



硅橡胶基电磁屏蔽材料的研究进展

杨梦梦^{1†}, 连兵^{1†}, 金伟超¹, 聂艳影¹, 陶藤², 徐征^{1*}, 徐利文^{1*}

1. 杭州师范大学材料与化学化工学院, 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 杭州 311121;

2. 浙江三元电子科技有限公司, 杭州 311221

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: zhengxu@hznu.edu.cn; liwenxu@hznu.edu.cn

2024-07-29 收稿, 2024-08-30 修回, 2024-08-30 接受, 2024-09-10 网络版发表

浙江省特殊支持计划杰出人才项目(2021R51005)资助

摘要 随着电子信息和航空航天领域的迅速发展, 新一代智能化、小型化的可穿戴电子设备不断涌现, 对轻量化、柔性、多功能化的高性能电磁屏蔽材料的需求也日益迫切。由于有机硅材料具有耐高低温、耐辐射、耐臭氧、超疏水性、阻燃性、生理惰性、电绝缘性等特性, 以硅橡胶为基底的复合电磁屏蔽材料不仅具有质量轻、柔韧性好和易加工成型的特点, 还可满足恶劣环境下对电磁波屏蔽的需求, 在通讯、航空航天、人体防护等领域极具应用价值, 引起了越来越多的关注。本文将在介绍电磁屏蔽的基本原理基础上, 对硅橡胶基电磁屏蔽材料最新研究动态进行简要综述, 以期达到抛砖引玉的作用。

关键词 电磁屏蔽, 复合材料, 有机硅材料, 硅橡胶, 导电网络, 填料网络

随着电子信息领域的迅速发展, 电子器件全面普及, 大量新兴的高精密电子电器设备不断涌现, 电磁波作为信息传播的重要载体已深度渗入交通、通信、家用电器等国民经济和社会生活的各个领域。人们所面临的电磁环境越来越复杂, 不同频率的电磁干扰或辐射对电子设备的稳定运行和人体健康均有不利影响, 如何有效降低电磁波干扰的影响至关重要^[1,2]。

近年来, 新一代智能电子设备日益小型化, 如便携式电子设备、智能可穿戴设备和5G通讯设备等, 对电磁屏蔽材料提出了更高的要求, 除满足基本电磁屏蔽性能外, 不同应用场景下对材料机械性能、加工性能以及功能均有特定要求。如, 柔韧性以容易适应不规则形状, 压缩回弹性以提高密封功能, 以及轻量化、绝缘性、阻燃性、防水性、耐高低温性及耐紫外辐射性等, 同时还要成本低和易于加工成型以实现工业化生产。传统的金属屏蔽材料存在密度高、易腐蚀、加工性能

差和柔韧性低等缺陷, 在许多新应用领域的极大受限。聚合物基电磁屏蔽材料, 由于聚合物本身的可设计性强, 可赋予屏蔽材料多样化的功能, 并具有质量轻、耐腐蚀、易成型等优点。近年来, 基于有机聚合物和具导电性/高介电性和磁导率的功能性填料, 开发多功能化的高性能电磁屏蔽复合材料成为电磁屏蔽材料领域的研究热点^[3~5]。

1 电磁屏蔽基本原理

电磁屏蔽是利用屏蔽材料对电磁波的损耗将电磁波限制在一定区域内, 防止其向外扩散或防止外界电磁波干扰的一种技术手段。根据Schelkunoff电磁屏蔽理论^[6,7], 电磁屏蔽材通过反射损耗、吸收损耗和多重反射损耗三种方式使电磁能被最大限度地损耗, 从而达到对电磁波进行阻隔或者能量衰减的目的。屏蔽效能(SE)表示式如下:

引用格式: 杨梦梦, 连兵, 金伟超, 等. 硅橡胶基电磁屏蔽材料的研究进展. 科学通报, 2024, 69: 5242–5258

Yang M M, Lian B, Jin W C, et al. Recent progress of silicone-based electromagnetic shielding materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 5242–5258, doi: 10.1360/TB-2024-0814

$$SE = R + A + B, \quad (1)$$

其中, R 为反射损耗(dB), 由自由空间和屏蔽材料之间的阻抗失配引起, 是材料中的带电粒子(自由电子或空穴)与电磁场的相互作用的结果, 与材料的电导率和应用频率有关, 通常电导率越大, 反射损耗就越大. A 为吸收损耗, 是由材料中的电偶极子或磁偶极子与电磁场的作用引起, 与材料的电导率、磁导率、介电常数、厚度、和应用频率等因素相关. B 为多次反射校正系数, 只与厚度有关, 一般可忽略, 但在低频下应考虑.

聚合物基电磁屏蔽复合材料对电磁波的损耗机制, 主要取决于所采用的电磁屏蔽功能填料的固有特性^[8-10]. 对于导电型填料, 填料中的自由电子在电磁场的作用下会发生定向流动形成反向电磁场以抵消原电磁场, 将电磁能转化为热能, 体现为电阻损耗; 对于磁性填料, 填料的磁场与电磁波的磁场的发生作用, 将电磁能以共振和涡流损耗方式转化为热能, 体现为磁损耗; 对于介电型填料, 主要通过界面极化、偶极极化和传导损失等形式衰减电磁波, 体现为介电损耗.

由于不同性质电磁屏蔽填料对电磁波的损耗机制不同, 填料的形貌、尺寸和组合方式对复合材料的电磁屏蔽性能的影响也不尽相同, 所关注的核心指标也会有不同. 对于导电型填料, 重点在于如何在聚合物体系中高效构建完备的导电网络, 填料的电导率、形貌和尺寸(长径比)是极为重要的指标, 直接决定了填料在聚合物基质中渗阈值和电磁屏蔽性能. 对于介电型填料, 重点在于如何利用填料的介电常数、形貌和量子尺寸效应等, 通过界面极化、偶极极化和传导损失等提高体系对电磁波的吸收能力. 对于磁性填料, 重点在于如何充分提高填料磁性导电填料和介电填料间的相互协同作用. 因此, 如何缓和低反射与高电磁屏蔽性能之间的矛盾, 从电磁屏蔽机制角度出发设计开发兼具低表面反射和高吸收特性的电磁屏蔽复合材料是研究者们探索的热点问题. 一定范围内电导率越高, 屏蔽性能也越好, 但导电性过高又会因在材料内部形成连续电流使电荷在表面产生积聚, 与自由空间发生阻抗失配, 导致大量电磁波发生反射造成二次电磁波污染的情况. 此外, 材料的屏蔽性能还与电磁波的频率密切相关, 频率越高, 电磁波的波长越短, 越容易与电磁屏蔽材料产生相互作用, 从而产生更大的屏蔽效果.

2 有机硅基电磁屏蔽材料

聚有机硅氧烷(简称聚硅氧硅烷)作为最为重要的

有机硅材料, 是一类以重复硅氧键($-\text{Si}-\text{O}-$)键为主链, 硅原子上直接连接有机基的聚合物, 兼具有有机聚合物以及无机材料的特性^[11]. 由于主链上 $\text{Si}-\text{O}$ 键的键能极高和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键高度柔性, 赋予由聚硅氧烷构成的有机硅基材料具有柔性、低玻璃态转化温度、高热稳定性和抗氧化性、高透气性、优异的介电性能以及生物兼容性等独特的物化性质, 成为国防、航空、生物医药、电子、通讯等许多领域不可或缺的关键性材料.

相较于其他有机聚合物, 有机硅聚合物除具有高弹性、柔性、耐老化等独特的物理化学特性之外, 还具有基础聚合物形态(固态、液态和凝胶态)、硫化温度(高温、室温)、固化机制(加成型、缩合型、自由基引发型)和成型工艺多样化的特点. 这使得硅橡胶基复合材料具有可设计性强的特点, 有液体硅橡胶、固态硅橡胶、硅橡胶泡沫、硅凝胶、硅树脂等多种产品形态可选, 可根据具体的应用场景来选择基础聚合物的形态、硫化温度以及固化方式, 硬度、柔性、弹性、可拉伸性和力学性能等可以在很宽的范围内调整, 可满足实际工业化应用存在的多样化应用场景的需求.

由于有机硅聚合物属于电绝缘材料, 不具导电性, 依据 Schelkunoff 电磁屏蔽理论, 往往需加入渗阈值以上的导电填料在体系内部形成宏观的导电通路才具有电磁屏蔽性能, 属于掺和型复合材料. 传统的制备方法是将导电填料通过混合或搅拌的方式分散于硅橡胶基质中, 再经过热压法、模压法、挤出法和涂层法等多种方式硫化成型制得硅橡胶电磁屏蔽复合材料. 电磁屏蔽填料的选用、导电网络的结构设计以及复合材料的制备方法及工艺直接决定了硅橡胶电磁屏蔽复合材料的电磁屏蔽性能及综合性能. 下面我们将从体系中导电网络的构建方式出发, 从单一填料体系、多组分复合填料体系和三维导电骨架体系三个角度对掺杂型硅橡胶基电磁屏蔽复合材料的最新研究进展进行简要综述.

2.1 单一填料体系

由单一填料体系制备的硅橡胶电磁屏蔽复合材料, 一般为导电型填料, 如导电聚合物、碳基材料、金属、合金等, 填充量达到渗阈值后导电填料相互搭接形成导电通路, 使绝缘的硅橡胶具一定的导电性, 电磁波能量可通过反射损耗和电阻损耗方式被转化, 从而起到对电磁波的屏蔽作用.

2.1.1 导电聚合物

导电聚合物是本身能提供导电载流子的导电性高分子材料,包括以自由电子或空穴为载流子的电子导电聚合物和以正、负离子为载流子的离子导电聚合物.常见的导电聚合物,如聚乙炔、聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTH)和聚苯胺(PANI)及其衍生物属于电子导电聚合物,聚醚、聚酯和聚酰亚胺则属于离子导电聚合物.以掺杂态PANI或PPy应用最为广泛. Duan等人^[12]通过半氧化态聚苯胺(PAN-EB)的化学氧化还原聚合法制备了由不同尺寸初级纳米粒子(~100、4~5 nm)无规堆积而成的盐酸掺杂态聚苯胺微粒(PAN-HCl, 10 μm),用Bra-bender混合碗将其分散于液体硅橡胶(羟基封端聚二甲基硅氧烷)中制得PAN-HCl/硅橡胶复合材料,考察了PAN-HCl填充量(30~100 phr, 每百份基质添加填料份数)和初级粒子尺寸对复合材料导电性和电磁屏蔽性能的影响,发现PAN-HCl填充量增加复合材料的体积电阻率下降,100 phr填充量时体积电阻率为 $9.1\ \Omega\ \text{cm}$,在低频段(3~1500 MHz)的屏蔽效能达到16~19.3 dB. Kopecký等人^[13]以偶氮染料为软模板制得三种形态(纳米管、纳米带、纳米纤维)的一维纳米聚吡咯,发现微米级长度、高长径比的聚吡咯纳米管和纳米带在3 wt%和5 wt%填充量下制得的硅橡胶复合材料的吸波能力为20%,5 wt%填充量下两者在C波段(5.84~8.2 GHz)电磁屏蔽效能达80 dB,而纳米级长度、长径比稍低的聚吡咯纳米纤维在同样填充量下的电磁屏蔽效能仅为25 dB左右.

2.1.2 碳系导电填料

碳系填料,包括炭黑(CB)、石墨(G)、石墨烯(GF)、碳纳米管(CNTs)、碳纤维(CF)及碳泡沫等,普遍有比表面积高、导电性好、密度低、化学稳定性好等特性,且化学结构、粒子尺寸和形貌呈现多层次化特点,一般对电磁波均有反射和吸收特性.其应用难点在于填料间存在很强的范德华力,易发生聚集团簇,难以均匀分散于硅橡胶中形成完整的导电网络.为此,许多研究工作通过对填料进行表面改性或不同的分散工艺,如三辊研磨、行星分散、溶剂共混法和超声分散等方法,提高碳基填料与硅橡胶的界面兼容性,使其更好地分散于硅橡胶中形成导电通路,以达到提高电磁屏蔽性能的目的.

(1) 炭黑. 炭黑是一种基本粒子尺寸在10~100 nm的无定形碳,具有性价比高、导电性好、易于加工的特点,不仅对橡胶有补强作用,还可有效地吸收紫外线

和电磁波. Zhang等人^[14]用KH550对呈无规空心聚集态网络结构的高纯导电炭黑(比表面积 $1274\ \text{m}^2/\text{g}$ 、初级粒径34 nm)进行了表面改性,并将其作为导电填料制备了炭黑/硅橡胶复合材料,发现表面改性可降低炭黑的渗阈值,15 phr填充量下在0.01 MHz~10 GHz频域内屏蔽效能达20 dB以上,且具有很好的压缩回弹性和耐老化性能,但在90~100°C下热氧老化30 d后,复合材料的拉伸强度会因炭黑发生聚集使有所下降. Barba等人^[15]考察了炭黑的填充量(2.5 wt%~10 wt%)和复合材料的厚度(0~20 mm)对炭黑/硅橡胶复合材料的电磁屏蔽性能的影响,发现在0.2~6.5 GHz频域内,炭黑的填充量至少要达到5.0 wt%复合材料才会具有电磁屏蔽性能,随着炭黑用量的增加材料的反射损耗也会随之增加,但材料的厚度与电磁屏蔽性能则没有必然的联系. Vadera课题组^[16]以纳米级的炭黑为导电填料制备了炭黑/硅橡胶复合材料,考察了炭黑的填充量(1 wt%~15 wt%)对复合材料导电性和电磁屏蔽性能的影响,发现炭黑的渗阈值为3 wt%,5 wt%填充量下1.9~2.7 mm厚度下复合材料在8~8 GHz频域内SE为10 dB,其中吸波性占90%以上,15 wt%填充量下2.8 mm厚度下SE可达40 dB.

(2) 碳纳米管. 碳纳米管是一种具纳米级径向尺寸(2~20 nm)、微米级轴向尺寸的一维量子材料,可视为卷曲的石墨烯片,分单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)两种,具有导电性高和结构轻薄的特点. Park课题组^[17]通过如图1(a)所示的三辊研磨法将高长径比的MWCNTs(外径10~20 nm; 长度50~200 μm)分散于液体硅橡胶制得MWCNT/硅橡胶复合材料,5.7 vol%填充量下2 mm厚度的复合材料在X波段的屏蔽效能达到80 dB. Zeng课题组^[18]制备了一种竹节形的多壁碳纳米管(BCNT),通过如图1(b)所示的液态混合法分散于液体硅橡胶中制得BCNT/硅橡胶复合材料,BCNT能很好地分散于硅橡胶,渗阈值为0.92 wt%,7 wt%填充量下2 mm厚度复合材料在1~6 GHz频域内的屏蔽效能为33~38 dB. Ding课题组^[19]通过熔融共混合热压法制得1-乙基-3-乙基咪唑溴化离子液体(ILs)改性多壁碳纳米管(MILs直径10~20 nm; 长度10~30 μm)的硅橡胶(SR)/聚烯烃(POE)共混物,发现MILs能均匀分散于共混物中,70 wt%填充量下的复合材料(SR-6/POE-4/7-MIL)在X波段的屏蔽效能约为32.5 dB,拉伸强度达到6.4 MPa.

Yan课题组^[20]先采用乳液法和行星球磨法相结合

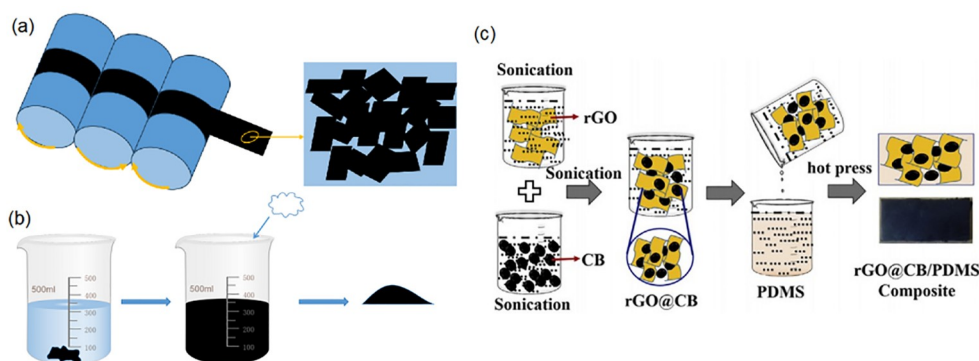


图1 (网络版彩色)电磁屏蔽填料与硅橡胶的复合方法。(a) 三辊研磨法^[17]; (b) 液态混合法^[18]; (c) 溶液混合法^[21]

Figure 1 (Color online) Composite method of electromagnetic shielding filler and silicone rubber. (a) Liquid mixing method^[18]; (b) three roll grinding method^[17]; (c) solution mixing method^[21]

的方式制得一种碳纳米管(CNT, 平均直径9.5 nm, 长度1.5 μm)包覆的聚二甲基硅氧烷(PDMS)微球, 再采用溶液共混法与碳纳米管、加成型液体硅橡胶复合经热模压制得一种界面增强的隔离型CNT/PDMS复合材料, 推测复合材料通过PDMS微球和PDMS连续相之间形成化学键合的方式来达到界面增强的目的。该复合材料在2.2 vol%的CNT填充量下, 在8~12.4 GHz频域内展现出高达47.0 dB的电磁屏蔽效能, 并且具有优异的机械性能和可靠性, 拉伸强度和断裂伸长率分别达到3.6 MPa和87.0%, 在1000次拉伸-释放循环后最终应变高达30%的情况下, 其电磁屏蔽效能仍有80%的保持率。

(3) 碳纤维。碳纤维作为一种高性能材料, 构成的碳纤维的碳原子之间结构排列紧密, 具有轻质、高强度、高刚性、耐腐蚀、耐高温性能等特点。Hu等人^[22]以短切碳纤维(直径为10 μm)为导电填料, 通过双辊机将其分散于甲基乙基硅橡胶中, 以过氧化物为硫化剂经高温硫化制得碳纤维/硅橡胶复合材料, 考察了碳纤维的填充量(20~100 phr)对复合材料导电性和电磁屏蔽性能的影响, 发现填充量的影响存在一个极限值。20 phr填充量下复合材料的体积电阻为0.95 Ωcm , 在2.6~3.95 GHz频域内的电磁屏蔽效能SE达42 dB, 50 phr填充量SE达到极值63 dB, 进一步增加填充量对SE的影响甚微。

(4) 石墨。石墨作为一种晶体结构非常稳定的天然矿物, 具有质软、化学性质和热稳定性高、导电性好的特点, 可有效地吸收和反射电磁波。Portes等人^[23]以天然鳞片石墨为导电填料, 考察了填充量(<10 wt%)下、填料尺寸(45~300 μm)及不同尺寸组合对石墨/硅

橡胶复合材料的电磁屏蔽性能的影响, 发现填充量增加SE略有增加, 同等填充量下大粒径较小粒径的SE稍好, 总屏蔽较能SE中反射为主, 所制得复合材料2 mm厚度下在8.2~12.4 GHz频段的电磁屏蔽效能并不高(<3 dB)。

(5) 石墨烯。石墨烯与石墨的性质类似, 是一种由单层碳原子组成、有高度的平面性的二维材料, 比石墨质量更轻, 电导率和热导率极高且具各向异性特征, 能够有效地吸收和反射电磁波。Park课题组^[24]用三辊碾磨法将二维的石墨烯片(尺寸5.0 μm 、厚度10~20 nm)分散于硅橡胶, 并用热压法制得一种多功能化的石墨烯-硅橡胶复合薄膜(厚度500 μm), 8 wt%填充量下复合薄膜在1.0~3.0 GHz频域内电磁屏蔽效能达到25 dB, 并且该复合膜还具电加热性能, 10 V电压可在50 s内快速升温到200°C。

2.1.3 金属系

对于金属系填料, 已报道的硅橡胶复合电磁屏蔽材料以银、铜、铁、镍四种金属为主。相较于碳基填料, 金属具有更优异的导电性和导热性, 在电磁场的作用下金属内部的自由电子会发生定向流动形成反向电磁场, 抵消原电磁场, 并快速地将由电磁波产生的热量传导到体系, 从而有效地屏蔽电磁波的干扰。人们从填料的形貌、尺寸和晶形角度出发, 对银、镍、铁三种金属对硅橡胶复合材料的电磁屏蔽性能的影响进行了研究。Zheng课题组^[25]将不同粒径微米级银粉(直径30和80 μm)与硅橡胶混合硫化制得银粉/硅橡胶电磁屏蔽复合材料, 发现高频交变电场下复合材料的导电率会发生变化。Huang等人^[26]以不同形貌的羰基镍粉(球形、链球形、片状)为导电填料, 通过双行星式混合法

分散于硅橡胶制得导电硅橡胶,发现填料形貌在不同频域对复合材料的电磁屏蔽性能和抗拉强度的影响有所不同,在100~400 MHz的频率范围内,SE为片状>链球形>球形,在500~1500 MHz的范围内,SE则为链球形>片状>球形。Qing等人^[27]以片状羰基铁粉(40 vol%)为导电填料制备了一种环氧硅树脂吸波涂层材料,发现300度高温下羰基铁粉晶形会发生变化致使复合材料在7~12 GHz频域内的吸波性能也出现衰减现象。Zhang及其合作者^[5]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为形状导向剂,采用溶剂热还原法制备了一种球链状、各向异性的二元磁性钴镍合金(CoNi),将其与聚二甲硅氧烷(PDMS)基质共混经热模压制得一种多功能的CoNi/PDMS复合薄膜,18 vol%填充量下4.1 mm厚度的复合薄膜具有最优的低频吸波性能,其最小反射损失为56.7 dB,在低频域(2.96~4.00 GHz)内的有效吸收带宽达1.04 GHz,对应的面内和面间导热系数分别为2.05和0.61 W/(m K),较同比填充量的球形CoNi/PDMS复合材料的导热系数提升了150%,拉伸强度和断裂伸长率达4.1 MPa和111%。

2.1.4 金属氧化物系

金属氧化物主要以具有磁性的铁氧体或改性铁氧体为主,通过增加磁损耗和介电损耗的方式提高复合材料的吸波性能。Kang等人^[28]用溶胶-凝胶法制得20~50 nm、比表面积200 cm²/g的含镁铁氧体纳米粒子(MgFe₂O₄),表面改性后作为多功能填料加入液体硅橡胶制得一种具导热性和电磁屏蔽性能的含镁铁氧体/硅橡胶纳米复合材料,41 wt%的填充量下3 mm厚度的复合材料在0.05~6 GHz频域的最大反射损失为10 dB,导热系数达1.33 W/(m K)。

由此可见,对于单一导电填料体系,如何在硅橡胶基质中高效构建一个完整的导电网络是关键所在,填料的电导率、形貌、表面性状、填充量及分散工艺对复合材料的电磁屏蔽性能均有重要影响。初级粒子小、比表面积大、单位质量颗粒多的结构度高的炭黑更易于在聚合物基底中形成链式导电网络,其渗阈值也较低。而高长径比的一维线形和二维片层材料,由于较球形粒子更容易构成连续三维导电网,在硅橡胶基质中的渗阈值往往会比球形填料低很多。

2.2 多元复合填料体系

不同类型的导电填料,在导电性、结构和形貌的可调控性以及物理性质、生产成本等方面存在很大差

异,如碳系材料和导电聚合物,质轻,但导电性不及金属材料;而金属或合金材料,尽管导电性优异,但密度大且价格昂贵。与此同时,单一导电填料体系损耗机制单一、可调控空间小,无法满足日益增长的对高性能吸波电磁屏蔽材料的需求。将导电填料、介电填料及磁性填料通过物理掺混、负载、化学镀、溶胶-凝胶法自组装等多种方式复合,充分利用多种损耗机制来进一步深度提高材料的电磁屏蔽性能逐渐成为发展趋势。

2.2.1 物理掺混型复合填料

Zdrojeki课题组^[29]使用物理混合法,以二维石墨烯纳米片(横向薄片尺寸5 μm)和MXene(横向薄片尺寸10~20 μm)为导电填料制备了硅橡胶复合材料,1 wt%填充量下时所制得的复合材料在0.2~3 THz频域的屏蔽效率值超过40 dB。Liu课题组^[30]通过双辊开炼机将导电填料分散于硅橡胶再用热模压法制得硅橡胶复合材料,比较了Ti₃C₂MXene、多壁碳纳米管和镍多壁碳纳米管对复合材料电磁屏蔽性能的影响,发现含10 phr的Ti₃C₂MXene的硅橡胶复合材料的SE达到17 dB以上,电导率>10⁻³ S/cm,进一步引入多壁碳纳米管和含镍多壁碳纳米管反而会使屏蔽效能有所下降。Jeddi等人^[31]以双组分室温硫化硅橡胶(RTV-SB)为基底,以高导电CB(比表面积770 m²/g、DBP值 320 mL/100 g)和纳米石墨片(GNP、厚度100~400 nm)为混合导电填料,在分散助剂(相容剂)的作用下通过机械搅拌方式将导电填料分散于硅橡胶基质制得二元和三元硅橡胶纳米复合材料,考察了CB、GNP以及GNP/CB比例和填充量对复合材料直流电导率和电磁屏蔽性能的影响。他们发现在硅橡胶基质中,高导CB的渗阈值最低,较GNP能更易于均匀分散,混合填料(GNP/CB)的渗阈值介于炭黑和纳米石墨片之间,在8 wt%的超导炭黑填充下所制得炭黑/硅橡胶复合材料(SR/CB)在1 mm厚度下在X波段的SE达21 dB。

2.2.2 负载型复合填料体系

不同性质和尺寸的电磁屏蔽填料也可通过负载的方式进行复合。Chen课题组^[32]采用如图2(a)所示的两步溶剂热法将磁性四氧化三铁纳米粒子(Fe₃O₄, ~200 nm)负载于GNP,并在Fe₃O₄外层包覆BaTiO₃纳米粒子(~20 nm)后得到一种新型的多元杂化复合填料(GFBT),将GFBT与MWCNT(直径10~20 nm;长度10~30 μm)共同作为导电填料,通过溶剂共混法分散于甲基乙基硅油中制得硅橡胶复合材料(VGFBTM),两

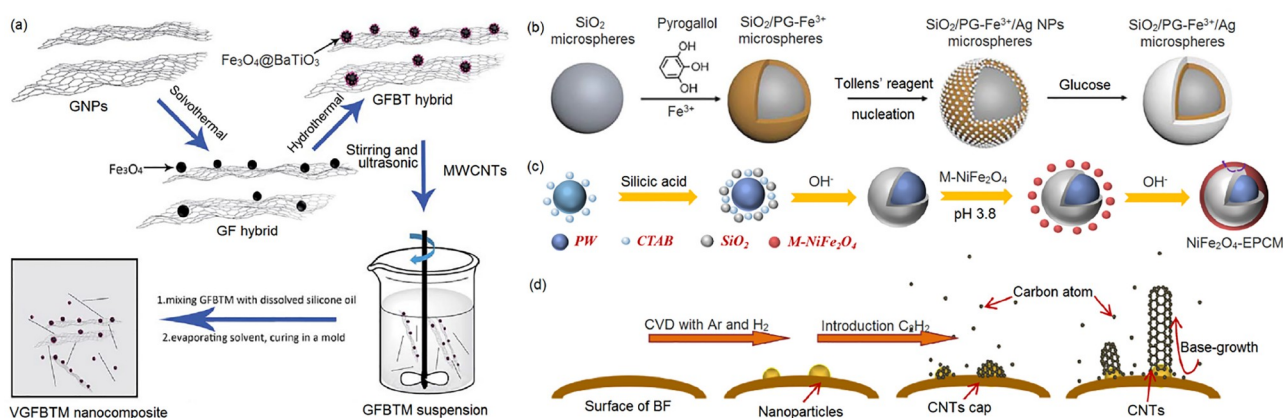


图2 (网络版彩色)多元异质复合填料的制备策略。(a) 两步溶剂热负载法制备三元复合填料(GNP/Fe₃O₄@BaTiO₃)^[32]; (b) 表面改性/化学镀法制备核壳结构复合填料(SiO₂/PG-Fe³⁺/Ag)^[33]; (c) 水热法/溶胶-凝胶法制备核壳结构导热相变填料^[34]; (d) 化学气相沉积法制备碳纳米管改性玄武岩纤维织物(BFF@CNT)^[35]

Figure 2 (Color online) Construction strategy of multicomponent heterogeneous composite fillers. (a) Ternary composite fillers by a two-step solvothermal loading method (GNP/Fe₃O₄@BaTiO₃)^[32]; (b) core-shell composite fillers by surface modification/chemical plating method (SiO₂/PG-Fe³⁺/Ag)^[33]; (c) magnetic phase change capsule with core-shell structure by hydrothermal/sol-gel method^[34]; (d) carbon nanotube modified basalt fiber fabricated by chemical vapor deposition method (BFF@CNT)^[35]

种填料间的协同作用可有效地提高电磁波在复合材料中的介电损耗和磁损耗, 16.1 wt%填充量下(GFBT: MWCNTs=5:1)在1.0~20.0 GHz频域内SE为26.7~33.3 dB, 电导率达0.01 S/cm. Anooja等人^[21]通过如图1(c)所示的溶液共混法和超声波法将高纯CB(纯度99.9%)负载于rGO形成杂化导电填料rGO@CB, 并将其分散于甲基封端PDMS, 以过氧化二异丙苯为硫化剂制得高温硫化硅橡胶复合材料, 考察了炭黑和还原氧化石墨烯的填充量和不同组合对硅橡胶复合材料的导电性、形貌和电磁屏蔽性能的影响. 该制备方法可将炭黑均匀分散于片层结构的还原氧化石墨烯和硅橡胶基质中形成三维导电网络, 体系中的多重界面极化弛豫作用有助于提高介电损耗, 在15 wt%的还原氧化石墨烯和17 wt%的炭黑填充量下在X和Ku波段的SE可达28 dB, 且以吸波性能为主, 在100次弯折后的屏蔽效能仍能得到很好的保持.

2.3 多元异质核壳结构复合填料体系

用化学镀法或电镀法将高导电性金属(银、铜)或电磁性的金属(镍、钴)与其他无机或碳基材料复合可制得多元异质核壳结构新型电磁屏蔽填料, 该类填料即有金属的导电性, 又有轻量化的特征, 可大幅降低填料的成本, 是一类极具工业化应用前景的复合填料. 其中化学镀法因操作简单, 且镀层厚度易于控制, 被广泛应用于金属与金属、金属与碳系填料以及金属与无机

填料或聚合物的核壳结构复合填料的制备中.

2.3.1 金属-无机填料核壳结构

Chen课题组^[36]以镀银空心微球(直径5~60 μm)为导电填料, 利用双辊机将其分散于甲基乙烯基硅橡胶中, 以过氧化物为硫化剂经高温硫化制得一种硅橡胶复合材料, 考察了镀银空心微球填充量(phr)对复合材料电导率和电磁屏蔽性能的影响. 他们发现该分散工艺不会对镀银空心微球造成破坏, 120 phr填充量下复合材料呈绝缘态, 在100 kHz~1.5 GHz频域内几乎无电磁屏蔽效能, 填充量增加到180 phr时, 体积电阻率迅速下降到0.33 Ω cm, SE达到40 dB以上, 240 phr填充量下SE达到80 dB以上. 在2.6~3.95 GHz频域内, 180 phr下SE达到极大值80 dB以上, 进一步增加填充量SE不再增加^[37]. Li课题组^[38]分别以化学镀法和共沉淀法制备了镀银空心玻璃微球(Ag@HGM, 平均粒径50 μm)和负载四氧化三铁的多壁碳纳米复合纳米粒子(Fe₃O₄@MWCNTs, 直径10~30 nm, 长度20~30 μm), 通过溶剂共混法将其分散于甲基乙烯基硅橡胶中, 以过氧化物为硫化剂结合超临界二氧化碳发泡技术制备了多层梯度结构的硅橡胶复合泡沫, 低密度Ag@HGM集中于复合泡沫上层, Fe₃O₄@MWCNTs均匀分散于整个体系, 0.51 vol% Ag填充量下0.7 mm厚度复合材料(PDMS/Ag@HGM)的SE可达30 dB, 电导率达279.3 S/m, 且在1000次弯折后仍具优异的EMI屏蔽性能. 进一步引入磁性纳米颗粒Fe₃O₄@MWCNTs

(3.9 vol%), 可在体系中产生多重界面反射和磁损耗, 使复合材料(PDMS/Ag@HGM/Fe₃O₄@MWCNTs)的反射率降低22%。Zhang课题组^[39]用化学镀制得镀钴空心玻璃微球(Co-HGMs、平均粒径46 μm), 将Co-HGMs引入液体硅橡胶通过流延成型法制得硅橡胶复合材料, 90 wt%填充量下0.836 mm厚度的复合材料在X波段的SE为15.2 dB, 194.5%伸长率下的拉伸强度达0.89 MPa。

Wang课题组^[33]制备了一种铁离子功能化二氧化硅-银的核壳结构的复合微球(SiO₂/PG-Fe³⁺/Ag, 粒径30 μm, 图2(b)), 将其作为导电填料制得的导电硅橡胶复合材料, 不仅具有良好的导电性和电磁屏蔽效能, 且保持良好的机械和电气性能。Xu课题组^[40]以镀银硅藻土(直径20~50 μm、镀层厚度0.8~1.0 μm)为导电填料制得一种镀银硅藻土/聚氨酯/硅橡胶复合材料, 40 vol%填料含量时在30~1500 MHz的频率下SE达到70.9 dB。Nie等人^[41]通过多巴胺表面修改和化学镀法制得四足形的镀银氧化锌须(T-ZnO@Ag), 将其作为导电填料制成硅橡胶复合材料, 50 wt%填充量下2 mm厚度的复合材料在100~1500 MHz频域内电磁屏蔽效能达90 dB, 电导率达到1000 S/cm。Wu等人^[42]将镀镍磷合金的玻璃颗粒(粒径150~200 μm)和铝颗粒(粒径100~120 μm)为导电填料制得高温硫化硅橡胶复合材料, 两种填料的填充量为39.2 vol%和38.6 vol%时复合材料的SE在20 MHz~18 GHz范围达到40~130 dB。

2.3.2 金属-金属核壳结构

Guo等人^[43,44]利用镀银树枝状铜粉末(粒径20~40 μm)制得硅橡胶复合材料, 能过加入触变剂使硅橡胶垫片的长径比有所提升, 并仍保持较好的机械性, 73.6 wt%填充量下复合材料的体积电阻率为0.0039 Ω cm, 屏蔽效能高达100 dB, 可用于商业、军事和科学电气产品以及电子设备。Nie课题组^[45]以镀银羰基镍粉(粒径2~8 μm)为导电填料制得硅橡胶复合材料, 由于银的导电性高于镍, 在羰基镍粉表面的银镀层形成银-银导电通路可有效提升复合材料的电磁屏蔽效能, 350 wt%填充量下的电磁屏蔽效率可提升1倍, 在100 MHz~1.5 GHz频域内高达110 dB。Yang课题组^[46]采用化学镀法制备了镀银的羰基铁粉(CIPs, 粒径~5 μm), 银镀层可防止羰基镍粉在高温下被氧化, 所构建银-银导电通路代替铁-铁导电通路, 可以显著提高复合材料的屏蔽效能140 wt%填充量下复合材料的SE_T在整个X波段超过33 dB。

2.3.3 金属-碳基材料核壳结构

Zhao课题组^[47]以镍包石墨微粒(NCG, 60 wt% Ni, 粒径60~140 μm)作为导电填料, 以双组分加成型硅橡胶为基底制备了镍包石墨/硅橡胶复合材料, 材料在不同剪切应变下储能模量变化与电导率呈很好的线性关系, 可通过储能模量的变化来估算电磁屏蔽效能。在140 wt%~200 wt%填充量下在0~1400 MHz频域的SE可达60~70 dB。Wang等人^[48]通过电镀法制得镀镍碳纤维(Ni-CF, 直径7 μm, 镀层厚度1.2 μm), 以2~3 mm长度的Ni-CF短切为导电填料制得硅橡胶复合材料, 80 phr填充量下2 mm厚度复合材料在30~1200 MHz频域的SE值约为~80 dB, 体积电阻率为0.042 Ω cm。Xia课题组^[49]以镀镍碳纤维(Ni-CF, 66wt% Ni, 长径比4:1~10:1, 平均直径7 μm)和镀镍石墨(Ni-G, 75 wt% Ni, 宽度:厚度=5:1~15:1, 平均厚度5 μm)为导电填料, 以双组分加成型液体硅橡胶为基底, 通过双行星混合机对填料进行分散制得硅橡胶复合材料, 考察了导电填料的形状、尺寸、填充量和不同组合对复合材料导电性能的影响并对其导电机理进行了探讨。他们发现导电填料之间接触点数量对复合材料的导电性十分关键, 填料尺寸越大, 接触点越少, 相应的导电性也会越差, 而在体系内掺杂纤维状Ni-CF起到桥接作用, 可促进导电网络的形成。

Zhang课题组^[50]通过用多巴胺对MWCNT(直径5~20 nm、长度10~30 μm)表面改性和化学镀银法制备了表面附着纳米银颗粒的复合导电填料(MWCNT-PDA-Ag), 以机械搅拌方式直接将其分散于液体硅橡胶, 在超临界发泡反应器中通过超临界液氮发泡技术制得硅橡胶泡沫复合材料, 15 wt%填充量下5 mm厚度的复合材料在X波段的SE达30 dB以上。Zhang课题组^[51]以镀钴的碳气凝胶(Co@CA)为导电填料, 通过溶剂共混法将其分散于双组分室温硫化硅橡胶(SR)中, 采用铸造成形法制备了硅橡胶复合材料(Co@CA/SR), 将含钴量30%的碳气凝胶以33%的填充量制得的硅橡胶薄膜具有3.5 MPa的弹性模量和98.5%的断裂伸长率, 在X波段的电磁屏蔽效能为2.09 dB, 将八层薄膜层叠后的SE可达11.6 dB, 拉伸强度达1.23 MPa, 断裂伸长率达128.7%。

2.3.4 其他类型核壳结构填料

Li课题组^[34]通过水热法制得如图2(c)所示的镍铁氧体纳米粒子(SiO₂-NiFe₂O₄), 并将其包覆在核壳结构石蜡/二氧化硅粒子外层形成以石蜡为核的磁性封装相

变材料(EPCM),将EPCM引入硅橡胶泡沫制得一种磁性的硅橡胶泡沫复合材料(MSRF),该复合材料不仅拉伸强度和压缩强度较纯硅橡胶泡沫有大幅度提升,且兼具磁响应、热管理性、电磁屏蔽性和红外隐身功能,7.5 wt%填充量下2 mm厚度的材料在X波段的SE达到30 dB.与硅橡胶泡沫相比,MSRF的最高耐受温度 $T_{\max}$ 提高了102.5°C,抗拉强度和抗压强度分别提高了166.7%和941.8%.

由此可见,由不同尺寸和性质的材料构筑多级导电填料是获得低逾渗阈值和高电磁屏蔽效能的有效方法.高长径比的一维和二维填料可在硅橡胶基质中高效构建的三维导电网络,赋予复合材料更低的逾渗阈值和更高的导电性,从而提高电磁屏蔽性能.将导电粒子与磁性粒子进行电磁复合可有效改善阻抗匹配性,在降低反射损耗的同时提高了电磁复合损耗,从而增强对电磁波吸收能力和并拓宽吸收带宽.

2.4 具多重反射界面的三维导电骨架体系

直接构建高孔隙率、低密度、具多重界面的三维导电网络的复合材料是发展高性能有机硅电磁屏蔽复合材料的新兴策略.其基本设计思路是通过多种方式先预制一个低密度、具有一定自身支撑度、互为导通的三维导电网络或骨架,再将液体硅橡胶以回填或涂覆方式与导电骨架复合制得硅橡胶复合材料.目前,人们已发展了多种构建具多重界面的三维导电网络/骨架策略,包括:(1)基于非导电介质体积占据效应的三维导电网络的构建;(2)多孔聚合物泡沫支撑的三维导电骨架的构建;(3)纤维织物支撑的有序三维导电骨架的构建;(4)多孔三维导电气凝胶的构建.

2.4.1 基于非导电介质体积占位效应的三维导电网络的构建

在电磁屏蔽/硅橡胶复合材料中引入第三类介质,如气泡、非电磁屏蔽填料,此时等量导电填料在第三类介质的体积占位效应的影响下可在复合材料中形成更为紧密的三维导电网络,从而达到提升复合材料电磁屏蔽性能的目的.当第三类介质为气泡时,即高孔隙率、低密度的硅橡胶复合泡沫.Zhai课题组^[52]通过溶剂浇铸法将氧化多壁碳纳米管(o-MWCNT、外径20~40 nm、长度5~15 μm 、纯度>95%)分散于双组分硅橡胶泡沫,在室温下硫化成型制得一种硅橡胶泡沫复合材料,30 wt%填充量下、0.5~6.4 mm厚度的硅橡胶复合泡沫在Ku频段(12.4~18 GHz)的屏蔽效能

为26~73 dB,并且具有良好的 γ 辐射稳定性,适合在电离辐射环境下使用.Li课题组^[53]基于MWCNT(直径10~20 nm、长度10~30 μm)和纳米 Fe_3O_4 ,通过超临界二氧化碳发泡技术制得一种轻质、柔性硅橡胶复合泡沫,1.78 vol%填充量下2 mm厚度的复合材料在8.2~12.4 GHz频域的屏蔽效果为27.5 dB,其中吸收率达64%,电导率达到14.6 S/m.同时,该硅橡胶复合泡沫还具有超顺磁性和极高的热稳定性,起始降解温度高达467°C.硅橡胶复合泡沫中三维孔结构可减弱表面对电磁波的反射,使更多的电磁波进入体系,同时孔道中的多重界面之间可形成多重反射和吸收,致使电磁波能量被更大程度地损耗,从而达到增强电磁波屏蔽性能的作用.

当第三类介质为非电磁屏蔽填料时也有类似的电磁屏蔽增效作用.Wang课题组^[54]通过在多壁碳纳米管(直径~9.5 nm、长度~1.5 μm)的硅橡胶纳米复合材料中进一步引入棉纤维(CTF、直径~5 μm)的方式(图3(a)),制得三元硅橡胶复合材料PDMS/MWCNT/CTF,棉纤维可在体系内形成多重界面,一方面利用体积占据效应使多壁碳纳米管在体系内形成更稠密的导电网络,同时所制得的复合材料不仅保持原有柔性而且机械性能还得到提升.他们发现在填充了0.5 vol%多壁碳纳米管的复合材料中加入15 vol%棉纤维,可使其导电率由 1.65×10^{-4} 提高到0.23 S/m,使MWCNT的逾渗阈值由0.44 vol%降低至0.2 vol%.当MWCNT的填充量为3 vol%时,在复合材料中引入15 vol%棉纤维可使其在X波段的SE由~20 dB增加到~40 dB.该复合材料在弯曲6000次后仍表现出优异的电磁屏蔽性能.同样,Huang课题组^[55]在填充有多壁碳纳米管的(平均直径9.5 nm,长度1.5 μm)硅橡胶纳米复合材料中引入实心(SGM,35~215 μm)和HGM(35 μm),考察了玻璃微球的粒径和含量、多壁碳纳米管的含量以及材料厚度对复合屏蔽材料性能的影响,发现引入玻璃微球可在体系内部形成多重反射界面,对复合材料的电磁屏蔽性能可起到增效的作用.在PDMS/MWCNT(3 vol%)体系中添加30 vol%的玻璃微球可使其在X波段的电磁屏蔽效能由~46 dB提升到~52 dB.Wang课题组^[56]通过溶液混合和超声波法将多壁碳纳米管(CNT、直径9.5 nm、长度1.5 μm)和不同粒径的二氧化硅粒子(平均粒径5 nm~85 μm)分散于液体硅橡胶经模压成型制得硅橡胶复合材料PDMS/CNT/ SiO_2 ,考察了二氧化硅的体积排阻效应对PDMS/CNT(3.0 vol%)复合材料电磁屏蔽

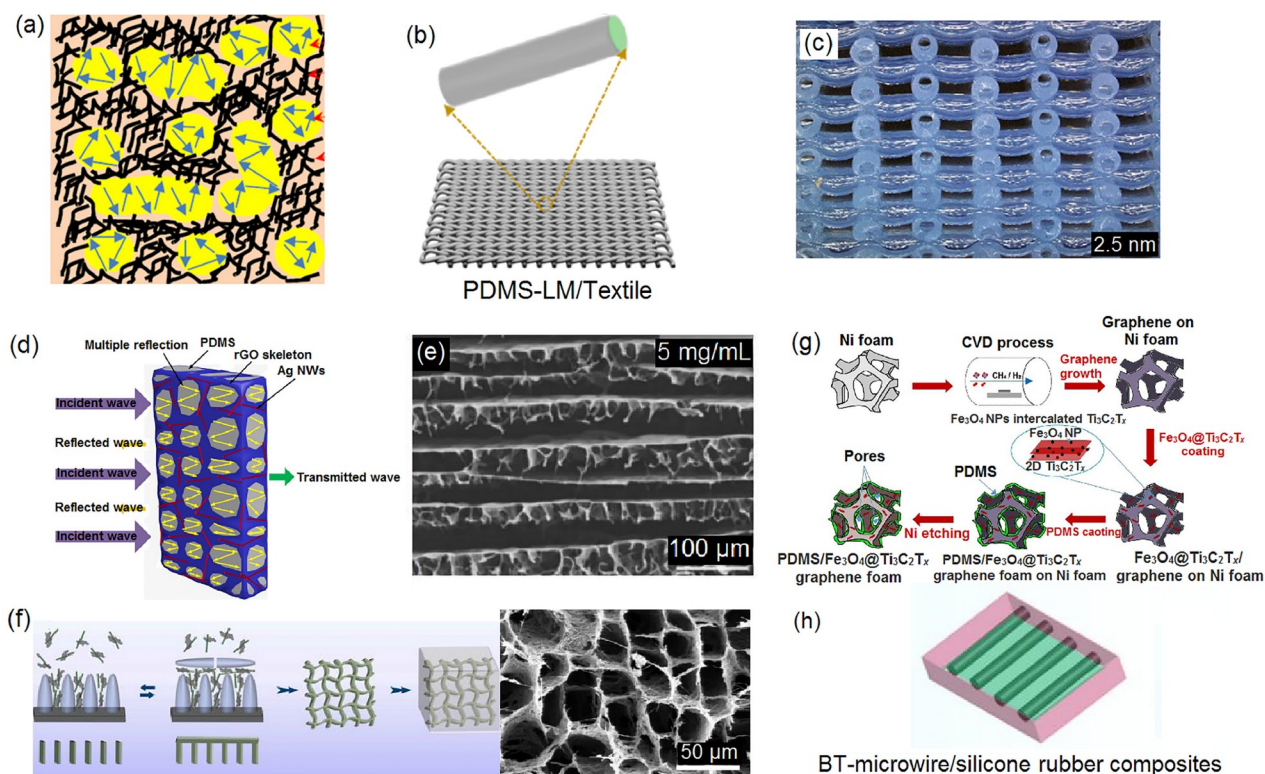


图3 (网络版彩色)三维导电网络/骨架的构建方法。(a) 棉纤维排阻法构建多壁碳纳米管导电网络^[54];(b) 织物结构的导电网络^[57];(c) 三维有序液态合金结构^[58];(d) 水凝胶法/冻干法制备双连续导电骨架^[59];(e) 双向冻结技术/冻干法构建氧化石墨烯气凝胶^[60];(f) 冰模板法/冻干法构建华夫饼结构的还原氧化石墨烯-碳化硅晶须导电骨架^[61];(g) 化学气相沉积法-镍泡沫模板/刻蚀法-负载法制备三元复合多孔石墨烯导电骨架^[62];(h) 钛酸钡-金属微丝复合结构^[63]

Figure 3 (Color online) Strategies for construction of three-dimensional conductive network/skeleton. (a) Construction of MWCNT-based conductive network by the volume occupation effect of cotton fibers (CTF)^[54]; (b) fabric conductive structure^[57]; (c) three dimensional liquid metal conductive network^[58]; (d) double continuous conductive skeleton via hydrogel method/freeze-drying method^[59]; (e) construction of graphene oxide aerogel by bidirectional freezing technology/freeze-drying method^[60]; (f) construction of Waffle-structured conductive skeleton with reduced graphene oxide and silicon carbide by ice templating method/freeze-drying method whisker^[61]; (g) construction of 3D porous graphene network decorated by the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ hybrids via chemical vapor deposition-nickel foam template/etching loading method^[62]; (h) barium titanate metal microfilament composite structure^[63]

性能的影响。他们发现向体系中加入二氧化硅粒子可有效提高复合材料的电磁屏蔽性能,且粒径越小效果越显著,当向体系中加入10.6 vol%的平均粒径为5 nm的二氧化硅粒子所制得的2 mm厚度的复合材料在X波段的电磁屏蔽性能由37.1 dB提升到了52.4 dB。其电磁屏蔽增效与二氧化硅粒子有助于多壁碳纳米管更均匀地分散于硅橡胶体系,体积排阻效应及多重界面散射等有关。

2.4.2 聚合物泡沫支撑的三维导电网络的构建

基于有机聚合物泡沫,将导电或电磁性纳米填料均匀于附着于聚合物泡沫的孔道上形成导电通路也可构建三维导电骨架。Liao课题组^[64]将纳米金颗粒(粒径20~50 nm)、石墨烯(G)和纳米四氧化三铁(Fe₃O₄, 粒径

20 nm)负载于碳化三聚氰胺泡沫(cMF)并与PDMS复合制得一种多元填料杂化的多孔碳泡沫/硅橡胶复合材料(cMF-Au-G-10/PDMS)复合材料。该复合材料具有密度低(116 mg/cm³)、导电性高(81.3 S/m)、比表面积大(708 m²/g)、超顺磁性(22.6 emu/g)以及中等的压缩强度(110 kPa)的特点,2 mm厚度下在X波段的屏蔽效能可为30.5 dB,膜厚增加到10 mm时屏蔽效能可提高到52.5 dB。Jeddy课题组^[65]还用浸渍法将炭黑和纳米石墨片分散到聚氨酯泡沫上制得具泡沫结构的硅橡胶基复合材料,20 wt%的填料含量时在X波段的SE达到32 dB。

2.4.3 纤维织物支撑的三维有序导电网络的构建

通过多种方式将导电填料(如碳纳米管、MXene、碳气凝胶、液态合金等)附着于纤维织物表面是构建

三维有序导电骨架的途径之一。Ma课题组^[35]用如图2(d)所示的化学气相沉积法在玄武岩纤维(直径 $\sim 10\ \mu\text{m}$)织物表面直接生长碳纳米管制得一种导电织物(BFF-CNT), 体积电阻率最低可到 $3.41\ \text{k}\Omega/\text{cm}^2$, 将液体硅橡胶注入织物经模压固化可制得具多层结构的硅橡胶复合材料, 体系中的多层结构能有效增加微波的多次反射和吸收, 5.2 wt%填充量下2 mm厚度的复合材料BEF-CNT-77/PDMS在X波段屏蔽效能为40.1 dB。Yu课题组^[66]通过将PPy改性的MXene沉积到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)织物上再涂覆有机硅涂层的方法制得一种具有防水、优异电磁屏蔽效能和焦耳热效应的多功能化织物, 单层织物在X波段(8.0~12.4 GHz)屏蔽效能为42 dB, 三层织物的屏蔽效能($\sim 1.33\ \text{mm}$ 厚度)可高达90 dB, 电导率达 $1000\ \text{S/m}$, 在可穿戴智能服装、电磁屏蔽和个人取暖方面具有广阔的应用前景。Jiang课题组^[67]通过浸渍法将高导电/导热性的MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 约400目)沉积到纤维素纳米复合纸上并涂覆硅橡胶层制得一种柔性硅橡胶复合材料, 1.07 vol%填充量下0.2 mm厚度的复合材料在X和Ku波段的电磁屏蔽效率可达到43 dB以上, 复合材料的屏蔽效能随循环弯折2000次后仍无明显下降。Li课题组^[68]用有机溶胶-凝胶法制得一种石英纤维布(QFC, 直径 $\sim 5\ \mu\text{m}$)增强的多壁碳纳米管(MWCNT, 直径10~20 nm、长度5~20 μm 、纯度95%)-碳气凝胶(QMCA), 将液体硅橡胶PDMS用真空回填的方式填入QMCA后得到一种新型柔性硅橡胶复合材料QMCA-PDMS, 其拉伸强度、模量和电磁屏蔽性能相比将多壁碳纳米管以沉积方式附着于石英纤维布(QC-PDMS)所制得的硅橡胶复合材料在大幅度提升, 1.6 wt% MWCNT填充量下在X波段(8.2~12.4 GHz)的屏蔽效能达到16 dB左右, 拉伸强度高达129.6 MPa, 电导率达 $1.67\ \text{S/cm}$ 。

Li等人^[57]通过如图3(b)所示的将液态合金(LM, 镓铜锡合金)喷涂于氨纶-聚酯织物上(textile)再涂覆硅橡胶层的方法, 制得一种可拉伸的导电织物PDMS-LM/Textile, 0.35 mm厚度下在X波段具有72.6 dB屏蔽效能。该导电织物在30%和50%应变下进行循环弯折5000次后, 相应的电磁屏蔽效能仍有91.7%和80.3%的保持率。Liu课题组^[58]将液态合金(EGaIn)掺入用3D打印技术制得三维管状硅橡胶细丝(t-PDMS)中, 制得一种导电液体和硅橡胶共存高度有序的三维核壳复合材料EGaIn/t-PDMS, 在形变和反复拉伸后仍能保持优异的电磁屏蔽效能(82 dB), 如图3(c)所示。Wang课题组^[69]制备了三

维(3D)液态金属LM(EGaIn)网络(多孔通道的平均直径 $200\ \mu\text{m}$)填料的硅橡胶基电磁屏蔽复合材料, 在8.2~12.4 GHz范围, 从0%应变时的34.5 dB增加到400%应变时的86.2 dB。

2.4.4 基于碳基气凝胶/碳泡沫或金属泡沫的三维复合导电骨架的构建

碳基气凝胶、多孔碳泡沫、镍泡沫本身即为多孔三维导电骨架, 通过溶胶-凝胶自组装法、冰模板法将各种碳基填料自组装成碳基气凝胶, 或将导电性、磁性或电磁性填料负载于多孔碳泡沫或镍泡沫, 均可形成多孔三维导电骨架, 将硅橡胶真空回填便可快捷制得三维多孔导电骨架的硅橡胶复合材料。Zhang课题组^[70]基于氧化石墨烯(rGO, 厚度1.1 nm)和SWCNT(外径2~4 nm、长度30 μm), 采用化学还原法和溶胶-凝胶自组装法制得一种具三维导电骨架的碳基气凝胶rGO/SWCNT, 用聚合物回填法制得具高压缩回弹性的氧化石墨烯/单壁碳纳米管/硅橡胶复合材料rGO/SWCNT/PDMS, 0.28 wt%填充量下2 mm厚度的复合材料在X波段的屏蔽效能达31 dB, 电导率为 $1.2\ \text{S/cm}$ 。Guo课题组^[71]用水热法制得具三维多孔结构的石墨烯气凝胶(GA), 通过浸渍-固化法制得一种具多重界面的石墨烯气凝胶/硅橡胶复合材料GA/PDMS, 具有可调负介电常数, 在2~18 GHz的电磁屏蔽效能最大可达37 dB。Chen课题组^[72]采用溶液自组装和冻干法将GO和MWCNTs(外径 $\leq 8\ \text{nm}$ 、长度10~30 μm)预制成三维石墨烯/MWCNTs泡沫(GO/C), 再经超高温碳化(1200~1600 $^\circ\text{C}$)或石墨化(2800 $^\circ\text{C}$)处理去除含氧官能团, 制成具优异导电性、具定向孔结构的三维石墨烯/MWCNTs泡沫(GC), 以GC为导电骨架通过真空浸渍法将PDMS回填到泡沫制得硅橡胶复合材料GC/PDMS。考察了GO/C泡沫的碳化或石墨化温度对硅橡胶复合材料的电导率和电磁屏蔽性能的影响, 发现提高碳化或石墨化温度有利于提高复合材料的电导率, 但电磁屏蔽效能以1400 $^\circ\text{C}$ 碳化温度处理所制得的硅橡胶复合材料最优, 在0.98 wt%填充量下在X波段的SE高达54 dB。相较于未填充的硅橡胶, 复合材料的热导率提高了193%, 压缩强度从1.40提高到了1.94 MPa。Yan课题组^[59]基于水溶性的GOs(厚度1.5 nm)和银纳米线(AgNWs, 直径数十纳米, 长度数十微米, 长径比大于1000), 通过改进的溶胶-凝胶法和冻干法制得由还原氧化石墨烯(rGOs)和AgNWs构成的稳固的双连续导电骨架(GACSSs), 用聚合物真空回填法制得一种硅橡胶复合材料, GACSSs导

电骨架的孔径、孔壁厚度和均匀性可根据需要进行调控,如图3(d)所示.当rGOs与AgNWs质量比为3:2时,0.76 wt%填充量下所制得复合材料的电导率为10.6 S/cm,2 mm厚度下在X波段的电磁屏蔽效率达34.1 dB,且以吸收为主.

Gao等人^[60]利用如图3(e)所示的双向冻结技术和冻干法将GO制成长程有序、各向异性的仿珍珠层结构的气凝胶,经热处理转化成石墨烯气凝胶,再将液体硅橡胶渗透入该石墨烯气凝胶后可制得一种柔性、可弯曲的石墨烯/PDMS复合材料.双向排列层状结构石墨烯骨架结构使复合材料中含有大量界面,可有效增加多重层间反射的可能性,从而提高其电磁屏蔽性能.在极低的石墨烯含量(0.42 wt%)下在X波段的屏蔽效能达65 dB,并且具有各向异性的导电性和优异的机械性能.Song课题组^[61]利用如图3(f)所示的冰模板和机械振动法将还原氧化石墨烯和碳化硅须制成华夫饼结构的杂化填料网络,冻干后将硅橡胶以真空浸渍方式填入制得硅橡胶复合材料,3.88 vol%填充量下平面热导率达5.24 W/(m K),在X波段的屏蔽效能达35 dB.

Choi课题组^[62]将 Fe_3O_4 纳米粒子(粒径15~20 nm)沉积到二维的 $\text{MeXene}(\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x)$,单层厚度1.02 nm)形成复合填料($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$),以镍泡沫为模板制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /多孔石墨烯/硅橡胶的复合材料,11.53 wt%填充量下在X波段电磁屏蔽效能达80 dB,在Ka波段(26.5~40 GHz)达到77 dB(图3(g)).该复合材料具47%的孔隙率,电导率高达630 S/cm,用于可穿戴电子设备和机器人技术.Liu课题组^[73]基于镍泡沫(比表面积500 g/m²、1.6 mm厚度)制备了石墨烯泡沫(GF),将经表面改性过的 Fe_3O_4 纳米粒子组装到石墨烯泡沫上形成复合导电填料($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}$),再通过溶剂浸渍法与液体硅橡胶复合制得一种密度只有0.13 g/cm³的多孔硅橡胶复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}/\text{PDMS}$),得益于 Fe_3O_4 纳米粒子与GF之间的协同作用,在体系中引入 Fe_3O_4 对复合材料的SE有增效作用,1.0 mm厚度下在8.2~12.4 GHz频域内复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}/\text{PDMS}$ 的SE为32.4 dB,较GF/PDMS(~26.6 dB)高出5.8 dB.该复合材料反复弯曲10000次后的电磁屏蔽效能仍高达29.4 dB,可用于航空航天和柔性电子设备.Teo课题组^[74]利用模板定向热退火法碳化聚丙烯腈,制得密度可控(27.2~69.2 mg/cm³)的薄层石墨泡沫(GF),与PDMS复合制得一种宏观多孔的硅橡胶复合材料GF@PDMS.由于GF中互通多孔网络结构坚固且与PDMS之间具协同效应,复合材料具有

压缩强度好、电导率高和导热系数低、电磁屏蔽性能好的特点.15.9%填充量下,复合材料在95%压应变下的第一次压缩可以完全恢复,80%应变下1000次压缩循环后仍在88%恢复,电导率高达34.3 S/m,导热系数为0.062~0.076 W/(m K),在8.2~18 GHz的宽频率范围内的电磁屏蔽效能高达36.1 dB.

2.5 宏观多层结构复合材料的设计与构建

除了上述从微纳米尺度上对导电网络进行设计之外,从宏观尺度上设计基于不同屏蔽机制的多层结构硅橡胶复合材料也可有效提升整体屏蔽性能.Chen课题组^[75]制备了如图4(a)所示的一种三明治层状结构的硅橡胶复合材料,上下层为填充有 Fe_3O_4 微粒(1~10 μm)的带磁性的硅橡胶层,中间层为具三维导电网络硅橡胶层,由0.3 mm厚度真空回填了硅橡胶的MXene气凝胶($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)层构成,该硅橡胶复合材料可通过“吸收-反射-再吸收”机制对电磁波进行屏蔽,1.2 wt% MXene和20 wt% Fe_3O_4 的填充量下的电磁屏蔽效能达到55.5 dB,显著优于混合型硅橡胶复合材料,电磁屏蔽效能连续弯曲1000次后仍保持并具有很好的拉伸强度.Liao课题组^[76]采用超临界二氧化碳(scCO₂)发泡和层构建技术制得如图4(b)所示的轻质柔性具双层结构的硅橡胶复合泡沫,上层由负载磁性四氧化三铁纳米粒子的多壁碳纳米管($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNT}$,直径10~30 nm、长度20~30 μm)和硅橡胶泡沫复合而成,下层为镀银无纺布($\text{Ag}@\text{NWF}$).这种双层结构的复合材料具有低填充、低密度的特点,通过“吸收-反射-吸收”的机制实现对电磁波的屏蔽作用.在2.08 vol% $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNTs}$ 和0.81 vol% Ag的填充量下,2.0 mm厚度的复合材料下在8.2~12.4 GHz频域的屏蔽效能接近90 dB,仅有54%的电磁波被反射.

Thomas课题组^[77]将CNF(直径200 nm、长度20~200 μm)制成薄片后与液体硅橡胶一起硫化后制得如图4(c)所示的导电填料呈层状分布的硅橡胶复合材料,比较了CNF以层状方式和直接分散方式对硅橡胶复合材料的电磁屏蔽性能的影响,发现层状分布方式制得的复合材料的电磁屏蔽性能更为优异,2 wt%填充量下2 mm厚度的复合材料的SE达到35 dB左右,而直接分散方式下2 wt% CNF和4 wt% MWCNT(直径20 nm、长度3~6 μm)几乎无屏蔽效能($\text{SE} < 7 \text{ dB}$).Liao课题组^[78]通过溶液混合和层叠热压法制得上下表层为石墨烯/硅橡胶,中间夹层为硅橡胶层的呈三明治

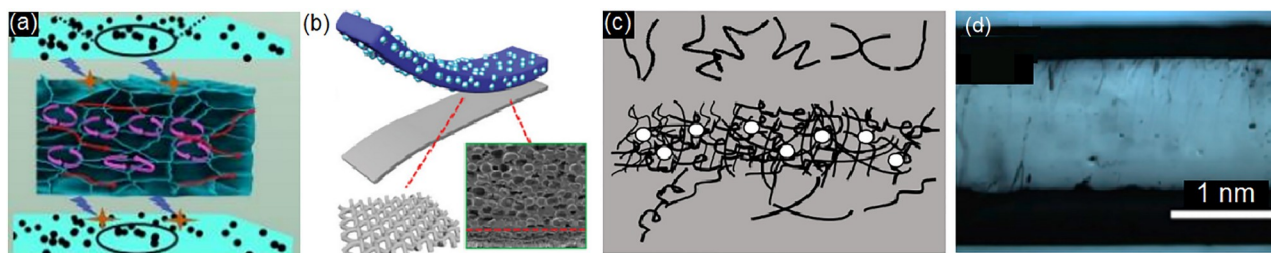


图4 (网络版彩色)层结构硅橡胶复合材料。(a)“吸收-反射-再吸收”三明治结构PDMS/MXene/Fe₃O₄复合材料^[75];(b)硅橡胶复合泡沫(PDMS/Fe₃O₄@MWCNT)-镀银无纺布(Ag@NWF)双层复合结构^[76];(c)单层结构Ag@CNF/PDMS复合材料^[77];(d)“导电-绝缘-导电”三明治结构硅橡胶/石墨烯复合材料^[78]

Figure 4 (Color online) Layer structured silicone rubber composite. (a) Sandwich-structured PDMS/MXene/Fe₃O₄ composite with “absorption-reflection-reabsorption” mechanism^[75]; (b) double layered structure constituted by silicon rubber foam (PDMS/Fe₃O₄@MWCNT) /silver-coated non-woven fabric (Ag@NWF)^[76]; (c) single layered Ag@CNF/PDMS composite^[77]; (d) the sandwich-structured PDMS/graphene composite with “conductive-insulating-conductive” layers^[78]

结构的硅橡胶复合材料(图4(d)),平面方向具电磁屏蔽性能,垂直方向具电绝缘性,3 wt%石墨烯填充量下在X波段的平均电磁屏蔽效能达30.42 dB,屏蔽峰值的位置可通过表层中石墨烯的含量和中间绝缘层的厚度进行调整。

Zheng等人^[79]以硅烷偶剂表面改性的多层石墨烯片(2.8 nm)为导电填料,通过在硅橡胶片上喷涂石墨烯浆料的方式制得表面在20 μm厚石墨烯薄层的复合硅橡胶片,并对该硅橡胶片在低频域(20~300 MHz)的屏蔽效能高达82 dB,抗拉强度6.5 MPa和介电强度25.3 kV/mm。Zhao课题组^[80]利用机械搅拌和超声分散将银纳米粒子(91 nm)、镍纳米粒子(106 nm)均匀分散于液体硅橡胶制得功能性胶黏剂(FA),再将0.7 mm厚度胶黏剂附着于固体硅橡胶片制得一种可拉伸的硅橡胶复合薄膜,考察了银纳米粒子和镍纳米粒子的填充量以及不同组合对复合材料电磁屏蔽性能的影响,发现35 wt% Ag和14.8 wt% Ni组合下复合材料的电磁屏蔽性能最佳,在X波段的SE可达57.1 dB,最大拉伸应变可达到250%,且在0~100%和0~150%的拉伸应变下可承受20000次以上的拉伸-释放循环。

2.6 其他有序导电结构体系

如图3(b)所示, Salem课题组^[63]利用铁电性的钛酸钡纳米粒子(BT、粒径~1 μm)和表面镀含Co玻璃层的金属微丝制备了一种金属微丝平行排列的硅橡胶复合材料,通过改变钛酸钡纳米粒子的填充量(10 wt%~50 wt%)和金属微丝的用量考察铁电和铁磁共存下的磁电耦合效应对复合材料电磁屏蔽性能的影响。研究发现高介电常数的钛酸钡纳米粒子和电滞效应可促进了微

波衰减,同时金属微丝则通过铁磁共振和磁滞效应促进磁损耗,在30 wt%的BT填充量下引入0.0126 vol%的金属微丝可使复合材料在9.5 GHz的频率上的SE由2.26 dB提升到16 dB。Qin课题组^[81]制备了磁性含钴复合金属微丝(直径约35.4 μm,金属核直径27.2 μm)和具多层级结构的石墨烯纤维(直径~50 μm),比较了两种不同性质纤维以有续和无续方式分散于硅橡胶所制得的复合材料的电磁屏蔽效能,发现两种纤维以长纤周期性阵列方式排布时的电磁屏蔽效能高于随机分散短纤维分散状态,其中以MMMGGG阵列排布的复合材料屏蔽效能最佳,0.059 wt%填充量下在8.2~12.4 GHz频域内SE最高可达18 dB。

3 结论与展望

综上所述,硅橡胶基电磁屏蔽材料因其优异的耐温性、耐候性、柔韧性及良好的加工性能,在新一代高功率密度通讯技术设备、智能化可穿戴设备、小型轻薄化电子设备等领域展现出独特的应用潜力。研究者主要将硅橡胶作为一种柔性基质,从导电网络的高效构建角度出发,围绕高性能化和轻量化的硅橡胶基电磁屏蔽复合材料开展了一系列探索性研究,具体主要体现在如下几个方面:(1) 制备分散工艺:通过表面改性、引入分散助剂等方式改善易于团聚的电磁屏蔽填料与硅橡胶基底的界面兼容性,利用三辊研磨法、双行星式混合法、双辊开炼机法、机械搅拌法结合超声波法等多种分散工艺,使其均匀分散于不同形态的硅橡胶预聚物(液体胶、混炼胶、硅凝胶、硅树脂)中,再经室温固化或热模压等成型工艺制得柔性的硅橡胶基电磁屏蔽复合材料。(2) 复合材料的多功能化:以多

功能化硅橡胶电磁屏蔽复合材料为导向,在兼顾复合材料的机械性能(压缩回弹性、耐老化性、耐弯折性等)、热稳定性、轻量化及导电性、绝缘性和导热性等功能的前提下,从电磁屏蔽填料的材质(导电性、介电性、磁性)和形貌角度出发,通过填料的选取、组合和搭配来高效构建电导网络,从电磁屏蔽机制角度出发分析其对硅橡胶基电磁屏蔽复合材料在不同频域电磁屏蔽及吸波性能的影响及规律。(3) 复合材料的结构优化:从多层异质核-壳结构复合电磁屏蔽填料、三维连续导电骨架设计与构建角度出发,充分利用液体硅橡胶低粘度、易于固化成型的特征,通过溶剂液态共混法、浸渍/真空回填法,使硅橡胶以很好的界面兼容性与这些复杂结构填料复合,制得对电磁波具多重界面反射特征的高性能硅橡胶基电磁屏蔽材料。此外,从电磁屏蔽机制角度出发,构建多层级空间隔离型硅橡胶复合材料也有一定的进展。

从电磁屏蔽填料的设计思路来看,与其他聚合物基电磁屏蔽材料基本类似,主要从如下几个方面进行了探索性研究:(1) 导电网络的高效构建:将不同维度(零维颗粒、一维纤维、二维片层)、不同尺寸(纳米、微米)、不同性质(导电性、介电性、磁性)的电磁屏蔽填料通过物理混合或负载的方式复合,通过充分利用导电填料的高长径、多组分屏蔽填料间的多重反射界面及协同增效作用,在低填充量下(低渗阈值)制得高性能硅橡胶电磁屏蔽复合材料;(2) 三维连续导电骨架的

设计与构建:将不同类型的电磁屏蔽填料通过溶液自组装法、溶胶-凝胶法、冰模板法结合冻干法预制成具三维导电骨架的气凝胶,或不同尺寸的电磁屏蔽填料负载于金属泡沫上,再用浸渍法或聚合物真空回填法与聚合物复合,经室温或高温硫化制得聚合物电磁屏蔽复合材料;(3) 新型多层异质核-壳结构复合填料的设计、制备与应用:通过化学气相沉积和化学镀法制备不同形貌、尺寸的多层级核-壳结构(纳米)复合填料体系,并将其与硅橡胶复合制得电磁屏蔽材料中;(4) 基于各类电磁屏蔽填料和超临界二氧化碳发泡技术制备体系内具多重界面的硅橡胶泡沫电磁屏蔽复合材料。但这些结构复杂的复合填料的制备方法,如溶剂热法、溶液共混法、化学气相沉积法、浸渍沉积法、喷涂法、溶胶-凝胶自组装和冻干法、冰模板法、双向冻结技术和冻干法,仍普遍存在制备工艺复杂、能耗高、高污染的缺陷,仅限于研究阶段,无法满足工业化大生产的需求。

如何充分利用硅橡胶的柔性、耐候性、耐腐蚀、高绝缘性特性和可设计性强等特点,从电磁波损耗机制和高效导电网络构建角度出发,开发绿色、节能、制备工艺简单、成本低、低密度的新型多元、多层级复合电磁屏蔽填料,制备力学性能和加工性能优异,同时兼具轻量化、高弹性、电绝缘性、导热性、超疏水等多功能化的宽频域吸波型硅橡胶基电磁屏蔽材料是未来的发展趋势。

参考文献

- Wang M, Tang X H, Cai J H, et al. Construction, mechanism and prospective of conductive polymer composites with multiple interfaces for electromagnetic interference shielding: A review. *Carbon*, 2021, 177: 377–402
- Wu F, Wang M Y, Sun M X. Graphene based composite for electromagnetic interference shielding. *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 1681–1687
- Zhang Y, Gu J. A perspective for developing polymer-based electromagnetic interference shielding composites. *Nano-Micro Lett*, 2022, 14: 89
- Guo Y, Ruan K, Wang G, et al. Advances and mechanisms in polymer composites toward thermal conduction and electromagnetic wave absorption. *Sci Bull*, 2023, 68: 1195–1212
- He M, Hu J, Yan H, et al. Shape anisotropic chain-like CoNi/polydimethylsiloxane composite films with excellent low-frequency microwave absorption and high thermal conductivity. *Adv Funct Mater*, 2024, 2316691
- Colaneri N F, Schacklette L W. EMI shielding measurements of conductive polymer blends. *IEEE Trans Instrum Meas*, 1992, 41: 291–297
- Joo J, Epstein A J. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 2278–2280
- Lu J, Zhang X, Liu D, et al. Review of dielectric carbide, oxide, and sulfide nanostructures for electromagnetic wave absorption. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 15347–15366
- Wang L, Wang Y, Lu J, et al. Electromagnetic absorption by magnetic oxide nanomaterials: A review. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 22611–22634
- Du J, Li T, Xu Z, et al. Structure–activity relationship in microstructure design for electromagnetic wave absorption applications. *Small Struct*, 2023, 4: 2300152
- Auner N, Weis J. *Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials*. Germany: John Wiley & Sons, 2008

- 12 Duan Y P, Liu S H, Guan H T. Investigation of electrical conductivity and electromagnetic shielding effectiveness of polyaniline composite. *Sci Tech Adv Mater*, 2005, 6: 513–518
- 13 Moučka R, Sedláček M, Kasparyan H, et al. One-dimensional nanostructures of polypyrrole for shielding of electromagnetic interference in the microwave region. *Int J Mol Sci*, 2020, 21: 8814
- 14 Zhang J, Zhang H, Wang H, et al. Extruded conductive silicone rubber with high compression recovery and good aging-resistance for electromagnetic shielding applications. *Polym Compos*, 2019, 40: 1078–1086
- 15 Barba A A, Lamberti G, d'Amore M, et al. Carbon black/silicone rubber blends as absorbing materials to reduce Electro Magnetic Interferences (EMI). *Polym Bull*, 2006, 57: 587–593
- 16 Jani R K, Patra M K, Saini L, et al. Tuning of microwave absorption properties and electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness of nanosize conducting black-silicone rubber composites over 8–18 GHz. *Prog Electromagn Res M*, 2017, 58: 193–204
- 17 Theilmann P, Yun D J, Asbeck P, et al. Superior electromagnetic interference shielding and dielectric properties of carbon nanotube composites through the use of high aspect ratio CNTs and three-roll milling. *Org Electron*, 2013, 14: 1531–1537
- 18 Lin J, Zhang H, Li P, et al. Electromagnetic shielding of multiwalled, bamboo-like carbon nanotube/methyl vinyl silicone composite prepared by liquid blending. *Composite Interfaces*, 2014, 21: 553–569
- 19 Liu C, Wang P, Hu J, et al. Effect of phase morphology on electromagnetic interference shielding performance of silicone rubber/POE blends containing ILs modified MWCNTs. *Synth Met*, 2019, 256: 116140
- 20 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. *Compos Sci Tech*, 2023, 232: 109874
- 21 Anooja J B, Dijith K S, Surendran K P, et al. A simple strategy for flexible electromagnetic interference shielding: Hybrid rGO@CB-Reinforced polydimethylsiloxane. *J Alloys Compd*, 2019, 807: 151678
- 22 Hu Y J, Zhang H Y, Xiao X T, et al. Investigation into the electromagnetic interference shielding effectiveness of silicon rubber filled with carbon fiber. *AMM*, 2011, 110-116: 1392–1396
- 23 Portes R C, Lopes B H K, do Amaral Junior M A, et al. Effect of granulometric distribution on electromagnetic shielding effectiveness for polymeric composite based on natural graphite. *Sci Eng Composite Mater*, 2019, 26: 531–539
- 24 Ha J H, Hong S K, Ryu J K, et al. Development of multi-functional graphene polymer composites having electromagnetic interference shielding and de-icing properties. *Polymers*, 2019, 11: 2101
- 25 Li X, Cao P, Yang C, et al. The high-frequency alternating electrical properties of silver powder and its rubber composites. *Polym Compos*, 2014, 37: 1122–1127
- 26 Xiao W, Lei Y, Xia Z, et al. Effect of powder morphologies on the property of conductive silicone rubber filled with carbonyl nickel powder. *J Elec Materi*, 2017, 46: 6306–6310
- 27 Qing Y, Zhou W, Jia S, et al. Effect of heat treatment on the microwave electromagnetic properties of carbonyl iron/epoxy-silicone resin coatings. *J Mater Sci Tech*, 2010, 26: 1011–1015
- 28 Kang D W, Yeo H G, Lee K S. Preparation and characteristics of liquid silicone rubber nanocomposite containing ultrafine magnesium ferrite powder. *J Inorg Organomet Polym*, 2004, 14: 73–84
- 29 Zeranska-Chudek K, Lapinska A, Siemion A, et al. Terahertz time domain spectroscopy of graphene and MXene polymer composites. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138: 49962
- 30 Guo X, Liu L, Ding N, et al. Transformation from electromagnetic inflection to absorption of silicone rubber and accordion-shaped $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{MXene}$ composites by highly electric conductive multi-walled carbon nanotubes. *Polymers*, 2023, 15: 2332
- 31 Jeddi J, Katbab A A, Mehranvari M. Investigation of microstructure, electrical behavior, and EMI shielding effectiveness of silicone rubber/carbon black/nanographite hybrid composites. *Polym Compos*, 2019, 40: 4056–4066
- 32 Jin L, Zhao X, Xu J, et al. The synergistic effect of a graphene nanoplate/ Fe_3O_4 @ BaTiO_3 hybrid and MWCNTs on enhancing broadband electromagnetic interference shielding performance. *RSC Adv*, 2018, 8: 2065–2071
- 33 Zhang B, Li X, Wang W, et al. Preparation of silver-coated silica microspheres with high electrical conductivity through pyrogallol-Fe(III) coordinated surface functionalization. *J Inorg Organomet Polym*, 2020, 30: 3369–3377
- 34 Zhang Z, Liu Y, Yang X, et al. Construction of multifunctional composites for electromagnetic shielding and infrared stealth based on magnetic phase change capsules and silicone rubber foam. *Adv Mater Technol*, 2023, 8: 2202118
- 35 Chang C, Yue X, Hao B, et al. Direct growth of carbon nanotubes on basalt fiber for the application of electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 2020, 167: 31–39
- 36 Hu Y, Zhang H, Li F, et al. Investigation into electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of silicone rubber filled with Ag-coated cenosphere particles. *Polym Testing*, 2010, 29: 609–612
- 37 Hu Y J, Zhang H Y, Cheng X L, et al. The influence of electroless-silver coated cenosphere powders on the electromagnetic shielding interference

- effectiveness and mechanical properties of the silicone rubber. [AMR](#), 2010, 152-153: 1360–1365
- 38 Yang J, Liao X, Wang G, et al. Gradient structure design of lightweight and flexible silicone rubber nanocomposite foam for efficient electromagnetic interference shielding. [Chem Eng J](#), 2020, 390: 124589
- 39 Bu F, Song P, Liu Y, et al. The effective surface metallization of hollow glass microspheres for flexible electromagnetic shielding film. [J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit](#), 2022, 37: 779–786
- 40 Lan M, Cai J, Zhang D, et al. Electromagnetic shielding effectiveness and mechanical property of polymer–matrix composites containing metallized conductive porous flake-shaped diatomite. [Compos Part B-Eng](#), 2014, 67: 132–137
- 41 Nie J, Wang G, Hou D, et al. The preparation and research on the electromagnetic shielding effectiveness of T-ZnO@Ag/silicone rubber composites. [ms](#), 2020, 26: 205–209
- 42 Wu J, Brown G, Watchko G, et al. EMI shielding materials. WO2009158045, 2009-12-30
- 43 Liu X H, Xia Z D, Zhao M K, et al. Effect of thixotropic agent on the properties of conductive silicone rubber gasket for EMI shielding. [AMR](#), 2011, 239-242: 3350–3353
- 44 Liu X H, Xia Z D, Zhao M K, et al. Effect of a filler surface treatment on the properties of conductive silicone rubber filled with Ag-coated Cu flakes for EMI shielding. [AMR](#), 2011, 287-290: 15–20
- 45 Xiao W, Lei Y, Xia Z, et al. Effect of silver plating time on the properties of conductive silicone rubber filled with silver-coated carbonyl nickel powder. [J Alloys Compd](#), 2017, 724: 24–28
- 46 Xie H, Zhou Y, Ren Z, et al. Enhancement of electromagnetic interference shielding and heat-resistance properties of silver-coated carbonyl iron powders composite material. [J Magn Magn Mater](#), 2020, 499: 166244
- 47 Hu S, Li H, Chen X, et al. The electrical conductive effect of nickel-coated graphite/two-component silicone-rubber sealant. [J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit](#), 2013, 28: 429–436
- 48 Wang R, Yang H, Wang J, et al. The electromagnetic interference shielding of silicone rubber filled with nickel coated carbon fiber. [Polym Testing](#), 2014, 38: 53–56
- 49 Zhou H, Xia Z D, Wang X Y, et al. Effect of shape and size of nickel-coated particles fillers on conductivity of silicone rubber-based composites. [Polym Compos](#), 2014, 36: 1371–1377
- 50 Song Y, Dattatray Phule A, Yu Z, et al. Lightweight and flexible silicone rubber foam with dopamine grafted multi-walled carbon nanotubes and silver nanoparticles using supercritical foaming technology: Its preparation and electromagnetic interference shielding performance. [Eur Polym J](#), 2021, 161: 110839
- 51 Du Y, Dai Z, Bu F, et al. Preparation and properties of flexible electromagnetic shielding composites. [J Mater Sci-Mater Electron](#), 2023, 34: 2241
- 52 Huang F, Wang Y, Wang P, et al. Oxidized multiwall carbon nanotube/silicone foam composites with effective electromagnetic interference shielding and high gamma radiation stability. [RSC Adv](#), 2018, 8: 24236–24242
- 53 Yang J, Liao X, Li J, et al. Light-weight and flexible silicone rubber/MWCNTs/Fe₃O₄ nanocomposite foams for efficient electromagnetic interference shielding and microwave absorption. [Compos Sci Tech](#), 2019, 181: 107670
- 54 Li J, Tan Y J, Chen Y F, et al. Constructing multiple interfaces in polydimethylsiloxane/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites by the incorporation of cotton fibers for high-performance electromagnetic interference shielding and mechanical enhancement. [Appl Surf Sci](#), 2019, 466: 657–665
- 55 Tan Y J, Li J, Cai J H, et al. Comparative study on solid and hollow glass microspheres for enhanced electromagnetic interference shielding in polydimethylsiloxane/multi-walled carbon nanotube composites. [Compos Part B-Eng](#), 2019, 177: 107378
- 56 Yang D, Tao J R, Yang Y, et al. Effect interfacial size and multiple interface on electromagnetic shielding of silicon rubber/carbon nanotube composites with mixing segregated particles. [Composite Struct](#), 2022, 292: 115668
- 57 Jia L C, Jia X X, Sun W J, et al. Stretchable liquid metal-based conductive textile for electromagnetic interference shielding. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2020, 12: 53230–53238
- 58 Wang Z, Ren J, Liu R, et al. Three dimensional core-shell structured liquid metal/elastomer composite via coaxial direct ink writing for electromagnetic interference shielding. [Compos Part A-Appl Sci Manufacturing](#), 2020, 136: 105957
- 59 Li Y, Li C, Zhao S, et al. Facile fabrication of highly conductive and robust three-dimensional graphene/silver nanowires bicontinuous skeletons for electromagnetic interference shielding silicone rubber nanocomposites. [Compos Part A-Appl Sci Manufacturing](#), 2019, 119: 101–110
- 60 Gao W, Zhao N, Yu T, et al. High-efficiency electromagnetic interference shielding realized in nacre-mimetic graphene/polymer composite with extremely low graphene loading. [Carbon](#), 2020, 157: 570–577
- 61 Shi A, Zhang X, Meng J, et al. Waffle-inspired thermal conductive silicone rubber composites with excellent electromagnetic shielding performance based on three-dimensional filler networks. [Mater Lett](#), 2023, 350: 134940
- 62 Nguyen V T, Min B K, Yi Y, et al. MXene(Ti₃C₂TX)/graphene/PDMS composites for multifunctional broadband electromagnetic interference shielding skins. [Chem Eng J](#), 2020, 393: 124608

- 63 Estevez D, Uddin A, Salem M. Electric–magnetic synergism in BaTiO₃-magnetic microwire/silicone rubber composites for enhanced microwave and electromagnetic shielding tunability. *Eur Phys J Plus*, 2023, 138: 1–9
- 64 Sun Y, Luo S, Sun H, et al. Engineering closed-cell structure in lightweight and flexible carbon foam composite for high-efficient electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 2018, 136: 299–308
- 65 Jeddi J, Katbab A A. The electrical conductivity and EMI shielding properties of polyurethane foam/silicone rubber/carbon black/nanographite hybrid composites. *Polym Compos*, 2017, 39: 3452–3460
- 66 Wang Q, Zhang H, Liu J, et al. Multifunctional and water-resistant mxene-decorated polyester textiles with outstanding electromagnetic interference shielding and joule heating performances. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1806819
- 67 Hu D, Huang X, Li S, et al. Flexible and durable cellulose/MXene nanocomposite paper for efficient electromagnetic interference shielding. *Compos Sci Tech*, 2020, 188: 107995
- 68 Chen M, Zhang L, Duan S, et al. Highly conductive and flexible polymer composites with improved mechanical and electromagnetic interference shielding performances. *Nanoscale*, 2014, 6: 3796–3803
- 69 Yao B, Hong W, Chen T, et al. Highly stretchable polymer composite with strain-enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907499
- 70 Zhao S, Yan Y, Gao A, et al. Flexible polydimethylsilane nanocomposites enhanced with a three-dimensional graphene/carbon nanotube bicontinuous framework for high-performance electromagnetic interference shielding. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 26723–26732
- 71 Ni J, Zhan R, Qiu J, et al. Multi-interfaced graphene aerogel/polydimethylsiloxane metacomposites with tunable electrical conductivity for enhanced electromagnetic interference shielding. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 11748–11759
- 72 Jia H, Kong Q Q, Liu Z, et al. 3D graphene/ carbon nanotubes/ polydimethylsiloxane composites as high-performance electromagnetic shielding material in X-band. *Compos Part A-Appl Sci Manufacturing*, 2020, 129: 105712
- 73 Zhu S, Cheng Q, Yu C, et al. Flexible Fe₃O₄/graphene foam/poly dimethylsiloxane composite for high-performance electromagnetic interference shielding. *Compos Sci Tech*, 2020, 189: 108012
- 74 Li H, Jing L, Ngoh Z L, et al. Engineering of high-density thin-layer graphite foam-based composite architectures with superior compressibility and excellent electromagnetic interference shielding performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 41707–41716
- 75 Li H, Ru X, Song Y, et al. Flexible sandwich-structured silicone rubber/MXene/Fe₃O₄ composites for tunable electromagnetic interference shielding. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61: 11766–11776
- 76 Yang J, Liao X, Wang G, et al. Fabrication of lightweight and flexible silicon rubber foams with ultra-efficient electromagnetic interference shielding and adjustable low reflectivity. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 147–157
- 77 Vas J V, Thomas M J. Electromagnetic shielding effectiveness of layered polymer nanocomposites. *IEEE Trans Electromagn Compat*, 2018, 60: 376–384
- 78 Wang G, Liao X, Yang J, et al. Frequency-selective and tunable electromagnetic shielding effectiveness via the sandwich structure of silicone rubber/graphene composite. *Compos Sci Tech*, 2019, 184: 107847
- 79 Zheng Y, Zhao Y, Du J, et al. Development and application of electromagnetic shielding material with silicone rubber graphene structure. *IOP Conf Ser-Mater Sci Eng*, 2020, 774: 012131
- 80 Feng P, Ye Z, Wang Q, et al. Stretchable and conductive composites film with efficient electromagnetic interference shielding and absorptivity. *J Mater Sci*, 2020, 55: 8576–8590
- 81 Xu Y L, Uddin A, Estevez D, et al. Lightweight microwire/graphene/silicone rubber composites for efficient electromagnetic interference shielding and low microwave reflectivity. *Compos Sci Tech*, 2020, 189: 108022

Summary for “硅橡胶基电磁屏蔽材料的研究进展”

Recent progress of silicone-based electromagnetic shielding materials

Mengmeng Yang^{1†}, Bing Lian^{1†}, Weichao Jin¹, Yanying Nie¹, Teng Tao², Zheng Xu^{1*} & Liwen Xu^{1*}

¹ Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education, College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China;

² Zhejiang Saintyear Electronic Technology Co., Ltd., Hangzhou 311221, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: zhengxu@hznu.edu.cn; liwenxu@hznu.edu.cn

With the rapid advances in electronic device and communication technologies, the electromagnetic radiation and electromagnetic interference (EMI), which causes adverse effect to human health and the stable functioning of electronic equipment, becomes increasingly serious. Effective EMI shielding materials that meet a series of requirements, such as chemical corrosion resistance, lightweight, flexibility, tunable morphology and processing easiness et al., to satisfy increasingly complex application environment in fields related to aerospace, wearable electronic devices and artificial intelligence are thus highly desired.

Polysiloxane, as an elegant representative of semi-inorganic polymer with repeated silicon oxygen bonds ($-\text{Si}-\text{O}-$) in the main chain, has a series of unique properties, such as high elasticity, insulation, flame retardancy, hydrophobicity, UV radiation resistance et al., that other polymers do not possess. However, as highly insulating materials, the silicon rubber matrix generally requires high filling of electrical/magnetically conductive fillers to form conductive pathways inside system to achieve the desired EMI shielding performance. Thus, the selection of electromagnetic shielding fillers, the design of conductive networks, and the preparation process of composite materials were important factors affecting the electromagnetic shielding performance of silicone rubber composite materials.

Over the last decade, a variety of silicon rubber based high-performance EMI composites have been developed and applied in various electronics due to versatility, stable performance, and processability. This mini-review will provide a brief overview of the latest progress on silicone rubber based EMI composite. The content is organized based on the electromagnetic shielding filler type and conductive network construction strategies, catalogized as single component systems, multi-component composite systems, and three-dimensional conductive skeleton systems. The progress is mainly reflected in the following aspects: (1) Improve the interface compatibility between the filler and silicone rubber in various form (liquid silicone rubber, high-temperature vulcanized silicone rubber, silicon gel, silicone resin, etc.) through a variety of traditional mixing processes, such as three roll grinding method, double planet mixing method, double roll mill method, mechanical mixing method combined with ultrasonic method and other dispersion processes; (2) the construction of efficient conductive networks by the combination of fillers with different characteristics, shapes and size, to make the silicone rubber EMI composites multifunctional, including high voltage retraction elasticity, aging resistance, bending resistance, lightweight, insulation and thermal conductivity; (3) developing new structural hybrid fillers, such as multi-layer heterogeneous core-shell structured fillers, and three-dimensional continuous conductive skeletons, and it is application in high-performance silicon rubber composites, and the construction of multi-layer structured composite.

From our view point, how to fully utilize the unique characteristics of silicone rubber, such as flexibility, chemical corrosion resistance, high insulation, and strong designability, and combine them with specific application scenarios to prepare multifunctional EMI silicone rubber composite will be the future development trend. At present, many research works are based on the construction of efficient conductive networks, and the obtained silicone rubber composite generally have certain conductivity. With the rapid development of electronic and communication technology, many new application scenarios require electromagnetic shielding materials with insulation properties to avoid short-circuiting. Thus, the preparation of silicone-based EMI composites with multiple functions such as electrical insulation, thermal conductivity, and super-hydrophobicity, will be highly desired.

electromagnetic interference shielding, composite material, organosilicon material, silicon rubber, conductive network, filler network

doi: [10.1360/TB-2024-0814](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0814)