

还原氧化石墨烯/酚醛杂化气凝胶的制备与性能研究

王晓岚 师建军 姚 祺 孔 磊 杨云华

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 基于溶胶-凝胶技术,通过物理共混和常压干燥方法,制备了还原氧化石墨烯/酚醛树脂(RGO/PR)杂化气凝胶,考察了RGO/PR杂化气凝胶微观结构、热稳定性和介电性能随RGO含量的变化规律,并探索其作为防隔热/吸波复合材料基体的应用性能。结果表明:RGO片层结构均匀分散在酚醛气凝胶骨架中,RGO的加入可以有效提升气凝胶的热稳定性,当添加RGO的质量分数为4%时,杂化气凝胶的 T_{\max} 提升17.28℃;RGO对RGO/PR的介电性能有显著影响,2 GHz介电常数实部由2.6增加到4.7,可以实现对PR气凝胶电性能的灵活调控;气凝胶厚度为20 mm时,最低反射损耗小于-10dB;石英纤维增强RGO/PR杂化气凝胶经500 s表面温度为1 200 ℃的烧蚀后,最大背温仅为186.31 ℃,表现出良好的防隔热性能。

关键词 酚醛树脂,有机气凝胶,还原氧化石墨烯,防热,吸波

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.009

Preparation and Properties Study of Reduced Graphene Oxide/Phenolic Resin Hybrid Aerogel

WANG Xiaolan SHI Jianjun YAO Qi KONG Lei YANG Yunhua

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Reduced graphene oxide/phenolic resin (RGO/PR) hybrid aerogel was prepared by physical blending and ambient drying method based on sol-gel technology. The changes in the microstructure, thermal stability and dielectric properties of RGO/PR hybrid aerogel were investigated with the RGO content, and the application performance of RGO/PR hybrid aerogel as a thermal insulation/microwave absorption composite matrix was explored. The results show that the RGO lamellar structure is uniformly dispersed in the phenolic aerogel skeleton, and the addition of RGO can effectively improve the thermal stability of the aerogel. When RGO with a mass fraction of 4% is added, the T_{\max} of the hybrid aerogel is increased by 17.28℃. RGO has a significant effect on the dielectric properties of RGO/PR, and the real part of the 2 GHz dielectric constant increases from 2.6 to 4.7, which can realize flexible regulation of the electric properties of PR aerogel. When the aerogel thickness is 20 mm, the minimum reflection loss is less than -10 dB. After the quartz fiber reinforced RGO/PR hybrid aerogel is ablated for 500 s at a surface temperature of 1 200 ℃, the maximum back temperature is only 186.31 ℃, showing good thermal insulation performance.

Key words Phenolic resin, Organic aerogel, Reduced graphene oxide, Thermal protection, Microwave absorption

0 引言

随着新一代航天飞行器的迅猛发展,飞行器防热材料的轻质化、功能多样化是发展的必然趋势^[1]。酚醛气凝胶相比于其他体系的防热材料,具有低密度、低导热率的性质外,还具有独特的烧蚀性能、灵活的分子可设计性、性能可调节性等优势,在航天防隔热领域具有广阔的应用前景^[2]。

石墨烯是纳米片层结构的高导电碳材料,高载

流子迁移率使其具有良好的介电敏感性和热导率各向异性^[3-4],作为一种新型的纳米填料常被用于改善聚合物材料的电、热、力等性能。

SUN等^[5]研究表明石墨烯可以显著增强间苯二酚(R)和甲醛(F)碳气凝胶纳米结构骨架,有效地抑制纳米孔的崩塌和线性收缩。孙焱等^[6]通过溶液共混法制备了氧化石墨烯(GO)改性热固性酚醛树脂,分散尺度的情况下有利于延缓高温分解、提高残碳率。更重

收稿日期:2023-12-07

第一作者简介:王晓岚,1999年出生,硕士,主要从事树脂基功能复合材料的研究工作。Email:wangxl915@163.com

通信作者:孔磊,博士,研究员,主要从事树脂基功能复合材料的研究工作。Email:compolymz@163.com

要的是,石墨烯具备丰富的电导损耗与介电损耗机制,能够制备具有特殊结构、多重损耗机制的多组分复合吸波材料,满足“薄、轻、强、宽”的现实使用需求^[7]。PEYRAVI等^[8]采用溶液混合法合成了不同GO含量的纳米复合材料,与原始聚合物相比,GO质量分数为8%时,纳米复合材料介电损耗因子从0.05增加至1.6。GOGOI等^[9]采用机械混合和热处理的方法将膨胀石墨与酚醛树脂复合,该材料适用于X波段的介电雷达吸收,4 mm时在12.4 GHz表现出-43 dB的反射损耗峰值。

本文结合酚醛气凝胶轻质和优异烧蚀性能以及石墨烯良好的电性能,设计并制备RGO/PR杂化气凝胶,对其微观结构、热稳定性和介电性能随RGO含量的变化规律进行考察,并探索其作为烧蚀型防隔热/吸波复合材料基体的应用性能。

1 实验

1.1 原材料

酚醛树脂,分子量为2 000,韩国科隆(KOLON)集团;还原氧化石墨烯乙醇浆料,质量浓度为2%,中国科学院成都有机化学有限公司;六亚甲基四氨(HMTA),分析纯,国药集团;无水乙醇,分析纯,北京化工厂有限责任公司;针刺石英纤维预制体,体积密度为0.12 g/cm³,江苏天鸟高新技术股份有限公司。

1.2 杂化气凝胶的制备

将还原氧化石墨烯浆料预先分散并稀释于乙醇溶剂中,按照设定好的浓度和百分比配制RGO/PR溶液,超声处理30 min,并水浴控制温度不超过30℃。然后按一定质量比把HMTA充分溶解在其中。将配制好的溶液放置于密闭容器中,于120℃下通过溶胶-凝胶反应8 h形成凝胶,接着在80℃下继续陈化24 h。陈化结束后,将湿凝胶在常压下进行干燥,最终得到不同RGO含量的RGO/PR杂化气凝胶。

表1 不同样品中的RGO的质量分数
Tab.1 The mass fraction of RGO content %

序号	RGO的质量分数
PR	0
PG-2	2
PG-3	3
PG-4	4
PG-5	5
PG-15	15

1.3 石英纤维增强杂化气凝胶复合材料的制备

以针刺石英纤维预制体为增强相,浸渍RGO质量分数为4%的RGO/PR溶液,并在密闭模具中于80℃下加热48 h,随后经过常压干燥,获得石英纤维

增强RGO/PR复合材料,记为PG-4-C。

1.4 分析与测试

密度测试是将样品加工成规则的圆柱体,使用游标卡尺测量并计算得到体积(V),使用电子分析天平称量得到质量(m),并根据 $\rho=m/V$ 计算得到。

干燥收缩率由游标卡尺准确测量模具内径(D_1)和浇注体外径(D_2),根据公式 $LS=(D_1-D_2)/D_1\times 100\%$ 得到。

拉曼光谱在法国HORIBA公司LabRAM HR800型光谱仪使用 $\lambda=532$ nm的激光器获得。

材料的压缩性能在美国Instron公司5956型万能试验机上进行,按照GB/T 1448—2005标准进行测试,压缩速率为5 mm/min,每组测试三个样品取平均值。

微观形貌在英国CamScan公司Appolo 300型场发射扫描电子显微镜下得到,观察前进行镀铂处理。

孔结构通过美国Micromeritics公司AutoPore IV 9500全自动压汞仪表征,采用连续扫描模式,压力范围为0.006~207 MPa。

热重分析使用德国Netzsch公司STA 449F5热重分析仪,在氮气氛围中以10℃/min的恒定速率升温,温度范围为室温至900℃。

热导率通过平面热源法在室温下测量,用于热导率测量的样品尺寸为65 mm×65 mm×8 mm。

2~18 GHz频率范围内复介电常数在N5230A矢量网络分析仪上通过同轴法测量,将质量分数为20%的样品粉末与石蜡均匀混合并压制成圆柱形样品(外径为7.0 mm,内径为3.04 mm)。

电弧风洞烧蚀试验在中国空气动力技术研究院进行,采用典型加热状态,加热时间为500 s,试样厚度为13 mm。

2 结果与讨论

2.1 杂化气凝胶的制备

以RGO为代表的纳米材料由于其高比表面能极易发生于团聚,在树脂基体中引入纳米组分的关键点在于实现其均匀分散^[3,10],并在溶胶-凝胶反应过程中维持其分散的稳定性,以避免RGO发生严重团聚、沉降和分相,获得性质均匀稳定的RGO/PR杂化气凝胶,更好地发挥RGO作为功能组分的作用。因此在本研究中对RGO进行表面修饰并采取了适当的机械分散工艺^[11]。首先,本研究中使用市售预先分散好的石墨烯分散液,其中分散剂成分对RGO进行了非共价改性,防止片层之间的堆叠,使其能够稳定悬浮于乙醇溶剂之中。其次,对石墨烯分散液与树脂溶液共混后溶液及进行不少于30 min超声处理,以达到在酚醛树脂乙醇溶液中均匀分散RGO的效果,且于室温下放置一周不发生沉降。

在溶胶-凝胶反应中,均匀分散在溶液中的石墨烯与酚醛树脂分子链之间发生 $\pi-\pi$ 堆叠^[12],使得

PR 锚定于 RGO 片层;HMTA 作为催化剂兼交联剂使线性酚醛树脂分子链交联逐渐形成溶胶粒子,随着交联反应持续发生,交联度增大,溶胶粒子之间相互堆积聚集,变成不融的高度交联聚合物网络,形成聚合物凝胶^[13]。在此过程中,通过提升初始反应温度(120 °C)可以缩短凝胶时间,快速形成稳定的有机 PR 凝胶网络结构,将 RGO 固定于骨架之中,在后续

的 80 °C 老化过程中,聚合物有机骨架进一步增强。

通过控制 RGO 初始质量分数调节 RGO/PR 杂化气凝胶孔结构,减小溶剂挥发产生的表面张力和毛细作用力,可以防止气凝胶骨架的坍塌,实现常压条件下的干燥,得到块状 RGO/PR 杂化气凝胶,制备过程如图 1 所示。

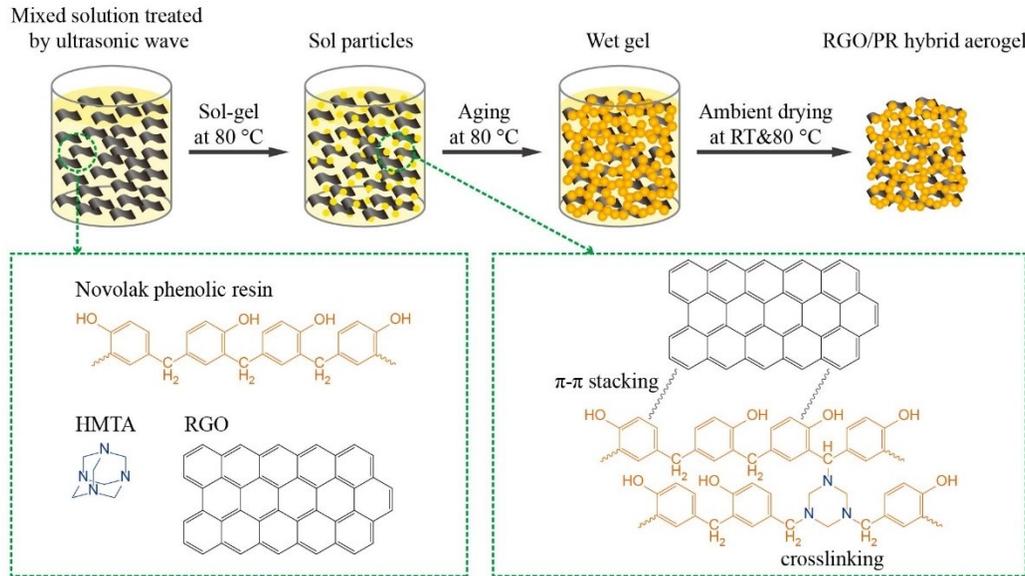


图 1 RGO/PR 杂化气凝胶的制备流程和微观化学结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process and chemical structure of RGO/PR hybrid aerogels

图 2 为 RGO/PR 杂化气凝胶的 Raman 光谱图,展示了碳原子的成键情况。所有样品在 1 360 cm^{-1} 和 1 600 cm^{-1} 附近都有两个不同的峰,分别为代表 C 原子晶格缺陷的 D 带和代表 C 原子 sp^2 杂化面内伸缩振动的 G 带, I_D/I_G 表征了样品的无序程度,当掺杂 RGO 质量分数为 5% 时,样品的 I_D/I_G 值从 1.55 降低到 1.25,有序性的增加表明 RGO 的成功引入。

线性收缩率在 17.94% 左右。随着 RGO 含量的增加,杂化气凝胶的干燥收缩率显著下降,密度进一步降低,在 RGO 的质量分数为 5% 时,达到 0.276 g/cm^3 ,线性收缩率仅 10.94%;压缩模量从 105.91 MPa 下降至 43.77 MPa,可归因于体密度的降低^[14],且 RGO 的引入使得颗粒和孔隙的不均匀排列,更广的尺寸分布范围产生了结构缺陷,破坏固有 PR 的结构致密性,从而一定程度上削弱了整体强度^[15];此外,RGO 质量分数为 4% 时,杂化气凝胶的室温热导率从 0.033 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 提升至 0.060 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,是由于 RGO 本征高导热特性。

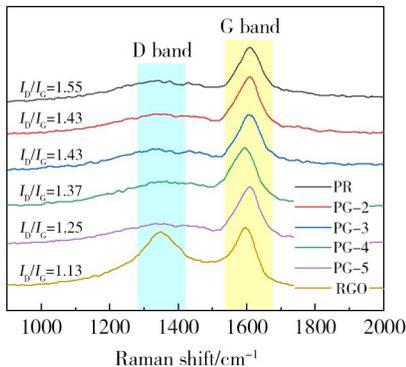


图 2 不同 RGO/PR 杂化气凝胶的拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectra of different RGO/PR hybrid aerogels

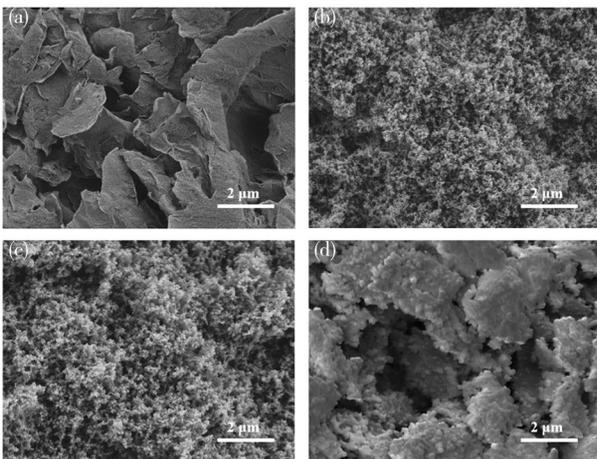
表 2 为制备得到的 RGO/PR 杂化气凝胶的基本性能参数。可以看出,RGO 的引入使得杂化气凝胶的密度显著降低,线收缩率减小,平均孔径和比表面积增大。纯酚醛气凝胶基体的密度为 0.351 g/cm^3 ,

表 2 不同 RGO 含量的 RGO/PR 杂化气凝胶的性能参数
Tab. 2 Properties of RGO/PR hybrid aerogels prepared with different content of RGO

Samples	$\omega(\text{RGO})/\%$	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	LS/ $\%$	Compression modulus(2%~4%)/MPa	$\lambda/(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$
PR	0	0.351	17.94	105.91	0.033
PG-2	2	0.329	14.94	88.00	0.043
PG-3	3	0.325	13.30	71.59	0.044
PG-4	4	0.309	12.14	64.41	0.060
PG-5	5	0.276	10.94	43.77	0.050

2.2 RGO对杂化气凝胶微观结构的影响

图3为通过扫描电子显微镜观察RGO/PR杂化气凝胶的微观形貌照片,图3(a)可以看出RGO的SEM图像为典型的片层状纳米片形状,微片大小在0.5~3 μm分布。RGO引入后,RGO/PR杂化气凝胶微观形貌呈现为疏松多孔的聚合物微粒网络形态^[13],未明显改变PR溶胶-凝胶过程。由于PR相对RGO含量高且RGO分散较好,石墨烯片嵌入酚醛树脂网络内,在RGO低含量下难以观测到裸露的石墨烯的片层结构^[16],但仍能辨别出石墨烯堆叠的起伏形态。为了能够观察到石墨烯结构,制备了RGO质量分为15%的杂化气凝胶试样,在图3(d)中可以看到片状石墨结构。



注:(a)RGO;(b)PR;(c)PG-5;(d)PG-15.

图3 RGO/PR杂化气凝胶的微观形貌照片
Fig. 3 Morphologies of RGO/PR hybrid aerogel

通过压汞法对RGO/PR孔结构进一步表征,图4为孔径分布,结合表3中得到的孔结构数据。PR有机气凝胶的最可几孔径和比表面积分别为182.65 nm和130.254 m²/g,随着引入RGO含量上升,RGO/PR气凝胶形成了更大的孔隙结构,最可几孔径、比表面积增加。当RGO质量分数为5%时,最可几孔径上升至430.48 nm,比表面积为156.173 m²/g。分散好的RGO在气凝胶内部形成局部层状结构,有机酚醛纳米粒子在弱作用力下吸附在其表面,构筑起更大的孔结构,能够提高杂化气凝胶在常压干燥过程中抵抗毛细作用力引起结构塌陷的能力,保有气凝胶纳米级孔径和高比表面积的特征。与此同时,由于制备的杂化气凝胶孔径从10 nm到1 μm,分布范围广,所以最可几孔径和比表面积呈现同步增加的趋势。微观形貌和孔结构结果表明:通过调节RGO质量分数能够调控杂化气凝胶的微观孔结构,进而调节RGO/PR气凝胶的宏观性能。

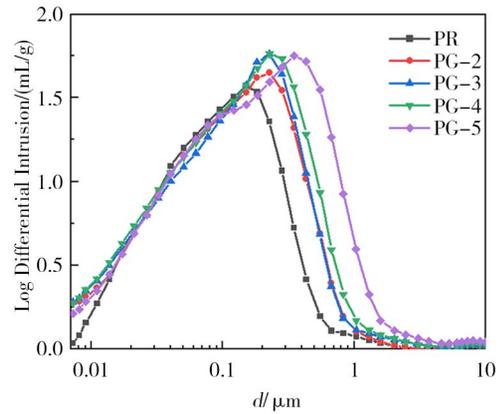


图4 不同RGO/PR杂化气凝胶的孔径分布图
Fig. 4 Pore diameter and its distribution curves of different RGO/PR hybrid aerogels

表3 不同RGO/PR杂化气凝胶的孔结构数据

Tab. 3 Pore information of RGO/PR hybrid aerogels

Samples	Mode pore diameter/ nm	Specific area/ (m ² /g)
PR	182.65	130.254
PG-2	226.80	160.693
PG-3	282.79	164.554
PG-4	283.31	170.159
PG-5	430.48	156.173

2.3 RGO对杂化气凝胶热稳定性的影响

图5为纯PR和RGO/PR杂化气凝胶样品在氮气气氛下得到的TGA-DTG曲线。DTG曲线显示杂化酚醛树脂的失重过程主要分为四个阶段:在200 °C以下发生的质量损失主要与溶剂和小分子物质(H₂O、CO₂和空气)的解吸有关;在200~400 °C出现较大质量损失峰来酚醛树脂中未反应的羟甲基、酚羟基和亚甲基进一步缩合及含氧官能团的热降解^[17];在400~800 °C区间内出现最大失重峰,材料失重约30%,这源于在较高温度下树脂分子链亚甲基断裂^[18],而RGO的加入使得最大失重峰变小,表明RGO的添加阻止PR基体在高温下的热降解^[6];在800 °C以上样品基本不发生质量变化,表明材料的全碳化。结合表4数据可以看出,RGO的引入使得气凝胶的T₅升高,最大失重温度出现在RGO的质量分数添加至4%时,相较于未改性气凝胶提升17.28 °C,而900 °C残重随O含量升高而增大,表明RGO能够抑制杂化气凝胶的热分解,这主要是因为均匀分散的RGO充当物理屏障,阻碍小分子从聚合物扩散到气相中,起到热阻隔的作用。以上分析表明,RGO的加入对改善酚醛树脂的热稳定性有帮助。

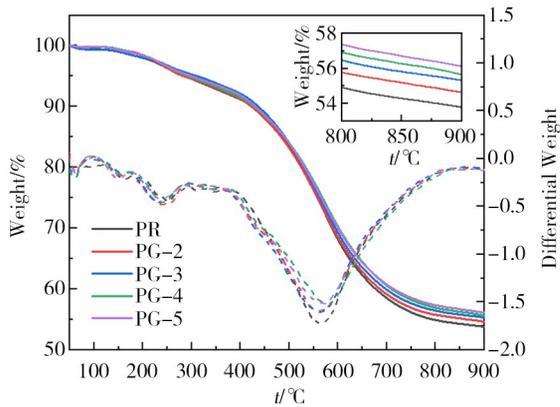


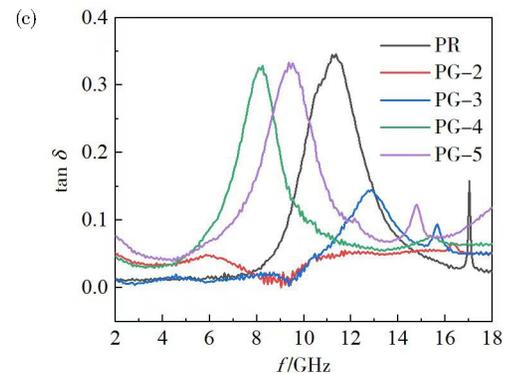
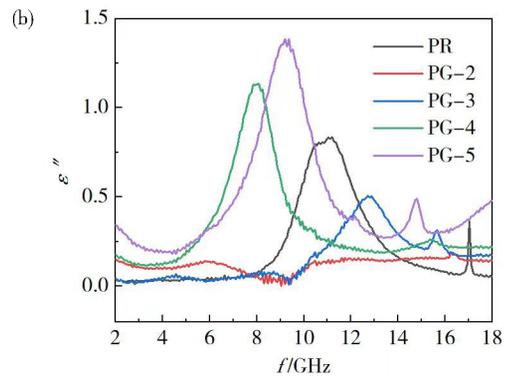
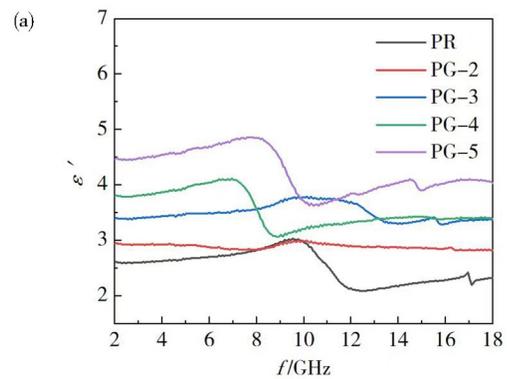
图5 不同RGO/PR杂化气凝胶的TGA和DTG曲线
Fig. 5 TGA and DTG curves of RGO/PR different hybrid aerogels

表4 不同RGO/PR杂化气凝胶的热稳定性数据
Tab. 4 Thermal stability information of different RGO/PR hybrid aerogels

Samples	T_{d5} /°C	T_{max} /°C	Residues(900°C)/%
PR	283.93	564.60	53.79
PG-2	300.88	563.87	54.64
PG-3	299.66	565.32	55.31
PG-4	295.42	581.88	55.64
PG-5	301.17	574.68	56.11

2.4 RGO对杂化气凝胶介电性能的影响

图6展示了杂化气凝胶的相对复介电常数实部、虚部和介电损耗正切值($\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$)。从图中可以看出:随着RGO的加入,RGO/PR杂化气凝胶多孔骨架的介电常数随RGO含量增加而显著提升,PG-4、PG-5杂化气凝胶显示出相较于纯PR更高的介电常数,意味着更强的存储和耗散电能的能力,其中PG-5在2 GHz介电常数实部由2.6增加到4.7,虚部由0.03增加到0.34。这是由于疏松多孔的三维结构使更多电磁波入射到材料内部,避免在材料表面的强烈反射,有效改善阻抗匹配状况;入射电磁波在腔体中发生多次反射与散射,每一次反射与散射都能衰减一定的能量^[19];RGO的结构在PR中分散时能够形成一个类似微电容器,且RGO含量高时相互接触构成导电网络,在外加交变电磁场的作用下,将电磁能转化为热能耗散,形成电导损耗^[20];PR和RGO缺陷处存在偶极子极化,PR和RGO间的异质性导致界面极化效应,二者综合产生介电损耗^[11]。以上损耗机理共同作用的效果在宏观上表现为材料介电常数的提高。所以通过引入少量RGO即可实现电性能的有效调控。



注:(a)实部;(b)虚部;(c)介电损耗正切。

图6 不同RGO/PR杂化气凝胶在2~18 GHz的介电常数
Fig. 6 The complex permittivity for hybrid aerogels in the frequency of 2~18 GHz

2.5 RGO/PR杂化气凝胶在烧蚀型隔热/吸波复合材料的探索

根据前面研究结果,利用RGO材料优异的电性能调控能力,进一步评估杂化气凝胶的电磁吸收能力,根据传输线理论对材料反射率进行了计算。

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r} \tanh \left(j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} f d \right)} \quad (2)$$

式中, Z_{in} 和 Z_0 分别表示复合材料和自由空间的阻抗, μ_r 为相对复介电常数, ε_r 为相对复磁导率(等于1), f 表示微波频率, d 为吸收层厚度, c 代表光速。

图7为2 mm厚度下RGO/PR杂化气凝胶材料反射损耗计算曲线。对于未添加RGO的样品,多孔结构造成的多重反射和极化损耗使得X和Ku波段有微弱电磁波吸收能力。RGO引入使得杂化气凝胶具备了更好的吸波能力。较大的RGO含量意味着较高的密度导电网络,倾向于为电子迁移和跳跃建立有效的导电路径^[21],导致电导损耗增加,有利于微波能量的耗散。图8为不同厚度下PG-5杂化气凝胶材料的反射率计算曲线,可以看出随着样品厚度的增加,RL峰变得更加明显,通过在2~40 mm范围内调节厚度,RL<-10 dB(吸收90%电磁波)的目标能够实现;尤其是厚度为20 mm时,在16.6 GHz达到-20 dB(吸收99%电磁波)。

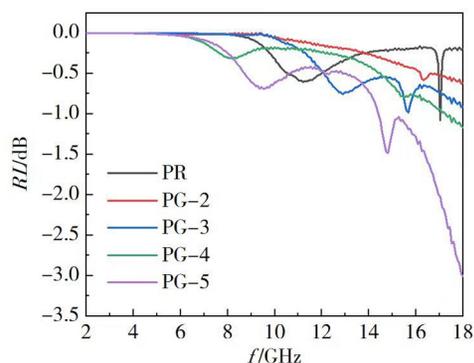


图7 2 mm厚度的RGO/PR杂化气凝胶在2~18 GHz波段内的理论反射损耗曲线

Fig. 7 The theoretical reflection loss curves of RGO/PR hybrid aerogel with a thickness of 2 mm in the 2~18 GHz frequency range

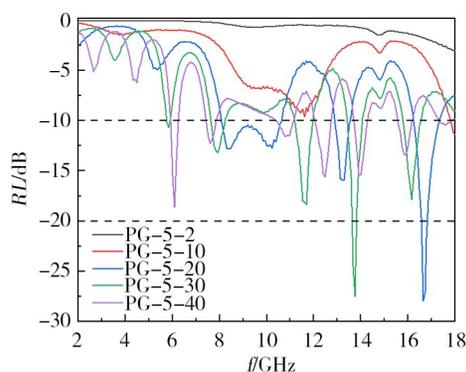


图8 2~40 mm厚度的PG-5杂化气凝胶在2~18 GHz波段内的理论反射损耗曲线

Fig. 7 The theoretical reflection loss curves of PG-5 hybrid aerogel with a thickness from 2 ~ 40 mm in the 2~18 GHz frequency range

图9为PG-4-C石英纤维增强RGO/PR杂化气凝胶复合材料在电弧风洞中进行典型状态下的防隔热性能考核的表面和背面温度曲线。从中可以看出,经500 s表面温度达1 200 °C烧蚀后,最大背面温度为186.31 °C,无明显烧蚀后退,隔热和防热性能优秀。

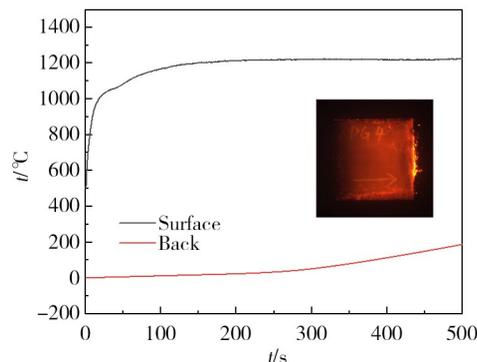


图8 石英纤维增强RGO/PR杂化气凝胶复合材料烧蚀考核表面和背面温度曲线

Fig. 8 Surface and back temperature curves of quartz fiber reinforced RGO/PR hybrid aerogel composites during ablation test

RGO/PR具有微纳米多孔结构以及可灵活设计的介电性能,有望用于新型烧蚀防隔热/吸波复合材料^[22],拓宽树脂基复合材料在航空航天领域的进一步应用。

3 结论

本文设计并制备了RGO/PR杂化气凝胶,并对其微观结构、热稳定性和介电性能随RGO含量的变化规律进行考察。根据实验结果和分析,可得出:

(1)通过溶液共混法和溶胶-凝胶工艺制备RGO/PR杂化气凝胶,实现了RGO在酚醛纳米粒子骨架中的均匀分散;

(2)分散性良好的RGO在气凝胶内部构筑起更大的孔结构,有机酚醛纳米粒子在弱作用力下吸附于其表面,形成较大孔隙提高了杂化气凝胶在常压干燥过程中抵抗毛细作用力引起结构塌陷的能力。RGO片层起到热阻隔的作用, T_{max} 由564.60 °C增加到581.88 °C。RGO引入还可以实现对PR气凝胶介电性能的调控,以RGO/PR杂化气凝胶为基体,通过对介电性能参数的计算得到,当厚度为20 mm时,最小RL值低于-10 dB,在16.6 GHz时达到-28 dB。13 mm厚石英纤维毡增强RGO/PR杂化气凝胶复合材料经500 s表面温度为1 200 °C的烧蚀后,材料最大背面温仅为186.31 °C,具有良好的防隔热性能;

(3)RGO/PR结合了有机材料的有效防热、纳米孔结构气凝胶的高效隔热和功能成分的吸波本征特性,可灵活调控的介电性能,可以实现轻质、吸波的功能,是防隔热/吸波材料的优异基体树脂。

参考文献

[1] 冯志海, 师建军, 孔磊, 等. 航天飞行器热防护系统低密度烧蚀防热材料研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(8): 14-24.
FENG Z H, SHI, J J, KONG L, et al. Research progress in low-density ablative materials for thermal protection system of aerospace flight vehicles [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(8): 14-24.

- [2] 柳凤琦, 王鲁凯, 门静, 等. 气凝胶隔热材料制备及航天热防护应用研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(2): 26 - 47.
- LIU F Q, WANG L K, MEN J, et al. Progress on the preparation of aerogel thermal insulations and their applications in aerospace thermal protection system [J]. Aerospace Materials & Technology, 2022, 52(2): 26 - 47.
- [3] MITTAL G, DHAND V, RHEE K Y, et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 11 - 25.
- [4] YANG W, JIANG B, CHE S, et al. Research progress on carbon-based materials for electromagnetic wave absorption and the related mechanisms [J]. New Carbon Materials, 2021, 36(6): 1016 - 1030.
- [5] SUN W, DU A, GAO G H, et al. Graphene-templated carbon aerogels combining with ultra-high electrical conductivity and ultra-low thermal conductivity [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 253: 71 - 79.
- [6] 孙焱, 涂晨辰, 谈娟娟, 等. 氧化石墨烯改性热固性酚醛树脂的热性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(1): 89 - 93.
- SUN Y, TU C C, TAN J J, et al. Study on thermal properties of graphene oxide modified thermosetting phenolic resin [J]. Composites Science and Engineering, 2018(1): 89 - 93.
- [7] 杜宗波, 时双强, 陈宇滨, 等. 介电型石墨烯吸波复合材料研究进展[J]. 材料工程, 2022, 50(4): 74 - 84.
- DU Z B, SHI S Q, CHEN Y B, et al. Research progress in dielectric graphene microwave absorbing composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(4): 74 - 84.
- [8] PEYRAVI A, AHMADIJOKANI F, ARJMAND M, et al. Graphene oxide enhances thermal stability and microwave absorption/regeneration of a porous polymer [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 433: 128792.
- [9] GOGOI J P, BHATTACHARYYA N S, BHATTACHARYYA S. Single layer microwave absorber based on expanded graphite-novolac phenolic resin composite for x-band applications [J]. Composites Part B-Engineering, 2014, 58: 518 - 523.
- [10] SI J J, LI J, WANG S J, et al. Enhanced thermal resistance of phenolic resin composites at low loading of graphene oxide [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 54: 166 - 172.
- [11] ZHANG X, WANG X, MENG F, et al. Broadband and strong electromagnetic wave absorption of epoxy composites filled with ultralow content of non-covalently modified reduced graphene oxides [J]. Carbon, 2019, 154: 115 - 124.
- [12] LIU L, YANG J, MENG Q H. The preparation and characterization graphene-cross-linked phenol - formaldehyde hybrid carbon xerogels [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013, 67(2): 304 - 311.
- [13] 师建军, 严蛟, 孔磊, 等. 基于普通酚醛树脂有机气凝胶的高效制备与研究[J]. 高分子学报, 2016, 47(2): 179 - 186.
- SHI J J, YAN J, KONG L, et al. Facile preparation and study of the organic aerogel based on conventional phenolic resins [J]. Acta Polymerica Sinica, 2016, 47(2): 179 - 186.
- [14] JIA X F, DAI B W, ZHU Z X, et al. Strong and machinable carbon aerogel monoliths with low thermal conductivity prepared via ambient pressure drying [J]. Carbon, 2016, 108: 551 - 560.
- [15] YANG G P, WANG Y H, XU X Q, et al. Preparation and properties of three dimensional graphene/phenolic resin composites via in-situ polymerization in graphene hydrogels [J]. Applied Surface Science, 2018, 447: 837 - 844.
- [16] 易上琪, 刘洪波, 夏笑虹, 等. 石墨烯/炭气凝胶的制备及其结构与性能研究[J]. 无机材料学报, 2015, 30(7): 757 - 762.
- YI S Q, LIU H B, XIA X H, et al. Preparation and electrochemical performance of graphene/carbon aerogels [J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(7): 757 - 762.
- [17] 黄桂荣, 刘洪波, 杨丽, 等. 石墨烯/酚醛树脂纳米复合材料的热解行为[J]. 新型炭材料, 2015, 30(5): 412 - 418.
- HUANG G R, LIU H B, YANG L, et al. Pyrolysis behavior of graphene/ phenolic resin composites [J]. New Carbon Materials, 2015, 30(5): 412 - 418.
- [18] 柳云钊, 师建军, 王筠, 等. PICA 中的酚醛树脂热分解机理[J]. 宇航材料工艺, 2016, 46(6): 68-73, 78.
- LIU Y Z, SHI J J, WANG Y, et al. Pyrolysis mechanism of pica phenolics [J]. Aerospace Materials & Technology, 2016, 46(6): 68-73, 78.
- [19] HATUI G, DAS C K. Effect of graphene modification on thermo-mechanical and microwave absorption properties of polystyrene/graphene nanocomposites [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12(10): 8034 - 8041.
- [20] ZHOU J, ZHU X, ZHANG L, et al. Mechanical and dielectric properties of mesoporous carbon microsphere/phenolic resin composites [J]. New Carbon Materials, 2016, 31(3): 301 - 306.
- [21] MIN D, ZHOU W, QING Y, et al. Single-layer and double-layer microwave absorbers based on graphene nanosheets/ epoxy resin composite [J]. NANO, 2017, 12(7): 1750089.
- [22] 师建军, 李弘瑜, 张凌东, 等. 烧蚀型防隔热/隐身多功能复合材料制备与性能[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(6): 59 - 64.
- SHI J J, LI H Y, ZHANG L D, et al. Preparation and properties of multi-functional composite integrated with heat-shielding, insulating and radar-absorbing [J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(6): 59 - 64.