

可用于包装的纤维素基电磁屏蔽材料研究进展

韩明睿¹, 郑司南¹, 李宾¹, 曾志辉^{1,2}

(1. 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061; 2. 山东大学 苏州研究院, 江苏 苏州 215123)

摘要: **目的** 为推动可用于包装的纤维素基电磁干扰 (Electromagnetic Interference, EMI) 屏蔽材料更深入的研究, 综述一些具有包装材料潜质和 EMI 屏蔽功能的纤维素基薄膜、织物和气凝胶的最新研究进展。**方法** 主要介绍纤维素基薄膜、织物和气凝胶等 3 类 EMI 屏蔽材料的制备方法、EMI 屏蔽性能、多功能性和在包装上应用的潜力。**结果** 当下纤维素基 EMI 屏蔽材料表现出令人满意的 EMI 屏蔽效能 (EMI Shielding Effectiveness, EMI SE) 和力学性能, 有望作为包装材料。同时一些材料还显示出抗菌、隔热、抗冲击等特性, 使得这些材料能在复杂的场景下应用。**结论** 通过合理的设计, 纤维素基 EMI 屏蔽材料可拥有优异的 EMI 屏蔽性能、出色的力学性能和良好的耐用性。归因于上述优势和绿色可降解的特性, 这类材料有望在未来取代传统的 EMI 屏蔽包装材料, 然而这些材料通常需要精细的制备工艺, 材料的量产和实际应用依然是亟待解决的问题。

关键词: 生物质; 纤维素; 电磁干扰屏蔽; 气凝胶

中图分类号: TB484; TQ352.79; TM25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)23-0009-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.23.002

Research Progress on Cellulose-based Electromagnetic Interference Shielding Materials for Packaging

HAN Ming-rui¹, ZHENG Si-nan¹, LI Bin¹, ZENG Zhi-hui^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Suzhou Research Institute, Shandong University, Jiangsu Suzhou 215123, China)

ABSTRACT: The work aims to review the latest research progress of cellulose-based films, textiles, and aerogels with packaging potentials and EMI shielding capacities, so as to promote the in-depth research on cellulose-based electromagnetic interference (EMI) shielding materials for packaging. The preparation methods, electromagnetic interference (EMI) shielding performance, versatility, and potential application in packaging of cellulose-based films, textiles, and aerogels were introduced. The present cellulose-based electromagnetic shielding materials exhibited satisfactory EMI shielding effectiveness (EMI SE) and mechanical properties and were promising as packaging materials. Meanwhile, some materials also showed antibacterial properties, thermal insulation, and impact resistance and could be used in more complex scenarios. Through reasonable design, cellulose-based EMI shielding materials can possess excellent EMI shielding performance, excellent mechanical properties, and good durability. Due to the above advantages and green and degradable properties, these materials are expected to replace traditional EMI shielding packaging materials in the future. However, these materials usually require elaborate fabrication techniques, so the mass production of these materials is still an urgent problem to be solved.

KEY WORDS: biomass; cellulose; electromagnetic interference (EMI) shielding; aerogel

收稿日期: 2022-10-15

基金项目: 国家自然科学基金 (22205131); 江苏省自然科学基金 (BK20222074); 山东大学齐鲁青年学者 (31370082163127)

作者简介: 韩明睿 (1995—), 男, 硕士生, 主攻电磁屏蔽/吸收材料。

通信作者: 曾志辉 (1989—), 男, 博士, 山东大学教授、博导, 主要研究方向为高分子纳米复合材料、电磁功能材料。

科学技术的进步使得电子消费品和无线通讯产业得到了快速发展,与此同时也带来了严重的电磁污染和电磁干扰(EMI)问题^[1-3]。在民用领域中,电磁污染首先会威胁各类电子设备的稳定运行。目前主流的电子设备均采用了蓝牙技术和无线保真(Wireless Fidelity, Wi-Fi)技术,这些设备都通过 2.4 GHz 频段传输信息,电磁污染会使这些设备由于信号之间的互相干扰而失灵。其次电磁波也可能对人体健康造成负面影响。有报道称电磁辐射会提升癌症发病率,损伤中枢神经,甚至影响生育能力和心血管功能^[4-5]。一些观点认为电磁波污染是继废气、废水、固体废物、噪声之后,人类社会面临的又一大污染类型^[6-7]。除此之外,在军事领域中,电子对抗也是影响战场局势的关键因素。电磁攻击会使各类军事装备(如坦克、飞机、战舰)上的通讯设备瘫痪,使雷达、制导导弹等武器失效^[8]。由此可见,无论是在民用领域还是军事领域,都需要具有 EMI 屏蔽功能的包装材料对电子设备、器件进行保护,以实现其稳定运行。所以开发用于包装的高性能 EMI 屏蔽材料是当务之急。

对于电磁屏蔽材料,通常采用 EMI 屏蔽效能(Shielding Effectiveness, SE)作为衡量材料 EMI 屏蔽性能的标准。由于 EMI SE 与材料的电导率呈正相关^[9],故一般采用具有高电导率的金属箔作为 EMI 屏蔽包装材料,然而金属材料密度大、易腐蚀且灵活性差,难以适应当下包装材料的发展需求^[10-11]。纤维素作为世界上产量最丰富的生物聚合物,近年来受到了广泛关注^[12-13]。纤维素所具有的高强度质量比、大纵横比和大比表面积为其带来了良好的力学性能和优异的成膜性^[14-16],使其可以作为各类纳米功能材料的支撑,形成稳定的结构(如薄膜、气凝胶等)。除此之外,纤维素中富含的—OH 和—COOH 等亲水官能团使其能够与各类纳米功能材料形成广泛且有效的相互作用^[17],促进纳米材料的均匀分散。这些优势无不显示了纤维素在开发轻质、高机械强度、强 EMI 屏蔽的包装材料上的巨大潜力。在 EMI 屏蔽领域,由纤维素与其他导电填料(如石墨烯^[18-20]、MXene^[21-24]、碳纳米管^[25-28]、银纳米线^[29-32])制备的导电聚合物复合材料有望取代传统金属箔材,成为下一代 EMI 屏蔽包装材料的有力候选。为促进人们对纤维素基 EMI 屏蔽材料的深入认识,引起学界更广泛的研究兴趣,我们汇总了这一领域当下的研究进展。根据材料结构分薄膜、织物和气凝胶三类对代表性研究成果进行介绍。

1 纤维素薄膜与织物

1.1 纤维素薄膜

尽管新兴的石墨烯、MXene、金属纳米线和碳纳米管等材料具有导电性高、密度低等优势,但较差的

凝胶能力和力学性能使其难以加工成结构稳定的 EMI 屏蔽包装材料,因此,导电材料与纤维素结合制备复合膜或织物成为了一种可行的方法。纤维素不仅使导电填料均匀分散,还促进构建了稳固的结构。此外,纤维素和功能性导电纳米填料之间的紧密结合会产生大量异质界面,激发强烈的界面极化。这为电磁波的衰减引入了新机制,有利于增强 EMI 屏蔽性能。对于纤维素复合薄膜,通常可将纤维素分散在水中,然后通过真空抽滤或模版浇筑的方式成膜。真空抽滤利用真空作用将分散液快速吸出,悬浮的纤维素和功能填料在压力下紧密结合在一起形成形态完整的薄膜,膜的厚度可通过悬浮液浓度调控,是一种简单、受欢迎的成膜工艺。膜与滤纸分离时,膜的完整性容易被破坏。模版浇筑法可制备特定形状的膜,膜与模具之间通常更加容易分离,但需要更多的干燥时间。除此之外,通过对特定细菌的培养也可以制备出细菌纤维素膜。细菌纤维素膜中不含木质素等杂质,但生产效率低,难以大规模推广。

为了制备纤维素/导电材料复合膜,一种常见的制备方式是将纤维素薄膜与导电功能材料形成的薄膜叠加在一起,形成双层复合膜。比如, Cui 等^[33]利用纤维素纳米纤维(Cellulose Nanofiber, CNF)和 MXene 制备了 MXene/CNF 复合薄膜,其中 CNF 层通过醋酸纤维素的静电纺丝制备,而 MXene 层则在 CNF 层上通过简易的真空抽滤获得。具有 15 μm MXene 层的复合薄膜导电率达到 46 300 S/m, EMI SE 达到 42.7 dB。这种双层膜具有良好的拉伸强度,能在弯曲 500 次循环后依然保持结构的完整性。制备这种双层复合膜的目的是为了使两种膜形成优势互补,纤维素薄膜能提供良好的力学性能,而导电功能材料薄膜增强了复合膜的电导率。然而,这种双层膜的结合并不牢固,在反复使用和弯折后,有分层的风险。因此在双层膜复合后,可以对双层膜整体再进行一次包覆,以增强膜的一体性和耐用性。比如, Zhou 等^[34]制备了硅胶包覆的 MXene/CNF 复合薄膜。含有 CNF 和 MXene 的墨水被反复喷涂在细菌纤维素薄膜的表面,随后用硅胶包覆以提高所得复合薄膜(记为 Si-TM/BC)的耐用性和疏水性,在硅胶的保护下, Si-TM/BC 复合膜能在经历多次浸泡漂洗后依然保持较好的 EMI 屏蔽能力。通过这种工艺制备的 Si-TM/BC 复合膜,拉伸强度高于 250 MPa,具有极佳的韧性($>20 \text{ MJ}/\text{cm}^3$)。随着 MXene/CNF 涂层厚度的增加,复合膜显示出增强的 EMI 屏蔽能力。当涂层厚度为 2.29 μm 时,复合薄膜的 EMI SE 为 30 dB,面积比 SE(即 SE 除以材料的密度与厚度,记为 SSE/t)达到 53 003 $\text{dB}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$,这优于许多柔性 EMI 屏蔽材料。而当涂层厚度增加到 7.71 μm 时,EMI SE 达到 60 dB,表现出卓越的 EMI 屏蔽能力。因此从 EMI 屏蔽能力、力学性能和耐用性上看, Si-TM/BC 复合膜非

常适合作为包装材料。此外, 该复合膜还展现出多功能性, 比如焦耳热性能和光响应热性能, 这使其具有电加热能力以及太阳能吸收利用能力, 有望在广泛的领域应用, 比如自供能的可穿戴设备以及具有除冰能力的包装材料。

在双层膜的基础上, 利用导电功能材料层与 CNF 层的多次堆叠制备的多层复合膜也得到了大量研究。这类交替堆叠的多层膜减少了电绝缘的 CNF 对导电网络的阻断。更重要的是, 由于 CNF 层与导电层的电导率不同, 交替结构能引发层间的阻抗失配, 因此随着层数的增加, 入射电磁波在层间的反射和散射随之增多, 促进了电磁波的衰减。Li 等^[35]使用真空抽滤工艺制备了交替堆叠的多层 CNF@石墨烯纳米片薄膜。为体现交替结构的优势, 以均匀混合的 CNF/石墨烯纳米片薄膜作为对比, 具有多层交叠堆叠结构的 CNF@石墨烯纳米片薄膜在 35 μm 的厚度下显示出明显更高 (约 11 倍) 的电导率 (738 S/m), SE 为 27.4 dB。同样利用真空抽滤 (图 1), Zhou 等^[36]组装了具有交替 CNF 和 MXene 层的复合膜 (记为 CNF@MXene)。在制备多层堆叠的膜时, 需要特别注意层间是否贴合紧密, 是否有孔隙, 尤其是随着堆叠层数的增加, 这些微小的缺陷累加会影响膜的电导率和力学性能。因此多层叠加膜对制备工艺有着严格的要求。如图 2 所示, 在 SEM 图中可以清晰地看到 Liu 等所制备复合膜的 CNF 层和 MXene 层交替堆叠, 二者结合紧密, 层间无明显间隙, 这为良好的力学性能打下了基础。与均质的 CNF/MXene 复合膜相比, 其拉伸强度 (112.5 MPa)、断裂应变 (4.3%) 和韧性 (2.7 MJ/m³) 分别是均质 CNF/MXene 膜的 1.2、1.9 和 2.4 倍。作者还指出, 在拉伸测试中, CNF 优异的力学性能能够防止裂纹贯穿整个膜, CNF 层充当了承重框架以保持整体结构不断裂。最后, 这种薄膜在 30 ~ 40 μm 的厚度下具有 82 ~ 621 S/m 的电导率, 实现了 40 dB 的最高 EMI SE 和 7 029 dB·cm²/g 的 SSE/t。

可见, 在上述复合膜中不管是双层膜还是多层膜, CNF 与导电材料是分层的, 二者没有混合在一起, 这保证了导电层的电导率。但这样的设计很难保证层与层完全紧密的贴合, 始终存在层间分离的可能, 这会影响膜的力学性能和 EMI 屏蔽性能。因

此, 一些研究者提出了一种“砖和砂浆”结构, 即将纤维素与导电材料均匀混合在一起制备成膜, 其中导电功能材料充当“砖”, 确保材料导电性, 而 CNF 充当“砂浆”, 增强界面相互作用。受益于这种独特的设计, 这类复合膜不仅具有优异的力学性能, 还因内部拥有大量的异质界面而促进了膜对电磁波的极化损耗, 从而增强了膜整体的 EMI 屏蔽能力。比如, Yang 等^[37]通过真空抽滤和氢碘酸处理制备了还原氧化石墨烯 (Reduced Graphene Oxide, rGO)/CNF 复合膜。rGO 与 CNF 被混合在一起成膜, 与其他聚合物相比, 具有一维纳米纤维结构的 CNF 能减少 rGO 纳米片之间的绝缘接触, 因此, CNF 质量分数为 50% 的复合膜表现出高的电导率 (4 057.3 S/m) 和 EMI SE (26.2 dB)。CNF 还有效改善了复合膜的力学性能, CNF 质量分数为 50% 的复合膜的拉伸强度和弹性模量可分别达到 67 MPa 和 7.7 GPa。此外, 该膜还具有优异的热传导性能。因此这种 rGO/CNF 复合膜适合作为 EMI 屏蔽和导热的包装材料。除了将导电材料与 CNF 混合, 还可以引入其他功能材料共同成膜, 以获得更高的 EMI 屏蔽性能。Han 等^[38]首先通过水热法制备了 Ni 纳米颗粒修饰的 rGO (记为 rGO@Ni), 随后利用真空抽滤将 rGO@Ni 与 CNF 进行复合, 获得 CNF/rGO@Ni 复合膜。在质量分数 50% 的 rGO@Ni 负载下, 膜的电导率达到 262.7 S/m。Ni 的引入增加了材料的对电磁波的磁损耗, 最终 EMI SE 达到 32 dB。值得注意的是, 这种膜具有良好的耐用性, 在弯曲 1 000 次后 EMI SE 仅下降 7.5%, 显示出作为 EMI 屏蔽包装材料的巨大潜力。

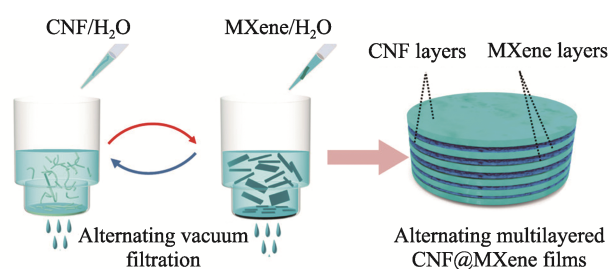


图 1 CNF@MXene 交替多层膜的制备流程
Fig.1 Preparation process of CNF@MXene alternating multilayered film

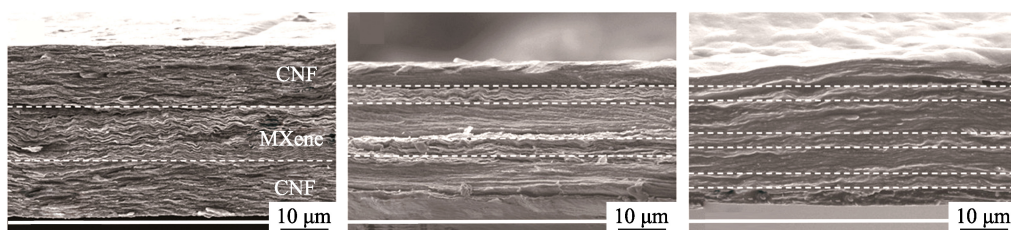


图 2 不同层数的 CNF@MXene 交替多层膜的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图像
Fig.2 SEM images of CNF@MXene alternating multilayered films in different layers

不管是利用真空抽滤制备层层堆叠的复合膜还是通过混合 CNF 与功能性材料制备具有“砖和砂浆”结构的膜, CNF 与导电材料间往往只形成了单独的物理或化学交联, 相互作用较弱, 限制了复合膜的导电率和力学性能。Wu 等^[39]从增强 CNF 与功能性填料之间相互作用的角度入手, 提出通过物理化学双交联法制备“砖和砂浆”结构的 CNF/MXene 复合膜, 以获得更高的力学性能和 EMI 屏蔽能力。首先, 他们合成了具有高 Zeta 电位的稳定 MXene/CNF 混合分散体, CNF 与 MXene 间的强氢键作用, 使物理交联的 CNF/MXene 膜具有极好的力学性能。随后物理交联的 CNF/MXene 膜进一步通过多亚甲基多苯基多异氰酸酯 [poly((phenyl isocyanate)-co-formaldehyde), PDMI] 引发化学交联。CNF 与 MXene 形成交联网络, 获得物理化学双交联的 CNF/MXene 膜。得益于这种物理化学双交联带来的强相互作用, 膜的厚度可低至 0.9~15 μm , 其 EMI SE 值达到 33.3~73.8 dB。厚度比 SE (即 SE 除以厚度, 记为 SE/t) 和 SSE/t 值分别高达 37 000 $\text{dB}\cdot\text{mm}^{-1}$ 和 148000 $\text{dB}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$, 远超以往报道的其他 MXene 膜, 这彰显了“砖和砂浆”结构的复合膜显著的优势, 为开发高性能 EMI 屏蔽包装材料提供了新的方向。

综上所述, 纤维素薄膜主要有双层、多层、“砖和砂浆”等结构。不同的结构具有不同的优势和不足。双层膜结构简单, 膜厚度低。多层膜相对双层膜能实现更多的电磁波反射和散射, 但无疑增加了膜的厚度。在“砖和砂浆”结构的膜中, CNF 与功能性填料被混合在一起, 增强了膜的一体性, 在膜内部创造了更多极化界面, 但绝缘的 CNF 会影响导电填料的导电性。因此, 对 EMI 屏蔽性能来说, 不同结构间并没有绝对的优劣关系。用于包装的纤维素基 EMI 屏蔽薄膜的发展仍需要从多方向共同推进。为了直观地对比各类纤维素膜的制备方法和 EMI 屏蔽能力, 一些

代表性的工作汇总见表 1。

1.2 纤维素织物

除了复合膜外, 纤维素基的织物也可以作为具有 EMI 屏蔽功能的包装材料, 用于柔性器件的封装。纤维素织物通常可以直接购买商业化产品或通过静电纺丝等方法获得。Yu 等^[40]开发了一种具有抗菌特性和 EMI 屏蔽能力的纤维素无纺布/MXene/抗菌层复合织物。这种织物的 EMI 屏蔽机制以吸收为主, 避免了电磁波反射造成的二次污染。当 MXene 负载量达到 1.5 mg/cm^2 时, 复合织物的 EMI SE 达到 38.6 dB (X 波段)。SE/t 值达到 117 dB/mm 。同时, 抗菌层的引入保证了复合织物的生物安全性, 因此该织物适合作为生物、医学等领域的包装材料。Hong 等^[41]通过使用四甲基哌啶氧化物 (Tetramethylpiperidinoxy, TEMPO) 选择性地氧化纤维素织物, 使纤维素上的羟甲基转化为羧基, 随后在 TEMPO 氧化的纤维素织物上通过声波辅助还原形成银纳米颗粒包覆层 (图 3)。银纳米颗粒牢固地锚定在纤维素织物上, 因此复合织物具有良好的耐用性和优异的导电性, 其电阻低至 1.02 Ω/sq 。在 2 GHz 处, 银纳米颗粒包覆的纤维素织物实现了 47 dB 的高 EMI SE。除此之外, Ji 等^[42]还开发了导电聚苯胺 (Polyaniline, PANI) 包覆的 CNF 织物。首先他们通过静电纺丝制备了 CNF, 随后通过原位聚合在 CNF 表面包覆了导电 PANI, 形成连续的导电网络。除了高达 34.93 dB 的 EMI 屏蔽性能, 该 CNF/PANI 复合织物还具有优异的灵活性以及良好的耐用性, 在 1 000 次弯折和 10 min 的超声波清洗后, 仍然可以屏蔽 99% 的电磁波。与纤维素薄膜相比, 纤维素织物具有更好的灵活性。同时, 纤维素织物拥有成熟的商业化产品, 这将更方便具有 EMI 屏蔽性能纤维素织物的制备, 因此, 纤维素织物也是作为 EMI 屏蔽包装材料的一个可行选项。

表 1 纤维素薄膜的 EMI 屏蔽性能和制备方法
Tab.1 EMI shielding performance and preparation method of cellulose-based film

样品名	EMI SE/dB	厚度/ μm	制备方法	参考文献
MXene/CNF 膜	42.7	15	真空抽滤	[33]
Si-TM/BC 膜	60	7.71	细菌培养成膜	[34]
CNF@石墨烯纳米片膜	27.4	35	真空抽滤	[35]
交替 CNF/MXene 膜	40	30~40	真空抽滤	[36]
rGO/CNF 膜	26.2	23	真空抽滤	[37]
CNF/rGO@Ni 膜	32	15~20	真空抽滤	[38]
物理化学双交联 CNF/MXene 膜	33.3~73.8	0.9~15	物理化学双交联+模版 浇筑	[39]

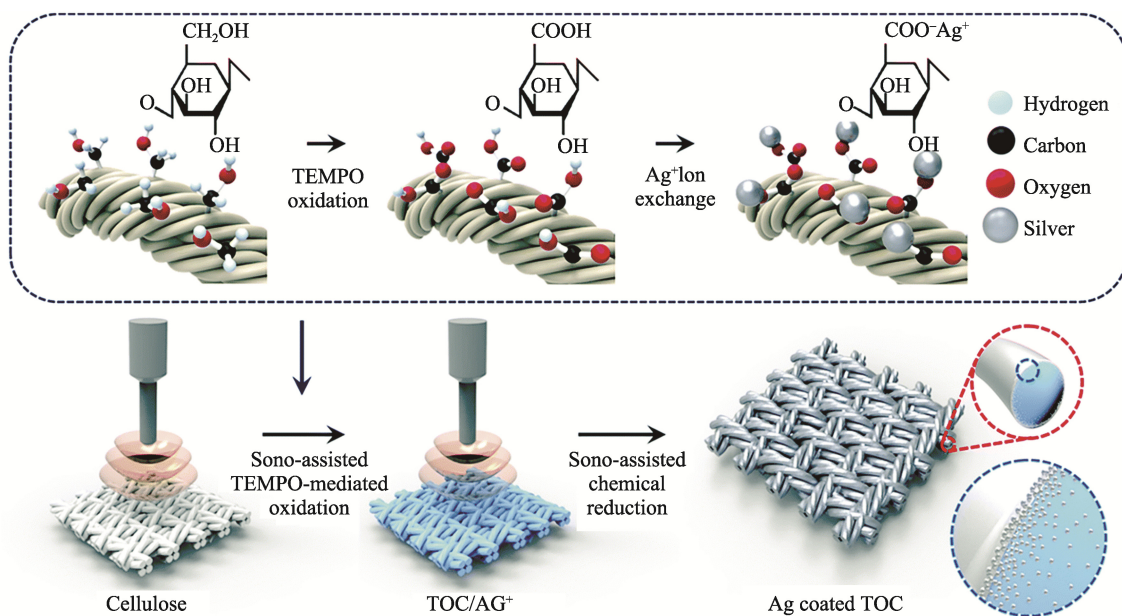


图 3 涂覆银的纤维素织物的制备流程

Fig.3 Preparation process of silver-coated cellulose textile

2 纤维素气凝胶

纤维素气凝胶的制备分为 2 步, 首先获得纤维素凝胶, 随后通过干燥将内部液体置换为空气。对于以水作为分散剂的纤维素水凝胶来说, 冷冻干燥是常用的干燥手段。在此基础上, 还可以通过定向冷冻形成冰模板, 实现具有独特对齐通道结构的纤维素气凝胶。与纤维素薄膜和纤维素织物相比, 纤维素衍生的气凝胶具有多孔的结构, 能够增强电磁波在材料内部的多重反射以进一步衰减电磁波^[43]。气凝胶内部充满了空气, 这使阻抗匹配得到了优化, 大大增强了材料对电磁波的吸收能力, 进而提升了总体的 EMI 屏蔽性能^[44]。除了具有更好的 EMI 屏蔽性能, 气凝胶通常还是良好的隔热材料, 能为热敏感的器件提供 EMI 屏蔽和隔热双重保护。其可压缩性也能在一定程度上起到抗冲击的作用。因此, 具有 EMI 屏蔽能力的气凝胶可作为一种多功能包装材料适应复杂的应用场景, 有必要对这类材料进行介绍以拓宽研究视野。

与纤维素薄膜一样, 纤维素气凝胶中也需要添加功能性填料, 如导电填料, 来实现 EMI 屏蔽。比如, Chen 等^[45]制备了纤维素/rGO/Fe₃O₄ 复合气凝胶。rGO 具有良好的导电性, 作为导电填料填充在气凝胶中, 而 Fe₃O₄ 的引入能够优化阻抗匹配, 增强气凝胶对电磁波的吸收。加上气凝胶的多孔结构带来的电磁波的多重反射, 这种纤维素/rGO/Fe₃O₄ 复合气凝胶能有效屏蔽 EMI。在 2.0 mm 的厚度下, EMI SE 值可达到 49.4 ~ 52.4 dB。除了使用 rGO 作为导电材料外, Zhu 等^[46]选择碳纳米管作为导电填料, 开发了一种 CNF/

碳纳米管气凝胶, 气凝胶结构依靠 CNF 基质和碳纳米管之间的静电引力和氢键诱导形成的。这种气凝胶具有小于 0.075 g cm⁻³ 的低密度、高达 26.2 S·m⁻¹ 的电导率和一定的机械抗性, 且 EMI SE 达到 39.8 dB 以上。这表明这种 CNF/碳纳米管气凝胶有望作为 EMI 屏蔽的轻质包装材料。

为了进一步增强纤维素基气凝胶的 EMI 屏蔽性能, Zeng 等^[47]在纤维素基 EMI 屏蔽气凝胶领域做了广泛的研究。他们开发了具有对齐通道的 CNF/MXene 复合气凝胶结构 (图 4), 实现了可调节的 EMI 屏蔽性能。CNF 利用自身的羟基有效地交联 MXene 纳米片。由于 CNF 与 MXene 纳米片的强相互作用, 二者可以均匀地分散在水中, 为构建稳定的多孔结构奠定了基础。随后, 通过定向冷冻工艺制得密度为 1.5 和 8.0 mg/cm³ 的气凝胶, 其最大 EMI SE 分别为 35.5 和 74.6 dB。密度比 SE (即 SE 除以材料密度, 记为 SE/ρ) 和 SSE/t 值, 分别达到 30 660 dB·cm³/g 和 189 400 dB·cm²/g, 远超迄今为止报道的其他 EMI 屏蔽材料。此外, CNF 也改善了气凝胶的力学性能, 使得气凝胶更加灵活、耐用 (弯曲 1 000 次后 EMI SE 几乎不变), 也更适合作为具有 EMI 屏蔽能力的包装材料使用。值得注意的是, 归因于对齐的通道结构, CNF/MXene 复合气凝胶的 EMI 屏蔽性能还具有方向可调性 (图 5)。当通道壁平行于入射电磁波的外电场方向时, 材料内部会产生强大的内电场, 从而达到最强的 EMI 屏蔽性能。随着角度的改变, 平行于外部电场方向的通道壁数量减少, 致使内部电场强度降低, EMI 屏蔽性能随之下降。这一特性使得只需改变通道壁与入射电磁波的角度即可实现 EMI SE 强度的

调节,而无需改变材料的尺寸、组分或结构。随后,为了确定不同微观结构对 EMI 屏蔽的影响,他们采用定向冷冻干燥设计了具有不同微观结构的 CNF/银纳米线气凝胶^[48]。气凝胶的不同形貌可通过调节冷冻方向来实现。比如,采用单向冷冻时可制备具有对齐孔道的气凝胶。使用垂直和水平双向冷冻时,可以得到对齐排列的珍珠层状结构。而采用非定向的冷冻时,则可以得到无序的孔结构。研究发现微结构对 EMI 屏蔽性能起着不可忽视的作用。具有珍珠层状结构的气凝胶在电磁波垂直于片层入射时,CNF/银纳米线片层会与电磁波产生最多的多重反射,因此显现出最佳的 EMI 屏蔽性能(EMI SE 超过 40 dB)。加之其密度极低(1.7 mg/cm^3),SSE/t 可以达到惊人的 $178\ 235 \text{ dB}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$ 。这类轻质的气凝胶不仅具备极高的 EMI 屏蔽能力,同时多孔结构使它们天然地具有比薄膜材料更好的隔热、缓冲性能,有望成为多功能 EMI 屏蔽包装材料。

纤维素气凝胶的多孔结构保证了 EMI 屏蔽效果,但其厚度要比纤维素膜厚得多(通常在几个毫米)。尽管这会带来一定的缓冲、抗震能力和优异的 EMI 屏蔽能力,然而较大的厚度会限制气凝胶作为包装材料的应用范围。为了在维持气凝胶结构的同时获得更低的厚度,使材料在厚度与 EMI 屏蔽性能间达到平衡,一些研究者开发了气凝胶膜以降低厚度,增强气凝胶的实用性。

Ren 等^[49]开发了石墨烯纳米片修饰的多孔纤维素气凝胶(Graphene Nanosheets Cellulose Aerogel, GCA)膜。气凝胶膜的制备过程是:首先通过冷冻干燥制备气凝胶,然后经过各种压制方法压制成膜。常见的有常温压缩和热压。相对与常温压缩,热压可以使气凝胶膜更快速地成型。Ren 等开发的气凝胶膜是 GCA 通过涂覆聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene Difluoride, PVDF)后经热压工艺制得的。石墨烯纳米片构成的导电网络和气凝胶内部的闭孔结构成为了捕获电磁波的“陷阱”。电磁波一旦进入气凝胶内部就会不断在封闭的孔内反射和散射,造成电磁波能量的快速衰减。最终,CGA 膜在 0.6 mm 的厚度下表现出 49.5 dB 的 EMI SE, SSE/t 达到 $1\ 384.2 \text{ dB}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$ 。考虑到气凝胶膜的实际应用,作者还对 GCA 膜的耐用性进行了测试(包括超声、胶带粘附和耐 pH 测试)。经过这些测试后 EMI SE 保留率依然高于 97%,说明 GCA 膜具有在恶劣环境下使用的潜力。于此同时,Wang 等^[50]研制了一种轻质灵活的 MXene/羧甲基纤维素气凝胶膜(图 6)。羧甲基纤维素作为交联剂与 MXene 形成气凝胶结构。随后在 51 kPa 的条件下压缩 30 min,形成约 1.3 mm 厚的气凝胶膜。这种气凝胶膜具有良好的机械灵活性和低密度(28.2 mg/cm^3)。在 X、Ku 和 K 波段分别可以达到 52.15、60.31 和 80.36 dB 的平均 EMI SE。

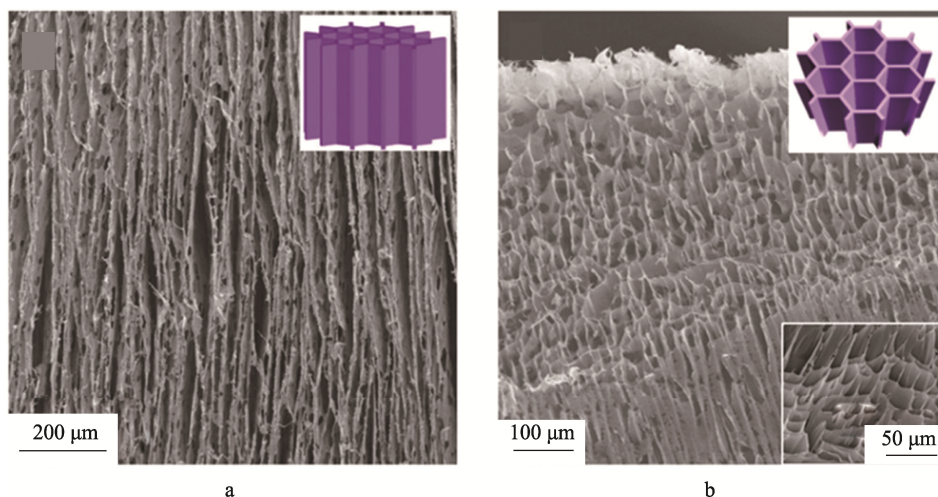


图 4 CNF/MXene 复合气凝胶纵向面和横向面的 SEM 图像

Fig.4 Longitudinal-plane and transverse-plane SEM images of the CNF/MXene composite aerogel

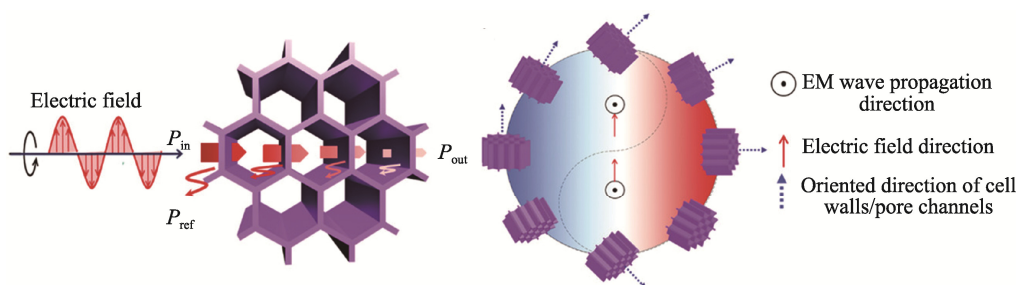


图 5 CNF/MXene 复合气凝胶可调的 EMI 屏蔽机理

Fig.5 Adjustable EMI shielding mechanism of CNF/MXene composite aerogel

综上所述, 纤维素基 EMI 屏蔽气凝胶具备作为包装材料的潜力, 特别是经过压缩制备的气凝胶膜在保证多孔结构的情况下, 极大降低了材料厚度, 且表

现出不俗的 EMI 屏蔽性能, 为新型 EMI 屏蔽包装材料开发带来了新的思路。代表性纤维素气凝胶的 EMI 屏蔽性能和制备方法见表 2。

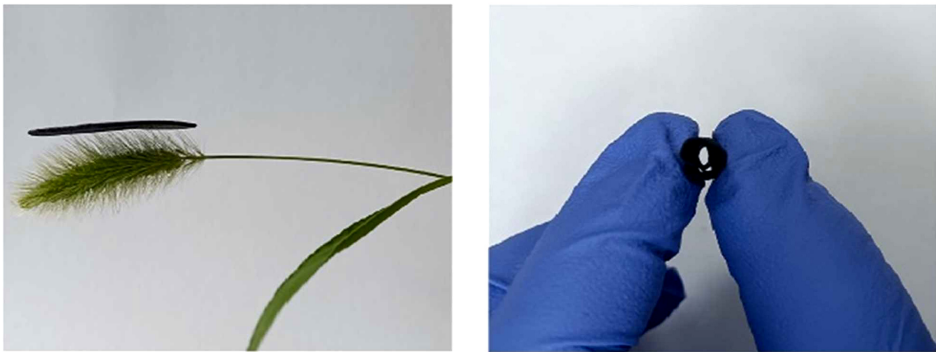


图 6 轻质 MXene/羧甲基纤维素气凝胶膜的外观和灵活性展示
Fig.6 Demonstration of the appearance and flexibility of lightweight MXene/carboxymethyl cellulose aerogel film

表 2 纤维素气凝胶的 EMI 屏蔽性能和制备方法
Tab.2 EMI shielding performance and preparation method of cellulose aerogel

样品名	EMI S/dB	密度/($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$)	制备方法	参考文献
纤维素/rGO/Fe ₃ O ₄ 气凝胶	49.4 ~ 52.4	—	冷冻干燥	[45]
CNF/碳纳米管气凝胶	39.8	75	冷冻干燥	[46]
CNF/MXene 气凝胶	74.6	8	定向冷冻干燥	[47]
CNF/银纳米线气凝胶	40	1.7	定向冷冻干燥	[48]
GCA 气凝胶膜	49.5	956	冷冻干燥+热压	[49]
MXene/羧甲基纤维素气凝胶膜	52.15 (X 波段)	28.2	冷冻干燥+压缩	[50]

3 结语

纤维素是一种产量巨大的生物质材料, 其高纵横比、大比表面积、强力学性能和丰富的官能团适合构建薄膜、织物、气凝胶类的 EMI 屏蔽包装材料。同时, 其环境友好、可再生的特性也符合当下可持续发展的要求。文中对近期的相关研究成果进行了回顾。总体来说, 这些材料在拥有优异 EMI 屏蔽能力的同时, 又具有一些不同的特性。比如薄膜材料拥有低厚度的优势, 织物拥有更好的柔韧性而气凝胶则拥有隔热、耐冲击的能力。这些特点赋予纤维素基电磁屏蔽材料在不同领域和不同条件下作为包装材料的应用潜力, 也为寻找具有 EMI 屏蔽功能的包装材料的人们提供了更多的选择。随着电子产品、军事工业的发展, EMI 屏蔽包装材料将有着广阔的市场前景。然而, 面对即将爆发市场需求, 如何实现材料的量产和成本的降低依然是值得思考的问题, 因此, 希望这篇文章能激发人们更多的研究兴趣, 推动纤维素基 EMI 屏蔽材料的量产与在包装领域的实际应用。

参考文献:

[1] WANG Xiao-yun, LIAO Si-yuan, WAN Yan-jun, et al. Electromagnetic Interference Shielding Materials: Recent Progress, Structure Design, and Future Perspective[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(1): 44-72.

[2] LIANG Chao-bo, GU Zhou-jie, ZHANG Ya-li, et al. Structural Design Strategies of Polymer Matrix Composites for Electromagnetic Interference Shielding: A Review[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13(1): 181.

[3] ZHANG Ya-li, RUAN Kun-peng, GU Jun-wei. Flexible Sandwich-Structured Electromagnetic Interference Shielding Nanocomposite Films with Excellent Thermal Conductivities[J]. Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2021, 17(42): e2101951.

[4] CHENG Run-run, WANG Yan, DI Xiao-chuang, et al. Heterostructure Design of MOFs Derived Co₉S₈/FeCoS₂/C Composite with Efficient Microwave Absorption and Waterproof Functions[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 129: 15-26.

- [5] GAO Sai, ZHANG Guo-zheng, WANG Yi, et al. MOFs Derived Magnetic Porous Carbon Microspheres Constructed by Core-Shell Ni@C with High-Performance Microwave Absorption[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 88: 56-65.
- [6] WANG Lei, DU Zhen, XIANG Luo-xing, et al. The Ordered Mesoporous Carbon Coated Graphene as a High-Performance Broadband Microwave Absorbent[J]. *Carbon*, 2021, 179: 435-444.
- [7] YE Zheng-wei, WANG Ke-jun, LI Xiao-qiong, et al. Preparation and Characterization of Ferrite/Carbon Aerogel Composites for Electromagnetic Wave Absorbing Materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162396.
- [8] 李金明, 安振涛, 可勇, 丁玉奎. 电磁屏蔽在弹药包装中的应用[J]. *包装工程*, 2004, 25(1): 91-92, 96.
LI Jin-ming, AN Zhen-tao, KE Yong, DING Yu-kui, et al. Application of Electromagnetism Shield in Ammunition Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2004, 25(1): 91-92, 96.
- [9] ZENG Zhi-hui, QIAO Jing, ZHANG Ru-na, et al. Nanocellulose-Assisted Preparation of Electromagnetic Interference Shielding Materials with Diversified Microstructure[J]. *SmartMat*, 2022, 359: 1-26.
- [10] YANG Yun-fei, HAN Ming-rui, LIU Wei, et al. Hydrogel-Based Composites beyond the Porous Architectures for Electromagnetic Interference Shielding[J]. *Nano Research*, 2022, 15(10): 9614-9630.
- [11] YAO Yuan-yuan, JIN Shao-hua, ZOU Hao-ming, et al. Polymer-Based Lightweight Materials for Electromagnetic Interference Shielding: A Review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(11): 6549-6580.
- [12] ZAINAL S H, MOHD N H, SUHAILI N, et al. Preparation of Cellulose-Based Hydrogel: A Review[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 10: 935-952.
- [13] DE FRANCE K, ZENG Zhi-hui, WU Ting-ting, et al. Functional Materials from Nanocellulose: Utilizing Structure-Property Relationships in Bottom-up Fabrication[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2021, 33(28): e2000657.
- [14] PANDEY A. Pharmaceutical and Biomedical Applications of Cellulose Nanofibers: A Review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(3): 2043-2055.
- [15] SEDDIQI H, OLIAEI E, HONARKAR H, et al. Cellulose and Its Derivatives: Towards Biomedical Applications[J]. *Cellulose*, 2021, 28(4): 1893-1931.
- [16] WANG Yu-huan, XIE Rong, ZHENG Shu-yu, et al. Nonuniformly Modifying High-Aspect-Ratio Rigid Cellulose Nanocrystals to Enhance Percolation Advantage in Weakly Compatible Biomass Polymer Systems[J]. *Cellulose*, 2021, 28(8): 4655-4669.
- [17] LI Tian, CHEN Chao-ji, BROZENA A H, et al. Developing Fibrillated Cellulose as a Sustainable Technological Material[J]. *Nature*, 2021, 590(7844): 47-56.
- [18] ZENG Zhi-hui, WANG Chang-xian, ZHANG You-fang, et al. Ultralight and Highly Elastic Graphene/Lignin-Derived Carbon Nanocomposite Aerogels with Ultrahigh Electromagnetic Interference Shielding Performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 8205-8213.
- [19] MENG Fan-bin, CHEN Yao, LIU Wei-hua, et al. Multifunctional RGO-Based Films with “Brick-Slurry” Structure: High-Efficiency Electromagnetic Shielding Performance, High Strength and Excellent Environmental Adaptability[J]. *Carbon*, 2022, 200: 156-165.
- [20] SHARMA S, LEE J, DANG T T, et al. Ultrathin Freestanding PDA-Doped rGO/MWCNT Composite Paper for Electromagnetic Interference Shielding Applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132808.
- [21] YANG Yun-fei, WU Na, LI Bin, et al. Biomimetic Porous MXene Sediment-Based Hydrogel for High-Performance and Multifunctional Electromagnetic Interference Shielding[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 15042-15052.
- [22] ZENG Zhi-hui, MAVRONA E, SACRÉ D, et al. Terahertz Birefringent Biomimetic Aerogels Based on Cellulose Nanofibers and Conductive Nanomaterials[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7451-7462.
- [23] SONG Ping, LIU Bei, QIU Hua, et al. MXenes for Polymer Matrix Electromagnetic Interference Shielding Composites: A Review[J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100653.
- [24] IQBAL A, KWON J, KIM M, et al. MXenes for Electromagnetic Interference Shielding: Experimental and Theoretical Perspectives[J]. *Materials Today Advances*, 2021, 9: 100124.
- [25] ZENG Zhi-hui, WANG Gang, WOLAN B F, et al. Printable Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Film with Outstanding Thermal Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Performance[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 179.
- [26] ZENG Zhi-hui, WANG Chang-xian, WU Ting-ting, et al. Nanocellulose Assisted Preparation of Ambient Dried, Large-Scale and Mechanically Robust Carbon Nanotube Foams for Electromagnetic Interference Shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 17969-17979.
- [27] LI Wei-wei, JIN Hao, ZENG Zhi-hui, et al. Flexible and Easy-to-Tune Broadband Electromagnetic Wave Absorber Based on Carbon Resistive Film Sandwiched by Silicon Rubber/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites[J]. *Carbon*, 2017, 121: 544-551.
- [28] ZONG Ze, REN Peng-gang, GUO Zheng-zheng, et al. Synergistic Effect of 2D TiC and 1D CNT towards Absorption-Dominant High-Performance Electromagnetic Interference Shielding in 3D Macroporous Carbon Aerogel[J]. *Carbon*, 2022, 197: 40-51.
- [29] ZENG Zhi-hui, LI Wei-wei, WU Na, et al. Polymer-Assisted Fabrication of Silver Nanowire Cellular Monoliths: Toward Hydrophobic and Ultraflexible High-Performance Electromagnetic Interference Shielding Mate-

- rials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(34): 38584-38592.
- [30] ZHU Xing-zhong, GUO Ao-qi, YAN Zhi-yang, et al. PET/Ag NW/PMMA Transparent Electromagnetic Interference Shielding Films with High Stability and Flexibility[J]. Nanoscale, 2021, 13(17): 8067-8076.
- [31] WANG Yan, GU Fu-qiang, NI Li-juan, et al. Easily Fabricated and Lightweight PPy/PDA/AgNW Composites for Excellent Electromagnetic Interference Shielding[J]. Nanoscale, 2017, 9(46): 18318-18325.
- [32] LEE T W, LEE S E, JEONG Y G. Highly Effective Electromagnetic Interference Shielding Materials Based on Silver Nanowire/Cellulose Papers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(20): 13123-13132.
- [33] CUI Ce, XIANG Cheng, GENG Liang, et al. Flexible and Ultrathin Electrospun Regenerate Cellulose Nanofibers and D-Ti₃C₂T_x (MXene) Composite Film for Electromagnetic Interference Shielding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 1246-1255.
- [34] ZHOU Ze-hang, SONG Quan-cheng, HUANG Bing-xue, et al. Facile Fabrication of Densely Packed Ti₃C₂ MXene/Nanocellulose Composite Films for Enhancing Electromagnetic Interference Shielding and Electro-/Photothermal Performance[J]. ACS Nano, 2021, 15(7): 12405-12417.
- [35] LI Liang, MA Zhi-guo, XU Peng-hui, et al. Flexible and Alternant-Layered Cellulose Nanofiber/Graphene Film with Superior Thermal Conductivity and Efficient Electromagnetic Interference Shielding[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 139: 106134.
- [36] ZHOU Bing, ZHANG Zhen, LI Yan-li, et al. Flexible, Robust, and Multifunctional Electromagnetic Interference Shielding Film with Alternating Cellulose Nanofiber and MXene Layers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(4): 4895-4905.
- [37] YANG Wei-xing, ZHAO Ze-dong, WU Kai, et al. Ultrathin Flexible Reduced Graphene Oxide/Cellulose Nanofiber Composite Films with Strongly Anisotropic Thermal Conductivity and Efficient Electromagnetic Interference Shielding[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(15): 3748-3756.
- [38] HAN Gao-jie, MA Zhi-guo, ZHOU Bing, et al. Cellulose-Based Ni-Decorated Graphene Magnetic Film for Electromagnetic Interference Shielding[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 583: 571-578.
- [39] WU Na, ZENG Zhi-hui, KUMMER N, et al. Ultrafine Cellulose Nanofiber-Assisted Physical and Chemical Cross-Linking of MXene Sheets for Electromagnetic Interference Shielding[J]. Small Methods, 2021, 5(12): 2100889.
- [40] YU Zhao-chuan, DENG Chao, SEIDI F, et al. Air-Permeable and Flexible Multifunctional Cellulose-Based Textiles for Bio-Protection, Thermal Heating Conversion, and Electromagnetic Interference Shielding[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(34): 17452-17463.
- [41] HONG S, YOO S, LEE J Y, et al. Sonochemically Activated Synthesis of Gradationally Complexed Ag/TEMPO-Oxidized Cellulose for Multifunctional Textiles with High Electrical Conductivity, Super-Hydrophobicity, and Efficient EMI Shielding[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(6): 13990-13998.
- [42] ZHANG Zhu, WANG Ge-huan, GU Wei-hua, et al. A Breathable and Flexible Fiber Cloth Based on Cellulose/Polyaniline Cellular Membrane for Microwave Shielding and Absorbing Applications[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 605: 193-203.
- [43] HAN Ming-rui, YANG Yun-fei, LIU Wei, et al. Recent Advance in Three-Dimensional Porous Carbon Materials for Electromagnetic Wave Absorption[J]. Science China Materials, 2022, 65(11): 2911-2935.
- [44] YANG Guo-yu, WANG Shao-zhe, SUN Hong-tai, et al. Ultralight, Conductive Ti₃C₂T_x MXene/PEDOT: PSS Hybrid Aerogels for Electromagnetic Interference Shielding Dominated by the Absorption Mechanism[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(48): 57521-57531.
- [45] CHEN Yi-an, PÖTSCHKE P, PIONTECK J, et al. Multifunctional Cellulose/rGO/Fe₃O₄ Composite Aerogels for Electromagnetic Interference Shielding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(19): 22088-22098.
- [46] ZHU Ge, GIRALDO ISAZA L, HUANG Bai, et al. Multifunctional Nanocellulose/Carbon Nanotube Composite Aerogels for High-Efficiency Electromagnetic Interference Shielding[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(7): 2397-2408.
- [47] ZENG Zhi-hui, WANG Chang-xian, SIQUEIRA G, et al. Nanocellulose-MXene Biomimetic Aerogels with Orientation-Tunable Electromagnetic Interference Shielding Performance[J]. Advanced Science (Weinheim, Baden-Wuerttemberg, Germany), 2020, 7(15): 2000979.
- [48] ZENG Zhi-hui, WU Ting-ting, HAN Da-xin, et al. Ultralight, Flexible, and Biomimetic Nanocellulose/Silver Nanowire Aerogels for Electromagnetic Interference Shielding[J]. ACS Nano, 2020, 14(3): 2927-2938.
- [49] GUO Zheng-zheng, REN Peng-gang, DAI Zhong, et al. Construction of Interconnected and Oriented Graphene Nanosheets Networks in Cellulose Aerogel Film for High-Efficiency Electromagnetic Interference Shielding[J]. Cellulose, 2021, 28(5): 3135-3148.
- [50] CHENG Ya, ZHU Wen-dong, LU Xiao-feng, et al. Lightweight and Flexible MXene/Carboxymethyl Cellulose Aerogel for Electromagnetic Shielding, Energy Harvest and Self-Powered Sensing[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107229.