

# 石墨烯基电磁屏蔽材料的研究进展

Recent progress on graphene-based materials for electromagnetic interference shielding applications

钱 伟<sup>1</sup>, 何大平<sup>1,2</sup>, 李宝文<sup>1,2</sup>

(1 武汉理工大学 理学院, 武汉 430070; 2 武汉理工大学  
材料科学与工程学院, 武汉 430070)

QIAN Wei<sup>1</sup>, HE Da-ping<sup>1,2</sup>, LI Bao-wen<sup>1,2</sup>

(1 School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070,  
China; 2 School of Materials Science and Engineering, Wuhan  
University of technology, Wuhan 430070, China)

**摘要:** 随着 5G 技术时代的来临和柔性电子器件的发展, 国防和民用等领域对电磁屏蔽材料提出了更高的要求。石墨烯作为一种新型碳材料, 具有独特的二维结构以及优异的物理化学性能, 使得石墨烯基材料具有柔性好、质量轻、耐腐蚀性强以及高效的电磁屏蔽效能。本文基于电磁屏蔽的基本原理以及石墨烯基电磁屏蔽材料的制备方法, 按照纯石墨烯材料、石墨烯基复合材料进行展开, 综述了近年来石墨烯基电磁屏蔽材料的研究进展, 并对其发展前景进行了展望。

**关键词:** 石墨烯; 电磁屏蔽; 纳米材料; 多层结构; 3D 结构

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000914

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)07-0014-10

**Abstract:** The rise of the era of 5G wireless technology and development of flexible electronic devices have highlighted the key role of electromagnetic shielding materials for national defense and civil use. As a new carbon material, graphene has a unique two-dimensional structure showing excellent physical and chemical properties, which endows graphene-based materials light weight, good flexibility, high corrosion resistance and high electromagnetic shielding effectiveness. The shielding principle and the preparation method of graphene-based material were introduced in this review, and the latest advances on the electromagnetic shielding material were summarized, including pure graphene and graphene-based composite material. In addition, prospects for the future development of new graphene-based electromagnetic shielding materials were discussed.

**Key words:** graphene; electromagnetic interference shielding; nanomaterial; multi-layer structure; 3D architecture

随着电子科学技术的飞速发展, 各种高功率和高集成的无线通讯系统的数量急剧增加, 电磁干扰 (electromagnetic interference, EMI)、电磁污染和泄密等问题日益突出, 这不仅对通信和电子设备造成损害, 而且对人体健康产生不利的影响<sup>[1]</sup>。此外, 随着便携式和可穿戴智能电子产品的出现, 国防和民用等领域对电磁屏蔽材料提出了更高的要求, 传统的金属屏蔽材料虽然具有良好的电磁屏蔽性能, 但是屏蔽机制单一, 主要以反射为主, 并且密度大、易腐蚀等特点进一步限制了其应用。因而, 开发轻质、耐腐蚀和高效的电磁屏蔽材料变得十分迫切<sup>[2-5]</sup>。近年来, 随着石墨烯

的发现和合成方法的进步, 新型石墨烯基电磁屏蔽材料不断地涌现, 给电磁屏蔽材料的研究和发展带来了新的契机<sup>[6-9]</sup>。

石墨烯是由碳原子  $sp^2$  杂化轨道通过共价键连接而形成的原子层厚晶体, 自 2004 年 Geim 和 Novoselov 等以微机械剥离法成功制备出石墨烯以来, 石墨烯因其优异的热学、光学、电学、力学等特性受到了广泛的关注和研究。如无缺陷的单层石墨烯的面内导热系数高达  $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>[10-11]</sup>, 在较宽波长范围内石墨烯的透光性约为 97.7%<sup>[12]</sup>。石墨烯在室温下的电子迁移率约为  $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 在特定的低温条件下, 电子

迁移率甚至能达到  $25000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。基于其独特的结构与优异的物理化学特性,石墨烯在海水净化<sup>[13]</sup>、电极材料<sup>[14]</sup>、微纳器件<sup>[15]</sup>、催化剂载体<sup>[16]</sup>等领域具有巨大的应用前景。另一方面,石墨烯具有良好的导电性能以及能与其他材料进行复合,石墨烯基材料已经成为电磁屏蔽技术领域中的一个研究热点<sup>[17]</sup>。

近年来,研究者们基于电磁屏蔽的机理提出了一些物理模型和设计准则,极大促进了电磁屏蔽材料的基础研究和应用开发<sup>[18]</sup>。本文基于电磁屏蔽的基本原理与石墨烯基电磁屏蔽材料的制备方法,综述了近年来纯石墨烯以及石墨烯复合材料在电磁屏蔽方向上的研究现状,并对未来新型石墨烯基电磁屏蔽材料的发展前景进行展望。

## 1 电磁屏蔽机理

### 1.1 屏蔽效能(SE)

通常用屏蔽效能(shielding effectiveness, SE)来评价材料屏蔽电磁波的能力,屏蔽效能 SE 可以表示为无屏蔽时的电磁场强度与加屏蔽体后的电磁场强度之比,其大小可以表示为:

$$SE(\text{dB}) = 20 \lg \left( \frac{E_T}{E_1} \right) = 20 \lg \left( \frac{H_T}{H_1} \right) \quad (1)$$

式中: $E_T$  和  $E_1$  分别为无屏蔽材料和有屏蔽材料时空间内某一点的电场强度; $H_T$  和  $H_1$  分别为无屏蔽材料和有屏蔽材料时空间内某一点的磁场强度。

当电磁波传播至电磁屏蔽材料表面时,电磁波会以 3 种方式进行衰减:(1)电磁波在入射表面由阻抗突变引起的电磁波的反射衰减( $SE_R$ );(2)未被反射而进入屏蔽体的电磁波被材料吸收衰减( $SE_A$ );(3)在屏蔽体内部的多次反射衰减( $SE_M$ )<sup>[7,19]</sup>。因此,材料总的电磁屏蔽效能  $SE_T$  为反射衰减( $SE_R$ )、吸收衰减( $SE_A$ )和多次反射衰减( $SE_M$ )三者之和:

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \quad (2)$$

### 1.2 电磁屏蔽材料的设计

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,其中材料的反射损耗、吸收损耗和多次反射损耗可以用下列公式表示:

$$SE_R = 168 - 10 \lg(f\mu/\sigma) \quad (3)$$

$$SE_A = 131t \sqrt{f\mu\sigma} \quad (4)$$

$$SE_M = 20 \lg(1 - e^{-2t/\delta}) \quad (5)$$

式中: $f$  为电磁波的频率; $\mu$  为相对磁导率; $\sigma$  为材料的相对电导率; $t$  为屏蔽材料的厚度; $\delta$  为趋肤深度。

从式(3)中可以看出,反射损耗的大小与  $\mu/\sigma$  有

关,电导率高或磁导率低材料反射损耗大。从式(4)中可以看出,吸收损耗与屏蔽材料厚度  $t$  以及  $\mu\sigma$  成正比。从式(5)中可以看出,多次反射损耗主要取决于屏蔽材料的厚度和趋肤深度,屏蔽材料越厚,多次反射损耗越小,吸收损耗就越大,当材料达到一定厚度时,其多次反射损耗可以忽略。目前一般认为当  $SE_A > 10 \text{ dB}$  时,  $SE_M$  就可以忽略不计。

基于电磁屏蔽的基本原理以及石墨烯具有质量轻、柔韧性好和导电性高等优点,研究者对石墨烯基材料在电磁屏蔽方面进行了大量的研究。例如,将石墨烯与金属<sup>[20-22]</sup>、磁性颗粒<sup>[23-27]</sup>、聚合物<sup>[28-30]</sup>和碳纳米管<sup>[31-34]</sup>等进行复合,可以获得更好的阻抗匹配以及吸收损耗。这是因为石墨烯基材料的微观形貌和物理性质都有利于屏蔽电磁波。首先,石墨烯基材料的纳米结构有利于电磁波的多重内反射和散射。其次,官能团引起的大量缺陷是造成高介电损耗的主要因素,这是因为官能团和缺陷导致电荷不对称分布形成偶极子,这些偶极子将向电磁场方向旋转,由于弛豫损耗的存在,将电磁能转化为热能。另外,导电损耗是由导电网络中的电子迁移和跳跃共同决定,电子可以吸收电磁波同时在石墨烯表面和层间通道中进行迁移或跃迁,然后通过与晶格的碰撞转化能量,将更多的电磁能转化为热能<sup>[35-36]</sup>。最后,石墨烯与其他磁性或介电损耗材料的组合会产生界面极化。在一些研究工作中,研究者们发现还原石墨烯中的残余缺陷和基团不仅可以更好地进行阻抗匹配,而且还引入了电子偶极子极化弛豫,这些现象都有利于电磁波被吸收损耗。

## 2 石墨烯及其复合材料在电磁屏蔽上的应用

作为一种新型的电磁屏蔽材料,纯石墨烯是最具吸引力的碳纳米材料之一,石墨烯基复合材料也引起了广泛的关注。为了将石墨烯的优异性能体现出来并应用到实际环境中,石墨烯的宏观组装技术也日益成熟。研究者通过各种方法将石墨烯纳米片组装成具有宏观尺寸的功能结构,如层状复合膜、三维多孔泡沫。到目前为止,有多种方法可以用来制备石墨烯膜,这些方法包括真空抽滤<sup>[37-38]</sup>、平板涂覆<sup>[21,39-40]</sup>、旋转离心喷涂<sup>[41]</sup>和悬浮液蒸发法<sup>[42-44]</sup>等。而三维多孔石墨烯材料的制备方法有直接炭化法、模板法、水热法和电泳沉积法等。通过在组装过程中调控石墨烯纳米片组装体的形貌和结构,可以更好地将石墨烯的优异性能在电磁屏蔽应用方面得到发挥。石墨烯基电磁屏蔽材料具有轻质、高效和柔性的特点,但为了满足一些领域的特

殊要求,研究者们开发出了耐高温以及绿色无污染的石墨烯基电磁屏蔽材料。曹茂盛团队近年来开发出了一系列以碳基为填料的高温电磁屏蔽复合材料<sup>[45-46]</sup>,如制备了还原石墨烯氧化物与 SiO<sub>2</sub> 的复合材料,在高温下具备优异的介电常数和电磁屏蔽效能<sup>[47]</sup>。另一方面,该团队首次构建了三维生态仿生纳米结构,通过石墨烯微球结构来减少电磁波的二次反射,且电磁屏蔽以吸收损耗为主<sup>[48]</sup>。

## 2.1 纯石墨烯电磁屏蔽材料

纯石墨烯介电常数大,磁性很弱,电磁波的损耗主要是通过介质损耗来实现的。2014年,郑文革团队<sup>[44]</sup>采用温和的加热方式,将氧化石墨烯悬浮液直接蒸发制备出氧化石墨烯膜,然后对氧化石墨烯膜进行热退火还原处理,研究结构表明氧化石墨烯纳米片的晶体缺陷在 2000 °C 下得到了修复。当石墨烯膜厚度为 8.4 μm 时,电导率达到 1.0 × 10<sup>5</sup> S/m,电磁屏蔽效能达到 20 dB,已经能满足商用需求。高温退火还可以最大限度地减小石墨烯纳米片的扭转无序。

近年来,以轻质、吸收损耗为主的三维石墨烯电磁屏蔽材料受到了研究者的青睐。三维多孔石墨烯材料具有密度小、孔隙率高和比表面积大等特点,可以根据不同功能需求通过微观结构的调控来改善材料的电磁屏蔽效能。

2018年,高超团队<sup>[39]</sup>利用平板涂覆法制得了氧化石墨烯膜,利用氢碘酸还原氧化石墨烯膜,最后在 3000 °C 退火处理将氧化石墨烯膜转换成石墨烯气凝胶,这种石墨烯气凝胶具有质量轻、柔韧性好和电磁屏蔽效能超高的特点。在 X 波段(8.2~12.4 GHz)范围内,120 μm 厚的石墨烯气凝胶的电磁屏蔽效能为 65~105 dB。研究者基于多层模型和电磁理论基础,发现膨胀的多层结构是石墨烯气凝胶电磁屏蔽效能高的关键原因。这种石墨烯气凝胶的设计和膨胀效应的发现为开发高效能、轻质的电磁屏蔽材料开辟了新的途径。郑文革团队<sup>[43]</sup>通过真空抽滤法制得了氧化石墨烯膜,采用肼蒸汽和热还原法分别制备出石墨烯泡沫。在热处理的过程中,水合肼与氧化石墨烯表面的含氧官能团发生反应,产生大量的气体(CO, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等),从而在石墨烯纳米片之间产生高压,这有助于克服层间的范德华力。研究发现,虽然与石墨烯膜相比,石墨烯泡沫的电导率下降,但电磁屏蔽效能仍得到提高。在 8~60 GHz 频段内,石墨烯泡沫的电磁屏蔽效能达到 25 dB,因此这种三维多孔结构有助于将入射电磁波的能量进行转换。

研究表明,石墨烯纳米片的尺寸将直接影响其电磁屏蔽效能,尺寸更大的石墨烯纳米片具有更加优异

的电磁屏蔽效能。Kumar 等<sup>[49]</sup>通过低成本、低温化学还原工艺制备了还原氧化石墨烯膜,由大尺寸石墨烯纳米片组装成的多层膜,其电导率约为 2.5 × 10<sup>5</sup> S/m;而小尺寸石墨烯纳米片组装膜的电导率仅为 1.5 × 10<sup>5</sup> S/m。在 1 GHz 左右,大尺寸石墨烯纳米片组装膜的电磁屏蔽效能大约为 20 dB,而小尺寸石墨烯纳米片组装膜的电磁屏蔽效能大约为 17 dB。

近年来,程群峰课题组致力于仿生多功能石墨烯纳米材料的研究,基于各种界面作用(如氢键、π 键、共价键和离子键等),构筑了石墨烯多功能纳米材料。2018年,程群峰团队<sup>[37]</sup>采用 π-π 共轭键和共价键有序交联策略,仿生构筑了超强拉伸强度和高电磁屏蔽效能,在 0.3~12 GHz 范围内,厚度为 3.3~3.6 μm 的石墨烯膜电磁屏蔽效能大约为 27 dB。2019年,该小组<sup>[50]</sup>通过类似的方法获得了由长链 π-π 堆积交联的石墨烯膜,制备过程如图 1(a)所示,首先氧化石墨烯溶液真空抽滤得到氧化石墨烯膜,然后利用氢碘酸将氧化石墨烯膜还原成石墨烯膜,最后将石墨烯膜浸泡在聚合物交联剂中,获得了一种由长链 π-π 堆积交联的石墨烯膜,该膜不仅具有超高拉伸强度和韧性,也展现出了较高的电磁屏蔽效能。由于长链 π-π 堆积交联可以提升石墨烯纳米片的规整度,πBG(π-bridged graphene)膜的电磁屏蔽效能约为 36 dB。

## 2.2 石墨烯基电磁屏蔽复合材料

石墨烯受限于其结构单一和磁导率低等特征,纯石墨烯材料的电磁屏蔽效能很难进一步提升,为了获得更好的电磁屏蔽效能,通常需要将石墨烯与其他一些材料进行复合,这些材料主要包括碳纳米管、磁性纳米颗粒、金属、二维材料和聚合物等。

### 2.2.1 石墨烯/碳纳米管电磁屏蔽复合材料

为了获得高强度、高韧性和高屏蔽效能的石墨烯基屏蔽材料,需要将石墨烯与其他材料进行复合。黄毅团队<sup>[51]</sup>发现碳纳米管的加入可以进一步提高石墨烯泡沫的微波吸收性能,石墨烯/碳纳米管复合泡沫在 2~18 GHz 下实现了全波段吸收,为轻质宽带微波吸收材料开辟了新的领域。

高超团队<sup>[31]</sup>利用平板涂覆法制得了石墨烯/碳纳米管复合膜,经氢碘酸还原和高温退火,最后压缩石墨烯/碳纳米管复合泡沫,得到致密有序的石墨烯/碳纳米管复合膜。研究者发现石墨烯与碳纳米管之间起到协同效应。当碳纳米管的质量分数为 20% 时,复合泡沫的电磁屏蔽效能达到 60 dB,而纯石墨烯泡沫的电磁屏蔽效能大约为 50 dB。这种协同效应的机理是碳纳米管在石墨烯纳米片之间起到桥接作用,更有利于电子的传输。如图 2 所示,殷小玮团队<sup>[32]</sup>采用化学气相

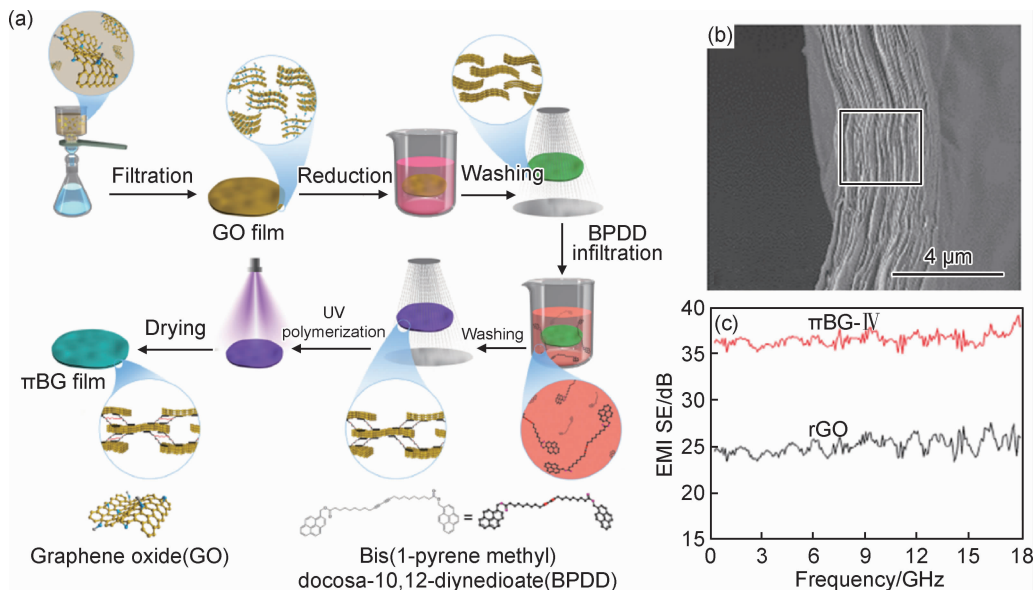


图 1  $\pi$ BG 膜的制备及其电磁屏蔽效能<sup>[50]</sup> (a) $\pi$ BG 膜的制备示意图;(b) $\pi$ BG 膜横截面的扫描电镜图;(c)rGO 和  $\pi$ BG 膜的电磁屏蔽效能

Fig. 1 Fabrication of  $\pi$ BG films and their EMI shielding performance<sup>[50]</sup> (a)scheme of the fabrication for  $\pi$ BG films;  
(b)SEM image of the cross-section of  $\pi$ BG films;(c)EMI shielding performance of rGO and  $\pi$ BG films

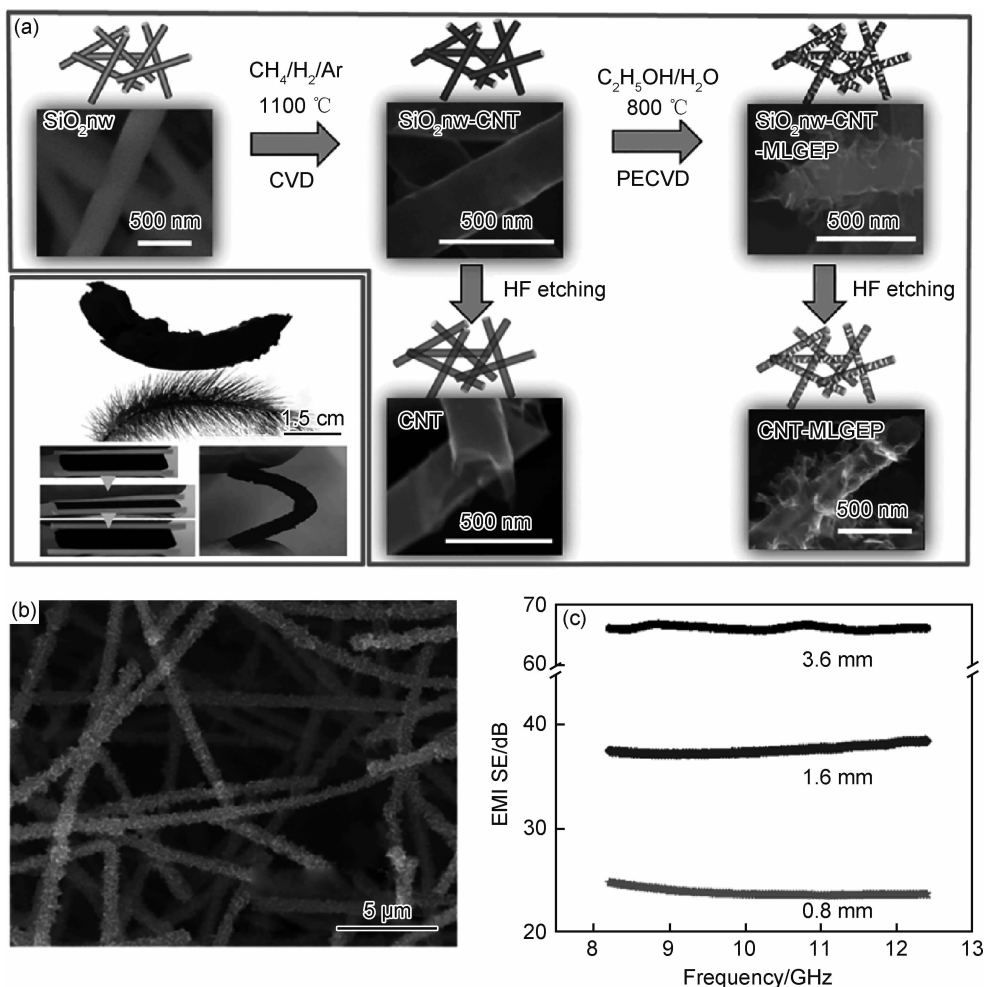


图 2 CNT/MLGEP 核壳杂化泡沫的制备及其电磁屏蔽效能<sup>[32]</sup> (a)核壳杂化泡沫的制备示意图;(b)核壳杂化泡沫扫描电镜图;

(c)核壳杂化泡沫在不同厚度下的电磁屏蔽效能

Fig. 2 Fabrication of the CNT/MLGEP core-shell hybrid foam and their EMI shielding performance<sup>[32]</sup> (a)scheme of the fabrication for core-shell hybrid foam;(b)SEM image of the core-shell hybrid foam;(c)EMI shielding performance of core-shell hybrid foam at different material thicknesses

沉积(CVD)法以甲烷为前驱体制备了碳纳米管泡沫,然后利用等离子增强 CVD 在碳纳米管表面原位生长了多层石墨烯,实现碳纳米管与石墨烯之间的杂化连接。复合泡沫厚度为 1.6 mm 时,在 X 波段的屏蔽效能大约为 38.4 dB,密度仅为  $0.0058 \text{ g/cm}^3$ ,远远超过目前报道的碳基复合材料的最高值。此外,以碳纳米管和多层石墨烯作为增强材料也能有效提高树脂材料的力学性能。

### 2.2.2 石墨烯/导电金属电磁屏蔽复合材料

传统的金属材料具有良好的导电性和导热性,可以用来屏蔽电磁波。如图 3 所示,何大平团队通过高

速离心法获得较大尺寸的氧化石墨烯纳米片,随后利用平板涂覆法制备出氧化石墨烯膜,经高温退火和热压处理制备石墨烯膜,最后使用磁控溅射技术在石墨烯膜上渡一层铜。这种铜/石墨烯复合膜具有极佳的电导率和热导率,更为重要的是,在  $1\sim 18 \text{ GHz}$  范围内,复合膜的电磁屏蔽效能超过 52 dB,电磁屏蔽损耗主要以吸收损耗为主<sup>[21]</sup>。该研究小组还通过旋转涂覆的方法制备了石墨烯/银纳米线复合膜,在 Ku,K 波段范围内电磁屏蔽效能达到 26 dB 以上。此外,该复合膜具有良好的柔韧性以及透光性,在柔性可穿戴和智能电子器件方面也具有应用潜力<sup>[22]</sup>。

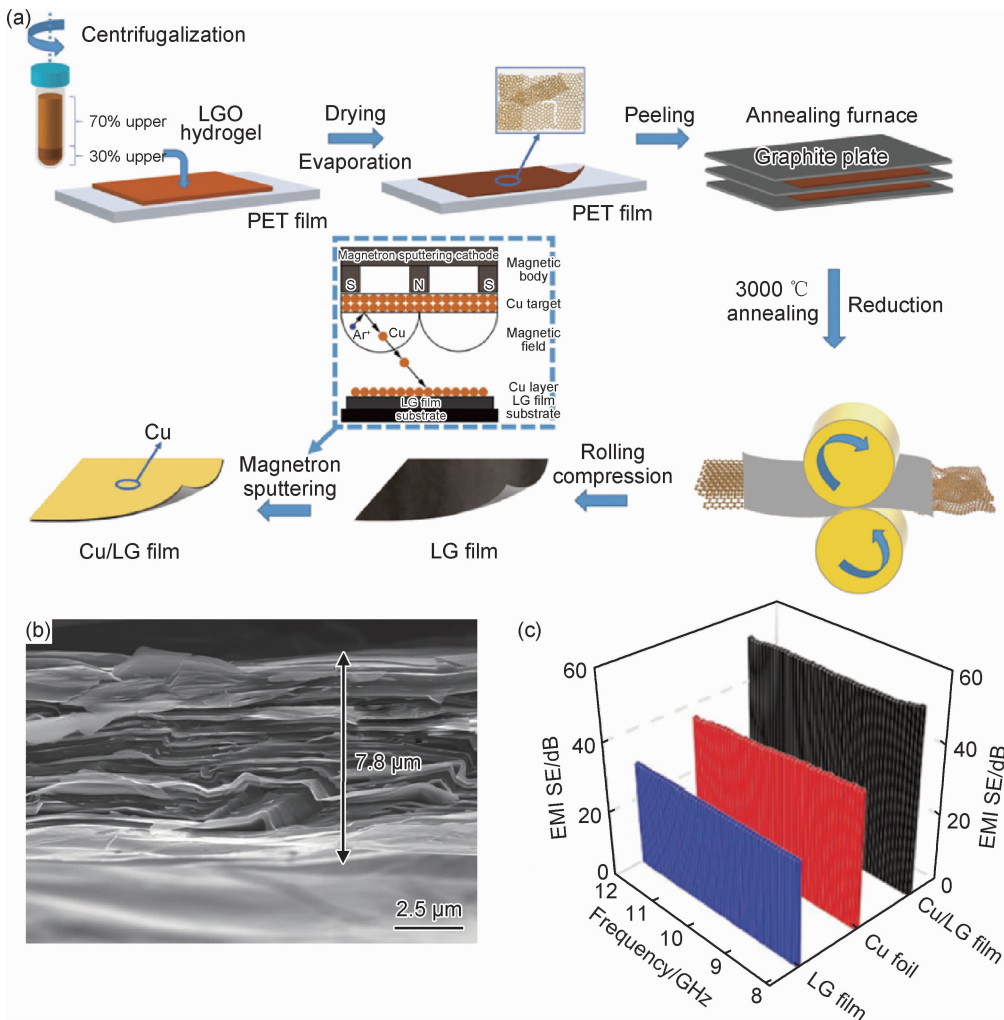


图 3 Cu/LG 膜的制备及其电磁屏蔽效能<sup>[21]</sup>

(a)Cu/LG 膜的制备示意图;(b)LG 膜横截面的扫描电镜图;(c)铜箔、LG 膜和 Cu/LG 膜的电磁屏蔽效能

Fig. 3 Fabrication of Cu/LG film and their EMI shielding performance<sup>[21]</sup> (a)scheme of the fabrication for Cu/LG film;

(b)SEM image of the cross-section of LG film;(c)EMI shielding performance of Cu foil, LG film and Cu/LG film

### 2.2.3 石墨烯/磁性纳米颗粒电磁屏蔽复合材料

石墨烯的介电常数大、磁导率低,这导致石墨烯的电磁波吸收机理是以介电损耗为主体。此外,石墨烯的电磁参数失衡将不利于阻抗匹配。研究发现,石墨

烯和磁损耗元件的结合是调节界面极化和阻抗匹配的有效方法。传统的磁性金属和氧化物,如  $\text{Fe}$ <sup>[52]</sup>,  $\text{Co}$ <sup>[53-54]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[55-56]</sup>,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>[57-58]</sup>,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ <sup>[59-60]</sup> 和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[61]</sup> 等饱和磁化强度大, Snoek 极限高。石墨烯

表面修饰磁性纳米粒子后在高频电磁波吸收中的应用得到了广泛的研究。如图 4 所示,采用无乳化剂乳液聚合法可以制备 PMMA/石墨烯/磁铁矿纳米颗粒复合材料,研究发现磁铁矿纳米颗粒修饰石墨烯后可显

著增强复合材料的电磁屏蔽效能。例如,PMMA/石墨烯纳米复合材料的电磁屏蔽效能为 20.7 dB,而添加 0.5% (体积分数,下同)的磁性纳米颗粒后,电磁屏蔽效能达到 29.3 dB<sup>[27]</sup>。

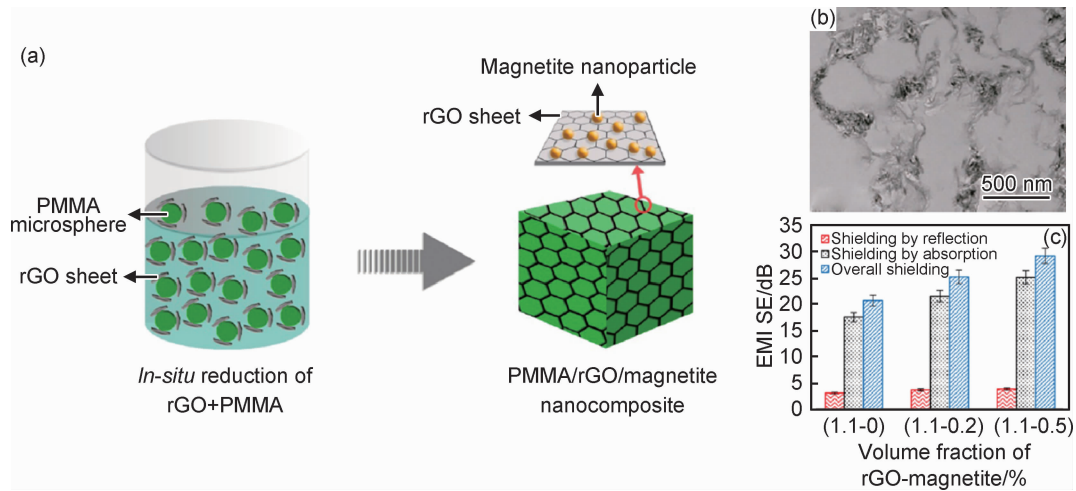


图 4 PMMA/rGO 磁性纳米复合材料的制备及其电磁屏蔽效能<sup>[27]</sup> (a)PMMA/rGO/磁性纳米复合材料的制备示意图;(b)PMMA/rGO/磁性纳米复合材料的透射电镜图;(c)rGO 体积分数为 1.1%,磁性颗粒体积分数为 0, 0.2% 和 0.5% 时,纳米复合材料的电磁屏蔽效能

Fig. 4 Fabrication of PMMA/rGO/magnetite nanocomposite and their EMI shielding performance<sup>[27]</sup>

(a)scheme of the preparation for PMMA/rGO/magnetite nanocomposite;(b)TEM image of PMMA/rGO/magnetite nanocomposite;  
(c)EMI shielding performance of nanocomposites with rGO volume fraction of 1.1% and magnetic particle volume fraction of 0, 0.2% and 0.5%

## 2.2.4 石墨烯/聚合物电磁屏蔽复合材料

导电聚合物复合材料具有质量轻、柔性好、化学稳定性高和加工成型方便等特点。而长径比高、比表面积大的石墨烯可以作为导电聚合物电磁屏蔽材料中的导电剂。石墨烯可以分散在聚合物中,并建立有效的导电路径。Yasamin 团队<sup>[62]</sup>利用一种简单有效的方法制备出轻质石墨烯/PVDF 复合泡沫材料,这种复合泡沫材料的制备分为 3 个步骤:溶剂混合、复合膜制备与热压、分批发泡。研究发现,电导率和电磁屏蔽性能随发泡度的升高而线性下降,当样品厚度从 1.5 mm 提高到 3.0 mm 时,石墨烯/PVDF 复合泡沫在 26.5 GHz 时的电磁屏蔽效能从 12.4 dB 增加到 32.2 dB。在 40 GHz 时,泡沫的电磁屏蔽效能从 15.2 dB 增加到 37.4 dB。泡沫中的多孔结构可以调整电磁参数,提高阻抗匹配,有利于更多的电磁波进入泡沫。泡沫结构会使电磁波经历多次反射和散射,延长了微波的传播路径,将更多的电磁能量转化为热能。

如图 5 所示,利用 CVD 法在 Ni 泡沫模板上沉积一层石墨烯,通过盐酸刻蚀掉 Ni 模板,最后将 PEDOT:PSS 均匀地滴涂在石墨烯泡沫上,由此得到的互连、高导电性石墨烯/PEDOT:PSS 复合物泡沫表现出了优异的电磁屏蔽性能。随着导电聚合物 PEDOT:PSS 含量的增加,复合泡沫中的孔隙逐渐被

PEDOT:PSS 填充,建立起连续的导通网络。当复合泡沫中的孔隙完全被 PEDOT:PSS 填充满时,复合泡沫的电导率达到最大值 43.2 S/cm,电磁屏蔽效能为 80 dB 左右。该复合泡沫材料的高导电性是由其固有的导电网络和导电聚合物涂层所造成,而泡沫材料的高导电性和多孔结构导致电磁屏蔽效能主要以吸收损耗为主<sup>[28]</sup>。

## 2.2.5 石墨烯/MXene 电磁屏蔽复合材料

MXene 作为一种新型的二维导体,具有较大的比表面积、电导率和力学性能。由于 MXene 表面含有一些官能团(-O,-OH,-F),能与氧化石墨烯形成氢键。另外,MXene 的尺寸要比石墨烯纳米片的小很多,与石墨烯复合后,MXene 可以填充在石墨烯的缝隙和褶皱中,这有利于提高石墨烯复合膜的电导率和电磁屏蔽效能。Cheng 等<sup>[38]</sup>制备了 TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/石墨烯复合膜。首先,通过冰水浴超声处理氧化石墨烯纳米片和 MXene 纳米片,两种纳米片通过氢键进行自组装,然后利用真空抽滤和高温还原得到 TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/石墨烯复合膜。其中,TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒是由于一部分 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 在 1000 °C 高温下氧化生成,并附着在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 表面上,这种纳米颗粒有助于电磁波的吸收损耗。TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/石墨烯复合膜的电磁屏蔽效能达到 27 dB。

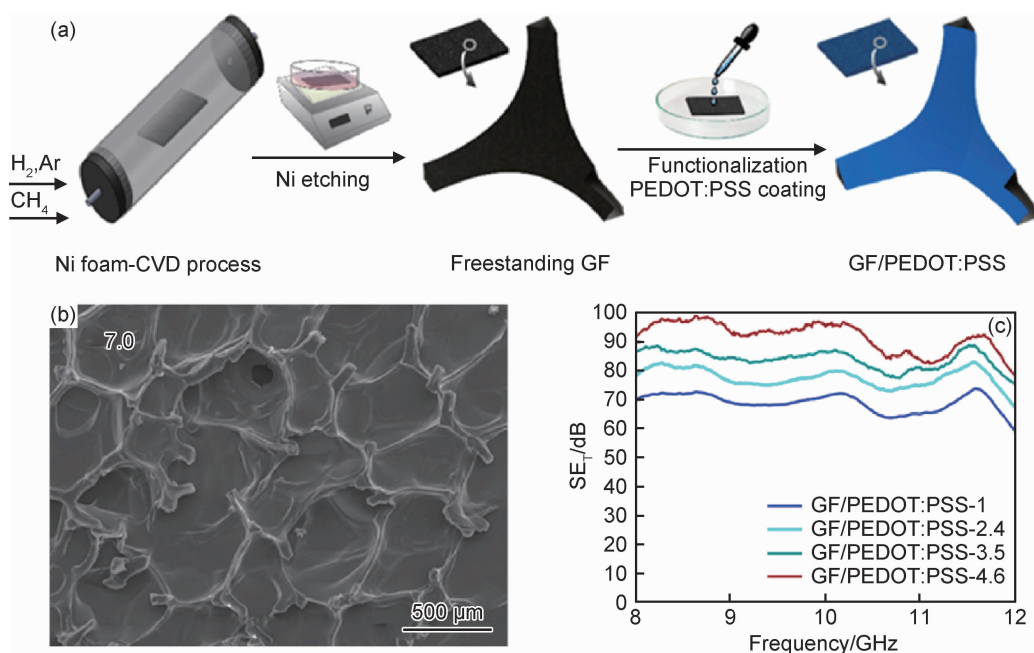


图5 GF/PEDOT:PSS复合材料的制备及其电磁屏蔽效能<sup>[28]</sup> (a)GF/PEDOT:PSS复合材料的制备示意图；(b)GF/PEDOT:PSS复合材料表面的扫描电镜图；(c)GF/PEDOT:PSS复合材料的电磁屏蔽效能

Fig. 5 Fabrication of GF/PEDOT:PSS composites and their EMI shielding performance<sup>[28]</sup>

(a)scheme of the fabrication for GF/PEDOT:PSS composites; (b)SEM image of the surface of GF/PEDOT:PSS composites; (c)EMI shielding performance of GF/PEDOT:PSS composites

由于MXene的凝胶能力弱,目前还未实现同时具有优异的导电性和力学性能的三维MXene气凝胶。如图6所示,张好斌团队成功制备了石墨烯/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 气凝胶,该小组先将氧化石墨烯和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行混合,然后通过温和的水热方式以及定向冷冻干燥得到了石墨烯/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 气凝胶。其中,紧密连接的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片充当细胞壁的外壳,石墨烯充当内部骨架。这种多孔且高度导电的气凝胶表现出优异的导电性和电磁屏蔽效能。当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片含量低至0.74%时,在X波段内该气凝胶的电磁屏蔽效能超过50 dB,高于目前报道的具有类似MXene负载量的聚合物纳米复合材料<sup>[17]</sup>。

#### 2.2.6 石墨烯基电磁屏蔽材料的构筑设计

石墨烯作为一种新型的电磁屏蔽材料,具有以下一些优点:石墨烯的质量轻,有利于制备超薄、轻量化的电磁屏蔽材料;石墨烯的电导率高,介电常数大,电磁能量的介电损耗大;石墨烯具有较大的比表面积,可以增加电磁波的界面反射和界面极化;表面修饰后的石墨烯(如氧化石墨烯)中含有的官能团和缺陷会增加电磁波的极化损耗。更重要的是石墨烯易与其他材料进行复合,具有高度的可加工性,既可以作为基体材料,又可以作为基体的添加剂。由于石墨烯受限于其单一的结构和磁导率低等特征,导致石墨烯与自由空间的电磁波存在严重的阻抗失配。因此,在石墨烯中

添加其他功能基元,可以组成二元甚至三元非均相石墨烯复合材料。除了多组分体系外,结构设计也是提高电磁屏蔽能力的有效途径。目前应用最广泛的结构有多层结构、多孔泡沫结构和核壳结构。这些结构可以提高石墨烯阻抗匹配和增加耗散的能力,促进电磁能量向其他能量转化。

### 3 结束语

本文基于电磁屏蔽的基本原理与石墨烯基电磁屏蔽材料的制备方法,分别按照纯石墨烯、石墨烯基复合材料进行展开,综述了近几年来石墨烯基材料在电磁屏蔽方面的研究进展。详细介绍了石墨烯基膜和石墨烯基泡沫的制备方法,石墨烯的尺寸对其电磁屏蔽效能的影响,以及仿生多功能石墨烯纳米复合材料的界面作用对石墨烯基材料电磁屏蔽效能的影响。综上所述,在研究者的共同努力下,石墨烯基电磁屏蔽材料的研究取得了巨大的进步,但开发轻质、柔性、强韧和超薄的电磁屏蔽材料仍面临诸多挑战。这些挑战通常来自微波和材料自身的性质。例如,微波的波长一般为毫米级或更大,比石墨烯膜材料的厚度大得多,从而使尺寸干涉效应在膜材料中失效。此外,随着便携式和可穿戴电子产品的出现,轻质、柔性电磁屏蔽材料将发挥重要作用。然而,制备轻质材料的有效方法还很缺

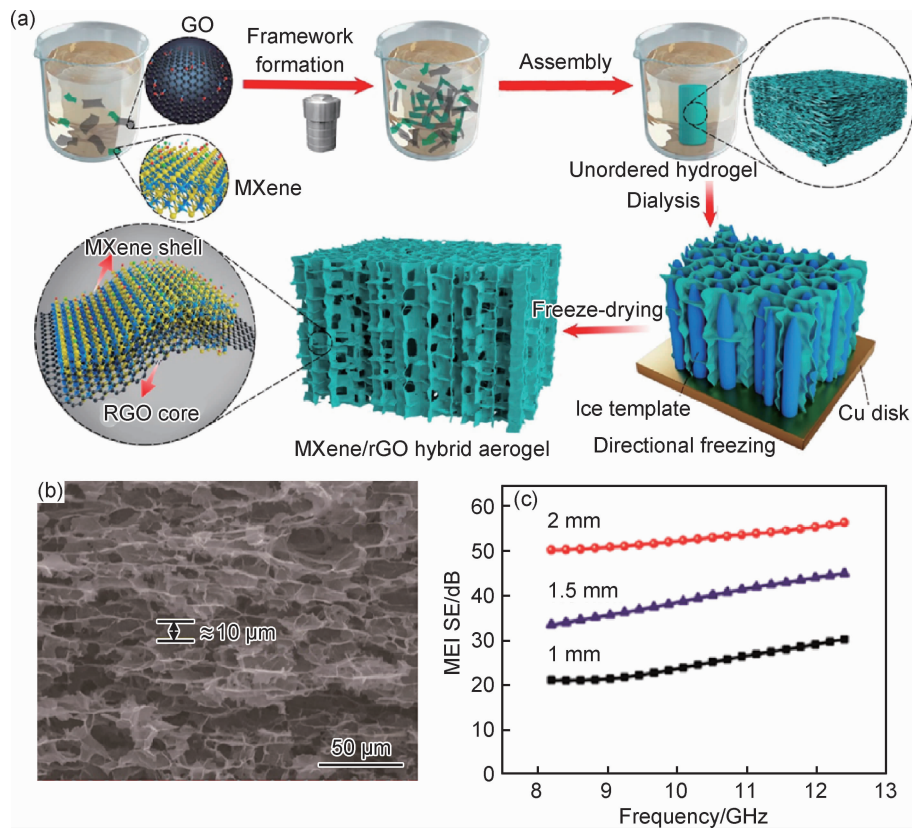


图 6 MXene/rGO 气凝胶的制备及其电磁屏蔽效能<sup>[17]</sup>

(a) 气凝胶的制备示意图; (b) 气凝胶的扫描电镜图; (c) 气凝胶在不同厚度下的电磁屏蔽效能

Fig. 6 Fabrication of MXene/rGO aerogel and their EMI shielding performance<sup>[17]</sup> (a) scheme of the fabricating aerogel; (b) SEM image of the aerogel composites; (c) EMI shielding performance of aerogel at different material thicknesses

乏,对现有孔隙以及界面的合理利用仍有待开发。例如,在多层结构的设计中,材料内部容易出现裂缝和机械故障。另一方面,由于特殊的应用需求,石墨烯基电磁屏蔽材料在耐高温、透光性和环境稳定性上的要求也越来越高,这些挑战需亟待解决。在未来的研究工作中,研究者们还需对电磁屏蔽机理中的介电损耗和磁损耗进行深入的研究。在理论指导下,通过杂化和自组装等方式来精确构筑石墨烯基材料的纳米结构。此外,在石墨烯中加入其他的功能材料(例如导电聚合物、金属、半导体、无机/有机物、磁性金属和铁氧体等),不仅可以改善阻抗匹配,还可以增加电磁波的耗散能力。除了添加这些常见的材料外,还可以添加其他新型二维材料(如氧化物、氮化物和黑磷等),作为阻抗调幅器和介质,改善材料的阻抗匹配,增强界面的极化和多次反射。通过合理的结构和组合设计,超轻、高强度和高效的石墨烯基材料在电磁屏蔽方面将会扮演越来越重要的作用。

#### 参考文献

[1] KARGAR F, BARANI Z, BALINSKIY M, et al. Dual-functional graphene composites for electromagnetic shielding and thermal management[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(1): 1800558.

[2] LIU J, ZHANG H B, SUN R, et al. Hydrophobic, flexible, and lightweight MXene foams for high-performance electromagnetic-interference shielding[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(38): 1700589.

[3] KUMAR R, MONDAL D P, CHAUDHARY A, et al. Excellent EMI shielding performance and thermal insulating properties in lightweight, multifunctional carbon-cenosphere composite foams[J]. *Composites; Part A*, 2018, 112: 475-484.

[4] JIA L C, YAN D X, LIU X F, et al. Highly efficient and reliable transparent electromagnetic interference shielding film[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(14): 11941-11949.

[5] LIANG C B, QIU H, HAN Y Y, et al. Superior electromagnetic interference shielding 3D graphene nanoplatelets/reduced graphene oxide foam/epoxy nanocomposites with high thermal conductivity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(9): 2725-2733.

[6] LI Q, ZHANG Z, QI L P, et al. Toward the application of high frequency electromagnetic wave absorption by carbon nanostructures[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(8): 1801057.

[7] WANG C, MURUGADOSS V, KONG J, et al. Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding[J]. *Carbon*, 2018, 140: 696-733.

[8] CAO M S, HAN C, WANG X X, et al. Graphene nanohybrids: excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves[J]. *Journal of Materials Chemistry*



- C, 2018, 6(17): 4586-4602.
- [9] CAO M S, SHU J C, WANG X X, et al. Electronic structure and electromagnetic properties for 2D electromagnetic functional materials in gigahertz frequency[J]. *Annalen der Physik*, 2019, 531(4): 1800390.
- [10] WANG Y X, XU N, LI D Y, et al. Thermal properties of two dimensional layered materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(19):1604134.
- [11] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [12] WU H, KONG D S, RUAN Z C, et al. A transparent electrode based on a metal nanotrough network[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(6): 421-425.
- [13] YANG Y, ZHAO R Q, ZHANG T F, et al. Graphene-based standalone solar energy converter for water desalination and purification[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 829-835.
- [14] REPP S, HARPUTLU E, GURGEN S, et al. Synergetic effects of Fe<sup>3+</sup> doped spinel Li<sub>1</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanoparticles on reduced graphene oxide for high surface electrode hybrid supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(4): 1877-1884.
- [15] ZHANG M, WANG X X, CAO W Q, et al. Electromagnetic functions of patterned 2D materials for micro-nano devices covering GHz, THz, and optical frequency[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(19): 1900689.
- [16] YAN H, CHENG H, Yi H, et al. Single-atom Pd1/graphene catalyst achieved by atomic layer deposition; remarkable performance in selective hydrogenation of 1, 3-butadiene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10484-10487.
- [17] ZHAO S, ZHANG H B, LUO J Q, et al. Highly electrically conductive three-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/reduced graphene oxide hybrid aerogels with excellent electromagnetic interference shielding performances[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11193-11202.
- [18] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Electromagnetic response and energy conversion for functions and devices in low - dimensional materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(25): 1807398.
- [19] 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.
- [20] CHEN Y J, LI Y, YIP M C M, et al. Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline composites filled with graphene decorated with metallic nanoparticles[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 80: 80-86.
- [21] WANG Z, MAO B Y, WANG Q L, et al. Ultrahigh conductive copper/large flake size graphene heterostructure thin-film with remarkable electromagnetic interference shielding effectiveness [J]. *Small*, 2018, 14(20): 1704332.
- [22] ZHANG N, WANG Z, SONG R G, et al. Flexible and transparent graphene/silver-nanowires composite film for high electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(8): 540-546.
- [23] CHEN Y, WANG Y L, ZHANG H B, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding efficiency of polystyrene/graphene composites with magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. *Carbon*, 2015, 82: 67-76.
- [24] ZHAN Y H, WANG J, ZHANG K Y, et al. Fabrication of a flexible electromagnetic interference shielding Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ reduced graphene oxide/natural rubber composite with segregated network[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 184-193.
- [25] DING Y, ZHANG L, LIAO Q L, et al. Electromagnetic wave absorption in reduced graphene oxide functionalized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe nanorings[J]. *Nano Research*, 2016, 9(7): 2018-2025.
- [26] YADAV R S, KURITKA I, VILCAKOVA J, et al. Lightweight NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide-elastomer nanocomposite flexible sheet for electromagnetic interference shielding application[J]. *Composites; Part B*, 2019, 166: 95-111.
- [27] SHARIF F, ARJMAND M, MOUD A A, et al. Segregated hybrid poly (methyl methacrylate)/graphene/magnetite nanocomposites for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(16): 14171-14179.
- [28] WU Y, WANG Z Y, LIU X, et al. Ultralight graphene foam/conductive polymer composites for exceptional electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 9059-9069.
- [29] ZAKIYAN S E, AZIZI H, GHASEMI I. Effect of cell morphology on electrical properties and electromagnetic interference shielding of graphene-poly (methyl methacrylate) microcellular foams[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 157: 217-227.
- [30] SHEN B, LI Y, ZHAI W T, et al. Compressible graphene-coated polymer foams with ultralow density for adjustable electromagnetic interference (EMI) shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(12): 8050-8057.
- [31] ZHOU E Z, XI J B, GUO Y, et al. Synergistic effect of graphene and carbon nanotube for high-performance electromagnetic interference shielding films[J]. *Carbon*, 2018, 133: 316-322.
- [32] SONG Q, YE F, YIN X W, et al. Carbon nanotube-multilayered graphene edge plane core-shell hybrid foams for ultrahigh-performance electromagnetic-interference shielding [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1701583.
- [33] 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.
- [34] KONG L, YIN X W, XU H L, et al. Powerful absorbing and lightweight electromagnetic shielding CNTs/RGO composite[J]. *Carbon*, 2019, 145: 61-66.
- [35] CAO W Q, WANG X X, YUAN J, et al. Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(38): 10017-10022.
- [36] CAO M S, WANG X X, CAO W Q, et al. Thermally driven transport and relaxation switching self-powered electromagnetic energy conversion[J]. *Small*, 2018, 14(29): 1800987.

- [37] WAN S J, LI Y C, MU J K, et al. Sequentially bridged graphene sheets with high strength, toughness, and electrical conductivity[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 115(21): 5359-5364.
- [38] XIANG C, GUO R H, LIN S J, et al. Lightweight and ultrathin  $\text{TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /graphene film with electromagnetic interference shielding[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 1158-1166.
- [39] XI J B, LI Y L, ZHOU E Z, et al. Graphene aerogel films with expansion enhancement effect of high-performance electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2018, 135: 44-51.
- [40] LIU S P, LIU J G, XU Z, et al. Artificial bicontinuous laminate synergistically reinforces and toughens dilute graphene composites[J]. ACS Nano, 2018, 12(11): 11236-11243.
- [41] ACQUARELLI C, RINALDI A, TAMBURRANO A, et al. Graphene-based EMI shield obtained *via* spray deposition technique[C]// 2014 International Symposium on Electromagnetic Compatibility. Gothenburg: IEEE, 2014: 488-493.
- [42] FAN C, WU B, SONG R G, et al. Electromagnetic shielding and multi-beam radiation with high conductivity multilayer graphene film[J]. Carbon, 2019, 155: 506-513.
- [43] SHEN B, LI Y, YI D, et al. Microcellular graphene foam for improved broadband electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2016, 102: 154-160.
- [44] SHEN B, ZHAI W T, ZHENG W G. Ultrathin flexible graphene film: an excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(28): 4542-4548.
- [45] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. Carbon, 2010, 48(3): 788-796.
- [46] WEN B, CAO M S, HOU Z L, et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites[J]. Carbon, 2013, 65: 124-139.
- [47] WEN B, CAO M S, LU M, et al. Reduced graphene oxides: light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures [J]. Advanced Materials, 2014, 26(21): 3484-3489.
- [48] WANG X X, SHU J C, CAO W Q, et al. Eco-mimetic nanoarchitecture for green EMI shielding [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 1068-1077.
- [49] KUMAR P, SHAHZAD F, YU S, et al. Large-area reduced graphene oxide thin film with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. Carbon, 2015, 94: 494-500.
- [50] WAN S J, CHEN Y, WANG Y L, et al. Ultrastrong graphene films *via* long-chain  $\pi$ -bridging[J]. Matter, 2019, 1(2): 389-401.
- [51] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T F, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2049-2053.
- [52] CHEN Y J, LEI Z Y, WU H Y, et al. Electromagnetic absorption properties of graphene/Fe nanocomposites[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(9): 3362-3366.
- [53] WANG Y, GAO X, LIN C H, et al. Metal organic framework-derived Fe-Co nanoporous carbon/graphene composite as a high-performance electromagnetic wave absorber[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 765-773.
- [54] BISWAS S, BHATTACHARJEE Y, PANJA S S, et al. Graphene oxide co-doped with dielectric and magnetic phases as an electromagnetic wave suppressor[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1(6): 1229-1244.
- [55] ZHU L Y, ZENG X J, LI X P, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /graphene composites with good electromagnetic microwave absorbing performances [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 426: 114-120.
- [56] ZHAN Y H, MENG Y Y, YAN N, et al. Enhancing electrochemical performance of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /graphene hybrid aerogel with hydrophilic polymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(48): 45566.
- [57] WANG S S, ZHAO Y, XUE H L, et al. Preparation of flower-like  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  @ graphene composites and their microwave absorbing properties[J]. Materials Letters, 2018, 223: 186-189.
- [58] ZHANG N, HUANG Y, ZONG M, et al. Synthesis of  $\text{ZnS}$  quantum dots and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles co-loaded with graphene nanosheets as an efficient broad band EM wave absorber [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 214-221.
- [59] WANG Y, FU Y Q, WU X M, et al. Synthesis of hierarchical core-shell  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  @  $\text{MnO}_2$  composite microspheres decorated graphene nanosheet for enhanced microwave absorption performance[J]. Ceramics International, 2017, 43(14): 11367-11375.
- [60] ZHANG K C, GAO X B, ZHANG Q, et al. Synthesis, characterization and electromagnetic wave absorption properties of asphalt carbon coated graphene/magnetic  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  modified multi-wall carbon nanotube composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 721: 268-275.
- [61] ZHANG N, HUANG Y, WANG M Y. Synthesis of graphene/thorns-like polyaniline/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ $\text{SiO}_2$  nanocomposites for light-weight and highly efficient electromagnetic wave absorber[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 530: 212-222.
- [62] ZHAO B, ZHAO C X, HAMIDINEJAD M, et al. Incorporating a microcellular structure into PVDF/graphene-nanoplatelet composites to tune their electrical conductivity and electromagnetic interference shielding properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(38): 10292-10300.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41180991);电磁环境效应国家重点实验室基金项目资助(614220504030617)

收稿日期:2019-10-06;修订日期:2020-03-10

通讯作者:李宝文(1980—),男,教授,博士,从事均质与非均质电介质的研究,联系地址:湖北省武汉市武汉理工大学材料学院(430070),E-mail:bwli@whut.edu.cn

(本文责编:高磊)