http://pmse.scu.edu.cn

改性碳系填料填充聚合物基电磁屏蔽复合材料的研究进展

占 晓，谭妍妍，杜婧羽，杨人元，张道海，邹凯翔
（贵州民族大学 化学工程学院，贵州 贵阳 550025）

摘要：为了满足电子设备轻量化和高度集成化发展的趋势和社会健康需求，轻量化、低成本、耐腐蚀的电磁屏蔽材料日益受到青睐。碳系导电填料，尤其是碳纳米管和石墨烯，在聚合物基电磁屏蔽复合材料中应用广泛。但碳系导电填料颗粒的应用通常因其在聚合物基中有限的分散性使得它们与聚合物基体的相互作用受到障碍，从而对电磁屏蔽效能产生不利影响。文中综述了碳纳米管和石墨烯及相关复合材料的典型改性方式及其电磁屏蔽性能，旨在为其在聚合物基电磁屏蔽复合材料中的应用提供良好的设计思路。

关键词：碳系填料；石墨烯；碳纳米管；电磁屏蔽；复合材料
中图分类号：TB34 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）02-0182-09

近年来，随着电子设备的大规模开发和使用，使得人类的生活变得更加丰富和便捷。然而，随之而来的是各种电子器件和设备所产生的污染物——电磁辐射。电磁辐射不仅给电子系统带来了不良影响，而且对人类的健康也产生了许多危害，如包括脑瘤、白血病在内的危险疾病[1~3]。1969年，联合国人类环境会议就把电磁辐射列入必须控制的“造成公害的主要污染物”之一[4]。为了减少电磁干扰带来的危害，目前我国已经制定了一系列的电磁辐射污染防治环保法律法规[5]。可见关于电磁辐射的污染防治问题已经引起公众的关注。因此，电磁屏蔽材料的制备及开发利用应运而生。

目前，具有优异性能的电磁屏蔽材料已成为研究热点。聚合物基电磁屏蔽材料一般分为结构型屏蔽材料和填充型屏蔽材料[6]。结构型屏蔽材料主要由本征性导电高分子构成[7]，例如导电聚苯胺（PANI）、聚吡咯（PPy）等。填充型电磁屏蔽材料是在聚合物中添加导电填料，以起到电磁屏蔽作用的材料。填充型电磁屏蔽材料因其独特的性能及可设计性强等特点越来越受到研究者的青睐，而导电填料种类繁多，目前用于制备电磁屏蔽复合材料的导电填料主要有金属系导电填料（金属片、金属粉末或纤维等）和碳系导电填料（石墨、炭黑、炭纤维、碳纳米管或石墨烯等）[8]。尽管金属系聚合物基电磁屏蔽材料对于电磁辐射具有较高的屏蔽效能，但由于其密度大，不耐腐蚀，难以满足不同场合和环境的应用需求[9]。于是，碳系填料凭借其电导率优异、力学强度高、质量轻等优势逐渐成为研发电磁屏蔽材料的新宠[10]。但由于传统的碳系导电填料如炭黑（CB）、碳纤维（CF）等受自身结构和导电性的限制，以此为填料制备复合材料通常需要较高的填料含量，较高的填料含量会导致成本高、加工困难等问题[11]。

碳纳米管（CNT）、石墨烯（GF）等纳米复合材料，由于具有超大的长径比和大比表面积，更有利于形成导电网络。仅添加较少的碳纳米管、石墨烯就可以显著提高导电聚合物复合材料的导电性能、电磁屏蔽效能和力学性能[12]。本文总结了近年来的聚合物基碳系填料改性进展。基于电磁屏蔽效能机理

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0022
收稿日期：2023-03-28
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52163001）；贵州民族大学科研平台资助项目（GZMUGCZX[2021]01）；贵州省省级科技计划项目（黔科合平台人才-CXTD[2021]005，黔科合平台人才-GCC[2022]010-1）；贵阳市专家工作站（ZJGZZ2021-07）
通讯联系人：张道海，主要从事高性能复合材料的设计开发及应用研究，E-mail: zhangdaohai6235@163.com

(*EMI SE*)对碳系填料对电磁屏蔽效能的影响进行了分析和比较,并阐述了不同碳系填料的改性机理。最后,讨论了聚合物基碳系填料改性技术的发展前景和面临的挑战,为碳系填料的改进和设计提供了有益的启示。

1　电磁屏蔽材料的屏蔽机理

基于传输线理论的S.A.Schelkunoff提出的电磁屏蔽理论,如Fig.1所示,电磁屏蔽通常基于以下3种屏蔽机制衰减电磁波:(1)电磁波的表面反射损耗(SE_R);(2)屏蔽材料内部的吸收损耗(SE_A);(3)屏蔽材料的多重反射损耗(SE_M)[13,14]。

*EMI SE*定义为3种屏蔽机制的电磁损耗总和,用于描述电磁屏蔽材料对电磁波的衰减程度,表达式如式(1)

$$EMI\ SE = SE_A + SE_R + SE_M \quad (1)$$

由于电磁屏蔽材料的屏蔽机理主要取决于材料的复介电常数、复磁导率、厚度、结构以及入射电磁波的性质,于是上述的SE_R,SE_A,SE_M可表达如式(2)~(4)

$$SE_R = 168 - 10\lg(f\mu/\sigma) \quad (2)$$

$$SE_A = 131t\sqrt{f\mu/\sigma} \quad (3)$$

$$SE_M = 20\lg(1 - e^{-3t/\delta}) \quad (4)$$

式中:f——电磁波的频率;μ——相对磁导率;σ——材料的相对电导率;t——屏蔽材料的厚度;δ——趋肤深度。

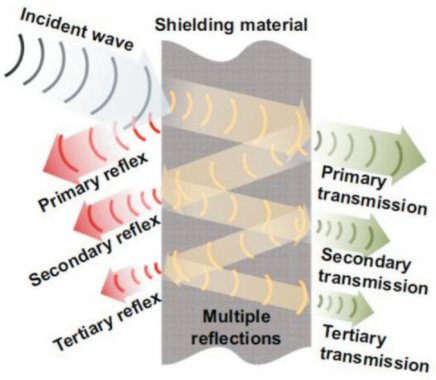


Fig. 1　Schematic diagram of the electromagnetic shielding mechanism[13]

根据电磁理论,电磁波的屏蔽衰减通常通过界面反射和内部吸收实现[15]。从方程中不难看出,SE_A与屏蔽材料的t,f,μ,σ呈正相关,说明吸收损耗与电磁波的类型(电场或磁场)无关,主要与屏蔽材料的厚度、频率、电导率和磁导率有关[16];SE_R与f和μ成反比,与σ成正比,说明由于空气和屏蔽材料表面的阻抗失配导致电磁反射,反射损耗与材料的表面阻抗、辐射源的类型以及辐射源到屏蔽体之间的距离相关[17];从公式中可以看出,提高屏蔽材料的导电性可以同时提高SE_A和SE_R,这有利于提高材料的电磁屏蔽性能。为了追求更高的*EMI SE*,许多研究者着重关注于提高材料的导电性。但实际上由于材料的非均一性导致的散射效应,电磁波会在材料内部发生多次反射,从而引起电磁波的二次污染,进而影响电子设备的正常工作。于是,在对电磁屏蔽材料的研究中应致力于降低电磁波在电磁屏蔽材料表面的反射作用,增加进入电磁屏蔽材料内部的吸收损耗。

2　改性碳系填料填充型聚合物基电磁屏蔽材料的研究现状

2.1　碳纳米管

碳纳米管(CNT)是以一种独特的碳原子形式组成的圆柱形分子,是一种导电损耗型的一维碳系纳米材料。于1991年由Sumio Iijima发现[18]。CNT是一维碳纳米材料,其碳原子以sp^2杂化方式成键[19],碳原子的p电子形成大范围的离域π键,共轭效应显著,所以碳纳米管具备特殊的电学性能[20]。因CNT的长度可调节以及高的纵横比[21],其在提高聚合物纳米复合材料的*EMI SE*起着至关重要的作用,于是相关研究人员已经对CNT基聚合物复合材料进行了大量研究以用于EMI屏蔽。

然而由于碳纳米管相邻管束间存在很强的范德华力作用以及聚合物基体和碳纳米管管壁间的相互作用较差[22],两者共同导致碳纳米管在与聚合物基体复合过程中难以实现均匀单根分散,导致其在较低添加量时难以在聚合物基体中形成导电网络,使其导电性下降,进而降低电磁屏蔽效能[23]。上述局限性在很大程度上限制了碳纳米管在电磁屏蔽聚合物复合材料中的成功应用,研究发现对碳纳米管表面进行表面修饰可以解决上述难题。对碳纳米管的修饰改性方法主要分为两类:化学修饰和物理修饰。

2.1.1　*碳纳米管的化学修饰*:由于碳纳米管的主体部分是由稳定的六元环构成的无缝结构,化学性质

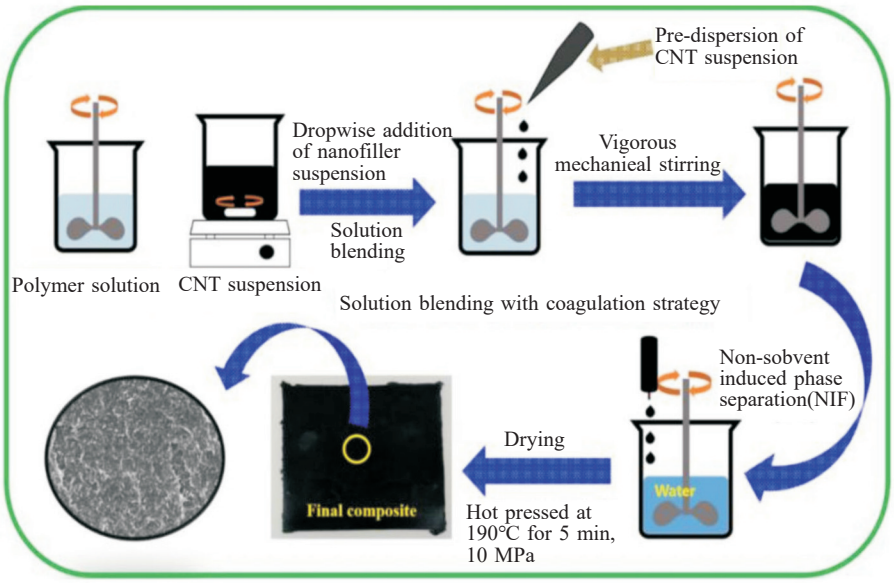


Fig. 2 Schematic diagram of TPU /CNT nanocomposites prepared by simple solution mixing and NIPS strategy[27]

非常不活泼，而两端的类富勒烯结构的端帽却呈现出比主体更活泼的性质。所以碳纳米管的化学修饰一般采用传统的酸蚀刻工艺打开端口，引入羟基、羧基等含氧基团，含氧基团有利于碳纳米管附着在聚合物基质上，然后限制分子链的运动，从而为最终的混合物提供优异的分散性和稳定性。Wang等在传统酸蚀刻工艺的基础上，开发了一种多重氧化工艺，在由插层剂H_2SO_4和氧化剂$KMnO_4$，$NaNO_3$组成的多氧化剂溶液中，在低功率超声下对CNT进行表面改性。FT-IR光谱显示与原始CNT相比，经多次氧化工艺改性得到的M-CNT的特征峰比经酸蚀刻工艺（HNO_3和H_2SO_4的体积比3:1）改性得到的A-CNT的特征峰显示出含氧基团的有限增加[24]。此外，与酸蚀刻工艺相比，多重氧化工艺具有更短的处理时间（30 min）和更低的温度（30~40 ℃），这表明了多重氧化工艺的高改性效率。

另外，无机修饰已成功应用在碳纳米管表面包覆多种金属单质或金属氧化物上，最早采用的是化学沉积法，但这种方法在实际应用中控制碳纳米管表面的包覆层十分困难。Wang等采用电沉积法制备了均匀分散的嵌入CNT增强的泡沫铜，这已被证实是制备具有均匀分散的CNT或其他增强材料的金属涂层的有效技术[25]。结果表明，CNT/Cu泡沫的平均*SE*，SE_A和SE_R均高于Cu泡沫。这是由于与Cu泡沫相比，CNT均匀地分散在泡沫Cu基体中而没有团聚，使得CNT/Cu泡沫的电磁屏蔽性能显著提高。

迄今为止，研究人员已经积累了采用机械共混、熔融挤压、溶液混合等方法来改善碳纳米管的分布和分散[26]。但是单一的混合方法虽在一定范围内能使填料与聚合物基体之间混合相容，但也有一定的局限性。可以采用多种方式结合，如溶液共混辅助非溶剂诱导相分离（NIPS）策略，Shin等通过溶液共混、非溶剂诱导相分离（NIPS）和热压法制备了3种不同长度的CNT基热塑性聚氨酯（TPU）复合薄膜（如Fig.2所示）[27]。当CNT负载为5%时，MWCNT-TPU复合材料表现出13.3~23.8 dB的高*EMI SE*，而短长度MWCNT-TPU复合材料仅表现出8.9~13.7 dB的低*EMI SE*。研究结果，表明利用CNTs的长度能够改善CNTs-CNTs和CNTs-聚合物链之间的连接，有效地构建高导电性的网状纳米结构，进而实现导电性和EMI屏蔽性能方面的增强。

在电磁屏蔽复合材料的设计与开发中，许多研究者仅关注于提高材料的*EMI SE*，而忽略了在实际应用中的成本效益。熔融共混不仅能够使得CNT在聚合物基体中更好的分散和适当的黏附，从而有助于提高拉伸强度和电磁屏蔽效能。并且能够满足批量生产的工业需求，进而满足工业化生产电磁屏蔽材料的需要。Kaushald等采用熔融加工技术制备MWCNT/聚丙烯（PP）纳米复合材料（如Fig.3所示），结果表明采用熔融加工技术制备的不同MWCNT负

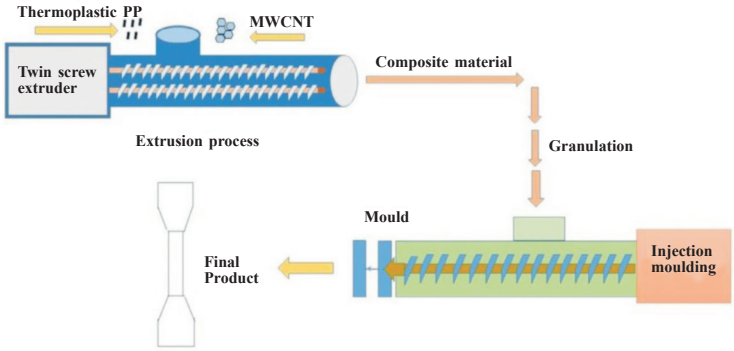


Fig. 3 Schematic diagram of MWCNT /PP nanocomposites prepared by melt processing technology[28]

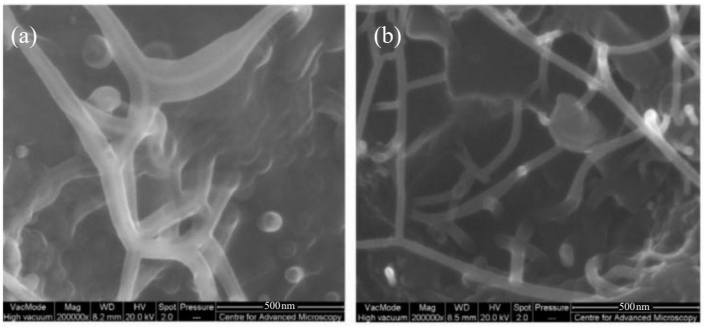


Fig. 4 SEM images of (a)amine-grafted ER/MWCNT-a and (b)epoxy-grafted ER/MWCNT-e[31]

载纳米复合材料的抗拉强度比未添加填料的样品提高了27%，复合材料的导电性由2.07×10^{-10}提高到4.21×10^{-6} S/cm，显示出低的渗透阈值，表明MWCNT在PP基体中的分散性优异[28]。同时，5%-MWCNT/PP具有最大的*EMI SE*（21.07 dB），能够满足工业屏蔽需求，可作为机械耐用屏蔽材料。

2.1.2 *碳纳米管的物理修饰*:表面物理修饰法是指通过对碳纳米管表面进行超声、球磨、紫外光照射等处理手段，使碳纳米管表面的结构发生变化以及增强碳纳米管内部分子之间的范德华力，从而使得碳纳米管能够溶解在溶剂当中和能够与其它物质进行反应的方法。

采用溶液共混法制备碳纳米管/聚合物基复合材料的过程中，通常需要采用超声分散的方式使碳纳米管均匀分散在基体中。这是由于要想得到均匀分散的碳纳米管，必须达到以下3个条件：破坏碳纳米管的管状缠结，克服团聚的强作用力以及保证碳纳米管分散状态[29]。而超声的空化效应能够在空化气泡崩溃时产生极大的作用力，从而能够克服碳纳米管之间的范德华力，因而实现碳纳米管团聚体的破碎和解缠结，使碳纳米管较为均匀的分布在聚合物基体中[30]。Kotsilkova等[31]通过在聚乙烯多胺或液体环氧树脂中超声辐照碳纳米管，分别得到胺接枝（ER/MWCNT-a）和环氧接枝复合材料（ER/MWCNT-e），SEM（如Fig.4所示）显示碳纳米管（MWCNTs）分散在低黏度基质中。此外，对研究结果进行观察得到，仅添加0.3%接枝MWCNTs的10 mm厚的复合材料*EMI SE*值高达17 dB，这证实了超声分散在微波吸收方面具有很大的应用潜力。

机械球磨工艺可以对固体颗粒的物理结构甚至内部晶体结构进行修改，这会导致材料的物理或化学性质发生变化。Menon等[32]使用球磨技术对铁镍（FeNi）合金颗粒进行了MWCNTs包覆，然后将这些杂化异质结构分散在PVDF/TPU共混物中，制备得到FeNi/MWCNT-PVDF/TPU柔性复合材料。其中，添加FeNi/MWNT-3:1的PVDF/TPU获得了35.7 dB的*EMI SE*，同时吸收对电磁屏蔽机制作出的贡献高达95%，这表现出共混物中微波吸收的改善。如上所述，通过球磨技术实现CNT在复合材料中的均匀分散以获得期望的EMI屏蔽性能是可行的。尽管以

上采用物理修饰碳纳米管的方案在一定程度上可以达到使CNT良好分散的效果，但在实际的实验过程中，往往采用物理修饰协同化学修饰的方式，以期达到更加优异的*EMI SE*。

2.2 石墨烯

石墨烯（GF）是一种由碳原子的sp^2杂化连接形成的二维单原子层晶体。其碳原子按蜂窝状晶格结构单元排列，除了以σ键与其他3个碳原子相连之外，其余π电子与其他碳原子的π电子形成允许电子自由移动的π电子离域，从而使石墨烯具有优异的导电性能[33]。由于石墨烯具有高导电率、导热系数等优异特性，理论上可在较低的导电填料含量时就可以获得较高的电磁屏蔽性能，于是吸引了很多研究者的注意力。在早期的研究中，研究集中在将石墨烯分散到聚合物基体中，以增强复合材料的有效导热性和导电性。然而，由于石墨烯和基体之间的高热界面电阻，热性能仅得到了适度的改善。但石墨烯由于粒子间的范德华力和π-π键，很难单独存在于基体内部，容易发生聚集和堆叠，使得复合材料的力学性能成本增加[34]。于是对石墨烯进行改性处理导致稳定的分散并增强所得聚合物复合材料的热、机械和电学性能是十分必要的。为了进一步减少填料含量和避免团聚现象的出现，可以通过表面官能化石墨烯或使用混合填料来制备聚合物复合材料。

2.2.1 *石墨烯的表面官能化*：一般来说，石墨烯填充聚合物基电磁屏蔽材料是在氧化石墨烯的基础上制备的。氧化石墨烯(GO)是石墨烯最易获得的前体，由于GO中含氧官能团的存在，赋予其在水和极性有机溶剂中的良好分散性，已经被不少研究者视为具有有效EMI屏蔽的有前途的电磁屏蔽碳系填料。Shen等通过直接蒸发GO悬浮液来制备GO薄膜，再在2000 ℃下经热退火对GO薄膜进行还原和石墨化，获得了石墨烯薄膜（GF-2000）[35]。石墨化后的GF-2000，因为结构变化包括脱氧、更好的有序堆叠和缺陷修复，表现出优异的导电性（≈1000 S/cm），远高于原始GO（≈6.0×10^{-4} S/cm）。随着电导率的显著增加，厚度仅为8.4 μm的GF-2000样品*EMI SE*可以达到19.1 dB。

随着电磁检测技术的进一步发展和应用，对电磁屏蔽材料的设计与制造研究带来了迫切需求。这不仅要求对如何进一步改善材料的*EMI SE*进行更深入的研究，以期达到更好的电磁屏蔽效果，而且在轻量化方面也提出了更高的要求。泡沫石墨烯（G-foam）是由石墨烯及其衍生物制备的3D石墨烯结构，其中的长距离连续互连网络有利于增强材料的导电性，同时石墨烯薄层的堆叠和折叠以及孔结构可以增强材料的反射面积，增加材料的多重反射损耗，并进一步提高材料的电磁屏蔽效率。另外，石墨烯泡沫的超高孔隙率可以降低材料的密度。由于很难直接从石墨烯制备石墨烯泡沫，Shen等通过前文中所叙述的蒸发GO悬浮液来制备GO膜的基础上，使用肼发泡法从GO膜制备G-foam以及对GO膜进行热还原制备石墨烯薄膜（G-film）（如Fig.5所示）[36]。由于G-film具有高电导率，使得在8.2~59.6 GHz的宽频带内的平均*SE*总值约为(20.1±0.9) dB；尽管G-foam的电导率较低，但由于其微孔结构的存在形成内部多重反射，使得其平均*SE*总值提高至约(26.3±0.7) dB，电磁屏蔽效率增强。

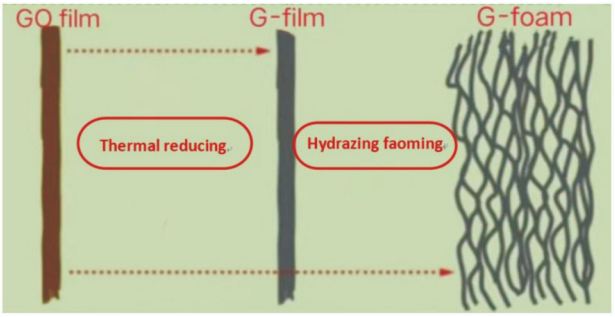


Fig. 5 Schematic representation of fabrication process of G-film and G-foam[36]

另外，杂原子掺杂石墨烯材料显示出高效的电磁屏蔽效能，这是由于掺杂导致的碳晶格的结构缺陷有助于散射和多次内部反射降低微波能量。而由于强电负性和大尺寸，在石墨烯层中直接掺杂氧原子并不容易。因GO在基面（羟基和环氧基）和边缘（羰基和羧基）含有氧官能团，同时氧官能团的量可以通过物理/化学反应容易地改变，这使得GO成为杂原子掺杂石墨烯最合适的前体[37]。Shahzad等在低温下合成氟掺杂还原氧化石墨烯（FrGO）。与未掺杂的石墨烯相比，厚度仅为0.35 mm的FrGO的电导率为750 S/m，在Ku波段的*EMI SE*达到22 dB，实现了电导率65%以上的增长以及*EMI SE*近100%的增加[38]。

上述研究概述了石墨烯的表面官能化策略，这



Fig. 6 Preparation process diagram of PVDF/Fe_3O_4/CNTs composite membrane [41]

些策略赋予了石墨烯基材料进一步提高电磁波屏蔽和吸收应用性能的潜力。然而,在实际的操作中仍存在能耗大和操作复杂等问题,如何优化实验步骤以成为亟待解决的挑战。

2.2.2 *石墨烯的填料复合*:由于石墨烯受限于单一结构和低渗透率,纯石墨烯材料的电磁屏蔽效果难以进一步提高。因单一的导电填料不能达到研究者的预期效果,为了获得更好的*EMI SE*,通常需要将石墨烯与其他材料(如碳纳米管、磁性纳米粒子、金属、二维材料和聚合物)聚合,从而获得导电复合材料。

Zhou等利用碳纳米管和石墨烯的协同效应,制备了一种制备石墨烯-碳纳米管复合薄膜(GCF)[39]。在GF中添加20%的CNTs时,导电率从1.78×10^5 S/m增加到2.74×10^5 S/m,导热率从510 W/(m·K)增加到1154 W/(m·K),*EMI SE*从50 dB左右增加到60 dB左右。可见,CNT的加入显著提高了石墨烯基复合薄膜的导电和导热性,这是因为碳纳米管可以填充到石墨烯片之间的空隙中,并与相邻的石墨烯片架桥,形成较好的导电网络。石墨烯和碳纳米管的协同效应将有助于改善导电性、导热性和EMI屏蔽应用等,设计具有更高性能的碳系聚合物基电磁屏蔽材料。

另外,CNT或石墨烯和磁性纳米颗粒的两相混合已广泛应用于EMI屏蔽复合材料。这是由于基于微波吸收机制,电磁辐射吸收材料通常可分为2种类型——介电损耗和磁损耗材料[40]。而纯单相碳填充纳米复合材料不能提供有效的磁滞损耗效应,使得它们在电磁波吸收方面存在局限性。为了克服这一缺点,介电损耗和磁损耗相结合的复合材料对电磁波的吸收非常显著。Cheng等通过溶液处理和压缩成型方法制备了具有不同MWCNTs或石墨烯纳米片(GNPs)含量的PVDF/Fe_3O_4/MWCNTs和PVDF/Fe_3O_4/GNPs复合材料(如Fig.6所示)[41]。当质量分数为8%时,它们的*EMI SE*分别从14.1 dB增加到32.7 dB和16.2 dB增加到35.6 dB。这是由于能够提供磁损耗的Fe_3O_4磁性纳米颗粒与CNT或GNP的协同作用所导致的结果。此外,所制备的薄膜具有较高的热导率,可以将微波能量转化为焦耳加热系统。这些功能膜在制造具有快速散热的高效EMI屏蔽器件方面具有潜在的用途。

MXene是近年来开发的一种新型二维材料,MXene由于其优异的导电性和典型的二维层状结构,是一种非常有前途的控制电磁污染的材料。如果将MXene引入石墨烯中,势必会有效提高复合材料的电导率,从而获得令人满意的EMI屏蔽性能[42]。Li等通过刀片涂布工艺制备得到MXene/GNP-PVDF复合薄膜,该薄膜在电导率、*EMI SE*等方面均表现出协同增强,分别为7423 S/m和36.3 dB[43]。这是由于MXene和GNP之间的协同效应策略,使得在聚合物层状薄膜中构建形成直接接触的导电网络,这项工作为多功能EMI屏蔽薄膜的设计和制备提供了一种简单的协同策略。综上,可见引入含有2种或多种不同几何形状的碳纳米颗粒的混合填料,诱导2种填料形成共支撑网络,从而降低总填料负载是一种十分有效的方法。

3　结语

在过去的数十年内,电子信息技术取得了巨大的进步,这种技术的密集增长不可避免地导致了电磁干扰(EMI)问题。因此,为了保护电子设备免受电磁干扰并确保人身安全就需要对现代高效电磁屏蔽材料的开发给予高度重视。由于填料的导电性是影响聚合物基EMI屏蔽材料屏蔽效果的重要因素,石墨烯、碳纳米管等填料的引入,赋予了聚合物基体良好的导电性。另外,引入磁损耗也是提高*EMI SE*的有效措施,而且能够有效增加进入复合材料内部的吸收损耗,有利于制备具有高吸收性能的EMI屏

蔽材料。为了设计有效的电磁屏蔽材料，本文通过探究石墨烯和碳纳米管制备、改性方式对电磁屏蔽效能的影响，得出了对碳材料进行改性可以明显改善其在聚合物基体中的分散性，从而有利于构建良好的导电网络，提高*EMI SE*。值得注意的是，碳纳米管和石墨烯作为综合性能优异的碳材料，在电磁屏蔽领域具有广阔的应用前景，但目前还存在着生产成本高、难以实现工业化等难题，为了使得其应用范围更加广泛，需早日突破生产技术难题。

参考文献:

[1] Chung D. Carbon materials for structural self- sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing [J]. Carbon, 2012, 50:3342-3353.

[2] Baan R, Grosse Y, Lauby- Secretan B, *et al*. Carcinogenicity of radiofrequency electromagnetic fields [J]. Lancet Oncol, 2011, 12: 624-626.

[3] Schüz J, Ahlbom A. Exposure to electromagnetic fields and the risk of childhood leukaemia: a review [J]. Radiation protection dosimetry, 2008, 132: 202-211.

[4] 卢敬叁. 电磁辐射污染环境[J]. 工业计量, 1997 (1): 27-29.
Lu J S. Electromagnetic Radiation Pollution of the Environment [J]. Industrial Metrology, 1997(1): 27-29.

[5] 黄维嘉. 我国电磁辐射污染防治法律制度研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
Huang W J. Study on the legal system of prevention and control of electromagnetic radiation pollution in China[D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.

[6] 何和智, 姚衍东. 碳系填充型聚合物屏蔽材料最新进展[J]. 化工进展, 2011, 30(4): 802-806.
He H Z, Yao Y D. Research progress of carbon- filled electromagnetic shielding polymer composites [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(4): 802-806.

[7] 张柏宇, 苏小明, 邓祥. 聚苯胺导电复合材料研究进展及其应用[J]. 石化技术与应用, 2004, 22(6): 461-466.
Zhang B Y, Su X M, Deng X. Electric conducting polyaniline composites and their applications [J]. Petrochemical Technology & Application, 2004, 22(6): 461-466.

[8] 孙天厚, 邓建国, 张军华. 填充型电磁屏蔽复合材料[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(5): 4-9.
Sun T H, Deng J G, Zhang J H. Filling type electromagnetic shielding composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2010, 40(5): 4-9.

[9] 李星华. 聚合物基功能纳米复合材料的制备及导电导热与电磁屏蔽性能的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
Li X H. Preparation of functional polymer nanocomposites and their electrical, thermal and electromagnetic interference shielding properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.

[10] Shen B, Zhai W, Zheng W. Ultrathin flexible graphene film: an excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24: 4542-4548.

[11] 钱伟, 何大平, 李宝文. 石墨烯基电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(7): 14-23.
Qian W, He D P, Li B W. Recent progress on graphene- based materials for electromagnetic interference shielding applications [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(7): 14-23.

[12] 尹富强, 赵玉辰, 李赵春. 碳系填料改性导电聚合物复合材料的研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(4): 39-42.
Yin F Q, Zhao Y C, Li Z C. Research progress on carbon-based fillers modified conductive polymer composites [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(4): 39-42.

[13] Liang C, Gu Z, Zhang Y, *et al*. Structural design strategies of polymer matrix composites for electromagnetic interference shielding: a review[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13: 181.

[14] 谭妍妍,尚晓煜,孙俊卓,等. 聚偏氟乙烯基电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(12): 155-161.
Tan Y Y, Shang X Y, Sun J Z, *et al.* Progress of polyvinylidene fluoride electromagnetic shielding materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12): 155-161.

[15] Sang M, Wang S, Liu S, *et al*. A hydrophobic, self- powered, electromagnetic shielding PVDF- based wearable device for human body monitoring and protection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 47340-47349.

[16] 赵灵智, 胡社军, 何琴玉, 等. 电磁屏蔽材料的屏蔽原理与研究现状[J]. 包装工程, 2006, 27(2): 1-4.
Zhao L Z, Hu S J, He Q Y, *et al*. Shielding principle and research progress of electromagnetic shielding materials [J]. Packaging Engineering, 2006, 27(2): 1-4.

[17] Lee S H, Kang D, Oh I K. Multilayered graphene- carbon

nanotube- iron oxide three- dimensional heterostructure for flexible electromagnetic interference shielding film [J]. Carbon, 2017, 111: 248-257.

[18] Francis A P, Devasena T. Toxicity of carbon nanotubes: a review [J]. Toxicology and Industrial Health, 2018, 34: 200-210.

[19] 王翊,刘元军,赵晓明.碳系电磁屏蔽材料的研究进展[J].现代纺织技术,2021,29(1):1-11.
Wang Y, Liu Y J, Zhao X M. Research progress of C- series electromagnetic shielding materials [J]. Advanced Textile Technology, 2021, 29(1): 1-11.

[20] 刘洋. 碳纳米片的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2012.
Liu Y. The preparation of carbon nanosheet and its properties [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.

[21] 范静静. 基于碳纳米管复合体系导电棉织物的制备及其性能研究[D]. 无锡:江南大学, 2018.
Fan J J. Preparation and properties of conductive cotton fabric based on carbon nanotube composite system[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.

[22] 梁更耿. 改性碳纳米管填充PVDF/PC复合材料结构与性能研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2011.
Liang G G. Study on structure and properties of modified carbon nanotubes filled PVDF/PC composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2011.

[23] Banerjee J, Dutta K. Melt - mixed carbon nanotubes/polymer nanocomposites [J]. Polymer Composites, 2019, 40: 4473-4488.

[24] Wang N, Pandit S, Ye L, *et al*. Efficient surface modification of carbon nanotubes for fabricating high performance CNT based hybrid nanostructures [J]. Carbon, 2017, 111: 402-410.

[25] Wang C, Gan X, Tao J, *et al*. Compression and electromagnetic shielding properties of CNTs reinforced copper foams prepared through electrodeposition [J]. Vacuum, 2019, 167: 159-162.

[26] 张东升, 刘正锋. 碳系填充型电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23: 13-18.
Zhang D S, Liu Z F. Research progress of carbon- filled electromagnetic shielding composites [J]. Materials Reports, 2009, 23: 13-18.

[27] Shin B, Mondal S, Lee M, *et al.* Flexible thermoplastic polyurethane- carbon nanotube composites for electromagnetic interference shielding and thermal management [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129282.

[28] Kaushal A, Singh V. Electromagnetic interference shielding response of multiwall carbon nanotube/polypropylene nanocomposites prepared via melt processing technique [J]. Polymer Composites, 2021, 42: 1148-1154.

[29] 王一科. 多壁碳纳米管改性聚合物复合材料的分散方法与性能研究[D]. 武汉:武汉纺织大学, 2019.
Wang Y K. Study on dispersion method and properties of multi-walled carbon nanotubes modified polymer composites[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2019.

[30] 顾怡, 王静荣, 徐海萍, 等. 碳纳米管/氮化硼/聚偏氟乙烯三相复合材料的制备及其介电性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2021, 47(2): 19-25.
Gu Y, Wang J R, Xu H P, *et al.* Preparation and dielectric properties of carbon nanotube/boron nitride/polyvinylidene fluoride three- phase composites [J]. Journal of Donghua University(Natural Science), 2021, 47(2): 19-25.

[31] Kotsilkova R, Ivanov E, Bychanok D, *et al.* Effects of sonochemical modification of carbon nanotubes on electrical and electromagnetic shielding properties of epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2015, 106: 85-92.

[32] Menon A V, Madras G, Bose S. Magnetic alloy - MWNT Heterostructure as efficient electromagnetic wave suppressors in soft nanocomposites [J]. ChemistrySelect, 2017, 2: 7831-7844.

[33] 刘旭琳, 罗蕙敏, 刘元军, 等. 石墨烯及其在电磁屏蔽领域的研究进展[J]. 染整技术, 2019, 41(11): 1-6.
Liu X L, Luo H M, Liu Y J, *et al*. Graphene and its research progress in electromagnetic shielding [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2019, 41(11): 1-6.

[34] Jia Z, Zhang M, Liu B, *et al.* Graphene foams for electromagnetic interference shielding: a review [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3: 6140-6155.

[35] Shen B, Zhai W, Zheng W. Ultrathin flexible graphene film: an excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24: 4542-4548.

[36] Shen B, Li Y, Yi D, *et al*. Microcellular graphene foam for improved broadband electromagnetic interference shielding [J]. Carbon, 2016, 102: 154-160.

[37] Kumar R, Sahoo S, Joanni E, *et al*. Heteroatom doping of 2D graphene materials for electromagnetic interference shielding: a review of recent progress [J]. Critical Reviews in Solid State and

Materials Sciences, 2022, 47: 570-619.

[38] Shahzad F, Zaidi S A, Koo C M. Synthesis of multifunctional electrically tunable fluorine- doped reduced graphene oxide at low temperatures [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 24179-24189.

[39] Zhou E, Xi J, Guo Y, *et al.* Synergistic effect of graphene and carbon nanotube for high- performance electromagnetic interference shielding films [J]. Carbon, 2018, 133: 316-322.

[40] Wu Y, Wang Z, Liu X, *et al*. Ultralight graphene foam/conductive polymer composites for exceptional electromagnetic interference shielding [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 9059-9069.

[41] Cheng H, Wei S, Ji Y, *et al*. Synergetic effect of Fe_3O_4 nanoparticles and carbon on flexible poly (vinylidence fluoride) based films with higher heat dissipation to improve electromagnetic shielding [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 121: 139-148.

[42] Fan Z, Wang D, Yuan Y, *et al.* A lightweight and conductive MXene/graphene hybrid foam for superior electromagnetic interference shielding [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122696.

[43] Li Y, Zhang D, Zhou B, *et al.* Synergistically enhancing electromagnetic interference shielding performance and thermal conductivity of polyvinylidene fluoride-based lamellar film with MXene and graphene [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 157: 106945.

Progress in Research of Modified Carbon-Based Fillers Filled Polymer Matrix Electromagnetic Shielding Composites

Xiao Zhan，Yanyan Tan，Jingyu Du，Renyuan Yang，Daohai Zhang，Kaixiang Zou

（*College of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China*）

ABSTRACT: In order to meet the development trend of lightweight and highly integrated electronic equipment and social health needs, lightweight, low- cost, and corrosion resistant electromagnetic shielding materials are increasingly favored. Carbon based conductive fillers, especially carbon nanotubes and graphene, have been widely used in polymer based electromagnetic shielding composites. However, the application of carbon based conductive filler particles often has a negative impact on electromagnetic shielding effectiveness due to their limited dispersion in the polymer matrix, which hinders their interaction with the polymer matrix. In this review, the typical modification methods and electromagnetic shielding properties of carbon nanotubes, graphene, and related composites were introduced, hoping to provide a good design idea for their application in polymer based electromagnetic shielding composites.

Keywords: carbon fillers; graphene; carbon nanotubes; electromagnetic shielding; composites