达到了 6 个数量级。该复合材料在 X 波段的屏蔽效能可达 45 dB, 反射率小于 15%, 其屏蔽机制主要以吸收为主。然而, 开孔结构的多孔材料由于孔径和开孔度难以精确控制, 力学性能依然较差, 限制了其在需要承受较大载荷的应用场景中的使用。此外, 如何通过优化物理发泡条件 (如温度、压力和时间) 进一步提高导电填料的分散

性和多孔结构的均匀性, 仍是一个重要的研究方向。超临界流体发泡法中, 气体通过快速泄压从材料内部逃逸, 由于快速冷却, 部分气体被捕获在泡孔壁内, 形成了闭孔结构。为了确保闭孔结构的形成, 必须控制快速泄压和冷却速度, 避免气泡核之间的相互连通。**Gao** 等^[50] 通过超临界 CO_2 发泡法在环氧树脂/还原氧化石墨烯/镍纳米链 (EP/rGO/Ni-chain) 的多填料复杂体系中引入闭孔结构, 将材料的电导率提高至 10^{-1} S/m , 在 X 波段的电磁屏蔽效能达到 40.82 dB, 如图 2(a) 所示。闭孔结构促进导电填料集中分布在孔壁上, 形成连续、稳定的导电网络。同时, 较薄的孔壁使得导电填料排列更紧密, 增强了导电效果。此外, 闭孔结构不仅提高了材料的电导率, 还增强了多孔壁上的导电填料分布的稳定性, 显著提升了力学性能, 使得该材料的抗压强度高达 24.57 MPa。**Yuan** 等^[51] 同样利用超临界 CO_2 发泡法制备了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/CNTs 多孔材料, 通过控制发泡工艺参数, 即压强和温度, 精细地引入微孔大小、高度均匀分布的闭孔结构。发泡过程中 CNTs 被均匀地限制在泡孔壁上, 从而实现了导电填料的优化分布, 从而进一步提升了电磁屏蔽性能。**Yang** 等^[52] 揭示了闭孔结构和导电填料分布在发泡过程中的相互作用机制, 他们发现导电填料的排列与气泡的生长存在一定的协同作用, 填料与基体的异质界面降低了成核势垒, 同时泡孔的生长促进了填料的重新排列。**Zhao** 等^[53] 则发现闭孔结构的优化也存在一定的风险, 即过度的发泡可能导致孔壁变薄, 导电填料的搭接断裂, 从而大幅降低材料的电导率和屏蔽性能。闭孔结构由于孔隙被完全封闭, 不与外界介质相通, 相较于开孔结构适用于需要更高封闭性、稳定性、力学性能的应用场景, 开孔结构则更适用于通风透气和吸音的应用场景。因此, 在选择多孔结构类型和优化发泡条件时, 必须平衡性能要求 and 结构稳定性, 以避免潜在的性能损失。

相分离法通过去除聚合物和溶剂的混合物或聚合物混合物中的溶剂或某一聚合物相, 形成多孔结构。**Li** 等^[54] 利用碳酸二甲酯 (DMC) 选择性去除 PVDF/PLA/MWCNTs 混合物中的 PLA, 获得了多孔结构的 PVDF/MWCNTs 复合材料。相分离法能够有效利用 MWCNTs 与 PVDF 之间较强的界面相互作用 (如范德华力和 π - π 相互作用), 使得



EMI SE—Electromagnetic interference shielding effectiveness; PLLA—Poly-L-lactic acid; EHP—Hyperbranched epoxy; f-NCB—Functionalized nanocarbon black; AgNs—Silver nanosheet; PI—Polyimide; PMMA—Polymethyl methacrylate; GNP—Graphene nanoplatelets; h-EP, a-EP—Homogeneous conductive structured EP, asymmetrical conductive structure EP; f-RGO—Functionalized reduced graphene oxide; CCA—Cellulose carbon aerogel; S—Square; R—Rectangular; L(G)—Lattice; C—Circular; SE_T—Total EMI shielding effectiveness

图 2 (a) 环氧树脂/还原氧化石墨烯/镍纳米链 (EP/rGO/Ni-chain) 复合材料屏蔽机制、微观形貌及抗压强度、屏蔽效能^[50]; (b) MWCNTs 在 PVDF/聚乳酸 (PLA) 混合物中的选择性分布、屏蔽机制^[54]; (c) EP/石墨烯蜂窝网络结构 (rGH) 复合材料微观形貌、屏蔽效能^[57]; (d) 聚二甲基硅氧烷 (PDMS)/rGO 复合材料核-壳双层导电网络结构屏蔽效能、屏蔽机制^[58]; (e) 短碳纤维-石墨烯-聚二甲基硅氧烷/环氧丙烯酸 (SGP/EA) 复合材料骨架外观、压缩模量、屏蔽效能^[59]

Fig. 2 (a) Electromagnetic shielding mechanism, microstructure, comprehensive strength, and shielding effectiveness of epoxy/reduced graphene oxide/Ni-chains (EP/rGO/Ni-chain) composite materials^[50]; (b) Selective distribution of MWCNTs in PVDF/poly(lactic acid) (PLA) mixture, electromagnetic shielding mechanism^[54]; (c) Microstructure, and shielding effectiveness of EP/reduced graphene oxide with honeycomb structure (rGH) composite materials^[57]; (d) Core-shell dual-layer conductive network structure, shielding effectiveness, and electromagnetic shielding mechanism of polydimethylsiloxane (PDMS) and rGO^[58]; (e) Skeleton appearance, shielding effectiveness, and compression modulus of short carbon fiber-graphene nanoplatelets-polydimethylsiloxane (SGP)/epoxy acrylic (EA) composite materials^[59]

MWCNTs 在相分离过程中优先迁移至 PVDF 相, 并选择性分布在 PVDF 的多孔壁上, 如图 2(b) 所示。与密实复合材料相比, 该材料的逾渗阈值由 2wt% 降低至 0.25wt%。与 MWCNTs 质量分数同样

为 15wt% 的密实复合材料相比, 此方法获得的泡沫材料在 X 波段的电磁屏蔽效能由 30 dB 提升至 60 dB, 且屏蔽机制以吸收为主。相分离法的关键在于如何精确控制溶剂的去除过程, 以确保多孔结构的均匀性和导电填料的有效分布。

预制骨架法也可用于构建多孔结构, 并主要分为两类骨架构造策略。第一类为预制导电骨架法, 通过冷冻干燥^[55]、模板法^[56]等技术预先设计并构建一个独立的导电网络, 然后通过浸渍或喷涂等手段将其包覆在聚合物基体内。第二类为预制非导电骨架法, 通过纺丝类手段构造非导电的聚合物纤维, 然后通过浸渍、喷涂、化学沉积等方法, 将导电填料包覆于骨架的表面。通过这两种骨架构造策略, 可以有效调控聚合物及填料的分布, 形成结构疏松且导电路径精细控制的多孔构型, 从而优化电磁波的屏蔽效率。Song 等^[57]以氧化铝蜂窝为模板构建了结构均匀、高承载量的石墨烯蜂窝网络结构 (rGH) 导电骨架, 如图 2(c) 所示, 在石墨烯用量为 1.2wt% 的情况下, 体系内形成高效的导电通路, EP 电磁屏蔽复合材料的电导率和屏蔽效能得到有效提升。进一步, Song 等^[58]采用冷冻干燥法预制了导电纤维素气凝胶骨架, 并通过浸渍和热还原手段, 在骨架上包覆还原氧化石墨烯 (rGO), 形成了核-壳双层导电网络结构, 如图 2(d) 所示, 该结构大大改善了材料的阻抗匹配及导电损耗。这种轻质、多孔结构不仅具备优异的电磁屏蔽性能, 同时满足了柔性电子领域对材料轻质、柔韧性的需求, 展现出良好的应用前景。Shen 等^[4]通过一步热处理的方法制备了轻质银/还原氧化石墨烯涂层碳化三聚氰胺 (CMF/rGO/Ag) 复合材料, 将 Ag 和 rGO 覆盖于三聚氰胺骨架上, 其电磁屏蔽效能仅 16 mg·cm²·g⁻¹ 的密度和 0.09vol% 的超低 Ag 含量下就达到了 50.6 dB。这一优异性能得益于多孔骨架和多个界面的协同作用, 使得 CMF/rGO/Ag 材料的吸收系数超过 0.5。Du 等^[59]通过 3D 打印和真空浸渍等方法制备了石墨烯-聚二甲基硅氧烷/环氧树脂酸 (SGP/EA) 多孔复合材料, 该材料在 X 波段获得了 2.13 W/(m·K) 和 45.93 dB 的热导率和电磁屏蔽效能。该研究同时构建了微观的多孔结构和宏观的骨架结构, 利用宏观的结构设计提升了材料的机械承载能力, 如图 2(e) 所示, 比较了具有不同孔单元形状 of 环氧树脂酸树脂骨架提供的机械承载

能力, 发现其中圆形骨架压缩模量最高。由此可知, 预制骨架法虽然可以制备出高性能、多界面多孔结构材料。然而, 由于其制备过程复杂且工艺周期较长, 预制骨架法在大规模工业生产中的应用仍面临着一定的挑战。

通过在聚合物基复合材料体系中引入多孔结构, 材料的电磁波吸收能力得到了显著提升, 同时实现了轻质化的目标。多孔结构的关键设计因素包括泡孔的形状、尺寸、分布和闭孔率, 这些因素直接影响材料的电磁屏蔽效能及力学性能。泡孔尺寸越小且分布越均匀, 越有利于形成多重反射和散射, 从而增强电磁波吸收效能。闭孔结构有助于限制气体流动并增加材料的吸波能力, 而开孔结构则倾向于提供更好的力学性能和透气性。然而, 如何在保持材料轻质化的同时, 兼顾发泡材料的高力学性能, 仍然是一个巨大的挑战, 其中泡孔结构的均匀性和稳定性是影响材料力学性能的关键因素。

1.3 分层结构

分层结构在电磁屏蔽复合材料设计中具有显著优势, 它通过精确控制导电填料在不同层中的分布, 使每一层具备特定的电磁特性。分层结构允许填料在各层中选择性、定量地分布, 从而形成均质结构、隔离结构或多孔结构等多种微观结构形式。根据不同的功能需求, 这些层可以分别设计为阻抗匹配层、电磁损耗层和反射层。分层结构的核心优势在于功能层的集成与优化, 这使得材料能够同时具备多种电磁功能。阻抗匹配层通常为低导电层或磁性层, 与空气的阻抗匹配程度较高; 电磁损耗层具备一定的导电性, 能够实现导电损耗或介电损耗; 而反射层则具有最高的导电性, 保证从前置层传过来的电磁波实现较强的反射和最小的透射。通过合理排列这些功能层, 相邻层之间的阻抗差异可引发电磁波的界面极化损失, 从而在不同频率下实现对电磁波的有效吸收或反射, 特别适用于宽频带电磁波吸收和高效率屏蔽材料的设计^[60-61]。分层结构在设计时需要考虑多方面因素, 其中, 导电填料的分布精度、层间阻抗匹配、每层厚度和电导率的差异, 是决定屏蔽效能的关键。常见的分层结构包括少层非对称结构、多层交替结构、多层梯度结构等。

少层非对称结构通过合理组合阻抗匹配层、电磁损耗层和反射层, 形成三层或更少层次的分

层结构。如图 3(a) 所示, 这种设计使电磁波经历“低反射-吸收-反射-再吸收”过程, 从而获得低反射、高吸收的电磁屏蔽性能^[62-66], 实现了功能的集成与优化。其中, 阻抗匹配层与电磁损耗层常常统一为一层双功能层, 其兼具低反射、高吸收、高损耗的功能特点。**Ma** 等^[65] 通过分级发泡技术制备了两层非对称结构材料, 利用 PVDF 树脂的晶体熔融温度失配成功制备层状泡沫/膜结构, 如图 4(a) 所示。其中, 上层的 PVDF/碳化硅纳米线@过渡金属碳/氮化物 (SiCnw@MXene) 复合泡沫作为阻抗匹配和电磁损耗双功能层, 同时, 多孔的微蜂窝结构利用内部散射和多次反射有效地调谐了阻抗匹配并延长了波的传播路径; 底部高导电 PVDF/MWCNT/石墨烯纳米片 (GnPs) 复合膜

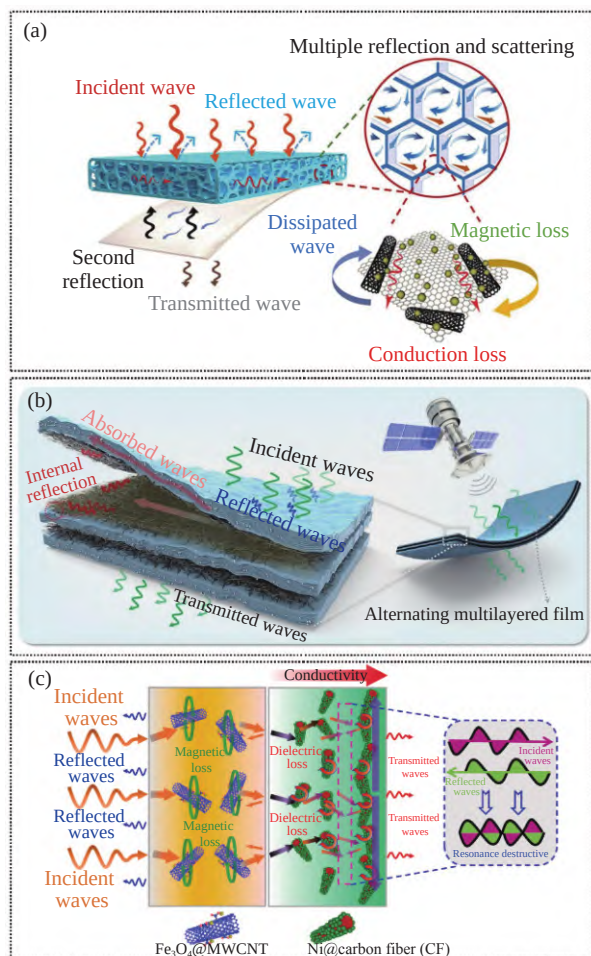
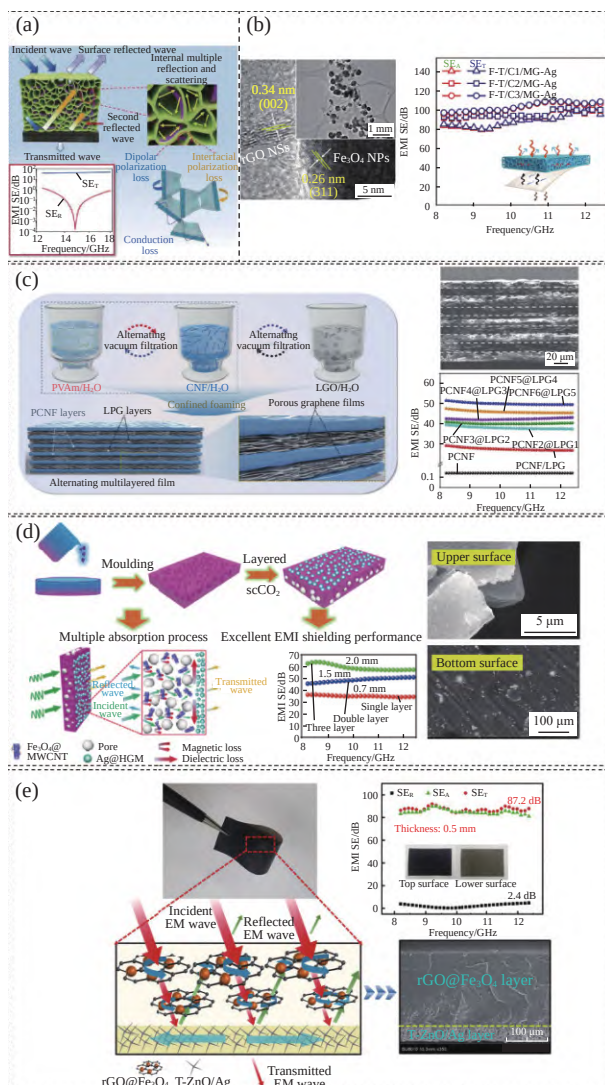


图 3 入射电磁波与不同分层结构之间的相互作用: (a) 少层非对称结构^[66]; (b) 多层交替结构^[67]; (c) 多层梯度结构^[78]

Fig. 3 Interactions between incident electromagnetic waves and different layered structures: (a) Few-layer asymmetric structure^[66], (b) Multi-layer alternating structure^[67]; (c) Multi-layer gradient structure^[78]



SE_R—SE reflection; SE_A—SE absorption; NSs—Nanosheets; NPs—Nanoparticles; F-T/C/MG-Ag—Foamed TPU/CNT/Fe₃O₄@rGO/Ag; PCNF—Poly(vinyl amine)/cellulose nanofibril; PVAm—Poly(vinyl amine); LPG—Low-temperature modified porous graphene; CNF—Cellulose nanofibril; sCCO₂—Supercritical carbon dioxide; LGO—Low-temperature-modified graphene oxide

图 4 (a) PVDF 层状泡沫/薄膜复合材料微观形貌、屏蔽机制及屏蔽效能^[65]; (b) TPU/CNTs/Fe₃O₄@rGO 复合材料制备流程、微观形貌、屏蔽机制及屏蔽效能^[66]; (c) 聚乙烯基胺/纳米纤维素/石墨烯多层膜制备流程、微观形貌、屏蔽效能^[71]; (d) 硅橡胶复合泡沫制备流程、微观形貌、屏蔽机制及屏蔽效能^[52]; (e) rGO@Fe₃O₄/四针状氧化锌 (T-ZnO)/Ag/WPU 复合薄膜制备流程、微观形貌、屏蔽机制^[80]

Fig. 4 (a) Microstructure, electromagnetic shielding mechanism, and shielding effectiveness of PVDF layered foam/film composite^[65]; (b) Preparation process, microstructure, electromagnetic shielding mechanism, and shielding effectiveness of TPU/CNTs/Fe₃O₄@rGO composite materials^[66]; (c) Preparation process, microstructure, and shielding effectiveness of PCNF@LPG layered film composite^[71]; (d) Preparation process, microstructure, electromagnetic shielding mechanism, and shielding effectiveness of silicone rubber composite foam^[52]; (e) Preparation process, microstructure, and electromagnetic shielding mechanism of rGO@Fe₃O₄/tetranedle-like ZnO (T-ZnO)/Ag/WPU film composite materials^[80]

作为反射层, 具备高达 $220 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的电导率, 其能对到达底层的电磁波进行有效反射, 从而使电磁波被再次吸收。此研究通过材料的晶体熔融温度差异, 能够在单一工艺中同时实现阻抗匹配层和反射层的功能优化。当厚度为 1.95 mm 时, 该材料在 Ku 波段的反射损失最高可达 $3.1\times 10^{-4} \text{ dB}$, 相当于 0.0022% 的反射率。类似的, Sun 等^[66] 通过超临界 CO_2 发泡技术, 首先构建了磁-电双功能 TPU/CNTs/ Fe_3O_4 @rGO 复合泡沫, 其作为阻抗匹配和电磁损耗双功能层, 旨在促进更多入射电磁波进入到材料内部, 同时提供介电损耗、磁损耗等特性, 以将电磁能转化成热能或其他形式的能量耗散; 其次, 对该材料涂覆银层构建高导电层, 使其在厚度为 2 mm 条件下, 屏蔽效能 X 波段大幅度提升至 103.5 dB , 反射率低至 0.05 , 如图 4(b) 所示。少层非对称结构的精巧设计可以在保持材料厚度较薄的同时, 通过“低反射-吸收-反射-再吸收”的机制最大限度减少了透射电磁波, 相较于常规的单层电磁屏蔽材料中阻抗匹配与高电磁损耗难以得兼, 解决了传统单层屏蔽材料中难以兼顾的阻抗匹配与高损耗的挑战。

多层交替结构通过异质相邻层交替排列构成 4 层及以上的分层结构, 如图 3(b) 所示^[67]。相较于相同含量的均质复合材料, 多层交替结构的构建提供了周期性异质界面, 通过电磁波在这些周期性异质界面之间的多次反射, 有效地延长了电磁波在材料内部的传播路径, 从而提高了材料对电磁波的吸收效率并降低透射率, 从而达到较高的电磁屏蔽效能^[68-70, 22]。Wang 等^[71] 通过真空抽滤的方式制备了具备多层交替结构的聚乙烯基胺/纳米纤维素/石墨烯 (PCNF@LPG) 多层膜, 如图 4(c) 所示。多层交替结构通过交替排列相邻层的阻抗失配, 增加了电磁波的“Z”字形反射路径, 厚度为 0.01 mm 的多层膜在 X 波段的屏蔽效能约为 62 dB , 比屏蔽效能高达 $11\,927 \text{ dB}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此, 多层交替结构不仅提高了材料的屏蔽效能, 还优化了材料的厚度和质量, 这在实际应用中具有重要意义。进一步, Hu 等^[72] 同样使用真空抽滤法制备了多层交替结构碳纳米纤维 (CNF)/rGO@ Fe_3O_4 /银纳米线 (AgNWs) 复合膜。通过在膜层中引入梯度吸收和反射机制, 厚度为 $67 \mu\text{m}$ 的复合膜实现了高达 112.9 dB 的屏蔽效能。该研究解决了如何在材料厚度极薄的情况下, 仍能实现极高

屏蔽效能的难题。研究者在多层交替结构中通过优化层内和层间组分的氢键相互作用, 设计出微尺度的锯齿形裂纹路径。不仅在电磁波传播中增强了多重反射和吸收效果, 还在裂纹扩展过程中吸收大量的断裂能, 从而显著提升了材料的力学性能, 使得材料的拉伸强度和拉伸应变达到 115.2 MPa 和 8.1% 。Zhou 等^[73] 进一步探讨了多层交替结构对材料吸收频带的影响。他们发现通过堆叠制备的多层交替结构 PMMA/CNTs 能有效拓宽材料在 X 波段的吸收频带, 主要由于多层交替结构可导致电磁波在特定频率下的共振, 这种共振效应可以显著增强特定频段内的吸收效率。并且, 该工作通过调整每层的厚度和填料含量, 可以调谐材料达到多个共振频率, 从而拓宽整体的吸收频带。Liu 等^[74] 通过双向冷冻、超声辅助浸渍等手段制备了多层交替结构的聚硼硅氧烷/壳聚糖/MXene 复合材料, 验证了多层交替结构的构造不仅通过层次结构保证了入射电磁波的多重反射和散射, 有效延长了电磁波传输路径, 增大了电磁屏蔽效能。此外, 材料沿垂直加载方向的对齐排列进一步提升了其在垂直片层取向的抗冲击性, 展现了优异的机械冲击和电磁干扰的协同防护能力。这种纵向设计的多层交替结构材料在抵抗屈曲和压缩方面表现出色, 拓宽了其在柔性电子领域的应用前景。

多层梯度结构通过调控阻抗连续梯度变化, 极大增强了材料的电磁波吸收能力^[75-77], 如图 3(c) 所示^[78]。Yang 等^[52] 采用逐层浇铸法制备了多层梯度结构的硅橡胶/MWCNTs/Ag 复合泡沫材料, 构建了正向梯度分布的多层结构, 如图 4(d) 所示。他们发现, 导电填料由低到高的正向梯度分布使得表层与电磁波的阻抗匹配更佳, 降低反射率, 从而在电磁波吸收效率上显著优于负向梯度分布和均匀分布的设计。Sheng 等^[79] 进一步采用逐层涂布技术制备了有序多层 Fe_3O_4 @rGO/MWCNTs/水性聚氨酯 (WPU) 薄膜。利用 Fe_3O_4 @rGO 和 MWCNTs 分别设计负磁导梯度和正电导率梯度, 延长了电磁波在材料内部的传播路径增加了对电磁波的吸收。当 MWCNT 含量为 $60\text{wt}\%$ 时, MWCNTs/WPU 薄膜电磁屏蔽效能达到 35.9 dB 。此研究通过填料含量的调控, 精准构建了双向梯度结构, 实现了对电磁波吸收和损耗的最大化。Xu 等^[80] 则利用填料粒子在基体中的沉降速率差

异构造了多层梯度结构的 $\text{rGO}@Fe_3O_4$ /四针状氧化锌 (T-ZnO)/Ag/WPU 复合薄膜, 为填料梯度变化控制提供了新思路, 如图 4(e) 所示。垂直取向的填料含量呈现更加连续的梯度变化, 使得材料在 X 波段获得高达 87.2 dB 的电磁屏蔽效能。Wang 等^[81] 则通过粘接结合发泡工艺制备了具备泡孔尺寸梯度变化的多层热塑性聚氨酯/石墨烯复合材料, 通过组合不同泡孔尺寸的单层材料, 成功优化了材料的阻抗匹配特性和衰减能力, 从而增强了材料对电磁波的吸收, 并拓宽了吸收带宽。尽管多层梯度结构在低反射、高吸收方面表现出色, 与少层非对称结构类似, 它们的设计仍然严格依赖于电磁波的入射方向。这意味着电磁波只能从与空气阻抗匹配性较好的层入射, 难以实现双向屏蔽。

分层结构通过将不同功能的材料合理分布在不同的空间位置上, 形成功能分区设计, 并通过优化各层材料的组合和结构, 最大化提升了复合材料的电磁屏蔽性能。尽管各类结构设计在优化屏蔽效能和宽频吸收方面展现出独特优势, 但在平衡材料厚度、力学性能和双向屏蔽能力方面, 仍存在挑战需要克服。

2 总结与展望

通过在聚合物基电磁屏蔽复合材料中构建隔离结构、多孔结构、分层结构等异质结构, 研究者能够有效诱导电填料在基体内的取向分布, 并增加材料内部的异质界面数量。这不仅促进了电磁波在多个不同电、磁性质界面处的反射、散射及吸收的能量耗散, 从而显著提高屏蔽效能, 还有效降低了材料的密度和成本, 优化了整体性能。异质结构的设计为电磁屏蔽材料的应用开辟了广泛的可能性, 包括但不限于通信技术中的干扰防护、智能穿戴设备的轻量化屏蔽、航空航天和海洋设备的环境耐受性增强, 以及新能源汽车的电磁兼容性提升等领域。

未来的研究将进一步深入探索异质结构在微观层面对电磁波屏蔽机制的影响, 特别是如何通过先进的制备技术精确控制这些结构的形态和分布, 以优化材料的电磁性能。此外, 研究新型导电填料与高性能聚合物基体的组合, 开发出具有更高屏蔽效能、更轻质、更环保的复合材料, 将成为重要的研究方向。同时, 考虑到实际应用的需求, 未来的工作应包括对材料的综合性能进行评估与优化, 特别是在提高材料的柔韧性、环境

耐受性和成本效益方面的改进。通过综合利用异质结构的优势, 未来的聚合物基屏蔽材料将更加高效、轻质和可持续, 满足现代电子和通信设备对高性能电磁屏蔽材料的日益增长的需求。

参考文献:

- [1] FAN X, WANG F, GAO Q, et al. Nature inspired hierarchical structures in nano-cellular epoxy/graphene- Fe_3O_4 nanocomposites with ultra-efficient EMI and robust mechanical strength[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 103: 177-185.
- [2] KUANG T, CHANG L, CHEN F, et al. Facile preparation of lightweight high-strength biodegradable polymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams for electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2016, 105: 305-313.
- [3] LIANG L, YANG R, HAN G, et al. Enhanced electromagnetic wave-absorbing performance of magnetic nanoparticles-anchored 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(2): 2644-2654.
- [4] SHEN Y, LIN Z, WEI J, et al. Facile synthesis of ultra-lightweight silver/reduced graphene oxide (rGO) coated carbonized-melamine foams with high electromagnetic interference shielding effectiveness and high absorption coefficient[J]. *Carbon*, 2022, 186: 9-18.
- [5] WANG Y H, LI C C. Highly effective EMI shielding composites for 5G Ka-band frequencies[J]. *Applied Materials Today*, 2024, 36: 102041.
- [6] JI M, JI P, MEHREZ S, et al. Multi-interface-induced by regulating nanocomposite morphology and absorber design to achieve wideband electromagnetic wave absorber[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(5): 8071-8080.
- [7] NI J, ZHAN R, QIU J, et al. Multi-interfaced graphene aerogel/polydimethylsiloxane metacomposites with tunable electrical conductivity for enhanced electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(34): 11748-11759.
- [8] 吕瑞涛, 黄正宏, 康飞宇. 金属填充碳纳米管的制备研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, 24(5): 772-777.
LYU Ruitao, HUANG Zhenghong, KANG Feiyu. Research progress on the preparation of metal-filled carbon nanotubes[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2006, 24(5): 772-777(in Chinese).
- [9] WANASINGHE D, ASLANI F. A review on recent advancement of electromagnetic interference shielding novel metallic materials and processes[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 176: 107207.
- [10] CHUNG D D L. Materials for electromagnetic interference shielding[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 255:

- 123587.
- [11] 臧充光, 焦清介. 特种功能防护材料 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2021: 385.
 - ZANG Chongguang, JIAO Qingjie. Special functional protective materials [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2021: 385(in Chinese).
 - [12] HONG J, LUO N, ZHANG Z, et al. Regulated orientation and exfoliation of flaky fillers by close packing structures in polymer composites for excellent thermal conduction and EMI shielding[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 275: 111357.
 - [13] JIA X, LI Y, SHEN B, et al. Evaluation, fabrication and dynamic performance regulation of green EMI-shielding materials with low reflectivity: A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 233: 109652.
 - [14] JOSEPH J, SHARMA A, SAHOO B, et al. PVA/MLG/MWCNT hybrid composites for X band EMI shielding—Study of mechanical, electrical, thermal and tribological properties[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 23: 100941.
 - [15] LI Z, FENG D, LI B, et al. Fabrication and properties of thermoplastic polyurethane/silver parts via fused deposition modeling for electromagnetic interference shielding and wearable sensors[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(7): 2101392.
 - [16] MA R Y, YI S Q, LI J, et al. Highly efficient electromagnetic interference shielding and superior mechanical performance of carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite with interface-reinforced segregated structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 232: 109874.
 - [17] LI T, ZHAO G, ZHANG L, et al. Ultralow-threshold and efficient EMI shielding PMMA/MWCNTs composite foams with segregated conductive network and gradient cells[J]. *Express Polymer Letters*, 2020, 14(7): 685-703.
 - [18] ZHAN Y, OLIVIERO M, WANG J, et al. Enhancing the EMI shielding of natural rubber-based supercritical CO₂ foams by exploiting their porous morphology and CNT segregated networks[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1011-1020.
 - [19] YIN G, WANG Y, WANG W, et al. Multilayer structured PANI/MXene/CF fabric for electromagnetic interference shielding constructed by layer-by-layer strategy[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 601: 125047.
 - [20] ZHENG X, WANG P, ZHANG X, et al. Breathable, durable and bark-shaped MXene/textiles for high-performance wearable pressure sensors, EMI shielding and heat physiotherapy[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 152: 106700.
 - [21] ZENG Z H, WU N, WEI J J, et al. Porous and ultra-flexible crosslinked MXene/polyimide composites for multifunctional electromagnetic interference shielding[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 59.
 - [22] TAN Z, ZHAO H, SUN F, et al. Fabrication of chitosan/MXene multilayered film based on layer-by-layer assembly: Toward enhanced electromagnetic interference shielding and thermal management capacity[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 155: 106809.
 - [23] RYU S H, HAN Y K, KWON S J, et al. Absorption-dominant, low reflection EMI shielding materials with integrated metal mesh/TPU/CIP composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131167.
 - [24] ZHANG Y, ZHOU C, SUN W, et al. Injection molding of segregated carbon nanotube/polypropylene composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 197: 108253.
 - [25] FENG D, XU D, WANG Q, et al. Highly stretchable electromagnetic interference (EMI) shielding segregated polyurethane/carbon nanotube composites fabricated by microwave selective sintering[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(26): 7938-7946.
 - [26] CHEN J, LIAO X, XIAO W, et al. Facile and green method to structure ultralow-threshold and lightweight polystyrene/MWCNT composites with segregated conductive networks for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(11): 9904-9915.
 - [27] ZHANG Q, CUI J, ZHAO S, et al. Regulation binary electromagnetic filler networks in segregated poly(vinylidene-fluoride) composite for absorption-dominated electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(12): e53650.
 - [28] YUAN D, GUO H, KE K, et al. Recyclable conductive epoxy composites with segregated filler network structure for EMI shielding and strain sensing[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 132: 105837.
 - [29] ZHAO G, CAO X, ZHANG Q, et al. A novel interpenetrating segregated functional filler network structure for ultrahigh electrical conductivity and efficient EMI shielding in CPCs containing carbon nanotubes[J]. *Materials Today Physics*, 2021, 21: 100483.
 - [30] PONTES K, SOARES B G. Segregated structure of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) composites loaded with polyaniline@carbon nanotube hybrids with enhanced microwave absorbing properties[J]. *Synthetic Metals*, 2022, 288: 117096.
 - [31] DUAN H, XU Y, YAN D X, et al. Ultrahigh molecular weight

- polyethylene composites with segregated nickel conductive network for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Materials Letters*, 2017, 209: 353-356.
- [32] YU W C, XU J Z, WANG Z G, et al. Constructing highly oriented segregated structure towards high-strength carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites for electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 110: 237-245.
- [33] SUN B, SUN S, HE P, et al. Asymmetric layered structural design with segregated conductive network for absorption-dominated high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129083.
- [34] KESHMIRI N, AHMADIAN HOSEINI A H, NAJMI P, et al. Highly conductive polystyrene/carbon nanotube/PEDOT: PSS nanocomposite with segregated structure for electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2023, 212: 118104.
- [35] 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.
- [36] YANG G, WANG M, DONG J, et al. Fibers-induced segregated-like structure for polymer composites achieving excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding efficiency[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 246: 110253.
- [37] SADEGHI A, MOEINI R, YEGANEH J K. Highly conductive PP/PET polymer blends with high electromagnetic interference shielding performances in the presence of thermally reduced graphene nanosheets prepared through melt compounding[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(S2): E1461-E1469.
- [38] ZOU F, LIAO X, SONG P, et al. Enhancement of electrical conductivity and electromagnetic interference shielding performance via supercritical CO₂ induced phase coarsening for double percolated polymer blends[J]. *Nano Research*, 2023, 16(1): 613-623.
- [39] CHEN J, RONG C, LIN T, et al. Stable Co-continuous PLA/PBAT blends compatibilized by interfacial stereo-complex crystallites: Toward full biodegradable polymer blends with simultaneously enhanced mechanical properties and crystallization rates[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(6): 2852-2861.
- [40] YANG Y, FENG C, ZHOU Y, et al. Achieving improved electromagnetic interference shielding performance and balanced mechanical properties in polyketone nanocomposites via a composite MWCNTs carrier[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 136: 105967.
- [41] LI Y, SONG D, CHEN Q, et al. Polymer blend templated hierarchical porous composites with segregated structure and enhanced electromagnetic interference shielding performance[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(12): 9087-9100.
- [42] LENCAR C, RAMAKRISHNAN S, ERFANIAN E, et al. The role of phase migration of carbon nanotubes in melt-mixed PVDF/PE polymer blends for high conductivity and EMI shielding applications[J]. *Molecules*, 2022, 27(3): 933.
- [43] TAO J R, YANG D, YANG Y, et al. Migration mechanism of carbon nanotubes and matching viscosity-dependent morphology in Co-continuous poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blend: Towards electromagnetic shielding enhancement[J]. *Polymer*, 2022, 252: 124963.
- [44] BAI L, HE S, FRUEHWIRTH J W, et al. Localizing graphene at the interface of cocontinuous polymer blends: Morphology, rheology, and conductivity of cocontinuous conductive polymer composites[J]. *Journal of Rheology*, 2017, 61(4): 575-587.
- [45] BAI L, SHARMA R, CHENG X, et al. Kinetic control of graphene localization in Co-continuous polymer blends via melt compounding[J]. *Langmuir*, 2018, 34(3): 1073-1083.
- [46] SHEN B, ZHAI W, TAO M, et al. Lightweight, multifunctional polyetherimide/graphene@Fe₃O₄ composite foams for shielding of electromagnetic pollution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 11383-11391.
- [47] ESWARAIH V, SANKARANARAYANAN V, RAMAPRABHU S. Functionalized graphene-PVDF foam composites for EMI shielding[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, 296(10): 894-898.
- [48] FARAJI M, MOHAMMADZADEH AYDISHEH H. Facile and scalable preparation of highly porous polyvinyl chloride-multi walled carbon nanotubes-polyaniline composite film for solid-state flexible supercapacitor[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 168: 432-441.
- [49] WANG G, ZHAO G, WANG S, et al. Injection-molded microcellular PLA/graphite nanocomposites with dramatically enhanced mechanical and electrical properties for ultra-efficient EMI shielding applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(25): 6847-6859.
- [50] GAO Q, ZHANG G, ZHANG Y, et al. Absorption dominated high-performance electromagnetic interference shielding epoxy/functionalized reduced graphene oxide/Ni-chains microcellular foam with asymmetric conductive structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2022,

- 223: 109419.
- [51] YUAN H, XIONG Y, SHEN Q, et al. Synthesis and electromagnetic absorbing performances of CNTs/PMMA laminated nanocomposite foams in X-band[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 107: 334-341.
 - [52] YANG J, 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.
 - [53] ZHAO B, DENG J, ZHAO C, et al. Achieving wideband microwave absorption properties in PVDF nanocomposite foams with an ultra-low MWCNT content by introducing a microcellular structure[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(1): 58-70.
 - [54] LI Y, NIE C, SONG D, et al. Enhanced electrical and electromagnetic interference shielding performance of immiscible poly(vinylidene chloride)/poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composites via constructing filler-wrapped porous structure[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(6): 3313-3324.
 - [55] 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.
 - [56] FAN B, XING L, YANG K, et al. Salt-templated graphene nanosheet foams filled in silicon rubber toward prominent EMI shielding effectiveness and high thermal conductivity[J]. *Carbon*, 2023, 207: 317-327.
 - [57] SONG P, LIANG C, WANG L, et al. Obviously improved electromagnetic interference shielding performances for epoxy composites via constructing honeycomb structural reduced graphene oxide[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181: 107698.
 - [58] SONG P, LIU B, LIANG C, et al. Lightweight, flexible cellulose-derived carbon aerogel@reduced graphene oxide/PDMS composites with outstanding EMI shielding performances and excellent thermal conductivities[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 91.
 - [59] DU Q, LI C, LIU C, et al. Skeleton designable SGP/EA resin composites with integrated thermal conductivity, electromagnetic interference shielding, and mechanical performances[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 229: 109686.
 - [60] LI Z, LIN Z, HAN M, et al. Flexible electrospun carbon nanofibers/silicone composite films for electromagnetic interference shielding, electrothermal and photothermal applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129826.
 - [61] WANG X X, SHU J C, CAO W Q, et al. Eco-mimetic nano-architecture for green EMI shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1068-1077.
 - [62] ZHANG X, TANG J, ZHONG Y, et al. Asymmetric layered structural design with metal microtube conductive network for absorption-dominated electromagnetic interference shielding[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 643: 128781.
 - [63] YAN K, WU C, XIE L, et al. High EMI shielding effectiveness and superhydrophobic properties based on step-wise asymmetric structure constructed by one-step method[J]. *Nano Research*, 2023, 16(7): 10483-10492.
 - [64] 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.
 - [65] MA L, HAMIDINEJAD M, ZHAO B, et al. Layered foam/film polymer nanocomposites with highly efficient EMI shielding properties and ultralow reflection[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 19.
 - [66] SUN B, SUN S, GUO Y, et al. Asymmetric magnetic-electric dual-functional composite foams for ultra-efficient electromagnetic interference shielding with unprecedented low reflection[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 164: 107301.
 - [67] LI Y, XUE B, YANG S, et al. Flexible multilayered films consisting of alternating nanofibrillated cellulose/Fe₃O₄ and carbon nanotube/polyethylene oxide layers for electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128356.
 - [68] WANG Z, WANG L, CHANG R, et al. Construction of alternating multilayer MXene/WPU thin films with excellent EMI shielding performance and mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 956: 170367.
 - [69] TANG X, LIN G, LIU C, et al. Lightweight and tough multilayered composite based on poly(aryl ether nitrile)/carbon fiber cloth for electromagnetic interference shielding[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129578.
 - [70] KONG W W, SHI J F, ZOU K K, et al. Synergistically optimizing interlaminar and electromagnetic interference shielding behavior of carbon fiber composite based on interfacial reinforcement[J]. *Carbon*, 2022, 200: 448-455.
 - [71] WANG G, LAI D, WANG Y. Flexible, robust, and lightweight multilayered films consisting of alternating poly(vinyl amine)/nanofibrillated cellulose and porous graphene layers for efficient electromagnetic interference

- shielding[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(12): 10646-10657.
- [72] HU G, WU C, WANG Q, et al. Ultrathin nanocomposite films with asymmetric gradient alternating multilayer structures exhibit superhigh electromagnetic interference shielding performances and robust mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 447: 137537.
- [73] ZHOU D, YU Z, YUAN H, et al. Achieving wideband electromagnetic wave absorbing performance for PMMA-based composites foam by designing the alternating directional (AD) microporous structure[J]. *Materials Today Advances*, 2023, 19: 100395.
- [74] LIU S, WANG S, SANG M, et al. Nacre-mimetic hierarchical architecture in polyborosiloxane composites for synergistically enhanced impact resistance and ultra-efficient electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 19067-19086.
- [75] WANG G, YI D, JIA X, et al. Structural design of compressible shape-memory foams for smart self-fixable electromagnetic shielding with reduced reflection[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 22: 100612.
- [76] LEI Z, TIAN D, LIU X, et al. Electrically conductive gradient structure design of thermoplastic polyurethane composite foams for efficient electromagnetic interference shielding and ultra-low microwave reflectivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130365.
- [77] XUE T, YANG Y, YU D, et al. 3D printed integrated gradient-conductive MXene/CNT/polyimide aerogel frames for electromagnetic interference shielding with ultra-low reflection[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 45.
- [78] YANG J, CHEN Y, WANG B, et al. Gradient structure silicone rubber composites for selective electromagnetic interference shielding enhancement and low reflection[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 229: 109688.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] WANG C, LI J, GUO S. High-performance electromagnetic wave absorption by designing the multilayer graphene/thermoplastic polyurethane porous composites with gradient foam ratio structure[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 125: 105522.