综论

高性能聚酰亚胺电磁屏蔽材料的研究进展

张如强^{1,2},龙柱^{1,2*},张丹^{1,2}

(1. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 电磁信号之间的干扰和混乱已成为当今 5G 无线通信时代的首要挑战,研发有效、屏蔽高、低频电磁干 扰的高性能电磁屏蔽材料已成为当前的研究热点。未来电磁屏蔽材料将朝着超薄、柔性化、轻质化、宽频高效 吸收、耐高温、力学性能好等方向发展。聚酰亚胺(PI)因其具有质量轻、可柔化、机械性能好、热学稳定性 好等特点,常被用作高性能电磁屏蔽复合材料的基体材料。该文介绍了 PI 电磁屏蔽材料的屏蔽机理,重点总结 了其屏蔽性能的影响因素及研究进展,并阐述了高性能 PI 电磁屏蔽材料未来的发展趋势。

关键词:高性能;聚酰亚胺;电磁干扰;电磁屏蔽;屏蔽原理

中图分类号: TB34; TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 01-0010-11

Research progress of high-performance polyimide electromagnetic shielding composites

ZHANG Ruqiang^{1,2}, LONG Zhu^{1,2*}, ZHANG Dan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China;
2. College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Interference and confusion between electromagnetic signals have become the primary challenge in the era of 5G wireless communication, and the development of high-performance electromagnetic shielding materials that can effectively shield high and low frequency electromagnetic interference has become a hot topic in current research. The future development directions of electromagnetic shielding materials will focus on materials with ultra-thin, flexible, lightweight, broadband efficient absorption, high temperature resistance, and good mechanical properties. Polyimide (PI) is often used as substrate of many advanced electromagnetic shielding composites because of its good mechanical properties, good thermal stability, light weight, and flexibility. In the current review, the shielding mechanism of PI electromagnetic shielding materials was firstly introduced, followed by summarization on the influencing factors and research progress of shielding performance. Finally, the future development trend of high-performance PI electromagnetic shielding materials was discussed.

Key words: high-performance; polyimide; electromagnetic interference; electromagnetic shielding; shielding principle

5G通信技术的快速发展和Wi-Fi便携设备市场的快速增长使空间中的电磁波过度拥挤,这些电磁 波会对不同的通信渠道造成干扰(图1)^[1]。此外, 电子设备的高度集成电路所产生的电磁辐射不仅有 可能导致附近设备的功能故障,还有可能干扰自身 设备的正常运转。因此,电磁辐射成为许多领域的 重要挑战,如电子、通信、军事以及医疗设备等领 域^[2-4]。此外,世界卫生组织(WHO)最近的报告

基金项目:国家自然科学基金(31600478)

收稿日期: 2022-05-10; 定用日期: 2022-07-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220455

作者简介:张如强(1990—),男,博士生,E-mail: 7180704001@stu.jiangnan.edu.cn。联系人:龙 柱(1966—),男,教授,E-mail: longzhu@jiangnan.edu.cn。

指出,电磁辐射还有可能对人体的健康具有潜在的 危害,可能导致癌症、头痛、抑郁、疲劳等,至今 电磁辐射是否对人类健康产生影响仍然有很大的争 议^[5-7]。为了减小这种不必要的电磁辐射的影响,使 用有效的屏蔽材料是不可避免的。特别是,目前现 代化电子设备需要轻质化、柔性化、高效化、耐高 温和优异机械性能的高性能电磁干扰(EMI)屏蔽 材料,期望屏蔽材料尽可能减少占据电子设备有限 的空间,且不限制其常规的灵活功能^[8-10]。



- 图 1 2020~2030 年中国 5G 用户规模预测(a);2020~2030 年中国 5G 直接经济产出和间接经济产出预测(b)^[1]
- Fig. 1 5G subscriber size forecast in China from 2020 to 2030 (a) and 5G direct economic output and indirect economic output forecast in China from 2020 to $2030 \text{ (b)}^{[1]}$

金属材料大多具有较高的导电性和良好的磁导率,无论在电磁场还是在静电场中都具有良好的 EMI 屏蔽效能。传统的 EMI 屏蔽材料主要采用金属和 磁性材料,如铜、铝、镍、钢、铁、铁镍合金等^[11-14]。 尽管金属具有良好的 EMI 屏蔽效能,但由于密度大、 易腐蚀、灵活性低等缺点并不适合应用于现代化设 备^[15-16]。为了摆脱金属 EMI 屏蔽材料的局限性,大 量的研究工作已开始研发具有灵活性、易加工性、 可扩展性、耐化学性和轻质等特性的高性能 EMI 屏 蔽材料。相较于传统的金属类 EMI 屏蔽材料,以聚 酰亚胺(PI)为代表的高性能 PI EMI 屏蔽复合材料 不仅具有优异的 EMI 屏蔽性能,还具有柔性、轻质、 耐腐蚀、易加工、低成本、力学性能优异等特点, 具有广阔的应用前景[17-19]。

为了确保设备的顺利运行,避免不必要的信号 干扰,轻质和高效的 EMI 屏蔽将是下一代电子和通 信设备的关键。鉴于 EMI 屏蔽在现代电子时代的核 心重要性,本文对 PI 材料在 EMI 屏蔽领域的研究 进行了全面的回顾,以反映这一领域的现状。首先 讨论了电磁屏蔽的关键概念及其屏蔽机理。随后总 结了 PI EMI 屏蔽材料的制备方法、分类及其研究进 展。最后提出了 PI EMI 屏蔽材料未来的研究方向, 克服现有的技术瓶颈,研发先进的高性能 PI EMI 屏蔽材料。

1 电磁屏蔽机理

EMI 是指由于电磁波的传输而导致的对电子设 备性能造成的干扰或中断。EMI 有两种主要的干扰 类型:辐射干扰和传导干扰。在辐射干扰中,辐射 源是由设备产生,并通过空气传播远离设备传到另 一个导电网络。而传导性干扰的辐射源是来自内部 设备,通过电源或信号导体传播。由于整个配电网 络是通过电源线连接,所以传导干扰会严重影响设 备的运转。此外, EMI 也可以来自自然界, 如电子 风暴、太阳和星际辐射,也可能来自人造源,如商 业无线电、雷达和电话^[20-21]。一般来说, EMI 发生 在 $1 \times 10^{4} \sim 1 \times 10^{12}$ Hz 的电磁频率范围内,通常可以 通过在辐射源和设备之间放置屏蔽材料来防止 EMI。EMI 屏蔽材料的屏蔽效能(SE)为入射功率 与传输功率的比率。如表 1 所示, 根据 SE 大小可 以对 EMI 屏蔽材料进行以下分类, EMI 屏蔽材料的 SE 计算如式(1) 所示:

SE = $10lg(P_0/P_t)=20lg(E_0/E_t) = 20lg(H_0/H_t)$ (1) 式中: SE 为 EMI 屏蔽材料的屏蔽效能, dB; P_0 为 入射到屏蔽层上的功率, W; E_0 为电场强度, V/m; H_0 为磁场强度, A/m; P_t 、 E_t 和 H_t 分别为通过屏蔽 材料后电磁波的输出功率(W)、电场强度(V/m) 和磁场强度(A/m)。

表 1 屏蔽衰减层级^[21]

Table 1 Shielding attenuation hierarchy					
SE/dB	衰减程度	用途			
0	_	—			
<10	差	—			
10~30	较差	—			
30~60	中等	一般工业或商业电子设备			
60~90	良好	航空航天及军用设备的屏蔽			
>90	优	高精度、高灵敏度要求的产品			

注:"一"为未涉及。

如图 2 所示,电磁波的衰减通过 3 种机制发生: 反射、吸收和多重反射^[22-26]。第一种屏蔽机制是指 对于像铜这样的高导电材料主要通过反射电磁波以 达到电磁波的衰减。对于反射屏蔽,材料必须有自 由电荷载体(电子或空穴),可以与进入的电磁波相 互作用。第二种屏蔽机制主要是指通过电磁波与固 体中的电/磁偶极、电子和声子的相互作用吸收电磁 波达到电磁波的衰减。因此,吸收屏蔽可以通过增 强屏蔽材料的电偶极子或磁偶极子的相互作用。然 而在传导屏蔽中,吸收也可能发生于电阻损失,包括 通过焦耳效应将电磁能量转化为热量。第三种屏蔽机 制是指屏蔽材料对传入电磁波进行的多重反射^[27-30]。





基于不同的屏蔽要求,可以采用不同的方法测 量屏蔽材料的 SE,如开放场地/自由空间法、屏蔽 箱法、屏蔽室法和波导法^[31-32]。然而在实验中,大 多采用矢量网络分析仪(VNA)来测量屏蔽材料的 SE(图3)。这是由于标量网络分析仪(SNA)只能 测量信号的振幅,而 VNA 除了可以测量屏蔽材料的 散射参数(S)外,还可以提供屏蔽材料的介电常数、 磁导率和 SE^[33-36]。在 EMI 屏蔽理论中,当电磁波 入射到屏蔽材料上时,入射功率被分配转化为反射、 吸收和透射功率,相应的吸收率(A)、反射率(R) 和透射率(T)的功率系数满足 A+R+T=1。屏蔽材 料总的屏蔽效能(SE_T, dB)、反射屏蔽效能(SE_R, dB)和吸收效能(SE_A, dB)可按照式(2)~(4) 进行计算^[37-39]。

 $SE_R = -10 lg(1 - S_{11})^2$ (2)

$$SE_{A} = -10 \lg S_{12}^{2} / (1 - S_{11}^{2})$$
 (3)

$$SE_{T} = SE_{R} + SE_{A} + SE_{M}$$
(4)

式中: S_{11} 为电磁波的输入反射系数; S_{12} 为电磁波的 反向传输系数; SE_M 为电磁波在 EMI 屏蔽材料内部的 多重反射效能, dB; 当 $SE_T > 10$ dB 时,可以忽略。



2 PI EMI 屏蔽材料屏蔽性能的影响因素

通常, PI EMI 屏蔽材料的屏蔽效能受到多个因 素共同作用。一是 PI EMI 屏蔽材料的结构类型:基 于不同的应用需求,不同结构类型屏蔽材料的设计 可实现高低频电磁波的高效吸收;二是电磁损耗功 能材料的种类及负载量:基于不同的电磁损耗功能 材料会使最终的 PI EMI 屏蔽材料展现出不同的优 势,此外电磁损耗功能材料的负载量会直接影响 PI EMI 屏蔽材料的导电性能,从而影响 PI EMI 屏蔽材 料的 SE;三是电磁功能损耗材料涂层厚度:基于电 磁屏蔽理论,电磁损耗功能材料涂层厚度:基于电 电磁波的吸收损耗和透射损耗,进而影响 PI EMI 屏蔽材料的整体屏蔽性能;四是 PI EMI 屏蔽材料的 制备方法:不同的制备工艺则会影响电磁损耗功能 材料在屏蔽体内的分布形态,从而影响电磁损耗功 能材料的屏蔽性能。

2.1 PI EMI 屏蔽材料的结构类型

PI EMI 屏蔽材料主要有填充型和复合型两种, 如图 4 所示。复合型是以起承载作用的 PI 基体层和 电磁损耗功能层复合得到,可根据实际需求在 PI 基 体层的基础上对电磁吸波层和反射层进行多层组合, 以实现导电网络的构建以及对电磁波的梯度反射和吸 收,达到优异的 EMI 屏蔽性能。如 KIM 等^[40]首先利 用倒装工艺在 PI 膜表面嵌入银纳米线(AgNWs)涂 层,随后采用化学镀法将铜(Cu)镀覆在 AgNWs/PI 膜表面,制得了一种三层结构的 Cu/AgNWs/PI 膜, 该复合膜在两层电磁损耗功能材料的协同作用下实 现了对电磁波的梯度反射和吸收,进而赋予了该复 合膜优异的 EMI 屏蔽性能。而填充型的 PI EMI 屏 蔽材料则是以PI树脂与电磁损耗功能材料混合一次 成型得到,填充型的 PI EMI 屏蔽材料兼具承载和屏 蔽电磁波的双重功能。其中,填充型 PI EMI 屏蔽材 料主要通过不同种类电磁损耗功能材料的混合添加 实现导电网络的构建以及对电磁波的梯度吸收。例 如:刘沛江^[41]将具有介电损耗能力的石墨烯和磁损 耗能力的铁氧体加入到 PI 树脂中通过热压成型法制 备了一种三元复合材料。借助于石墨烯/铁氧体的高 效吸波能力与 PI 树脂的高透波性、高强度,使得该 复合材料表现出优异的吸波性能、力学性能和热学 性能。此外,填充型的 PI EMI 屏蔽材料多以电磁屏 蔽用 PI 复合泡沫和 PI 复合气凝胶的形态呈现,这 是因为,泡孔的引入即可降低 PI EMI 屏蔽材料的密 度,满足当下电磁屏蔽材料轻量化的发展趋势,同 时也可实现电磁波在 PI EMI 屏蔽材料内部的多次 反射与吸收。





相较于复合型 PI EMI 屏蔽材料,填充型 PI EMI 屏蔽材料的制备较为简单,适合工业化生产,然而 电磁损耗功能材料在高黏度的 PI 基体中不易分散均 匀,且在基体中不易形成贯通的导电网络,进而会 直接影响屏蔽材料的 SE。

2.2 电磁损耗功能材料的种类与用量

目前,电磁损耗功能材料主要有金属系材料、 碳系材料、导电高分子系材料和复合系材料,如表 2 所示。

表 2 电磁损耗功能材料分类^[42] Table 2 Classification of electromagnetic loss functional

mate	rials
分类	
金属系	银、铜、镍、铝等
碳系	炭黑、石墨烯、碳纳米管、碳纤维等
导电高分子系	聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等
复合系	镀镍石墨烯、镀镍纤维、镀银玻璃微珠等

其中铜、铝等大多数的良导体金属材料,主要 以反射电磁波为主,而高导磁率的合金和铁氧体主 要是对电磁波的吸收而不是反射^[35]。此外,屏蔽材 料的导电性是 EMI SE 的关键参数之一,然而导电 性能的好坏取决于电磁损耗功能材料的选择及其负 载量。因此,电磁损耗功能材料的选择及其负载量 不同,屏蔽材料的 SE 也会不同。当电磁损耗功能 材料含量较低时,无法在 PI 电磁屏蔽材料中形成良 好导电通路,进而影响其 SE。

一般来说,在一定的范围内随着电磁损耗功能 材料含量的增加, PI 电磁屏蔽材料的 SE 有所增加, 如吴同华^[42]探讨了碳纳米管(CNTs)含量对 PI 复 合膜屏蔽性能的影响,结果发现,通过调节 CNTs 的含量与分布,可以明显改善 PI 复合膜的 SE。当 CNTs 的含量在一定范围时,随着 CNTs 含量的增加, CNTs 在 PI 基体中的导电网络逐渐相互贯通, 使 PI 复合膜表现出不同的 SE。但当 CNTs 含量(以 PI 基体的质量为基准,下同)增加到5%时,其SE不 再增加。这可能是因为 CNTs 的含量在 5%时, CNTs 在基体中形成的导电节点已饱和, 过多的 CNTs 反 而会影响 PI 复合膜微孔的形成,进而影响到屏蔽材 料的 SE。因此,只有电磁损耗功能材料含量达到一 定的程度时,才能在屏蔽材料中形成相互贯通的导 电网络,屏蔽材料才会显示出优秀的导电性能,进 而实现屏蔽材料对电磁波的高效吸收。

2.3 电磁损耗功能涂层的厚度

由电磁屏蔽机理可知,穿透到屏蔽材料中的电 磁波的强度会随着导体的深度的增加而减小。目前, 诸多研究显示,不同的电磁损耗功能涂层厚度使屏 蔽材料体现出不同的 SE,如 DING 等^[43]通过控制化 学沉积时间,制备了不同厚度的 PI 功能织物,并探 讨了镍-钨-磷(Ni-W-P)合金涂层厚度对 PI 功能织 物屏蔽性能的影响,结果表明,不同厚度的 Ni-W-P 合金涂层使得 PI 功能织物表现出不同的 SE。当沉 积时间为 2 h,厚度为 0.487 mm 的 PI 功能织物在 X 波段的 SE 可达到 65 dB 以上。一般认为,电磁损耗 功能涂层的厚度越大,越有利于形成良好的导电网 络,屏蔽材料的屏蔽效果越好。但在某些情况下,电 磁损耗功能涂层的厚度过大,反而会使屏蔽材料变得 厚重、灵活性变差,进而影响屏蔽材料的应用,所以 屏蔽材料中的电磁损耗功能涂层存在一个最佳厚度。

2.4 PI 电磁屏蔽材料的制备方法

目前,PI电磁屏蔽材料的制备有溶液共混法、原 位聚合法、浸涂法、粘贴法、化学沉积法、静电纺丝 法等多种制备方法,如表3所示。不同的制备方法会 使电磁损耗功能材料在屏蔽材料体内分散状态不同, 同时也会影响到屏蔽材料的内部结构,进而影响屏蔽 材料的屏蔽性能以及力学性能。此外,不同的制备方 法也会使 PI EMI 屏蔽材料呈现不同的结构形态。如 MIAO 等^[44]采用溶液共混法制备了一系列具有多孔 结构的 PI/多壁碳纳米管(MWCNTs)复合气凝胶。 PI/MWCNTs 复合气凝胶的多孔结构既有利于电磁 波在材料内部的多次反射与吸收,同时也降低了该 PI/MWCNTs复合气凝胶的密度,满足当下电磁屏蔽 材料的轻量化发展趋势。该方法制备工艺简单、操 作简便,但此方法需要使用大量的溶剂。CHENG 等^[45]以 PI 气凝胶为基材,通过单向浸涂和热压工艺 构建了一种具有连续导电通路的分级多孔 PI/二维 过渡金属碳化物(MXene)复合薄膜。同样,泡孔 的引入既可降低该复合薄膜的密度,又可加强电磁 波的多次反射。另外,该薄膜在 90 μm 厚度下的 SE 高达 52 dB。该浸涂法因操作简单、可控、成本低 廉、可工业化生产被认为是一种简单、高效制备屏 蔽材料的制备方法,但电磁损耗功能材料在高性能 PI 基底上分布的均匀性较差,导致 PI EMI 屏蔽材料 存在局部的屏蔽性能差异。ZHANG 等^[46]以 PI 纤维 纸为基材,通过原位聚合法制备了一种具有柔性、 轻质的镍-铁-磷(Ni-Fe-P)/聚吡咯(PPy)/PI 纤维纸 基复合材料。该方法制备工艺简单,可大批量工业 化生产,此外导电材料可均匀分布在 PI 基体中。然 而原位聚合法大多使用的是导电聚合物,因此该方 法具有一定的局限性。SANG 等^[47]通过简单、快速 的"切割和粘贴"方法将聚四氟乙烯(PTFE)和 PI 胶带粘贴到 MXene 薄膜表面上,构建了一种柔性、 疏水、机械强度大的 PTFE/MXene/PI 电磁屏蔽复合 材料。该方法虽然较为简单、易于操作,但 PI 层与 导电薄膜层的结合强度较差。

表 3 不同种类聚酰亚胺电磁屏蔽材料制备方法	:
------------------------	---

 Table 3
 Preparation methods and characteristics of different types of polyimide electromagnetic shielding materials

种类		方法	SE/dB	优点	缺点	参考文献
PI 基电磁屏 蔽材料	溶液共混法	将 MWCNTs 分散到 N,N-二甲 基甲酰胺和 PI 溶液中经高温固 化获得 PI/MWCNTs 复合气凝 胶	0.03~1.5 GHz 频率下, SE 为 9~30 dB	设备简单、操作简 便、形状可控	混合分散效果差、 需消耗大量的溶 剂、工业上意义不 大	[44]
	原位聚合法	将羰基铁(CI)和 MWCNTs 加 人到聚酰胺酸溶液中,经原位聚 合和热亚胺化获得 MWCNTs/ PI/CI复合材料	8.2~12.4 GHz 频率下, SE 可达 24 dB	工艺简单、可工业 化生产、制备成本 低、填料在基体中 分布均匀	过程较为繁琐,大 多应用于实验室	[48]
	浸涂法	以 PI 气凝胶为基材, 经浸渍和 热压获得 PI/MXene 薄膜	8.2~12.4 GHz 频率下, SE 可达 78 dB	设备简单、操作简 便、生产效率高、 适用于复杂形状 材料涂布	浸涂过程溶剂挥发 损失大、形成的涂 膜不易均匀、容易 产生液挂现象	[45]
	粘贴法	将 PTFE 和 PI 胶带粘贴到 MXene 薄膜表面上,获得 PTFE/ MXene/PI 复合材料	8.2~12.4 GHz 频率下, SE 为 22~44 dB	操作简便、生产效 率高	易脱落、复杂外形 施工困难	[47]
	化学沉积法	将 Cu 镀覆在 AgNWs/PI 膜表面,获得 Cu/AgNWs/PI 膜	8.2~12.4 GHz 频率下, SE 可达 24.0 dB	不受基材类型、大 小和形状的限制	制备过程不易控制、影响因素较多, 如溶液 pH、温度、 还原剂的类型等	[40]
PI 纤维电磁 屏蔽织物	化学沉积法	将 Ni-W-P 沉积在 PI 纤维织物 表面获得 PI 功能织物	8.2~12.4 GHz 频率下, SE 可达 24.0 dB	同上	同上	[43]
	浸涂法	将铁氧体(NiFe ₂ O ₄)纳米粒子 均匀分散在环树脂中,随后涂 覆在聚苯胺(PANI)/PI织物获 得NiFe ₂ O ₄ /PANI/PI织物	12.4~15.8 GHz频率下, SE可达 42.5 dB	设备简单、操作简 便、生产效率高、 适用于复杂形状 材料涂布	浸涂过程溶剂挥发 损失大、形成的涂 膜不易均匀、容易 产生液挂现象	[49]
PI 纸基电磁 屏蔽材料	原位聚合法	以 PI 纤维纸为基材,通过 PPy 的原位聚合获得 PI 纤维纸基复 合材料	8.2~12.4 GHz 频率下, SE 可达 30.0 dB	工艺简单、可工业 化生产、制备成本 低、填料在基体中 分布均匀	导电填料种类有限,多为导电聚合物	[46]
PI纳米纤维电 磁屏蔽材料	静电纺丝法	以 AgNWs 为导电填料,采用静 电纺丝工艺获得 AgNWs/PI 纳 米纤维材料	8.2~12.4 GHz 频率下, SE 可达 40.0 dB	比表面积高、孔隙 率大、透气性好	一般需使用强腐蚀 性或剧毒性有机溶 剂、成本高、易造 成环境污染	[50]

现如今,随着 5G 通信技术的发展,传统的制备方法已不能满足轻质、柔性、耐高温、低负载量、 多孔多层 PI EMI 屏蔽材料的发展趋势,需要更多的 简洁、高效的方法来满足当下的需求。因此。亟需在 现有的 PI EMI 屏蔽材料制备技术上不断进行优化,同 时寻找更具优势的 PI EMI 屏蔽材料的制备方法。

3 PI EMI 屏蔽材料的研究进展

PI 材料因具有质量轻、可柔化、机械性能好、 热学稳定性好等特点,被用作很多高性能电磁屏蔽 复合材料的基体材料^[51-53]。目前, PI EMI 屏蔽材料 主要有两种类型,一种是以 PI 树脂制备的 PI 基 EMI 屏蔽材料;另一种是以 PI 纤维制备的 PI 纤维基 EMI 屏蔽材料。借助于 PI 材料的优异特性,使得高性能 PI EMI 屏蔽材料表现出非常好的热学稳定性、机械 稳定性以及环境适应性,有望在航空航天、机械化 工、电磁屏蔽、原子能工业和国防军工等重要领域 获得广泛应用。

3.1 PI基电磁屏蔽材料

3.1.1 MXene 系 PI 基电磁屏蔽材料

MXene 材料是一类二维层状结构的金属碳/氮 化物,具有过渡金属/碳化物的金属导电性,在电 磁屏蔽、超级电容器、电池等领域中得到越来越广 泛的应用,MXene 材料已经成为最热门的导电材料 之一^[54-56]。

目前,一些研究人员将 MXene 材料作为导电填 料制备了一系列 MXene/PI 基电磁屏蔽材料。SANG 等^[57]首先将导电 MXene 沉积在聚偏氟二乙烯 (PVDF)薄膜表面,然后集成在自带黏结性能的 PI 胶带上构建了一种多功能 PVDF/MXene/PI 复合 材料。基于导电的 MXene 网络,PVDF/MXene/PI 复合材料表现出优异的 EMI SE。ZENG 等^[58]通过浸 涂和化学交联方法制备了一种轻质、超柔韧和坚固 的 C-MXene@PI 复合泡沫(图 5),其中,PMDI 为 异氰酸酯。如图 6 所示,C-MXene@PI 复合泡沫在 X 波段 EMI SE 最高可达 62.5 dB。此外,该复合泡 沫还具有一定的疏水性、抗氧化性和极端温度稳定 性,可在恶劣极端环境下使用。



图 5 MXene 薄片(a)和 C-MXene@PI 复合泡沫(b) 的制备过程示意图^[58]

Fig. 5 Schematic diagrams of preparation process of MXene flakes (a) and C-MXene@PI composite foams (b)^[58]

MXene 系 PI 基 EMI 屏蔽材料在 X 波段的 SE 存在较大的波动性。因此,为了不断提升 MXene 系 PI 基 EMI 屏蔽材料 SE 的稳定性以及屏蔽材料的综合性能,仍需花大精力进行高性能 MXene 系 PI 基 EMI 屏蔽材料的研发。



图 6 纯 PI、MXene@PI、C-MXene@PI 复合泡沫在 X 波 段的电磁屏蔽效能^[58]

Fig. 6 X-band EMI SE of pure PI, MXene@PI and C-MXene@PI foams^[58]

3.1.2 金属系 PI 基电磁屏蔽材料

尽管金属材料具有良好的电磁屏蔽效能,但易腐蚀、密度大以及低灵活性等缺陷阻碍了其在某些领域的应用^[59]。电导率是影响电磁屏蔽材料 SE 的 重要因素之一。因此,在制备电磁屏蔽材料时又不 可避免地使用具有良好导电性的金属材料。

AgNWs 由于纳米级别的尺寸效应,具有优良的 导电性以及优异的透光性和耐曲挠性, 被广泛用于 导电、导热材料等领域。MA 等^[60]以 AgNWs 为导 电填料,通过一锅液体发泡工艺制备了一种具有微 孔结构、低密度的 AgNWs/PI 复合泡沫。当复合泡 沫中 AgNWs 的含量为 PI 基体质量的 4.6%时, 制备 的 PIF-WS SE 在 8~12 GHz 频率范围内可达 3.5~4.0 dB(图7)。张林等^[61]以PI板为基底,通过化学镀 铜技术在其表面沉积了一层致密、均匀,且具有良 好导电性的铜层,制备了一种镀铜 PI 基板。该镀铜 PI 基板具有优异的导电性,且其方阻随镀层厚度的 增加而减小。进一步测试其电磁性能可知,该材料在 100 kHz~12 GHz 频率范围内, 镀铜 PI 基板的最高 SE可达 55 dB。PI 基板表面的金属铜镀层在室内环 境下性能较为稳定。然而,在高湿度环境下容易与 空气中的 CO2或氯化物作用, 生成碱式碳酸铜或氯 化铜。由于金属铜镀层的厚度很薄,时间久了会被腐 蚀。因此,金属系 PI 基 EMI 屏蔽材料不适合在高湿 环境下使用。

基于纳米金属粒子制备的 PI 基 EMI 屏蔽材料 表现出令人满意的 SE、力学性能以及灵活性。因此, 现如今很多学者将纳米金属粒子作为导电填料制备 金属系 PI 基电磁屏蔽材料。然而纳米金属粒子在屏 蔽材料表面容易发生氧化,不能形成持续良好的导 电网络,进而影响屏蔽体的 SE。



- 图 7 不同密度、AgNWs 含量的 AgNWs/PI 复合泡沫的照 片(a); PIF-0、PIF-P、PIF-W 和 PIF-WS 复合泡沫 材料在 8~12 GHz 频率范围内的 EMI SE 测试(b)^[60]
- Fig. 7 Photos of AgNWs/PI composites with different density and AgNWs content (a); EMI SE of composite foams for PIF-0, PIF-P, PIF-W and PIF-WS measured in frequency ranges 8~12 GHz (b)^[60]

3.1.3 碳系 PI 基电磁屏蔽材料

相较于纳米金属系 PI 基 EMI 屏蔽材料, 传统的碳系(石墨、炭黑、乙炔黑等) PI 基电磁屏蔽材料的电磁屏蔽性能较差。然而近年来,随着新型碳系〔碳纳米纤维(CNFs)、碳纳米管(CNTs)和石 墨烯(Gr)〕材料的研究与开发,碳系 PI 基 EMI 屏 蔽材料又展现出新的应用潜力^[62]。

CNTs 具有高模量、高强度和高导电性以及良好 的柔韧性,以 CNTs 为填料制备的复合材料表现出 良好的强度、导电性、各向同性及抗疲劳特性。 WANG 等^[63]首先借助氧化石墨烯(GO)表面的官 能团以及 GO 与 CNTs 之间的 π-π 共轭,解决了 CNTs 的分散性。然后将导电填料 CNTs 和 GO 与水溶性 聚酰胺酸(WPAA)混合,通过冷冻干燥的方法制 备了一种具有低密度、高耐热性(CNTs/GO/PAA), 经过 GO 的还原及热固化得到了优异的 SE 和良好可 压缩性的轻质 PI 泡沫 (CNTs/Graphene/PI),制备过 程如图 8 所示,其平均 SE 为 28.2 dB。YANG 等^[64] 以 CNTs/GO 为导电填料,采用溶剂蒸发相分离法制 备了一种微孔 CNTs/GO/PI 泡沫。PI 材料优异的耐 温性能赋予 CNTs/GO/PI 泡沫出色的耐温性能。此 外,其杨氏模量达到了 789 MPa,可满足高温环境 下的电磁屏蔽需求。



注: CPxy 和 CGPxy 中 xy 为导电填料悬浮液和 WPAA 溶液的体积比。

- 图 8 CNTs/Graphene/PI 泡沫制备示意图(a); PI 泡沫、 CNTs/PI21 泡沫(CP21)、CNTs/Graphene/PI21 泡 沫(CGP21)、CGP11 和 CGP12 的 EMI SE(b)^[63]
- Fig. 8 Schematic diagram of preparation of CNTs/ Graphene/PI foam (a); EMI SE of PI foam, CNTs/PI21 foam (CP21), CNTs/Graphene/PI21 foam (CGP21), CGP11 and CGP12 (b)^[63]

碳系纳米材料与 PI 基体材料在电学性能方面 匹配性较好,但其在 PI 基体中的分散性差,不能形 成稳定贯通的导电网络,使得碳系 PI 基 EMI 屏蔽 材料的整体性能仍较差,不能满足当下对高性能 EMI 屏蔽材料的需求。

3.2 PI 纤维基电磁屏蔽材料

PI 纤维继承了 PI 的优异特性,具有优良的机械 性能、耐高低温性能、介电性能、阻燃性能、化学 稳定性、尺寸稳定性和较低的吸水性等,特别是其 他材料无法比拟的耐化学腐蚀性、耐紫外性能和特 有的耐辐照性能^[65]。此外,基于不同的制备工艺, PI 纤维基电磁屏蔽材料可分为 PI 纳米纤维基 EMI 屏蔽材料(静电纺)、PI 纸基 EMI 屏蔽材料(湿法造纸)和 PI EMI 屏蔽织物(织造)三类。
3.2.1 PI 纳米纤维基电磁屏蔽材料

静电纺丝技术制备的纳米纤维材料具有孔径 小、孔隙率高、纤维均一性好、力学性能好等优点, 因此,静电纺纳米纤维在制备轻质、柔性和高性能 PI 基 EMI 屏蔽材料方面具有巨大的应用潜力^[66-67]。

ZHANG 等^[68]以 AgNWs 和 MXene 为导电材料, 采用静电纺丝和热压技术制备了具有高热稳定性和 高韧性的"三明治结构"的 AgNWs/MXene/AgNWs (AP_xM_yAP_x)纳米复合膜,如图 9 所示。该复合膜 除了具有优异的力学性能和电磁屏蔽性能(38 dB) 以外,还具有优异耐酸性能及机械稳定性。该纳米 复合膜经过强酸处理(pH 2.0 和 1.0)以及机械弯曲 测试(1000 次)后,其电磁屏蔽性能仍能保持在 80% 以上,因此该复合膜可在恶劣环境下长期使用。





Fig. 9 Preparation process for $AP_xM_yAP_x$ composite films (a); EMI SE of $AP_xM_yAP_x$ at different MXene loadings (b)^[68]

董馨茜等^[69]首先采用共沉淀法制备出了一种 F₃O₄ 磁性纳米粒子,随后采用原位聚合法,将制备 出的 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子加入到聚酰胺酸溶液中, 最后经静电纺丝及热亚胺化后制备出了一种 F₃O₄/ PI 复合纤维膜。当 F₃O₄的添加量为 PI 基体质量的 7%时,该复合纤维膜在 X 波段的 SE 为 35 dB,可 达到一般工业或商业电子设备用电磁屏蔽的要求。

PI 纳米纤维基 EMI 屏蔽材料在制备过程中, 电

纺体系内只能添加 PI 基体质量的 10%左右的电磁损 耗功能材料,纺丝效率低,且纺丝过程用到的强腐 蚀性或高剧毒性溶剂成本高、不易回收,易造成环 境污染。以上缺点均限制了 PI 纳米纤维基 EMI 屏 蔽材料的进一步工业化生产。因此,目前 PI 纳米纤 维基 EMI 屏蔽材料仅限于实验室范围内的研究。 3.2.2 PI 电磁屏蔽织物

基于织物的透气性、延展性和灵活性等特点,以 PI 纤维制备轻质、柔性的 PI EMI 屏蔽织物受到了越 来越多的关注。通过在 PI 纤维表面镀覆金属导电层制 备 PI EMI 屏蔽织物是制备织物电磁屏蔽材料用得最 多且效果最好的方法。常用的镀覆金属导电层制备技 术有化学镀、电镀等^[40]。化学镀和电镀是通过氧化还 原法将金属离子(Ni²⁺、Al³⁺、Ag⁺、Cu²⁺等)镀覆在 PI 纤维织物表面,获得 PI EMI 屏蔽织物。

镀覆金属 PI EMI 屏蔽织物的主要电磁屏蔽机 理是通过金属镀层表面反射电磁波以达到电磁屏蔽 的目的,其中镍镀覆 PI EMI 屏蔽织物除了表面反射 外,还存在吸收损耗。WANG等^[70]通过原位聚合和 化学镀制备了一种具有低反射、强吸收特性的镍-钻-铁-磷(Ni-Co-Fe-P)/PANI/PI复合织物(图 10)。 随着化学镀时间的延长,其电磁屏蔽性能不断提升。 Ni-Co-Fe-P/PANI/PI 复合织物的厚度仅为 0.2 mm 时, 其在 X 波段的 SE 为 40.5~69.4 dB, 优于传统金 属织物或导电聚合物涂层织物。DING 等^[43]同样通 过镍-钨-磷(Ni-W-P)化学镀的方法制备了一种具 有良好导电性和电磁屏蔽效果的功能 PI 织物。该功 能 PI 织物在 1000 次的弯曲测试后仍可保持良好的 导电性。此外, 该功能 PI 织物还具有良好的抗氧化 性能、优异的防腐性能,其在不同 pH 溶液中浸泡 12h后,其表面电阻略有增加。

PI EMI 屏蔽织物多用作室内屏蔽墙布或作为电磁屏蔽防护面料使用,但电磁损耗功能材料涂层与皮肤直接接触可能引起过敏或不适,因而不适宜直接作为防护内衣面料使用,可与另一种材料复合制为亲服型屏蔽织物使用。

3.2.3 PI 纸基电磁屏蔽材料

纸基材料因其制备工艺成熟、易于操作、可工 业化生产等特点受到了越来越多研究学者的关注。 因此,基于纸基材料独有的网络结构,在湿法造纸 的基础上构造结构和功能一体化复合材料纸基 EMI 屏蔽复合材料已成为当下研究的热点。

PI 纸基 EMI 屏蔽材料的制备如同 PI EMI 屏蔽 纺织物的制备,大多都是通过在 PI 纤维表面涂覆一 层电磁损耗功能涂层,进而构建一层导电网络,以 达到电磁屏蔽的效果。ZHANG 等^[46]以 PI 纤维纸为 基材,首先通过气相聚合在 PI 纤维纸上成功地生长 了一层导电 PPy 涂层。然后,采用一种新型、简单、 经济的无钯活化化学镀工艺在复合材料表面生长了 一层 Ni-Fe-P 合金制备了一种超薄、轻质的 Ni-FeP/PPy/PI 纸基 EMI 屏蔽材料。结果表明, Ni-Fe-P/ PPy/PI 纸基 EMI 屏蔽材料在厚度只有 0.19 mm 的情 况下, 其 SE 可达 85 dB 以上。



- 图 10 Ni-Co-Fe-P/PANI/PI 复合织物的电磁屏蔽(EM)机理(a); 样品在 12.1 GHz 时的 SE_T、SE_A和 SE_R(b); Ni-Co-Fe-P/PANI/PI 复合织物的数码照片(c)^[70]
- Fig. 10 Scheme of electromagnetic shielding mechanism of Ni-Co-Fe-P/PANI/PI composite fabrics (a); SE_T, SE_A and SE_R of all tested samples at 12.1 GHz (b); Digital photograph of Ni-Co-Fe-P/PANI/PI composite fabrics (c)^[70]

此外,Ni-Fe-P/PPy/PI 纸基 EMI 屏蔽材料在反 复弯曲测试 200 次后仍能保持较高的导电率,然而 该纸基 EMI 屏蔽材料在 60 s 明火处理后虽能保持原 有形态,但其 SE 有所下降。因此,为了提升 PI 纸 基 EMI 屏蔽材料在高温条件下的 SE 保持率,张如 强等^[71]进一步以 PI 纤维和碳纤维为原料制备了一 种三维网络结构、耐高温的纸基导电骨架,通过气 相沉积和化学沉积工艺在纸基骨架上进行聚合物和 镍基金属涂层的层层组装,制备了具有一种"夹芯结 构"的高性能 Ni/PPy@PI 纸基 EMI 屏蔽材料,制备 过程如图 11a 所示。





- 图 11 Ni/PPy@PI 纸基复合材料的制备方案 (a);测试 样品在 X 波段的电磁屏蔽性能 (b)^[71]
- Fig. 11 Preparation scheme of Ni/PPy@PI paper-based composites (a); Electromagnetic shielding performance of the sample in X-band (b)^[71]

此外,由图 11b 可知,该纸基 EMI 屏蔽材料的 SE 可达到 70 dB 以上。基于 PI 纸基 EMI 屏蔽材料 轻质、柔性、耐高温、易加工等特点,其在航空航 天、国防军工以及特种设备等领域具有较大的应用 潜力。然而纸张材料固有的力学性能相对较差,限 制了其在某些领域的应用。 综上可知,相较于其他 PI 电磁屏蔽材料, PI 纤维纸典型的粗糙而多孔结构赋予了 PI 基体材料较 大的界面面积和吸附性能,易于电磁损耗功能材料 的沉积或涂布。此外,借助于 PI 纤维的优异特性, PI 纸基 EMI 屏蔽材料满足柔性、轻质、耐高温、形 状可控的发展要求,能够取代传统的金属板以及树 脂基和陶瓷基等电磁屏蔽材料,是当下很有发展前 景和应用潜力的新型电磁屏蔽材料。

4 结束语与展望

随着 5G 通信技术的不断发展,未来电磁屏蔽 市场对高性能电磁屏蔽材料的需求也在不断增加。 因此,电磁屏蔽材料行业将迎来巨大的发展机遇。 结合当前国家相关政策以及发展规划,从电磁屏蔽 材料的发展现状和趋势来看,未来 PI EMI 屏蔽材料 将朝着超薄、轻质化、柔性化、宽频高效吸收、耐 高温、力学性能好等方向发展。

PI EMI 屏蔽材料的 SE 主要取决于屏蔽材料的 结构、电磁损耗功能材料的选择以及其在 PI 基体材 料内的分散等。多层电磁损耗功能涂层结构材料是 增加电磁波反射损耗的有效方式,作用与不同频段 的电磁损耗功能材料的堆叠可实现较宽频率范围内 电磁波的有效屏蔽。因此,后期 PI EMI 屏蔽材料的 研究可通过优化复合型多层材料的结构设计,实现 电磁波的梯度反射与吸收,提高电磁波的吸收损耗 和多次反射损耗。此外,电磁损耗功能材料的分散 对屏蔽材料形成稳定贯通的导电网络至关重要,因 此在后期的研究中,可通过改性电磁损耗功能材料 以优化其在基体中的分散均匀性,提高 PI EMI 屏蔽 材料的导电性能,进而提高其吸收损耗和反射损耗, 最终实现其较高的电磁屏蔽性能。

总而言之,随着 PI 材料在电磁屏蔽材料领域的 深入研究, PI EMI 屏蔽材料的整体性能会不断得到 提升,以满足当下对高性能电磁屏蔽材料应用的需 求,同时打破现有西方技术对高性能电磁屏蔽材料 的垄断,拓宽高性能 PI 材料的应用领域,实现 PI 材料利用最大化。因此,有必要投入更多的精力来 克服现有的技术瓶颈,设计和开发性能更优异的高 性能 PI EMI 屏蔽材料。

参考文献:

- Insight and Info. China 5G Industry analysis report 2020-deep market analysis and development prospect research[R]. Beijing: Insight and Info Consulting Ltd., 2020.
- [2] MATTHEW U O, KAZAURE J S. Chemical polarization effects of electromagnetic field radiation from the novel 5G network deployment at ultra high frequency[J]. Health and Technology, 2021, 11(2): 305-317.

- [3] ORESHINA M N, SAVENKO E Y. Study of the effects of electromagnetic radiation on the human body[J]. Proceedings of the Tula States University-Sciences of Earth, 2021, 3: 342-347.
- [4] XIE F (谢璠), GAO K (高坤), ZHUO L H (卓龙海), et al. Preparation of RGO/ANFs composite aerogels and their electromagnetic shielding performance[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(4): 697-705.
- [5] HENZ D. Shielding chips reduce effects on eeg brain activity induced by electromagnetic radiation in the 5G range[J]. Psychophysiology, 2021, 58(1): S58.
- [6] LI D K, CHEN H, FERBER J R, et al. Exposure to magnetic field non-ionizing radiation and the risk of miscarriage: A prospective cohort study[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 17541.
- [7] GAODG (高党鸽), GUOSH (郭世豪), ZHOUYY (周莹莹), et al. Research progress of flexible base electromagnetic shielding materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(11): 2161-2170.
- [8] PAN T, ZHANG Y, WANG C H, et al. Mulberry-like polyanilinebased flexible composite fabrics with effective electromagnetic shielding capability[J]. Composites Science and Technology, 2020, 188: 1079911-1079918.
- [9] WEI G H, ZHAO K, REN S Z. Second-order intermodulation low frequency blocking effect and mechanism for communication radio under electromagnetic radiation[J]. Journal of Electronics & Information Technology, 2020, 42(8): 2059-2064.
- [10] ZHANG M K, ZHANG P J, 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.
- [11] ZHANG M K, ZHANG P J, ZHANG C L, et al. Porous and anisotropic liquid metal composites with tunable reflection ratio for low-temperature electromagnetic interference shielding[J]. Applied Materials Today, 2020, 19: 100612.
- [12] DIMUTHU W, FARHAD A. A review on recent advancement of electromagnetic interference shielding novel metallic materials and processes[J]. Composites: Part B, Engineering, 2019, 176: 107207.
- [13] MOON J J, PARK O K, LEE J H. Development of hybrid metals coated carbon fibers for high-efficient electromagnetic interference shielding[J]. Composites Research, 2020, 33(4): 191-197.
- [14] ZHU R Q, LI Z Y, DENG G, et al. Anisotropic magnetic liquid metal film for wearable wireless electromagnetic sensing and smart electromagnetic interference shielding[J]. Nano Energy, 2022, 92: 106700.
- [15] CHUNG D D L. Materials for electromagnetic interference shielding[J]. Materials Chemistry & Physics, 2020, 255: 123587.
- [16] FUKAI Y, YUDI Z, YUYUAN D, et al. Research progress in polyimide foam materials[J]. China Plastics, 2020, 34(11): 94-101.
- [17] YU Z, DAI T W, YUAN S W, *et al.* Electromagnetic interference shielding performance of anisotropic polyimide/graphene composite aerogels[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(27): 30990-31001.
- [18] WANG Y Y, ZHOU Z H, ZHOU C G, et al. Lightweight and robust carbon nanotube/polyimide foam for efficient and heat-resistant electromagnetic interference shielding and microwave absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(7): 8704-8712.
- [19] WANG J H, SUN D P, WU R Z, et al. A good balance between mechanical properties and electromagnetic shielding effectiveness in Mg-9Li-3Al-1Zn alloy[J]. Materials Characterization, 2022, 188: 111888.
- [20] WANG C (王闯), LI K Z (李克智), LI H J (李贺军), et al. The electromagnetic interference of carbon fiber reinforced cement-based composite[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2008, 25(6): 536-540, 544.
- [21] CAO X H (曹雪鸿), CHEN J W (陈继伟). Present status and developing trend of paper based electromagnetic shielding composites[J]. Paper Science & Technology (造纸科学与技术), 2018, 37(5): 6-11.
- [22] KUMAR P, MAITI U N, SIKDAR A, et al. Recent advances in

polymer and polymer composites for electromagnetic interference shielding: Review and future prospects[J]. Polymer Reviews, 2019, 59(4): 687-738

- [23] BI S G, ZHANG L Y, MU C Z, *et al.* Electromagnetic interference shielding properties and mechanisms of chemically reduced graphene aerogels[J]. Applied Surface Science, 2017, 412: 529-536.
- [24] SHYR T W, SHIE J W. Electromagnetic shielding mechanisms using soft magnetic stainless steel fiber enabled polyester textiles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324(23): 4127-4132.
- [25] DEVI N, RAY S S. Electromagnetic interference cognizance and potential of advanced polymer composites toward electromagnetic interference shielding: A review[J]. Polymer Engineering & Science, 2022, 62(3): 591-621.
- [26] LUO X M (罗晓民), JIANG W (蒋雯), DUAN X B (段徐宾), et al. Preparation and electromagnetic shielding performance of RGONs@Fe₃O₄/WPU superfine fiber synthetic leather[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(7): 1414-1421.
- [27] XIAO Q Q, CHEN Z F, LIAO J H, et al. Electromagnetic interference shielding performance and mechanism of Fe/Al modified SiCf/SiC composites[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2021, 1887: 0925-8388.
- [28] JIANG Y Q, RU X L, CHEN W B, et al. Flexible, mechanically robust and self-extinguishing MXene/wood composite for efficient electromagnetic interference shielding[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 229: 1359-8368.
- [29] SONG Q C, CHEN B X, ZHOU Z H, et al. Flexible, stretchable and magnetic Fe₃O₄@Ti₃C₂T_x/elastomer with supramolecular interfacial crosslinking for enhancing mechanical and electromagnetic interference shielding performance[J]. Science China Materials, 2021, 64(6): 1437-1448.
- [30] ZHANG W, ZHENG Q F, WANG D N, et al. Electromagnetic properties and mechanisms of multiwalled carbon nanotubes modified cementitious composites[J]. Construction & Building Materials, 2019, 208: 427-443.
- [31] XIAO P, DU P A, ZHANG B X. An analytical method for radiated electromagnetic and shielding effectiveness of braided coaxial cable[J]. IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 2019, 61(1): 121-127.
- [32] LIU Z, SU Y, LI Y P, et al. Numerical calculation of shielding effectiveness of electromagnetic shielding fabric based on finite difference time domain[J]. International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, 2016, 50(4): 593-603.
- [33] XIAO G Q (肖国庆), YANG S Y (杨少雨), DING D H (丁冬海). Electromagnetic interference shielding effectiveness of phenolic resin pyrolytic carbon[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(7): 1103-1109.
- [34] JIA Z X, ZHANG M F, LIU B, et al. Graphene foams for electromagnetic interference shielding: A review[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(7): 6140-6155.
- [35] ATA S, BUKHARI S A, BIBI I, et al. Magnetite/graphene oxide/ prussian blue composite with robust effectiveness for electromagnetic interference shielding[J]. Ceramics International, 2022, 48(2): 1690-1698.
- [36] WEN B Y, HUAN C H, LIU P, et al. Resistance gradient polymeric electromagnetic shielding composites: Preparation and characterization[J]. Polymer Composites, 2019, 40(5): 1842-1849.
- [37] BARBARICS T, KOST A, LEDERER D, et al. Electromagnetic field calculation for magnetic shielding with ferromagnetic material[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2000, 36(4): 986-989.
- [38] EL-MAGHRABI H M. Electromagnetic shielding effectiveness calculation for cascaded wire-mesh screens with glass substrate[J]. Applied Computational Electromagnetics Society Journal, 2018, 33(6): 641-647.
- [39] MUNALLI D, DIMITRAKIS G, CHRONOPOULOS D, et al. Electromagnetic shielding effectiveness of carbon fibre reinforced composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 173: 1359-

1368.

- [40] KIM D H, KIM Y, KIM J W. Transparent and flexible film for shielding electromagnetic interference[J]. Materials & Design, 2016, 89: 703-707.
- [41] LIU P J (刘沛江). Preparation and electromagnetic properties of graphene/ferrite/polyimide ternary composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics (南京航空航天大学), 2018.
- [42] WUTH(吴同华). Study on preparation and performance of Multiwalled carbon nanotube/high performance polymer composite electromagnetic shielding materials[D]. Jilin: Jilin University (吉林 大学), 2021.
- [43] DING X D, WANG W, WANG Y, et al. High-performance flexible electromagnetic shielding polyimide fabric prepared by nickeltungsten-phosphorus electroless plating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 1265-1273.
- [44] MIAO Z N, JIA Z N, YU Z, et al. Preparation of polyimide/ multi-walled carbon nanotubes composite aerogels with anisotropic properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(44): 49357.
- [45] CHENG Y, LI X Y, QIN Y X, *et al.* Hierarchically porous polyimide/ Ti₃C₂T_x film with stable electromagnetic interference shielding after resisting harsh conditions[J]. Science Advances, 2021, 7(39): 1663.
- [46] ZHANG R Q, ZHANG G L, ZHUANG S J, et al. Flexible Ni-Fe-P/PPy@PI fiber paper-based composites with three-layer structure for 5G electromagnetic shielding applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 897: 163232.
- [47] SANG M, LIU G H, LIU S, et al. Flexible PTFE/MXene/PI soft electrothermal actuator with electromagnetic-interference shielding property[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128883.
- [48] WANG H Y, ZHU D M, ZHOU W C, et al. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the electromagnetic interference shielding properties of polyimide/carbonyl iron composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(25): 6589-6595.
- [49] WANG Y, WANG W, YU D. Three-phase heterostructures f-NiFe₂0₄/ PANI/PI EMI shielding fabric with high microwave absorption performance[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 518-525.
- [50] ZHANG Y L, RUAN K P, GU J W. Flexible sandwich-structured electromagnetic interference shielding nanocomposite films with excellent thermal conductivities[J]. Small, 2022, 17(42): 2101951.
- [51] SUN C Y (孙才英), WANG Y (王莹), XUN Y H (郇迎红), et al. Preparation and characterization of polyimide/polyaniline-TiO₂ composite films[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(10): 1630-1635.
- [52] TANG G, HU X, TANG T H, *et al.* Enhanced interfacial adhesion of UHMWPE fibers by alkali treatment and its behavior to PI resins[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2019, 32(1): 52-61.
- [53] PENG C Z. Improving the interfacial property of carbon fiber/PI resin composite by grafting modification of carbon fiber surface[J]. Surface and Interface Analysis, 2018, 50(6): 628-633.
- [54] YUN T Y, KIM H, IQBAL A, et al. Electromagnetic shielding of monolayer MXene assemblies[J]. Advanced Materials, 2020, 32(9): e1906769.
- [55] LIU H B (刘后宝), FU R L (傅仁利), SU X Q (苏新清), et al. MXene structure, properties and application in the field of electromagnetic shielding [J]. Materials Reports (材料导报), 2021, 35(13): 13067-13074.
- [56] LOS P, LUKOMSKA A, JEZIORSKA R. Metal-polymer composites for electromagnetic interference shielding applications[J]. Polimery, 2016, 61(10): 663-669.
- [57] SANG M, LIU S L, LI W W, et al. Flexible polyvinylidene fluoride (PVDF)/MXene(Ti₃C₂T_x)/polyimide (PI) wearable electronic for body Monitoring, thermotherapy and electromagnetic interference shielding[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 153: 106727.