

• 综述 •

柔性复合吸波材料研究进展

李雯^{1,2}, 孙敏娜^{1,2*}, 廖擎玮¹, 陈艳霞¹, 秦雷^{1,2*}

(1. 北京信息科技大学北京市传感器重点实验室, 北京 100192;

2. 北京信息科技大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100192)

摘要: 吸波材料在隐身技术、电磁兼容、安全保护、微波暗室中的应用十分广泛, 因而备受关注。然而传统吸波材料的功能单一, 不能同时满足重量轻、涂层薄、柔性、环境适应性等多种需求, 限制了其在柔性、可折叠和可穿戴设备中的应用。柔性复合吸波材料一般采用导电损耗、介电损耗和磁损耗等多种吸波机制联用, 吸波效率高达 99.99% 以上, 而且具备可折叠、可弯曲、可扭曲变形的特点, 为吸波材料在未来人工智能、机器人及可穿戴设备领域的应用提供了重要思路。本文重点介绍碳基、聚合物基、超材料基等柔性复合吸波材料的一些重要研究进展, 并对柔性复合吸波材料当前的挑战进行了总结, 并对未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 柔性; 吸波; 复合; 聚合物; 超材料

Progress in Flexible Composite Electromagnetic Wave Absorbing Materials

LI Wen^{1,2}, SUN Min-na^{1,2*}, LIAO Qing-wei¹, CHEN Yan-xia¹, QIN Lei^{1,2*}

(1. *Beijing Key Laboratory for Sensors, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China*; 2. *College of Instrument Science and Optoelectronic Engineering, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China*)

Abstract: Microwave absorbing materials are widely used in stealth technology, electromagnetic compatibility, security protection, microwave anechoic chamber, and have gained much attention. However, the traditional microwave absorbing materials have a single function, which cannot meet the requirements of light weight, thin coating, flexibility, environmental adaptability and so on. Flexible composite microwave absorbing materials generally use a variety of wave absorbing mechanisms, such as conductive loss, dielectric loss and magnetic loss. The wave absorbing efficiency is up to 99.99% or more, and they have the characteristics of folding, bending, twisting and deformation, which provides an important idea for the application of wave absorbing materials in the field of artificial intelligence, robots and wearable devices in the future. This paper focuses on some important research progress of flexible composite microwave absorbing materials, such as carbon based, polymer based, and metamaterial based, and summarizes and prospects the current challenges and future development trends of flexible composite microwave absorbing materials.

Keywords: Flexibility; Absorbing; Composite; Polymer; Metamaterial

当前, 随着电子技术的发展, 人们对各种电子设备的依赖度越来越高, 这些电子设备在使用过程中所带来的电磁辐射不仅伤害人体, 而且还影

响各种设备的正常运行、干扰通信, 甚至会导致计算机重要信息的泄露。因此开发设计具有吸收电磁波功能的材料具有重要意义, 其使用比较广泛,

收稿: 2022-10-08; 修回: 2022-11-25

基金项目: 北京市自然科学基金(2214057), 国家自然科学基金(U2006218, 22004009), 北京信息科技大学“勤信人才”培育计划(QXTCP A202103)

* 通讯联系人: 孙敏娜, E-mail: sunminna331@163.com; 秦雷, E-mail: Qinlei@bistu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.07.004

在保护人体健康、保密通信、电磁兼容、隐身技术、微波暗室等方面^[1~3]都发挥着极大的作用。

吸波材料能够吸收投射到它表面的电磁波,并使其散射衰减。吸波机制是通过材料不同的损耗机制,将入射电磁波转化成热能或者是其他能量形式。按照不同的损耗机制,可以将吸波材料分为导电损耗型(如石墨、导电高分子聚合物)、电介质损耗型(如碳化硅)、磁损耗型(如铁氧体)三种类型。导电损耗型材料的吸波机理与电导率有关,即电导率越大,载流子引起的宏观电流越大,从而有利于电磁能转化成为热能^[4];电介质损耗是通过介质的反复极化产生“摩擦”作用,从而将电磁能转化成热能耗散掉;磁损耗包括磁滞损耗、旋磁涡流、阻尼损耗等。要获得更好的吸波性能,还要求吸波材料具备良好的阻抗匹配特性和衰减特性。良好的阻抗匹配特性指的是电磁波入射到材料表面时,尽量多地进入材料内部且不再反射出去。良好的衰减特性是指电磁波进入材料内部时,能够快速高效地被吸收衰减掉,将电磁能转换成其他形式的能量耗散掉,进而减少材料内部透射的电磁波。另外,最小反射损耗值(RL_{min})和材料厚度也是评估吸波性能的因素。表 1 列出了评价材料吸波性能的三个指标^[5,6]。为了实现良好的阻抗匹配,要求材料的磁导率尽可能接近其介电常数;磁导率虚部和介电常数虚部的值越大,越有利于增强衰减能力。

早在二战时期就采用吸波材料吸收电磁波以侦察敌方信号^[7]。早年对于吸波材料的研究主要关注吸收强度的问题,也就是提高电磁波的吸收率,展宽吸收电磁波的频带。研究者大多采用传统材料,如用碳纳米管、石墨烯、碳纤维等单一碳材料和铁氧体等金属氧化物来制备吸波材料。所吸收的电磁波基本覆盖全频段,范围为 0.72~

40 GHz,吸收强度可达 99.99% 以上。但是单一的吸波材料功能单一,很难同时满足良好的电磁匹配性能和高强度的损耗能力这两个条件,通常会出现密度大、吸收带宽窄等问题,因此研究者复合不同吸波机制的材料来获得更高的性能,美国制作的“超黑粉”石墨-热塑性复合材料和石墨环氧树脂复合材料对雷达波的吸收大于 99%,且在低温下有较好的抗拉伸性^[8];清华大学崔若鹏等制备的环氧树脂/碳化硅/镍复合材料有较好的吸波性能^[9];在铁氧体中加入钛、镍、镁等磁性材料可以展宽吸波频带^[10,11],还有用于厘米波段的锂-镉铁氧体以及用于毫米波段的镍-锌铁氧体和用于加宽频段的锂-锌铁氧体^[12]。但是大部分的吸波材料是刚性的,柔韧性差,其使用范围也局限在设备不可变形的情况下,不能顺应未来柔性器件领域的蓬勃发展。随着植入式和穿戴式器件、柔性传感器、柔性智能机械手的快速发展^[13~15],吸波材料正朝着柔性,即可伸缩、可弯曲、可扭转变形等多种优异性能的方向发展。植入式和穿戴式电子设备要求所使用的吸波材料需要具有一定的柔性和生物相容性;柔性智能机械手的应用环境很复杂,要求所使用的吸波材料有良好的环境适应能力、抗拉伸、耐温、耐湿等多种优异性能(图 1)。针对这些需求,采取对不同的材料进行复合处理的研究思路使吸波材料具备多种良好性能。新型柔性复合吸波材料结合多种材料的优异性能,不仅能够实现在宽频带范围内高强度吸收电磁波,而且具有密度小、柔性、良好的力学性能和环境适应能力等优势,满足各方面的应用。本文针对近几年来碳基柔性复合材料、聚合物基柔性复合材料、超材料基柔性复合材料这三个方面的研究工作,总结一些代表性的研究并展望柔性吸波材料未来发展的方向。

表 1 评价吸波材料的性能指标
Table 1 Evaluation of performance indexes of microwave absorbing materials

性能指标	公式	符号含义	吸收性能
磁导率	$\mu = \mu' - i\mu''$	μ' 为复磁导率实部 μ'' 为复磁导率虚部	实部越大表明材料对电磁波的磁化能力越强;虚部越大表明材料在外加磁场下由于磁偶极矩发生重排引起的损耗程度越强 ^[5]
介电常数	$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$	ϵ' 为介电实部 ϵ'' 为介电虚部	实部越大表明材料对电磁波的极化能力越强;虚部越大表明材料对电磁波的损耗能力越强 ^[6]
反射损耗值	$RL = 20\lg (Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0) $	Z_{in} 为吸波器输入阻抗, Ω Z_0 为自由空间阻抗, Ω	吸波材料的反射损耗越小越好,当反射损耗分别小于 -10、-20 或 -30 dB 时,分别意味着会有 90%、99% 或 99.9% 以上的电磁能量被吸波材料吸收

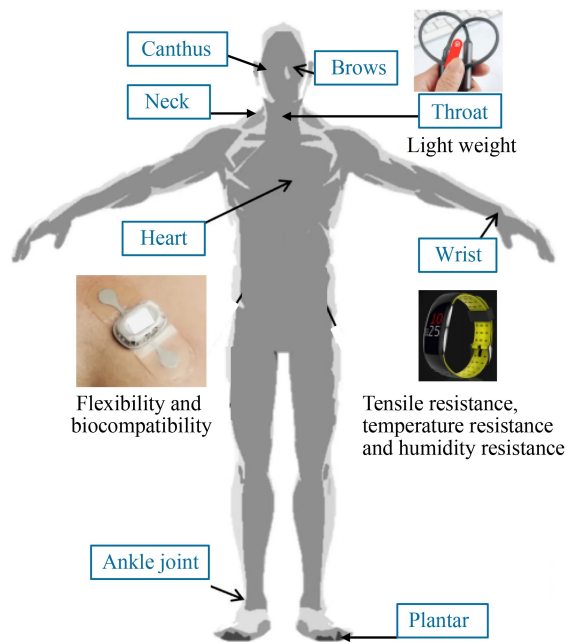


图 1 柔性吸波材料的应用场景及要求

Figure 1 Application scenarios and requirements of flexible wave absorbing materials

1 碳基柔性复合吸波材料

碳基复合材料具有可调节的复介电常数和磁导率,且具有吸波频率范围宽、轻质、导电性好和优异的力学性能等优点,适合制作高性能的吸波材料。例如,碳纳米管(CNTs)^[16]、石墨烯^[17]的复合材料因其密度小、导电率高以及比表面积大等优势成为受到广泛关注的吸波材料。许多研究发现,当碳材料与金属氧化物如 Co_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等复合时,能够表现出良好的吸波性能且具有可弯曲等柔韧性,还有将碳材料与 MXene 复合得到的吸波材料也能满足新型柔性吸波材料的要求。下面将从不同碳材料复合、碳材料与金属氧化物复合、与 MXene 复合的碳基柔性复合吸波材料的研究进展进行讨论。

1.1 不同碳材料复合柔性吸波材料

近年来,越来越多的研究集中在三维碳材料,包括碳泡沫、石墨烯气凝胶、碳海绵等柔性形态。与一维或二维材料相比,三维微观结构的碳材料(如薄膜、泡沫、气凝胶、海绵)被认为是更具前景的吸波材料,三维碳材料的大孔可以调节介电常数,并诱导电磁波多次散射和反射,从而提高碳材料的吸波性能。因此,它们具有更低的密度、更高的柔韧性、更强的机械性能和相互连接的导电网络。

Chen 等^[18]制备了吸波性能可调的超轻多壁碳纳米管/石墨烯泡沫(CGFs),多壁碳纳米管与石墨烯的协同效应以及它们共同构建的三维高损耗多层网络结构,增强了这种轻质柔性材料的微波低频吸收强度,有效带宽可达 16 GHz。其 C 波段(4~8 GHz)和 X 波段(8~12 GHz)的最小 RL 为 -39.5 dB,是一种优异的柔性复合吸波材料。受到水凝胶在机械压力下不可逆变形的启发,2020 年 Li 等^[19]得到了重量轻、导电性好、三维微孔结构均匀、机械强度好的石墨烯气凝胶(GAs)。通过改变压缩程度,引起内部液体流动,其微观结构由胞状转变为层状(图 2a),可以调节电导率和电磁干扰屏蔽性能。该柔性吸波材料的电磁屏蔽性能可达到 43.29 dB。同年,Zhou 等^[20]通过碳化开发出了孔隙从微米、亚微米、纳米级不等尺寸的多孔结构的高孔导电性碳纳米管气凝胶,后又构建了具有层次多孔结构的活性纤维素衍生碳气凝胶(A-CCAs)。由于丰富的孔隙和分层结构,且基于碳纳米管的异质导电网络的引入可以通过界面极化和微电流损耗有效地消散入射电磁波,该材料吸波的主要损耗机制是介电损耗和多次散射,最大限度地减少了反射波(图 2b),具有 96.4 dB 的超高电磁屏蔽效能。Zeng 等^[21]采用冷冻干燥方法制备具有三维宏观结构的超轻、高弹性还原氧化石墨烯(RGO)/木质素衍生碳(LDC)气凝胶。该气凝胶也具有独特的三维多孔结构,以及和多相细胞壁的协同效应,具有轻质和多重反射特性(图 2c)。Pitkänen 等^[22]制备了一种高效吸收电磁波的轻质碳泡沫-碳纳米管/碳纳米纤维纳米复合(CNTs/CNFs@C)泡沫材料,其多孔的微观结构(图 2d)促进了微波吸收。通过改变 CNTs/CNFs 的数量,该复合泡沫实现电磁吸收效能可调,在 K 波段(18~26.5 GHz)达到 99% 以上的吸收,这种柔性吸波材料因其柔性和轻质特点有助于便携式和可穿戴应用吸波领域的发展。从目前的研究来看,三维碳材料的优势主要表现在以下几个方面:首先,可以实现高度多孔结构和超大表面积,这有利于平衡阻抗匹配并产生多次反射,多孔结构降低了导电性,增强了对电磁波的吸收;第二,可以通过将泡沫或海绵压缩到一定程度来调节吸波性能;第三,可以获得超低密度和强机械性能;最后,由三维结构形成的导电网络可以提供导电路径以诱导导电损耗。因此,基于三维碳材料

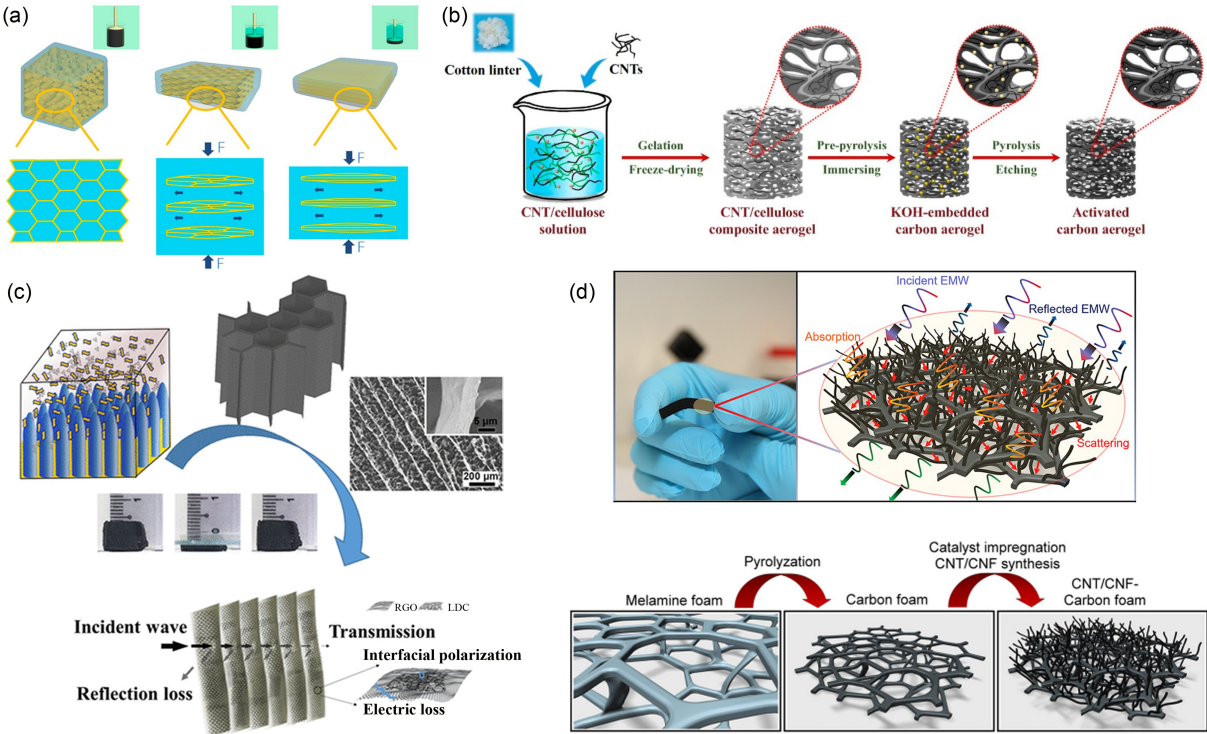


图 2 (a) GAs 微结构重构示意图^[19] (2020 American Chemical Society 版权许可); (b) A-CCAs 的合成过程示意图^[20] (2020 American Chemical Society 版权许可); (c) RGO/LDC 气凝胶反射机制^[21] (2018 American Chemical Society 版权许可); (d) CNTs/CNFs@C 复合泡沫吸波机理示意图^[22] (2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 (a) Schematic diagram of GAS microstructure reconstruction (Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright 2020 American Chemical Society); (b) Schematic diagram of synthesis process of A-CCAs (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2020 American Chemical Society); (c) Reflection mechanism of RGO/LDC aerogel (Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright 2018 American Chemical Society); (d) Schematic diagram of microwave absorption mechanism of CNTs/CNFs@C composite foam (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2019 American Chemical Society)

的吸波材料的制备有广阔的应用前景。但是, 仍然有一些内在机制需要深入研究, 例如碳材料及其复合材料的多孔微结构如何增强阻抗匹配和产生多重反射, 以及如何评估多重反射和散射的贡献。此外, 纯碳材料还因过高的介电常数导致没有良好的阻抗匹配, 因此还应进一步研究其介电损耗机制, 界面极化对碳材料基复合材料介电常数的影响。研究者可以采用一些磁性材料与碳材料复合, 来平衡其阻抗匹配。

1.2 碳材料/金属及其氧化物复合柔性吸波材料

碳材料无磁性且电导率高, 损耗机制主要局限于与电导率有关的导电型损耗, 单独使用时存在阻抗匹配差等缺点。磁性金属及其氧化物因其优异的磁性能和低成本一直是吸波材料的研究重点, 但它们也存在密度太大、耐腐蚀性差、阻抗匹配

水平低、生物相容性不好等不足。提高三维碳材料的磁性性能可以平衡三维碳材料的阻抗匹配, 因此, 采用 Fe、Co、Ni 等磁性颗粒嵌入或包覆在三维碳材料上。新型碳基磁性复合吸波材料通过微观结构设计、多组分复合和纳米层级构建等策略可实现导电损耗、多重散射、界面极化及磁损耗等多种损耗机制的协调作用, 这种综合型吸波机制有利于提高阻抗匹配水平, 削弱涡流效应的影响, 进而达到强度高、频带宽、厚度薄、稳定性好的吸波效果。表 2 列举了一些碳材料和金属或其氧化物的研究成果^[23~28], 在毫米级的厚度下能够实现高强度的电磁吸收, 最小反射损耗值能够达到 -67.8 dB, 有效吸收带宽 (RL < -10 dB) 可达 14 GHz, 能够覆盖针对手机信号的 C 频段 (4~8 GHz)、针对军用雷达的 X 频段 (8~12 GHz)、针对卫星通信的 Ku 频段 (12~18 GHz), 得到轻质、高性能的柔性复合吸波材料。

表 2 不同碳材料/金属或其氧化物复合柔性吸波材料的具体参数

Table 2 Specific parameters of different carbon/metal and its oxide composite flexible microwave absorbing materials

吸波剂	厚度 (mm)	最小反射 损耗(dB)	峰位 (GHz)	-10 dB 以下 频带(GHz)	有效带宽 (GHz)	柔性 形态	参考文献
还原氧化石墨烯/多壁碳纳米管/ Fe_2O_3	2.0	-36	13.44	6.5~17.9	11.4	水凝胶	[23]
石墨烯/ Si_3N_4	3.75	-23.6	9.27	8~12.2	4.2	—	[24]
多壁碳纳米管/ ZnSnO_3	1.0~5.0	-52.1	13.5	11.9~15.8	3.9	—	[25]
碳布/氮掺杂的多孔碳纳米板/ CoS_2	2.5	-59.6	9.1	8.8~18	9.2	布	[26]
碳泡沫/镍	2.0	-45	13.3	12~16.5	4.5	泡沫	[27]
还原氧化石墨烯/水性聚氨酯/ Fe_3O_4	2.4	-67.8	13.6	4~18	14	柔性基底	[28]

其中,嵌套在碳布上的 CoS_2 多孔碳纳米板 ($\text{CC}@\text{NPC}/\text{CoS}_2$) 柔性复合材料的合成过程如图 3(a)所示,通过设计材料的微观结构实现导电网络、分层多孔结构增强极化并促进阻抗匹配, CoS_2 颗粒提供了磁损耗。氮掺杂多孔碳气凝胶(NPCA)(图 3b)^[29]的良好吸波性能是由于:(1)NPCA 的三维互联导电网络有利于提高导电损耗;(2)NPCA 的

缺陷或孔隙会产生偶极子极化,导致介质损耗增大;(3)大孔隙的 NPCA 可以调节介电常数,提高阻抗匹配;(4)NPCA 的三维结构有利于多重反射的产生,可以进一步提高衰减能力。镍/碳泡沫吸波材料可以通过改变纳米镍的含量控制复合材料的磁性和导电性(图 3c)。 Fe_3O_4 附着的还原氧化石墨烯/水性聚氨酯复合材料(FRGO/WPU/ Fe_3O_4)

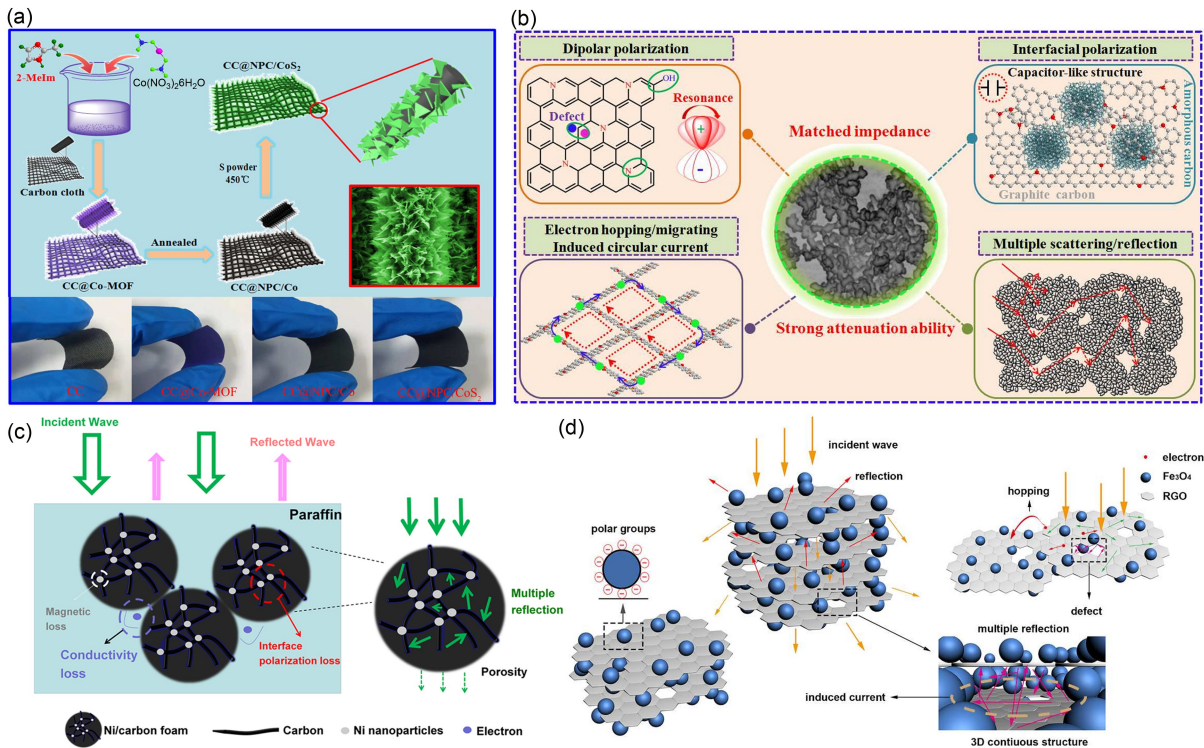


图 3 (a) $\text{CC}@\text{NPC}/\text{CoS}_2$ 的合成过程^[26] (2020 Elsevier 版权许可); (b) NPCA 具备良好吸波性能四个机理^[29] (2020 Elsevier 版权许可); (c) 镍/碳泡沫样品在石蜡基质中的微波吸收机理的示意图^[27] (2016 American Chemical Society 版权许可); (d) $\text{FRGO}/\text{WPU}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的微波衰减示意图^[28] (2019 Elsevier 版权许可)

Figure 3 (a) Schematic diagram of $\text{CC}@\text{NPC}/\text{CoS}_2$ formation process (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright 2020 Elsevier); (b) Four mechanisms of NPCA with good wave absorbing performance (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright 2020 Elsevier); (c) Schematic diagram of microwave absorption mechanism of nickel/carbon foam sample in paraffin matrix (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2016 American Chemical Society); (d) Schematic diagram of microwave attenuation mechanism of $\text{FRGO}/\text{WPU}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites (Reprinted with permission from Ref. [28]; Copyright 2019 Elsevier)

具有较高的复介电常数、介电损耗正切和微波吸收能力,如图 3(d)所示。综上所述,构建 3D 碳材料和磁性粒子的复合材料是提高吸波能力的有效方法,能够得到轻质的碳基柔性复合吸波材料。一方面,不同组件的多界面导致的极化损耗增强可以提高介电损耗能力;另一方面,不同损耗机制(电导损耗、介电损耗、磁损耗)的协同作用可以显著提高阻抗匹配度,拓宽吸收带宽。

1.3 碳材料/MXene 基柔性复合材料

作为新兴的二维材料,MXene 因其独特的物理和化学性质而被视为有前景的吸波材料。MXene 具有数量可控的层状结构,可实现电磁波在层间的多次反射和散射;MXene 的高电导率使其具有较强的介电损耗和极化损耗;MXene 刻蚀过程中会产生表面缺陷和官能团,这些缺陷和官能团在电磁场作用下可以产生偶极子,增加材料的介电损耗能力。然而,纯 MXene 存在密度大、电导率和介电常数水平太大的缺点。碳材料的加入可以调节 MXene 的介电能力,还能保持不同组分的高导电性和低密度,从而获得具有宽带宽和强衰减的轻质柔性吸波材料。碳材料和 MXene 的复合材料可以结合碳的低密度和 MXene 的优异导电性,从而显示出轻质高效的柔性吸波性能。

2019 年,Wang 等^[30]制备了具有三维网络结构的超轻碳泡沫/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (CF/MXene)复合吸波材料,其在 8.8 GHz 时达到最小反射损耗值(-45 dB),并且在厚度为 4.5 mm 时,有效吸波频带范围为 6.9~11.9 GHz,该复合吸波材料还具有良好的力学性能及柔性特点。2020 年,Wang 等^[31]利用一种独特的 3D 多孔 MXene 和还原氧化石墨烯复合气凝胶(MXene- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ @RGO),其多孔结构构建的高导电网络、多重散射、界面极化和偶极极化对其吸波性能起着重要的作用。2021 年,Li 等^[32]在磁电协同作用的启发下,制备了磁性碳纳米管/镍异质结构修饰的 MXene 材料,解决了纯 MXene 的电磁参数和阻抗匹配的问题。Li 等^[33]通过自组装策略和牺牲模板法设计合成了具有空心核壳结构、复杂介电常数可控的还原氧化石墨烯(RGO)/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合泡沫,其中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为外壳,RGO 片作为内骨架。该柔性吸波材料在厚度为 3.2 mm,且密度仅为 0.0033 g/cm^3 时可以实现 X 波段全覆盖的有效吸收。同年,Liang 等^[34]通过定向冷冻法结合肼蒸气还原

工艺(图 4a),制备了三维超轻 Ni/MXene/RGO (NiMR-H)气凝胶,所设计的取向结构和介电/磁性组分的异质界面赋予了优异的阻抗匹配、多重极化以及电-磁耦合效应,使得该气凝胶具有优异的微波吸收性能,密度仅为 6.45 mg/cm^3 的 NiMR-H 展现出了最佳的电磁波吸收特性,其最小反射损耗值低至 -75.2 dB(即可以实现高达 99.999996%的电磁波吸收率),最大有效吸收频宽可达 7.3 GHz。Sambyal 等^[35]采用双向冻结法制备了一种三维多孔 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /碳纳米管(CNT)复合气凝胶,用于轻量化电磁干扰屏蔽,其合成原理如图 4(b)所示。因其层状和多孔结构,MXene/CNT 复合气凝胶具有优良的导电性(9.43 S/cm)和卓越的电磁屏蔽效能值(3 mm 厚时,在 X 波段频率下电磁屏蔽效能值为 103.9 dB)。与纯 MXene 气凝胶相比,MXene/CNT 混合气凝胶中的碳纳米管增强了其导电性、机械强度(压缩模量增加了 9661%)和电磁干扰屏蔽性能,是一种很有前途的抑制电磁干扰的材料。

由此可见,MXene 优异的导电性和独特的层状结构使其成为一种理想的高性能微波吸收材料。但是,MXene 的高导电性导致阻抗匹配差,为提高材料的阻抗匹配和电磁衰减能力,常将 MXene 与其他材料复合。碳材料/MXene 的多孔碳基复合材料在吸波领域被广泛研究,如何充分理解 MXene 结构对吸波的影响并实现对成分的精确控制及如何实现吸波材料的高性能是一个巨大的挑战。

2 聚合物基柔性复合材料

聚合物基复合材料因其轻量化、高强度、高耐久性、简单加工性和高柔韧性,在交通、能源、汽车、国防和基础设施等多个工业领域广泛应用^[36]。与金属和碳基材料相比,聚合物基复合材料具有加工简单、重量轻($1.1\sim 1.3 \text{ g/cm}^3$)、耐腐蚀性强、优异柔韧性和与其他材料相容性好等特点。聚合物基复合材料可以满足吸波材料的发展方向:轻质、柔性、宽频带、强吸收,导电聚合物基复合材料的电导率取决于聚合物性质以及导电填料(如金属以及石墨、石墨烯、碳纤维、碳纳米管等碳材料)的加入提高了聚合物复合材料的电导率和介电性能,从而改善了吸波性能。许多研究者正在大力开发基于聚合物的复合材料作为吸波材料的

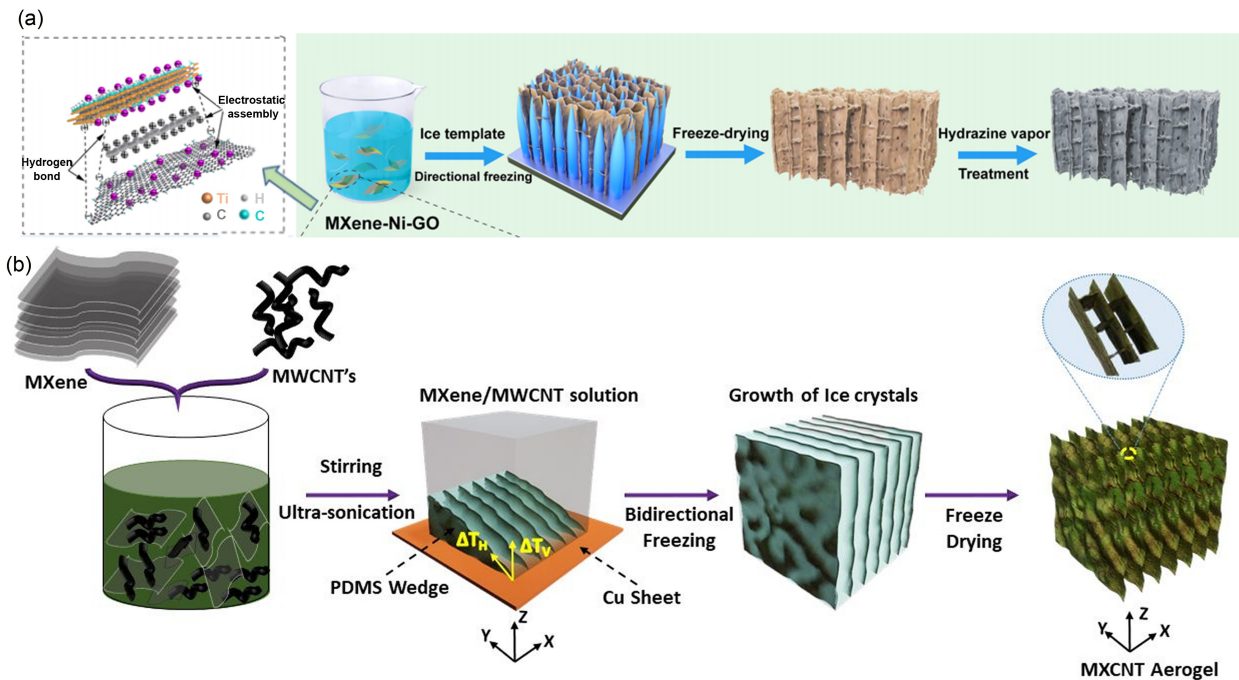


图 4 (a) NiMR-H 气凝胶的制备步骤^[34] (2021 American Chemical Society 版权许可); (b) 制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}/\text{CNT}$ 复合气凝胶的双向冷冻方法原理图^[35] (2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 (a) Preparation steps of NiMR-H aerogel (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2021 American Chemical Society); (b) Schematic diagram of bidirectional freezing method for preparing $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}/\text{CNT}$ composite aerogel (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2019 American Chemical Society)

应用,聚合物基复合柔性吸波材料是指将聚合物和其他导电填料复合得到与单个材料截然不同特性的新型材料,例如聚合物与金属及其氧化物、碳材料、MXene 等复合得到吸波强度大的柔性材料,可广泛应用在柔性电子器件上。

2.1 聚合物/金属及其氧化物复合柔性吸波材料

含有导电填料的聚合物基质由于其低密度和良好的电导率而成为一种有前景的吸波材料,导电聚合物本质上是良好的导体,如常用来用作吸波材料的聚苯胺(PANI)、聚噻吩(PTh)、聚乙炔、聚吡咯(PPy)等。本质上不导电的聚合物,例如聚乙烯醇(PVA)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乳酸(PLA)、聚氨酯(PU)、聚乙烯亚胺(PEI)等,可以通过复合各种金属或金属氧化物而导电。

Singh 等^[37]采用溶剂浇注法制备了在 PVA 基体中加入过渡金属氧化物如氧化铁(Fe_2O_3)、氧化锌(ZnO)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化锆(ZrO_2)和二氧化钛(TiO_2)的柔性复合吸波材料。上述复合材料的最小反射损耗值和有效吸波频带宽度分别为 -38.85 dB (10.4 GHz)、 -33.65 dB (10.4 GHz)、

-41.90 dB (10.4 GHz)、 -24.90 dB (11.0 GHz)、 -32.90 dB (9.76 GHz)。Al-Ghamdi 等^[38]同样通过溶剂浇注法合成了一种新型导电 PVA/Ag 纳米复合吸波材料,增强了其介电损耗,用于微波频率(1~12 GHz)的电磁干扰屏蔽。Gargama 等^[39]通过简单共混和热成型工艺制备了聚偏氟乙烯(PVDF)/镍(Ni)复合材料,并研究了介电性能、电磁屏蔽性能和雷达吸波性能(图 5a),PVDF/Ni 复合吸波材料可用于电磁波吸收、雷达吸收和电容应用。Al-saleh 等^[40]通过溶液共混方法制备了具有良好电磁吸收性能的铜纳米线(CuNWs)/聚苯乙烯(PS)复合薄膜。在 X 波段频率范围内,厚度为 $210 \mu\text{m}$ 的 CuNWs/PS 复合薄膜对电磁波的衰减大于 99.8%(图 5b)。反射和吸收等屏蔽机制对 CuNWs/PS 复合材料整体电磁干扰屏蔽效率的贡献(图 5c),可以看出所制备的复合薄膜的主要屏蔽机理是吸收。Saini 等^[41]采用原位聚合法制备聚苯胺(PANI)/ BaTiO_3 纳米复合材料,其在 K 波段(12.4~18 GHz)可以对电磁波达到 99.9999%以上的吸收。另外,他们又用 PANI/ BaTiO_3 复合材料和 PANI/ Fe_3O_4 复合材料制备

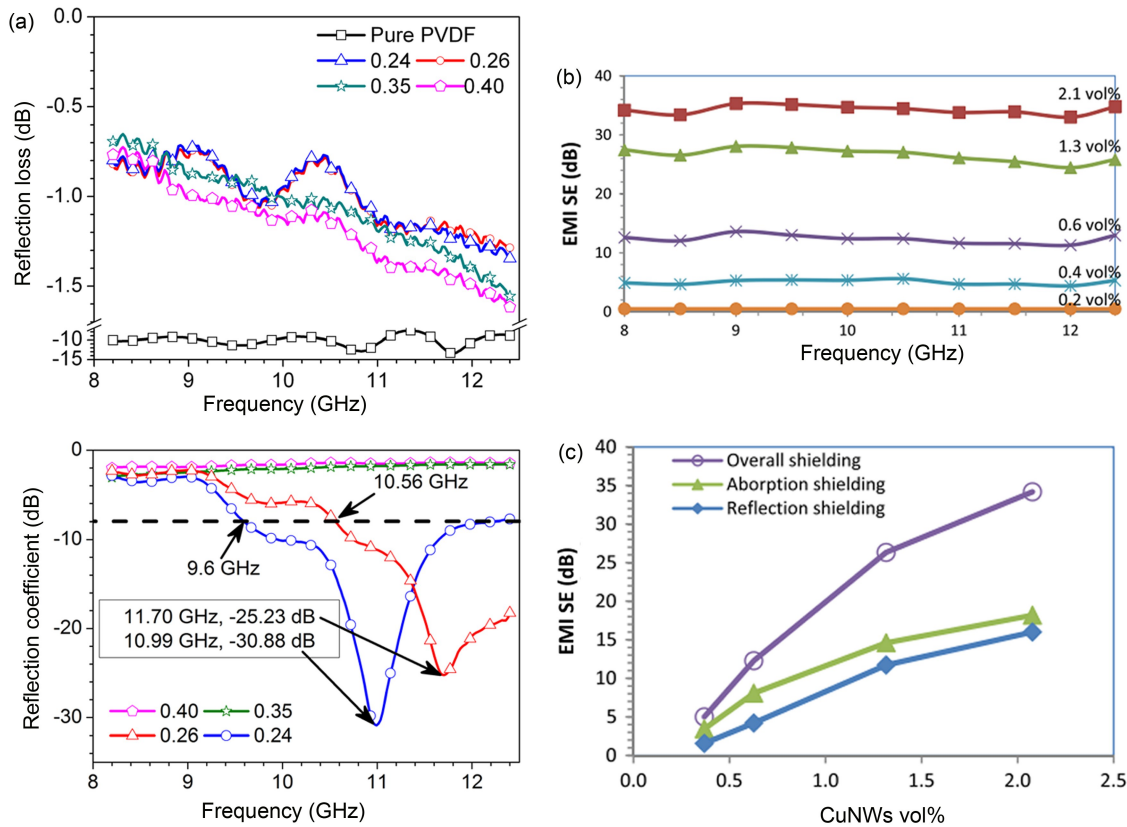


图5 (a) PVDF/Ni 复合吸波材料在 X 频段的反射损耗值^[39](2015 AIP Publishing 版权许可);(b)不同 Cu NWs 浓度下 Cu NWs/PS 复合材料在 X 频段的电磁干扰屏蔽效率;(c)不同浓度 Cu NWs 时 Cu NWs/PS 的反射和吸收机制对净电磁干扰屏蔽效率的贡献^[40](2011 Elsevier 版权许可)

Figure 5 (a) Reflection loss value of PVDF/Ni composite absorbing material in X-band (Reprinted with permission from Ref. [39]; Copyright 2015 AIP Publishing); (b) Electromagnetic interference SE in X-band of Cu NWs/PS composites at different Cu NWs concentrations; (c) Contribution of reflection and absorption mechanism of Cu NWs/PS to net EMI SE at different concentrations of Cu NWs (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2011 Elsevier)

了具有中等导电性和介电/磁性的导电织物复合吸波剂^[42]。Gariola 等^[43]采用机械共混法制备了高导电聚苯胺(PANI)/铁素体($Mn_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.4}Fe_2O_4$)复合织物材料。在不同厚度(2、2.5 和 3 mm)下,该纳米复合材料的吸波性能随 X 波段频率的变化而变化,在 X 波段,2.5 mm 厚度的纳米复合材料表现出 49.2 dB 的优异吸波性能。

聚合物和金属及其氧化物的复合得到的柔性复合吸波材料,结合导电损耗、磁损耗、介电损耗多种损耗机制,将聚合物的柔韧性和金属及其氧化物的导电性相结合,得到柔韧性好、吸波能力强的复合材料。

2.2 聚合物/碳材料复合柔性吸波材料

碳填充聚合物纳米复合材料具有轻质、柔韧性好、低成本和耐腐蚀等特点,并且具有双重优

点,既包括聚合物的柔韧性,也包括碳填料的高电导率,由于其优良的导电性,具有反射和吸收为主的机制,也是极具潜力的吸波材料。当碳材料填充到聚合物基体中时,可以形成导电网络,并且通过调整碳的添加比例可以容易地调整复合材料的吸波性能。

表 3 列举了一些聚合物和碳材料复合的研究成果^[44~54],所研究的吸波频带主要集中在 X 频段,在轻薄厚度下可实现对电磁波的屏蔽吸收,碳材料的加入提高了电导率,增强其导电损耗且表现出良好的柔韧性,使其在机械变形下也具有稳定的电磁吸收性能。其中,可降解聚乳酸/多壁碳纳米管纳米复合泡沫材料的轻质聚合物基复合吸波材料的制备原理如图 6(a)所示。低密度碳纳米管/聚苯乙烯复合泡沫材料在 8.2~12.4 GHz 范

表 3 不同聚合物/碳材料复合柔性吸波材料的具体参数

Table 3 Specific parameters of different polymer/carbon composite flexible wave absorbing materials

吸波剂	厚度	电磁干扰屏蔽效率(EMI SE)/	SE>20 dB/RL<-10 dB	柔性	参考
	(mm)	最小反射损耗(RL)(dB)	以下频段(GHz)		
强柔性聚合物(TPU)/石墨烯	0.15	26	5.4~59.6	薄膜	[44]
乙烯-醋酸乙烯/多层石墨烯	0.35	27	9~12	薄膜	[45]
聚乙烯醇/石墨烯纳米带	0.3	60	8~12	薄膜	[46]
可降解聚乳酸/多壁碳纳米管	2.5	23	8~12.48	泡沫	[47]
聚苯乙烯/碳纳米管	—	19	8.2~12.4	泡沫	[48]
聚二甲基硅氧烷/石墨烯	2.5	30	0.03~1.5;8~12	泡沫	[49]
聚偏氟乙烯/功能化石墨烯	—	28	8~12	泡沫	[50]
聚丙烯腈纤维/聚苯并恶嗪膜/碳纳米管/Fe ₃ O ₄	1.5	-59.85	14~18	气凝胶	[51]
天然生物聚合物纤维素纳米纤维/还原氧化石墨烯	2.5	-40.64	9.33~16.37	气凝胶	[52]
丁基橡胶/单壁碳纳米管	2.0	13	8.2~18	橡胶	[53]
环氧树脂/三维碳纳米管	2.0	33	8~12	海绵	[54]

围的电磁干扰屏蔽效率与频率的关系如图 6(b)所示。这种泡沫复合材料可以作为高效的、轻质的柔性吸波材料。石墨烯/聚二甲基硅氧烷泡沫复合材料的制备工艺如图 6(c)所示。由功能化石墨烯/聚偏氟乙烯组成的新型泡沫复合材料的强化示意如图 6(d)所示。

聚合物与碳材料复合柔性吸波材料的柔韧性表现为薄膜、泡沫、凝胶、橡胶、海绵等形态。在所有碳基导电填料中,石墨烯具有优异的特性,如极高的机械性能(如杨氏模量为 1 TPa)、高电导率(6000 S/cm)、极高的比表面积(2630 m²/g)。石墨烯的最大缺点是它在聚合物中分散不均匀,并且与有机聚合物不混溶。碳纳米管在较低的负载下,也能在复合材料中达到所需的电导率范围,能够更好地吸收电磁波。只有当碳纳米管在聚合物基质中均匀地分散,才不会降低聚合物基质的固有性能,复合材料中的碳纳米管才能得到有效利用。

2.3 聚合物/MXene 复合柔性吸波材料

导电聚合物具有自身的高介电、低密度、柔韧性、耐腐蚀、成本低廉和吸波频率宽度可调等性能,MXene 作为一种新型的二维层状过渡金属碳化物和氮化物,结合了金属的导电性和亲水表面的优势,因此将聚合物和 MXene 复合可得到优良吸波剂。

Liu 等^[55]通过将 MXene 与聚酰亚胺(PI)大分子桥接来构建多功能、超弹性和轻质的 MXene/PI 气凝胶,该气凝胶具有优越的电磁波吸收性能,

最大反射损耗为 -45.4 dB,有效吸收带宽为 5.1 GHz。并且还表现出优异的机械性能(图 7a)和高导电性(4.0 S/m),其表现出来的超弹性、优异的可逆压缩性、抗疲劳性、导电性等特性使其柔性吸波材料在可折叠、可穿戴电子设备上得到应用。与其他二维材料类似,MXene 薄片在范德华力作用下的不可逆堆积导致层间间距狭窄,比表面积损失,阻碍离子输运,活性位点降低,导致吸波性能降低。此外,MXene 薄片极易被氧化,导致其二维结构和功能性能的丧失。2021 年,Peng 等^[56]利用不同分子尺寸的脂肪二胺和芳香二胺分子作为支柱插入 MXene 层间(图 7b),在纯 MXene 中,由于层间间距窄和活性位点少,导致离子吸附少。在二胺插层 MXene 中,离子吸附多,为精确调控 MXene 层间间距提供了新思路,显著增强了 MXene 抗氧化和抗堆积稳定性,进一步提升了微波吸收率。Shahzad 等^[57]讨论了各种 MXene 和聚合物复合材料在电磁干扰屏蔽应用中的潜力,Ti₃C₂T_x 和 Ti₃C₂T_x-SA 复合薄膜示意图如图 7(c)所示。厚度约为 45 μm 的 Ti₃C₂T_x 薄膜在 X 波段(8.2~12.4 GHz)的电磁干扰屏蔽效率(SE)为 92 dB,这种优异的吸波性能源于其超高的电导率(4600 S/cm)和独立薄膜中 Ti₃C₂T_x 薄片的多次内部反射。MXene 与聚合物复合材料提供的柔性使其适合作为涂层,可附着在任何形状的表面来提高电磁屏蔽效率。Zhu 等^[58]通过生物矿化的方法合成了一种吸收主导电磁干扰屏蔽且具有应变敏感性的多功能 MXene/聚丙烯酸(PAA)

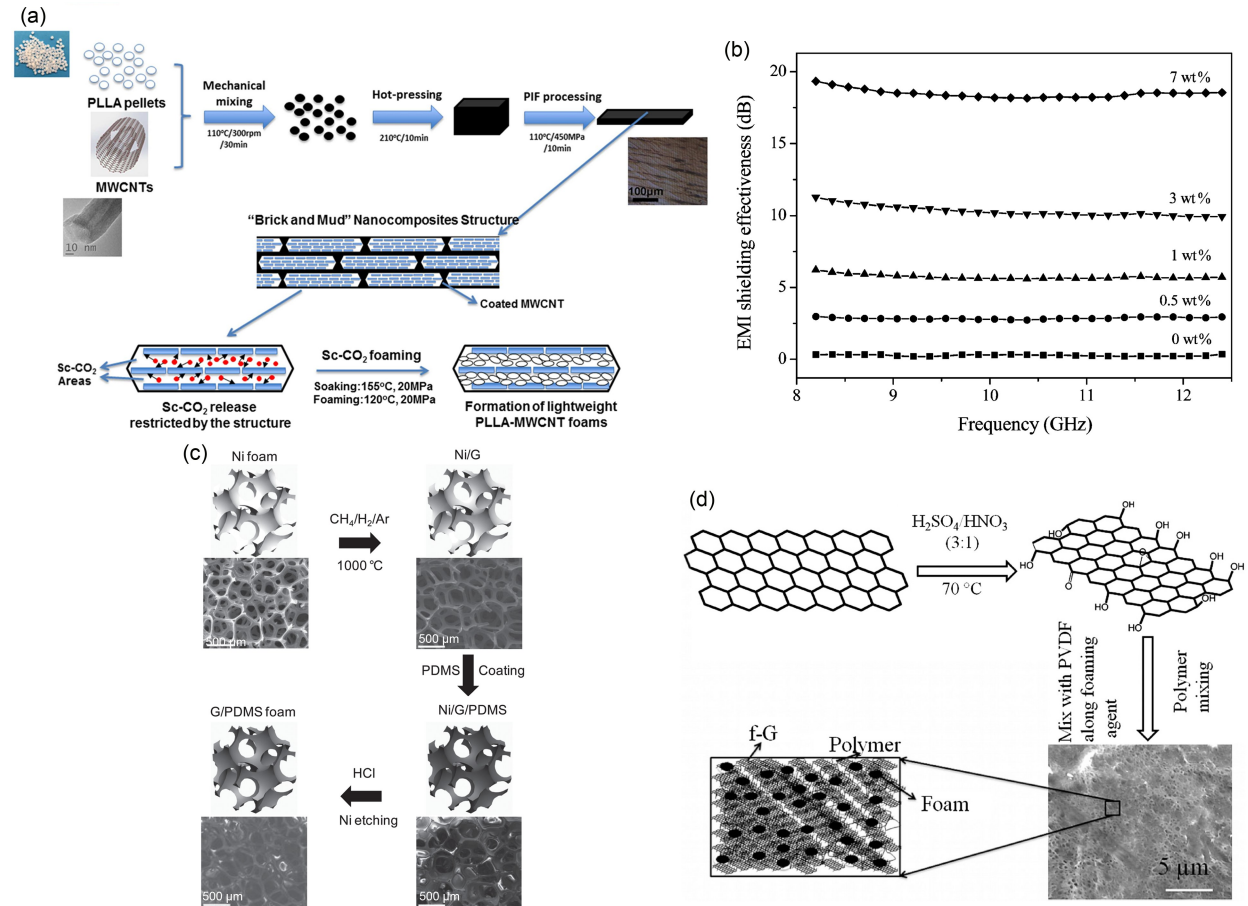


图 6 (a) 使用 PIF 处理和 Sc-CO₂ 发泡的组合技术制备轻质 PLLA/MWCNT 纳米复合泡沫的原理图^[47] (2016 Elsevier 版权许可); (b) X 频段下碳纳米管/PS 泡沫复合材料在不同碳纳米管浓度下的电磁干扰屏蔽效能^[48] (2005 American Chemical Society 版权许可); (c) 石墨烯/PDMS 泡沫复合材料制备工艺示意图^[49] (2013 John Wiley and Sons 版权许可); (d) 功能化石墨烯及其在 PVDF 基体中的强化示意图^[50] (2011 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 6 (a) Schematic diagram of preparing light PLLA/MWCNT nanocomposite foam using the combined technology of PIF treatment and Sc-CO₂ foaming (Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright 2016 Elsevier); (b) Electro-magnetic interference shielding effectiveness of carbon nanotube/PS foam composites at different concentrations of carbon nanotube in X-band (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright 2005 American Chemical Society); (c) Schematic diagram of preparation process of graphene/PDMS foam composite (Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright 2013 John Wiley and Sons); (d) Schematic diagram of functional graphene and its strengthening in PVDF matrix (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright 2011 John Wiley and Sons)

复合水凝胶,其形成示意结构图如图 7(d)所示。因其多孔结构、良好导电性和高含水量的共同作用,该水凝胶表现出优秀的电磁波吸收性能。MXene/导电聚合物基吸波材料具有界面极化、偶极极化和多导电路径等特点,有利于改善阻抗匹配和提高电磁波的吸收。总之,导电聚合物与 MXene 形成大量的异质界面和更多的导电网络,从而优化阻抗匹配,提高吸波效果。

3 超材料基柔性复合材料

超材料与普通材料不同的一点,就在于“超”,

它是一种超出自然界的人造材料,并表现出超自然的性质,让电磁波改变其原本的特性,来实现吸收电磁波的功能。超材料在柔性应变传感器、电子皮肤、电磁隐身等方面的应用也十分广泛,其中将超材料和柔性材料复合得到超材料基柔性复合材料,柔性材料的加入为超材料吸收电磁波在柔性、可穿戴方面的应用提供了新方向。

Hedayati 等^[59]制作了一个由金属和纳米复合材料组成的等离子体吸收器,该结构在玻璃基底从下到顶部涂有金属膜(Au)、薄介电层(SiO₂)、纳米复合材料膜(Au/SiO₂)。该薄膜具有良好的

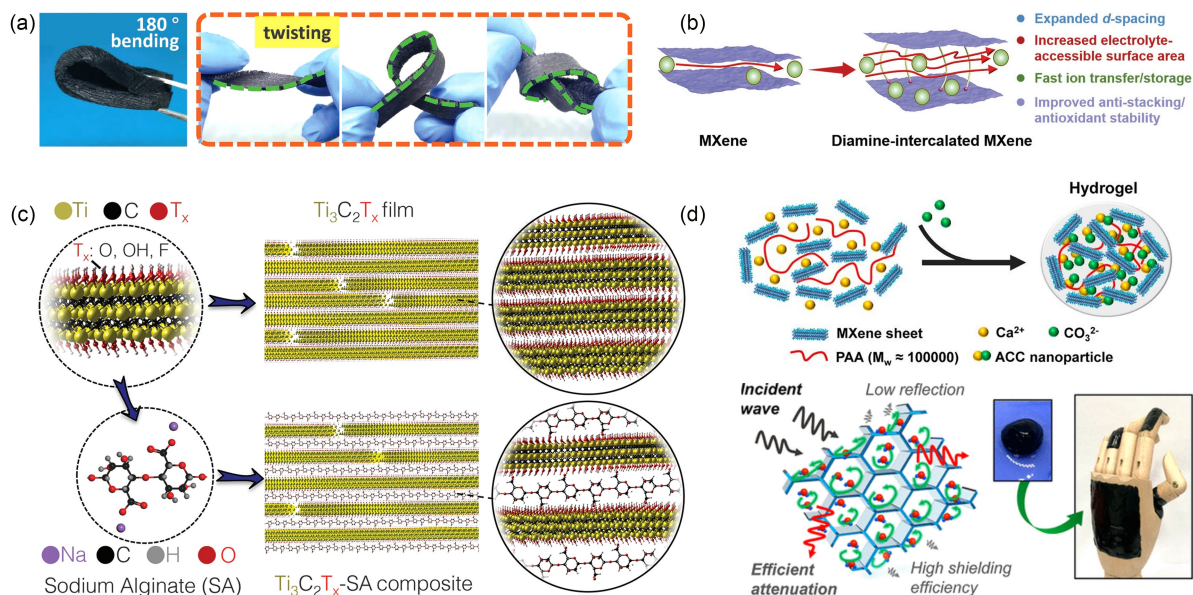


图 7 (a) MXene/PI 气凝胶的出色柔韧性——可弯曲和扭转变形^[55] (2018 John Wiley and Sons 版权许可); (b) 二胺插层的 MXene^[56] (2021 John Wiley and Sons 版权许可); (c) $Ti_3C_2T_x$ 和 $Ti_3C_2T_x$ -SA 复合薄膜示意图^[57] (2016 John Wiley and Sons 版权许可); (d) MXene 复合水凝胶形成和结构示意图^[58] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 (a) Excellent flexibility of Mxene/PI aerogel—bendable and torsional deformation (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright 2018 John Wiley and Sons); (b) MXene intercalated with diamine (Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright 2021 John Wiley and Sons); (c) Schematic diagram of $Ti_3C_2T_x$ and $Ti_3C_2T_x$ -SA composite films (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright 2016 John Wiley and Sons); (d) Schematic diagram of MXene composite hydrogel formation and structure (Reprinted with permission from Ref. [58]; Copyright 2021 American Chemical Society)

阻抗匹配,结果表明在红外/可见光频率范围内对电磁波达到几乎 100% 的吸收,图 8(a)显示了该薄膜的柔性特性。Huang 等^[60]在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯衬底上制造设计了一种柔性、超薄、双面超材料完美吸收器,具有良好的电磁波吸收强度,可达到 93.4%,表现出如图 8(b)所示的柔韧性。Yoo 等^[61]利用平面和柔性的超材料得到完美吸收器,如图 8(c)所示,专门设计为 2 GHz 和 400 MHz 左右的吸收峰,可用于抑制日常电子设备和手机的电磁噪声。Yang 等^[62]报道了一种灵活的、可拉伸的超材料基“皮肤”或元皮肤,通过增加电感,对这些收缩、深亚波长和超材料吸收体进行了数值和实验研究,其具有可调谐的频率选择性和隐身效应。当包裹在弯曲的介电材料上时,元皮肤作为一个灵活的“隐形”表面(图 8d),显著抑制介电材料表面沿不同方向的散射。Ni 等^[63]制作了一种超薄的隐形皮肤斗篷,该斗篷能够完全包裹在物体上。这种皮肤斗篷通过完全恢复 730 nm 波长反射波的相位,来隐藏任意形状

的物体。与笨重的斗篷相比,该设备只有 80 nm 厚,有超薄的机械自适应性、轻量化和低成本等优势,能够隐藏宏观物体。Liu 等^[64]构建了一种由数千个元素组成的超材料,其中每个元素的几何形状由自动化设计过程决定,非谐振元件的设计以及单元几何形状与有效指标有相应的关系,利用这种非共振的超材料元件设计了隐形皮肤斗篷可以实现地平面隐身,使结构具有较宽的工作带宽(覆盖 13~16 GHz)和极低的损耗。

一些在柔性和弹性基底上制作的超材料用作柔性超材料吸波材料已得到迅速发展,可应用于太阳能、等离子体传感器、辐射热计和无线电力传输。当隐身、可调透射和可调折射率超材料基复合材料还具有柔性和可穿戴特性时,它们还能够应用在柔性设备上。对于此类应用,通过在柔性和弹性基底上开发器件以实现可调谐宽带响应,已经克服了现有超材料的局限性。柔性衬底上的超材料也有望与其他组件和非平面结构集成。

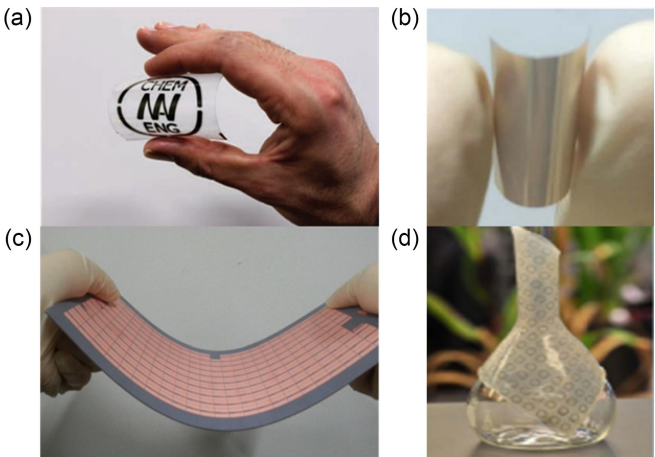


图 8 (a) 完美的吸收体覆着在柔性聚合物基底上^[59] (2011 John Wiley and Sons 版权许可); (b) 样品的可弯曲性^[60] (2015 Springer Nature 版权许可); (c) 吸收器在 GHz 范围内的柔韧性^[61] (2014 AIP Publishing 版权许可); (d) 样品在烧瓶的曲面具有良好的包覆性^[62] (2016 Springer Nature 版权许可)

Figure 8 (a) Perfect absorber covered with flexible polymer substrate(Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2011 John Wiley and Sons); (b) Flexibility of sample(Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright 2015 Springer Nature); (c) Absorber flexibility in the GHz range (Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright 2014 AIP Publishing); (d) The surface of the sample covered on the flask has good coverage (Reprinted with permission from Ref. [62]; Copyright 2016 Springer Nature)

4 三类柔性复合吸波材料性能比较

我们对以上三类柔性复合吸波材料进行了性能上的比较,从前人的研究可以看出,碳基、聚合物基、超材料基三类柔性复合吸波材料包括泡沫、薄膜、气凝胶、水凝胶、斗篷、织物等柔性形态,所吸收的电磁波的频段宽度基本覆盖全频段,且电磁波的吸收率基本可以达到 99.99% 以上,如表 4

所示。

衡量材料吸波能力的几个重要的参数有:材料厚度、最小反射损耗值、有效吸收频段、有效吸波带宽(一般是指 RL 小于 -10 dB 的频带总宽度)等。通过对比研究,碳基、聚合物基、超材料基这三类柔性复合吸波材料在厚度薄、有效吸波频带宽、吸波率高、最小反射损耗值小、柔韧性等方面都达到了较好的效果,如图 9 所示。

表 4 不同柔性复合吸波材料的性能对比

Table 4 Performance comparison of different flexible composite wave absorbing materials

柔性复合吸波材料的形态	材料组分	有效吸收频带	吸波率
泡沫	CGFs; CNTs/CNFs@C; CF/MXene	C 波段、X 波段、K 波段	99.99% 以上
薄膜	CuNWs/PS; MLG/EVA; GNR/PVA	8~12.4 GHz	99.99% 以上
气凝胶	GAs; A-CCAs; RGO/LDC; NPCA; Ni/MXene/RGO	7.3 GHz 的带宽	99.99% 以上
水凝胶	rGO/MCNTs/Fe ₂ O ₃ ; MXene/PAA	1.8 THz 的带宽、X 波段	99.99% 以上
斗篷	超材料	13~16 GHz	接近 100%
织物	PANI/BaTiO ₃ ; PANI/Fe ₃ O ₄ ; PANI/Mn _{0.2} Ni _{0.4} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄	X 波段	99.99% 以上

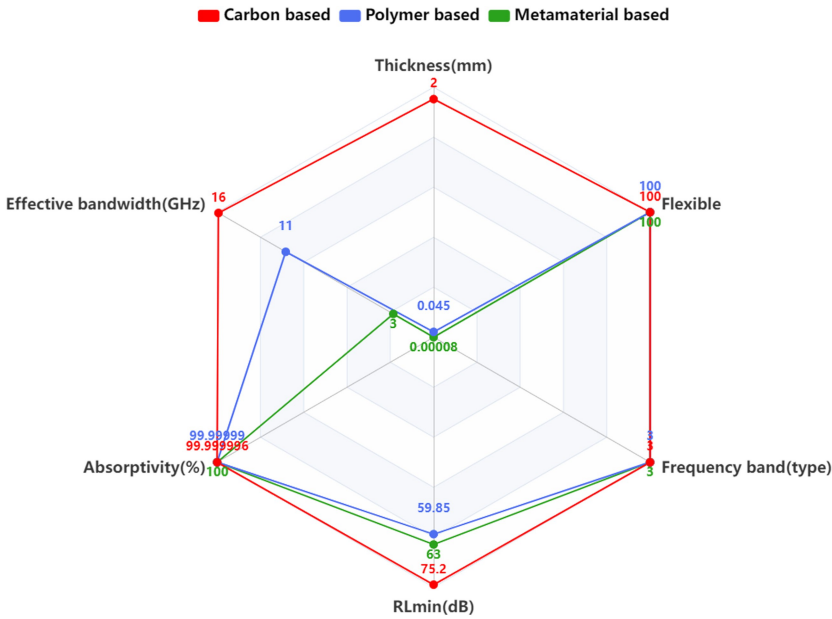


图 9 三类柔性复合吸波材料的性能指标

Figure 9 Performance indexes of these three flexible composite microwave absorbing materials

5 总结和展望

本文从碳基、聚合物基、超材料基这三个方面分别总结和讨论了柔性复合吸波材料的研究进展。对于碳基柔性复合材料,从不同碳材料复合、碳材料与金属及其氧化物复合、碳材料与 MXene 复合这三个层面进行介绍。对于聚合物基柔性复合材料,分成聚合物与金属及其氧化物、聚合物与碳材料、聚合物与 MXene 复合这三个部分。

可以看出,柔性吸波材料正朝着多功能复合方向发展,不仅要有强的吸波强度、宽的吸波频带,还要有其他性能,如厚度薄、轻质、良好的力学性能、应变回弹性、黏附性以及自愈合能力,从而更广泛应用在柔性电子设备中。这三类柔性复合吸波材料的特点总结如下:

- (1)碳材料本身具有密度低、高压缩性、高导电性等优势,有利于制成轻质柔性吸波材料。但纯碳材料可能会因为过高的介电常数导致阻抗匹配差,通常与一些金属及其氧化物或新型二维材料(如 MXene)复合以增加其磁性、介电性。因此,碳基复合吸波材料通过构建三维网络结构,更好地诱导电磁波在孔内多次散射和反射实现导电损耗并结合导电损耗、磁损耗、介电损耗多种损耗机制,得到具有良好性能的柔性复合吸波材料。
- (2)聚合物基材料多具有优异的柔韧性、良好的生物相容性。金属、金属氧化物因其优异的导

电性常被用来提高聚合物基吸波材料的导电损耗和磁损耗;碳材料均匀分散到聚合物中时,可以形成导电网络,且双重轻质、柔韧性结合;MXene 和导电聚合物复合的柔性吸波材料具有界面极化、偶极极化和多导电路径等特点,有利于改善阻抗匹配和提高电磁波的吸收。

(3)超材料基吸波材料结合柔性基底实现柔性效果,柔性超材料因其超自然的性质,可以改变电磁波的特性来实现吸收电磁波的功能。

结合上述研究工作,我们可以提高吸波材料的网络结构规则化、多损耗协同化、透明性以及稳定性,使其应用场景更加广泛。

(1)网络结构规则化。利用三维网络、规则的微结构来提高复合材料的阻抗匹配水平和电磁波损耗能力。规则的网络结构能够通过简单易行的手段,调节并优化吸波材料的电磁参数以提高吸波性能。

(2)多损耗协同化。在引入导电损耗、磁损耗、介电损耗物质的同时,应深入探究相-相之间的协同损耗机制,解决阻抗匹配与衰减特性的矛盾,增强新型柔性复合材料的吸波性能。

(3)透明性。在保证轻质柔性的同时,材料具有透明性能能够扩大其应用场景。

(4)稳定性。在比较潮湿、寒冷的环境下仍具有原本的优异吸波性能,能够扩大其在多种恶劣环境下的应用。

总之,吸波材料不仅在军事上运用广泛,在日常的生产和生活上也应用越来越多。随着新型可穿戴器件、柔性机器人、可折叠设备的进一步发展,柔性吸波材料正朝着复合化、多频谱兼容化、智能化、柔性化等方向发展。若是这些柔性复合吸波材料能够为可穿戴器件提供生物相容性,并且兼具一定的传感功能,可用于人体活动或健康检测中,那将会拓宽柔性复合吸波材料在新领域的应用。未来新技术和新材料的发现,将会继续推动柔性复合吸波材料取得更大的进步和发展,应用的场景将会越来越广。

参考文献:

- [1] 阳开新. 铁氧体吸波材料及其应用. 磁性材料及器件, **1996**, 27(3), 19-23.
- [2] 哈恩华, 黄大庆, 丁鹤雁. 新型轻质雷达吸波材料的应用研究及进展. 材料工程, **2006**, 34(3), 55-59.
- [3] 邢丽英, 刘俊能, 任淑芳. 短碳纤维电磁特性及其在吸波材料中应用研究. 材料工程, **1998**, 26(1), 19-21.
- [4] Zhu, L. Y.; Zeng, X. J.; Chen, M.; Yu, R. H. Controllable permittivity in 3D $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ network for remarkable microwave absorption performances. *RSC Adv.*, **2017**, 7(43), 26801-26808.
- [5] 李文越, 赵晓明. 聚吡咯吸波材料的研究进展. 纺织科学与工程学报, **2019**, 36(1), 163-170.
- [6] 于永涛, 王彩霞, 刘元军, 赵晓明. 吸波复合材料的研究进展. 丝绸, **2019**, 56(12), 50-58.
- [7] Pang, H. F.; Duan, Y. P.; Huang, L. X.; Song, L. L.; Liu, J.; Zhang, T.; Yang, X.; Liu, J. Y.; Ma, X. R.; Di, J. R.; Liu, X. J. Research advances in composition, structure and mechanisms of microwave absorbing materials. *Compos. B Eng.*, **2021**, 224, 109173.
- [8] 张卫东, 吴伶芝, 冯小云, 刘剑锋, 孟秀兰. 纳米雷达隐身材料研究进展. 宇航材料工艺, **2001**, 31(3), 1-3.
- [9] 崔若鹏, 耿志挺, 王琪, 赵宁, 慎庸仲. 碳化硅材料吸波性能的研究. 材料科学, **2021**, 11(5), 593-600.
- [10] 陈世钗, 贾利军, 罗俊, 张高磊, 张怀武. NiCuZn 铁氧体的组成对 PZT/NiCuZn 材料性能的影响. 电子元件与材料, **2009**, 28(10), 7-10.
- [11] Yi, Z.; Kai, W.; Zhiyan, R.; Ya, Z. Structure and magnetic properties of Zn ferrite nanoparticles. *J. Southeast University (English Edition)*, **2009**, 25(3), 408-412.
- [12] 刘顺华, 郭辉进. 电磁屏蔽与吸波材料. 功能材料与器件学报, **2002**, 8(3), 213-217.
- [13] Zang, Y. P.; Zhang, F. J.; Di, C. A.; Zhu, D. B. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications. *Mater. Horiz.*, **2015**, 2(2), 140-156.
- [14] Peng, Y. Y.; Yang, N.; Xu, Q.; Dai, Y.; Wang, Z. Q. Recent advances in flexible tactile sensors for intelligent systems. *Sensors*, **2021**, 21(16), 5392.
- [15] Ge, G.; Huang, W.; Shao, J. J.; Dong, X. C. Recent progress of flexible and wearable strain sensors for human-motion monitoring. *J. Semicond.*, **2018**, 39(1), 011012.
- [16] Savi, P.; Giorcelli, M.; Quaranta, S. Multi-walled carbon nanotubes composites for microwave absorbing applications. *Appl. Sci.*, **2019**, 9(5), 851.
- [17] Li, J. S.; Huang, H.; Zhou, Y. J.; Zhang, C. Y.; Li, Z. T. Research progress of graphene-based microwave absorbing materials in the last decade. *J. Mater. Res.*, **2017**, 32(7), 1213-1230.
- [18] Chen, H. H.; Huang, Z. Y.; Huang, Y.; Zhang, Y.; Ge, Z.; Qin, B.; Liu, Z. F.; Shi, Q.; Xiao, P. S.; Yang, Y.; Zhang, T. F.; Chen, Y. S. Synergistically assembled MWCNT/graphene foam with highly efficient microwave absorption in both C and X bands. *Carbon*, **2017**, 124, 506-514.
- [19] Li, C. B.; Li, Y. J.; Zhao, Q.; Luo, Y.; Yang, G. Y.; Hu, Y.; Jiang, J. J. Electromagnetic interference shielding of graphene aerogel with layered microstructure fabricated via mechanical compression. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(27), 30686-30694.
- [20] Zhou, Z. H.; Li, M. Z.; Huang, H. D.; Li, L.; Yang, B.; Yan, D. X.; Li, Z. M. Structuring hierarchically porous architecture in biomass-derived carbon aerogels for simultaneously achieving high electromagnetic interference shielding effectiveness and high absorption coefficient. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(16), 18840-18849.
- [21] Zeng, Z. H.; Wang, C. X.; Zhang, Y. F.; Wang, P. Y.; Seyed Shahabadi, S. I.; Pei, Y. M.; Chen, M. J.; Lu, X. H. Ultralight and highly elastic graphene/lignin-derived carbon nanocomposite aerogels with ultrahigh electromagnetic

- interference shielding performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(9), 8205-8213.
- [22] Pitkänen, O.; Tolvanen, J.; Szenti, I.; Kukovec, Á.; Hannu, J.; Jantunen, H.; Kordas, K. Lightweight hierarchical carbon nanocomposites with highly efficient and tunable electromagnetic interference shielding properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(21), 19331-19338.
- [23] Zhang, H.; Hong, M.; Chen, P.; Xie, A. J.; Shen, Y. H. 3D and ternary rGO/MCNTs/Fe₃O₄ composite hydrogels; synthesis, characterization and their electromagnetic wave absorption properties. *J. Alloys Compd.*, **2016**, 665, 381-387.
- [24] Ye, F.; Song, Q.; Zhang, Z. C.; Li, W.; Zhang, S. Y.; Yin, X. W.; Zhou, Y. Z.; Tao, H. W.; Liu, Y. S.; Cheng, L. F.; Zhang, L. T.; Li, H. J. Direct growth of edge-rich graphene with tunable dielectric properties in porous Si₃N₄ ceramic for broadband high-performance microwave absorption. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(17), 1707205.
- [25] Wang, L.; Li, X.; Li, Q. Q.; Zhao, Y. H.; Che, R. C. Enhanced polarization from hollow cube-like ZnSnO₃ wrapped by multiwalled carbon nanotubes; as a lightweight and high-performance microwave absorber. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(26), 22602-22610.
- [26] Liu, P. B.; Zhu, C. Y.; Gao, S.; Guan, C.; Huang, Y.; He, W. J. N-doped porous carbon nanoplates embedded with CoS₂ vertically anchored on carbon cloths for flexible and ultrahigh microwave absorption. *Carbon*, **2020**, 163, 348-359.
- [27] Zhao, H. B.; Fu, Z. B.; Chen, H. B.; Zhong, M. L.; Wang, C. Y. Excellent electromagnetic absorption capability of Ni/carbon based conductive and magnetic foams synthesized *via* a green one pot route. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(2), 1468-1477.
- [28] Dai, M. W.; Zhai, Y. H.; Wu, L.; Zhang, Y. Magnetic aligned Fe₃O₄-reduced graphene oxide/waterborne polyurethane composites with controllable structure for high microwave absorption capacity. *Carbon*, **2019**, 152, 661-670.
- [29] Liu, P. B.; Gao, S.; Chen, C.; Zhou, F. T.; Meng, Z. Y.; Huang, Y.; Wang, Y. Vacancies-engineered and heteroatoms-regulated N-doped porous carbon aerogel for ultrahigh microwave absorption. *Carbon*, **2020**, 169, 276-287.
- [30] Wang, Y.; Yang, J.; Chen, Z. F.; Hu, Y. L. A new flexible and ultralight carbon foam/Ti₃C₂T_x MXene hybrid for high-performance electromagnetic wave absorption. *RSC Adv.*, **2019**, 9(70), 41038-41049.
- [31] Wang, L. B.; Liu, H.; Lv, X. L.; Cui, G. Z.; Gu, G. X. Facile synthesis 3D porous MXene Ti₃C₂T_x@RGO composite aerogel with excellent dielectric loss and electromagnetic wave absorption. *J. Alloys Compd.*, **2020**, 828, 154251.
- [32] Li, X.; You, W. B.; Xu, C. Y.; Wang, L.; Yang, L. T.; Li, Y. S.; Che, R. C. 3D seed-germination-like MXene with *in situ* growing CNTs/Ni heterojunction for enhanced microwave absorption *via* polarization and magnetization. *Nanomicro Lett.*, **2021**, 13(1), 157.
- [33] Li, X. L.; Yin, X. W.; Song, C. Q.; Han, M. K.; Xu, H. L.; Duan, W. Y.; Cheng, L. F.; Zhang, L. T. Self-assembly core-shell graphene-bridged hollow MXenes spheres 3D foam with ultrahigh specific EM absorption performance. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(41), 1803938.
- [34] Liang, L. Y.; Li, Q. M.; Yan, X.; Feng, Y. Z.; Wang, Y. M.; Zhang, H. B.; Zhou, X. P.; Liu, C. T.; Shen, C. Y.; Xie, X. L. Multifunctional magnetic Ti₃C₂T_x MXene/graphene aerogel with superior electromagnetic wave absorption performance. *ACS Nano*, **2021**, 15(4), 6622-6632.
- [35] Sambyal, P.; Iqbal, A.; Hong, J.; Kim, H.; Kim, M. K.; Hong, S. M.; Han, M. K.; Gogotsi, Y.; Koo, C. M. Ultralight and mechanically robust Ti₃C₂T_x hybrid aerogel reinforced by carbon nanotubes for electromagnetic interference shielding. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(41), 38046-38054.
- [36] Swain, S. K.; Jena, I. Polymer/carbon nanotube nanocomposites: a novel material. *Asian J. Chem.*, **2010**, 22(1), 1-15.
- [37] Singh, R.; Kulkarni, S. G. Nanocomposites based on transition metal oxides in polyvinyl alcohol for EMI shielding application. *Polym. Bull.*, **2014**, 71(2), 497-513.
- [38] Al-Ghamdi, A. A.; Al-Hartomy, O. A.; El-Tantawy, F.; Yakuphanoglu, F. Novel polyvinyl alcohol/silver hybrid nanocomposites for high performance electromagnetic wave shielding effectiveness. *Microsyst. Technol.*, **2015**, 21(4), 859-868.
- [39] Gargama, H.; Thakur, A. K.; Chaturvedi, S. K. Polyvinylidene fluoride/nickel composite materials for charge storing, electromagnetic interference absorption, and shielding applications. *J. Appl. Phys.*, **2015**, 117(22), 224903.

- [40] Al-Saleh, M. H. ; Gelves, G. A. ; Sundararaj, U. Copper nanowire/polystyrene nanocomposites: lower percolation threshold and higher EMI shielding. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2011**, 42 (1), 92-97.
- [41] Saini, P. ; Arora, M. ; Gupta, G. ; Gupta, B. K. ; Singh, V. N. ; Choudhary, V. High permittivity polyaniline-barium titanate nanocomposites with excellent electromagnetic interference shielding response. *Nanoscale*, **2013**, 5(10), 4330-4336.
- [42] Saini, P. ; Choudhary, V. ; Vijayan, N. ; Kotnala, R. K. Improved electromagnetic interference shielding response of poly(aniline)-coated fabrics containing dielectric and magnetic nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116(24), 13403-13412.
- [43] Gairola, S. P. ; Verma, V. ; Kumar, L. ; Dar, M. A. ; Annapoorni, S. ; Kotnala, R. K. Enhanced microwave absorption properties in polyaniline and nano-ferrite composite in X-band. *Synth. Met.*, **2010**, 160(21-22), 2315-2318.
- [44] Shen, B. ; Li, Y. ; Yi, D. ; Zhai, W. T. ; Wei, X. C. ; Zheng, W. G. Strong flexible polymer/graphene composite films with 3D saw-tooth folding for enhanced and tunable electromagnetic shielding. *Carbon*, **2017**, 113, 55-62.
- [45] Song, W. L. ; Cao, M. S. ; Lu, M. M. ; Bi, S. ; Wang, C. Y. ; Liu, J. ; Yuan, J. ; Fan, L. Z. Flexible graphene/polymer composite films in sandwich structures for effective electromagnetic interference shielding. *Carbon*, **2014**, 66, 67-76.
- [46] Joshi, A. ; Bajaj, A. ; Singh, R. ; Alegaonkar, P. S. ; Balasubramanian, K. ; Datar, S. Graphene nanoribbon-PVA composite as EMI shielding material in the X band. *Nanotechnology*, **2013**, 24 (45), 455705.
- [47] Kuang, T. R. ; Chang, L. Q. ; Chen, F. ; Sheng, Y. ; Fu, D. J. ; Peng, X. F. Facile preparation of lightweight high-strength biodegradable polymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams for electromagnetic interference shielding. *Carbon*, **2016**, 105, 305-313.
- [48] Yang, Y. L. ; Gupta, M. C. ; Dudley, K. L. ; Lawrence, R. W. Novel carbon nanotube-polystyrene foam composites for electromagnetic interference shielding. *Nano Lett.*, **2005**, 5(11), 2131-2134.
- [49] Chen, Z. P. ; Xu, C. ; Ma, C. Q. ; Ren, W. C. ; Cheng, H. M. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(9), 1296-1300.
- [50] Eswaraiiah, V. ; Sankaranarayanan, V. ; Ramaprabhu, S. Functionalized graphene-PVDF foam composites for EMI shielding. *Macromol. Mater. Eng.*, **2011**, 296(10), 894-898.
- [51] Li, Y. ; Liu, X. F. ; Nie, X. Y. ; Yang, W. W. ; Wang, Y. D. ; Yu, R. H. ; Shui, J. L. Microwave absorbing materials: multifunctional organic-inorganic hybrid aerogel for self-cleaning, heat-insulating, and highly efficient microwave absorbing material. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29 (10), 1970059.
- [52] Kuang, B. Y. ; Ning, M. Q. ; Wang, L. ; Li, J. B. ; Wang, C. Z. ; Hou, Z. L. ; Zhao, Y. J. ; Jin, H. B. Biopolymer nanofiber/reduced graphene oxide aerogels for tunable and broadband high-performance microwave absorption. *Compos. B Eng.*, **2019**, 161, 1-9.
- [53] Joseph, N. ; Janardhanan, C. ; Sebastian, M. T. Electromagnetic interference shielding properties of butyl rubber-single walled carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2014**, 101, 139-144.
- [54] Chen, Y. ; Zhang, H. B. ; Yang, Y. B. ; Wang, M. ; Cao, A. Y. ; Yu, Z. Z. High-performance epoxy nanocomposites reinforced with three-dimensional carbon nanotube sponge for electromagnetic interference shielding. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(3), 447-455.
- [55] Liu, J. ; Zhang, H. B. ; Xie, X. ; Yang, R. ; Liu, Z. S. ; Liu, Y. F. ; Yu, Z. Z. Multifunctional, superelastic, and lightweight MXene/polyimide aerogels. *Small*, **2018**, 14(45), e1802479.
- [56] Peng, M. K. ; Wang, L. ; Li, L. B. ; Tang, X. N. ; Huang, B. Y. ; Hu, T. ; Yuan, K. ; Chen, Y. W. Manipulating the interlayer spacing of 3D MXenes with improved stability and zinc-ion storage capability. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32 (7), 2109524.
- [57] Shahzad, F. ; Alhabeib, M. ; Hatter, C. B. ; Anasori, B. ; Hong, S. M. ; Koo, C. M. ; Gogotsi, Y. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, **2016**, 353(6304), 1137-1140.
- [58] Zhu, Y. Y. ; Liu, J. ; Guo, T. ; Wang, J. J. ; Tang, X. Z. ; Nicolosi, V. Multifunctional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composite hydrogels with strain sensitivity toward absorption-dominated electromagnetic-interference shielding. *ACS Nano*, **2021**, 15(1), 1465-1474.

- [59] Hedayati, M. K. ; Javaherirahim, M. ; Mozooni, B. ; Abdelaziz, R. ; Tavassolizadeh, A. ; Chakravadhanula, V. S. K. ; Zaporojtchenko, V. ; Strunkus, T. ; Faupel, F. ; Elbahri, M. Design of a perfect black absorber at visible frequencies using plasmonic metamaterials. *Adv. Mater.*, **2011**, 23 (45), 5410-5414.
- [60] Huang, T. Y. ; Tseng, C. W. ; Yeh, T. T. ; Yeh, T. T. ; Luo, C. W. ; Akalin, T. ; Yen, T. J. Experimental realization of ultrathin, double-sided metamaterial perfect absorber at terahertz gap through stochastic design process. *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 18605.
- [61] Yoo, Y. J. ; Zheng, H. Y. ; Kim, Y. J. ; Rhee, J. Y. ; Kang, J. H. ; Kim, K. W. ; Cheong, H. ; Kim, Y. H. ; Lee, Y. P. Flexible and elastic metamaterial absorber for low frequency, based on small-size unit cell. *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 105(4), 041902.
- [62] Yang, S. M. ; Liu, P. ; Yang, M. D. ; Wang, Q. G. ; Song, J. M. ; Dong, L. From flexible and stretchable meta-atom to metamaterial: a wearable microwave meta-skin with tunable frequency selective and cloaking effects. *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 21921.
- [63] Ni, X. J. ; Wong, Z. J. ; Mrejen, M. ; Wang, Y. ; Zhang, X. An ultrathin invisibility skin cloak for visible light. *Science*, **2015**, 349(6254), 1310-1314.
- [64] Liu, R. ; Ji, C. ; Mock, J. J. ; Chin, J. Y. ; Cui, T. J. ; Smith, D. R. Broadband ground-plane cloak. *Science*, **2009**, 323(5912), 366-369.