(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 2 月 29 日 (29.02.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/040429 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 31/02 (2006.01) *H01C 1/06* (2006.01)
C01G 31/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/114200

(22) 国际申请日: 2022 年 8 月 23 日 (23.08.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 **(SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。深圳先进电子材料国际创新研究院 **(SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市宝安区福永街道龙王庙工业区, Guangdong 518100 (CN)。

(72) 发明人: 万艳君 **(WAN, Yanjun)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。廖思远 **(LIAO, Siyuan)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。王晓允 **(WANG, Xiaoyun)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。胡友根 **(HU, Yougen)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。朱朋莉 **(ZHU, Pengli)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。孙蓉 **(SUN, Rong)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(54) **Title:** ELECTROMAGNETIC SHIELDING COMPOSITE MATERIAL WITH TEMPERATURE RESPONSE CHARACTERISTIC, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料及其制备方法和应用

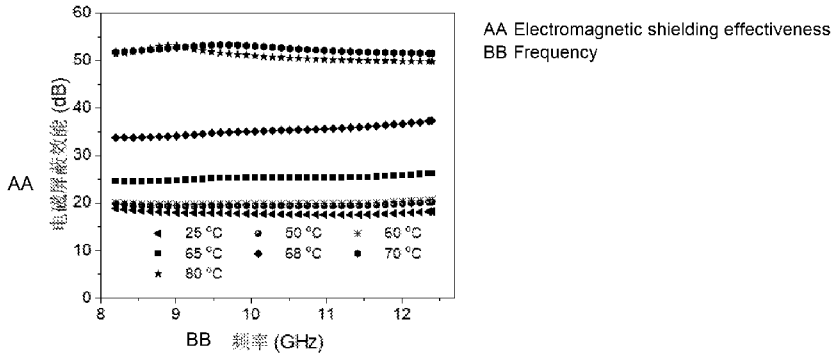


图4

(57) **Abstract:** The present application belongs to the technical field of electromagnetic shielding materials. Provided are an electromagnetic shielding composite material with a temperature response characteristic, and a preparation method therefor and the application thereof. The composite material is an electromagnetic shielding composite material with a temperature response characteristic, uses vanadium dioxide as a functional material, and is prepared by means of compounding the functional material and a matrix material. Further provided are a preparation method for and the application of the electromagnetic shielding composite material with a temperature response characteristic. In the composite material, vanadium dioxide is changed from an insulation state to a metal state when the temperature of the vanadium dioxide exceeds a phase-change temperature, so that the electromagnetic shielding performance of the composite material has a temperature response characteristic, and the composite material intrinsically produces a tunable electromagnetic response to heat without undergoing structural deformation; moreover, the composite material also has a recyclable feature,

WO 2024/040429 A1

[见续页]

(74) 代理人:深圳市科进知识产权代理事务所（普通合伙）(SHENZHEN KEJIN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市南山区粤兴三道二号虚拟大学园产业化基地A701室, Guangdong 518055 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

such that the reliability of the material is greatly improved, and the composite material has wide application prospects, and is of great significance for application in a device as an intelligent temperature-controlled electromagnetic shielding switch.

(57) 摘要: 提供了一种具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料及其制备方法和应用，属于电磁屏蔽材料技术领域。该复合材料为具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，采用二氧化钒作为功能材料，所述功能材料与基体材料复合制备而成。还提供了上述具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的制备方法和应用。上述复合材料利用二氧化钒在其温度超过相变温度时从绝缘状态转变为金属状态，实现复合材料的电磁屏蔽性能具有温度响应特性，本征型地对热量做出可调谐电磁响应且不需要发生结构的形变，还具有可循环特征，这大大提高了材料的可靠性，具有广阔的应用前景，对应用在器件中作为一种智能温控电磁屏蔽开关具有重要意义。

一种具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于电磁屏蔽材料技术领域，涉及一种具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

随着电子通讯技术的迅速发展，电子器件朝向高集成度和多功能化方向发展，传统的电磁屏蔽复合材料功能单一，无法对外界的刺激做出电磁响应。智能电磁屏蔽复合材料指的是可以通过外部的刺激，包括力、电、磁和热等，来改变复合材料的电磁特性。现有的智能电磁屏蔽复合材料，基本都是进行过一定的结构设计，通过结构的形变对电磁波发生响应。现有的智能屏蔽复合材料无法从材料本征特性出发，对外界刺激响应时，复合材料都会发生形变，这对材料的可靠性是一个很大的挑战。

热量是其中一个很重要的刺激因素，因为电子器件的高速运行不可避免会伴随着大量的热量产生，所以，热量是芯片工作时不可回避的一个问题，开发一种本征型的能对热量作出可调谐电磁响应的复合材料，具有广阔的应用前景。

因此，开发一种热响应的具有可循环特性电磁屏蔽复合材料，对应用在器件中作为一种智能温控电磁屏蔽开关具有重要意义。

发明内容

有鉴于此，本发明提供一种具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料及其制备方法和应用，本发明采用相变材料二氧化钒作为功能材料与基体材料复合，利用二氧化钒在其温度超过相变温度时从绝缘状态转变为金属状态，实现复合材料的电磁屏蔽性能具有温度响应特性。

为实现上述目的，本发明提供一种具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，采用二氧化钒作为功能材料，所述功能材料与基体材料复合制备而成。

优选地，二氧化钒为纤维状，或为片状，或为颗粒状。

优选地，二氧化钒在使用前经掺杂处理，掺杂元素为钨元素，或锗元素。

优选地，所述基体材料为聚合物，或纤维素纤维，或石墨烯材料。

优选地，二氧化钒与所述基体材料的物质的量之比为 1:1 ~ 10:1。

本发明还提供上述具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的制备方法，包括以下步骤：

将二氧化钒与所述基体材料的凝胶或溶液或分散液按一定比例球磨共混均匀；

之后冷冻成型再冷冻干燥，然后机械压膜成薄膜；或者，加热固化成型。

优选地，所述基体材料为纤维素纤维，制备方法包括以下步骤：

将二氧化钒与纤维素纤维凝胶按一定比例球磨共混均匀；

之后冷冻成型再冷冻干燥；

然后进行机械压膜得到二氧化钒/纤维素纤维薄膜。

优选地，所述基体材料为聚合物，制备方法包括以下步骤：

将二氧化钒与聚合物溶液按一定比例球磨共混均匀；

之后加热固化成型得到二氧化钒/聚合物复合材料。

优选地，所述基体材料为石墨烯，制备方法包括以下步骤：

将二氧化钒与石墨烯分散液按一定比例球磨共混均匀；

之后冷冻成型再冷冻干燥；

然后进行机械压膜得到二氧化钒/石墨烯薄膜。

本发明还提供上述具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的应用，所述具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料在器件中作为智能温控电磁屏蔽开关使用。

本发明采用上述技术方案的优点是：

本发明的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，采用相变材料二氧化钒作为功能材料与基体材料复合，利用二氧化钒在其温度超过相变温度时从绝缘状态转变为金属状态，实现复合材料的电磁屏蔽性能具有温度响应特性；本发明的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料为本征型的能对热量做出可调谐电磁响应的复合材料，具有可循环特征，避免了传统智能电磁屏蔽复合材料需

要通过设计结构上的形变对外界刺激做出响应，大大提高了材料的可靠性。本发明的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的制备方法简单，可工业化生产。本发明的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料具有广阔的应用前景，对应用在器件中作为一种智能温控电磁屏蔽开关具有重要意义。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。

图1为二氧化钒在不同温度下的XRD图谱；

图2为本发明实施例1中二氧化钒/纳米纤维素纤维薄膜的截面微观图；

图3为不同温度下实施例1中的二氧化钒/纳米纤维素纤维的电导率；

图4为不同温度下实施例1中的二氧化钒/纳米纤维素纤维的电磁屏蔽效能；

图5为不同温度下实施例2中的二氧化钒/聚氨酯的电磁屏蔽效能；

图6为不同温度下实施例3中的二氧化钒/石墨烯的电磁屏蔽效能。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例，都属于本发明保护的范围。

二氧化钒（VO_2），在常温下是单斜金红石的晶体结构，导电性差，呈现绝缘状态，二氧化钒在不同温度下的 XRD 图谱如图 1 所示。当其温度超过相变温度后，可以从绝缘状态转变到金属状态。在相变前后，二氧化钒的反射率、吸收率、电阻率和磁化率等均会发生巨大的改变，尤其是电阻率的变化达到了 3~5 个数量级，这使得二氧化钒可以成为一种出色的热-电磁响应可调谐的填料。

本发明提供一种具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，采用二氧化钒作为功能材料，所述功能材料与基体材料复合制备而成。其中，二氧化钒可以为纤维状，或为片状，或为颗粒状。当二氧化钒为颗粒状时，二氧化钒颗粒的粒径范围为 0.1-5 μm。当二氧化钒为纤维状时更容易相互形成导电网络，片状次之，颗粒最难，在相同基体材料相同填充比下纤维状的二氧化钒复合材料的电导率最高，而材料的电磁屏蔽性能又与电导率成正比。二氧化钒在使用前还可以经掺杂处理，掺杂元素为钨元素，或锗元素，通常掺杂会改变二氧化钒的相变温度，也会降低二氧化钒的电导率，从而降低其电磁屏蔽性能。所述基体材料可以为聚合物，或纤维素纤维，或石墨烯材料等。二氧化钒与所述基体材料的物质的量之比为 1:1~10:1，优选为 10∶1，制备的复合材料的电磁屏蔽效果较佳。

本发明还提供上述具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的制备方法，包括以下步骤：

将二氧化钒与所述基体材料的凝胶或溶液或分散液按一定比例球磨共混均匀；

之后冷冻成型再冷冻干燥，然后机械压膜成薄膜；或者，加热固化成型。

在一些实施例中，所述基体材料为纤维素纤维，制备方法包括以下步骤：

将二氧化钒与纤维素纤维凝胶按一定比例球磨共混均匀；

之后冷冻成型再冷冻干燥；

然后进行机械压膜得到二氧化钒/纤维素纤维薄膜。

在一些实施例中，所述基体材料为聚合物，制备方法包括以下步骤：

将二氧化钒与聚合物溶液按一定比例球磨共混均匀；其中，聚合物可以为热塑性聚氨酯，优选为聚酯型或者聚醚型，邵氏硬度范围为 40-90A，分子量范围为 30-20W；

之后加热固化成型得到二氧化钒/聚合物复合材料。

在一些实施例中，所述基体材料为石墨烯，制备方法包括以下步骤：

将二氧化钒与石墨烯分散液按一定比例球磨共混均匀；其中，石墨烯分散液中分散剂为水或者有机溶剂，有机溶剂主要为甲醇、乙醇、异丙醇、二甲基亚砜、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等；

之后冷冻成型再冷冻干燥；

然后进行机械压膜得到二氧化钒/石墨烯薄膜。

本发明还提供上述具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的应用，所述具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料在器件中作为智能温控电磁屏蔽开关使用。

实施例 1

二氧化钒/纳米纤维素纤维薄膜，制备过程如下：

称取 0.1 mol 的二氧化钒颗粒（粒径约为 200 nm）与 0.01 mol 的纳米纤维素纤维凝胶（纳米纤维素纤维的质量分数为百分之一）球磨共混，转速 100-2000 r/min，球磨 1-60 min；

将搅拌均匀的二氧化钒/纳米纤维素纤维凝胶倒入塑料培养皿，在冰箱中

-20℃下冷冻 4 小时，然后将冷冻成型后的二氧化钒/纳米纤维素纤维凝胶进行冷冻干燥 24 小时；

将干燥后的二氧化钒/纳米纤维素纤维凝胶进行机械压膜，压强为 50 MPa，压缩时间 1 分钟，最后得到二氧化钒/纳米纤维素纤维薄膜，厚度约为 0.6 mm。

图 2 为二氧化钒/纳米纤维素纤维薄膜的截面微观图，从图中可以看出，二氧化钒颗粒被限定在纳米纤维素纤维网络中，增强了复合材料的力学稳定性。

将冷冻干燥后的二氧化钒/纳米纤维素纤维凝胶压成 20*10*2mm（l*w*h）的规则块状体，然后用表面涂有导电银浆的铜箔黏附在块体两侧作为电极，最后用电阻仪测量出材料的电阻，换算得出电导率，测得不同温度下的二氧化钒/纳米纤维素纤维的电导率如图 3 所示，从图中可以看出，在 65~70℃之间二氧化钒/纳米纤维素纤维的电导率急剧变大，说明开始发生二氧化钒相变。当温度达到 70℃后，二氧化钒/纳米纤维素纤维复合材料的电导率达到了稳定值，随后再提升温度，电导率也不会随着上升。材料的电导率又和电磁屏蔽效能成正比，所以佐证了二氧化钒/纳米纤维素纤维复合材料发生相变后电磁屏蔽效能不会进一步提升。

将二氧化钒/纳米纤维素纤维薄膜制成 22.86 mm*10.16mm（l*w）的块状体样品（尺寸对应 8.2-12.4 GHz 波段测试夹具的尺寸），然后将样品放入高温波导测试装置中进行测试，矢量网络分析仪的型号为 N5227B。测试时，升温速率为每分钟 1℃，加热至目标测试温度后，保温 20 分钟后，测试得出材料的电磁屏蔽性能。测得不同温度下的二氧化钒/纳米纤维素纤维的电磁屏蔽效能如图 4 所示，从图中可以看出，在没有达到二氧化钒的相变温度时，二氧化钒/纳米纤维素纤维薄膜仍为绝缘体，电磁屏蔽效能几乎没有提升。当温度为 70℃时，二氧化钒发生相变，转变为金属导体，二氧化钒/纳米纤维素纤维薄

膜的电磁屏蔽效能急剧提升，但当达到相变温度后再提升温度，响应的电磁屏蔽效能并不会进一步提升。

实施例 2

二氧化钒/聚氨酯复合材料，制备过程如下：

称取 0.1 mol 的二氧化钒颗粒（粒径约为 200 nm）与 0.01 mol 的热塑性聚氨酯（聚酯型，邵氏硬度范围为 50A，分子量范围为 20W）进行球磨共混，转速 100-2000r/min，球磨 1-60min；

将搅拌均匀的二氧化钒/聚氨酯倒入模具中，放入烘箱中 80℃下加热 3 小时，最后得到二氧化钒/聚氨酯复合材料。

将二氧化钒/聚氨酯复合材料制成 22.86 mm*10.16mm（l*w）的块状体样品（尺寸对应 8.2-12.4 GHz 波段测试夹具的尺寸），然后将样品放入高温波导测试装置中进行测试，矢量网络分析仪的型号为 N5227B。测试时，升温速率为每分钟 1℃，加热至目标测试温度后，保温 20 分钟后，测试得出材料的电磁屏蔽性能，如图 5 所示，从图中可以看出，二氧化钒/聚氨酯复合材料的电磁屏蔽效能随着温度的增加而增加，当温度为 70℃时，二氧化钒发生相变，完全转变为金属导体，二氧化钒/聚氨酯复合材料的电磁屏蔽效能达到稳定。

实施例 3

二氧化钒/石墨烯复合材料，制备过程如下：

称取 0.1 mol 的二氧化钒颗粒（粒径约为 200 nm）与 0.01 mol 的石墨烯分散液（分散剂为水）球磨共混，转速 100-2000r/min，球磨 1-60min；

将搅拌均匀的二氧化钒/石墨烯溶液倒入塑料培养皿，在冰箱中-20℃下冷

冻 4 小时，然后将冷冻成型后的二氧化钒/石墨烯凝胶进行冷冻干燥 24 小时；

将干燥后的二氧化钒/石墨烯凝胶进行机械压膜，压强为 50 MPa，压缩时间 1 分钟，最后得到二氧化钒/石墨烯薄膜，厚度约为 0.6 mm。

将二氧化钒/石墨烯薄膜制成 22.86 mm*10.16mm（l*w）的块状体样品（尺寸对应 8.2-12.4 GHz 波段测试夹具的尺寸），然后将样品放入高温波导测试装置中进行测试，矢量网络分析仪的型号为 N5227B。测试时，升温速率为每分钟 1℃，加热至目标测试温度后，保温 20 分钟后，测试得出材料的电磁屏蔽性能，如图 6 所示。从图中可以看出，二氧化钒/石墨烯薄膜的电磁屏蔽效能随着温度的增加而增加，当温度为 70℃时，二氧化钒发生相变，完全转变为金属导体，二氧化钒/石墨烯薄膜的电磁屏蔽效能达到稳定。

本发明采用上述技术方案的优点是：

本发明的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，采用相变材料二氧化钒作为功能材料与基体材料复合，利用二氧化钒在其温度超过相变温度时从绝缘状态转变为金属状态，实现复合材料的电磁屏蔽性能具有温度响应特性；本发明的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料为本征型的能对热量做出可调谐电磁响应的复合材料，具有可循环特征，避免了传统智能电磁屏蔽复合材料需要通过设计结构上的形变对外界刺激做出响应，大大提高了材料的可靠性。本发明的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的制备方法简单，可工业化生产。本发明的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料具有广阔的应用前景，对应用在器件中作为一种智能温控电磁屏蔽开关具有重要意义。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1. 一种具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，其特征在于，采用二氧化钒作为功能材料，所述功能材料与基体材料复合制备而成。

2. 根据权利要求 1 所述的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，其特征在于，二氧化钒为纤维状，或为片状，或为颗粒状。

3. 根据权利要求 1 所述的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，其特征在于，二氧化钒在使用前经掺杂处理，掺杂元素为钨元素，或锗元素。

4. 根据权利要求 1 所述的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，其特征在于，所述基体材料为聚合物，或纤维素纤维，或石墨烯材料。

5. 根据权利要求 1 所述的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料，其特征在于，二氧化钒与所述基体材料的物质的量之比为 1:1~10:1。

6. 根据权利要求 1-5 任意一项所述的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

将二氧化钒与所述基体材料的凝胶或溶液或分散液按一定比例球磨共混均匀；

之后冷冻成型再冷冻干燥，然后机械压膜成薄膜；或者，加热固化成型。

7. 根据权利要求 6 所述的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的制备方法，其特征在于，所述基体材料为纤维素纤维，制备方法包括以下步骤：

将二氧化钒与纤维素纤维凝胶按一定比例球磨共混均匀；

之后冷冻成型再冷冻干燥；

然后进行机械压膜得到二氧化钒/纤维素纤维薄膜。

8. 根据权利要求 6 所述的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的制备方

法，其特征在于，所述基体材料为聚合物，制备方法包括以下步骤：

将二氧化钒与聚合物溶液按一定比例球磨共混均匀；

之后加热固化成型得到二氧化钒/聚合物复合材料。

9. 根据权利要求 6 所述的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的制备方法，其特征在于，所述基体材料为石墨烯，制备方法包括以下步骤：

将二氧化钒与石墨烯分散液按一定比例球磨共混均匀；

之后冷冻成型再冷冻干燥；

然后进行机械压膜得到二氧化钒/石墨烯薄膜。

10. 一种权利要求 1-5 任意一项所述的具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料的应用，其特征在于，所述具有温度响应特性的电磁屏蔽复合材料在器件中作为智能温控电磁屏蔽开关使用。

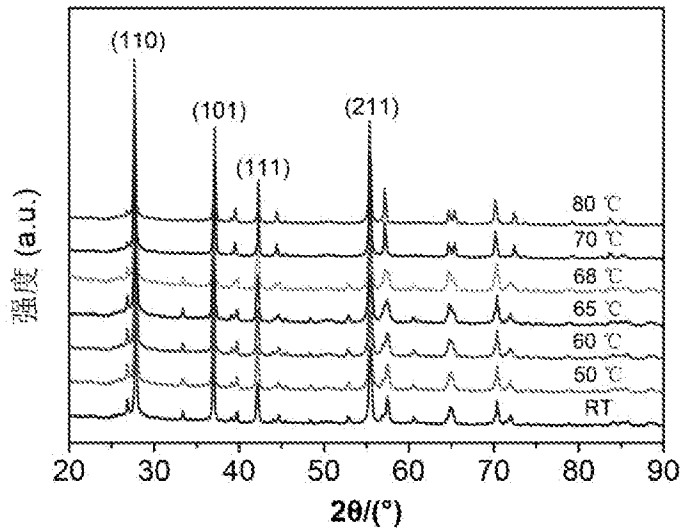

(110)
(101)
(111)
(211)
80 ℃
70 ℃
68 ℃
65 ℃
60 ℃
50 ℃
RT
强度 (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ/(°)

图1

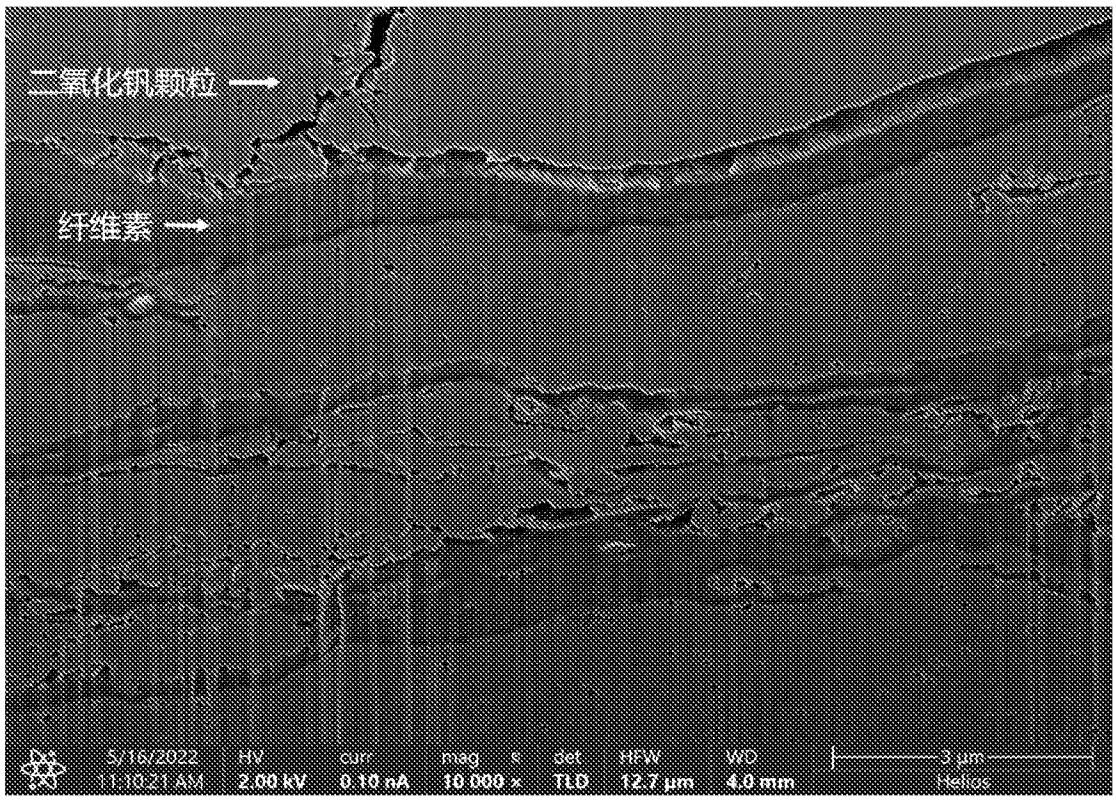

二氧化钒颗粒
纤维素
5/10/2022 11:10:21 AM
HV 2.00 kV
cur 0.10 nA
mag 10 000 x
det TLD
HFW 12.7 µm
WD 4.0 mm
3 µm
Helios

图2

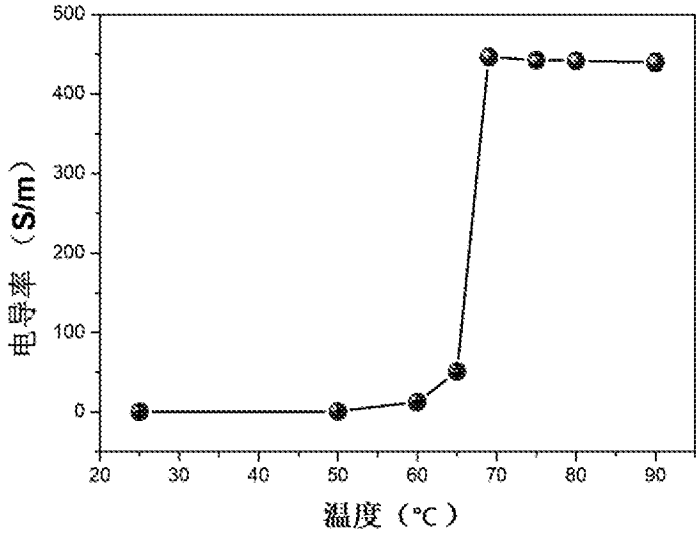

电导率（S/m）
500
400
300
200
100
0
20
30
40
50
60
70
80
90
温度（℃）

图3

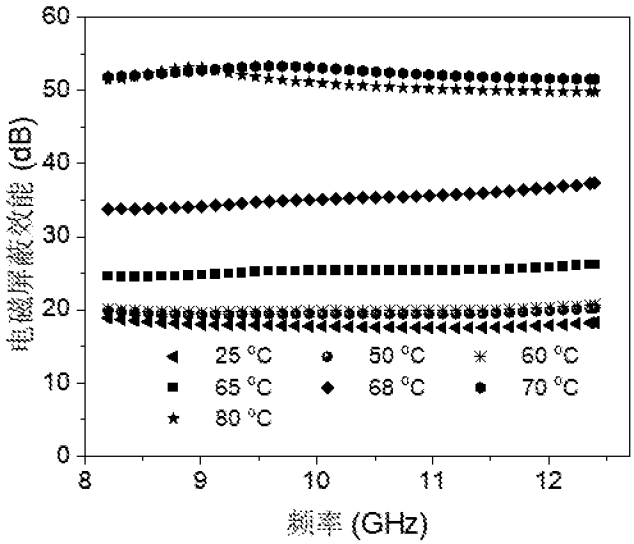

电磁屏蔽效能 (dB)
60
50
40
30
20
10
0
8
9
10
11
12
频率 (GHz)
25 °C
50 °C
60 °C
65 °C
68 °C
70 °C
80 °C

图4

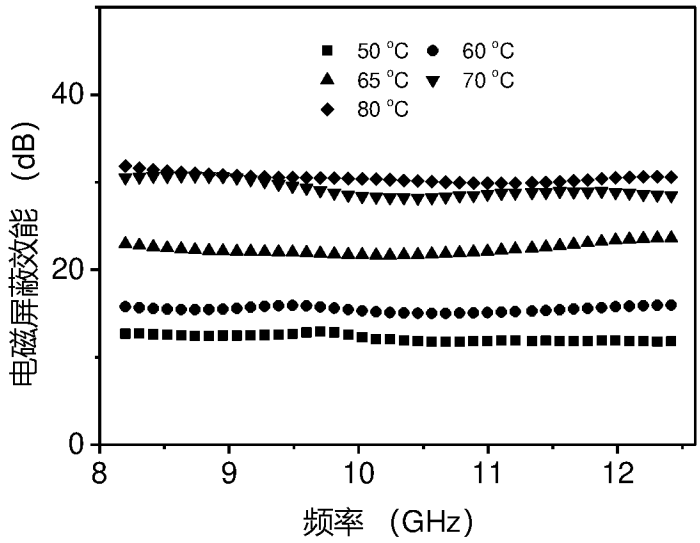

50 °C
60 °C
65 °C
70 °C
80 °C
电磁屏蔽效能 (dB)
0
20
40
8
9
10
11
12
频率 (GHz)

图5

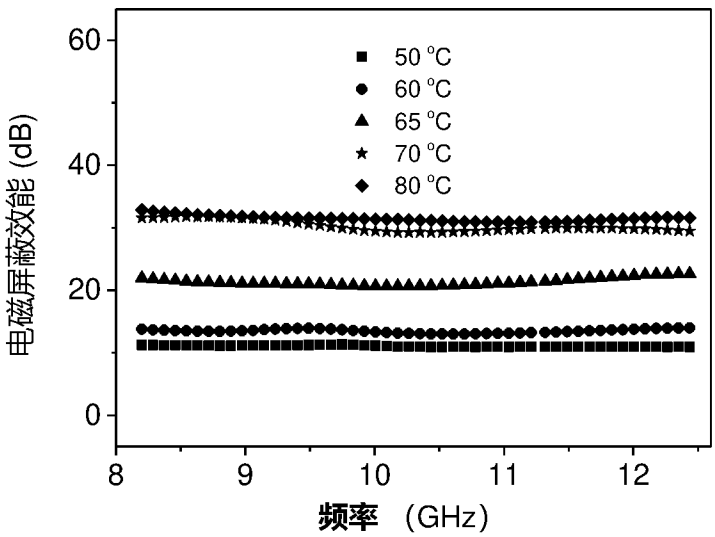

50 °C
60 °C
65 °C
70 °C
80 °C
电磁屏蔽效能 (dB)
0
20
40
60
8
9
10
11
12
频率 (GHz)

图6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/114200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 31/02(2006.01)i; C01G 31/00(2006.01)i; H01C 1/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G; H01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, CA: 电磁屏蔽, 电屏蔽, 磁屏蔽, 电磁波, 吸收, 二氧化钒, VO2, vanadium dioxide, electromagnetic shielding, electromagnetic wave?, absor+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109575797 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs [0007]-[0013] and [0024]	1, 2, 4
Y	CN 109575797 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs [0007]-[0013] and [0024]	2-10
X	CN 109517217 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 26 March 2019 (2019-03-26) description, paragraphs [0005]-[0014]	1, 2, 4
Y	CN 109517217 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 26 March 2019 (2019-03-26) description, paragraphs [0005]-[0014]	2-10
X	CN 110818929 A (QILU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 21 February 2020 (2020-02-21) description, paragraphs [0008]-[0018]	1, 2, 4
Y	CN 110818929 A (QILU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 21 February 2020 (2020-02-21) description, paragraphs [0008]-[0018]	2-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 November 2022	**20 December 2022**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113193381 A (CHINA JILIANG UNIVERSITY) 30 July 2021 (2021-07-30) description, paragraph [0017]	2-10
A	CN 106517325 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 22 March 2017 (2017-03-22) entire document	1-10
A	US 2010321147 A1 (AL-GHAMDI Ahmed Abdullah S. et al.) 23 December 2010 (2010-12-23) entire document	1-10
A	WO 2008044531 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCEAND TECHNOLOGY et al.) 17 April 2008 (2008-04-17) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/114200

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109575797 A	05 April 2019	None	
CN 109517217 A	26 March 2019	None	
CN 110818929 A	21 February 2020	AU 2020101696 A4	10 September 2020
CN 113193381 A	30 July 2021	None	
CN 106517325 A	22 March 2017	None	
US 2010321147 A1	23 December 2010	None	
WO 2008044531 A1	17 April 2008	JP 2008094642 A	24 April 2008

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/114200

A. 主题的分类

C01G 31/02(2006.01)i; C01G 31/00(2006.01)i; H01C 1/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01G; H01C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNKI,CNPAT,WPI,EPODOC,CA: 电磁屏蔽，电屏蔽，磁屏蔽，电磁波，吸收，二氧化钒，VO2，vanadium dioxide，electromagnetic shielding，electromagnetic wave?，absor+

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 109575797 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2019年4月5日 (2019-04-05) 说明书第[0007]-[0013]，[0024]段	1，2，4
Y	CN 109575797 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2019年4月5日 (2019-04-05) 说明书第[0007]-[0013]，[0024]段	2-10
X	CN 109517217 A (深圳大学) 2019年3月26日 (2019-03-26) 说明书第[0005]-[0014]段	1，2，4
Y	CN 109517217 A (深圳大学) 2019年3月26日 (2019-03-26) 说明书第[0005]-[0014]段	2-10
X	CN 110818929 A (齐鲁工业大学) 2020年2月21日 (2020-02-21) 说明书第[0008]-[0018]段	1，2，4
Y	CN 110818929 A (齐鲁工业大学) 2020年2月21日 (2020-02-21) 说明书第[0008]-[0018]段	2-10
Y	CN 113193381 A (中国计量大学) 2021年7月30日 (2021-07-30) 说明书第[0017]段	2-10
A	CN 106517325 A (北京理工大学) 2017年3月22日 (2017-03-22) 全文	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2022年11月29日	2022年12月20日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 翟燕燕 电话号码 86-10-53962260

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2010321147 A1 (AL-GHAMDI Ahmed Abdullah S.等) 2010年12月23日 (2010-12-23) 全文	1-10
A	WO 2008044531 A1 (NAT. INST. OF ADVANCED IND. SCIEN.等) 2008年4月17日 (2008-04-17) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/114200

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 109575797 A	2019年4月5日	无	
CN 109517217 A	2019年3月26日	无	
CN 110818929 A	2020年2月21日	AU 2020101696 A4	2020年9月10日
CN 113193381 A	2021年7月30日	无	
CN 106517325 A	2017年3月22日	无	
US 2010321147 A1	2010年12月23日	无	
WO 2008044531 A1	2008年4月17日	JP 2008094642 A	2008年4月24日