

金属电磁屏蔽材料的研究进展

黎嘉威¹, 马泽南^{1,2}, 贺爱娜¹, 董亚强¹, 满其奎¹, 刘新才²

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院磁性材料与器件重点实验室, 浙江 宁波 315201;

2.宁波大学 材料科学与化工学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 电磁屏蔽是抑制电磁干扰并实现电磁兼容的重要手段. 金属材料是目前应用最广泛的电磁屏蔽材料, 随着 5G 通信、物联网、智能消费电子等领域的快速发展, 金属材料在电磁屏蔽材料领域的应用趋于轻薄化、宽频化和多功能化, 近年来引起广泛关注. 本文从金属型和金属氧化物型电磁屏蔽材料的制备、性能及应用等方面, 综述了近 3 年有关金属材料在电磁屏蔽领域的国内外研究进展, 重点对材料的成分、电磁屏蔽效能、材料的厚度、适用频率之间的关联性进行分析 and 介绍, 并展望其未来的发展趋势.

关键词: 电磁屏蔽; 金属材料; 屏蔽机制; 屏蔽效能

中图分类号: TG14

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2022) 04-0093-16

电磁屏蔽材料能有效解决电磁波引起的电磁干扰和电磁兼容问题, 是电子设备的必需品, 对社会经济、居民生活和国防建设等具有重要意义. 电磁波引起的电磁干扰(Electromagnetic Interference, EMI)不仅直接影响电子设备的正常工作, 还会造成电子信息泄密, 危害国家安全^[1]. 此外, 长期处于一定频率的电磁波辐射之下, 人体还会出现记忆力减退、视力下降、身体机能紊乱等问题^[2-5]. 电磁屏蔽材料可通过反射、吸收电磁波来降低或消除电磁干扰的影响, 市场潜力巨大. 据 BCC Research 发布的报告显示, 2018 年全球电磁屏蔽材料的市场规模为 70 亿美元, 预计 2023 年将达到 92.5 亿美元, 年复合增长率为 5.7%. 随着电子元器件向小型化、轻量化、集成化和高功率方向发展, 针对现有市场和未来发展需求, 开发新型高性能电磁屏蔽材料已经成为当今社会的热门话题和研究热点. 近年来, 各个国家和地区在开发高性能电磁屏蔽材料方面投入了大量的人力和物力, 极大推动了电磁屏蔽材料产业和学科的发展. 本文简述和分析了近 3 年国内外有关金属材料在电磁屏蔽领域的研究现状, 并展望其未来的发展趋势.

1 电磁屏蔽效能

电磁屏蔽是指电磁波在穿过屏蔽材料时, 其能量由于屏蔽材料的吸收和反射等作用而衰减的现象^[6]. 根据 Schelkunoff 理论^[7], 电磁屏蔽效能可表示为 $S_E = A + R + B$, 单位为分贝(dB), 式中, A 代表材料对电磁波的吸收损耗, R 代表材料对电磁波的反射损耗, B 代表电磁波在材料内部的多次反射损耗. 对于远场平面波来说, 上述 3 个损耗可由下式分别表示^[8]:

$$A = 1.3 \lg \sqrt{f \mu_r \sigma_r}, \quad (1)$$

$$R = 168 - 10 \lg(f \mu_r / \sigma_r), \quad (2)$$

$$B = 20 \lg(1 - e^{-2t/\delta}), \quad (3)$$

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu_r \sigma_r}}, \quad (4)$$

式中: t 为厚度; μ_r 为相对磁导率; σ_r 为相对电导率; f 为频率; δ 为趋肤深度.

由以上公式可知, 电导率高、磁导率高的材料在低频与高频电磁场中的吸收损耗 A 均突出, 电导率高的材料在高频电磁场中的反射损耗 R 突出. 金属材料的电导率相比于碳材料以及部分导电高分

子材料具有优势. 其中, 金属材料的电导率很高, 如 Ag 为 $6.1 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, Cu 为 $5.7 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, Fe 为 $1.0 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. 碳材料通过合理的结构设计使电导率较高, 但略低于部分金属, 如碳纳米管电导率为 $1.0 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. 高分子化合物电导率较低, 如掺杂后的聚吡咯高分子化合物电导率可达 $1.0 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 通常只作为载体出现在电磁屏蔽材料中. 并且, 铁磁性金属材料磁导率远超其他材料, 如硅钢相对磁导率达 7 000~10 000, 坡莫合金相对磁导率为 20 000, 非晶合金材料相对磁导率可达 60 000, 而碳材料的相对磁导率低于 1. 综合以上分析, 金属材料在磁导率、电导率性能方面具有优势, 是实现电磁屏蔽的主要材料.

金属材料及其衍生物通常可作为电磁波的主要屏蔽体, 并可分为金属型与金属氧化物型. 其中, 金属型电磁屏蔽材料又可按照其复合材料的形式分为纯金属型和高分子复合型. 纯金属型电磁屏蔽材料通常具有机械强度高、热稳定性好等优势, 可直接制成板材、薄膜、丝材、片材或各类块体材料, 对电磁波进行屏蔽, 其电磁屏蔽效能受金属种类及结构影响^[9-12]. 金属与高分子复合型材料一般

具有柔性、易加工成型等优势. 金属常以纳米线、纳米颗粒、纤维等形态与高分子、纺织品等复合制备成具有多功能的电磁屏蔽材料^[13], 其中, 高分子一般作为基体或提供多孔等骨架结构来增强电磁波在材料内部的多次反射, 该类材料的电磁屏蔽性能优劣受金属填料含量和种类以及与基体结合方式等的影响^[14]. 金属氧化物型电磁屏蔽材料对高频电磁波的屏蔽效能较高, 其屏蔽效果的优劣受氧化物的电性能与磁性能影响较大. 本文对于近 3 年应用于电磁屏蔽的金属材料进行综述, 其相关性能详见表 1.

2 金属屏蔽板材

金属屏蔽板材向轻质化方向发展, 以 Mg 为主要元素, 通过添加其他颗粒(如粉煤灰)来改善结构, 或添加合金元素(如 Sm、Y、Fe、Zn)优化材料成分. 制备的板材既可克服传统金属材料质量大的缺点, 又具有良好的电磁屏蔽效能. 如 Lu 等^[15]将改性后的粉煤灰微球加入 AZ19Mg 合金中形成空心结构, 电磁波在空心结构内部被多次消耗, 使该材料可在 30 kHz~1.5 GHz 达到 82.5~78.9 dB 的屏蔽效能.

表 1 金属电磁屏蔽材料的类型、厚度、电磁屏蔽效能、适用频率

类型	填料	填料量/%	基体	厚度/mm	电磁屏蔽效能/dB	适用波段	参考文献
结构	Ni-Cu-P/Fe-Si-B	—	—	0.1	40	8~12 GHz	[8]
型电	Fe ₃₆ Co ₃₆ B ₂₀ Nb ₄ Si ₄	—	—	0.2~0.3	80	300 kHz~1.5 GHz	[21]
磁屏	Mg-3Zn	—	—	2.0	84.5~113.5	30~1 500 MHz	[16]
蔽材	ZK30	—	—	2.0	74.7~103.7	30~1 500 MHz	[16]
料	ZK30-1.0Sm	—	—	2.0	81~105.8	30~1 500 MHz	[16]
	ZK30-2.0Sm	—	—	2.0	79.5~110.7	30~1 500 MHz	[16]
	Mg/Ti	—	—	2.0	72	8.2~12.5 GHz	[18]
	Fe-Al	—	—	1.0	70~80	30 kHz~1.5 GHz	[20]
	AZ19Mg-FACs	—	—	3.0	82.5~78.9	30 kHz~1.5 GHz	[15]
	Al	—	Epoxy	0.024	30.7~46.8	8~12 GHz	[22]
	Fe	15	Mg	2.0	75	8.2~12.4 GHz	[19]
	Fe	5	Mg	2.0	73	8.2~12.4 GHz	[19]
	Fe	0	Mg	2.0	66	8.2~12.4 GHz	[19]
	Zn-Al	—	—	0.1~0.7	50~120	14 kHz~18 GHz	[24]
	Cu	—	—	0.1~0.7	50~90	14 kHz~18 GHz	[24]
	Cu Foil	—	—	0.01	70	8.2~12.4 GHz	[23]
	Al Foil	—	—	0.008	66	8.2~12.4 GHz	[23]
	Mg-Zn-Y	—	—	2	80	400 MHz	[17]

(续表)

类型	填料	填料量/%	基体	厚度/mm	电磁屏蔽效能/dB	适用波段	参考文献
高分子复合材料	NiNWs(镍纳米线)	9	PVDF	0.06	43	8.2~12.5 GHz	[43]
	Ni-W-P/PANI	—	PI	0.107	60~105	300 kHz~3 GHz	[62]
	Ni-Co	—	Carbon fiber	1.5	75~80	1~1.5 GHz	[74]
属型	AgNPS(银纳米颗粒)	0.5~10	PVA/Ppy	3.0	31~35	8~12 GHz	[60]
电磁屏蔽材料	AgNPS	10	PVA	2.0	51	1~12 GHz	[54]
	AgNW(银纳米线)	—	PDMS	0.002 5	20~42	8.2~14.2 GHz	[48]
	Ni-chain	—	PVDF	0.2~0.5	15~35.4	18~27 GHz	[41]
	Red mud	25~75	PANI	3.0	33~41	8.2~12.4 GHz	[78]
	AgNPS/frgo	5	WPU	2.0	35	8.2~12.4 GHz	[45]
	FeCo/MWCNT	10/5	PVDF	5.0	39	8~18 GHz	[39]
	n-Fe(纳米晶铁)	—	PVDF	1.93	40.21	8~12 GHz	[40]
	n-iron/FeC/graphite	—	PVDF	4.3	23.9	8~18 GHz	[42]
	CuEBs	—	PS	—	80~62.1	300 kHz~12 GHz	[51]
	Ag	5.89*	Polylactic acid	1.5	50	8~12 GHz	[52]
	AgNW	50	PPY	0.1	48.4	8~12 GHz	[61]
	AgNW	28.6	PU	2.3	64	8.2~12.4 GHz	[44]
	Ag/MWCNT	3.7	Melamine	2.0	68.1	0.05~18 GHz	[46]
	AgNWs/MWCNT	2	Cellulose	0.002	23.8	1 GHz	[68]
	Co 纳米粒子	15.79	SG-G	2.0	47~55	12.4~18 GHz	[73]
	NdFeB/MWCNT	30	epoxy	1.1	34.09	8.2~12.4 GHz	[59]
	AgNPs	4.58	LM	0.055 4	76.2	0.01~3.0 GHz	[72]
	CuNPs	4.58	LM	0.058 5	52.6	0.01~3.0 GHz	[72]
	AgNWs/rGO	0.76	PDMS	2±0.2	34.1	8.2~12.4 GHz	[47]
	n-Cu/GO	4.8	CPU	2.0	55.6	0~9 GHz	[55]
	AgNPs	25	PP/PDA/PDMS	—	71.2	8~12 GHz	[50]
	Ni-coated C-fiber	2.35*	Epoxy	2.0	40.83	8.2~12.4 GHz	[77]
	Ni-NiFe ₂ O ₄	40	ABS	0.92	61.85~54.81	8.1~12 GHz	[49]
	FeCo/rGO/n-Ag	10	WPU	0.3	50.5	8~12 GHz	[57]
	Ag	7.75	PLA	1.0	36.9	8.2~12.4 GHz	[53]
金属	AgNW(银纳米线)	3	PU	0.6	63.9	8~12 GHz	[56]
织物	Cu-Ni-Gd/DoPA	96.8	LN	—	27.82~35.99	30~4 500 MHz	[70]
	SS/PET/BC	—	—	0.611	30~50	1 000~3 000 MHz	[69]
	NI-Fe-P	—	—	—	69.2~80.3	3 00 kHz~1.5 GHz	[58]
	Cu-SUS	—	CFRP	0.06	95	0.5~1.5 GHz	[76]
	Ni-Cu	—	CFRP	0.06	93	0.5~1.5 GHz	[76]
	SUS-Ni	—	CFRP	0.06	94	0.5~1.5 GHz	[76]
	Cotton-Cu	—	—	1.84	30.96	0~3 000 MHz	[64]
	LF/Ni	—	PPY	—	43.5	0.3~1 GHz	[71]
	Ag	—	PANi/PI	—	54~90	30 kHz~3 GHz	[63]
	AgNP	1.61*	Cotton fiber	0.5	71	8~12 GHz	[67]
	AgNP	9.35*	Cotton fiber	0.5	111	8~12 GHz	[67]

(续表)

类型	填料	填料量/%	基体	厚度/mm	电磁屏蔽效能/dB	适用波段	参考文献
金属	Ag/Al	—	Cotton fiber	0.4	26.8	0.3~3 000 MHz	[65]
织物	Ag	—	Cotton fiber	0.000 2	20	0~18 GHz	[66]
	Ni-P-CFFs	—	Epoxy	1.5	60~105	30~1 500 MHz	[75]
金属	NPM/Ni films	—	—	0.1	77	8~12 GHz	[35]
薄膜	Ag-p-st(铁硅铝)	—	—	0.000 24	75~55	300 kHz~10 GHz	[28]
	AgNPS	—	PET	0.56	60.49~54.72	0.045~1.0 GHz	[26]
	Ni-Co	—	PAN/PU	0.18	77.8	8.0~26.5 GHz	[36]
	Cu film	—	Natural fiber	—	48.3	8~12 GHz	[33]
	Niseed/PET+Ag layer	—	—	0.001 08	41.8~35.5	0~1 GHz	[27]
	Cu film	—	SNFP	0.003 8	25.5	8~12.4 GHz	[32]
	Ag/Cu	—	—	0.000 09	26	8~40 GHz	[31]
	Cu/Ag film	—	—	0.000 52	51	0.4~4 GHz	[25]
	FeCoNi/glass	—	—	0.001 5	37	8~12 GHz	[37]
金属	Ba _{0.6} Sr _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉	91	Polypyrrole	—	37.49	8.2~12.5 GHz	[90]
氧化	n-Fe ₃ O ₄	—	PEDOT	0.2	13~17	8~12 GHz	[88]
物电	LSCO	—	Epoxy	2.0	22~31	8.2~18 GHz	[83]
磁屏	Ni _{1-x} Mg _x Fe ₂ O ₄	—	—	—	10~17	8~12 GHz	[91]
蔽材	Fe ₃ O ₄ /rGO	—	—	0.002	7.5~11.2	2~10 GHz	[89]
料	Fe ₃ O ₄ /MWCNTS	—	PVDF/(HOPE/PS)	2.5	20~25	8~12 GHz	[81]
	Fe ₃ O ₄ /MWCNTS	—	HOPE/(PVDF/PS)	2.5	17~23	8~12 GHz	[81]
	Fe ₃ O ₄ /BST/RGO	—	Polypyrrole	2.5	44.4~48.58	8.2~12.4 GHz	[82]
	NiO	0.75~15	PVDF	0.3	14~22	8~18 GHz	[87]
	Fe ₃ O ₄ /SWCNH	10	PVDF	2.0	29.7	14.5~20.0 GHz	[84]
	Sr _{0.8} Pr _{0.2} Fe _{11.85} Co _{0.15} O ₁₉	—	—	2.0	27.4	12~18 GHz	[85]
	BiFeO ₃	—	—	2.0	8~7	8~12 GHz	[86]
	BaFe ₇ (MnTi) _{2.5} O ₁₉	—	—	2.0	12~10	8~12 GHz	[86]
	Fe ₃ O ₄ /TAGA	2.7	Epoxy	3.0	35	8~12 GHz	[80]
	YIG(钇铁石榴石)	20	PANI	4.0	44.8	8~18 GHz	[79]

注: 表中填料量为质量百分数; *表示填料量为体积百分数。

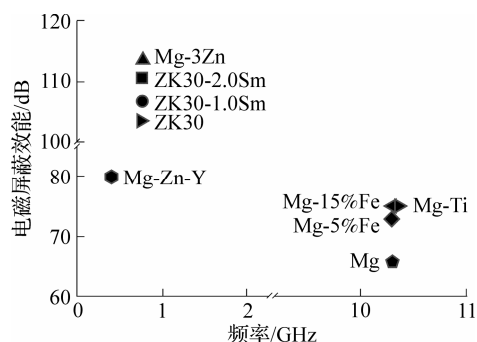
Yang 等^[16]制备了 Mg-Zn、Mg-Zn-Zr 及 Mg-Zn-Zr-Sm 等合金体系, 并发现 Zr 元素能够细化晶粒, 而稀土元素 Sm 可以改善材料的电磁屏蔽效能, 所以该系列合金在 30 kHz~1.5 GHz 的屏蔽效能达 80 dB 以上。Liu 等^[17]通过合金铸造方式制备了 Mg-Y-Zn 合金, 其在 400 MHz 时的电磁屏蔽效能高达 80 dB。

传统金属板材在电磁波频率较高时, 屏蔽效能较低, 因此可通过在合金中添加 Ti 元素增强电磁波的多次反射, 添加 Fe 元素增强材料对电磁波的吸收。如 Pandey 等^[18]制备 Mg-Ti 合金在 8.2~12.5 GHz 的屏蔽效能可达 72 dB。此外, 他们还利用解

体熔融沉积法将 Mg 和 Fe 在石墨坩埚中加热制备成合金, 并通过控制 Mg 合金中 Fe 的体积分数来改善其屏蔽效能^[19]。当 Fe 体积分数为 15% 时, 材料反射损耗略有降低, 但由于 Fe 元素的添加, 材料整体吸收损耗改善, 在 8.2~12.4 GHz 的电磁屏蔽效能达到 75 dB。但上述材料的厚度有待进一步优化。

此类材料测试厚度多为 2 mm, 图 1 即为该厚度下金属板材电磁屏蔽材料适用频率与电磁屏蔽效能的关系。根据图 1 可知, Mg 合金在高频低频均有良好的电磁屏蔽效果。稀土元素的加入可增强材料在低频电磁场中的屏蔽效能, 随稀土比例增

大, 电磁屏蔽效能增大, 这是稀土元素改变屏蔽材料内部组织结构而引起的. 在 Mg-Fe 合金中, Fe 质量百分率越高的材料, 其电磁屏蔽效能越高. 由于 Fe 的加入可以提高材料磁性能, 使得材料对电磁波的吸收损耗增加, 进而改善电磁屏蔽效能.



图中符号代表材料屏蔽效能的平均值所对应的频率

图1 金属板材电磁屏蔽材料适用频率、电磁屏蔽效能关系

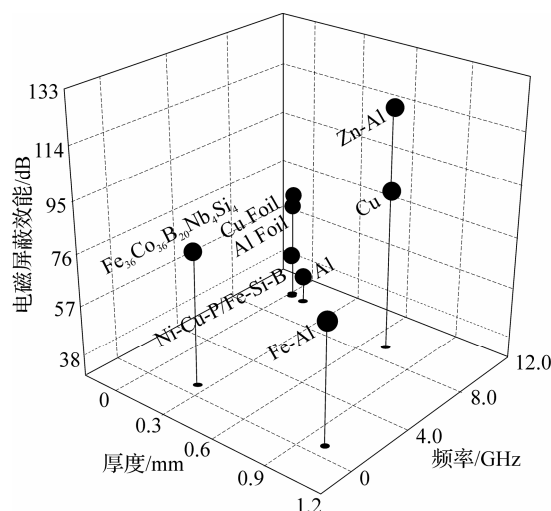
3 金属板材表面加屏蔽金属膜

材料厚度增加, 质量会随之增大, 为减轻负荷, 可在金属板材表面添加屏蔽金属膜, 然而屏蔽膜的吸收损耗及反射损耗并不理想. 为保持屏蔽效能, 常采用多层结构. 如 Ma 等^[20]通过热压和热处理设计三明治结构, 此结构使电磁波在 Al/Fe 界面上产生多次反射损耗. 在 30 kHz~1.5 GHz 频率下, 该材料屏蔽效能可达到 70~80 dB. 倪晓俊等^[21]利用等离子喷涂技术将非晶态 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{20}\text{Nb}_4\text{Si}_4$ 粉末喷涂在铜管和铝板表面, 使电磁屏蔽层具有高强度、低厚度、高屏蔽效能特点. 表面喷涂的非晶层厚度只有 0.2 mm, 在 300 kHz~1.5 GHz 频率范围内, 屏蔽效能可达到 80 dB. 但热喷涂容易导致粉末氧化, 所制备的涂层性能仍有很大的改善空间.

金属板材表面在添加含有磁导率高(如 Ni)、电导率高(如 Cu)的元素后, 对于高频电磁波屏蔽效果良好. 如 Zhang 等^[8]利用化学镀方式将 Ni-Cu-P 镀在 Fe-Si-B 非晶条带上, 构建多层屏蔽结构, 材料拉伸强度达 1.6 GPa, 且超薄柔性. 样品厚度仅为 0.1 mm 时, 在 8~12 GHz 的屏蔽效能达到 40 dB, 原因主要源于样品优异的软磁性能、高导电性以及构建的多层界面间的电磁波损耗. 但非晶条带尺寸有限, 如何进行大面积电磁屏蔽仍具挑战. Xia 等^[22]制备了含铝板的多层复合材料. 由于多层结构的存在, 界面处电磁波损耗增大, 该复合材料在 8~

12 GHz 的屏蔽效能达 46.8 dB, 且具有一定耐蚀能力. Shahzad 等^[23]制备了 Cu 箔和 Al 箔, 其中厚度仅 8 μm 的 Al 箔在 8.2~12.4 GHz 屏蔽效能达 66 dB. Lee 等^[24]利用电弧热喷涂技术制备了 0.1~0.7 mm 厚的 Cu 和 Zn-Al 涂层, 其在 14 kHz~18 GHz 的屏蔽效能最高均可达到 90 dB 以上. 上述材料主要以反射电磁波为主, 易造成二次污染, 因此如何提高上述材料吸收损耗也是本领域面临的挑战.

金属板材添加金属屏蔽膜后, 材料整体厚度下降. 该类材料最大厚度为 1 mm (图 2), 低于单纯金属板材, 这与材料的多层结构有关. 从图 2 中可知, 金属板材添加含有 Cu 元素的金属膜更适于高频电磁屏蔽. 其中, Cu 可制备成复合膜或金属箔的形式, 在降低厚度的同时能实现良好的电磁屏蔽, 且在材料厚度下降后, Fe 基金属屏蔽膜适用于较低频率电磁波的屏蔽.



图中圆球符号代表材料屏蔽效能的平均值所对应的厚度和频率(下图同)

图2 添加金属膜的金属板材材料厚度、适用频率、电磁屏蔽效能关系

4 高分子材料表面制备金属屏蔽膜

以金属板材作为基体, 材料整体密度下降空间有限, 而采用高分子后, 材料密度可大幅度下降. 在 高分子材料表面可采用化学方法沉积 Ag、Cu 等导电性优异的金属, 或采用 Ni 等导磁性优异的金属来获得良好的低频屏蔽效果. 如 Sim 等^[25]采用金属有机沉积方法制备 Cu/Ag 复合膜. 在 Ag 质量百分数为 2% 时, 该膜材料的电磁屏蔽效能最大, 在

0.4~4 GHz 时达到 51 dB. Oh 等^[26]在 PET 上利用常压等离子体还原反应沉积银纳米颗粒(AgNPs), 制备过程清洁高效. 多次沉积后, 电磁波在材料内部大量损耗, 该材料在 45 MHz~1 GHz 的屏蔽效能最高达 60.5 dB. 此外, 该团队还利用多次等离子沉积方法将 Ag、Ni 等离子沉积在聚合物表面, 沉积厚度仅 1.08 μm , 其在 0~1 GHz 的屏蔽效能为 41.8~35.5 dB^[27]. 但是金属沉积在聚合物表面会产生较大应力, 易导致镀层脱落. Sambyal 等^[28]利用普通化学镀方式在铁硅铝表面镀 Ag, 以提高材料对电磁波的吸收损耗. 该材料兼具高电导率、高磁导率, 在 300 kHz~10 GHz 的宽频范围具有 75~55 dB 的电磁屏蔽效能.

除采用化学沉积方法外, 通过磁控溅射等方式将纳米级或微米级厚度的金属沉积在基体表面也可制备金属屏蔽膜^[29-30], 这种方法得到的屏蔽膜内部分布均匀, 膜更加致密. 并且, 材料可获得透光、疏水等多功能特性, 其在高频电磁场中屏蔽效果较好. 如 Wang 等^[31]用磁控溅射法制备了掺杂 Cu 的 Ag 薄膜, 其透光度可达到 96.5%, 可用在屏蔽体窗口处. 该薄膜厚度仅有 88 nm, 可以与现有的一些工艺相衔接, 不会对工艺提出新的要求, 操控均灵活方便. 该薄膜在 X(8~12 GHz)、Ku(12~18 GHz)、Ka(18~27 GHz)、K(26.5~40 GHz) 4 个波段的平均屏蔽效能达到了 26 dB. Wang 等^[32]利用磁控溅射方法在天然纤维上制备 Cu 膜, 改善了纤维表面的疏水性, 其在 8~12 GHz 具有 25.5 dB 的电磁屏蔽效能.

磁控溅射时间会影响膜沉积均匀程度, 膜中元素分布越均匀, 材料屏蔽效能越高. 如 Xia 等^[33]通过磁控溅射制备 Cu 膜, 研究了 Cu 溅射时间对材料电磁屏蔽性能的影响. 沉积时间为 0.5~3 h 时, Cu 膜的屏蔽效能从 23.8 dB 增长到 48.3 dB. 随着时间的增长, 材料表面所溅射的 Cu 分布更加均匀, 使得材料表面更加光滑. 但相比于化学镀和电镀方式, 磁控溅射的效率较低, 制备成本仍偏高.

在高频电磁场中, 对膜进行合理的结构设计可以增强材料对于电磁波的屏蔽效果. 如 Qin 等^[34]利用激光烧蚀方法制备具有网格结构的 Cu 膜, 该膜柔性、透光、可一步成型, 在 8~10 GHz 最高可达 53 dB 的电磁屏蔽效能. Xu 等^[35]利用化学沉积法

将 Ni 沉积在尼龙多孔膜的上、下表面, 形成三明治多层结构, 在 8~12 GHz 获得了 77 dB 以上的屏蔽效能. Zhang 等^[36]利用电镀方式将 Ni-Co 分散在 PAN-PU-AgNO₃ 具有网状结构的杂化纤维上, 制备出超薄、柔性且高频屏蔽性能优异的材料, 其在 8.0~26.5 GHz 的屏蔽效能达到 77.8 dB. Lee 等^[37]利用化学镀的方式将 FeCoNi 薄膜镀在玻璃纤维表面制备复合材料, 其在 8~12 GHz 的电磁屏蔽效能可达 37 dB, 并且该材料中存在玻璃纤维, 1.5 μm 的厚度适用于需要透光性较好的环境.

该类材料中的高分子作为基底使用, 其表面的金属膜为屏蔽电磁波的主要部分. 与上述两类材料相比, 机械强度不足, 但厚度较低, 且功能多样. 由图 3 可见, 该类材料的厚度大大降低, 最大厚度为 0.6 mm, 最小仅几十纳米. 其中, 磁控溅射为获得低厚度膜的主要方法. Ag、Cu 是制备薄膜的主要元素, 其优异的电导率是实现薄膜电磁屏蔽的必备条件, 图中含 Ag、Cu 各类材料屏蔽效能有所差异, 这是由于材料结构不同得到的结果. 此外, 图 3 还显示, 除 Ag、Cu 以外剩余的材料均为高磁导率的材料, 这也进一步说明磁导率、电导率高的屏蔽薄膜更适用于电磁屏蔽, 材料的结构设计对其增强电磁屏蔽效能可起到辅助作用.

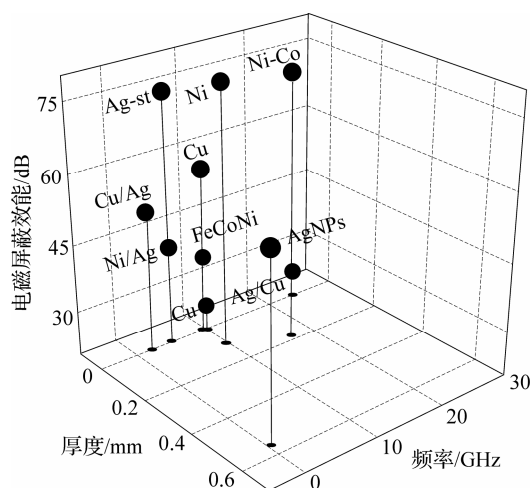


图3 表面制备金属膜的高分子电磁屏蔽材料厚度、适用频率、电磁屏蔽效能关系

5 金属高分子复合屏蔽材料

金属-高分子复合型电磁屏蔽材料是以聚合物为基体, 将金属导电材料与其复合制备而成的一

类材料. 该类复合材料中, 填料主要以 Fe、Ni 提供磁性能, Ag、Cu、碳材料提供电性能, 高分子材料的功能则是作为复合材料的基体, 提供多层或多孔对电磁屏蔽有益结构等. 该类材料通常适用于高频电磁波屏蔽, 并且近年来该类材料向低厚度、低填料含量、可穿戴织物方向发展^[38].

可应用于电磁屏蔽的高分子材料种类繁多, 但通常具有机械强度高、耐蚀、加工方便、掺杂后导电性改善等一个或多个优点. 机械强度较优的高分子材料以聚偏二氟乙烯(PVDF)、水性聚氨酯(WPU)、三聚氰胺(melamine)为主. 在聚偏二氟乙烯中填入不同结构的金属填料及碳材料可实现电磁屏蔽, 如 Arief 等^[39]在聚偏二氟乙烯中分散具有不等长纳米结构的 FeCo 和多壁碳纳米管, 通过控制纳米棒的长大形式来调控内部结构, 从而实现良好的屏蔽效果, 其在 8~18 GHz 的屏蔽效能达 39 dB. Gargama 等^[40]将纳米晶 Fe(Nano Fe)与聚偏二氟乙烯采用机械共混法进行混料, 再热压成型制备成复合材料. 该材料的屏蔽机制以反射电磁波为主, 与碳材料复合后, 在 8~12 GHz 的最大屏蔽效能达 40 dB. Zhao 等^[41]将 Ni 链(Ni-chain)与聚偏氟乙烯进行复合, 当填充量(质量百分数)为 6%, 厚度为 0.5 mm 时, 该材料在 18~27 GHz 可以达到 35.4 dB 的电磁波屏蔽性能. Kumar 等^[42]采用低成本热解技术制备了具有磁芯和石墨碳壳层的纳米颗粒, 并将其分散在聚偏氟乙烯中得到复合材料. 由于 Fe 和 FeC 相在基体中均匀弥散, 材料界面的极化程度增强, 且电磁波在材料内部发生多重散射, 最终该材料在 8~18 GHz 的反射损耗为 40 dB. Yu 等^[43]利用水合肼还原法制备了 Ni 纳米线(NiNWs), 将 NiNWs 分散在聚偏二氟乙烯中. 当填料含量(质量百分数)为 9% 时, 该复合材料在 8.2~12.4 GHz 的屏蔽效能可达到 43 dB. 同样归功于 NiNWs 形成的导电通路以及其强磁性, 使电磁波在材料内部发生有效的衰减.

水性聚氨酯除具备机械强度高的优点外, 还具有相容性好、易于改性的优点. 如 Zeng 等^[44]利用简单的冷冻干燥法制备了轻质柔性的银纳米线(AgNWs)/水性聚氨酯复合材料. 该材料在非常低的密度下形成了多孔结构, 并构建了有效的导电网络. 由于 AgNWs 的存在, 使得界面极化现象增强,

反射损耗增大, 使该材料在 8~12 GHz 的电磁屏蔽效能达到 64 dB. Lin 等^[45]将 AgNPs 与功能还原氧化石墨烯(frGO)分散在水性聚氨酯中制备成复合材料, 含石墨烯的金属填充复合材料易形成导电网络, 使材料在填料的质量百分数仅为 5% 时, 仍具有 35 dB 的电磁屏蔽效能.

三聚氰胺作为电磁屏蔽材料研究尚少, 但因其耐磨、耐热、可适用多种环境的优点, 仍有学者将其作为基体应用于电磁屏蔽领域. 如 Xu 等^[46]将多壁碳纳米管(MWCNT)和镀 Ag 三聚氰胺泡沫塑料作为导电骨架, 制备了导电性能优异的环氧复合泡沫材料. Ag 在聚合物中的分布增强了基体的导电性能, 同时 MWCNT 降低了缺陷引起导电通路减少的影响, 致使整个材料导电性很好, 实现了宽频段的电磁屏蔽. 该材料在 0.05~18 GHz 的屏蔽效能达到了 68.1 dB, 性能满足实际应用的需求. 但是上述金属-高分子复合型电磁屏蔽材料中, 纳米填料在聚合物基体中的批量化均匀分散仍具挑战性, 是限制其应用的主要因素之一.

根据图 4 可知, 在保证一定机械强度的基础上, 该类材料在高频电磁场中的屏蔽效果良好. 其中, 材料中含有 Ag、碳材料以及具备多次反射电磁波的结构时, 复合材料的屏蔽效能增强明显, 说明制备高电导率及合理结构的复合材料是屏蔽高频电磁波的关键.

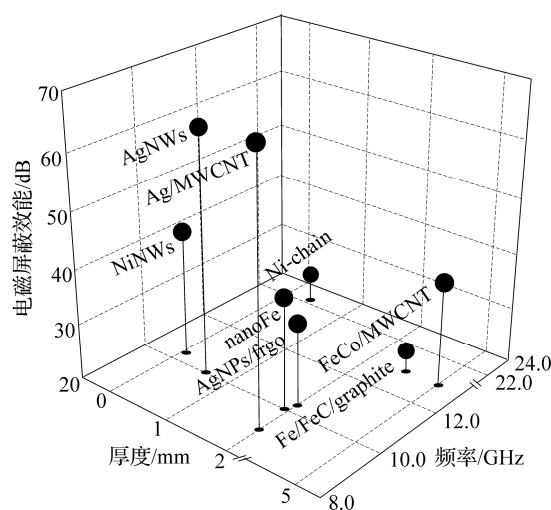


图4 高机械强度金属高分子电磁屏蔽复合材料材料厚度、适用频率、电磁屏蔽效能关系

金属电磁屏蔽材料必然会面临腐蚀问题, 而与其与高分子材料复合后, 在减轻腐蚀问题同时, 仍

可获得一定电磁屏蔽效能。耐蚀性优异的高分子材料以聚二甲基硅氧烷(PDMS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚丙烯(PP)为主。如 Li 等^[47]将氧化石墨烯(GO)和 AgNWs 构建的骨架填入聚二甲基硅氧烷中,并采用冻干工艺有效控制孔隙大小、孔壁厚度等。在低填料含量(质量百分率 0.76%)时,该材料在 8~12 GHz 的屏蔽效能为 34.1 dB。Jung 等^[48]将 AgNWs 与弹性的聚二甲基硅氧烷复合制备,得到延展性好、可穿戴、透明的多功能材料,其电磁屏蔽效能可在 8.2~12.4 GHz 最高可达 42 dB,进一步拓宽了高分子型电磁屏蔽材料的应用范围。Magisetty 等^[49]制备了 Ni-NiFe₂O₄/ABS 纳米复合材料,这种复合材料的密度很低,有一定疏水特性,而且 Ni-NiFe₂O₄ 的存在使得材料的导电性得到加强,从而在 8~12 GHz 最高能到达 61.9 dB 的屏蔽效能。Luo 等^[50]在聚丙烯中掺入 AgNPs,制备出疏水性强且具有自清洗功能的复合材料。同时,设计的多孔内部结构对于电磁波屏蔽效果显著,在 8~12 GHz 的屏蔽效能达 71.2 dB。选用该类材料的基体并增强复合材料的电导率可实现屏蔽腐蚀一体化。高分子复合材料解决腐蚀问题是通过增强疏水特性实现,该类材料屏蔽高频电磁波效果优良,但是由于不含有磁性元素,其低频电磁屏蔽效能有限。

高分子材料作为电磁屏蔽材料基体的一大优势是其易于加工,复合材料可被简易、高效地制备。具有易于加工性能的高分子基体主要包含聚苯乙烯(PS)、聚乳酸(PLA)、聚醋酸乙烯酯(PVA)、聚氨酯类(CPU、PU)、环氧树脂(Epoxy)。

聚苯乙烯可由多种方法进行合成,生产工艺简单,产量巨大,已作为基体应用于电磁屏蔽领域。如 Lee 等^[51]制备了高各向异性的含铜扁椭球体(CuEBs)聚苯乙烯复合材料。这种复合材料由于 Cu 的存在,其导电性大大增强,且其特殊的层状结构使电磁波在材料内部被大量消耗,可屏蔽 300 kHz~12 GHz 的宽频电磁波,屏蔽效能最高可达 80 dB。聚乳酸作为电磁屏蔽材料的基体,具有来源充分、可再生、生产过程无污染等特点。部分研究人员进行了深入研究,如 Zhang 等^[52]将 Ag 粒子包覆于聚乳酸上,并压缩成型为复合材料。由于聚乳酸纤维拥有独特的链式结构,使得电磁波通过该材料时,被大量吸收、散射和多次反射,在 8~12

GHz 的屏蔽效能可达到 50 dB。Li 等^[53]采用化学镀的方法,将 Ag 镀在聚乳酸表面,再将包覆的颗粒熔融后热压成型制成复合材料,其在 8~12 GHz 范围的电磁波屏蔽效能达 39.6 dB,可归结为电磁波在 Ag/聚乳酸界面的多重吸收。聚醋酸乙烯酯也具有制备方法简便的优点。如 Al-Ghamdi 等^[54]在低温条件下用葡萄糖和硝酸银制备 AgNPs,然后掺杂到 PVA 基体中制备成复合材料,合成路径简单、绿色,整个工艺流程高效化,制备出的样品性能稳定,在 8~12 GHz 的屏蔽效能达到 51 dB。聚氨酯类高分子材料除具有易于加工的特点外,其性能可调节范围宽、易于改性。很多学者对其进行了研究。如 Ye 等^[55]利用纳米组装/冷冻萃取技术将石墨烯/纳米铜/交联聚氨酯混合制备复合材料,该方法使材料表面的极性降低,电导率大大增强。因此,材料的稳定性和电磁屏蔽性能优异,在 0~9 GHz 的屏蔽效能达到 55.6 dB。Jia 等^[56]将 AgNWs 和聚氨酯保护层集成到商用纺织品上,制备了可以反复多次清洗的材料,适用于 8~12 GHz 的电磁波环境,屏蔽效能为 63.9 dB。Zhu 等^[57]将 AgNPs 与 FeCo 修饰的 GO 组成多层结构分散在水性聚氨酯中,电磁波在材料中被多次反射、逐级损耗,从而在 8~12 GHz 具有 50.5 dB 的屏蔽效能。Yao 等^[58]利用电沉积将 Ni-Fe-P 合金沉积在聚合物基体上,由于 Ni 系合金本身具有很好的电磁屏蔽效果,将其与织物结合后,该金属织物屏蔽电磁波效果明显,在 300 kHz~1.5 GHz 的最高屏蔽效能可达 80 dB。环氧树脂作为基体时,用时操作简便,有学者对其进行研究。如 Li 等^[59]将常规 NdFeB 与多壁碳纳米管(MWCNT)进行复合,并分散在环氧树脂中,设计的多层结构可对电磁波进行多次反射,在 8~12 GHz 的电磁屏蔽效能达 34.09 dB。上述材料的性能比较如图 5 所示。

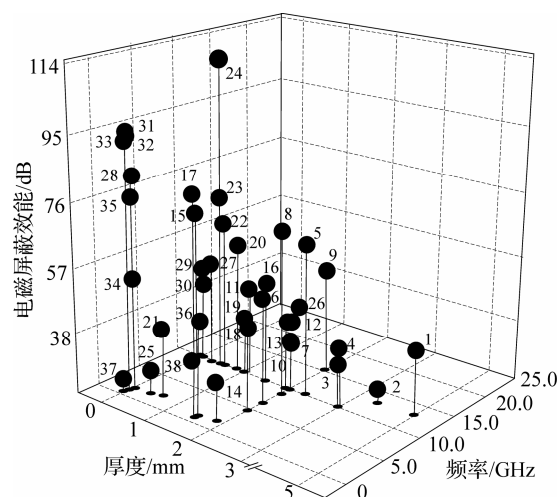
绝大部分的高分子材料都是绝缘的,但也有部分高分子具有一定的导电能力,这对于电磁波的屏蔽十分有益。其中,可导电的高分子材料以聚吡咯、聚苯胺为主。如 Srivastava 等^[60]采用原位聚吡咯聚合法制备了含质量百分率 0.5% Ag 纳米粒子(AgNPs)的复合材料,符合低填料的发展趋势。纳米 Ag 的均匀分布,使材料在低填料时仍具有 31~35 dB 的电磁屏蔽效能。Wang 等^[61]分别设计了不同

0.01~3 GHz 的宽频段内具有 76.2 dB 的电磁屏蔽效能. 同样, 蚕丝也是来源于动物机体的高分子材料, 延展性优良. 如 Xu 等^[73]将 Co 纳米粒子(CoNPs)和石墨烯分散在天然的高分子材料/蚕丝中, 构建了三明治结构. 天然蚕丝为基体, CoNPs 为夹层, 最外层为石墨烯, 该三明治结构可以遏制电磁波在材料内部的传播. 整个复合材料在导电和导磁方面都十分优异, 因此在 Ku(12~18 GHz)波段的最大屏蔽效能达 55 dB.

近年来除有机高分子材料外, 以碳纤维为主要代表的无机高分子材料也被应用于制备电磁屏蔽复合材料中, 它们同样具有导电性能优异等特点. Kim 等^[74]将 Ni-Co 分散在碳纤维中, Ni-Co 使碳纤维的导电性大大增强. 通过调控 Ni-Co 的晶粒尺寸使该复合材料在 1~1.5 GHz 的屏蔽效能可达 75 dB, 为改善材料的 L 波段(1~2 GHz)电磁屏蔽性能提供了思路. Kim 等^[75]在碳纤维上镀 Ni-P 后进行热处理. 由于 P 以蒸气形式挥发, 材料表面的 Ni 形成多孔结构. 电磁波在入射到该材料时, 无论是吸收损耗还是多次反射损耗都大大加强. 该材料厚度为 1.5 mm 时, 在 30~1 500 MHz 的电磁屏蔽效能可达 105 dB. Tugirumubano 等^[76]将不锈钢-Cu、不锈钢-Ni、Cu-Ni 等组合方式与碳纤维混合编织. 双金属混合编织的织物在 0.5~1.5 GHz 的平均屏蔽效能均可以达到 90 dB 以上. 其中, 不锈钢-Cu 的最大屏蔽效能可以达到 130 dB, 说明双金属混合编织方法能有效提高织物型电磁屏蔽料的性能. Duan 等^[77]将镀 Ni 的碳纤维分散在聚合物中形成金属/碳屏蔽网络, 在 8~12 GHz 获得 40.8 dB 的屏蔽效能. 但是, 上述材料未充分发挥碳纤维的力学特性, 基于碳纤维的结构功能一体化屏蔽材料有待开发.

图 6 为高分子复合型电磁屏蔽材料的厚度、适用频率、电磁屏蔽效能之间的关系图. 高分子复合型电磁屏蔽材料的填料含量逐渐降低, 有效频宽逐渐变大, 屏蔽效能不断提高. Ag 系高分子复合型电磁屏蔽材料是目前研究最热的一类电磁屏蔽材料. 近年来其他诸如 Fe、Co 等磁性纳米颗粒, 甚至废料等也被作为填料添加至高分子材料中. 此外, 高分子基体的选择也越来越广泛, 除了环氧树脂、聚偏氟乙烯等常用材料, 蚕丝、皮革等材料也获得了关注. 未来的高分子复合型电磁屏蔽材料

在选用填料时, 将更关注材料内部导电、导磁网络的构建, 以及柔性、可穿戴、可清洗等多功能织物的开发. 同时, 金属纳米材料与碳材料共掺将更多地出现在该类材料中.



1. FeCo/MWCNT^[39]; 2. n-iron/FeC/GR^[42]; 3. AgNPs^[60];
4. Red mud^[78]; 5. AgNWs^[44]; 6. AgNPs^[54]; 7. AgNPs/frGO^[45];
8. Ag/MWCNT^[46]; 9. Nano Co^[73]; 10. AgNWs/rGO^[47];
11. NanoCu/GO^[55]; 12. Ni/C^[77]; 13. Nano Fe^[40]; 14. Cu^[64];
15. Ni-Co^[74]; 16. Ag^[52]; 17. Ni-P-CFFs^[75]; 18. NdFeB/MWCNT^[59];
19. Ag^[53]; 20. Ni-NiFe₂O₄^[49]; 21. SS/PET/BC^[69]; 22. AgNWs^[56];
23. AgNPs^[67]; 24. AgNPs^[67]; 25. Ag/Al^[65]; 26. Ni-chain^[41];
27. FeCo/rGO/Ag^[57]; 28. Ni-W-P^[62]; 29. AgNWs^[61]; 30. NiNWs^[43];
31. Cu-SUS^[76]; 32. Ni-Cu^[76]; 33. SUS-Ni^[76]; 34. CuNPs^[72];
35. AgNPs^[72]; 36. AgNWs^[48]; 37. AgNWs/MWCNT^[68]; 38. Ag^[66].

图 6 高分子复合型电磁屏蔽材料厚度、适用频率、电磁屏蔽效能关系

6 金属氧化物屏蔽材料

金属氧化物属金属衍生物, 其高频磁性能优异, 金属氧化物型电磁屏蔽材料则是以金属氧化物作为主要磁屏蔽物质的一类复合材料. Choudhary 等^[79]研究了珊瑚形状的钇铁石榴石(YIG)的电磁屏蔽性能, 这种珊瑚状物质将电磁波困在复合材料中, 使其能够被多重反射损耗, 在 8~18 GHz 范围内的电磁屏蔽效能可达到 44.8 dB. Huangfu 等^[80]将乙二醇功能化的 Fe₃O₄ 与退火的石墨烯相结合, 并分散在聚合物中组成复合材料. 经过热处理后的石墨烯去除了大量的含氧基团, 形成多孔结构, 导致电磁波在复合材料中被多次反射损耗, 最终在 8~12 GHz 获得 35 dB 的屏蔽效能. Li 等^[81]设计了聚偏氟乙烯、聚苯乙烯、高密度聚乙烯三元共混物的

核壳结构聚合物基体,并填入 MWCNT 和 Fe_3O_4 ,在 8~12 GHz 获得 25 dB 的电磁屏蔽效能. Sambyal 等^[82]通过吡咯的聚合反应合成了含有 rGO、纳米 Fe_3O_4 (Nano Fe_3O_4)、钛酸锶钡的复合材料. 由于填料的导电性、导磁性良好,该复合材料在 8.2~12.4 GHz 的屏蔽效能达到 48.6 dB,且具有较高的热稳定性和化学稳定性. Dijith 等^[83]将 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 分散在树脂中,采用印刷工艺方式将复合材料置于其他物质表面. 虽然材料内部结构并未进行调控,但在印刷时对材料表面进行了网格设计,使其在 8.2~18 GHz 最高可达 30 dB 以上的屏蔽性能. Bera 等^[84]将 Fe_3O_4 和单壁碳纳米管(SWCNT)分散在多孔的聚偏二氟乙烯中,形成了含有导电网络的复合材料,该材料适用波段为 14.5~20 GHz,屏蔽效能达到 29.7 dB. Mohammed 等^[85]烧结制备了 $\text{Sr}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{11.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$ 合金,该合金是以吸收损耗为主的屏蔽材料,其在 12~18 GHz 电磁屏蔽效能达到 27.4 dB. Li 等^[86]通过熔盐法制备 BiFeO_3 ,以及常规的固态法制备 $\text{BaFe}_7(\text{MnTi})_{2.5}\text{O}_{19}$,并将两者复合得到电磁屏蔽材料. 该材料在界面处引起强的电磁波损耗,在 8~12 GHz 的电磁屏蔽效能超过 10 dB. Dutta 等^[87]将 NiO 与聚偏二氟乙烯复合,材料的电磁屏蔽效果较直接填入 Ni 粒子的复合材料略低,在 8~18 GHz 范围内的电磁屏蔽效能为 22 dB. Sedighi 等^[88]利用化学沉积的方法将 Fe_3O_4 纳米颗粒沉积在柔性涤纶上,由于金属离子的存在,该材料具有抗菌功效,在 8~12 GHz 下的屏蔽效能有 13~17 dB. Yang 等^[89]采用过滤辅助自组装方式制备 GO 和 Nano- Fe_3O_4 的杂化膜,该杂化膜中 Fe_3O_4 提供磁性能,石墨烯提供电性能,电磁波穿过材料内部时产生损耗. 该薄膜厚度为 2 μm 时,在 2~10 GHz 的电磁屏蔽效能为 7.5~11.2 dB. Velhal 等^[90]利用原位聚合法合成了聚吡咯/ $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合材料,由于稀土的加入,材料的磁性能得到提高,屏蔽效能得到优化,在 8~12 GHz 可以达到 37.5 dB 的屏蔽效能. Naidu 等^[91]利用微波烧结法制备了 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体,对其磁导率和电导率进行了分析. 该材料在 8~12 GHz 的电磁屏蔽效能为 10~17 dB. 一些研究团队还将工业上的废料制成了填料,变废为宝. Pande 等^[78]利用工业废料赤泥(Red mud)与聚苯胺组成复合材料,该材料在 8~12 GHz

有 33~41 dB 的电磁屏蔽效能,为解决钢铁冶炼过程中废料无法处理的问题提供了思路. 虽然引入纳米磁性材料可明显增强电磁屏蔽性能,但相关的磁电相互作用及其对电磁屏蔽性能的影响仍不清楚,选用的磁性材料也比较单一.

图 7 为金属氧化物型电磁屏蔽材料的厚度、适用频率、电磁屏蔽效能之间的关系图. 由图可见,金属氧化物型电磁屏蔽材料的屏蔽效能相对其他类型的材料较低,但通常具有高的吸收性能. 填入的氧化物以铁氧体为主,并且近年来研究人员将其与高导电的二维材料相结合,能有效提高材料的导电性并形成复杂界面,这是该类型材料近几年和未来的热门发展方向.

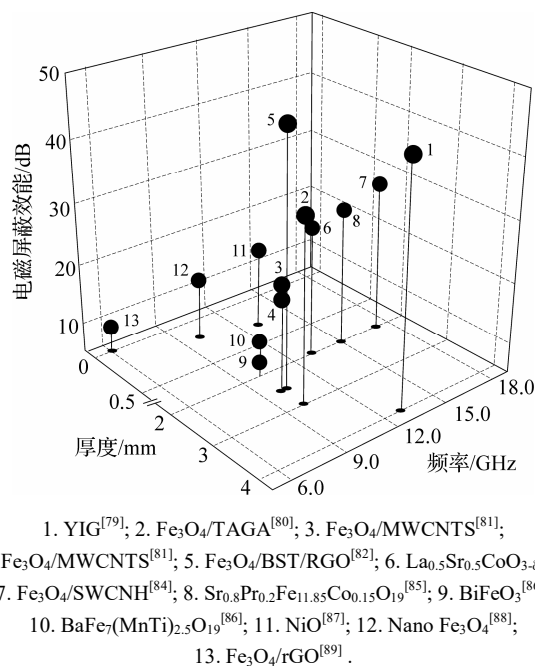


图7 金属氧化物型电磁屏蔽材料厚度、适用频率、电磁屏蔽效能关系

7 展望

随着新能源汽车、新一代通信技术等的迅速发展,以及第三代半导体材料和器件的大量使用,电磁屏蔽材料的需求量大增. 金属材料在电磁屏蔽领域仍将具有不可替代的作用,但是单一的金属材料已经不能完全满足市场发展的需求,相关研究将向以下几方面发展:

(1) “薄、轻、宽、强”是永恒的发展方向. 现有电磁干扰在各个波段均有涉及,单一金属的密

度较高,有效频宽窄,且GHz以下的电磁屏蔽材料研发仍不足.将传统的金属材料与新型磁性材料和导电材料相结合,并进行多重电磁波散射结构设计是今后的发展趋势.

(2)材料向多功能化发展.近3年的金属系电磁屏蔽材料中,柔性、疏水性、透光性、自清洁等特性被很多学者关注.随着市场发展的需求增加,研制具有高可耐受性和多功能化的金属系电磁屏蔽材料将成为研究的热点.

(3)电磁屏蔽材料制备工艺向易操作、性价比高的方向发展.电磁屏蔽材料适用的环境越来越广泛,对工艺需求越来越高,同时对材料的屏蔽标准要求越来越严格.未来研究中,金属系电磁屏蔽材料的制备工艺将逐步革新.

(4)电磁屏蔽机理仍需深入研究.随着各类新材料的发展以及新结构的涌现,电磁屏蔽材料的性能变化难以用传统理论解释.目前,研究人员关注的重点仍是材料性能的优化,相关机理研究仍十分缺乏.特别是对于具有复杂结构的多元体系,从理论和实验上深入理解其屏蔽机理,对于开发新型金属系电磁屏蔽材料具有重要意义.

参考文献:

- [1] 戴玉婷,王莉莉,荣新山,等.电磁屏蔽材料的研究进展[J].化工新型材料,2015,43(10):24-26.
- [2] 陈先华,刘娟,张志华,等.电磁屏蔽金属材料的研究现状及发展趋势[J].兵器材料科学与工程,2012,35(5):96-100.
- [3] 孙天,赵晓明.电磁屏蔽材料的研究进展[J].纺织科学与工程学报,2018,35(2):118-122.
- [4] 于名讯,徐勤涛,庞旭堂,等.电磁屏蔽材料的研究进展[J].宇航材料工艺,2012,42(4):12-15.
- [5] 王莹,贺文婷,岳鑫敏,等.电磁屏蔽材料的研究进展[J].天津纺织科技,2015(3):13-15.
- [6] 罗显云.材料电磁屏蔽性能测试技术研究[D].成都:电子科技大学,2018.
- [7] Abbasi H, Antunes M, Velasco J I. Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding[J]. Progress in Materials Science, 2019, 103:319-373.
- [8] Zhang J J, Li J W, Tan G G, et al. Thin and flexible Fe-Si-B/Ni-Cu-P metallic glass multilayer composites for efficient electromagnetic interference shielding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(48):42192-42199.
- [9] 马向雨.铁基磁屏蔽梯度复合结构材料制备与屏蔽性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [10] 刘扬,管登高,胡德豪,等.镀Ni-Cu-La-B玻璃纤维对电磁屏蔽复合涂料性能的影响[J].安全与电磁兼容,2019(1):23-25;56.
- [11] 莫誉铭,韩炳森,金正宇.电磁屏蔽方舱结构工艺设计综述[J].电子产品可靠性与环境试验,2018,36(S1):269-272.
- [12] 张林,王劲草.化学镀铜聚酰亚胺基板的导电性与电磁屏蔽效能分析[J].表面技术,2017,46(12):186-191.
- [13] 陆颖健,严明,高屹.电磁屏蔽材料的屏蔽机理及现状分析[J].价值工程,2019,38(1):159-162.
- [14] 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.
- [15] Lu N N, Wang X J, Meng L L, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of magnesium alloy-fly ash composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650:871-877.
- [16] Yang C B, Pan F S, Chen X H, et al. Effects of Sm addition on electromagnetic interference shielding property of Mg-Zn-Zr alloys[J]. Applied Physics A, 2017, 123(6):1-7.
- [17] Liu L Z, Chen X H, Wang J F, et al. Effects of Y and Zn additions on electrical conductivity and electromagnetic shielding effectiveness of Mg-Y-Zn alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(6):1074-1080.
- [18] Pandey R, Tekumalla S, Gupta M. Enhanced (X-band) microwave shielding properties of pure magnesium by addition of diamagnetic titanium micro-particulates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770:473-482.
- [19] Pandey R, Tekumalla S, Gupta M. Magnesium-iron micro-composite for enhanced shielding of electromagnetic pollution[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 163:150-157.
- [20] Ma X Y, Zhang Q, Luo Z C, et al. A novel structure of Ferro-Aluminum based sandwich composite for magnetic and electromagnetic interference shielding[J]. Materials & Design, 2016, 89:71-77.
- [21] 倪晓俊,薄希辉,赵新彬,等.等离子喷涂Fe-Co基非晶合金涂层结构与电磁屏蔽性能[J].粉末冶金工业,2018,28(5):50-54.
- [22] Xia C L, Yu J, Shi S Q, et al. Natural fiber and aluminum sheet hybrid composites for high electromagnetic interference shielding performance[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 114:121-127.
- [23] Shahzad F, Alhabeb M, Hatter C B, et al.

- Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)[J]. *Science*, 2016, 353(6304): 1137-1140.
- [24] Lee H S, Choe H B, Baek I Y, et al. Study on the shielding effectiveness of an arc thermal metal spraying method against an electromagnetic pulse[J]. *Materials* (Basel, Switzerland), 2017, 10(10):1155.
- [25] Sim S B, Park S W, Son J H, et al. A study on the electromagnetic wave shielding property of photosintered copper-silver composite films[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 683:144-149.
- [26] Oh H J, Dao V D, Choi H S. Electromagnetic shielding effectiveness of a thin silver layer deposited onto PET film via atmospheric pressure plasma reduction[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435:7-15.
- [27] Oh H J, Umapathi R, Omelianovych O, et al. Effect of various seed metals on uniformity of Ag layer formed by atmospheric plasma reduction on polyethylene terephthalate substrate: An application to electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 676:75-86.
- [28] Sambyal P, Noh S J, Hong J P, et al. FeSiAl/metal core shell hybrid composite with high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 172:66-73.
- [29] 盛澄成. 表面沉积 Cu 薄膜复合材料屏蔽效能优化及抗氧化性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- [30] 徐文正, 魏取福, 袁小红, 等. 磁控溅射制备 PET 非织造布基 Ag 膜的结构及其电磁屏蔽性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2018, 36(6):932-935; 992.
- [31] Wang H Y, Ji C G, Zhang C, et al. Highly transparent and broadband electromagnetic interference shielding based on ultrathin doped Ag and conducting oxides hybrid film structures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(12):11782-11791.
- [32] Wang Q L, Xiao S L, Shi S Q, et al. Self-bonded natural fiber product with high hydrophobic and EMI shielding performance via magnetron sputtering Cu film[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475:947-952.
- [33] Xia C L, Ren H, Shi S Q, et al. Natural fiber composites with EMI shielding function fabricated using VARTM and Cu film magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362:335-340.
- [34] Qin R Z, Hu M J, Zhang N B, et al. Flexible fabrication of flexible electronics: A general laser ablation strategy for robust large-area copper-based electronics[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(10):1900365.
- [35] Xu Y D, Yang Y Q, Duan H J, et al. Flexible and highly conductive sandwich nylon/nickel film for ultra-efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455:856-863.
- [36] Zhang N, Zhao R, He D Y, et al. Lightweight and flexible Ni-Co alloy nanoparticle-coated electrospun polymer nanofiber hybrid membranes for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784:244-255.
- [37] Lee J, Jung B M, Lee S B, et al. FeCoNi coated glass fibers in composite sheets for electromagnetic absorption and shielding behaviors[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 415:99-103.
- [38] 葛安香, 李凤艳, 闫江山. 金属化电磁屏蔽纺织品的研究现状[J]. *山东纺织科技*, 2015, 56(2):37-40.
- [39] Arief I, Biswas S, Bose S. Tuning the shape anisotropy and electromagnetic screening ability of ultrahigh magnetic polymer and surfactant-capped FeCo nanorods and nanocubes in soft conducting composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(39):26285-26297.
- [40] Gargama H, Thakur A K, Chaturvedi S K. Polyvinylidene fluoride/nanocrystalline iron composite materials for EMI shielding and absorption applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 654:209-215.
- [41] Zhao B, Park C B. Tunable electromagnetic shielding properties of conductive poly(vinylidene fluoride)/Ni chain composite films with negative permittivity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(28):6954-6961.
- [42] Kumar R, Choudhary H K, Pawar S P, et al. Carbon encapsulated nanoscale iron/iron-carbide/graphite particles for EMI shielding and microwave absorption[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(34):23268-23279.
- [43] Yu C Y, Liang X W, Zhao T, et al. Synthesis and electromagnetic shielding performance of nickel nanowires with controllable morphology[J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 112-115.
- [44] Zeng Z H, Chen M J, Pei Y M, et al. Ultralight and flexible polyurethane/silver nanowire nanocomposites with unidirectional pores for highly effective electromagnetic shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(37):32211-32219.
- [45] Lin S C, Ma C C M, Hsiao S T, et al. Electromagnetic interference shielding performance of waterborne polyurethane composites filled with silver nanoparticles deposited on functionalized graphene[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 385:436-444.
- [46] Xu Y, Li Y, Hua W, et al. Light-weight silver plating

- foam and carbon nanotube hybridized epoxy composite foams with exceptional conductivity and electromagnetic shielding property[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(36):24131-24142.
- [47] Li Y C, Li C Q, 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[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 119:101-110.
- [48] Jung J, Lee H, Ha I, et al. Highly stretchable and transparent electromagnetic interference shielding film based on silver nanowire percolation network for wearable electronics applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(51):44609-44616.
- [49] Magisetty R, Shukla A, Kandasubramanian B. Terpolymer (ABS) cermet (Ni-NiFe₂O₄) hybrid nanocomposite engineered 3D-carbon fabric mat as a X-band electromagnetic interference shielding material[J]. *Materials Letters*, 2019, 238:214-217.
- [50] Luo J C, Wang L, Huang X W, et al. Mechanically durable, highly conductive, and anticorrosive composite fabrics with excellent self-cleaning performance for high-efficiency electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(11):10883-10894.
- [51] Lee S H, Yu S, Shahzad F, et al. Highly anisotropic Cu oblate ellipsoids incorporated polymer composites with excellent performance for broadband electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 144:57-62.
- [52] Zhang K, Yu H O, Yu K X, et al. A facile approach to constructing efficiently segregated conductive networks in poly(lactic acid)/silver nanocomposites via silver plating on microfibers for electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 156:136-143.
- [53] Li J, Peng W J, Fu Z J, et al. Achieving high electrical conductivity and excellent electromagnetic interference shielding in poly(lactic acid)/silver nanocomposites by constructing large-area silver nanoplates in polymer matrix[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 171:204-213.
- [54] Al-Ghamdi A A, Al-Hartomy O A, El-Tantawy F, et al. Novel polyvinyl alcohol/silver hybrid nanocomposites for high performance electromagnetic wave shielding effectiveness[J]. *Microsystem Technologies*, 2015, 21(4): 859-868.
- [55] Ye X Z, Hu J, Li B, et al. Graphene loaded with nano-Cu as a highly efficient foam interface material with excellent properties of thermal-electronic conduction, anti-permeation and electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361:1110-1120.
- [56] Jia L C, Ding K Q, Ma R J, et al. Highly conductive and machine-washable textiles for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(2):1800503.
- [57] Zhu H X, Yang Y Q, Sheng A, et al. Layered structural design of flexible waterborne polyurethane conductive film for excellent electromagnetic interference shielding and low microwave reflectivity[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469:1-9.
- [58] Yao K, Wu X Y, An Z T. Contrast studies of the process optimization and characterization of shielding fabric by amorphous Ni-Fe-P and Ni-P alloy[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2017, 1794(1):020023.
- [59] Li M Y, Gupta S, Chang C, et al. Layered hybrid composites using multi-walled carbon nanotube film as reflection layer and multi-walled carbon nanotubes/neodymium magnet/epoxy as absorption layer perform selective electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161:617-626.
- [60] Srivastava J, Kumar Khanna P, V More P, et al. Chemically synthesized Ag/PPy-PVA polymer nanocomposite films as potential EMI shielding material in X-band[J]. *Advanced Materials Letters*, 2017, 8(1):42-48.
- [61] Wang Y, Gu F Q, Ni L J, et al. Easily fabricated and lightweight PPy/PDA/AgNW composites for excellent electromagnetic interference shielding[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(46):18318-18325.
- [62] Ding X D, Wang W, Wang Y, et al. High-performance flexible electromagnetic shielding polyimide fabric prepared by nickel-tungsten-phosphorus electroless plating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 777: 1265-1273.
- [63] Yu D, Wang Y, Hao T Q, et al. Preparation of silver-plated polyimide fabric initiated by polyaniline with electromagnetic shielding properties[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2018, 47(6):1392-1406.
- [64] Erdumlu N, Saricam C. Electromagnetic shielding effectiveness of woven fabrics containing cotton/metal-wrapped hybrid yarns[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2016, 46(4):1084-1103.

- [65] Xu R, Wang W, Yu D. Preparation of silver-plated hollow glass microspheres and its application in infrared stealth coating fabrics[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131:1-10.
- [66] Xu J T, Jiang S X, Peng L H, et al. AgNps-PVA-coated woven cotton fabric: Preparation, water repellency, shielding properties and antibacterial activity[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2019, 48(10):1545-1565.
- [67] Tan Y J, Li J, Gao Y, et al. A facile approach to fabricating silver-coated cotton fiber non-woven fabrics for ultrahigh electromagnetic interference shielding[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 458:236-244.
- [68] Choi H Y, Lee T W, Lee S E, et al. Silver nanowire/carbon nanotube/cellulose hybrid papers for electrically conductive and electromagnetic interference shielding elements[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 150:45-53.
- [69] Lin J H, Jhang J C, Lin T A, et al. Manufacturing techniques, mechanical properties, far infrared emissivity, and electromagnetic shielding effectiveness of stainless steel/polyester/bamboo charcoal knits[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(3):597-604.
- [70] Zhu L, Bi S Y, Zhao H, et al. Cu-Ni-Gd coating with improved corrosion resistance on linen fabric by electroless plating for electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(19):16348-16358.
- [71] Zhao H, Hou L, Lu Y X. Electromagnetic interference shielding of layered linen fabric/polypyrrole/nickel (LF/PPy/Ni) composites[J]. *Materials & Design*, 2016, 95:97-106.
- [72] Liu C, Wang X L, Huang X, et al. Absorption and reflection contributions to the high performance of electromagnetic waves shielding materials fabricated by compositing leather matrix with metal nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(16):14036-14044.
- [73] Xu Z Q, Liang M W, He X H, et al. The preparation of carbonized silk cocoon-Co-graphene composite and its enhanced electromagnetic interference shielding performance[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 119:111-118.
- [74] Kim J T, Park C W, Kim B J. A study on synergetic EMI shielding behaviors of Ni-Co alloy-coated carbon fibers-reinforced composites[J]. *Synthetic Metals*, 2017, 223:212-217.
- [75] Kim K W, Han W, Kim B S, et al. A study on EMI shielding enhancement behaviors of Ni-plated CFs-reinforced polymer matrix composites by post heat treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 415:55-60.
- [76] Tugirumubano A, Vijay S J, Go S H, et al. The evaluation of electromagnetic shielding properties of CFRP/metal mesh hybrid woven laminated composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2018, 52(27):3819-3829.
- [77] Duan H J, Zhu H X, Yang J M, et al. Effect of carbon nanofiller dimension on synergistic EMI shielding network of epoxy/metal conductive foams[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 118:41-48.
- [78] Pande A N, Gairola P, Sambyal P, et al. Electromagnetic shielding behavior of polyaniline using Red Mud (industrial waste) as filler in the X-band (8.2–12.4 GHz) frequency range[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 189:22-27.
- [79] Choudhary H K, Kumar R, Pawar S P, et al. Effect of coral-shaped yttrium iron garnet particles on the EMI shielding behaviour of yttrium iron garnet-polyaniline-wax composites[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(7):2120-2130.
- [80] Huangfu Y M, Liang C B, Han Y X, et al. Fabrication and investigation on the Fe_3O_4 /thermally annealed graphene aerogel/epoxy electromagnetic interference shielding nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 169:70-75.
- [81] Li L Y, Li S L, Shao Y, et al. PVDF/PS/HDPE/MWCNTs/ Fe_3O_4 nanocomposites: Effective and light-weight electromagnetic interference shielding material through the synergetic effect of MWCNTs and Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Current Applied Physics*, 2018, 18(4):388-396.
- [82] Sambyal P, Dhawan S K, Gairola P, et al. Synergistic effect of polypyrrole/BST/RGO/ Fe_3O_4 composite for enhanced microwave absorption and EMI shielding in X-Band[J]. *Current Applied Physics*, 2018, 18(5):611-618.
- [83] Dijith K S, Pillai S, Surendran K P. Screen printed silver patterns on $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ - δ -epoxy composite as a strategy for many-fold increase in EMI shielding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 330:34-41.
- [84] Bera R, Das A K, Maitra A, et al. Salt leached viable porous Fe_3O_4 decorated polyaniline-SWCNH/PVDF composite spectacles as an admirable electromagnetic shielding efficiency in extended Ku-band region[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 129:210-220.
- [85] Mohammed J, Trudel T T C, Hafeez H Y, et al. Design of

- nano-sized Pr^{3+} - Co^{2+} -substituted M-type strontium hexaferrites for optical sensing and electromagnetic interference (EMI) shielding in Ku band[J]. Applied Physics A, 2019, 125(4):1-12.
- [86] Li Y, Yang H J, Hao X H, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding with low reflection induced by heterogeneous double-layer structure in $\text{BiFeO}_3/\text{BaFe}_7(\text{MnTi})_{2.5}\text{O}_{19}$ composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772:99-104.
- [87] Dutta B, Bose N, Kar E, et al. Smart, lightweight, flexible $\text{NiO}/\text{poly}(\text{vinylidene fluoride})$ nanocomposites film with significantly enhanced dielectric, piezoelectric and EMI shielding properties[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(12):1-15.
- [88] Sedighi A, Montazer M, Mazinani S. Fabrication of electrically conductive superparamagnetic fabric with microwave attenuation, antibacterial properties and UV protection using PEDOT/magnetite nanoparticles[J]. Materials & Design, 2018, 160:34-47.
- [89] Yang Y, Li M, Wu Y P, et al. Nanoscaled self-alignment of Fe_3O_4 nanodiscs in ultrathin rGO films with engineered conductivity for electromagnetic interference shielding[J]. Nanoscale, 2016, 8(35):15989-15998.
- [90] Velhal N, Patil N D, Kulkarni G, et al. Electromagnetic shielding, magnetic and microwave absorbing properties of Polypyrrole/ $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ composite synthesized via *in situ* polymerization technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777:627-637.
- [91] Naidu K C B, Roopaskiran S, Madhuri W. Investigations on transport, impedance and electromagnetic interference shielding properties of microwave processed NiMg ferrites[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 89:125-138.

Recent progress of metal electromagnetic shielding materials

LI Jiawei¹, MA Zenan^{1,2}, HE Aina¹, DONG Yaqiang¹, MAN Qikui¹, LIU Xincai²

(1.Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices of Chinese Academy of Sciences, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering of Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Electromagnetic shielding is an important technique to suppress electromagnetic interference and realizes electromagnetic compatibility. Metal materials are currently the most widely used electromagnetic shielding materials. With the rapid development of 5G communication, Internet of things, intelligent consumer electronics and other related fields, the application of metal materials in electromagnetic shielding materials tends to become thin, broadband and multi-functional, which has attracted wide attention in recent years. In this paper, the recent development of metal and metal oxide electromagnetic shielding materials in the field of electromagnetic shielding is reviewed from the aspects of preparation, performance and application. The relationship among the composition of the material, the electromagnetic shielding efficiency, the thickness of the material and the applicable frequency is analyzed and introduced, and its future development trend is forecasted.

Key words: electromagnetic shielding; metallic materials; shielding mechanism; shielding effectiveness

(责任编辑 章践立)