

酚醛树脂热解炭的电磁屏蔽性能

肖国庆¹, 杨少雨¹, 丁冬海^{1,2,3*}

(1. 西安建筑科技大学 材料与矿业学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学 材料科学与工程博士后流动站, 陕西 西安 710055; 3. 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 先进耐火材料国家重点实验室, 河南 洛阳 471039)

摘要: 以热固性酚醛树脂 (PF2123) 为原料, 经固化、成型和热解制备了块体碳材料, 通过 XRD、TG-DSC、激光拉曼光谱、SEM 等对热解产物进行了表征, 考察了热解温度和 FeCl₃ 催化剂对热解产物的微观形貌、有序化程度和 X 波段电磁屏蔽性能的影响。结果表明: 热解的最终产物为无定形碳, 1000 °C 热解时的残炭率为 55%; 随着热解温度的升高, 热解炭的有序化程度提高, 电导率增大, 电磁屏蔽效能 (EMI SE) 先增大后减小, 900 °C 热解时的电磁屏蔽效能最高达 28.2 dB; 添加占酚醛树脂质量 0.5% 的 FeCl₃ 催化剂在 1000 °C 进行催化热解时, 酚醛树脂热解炭内原位生成了大量多壁碳纳米管, 形成了导电网络, 提高了其电磁屏蔽性能; 加入质量分数 0.5% FeCl₃ 催化剂对于 1500 °C 热解试样的电磁屏蔽性能改善作用更为明显, 特别是在低频段。

关键词: 热解炭; 有序化程度; 多壁碳纳米管; 电磁屏蔽性能; 功能材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)07-1103-07

Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Phenolic Resin Pyrolytic Carbon

XIAO Guo-qing¹, YANG Shao-yu¹, DING Dong-hai^{1,2,3*}

(1. College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Postdoctoral Mobile Research Station of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Refractories, Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd., Luoyang 471039, Henan, China)

Abstract: Bulk carbon materials were prepared *via* solidification, molding and pyrolysis of thermosetting phenolic resin (PF2123). XRD, TG-DSC, laser Raman spectroscopy, SEM and so on techniques were used to characterize the pyrolytic products. The effects of pyrolytic temperature and FeCl₃ catalyst on the micro morphology, ordering degree and electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) in X-band of phenolic resin pyrolytic products were investigated. The results showed that the finally pyrolytic products were amorphous carbon. The residual amount of carbon after pyrolysis of phenolic resin at 1000 °C was 55%. With the increase of pyrolytic temperature, the ordering degree and conductivity of pyrolytic products increased, while the electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) first increased and then decreased. The sample obtained by pyrolysis of PF2123 at 900 °C exhibited the largest electromagnetic interference shielding effectiveness of 28.2 dB. When PF2123 was pyrolyzed at 1000 °C in the presence of a catalytic amount of 0.5% FeCl₃ (based on the mass of phenolic resin), there were large amounts of in-situ multi-walled carbon nanotubes formation in the pyrolytic carbon, which formed conductive networks. This led to an improvement of electromagnetic interference shielding effectiveness of sample. Moreover, the addition of 0.5% FeCl₃ could significantly improve the electromagnetic interference shielding effectiveness of pyrolytic product at 1500 °C, wherein that in low frequency was more obvious.

Key words: pyrolytic carbon; ordering degree; multi-walled carbon nanotubes; EMI SE; functional

materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51502236); China Postdoctoral Science Foundation (2016M602940XB); Open Project from State Key Laboratory of Advanced Refractories

随着现代信息技术的发展,电子设备广泛普及,给人们生活带来了极大的便利,但随着越来越多电子设备的使用,其辐射出来的电磁波造成的危害日益严重^[1-2]。电磁波会对电子设备造成干扰与损坏,影响其正常运行,电磁波泄漏也会危及国家的信息安全^[3]。而避免电磁辐射危害的主要方法是使用电磁屏蔽材料,传统的电磁屏蔽材料多为铁磁材料与金属材料,密度大,易腐蚀,且加工工艺复杂,所以其适用性受到限制^[4]。因此,探索轻质高效的电磁屏蔽材料尤为重要^[5]。

近年来,碳系电磁屏蔽材料因具有质量轻、导电性能好、屏蔽效能高等优点,成为电磁屏蔽领域的研究热点^[6],其中,以酚醛树脂(PF)热解炭为碳源的电磁屏蔽材料因其成本低、来源广、残炭率高等,受到人们的广泛关注。Letellie^[7]等用酚醛树脂作为碳源在 900 °C 下热解制备了泡沫炭,发现泡沫炭可以通过转化电磁辐射为热能而消耗电磁波。Kumar^[8]等用模板法制备了酚醛树脂基碳泡沫,并掺杂了 Fe₃O₄ 和 ZnO 纳米粒子,不仅提高了电磁波的吸收损耗,而且增强了泡沫炭的抗压强度。Farhan^[9]等以二茂铁为催化剂和硅粉高温催化热解酚醛树脂泡沫炭,发现热解产物中原位生成了大量碳化硅纳米线,使泡沫热解炭的介电损耗和电磁屏蔽性能显著提高的同时保持了一定的力学强度。

酚醛树脂热解炭由于难以石墨化^[10],降低其石墨化温度或者提高其碳的有序化程度对酚醛树脂基电磁屏蔽材料显得尤为重要。碳纳米管因拥有长径比高、导电性能好、力学性能优异等优点^[11],若加入树脂热解炭中不仅能增强材料的力学性能,同时自身能够形成导电网络,提高材料的电磁屏蔽性能^[12-13]。但若直接将碳纳米管外加引入,碳纳米管容易团聚、难分散均匀,会影响材料的结构与性能,并且制备工艺复杂,成本较高^[14]。故作者在研究了不同热解温度对酚醛树脂热解炭结构和电磁屏蔽性能影响的基础上,以无水乙醇作为溶剂,在酚醛树脂里加入 FeCl₃ 作为催化剂,催化剂用量为酚醛树脂质量的 0.5%,发现高温催化热解时酚醛树脂热解炭内原位生成了大量多壁碳纳米管,提高了材料的电磁屏蔽性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

热固性酚醛树脂粉末(PF2123),工业品,河南

郑州市双鸽树脂有限公司; FeCl₃, AR, 上海山浦化工有限公司; 无水乙醇, AR, 天津市富宇精细化工有限公司。

BLMT-1400G 型高温管式炉, 洛阳市博莱曼特试验电炉有限公司; 769YP-24B 型粉末压片机, 天津市科器高新技术公司; DHG-9141 型电热恒温干燥箱, 上海沪粤明科学仪器有限公司; Setra BL-2000A 精密电子天平, 深圳市君达时代仪器有限公司; D/MAX 2400 型 X 射线衍射仪, 荷兰帕纳克公司; Q1000DSC+FACSQ600SDT 型综合热分析仪, 美国 TA 公司; Bio-Rad FTS 6000 型红外光谱仪, 美国 Bio-Rad 公司; HR800 型拉曼光谱仪, 法国 HORIBA Jobin Yvon 公司; SU6600 型场发射扫描电子显微镜, 日立高新技术公司; JEOL-2100F 型高分辨率透射电子显微镜, 日本电子株式会社; Agilent E8362B 型矢量网络分析仪, 北京全波仪器有限公司; ST2253 型数字式四探针测试仪, 苏州晶格电子有限公司。

1.2 方法

采用热固性酚醛树脂粉末为原料, 经过 160 °C 固化交联 24 h 后再研磨成粉末, 以 25 MPa 在粉末压片机上成型为直径 3.5 cm 的圆柱状试样, 放入管式炉中在氩气氛围下进行热解, 升温速率为 5 °C/min, 热解温度分别为 400、500、600、700、800、900、1000、1500 °C, 在热解温度下保温 1 h, 考察不同热解温度对酚醛树脂热解炭结构和电磁屏蔽性能的影响。

称取酚醛树脂粉末 20 g, 将其溶解在 200 mL 无水乙醇中, 再加入质量分数 0.5% FeCl₃ 催化剂, 待其溶解均匀后, 将溶液倒入锡纸盒中, 放入温度为 110 °C 的烘箱中至无水乙醇完全蒸发, 再升温至 160 °C 固化交联 24 h。固化后的试样成型为直径 3.5 cm 的圆柱状试样, 放入管式炉中在氩气氛围下进行热解, 升温速率为 5 °C/min, 热解温度分别为 1000、1500 °C, 在热解温度下保温 1 h, 考察催化剂对酚醛树脂热解炭结构和电磁屏蔽性能的影响。

1.3 性能测试

采用热分析仪分析酚醛树脂的热解过程; 采用 X 射线衍射仪对酚醛树脂热解产物进行物相分析; 采用红外光谱仪对热解产物进行表征; 采用拉曼光谱仪对热解产物中的碳结构进行分析; 采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对热解产物微观区域结构进行分析; 采用四探针测试仪测试样品的电导率; 热解后试样加工成 22.86 mm(长)×10.16 mm(宽)×2 mm

(厚)的长方体,用矢量网络分析仪及矩形波导装置共同组成的测试系统进行电磁屏蔽效能测试分析^[15-16]。

电磁屏蔽效能 (Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness, 简称 SE) 可用矢量网络分析仪及其矩形波导装置共同组成的测试系统测试计算分析^[15]。目前常用 Schelkunoff 公式计算均匀屏蔽材料电磁屏蔽效能^[13], 如下所示:

$$SE_T = SE_A + SE_R + SE_M \quad (1)$$

式中: SE_T 为屏蔽材料的电磁屏蔽效能, dB; SE_A 为屏蔽材料的吸收损耗, dB; SE_R 为屏蔽材料表面的反射损耗, dB; SE_M 为屏蔽材料内部的反射效能, dB。一般情况下, 当 $SE_T > 15$ dB 时, 电磁屏蔽主要是通过表面反射或吸收机制, 因此, 电磁屏蔽效能可以描述为^[16]:

$$SE_T \approx SE_A + SE_R \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 温度对酚醛树脂热解产物结构与电磁屏蔽性能的影响

酚醛树脂在不同温度下热解后其产物的 XRD 谱图见图 1。

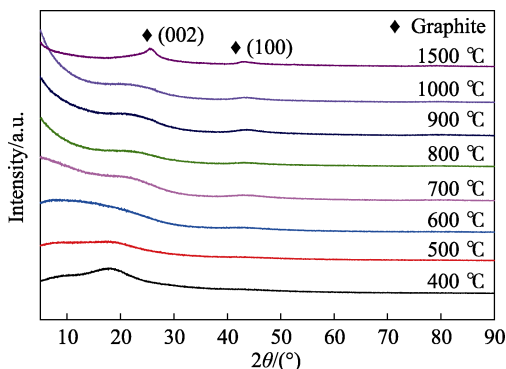


图 1 酚醛树脂热解产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of phenolic resin pyrolytic products

由图 1 可以看出, 酚醛树脂在 600 °C 后热解时均在 $2\theta = 26^\circ$ 、 43° 附近出现了微弱的非晶碳的衍射峰包, 可知酚醛树脂的热解产物是无定形碳^[17]。

酚醛树脂的差示扫描量热 (DSC) 和热重分析 (TG) 曲线见图 2。

由图 2 可知, TG-DSC 曲线在 100~250 °C 有一个吸热峰, 是酚醛树脂内结合水的失去, 400~800 °C 的吸热峰是酚醛树脂进行热解, 生成无定形碳的过程。由 TG-DSC 分析可知, 酚醛树脂在 1000 °C 热解时的残炭率为 55%。

图 3 是酚醛树脂在不同温度热解后其产物的红外光谱图。

图 3 中, 3516 cm^{-1} 处为苯环 O—H 伸缩振动吸

收峰, 1460 、 1320 cm^{-1} 处为苯环 CH_2 振动吸收峰, 2914 cm^{-1} 处为亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的伸缩振动吸收峰, 3013 cm^{-1} 处为芳环 C—H 吸收峰, 1605 cm^{-1} 处为典型的苯环碳碳双键的共轭吸收峰, 1012 cm^{-1} 处为羟甲基 C—O 伸缩振动吸收峰^[18-19]。结合图 2 热分析结果可知, 酚醛树脂在 400 °C 左右开始热解, 随着热解温度升高到 600 °C, 有机官能团红外吸收峰强度减弱, 酚醛树脂发生部分炭化, 到 800 °C 后红外吸收峰几乎完全消失, 说明酚醛树脂在 800 °C 热解时开始完全炭化。

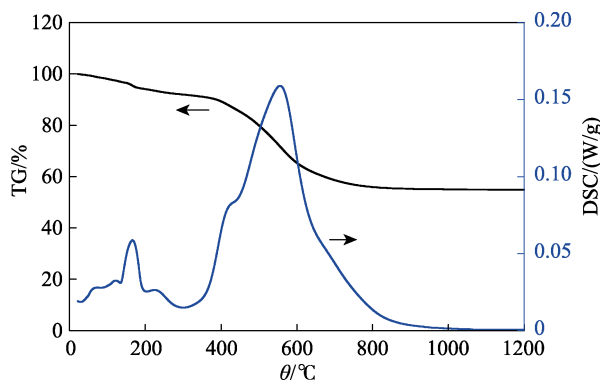


图 2 酚醛树脂的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curve of phenolic resin

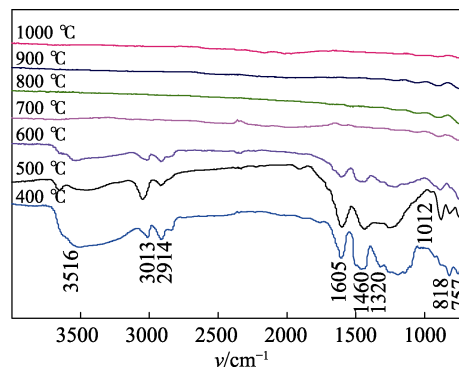


图 3 酚醛树脂热解产物的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of phenolic resin pyrolytic products

图 4 是酚醛树脂在不同温度下热解后其产物的拉曼光谱, 表 1 是其对应的拉曼光谱表征数据。

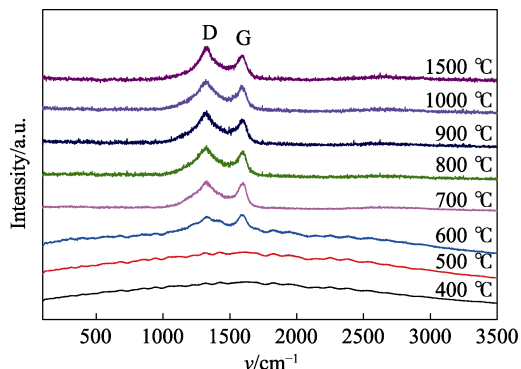


图 4 酚醛树脂热解产物的拉曼谱图

Fig. 4 Raman spectra of phenolic resin pyrolytic products

表 1 酚醛树脂热解产物的拉曼表征

Table 1 Raman characteristics of phenolic resin pyrolytic products

热解温度/°C	G 峰		I_D/I_G
	峰值/cm ⁻¹	半宽高/cm ⁻¹	
600	1596	63.5	1.75
700	1601	60.4	2.06
800	1601	58.2	2.35
900	1589	57.3	2.39
1000	1594	61.1	2.44
1500	1603	58.2	2.43

由图 4 可知, 酚醛树脂在 600 °C 后热解时均出现了碳的特征峰: 1350 cm⁻¹ 左右的 D 峰和 1580 cm⁻¹ 左右的 G 峰, 其中 D 峰来自于无序的四面体网络 sp³ 杂化碳原子的拉曼散射, G 峰来自于石墨碳 sp² 杂化碳原子的拉曼散射^[20]。由于酚醛树脂在 400~500 °C 时热解部分很少, 故没有出现明显的碳特征峰。对于非晶态碳, D 峰和 G 峰的峰强度之比 $I_D/I_G \propto L_a^{2[21]}$, 其中, L_a 为微晶的平面尺寸^[20], 对于晶态石墨碳, $I_D/I_G \propto \frac{1}{L_a} [22]$ 。根据图 1 可知, 酚醛树脂热解炭为非晶态的碳, 结合表 1, 随着温度的升高, 酚醛树脂热解炭 D 峰和 G 峰的峰强度比 I_D/I_G 的值逐渐增大, 半宽高逐渐减小, 即热解炭微晶的平面尺寸 L_a 也随之增大, 可知酚醛树脂热解炭的有序化程度随着温度的升高而增大。

酚醛树脂在不同温度下热解后的 SE_T、SE_A、SE_R 在 X 波段 (8.2~12.4 GHz) 随频率的变化曲线见图 5, 酚醛树脂在不同温度下热解后的电导率见表 2。

由图 5 可知, 在 700 °C 以下, 由于酚醛树脂未全部热解, 故 SE_T 较低。随着热解温度的升高, 酚醛树脂热解产物碳的有序化程度增大, SE_T 也随之增大, 主要以吸收损耗机制为主, 900 °C 热解的试样 SE_T 达 28.2 dB。由表 2 可知, 酚醛树脂热解炭电导率随热解温度的升高而增大也有利于提高其 SE_T。酚醛树脂在 1000、1500 °C 热解后产物电导率增加, 使得 SE_R 有所提高, 但电导率过高使其阻抗匹配性变差, SE_A 下降更明显, 因此, 总屏蔽效能反而有所下降。

2.2 催化剂对酚醛树脂热解产物结构和电磁屏蔽性能的影响

图 6 是酚醛树脂加入质量分数 0.5%FeCl₃ 催化剂在 1000、1500 °C 下催化热解后产物的 XRD 谱图。

由图 6 可知, 酚醛树脂催化热解炭出现了明显的石墨 (002)、(100) 晶面特征衍射峰, 可得 FeCl₃ 催化热解可以促使酚醛树脂热解炭由无定形逐渐向石墨化碳结构转变^[10]。

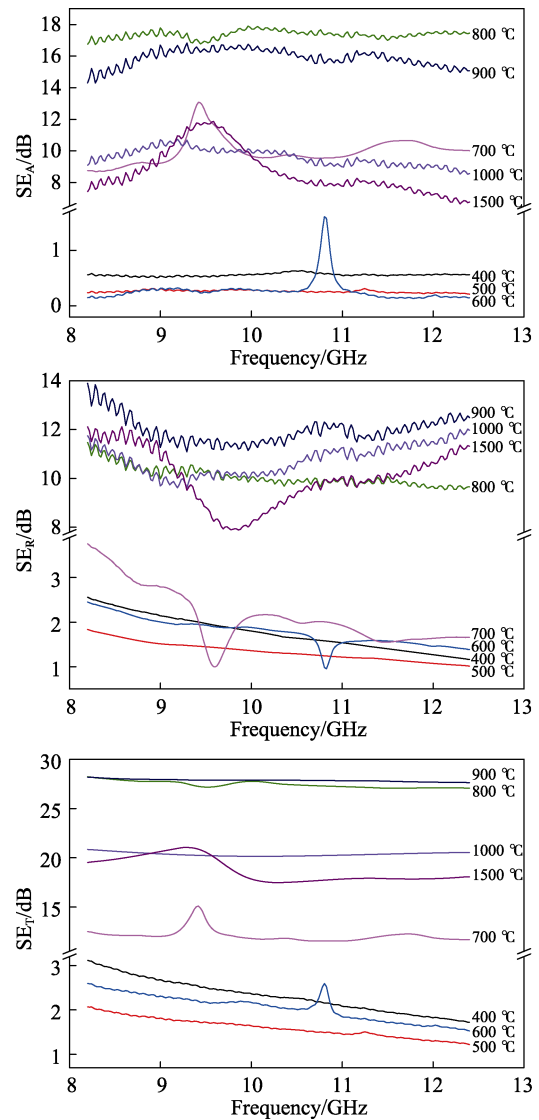


图 5 酚醛树脂热解产物的 SE_A、SE_R 和 SE_T
Fig. 5 SE_A, SE_R and SE_T of phenolic resin pyrolytic products

表 2 酚醛树脂热解产物的电导率

Table 2 Conductivity of phenolic resin pyrolytic products

热解温度/°C	w (FeCl ₃)/%	电导率/(S/cm)
500	0	1.2×10 ⁻⁵
600	0	1.3×10 ⁻⁵
700	0	3.8×10 ⁻²
800	0	6.3
900	0	34.4
1000	0	63.1
1500	0	78.3
1000	0.5	75.0
1500	0.5	69.6

酚醛树脂加入质量分数 0.5%FeCl₃ 催化剂在 1000、1500 °C 下催化热解后产物的拉曼图谱见图 7, 其对应的拉曼光谱表征数据见表 3。

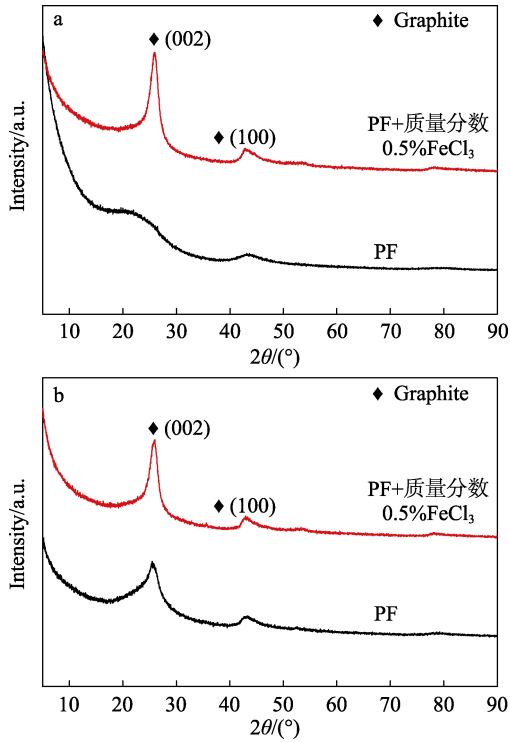


图 6 酚醛树脂在 1000(a)、1500 °C(b)催化热解产物的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of products by catalytic pyrolysis of phenolic resin at 1000 °C (a) and 1500 °C (b)

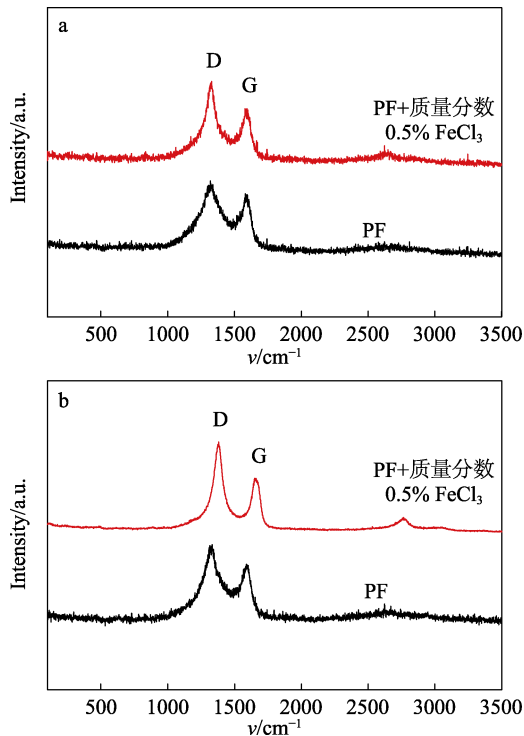


图 7 酚醛树脂在 1000(a)、1500 °C(b)催化热解产物的拉曼谱图
Fig. 7 Raman spectra of products by catalytic pyrolysis of phenolic resin at 1000 °C(a) and 1500 °C(b)

由图 7 可知, 当加入 FeCl_3 催化剂时, 均出现了碳的特征峰 D 峰和 G 峰, 酚醛树脂在 1000 °C 热

解时 D 峰和 G 峰的峰强度之比 I_D/I_G 值增大, 由于非晶碳的 $I_D/I_G \propto L_a^{2[21]}$, 故酚醛树脂催化热解后热解炭微晶的平面尺寸 L_a 增大, 加之 G 峰半高宽减小, 可知 FeCl_3 催化剂的加入, 使酚醛树脂热解炭的有序化程度得以提高。当酚醛树脂在 1500 °C 催化热解时, 结合图 6 可知, 热解炭结构逐渐转化为晶态石墨碳, 对于晶态石墨碳, $I_D/I_G \propto \frac{1}{L_a} [22]$, 由表 3 可知, 催化热解产物的 I_D/I_G 值比没有催化剂时的值减小, 即热解炭微晶的平面尺寸 L_a 增大, 碳的有序化程度提高, 可得 1500 °C 热解时 FeCl_3 催化剂的加入有利于提高酚醛树脂热解炭的有序化程度。

表 3 酚醛树脂热解产物的拉曼表征
Table 3 Raman characteristics of phenolic resin pyrolytic products

样品	热解温度/°C	G 峰		I_D/I_G
		峰值/ cm^{-1}	半宽高/ cm^{-1}	
PF	1000	1594	61.1	2.44
PF+质量分数 0.5% FeCl_3	1000	1594	59.2	2.51
PF	1500	1603	58.2	2.43
PF+质量分数 0.5% FeCl_3	1500	1659	69.9	2.41

图 8 是酚醛树脂加入 0.5 wt% FeCl_3 催化剂在 1000 °C 热解后试样断面的扫描电镜和透射电镜照片。

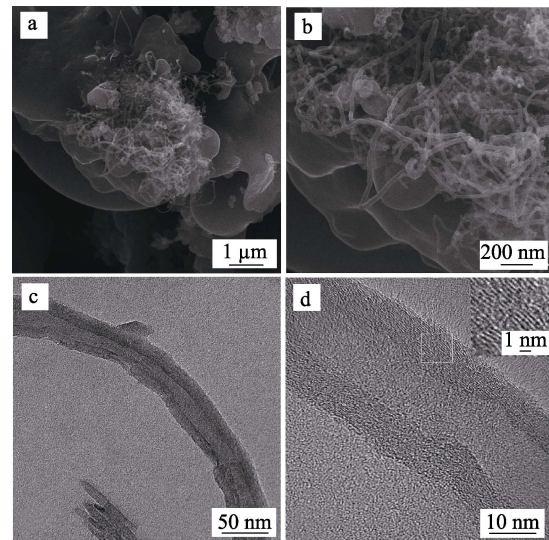


图 8 0.5% FeCl_3 掺杂酚醛树脂 1000 °C 热解产物的微观结构
Fig. 8 Microstructure of product obtained by pyrolysis of 0.5% FeCl_3 doped phenolic resin at 1000 °C

由图 8a、b 可以看到, 在酚醛树脂热解炭内原位生成了大量的线状纳米碳结构; 根据图 8c、d 可知, 线状纳米碳结构的中心部分电子透射率较高、密度较低, 为中空状态, 说明酚醛树脂热解炭中生

成的纳米碳结构为多壁碳纳米管^[13,23],其直径约为 50 nm,壁厚约 10 nm,呈弯曲缠绕状分布。根据文献报道可知,酚醛树脂过渡金属催化热解碳纳米管的生长机理为气-液-固(V-L-S)机理^[24],即酚醛树脂在高温催化热解时,过渡金属化合物在高温下被还原为过渡金属单质,高温下 FeCl₃ 被还原为单质铁,处于液相的催化剂对酚醛树脂热解过程中产生的含碳气体进行催化裂解并沉积碳,当液相催化剂中沉积的碳逐渐饱和后,在浓度梯度的作用下,催化剂表面就会结晶成核并不断生长形成碳纳米管^[24]。

图 9 是酚醛树脂加入质量分数 0.5%FeCl₃ 催化剂在 1000、1500 °C 下催化热解后样品的 SE_T、SE_A、

SE_R 在 X 波段随频率的变化曲线。

由图 9 可知,FeCl₃ 催化剂的加入,使得酚醛树脂热解炭的 SE_T 均有提高,主要是来自 SE_A 的贡献。在 1000 °C 热解时,随着 FeCl₃ 催化剂的加入,酚醛树脂热解炭的有序化程度增大,并且热解炭内原位生成了大量多壁碳纳米管,形成导电网络,加之碳纳米管本身的小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等的共同作用,使电子能级分裂后的能级间隔处在微波能量范围内,加强了电磁波的吸收性能^[25]。酚醛树脂在 1500 °C 热解时,当加入质量分数 0.5%FeCl₃ 催化剂后,热解炭的有序化程度增大,电磁屏蔽效能显著提高,尤其是在低频段。

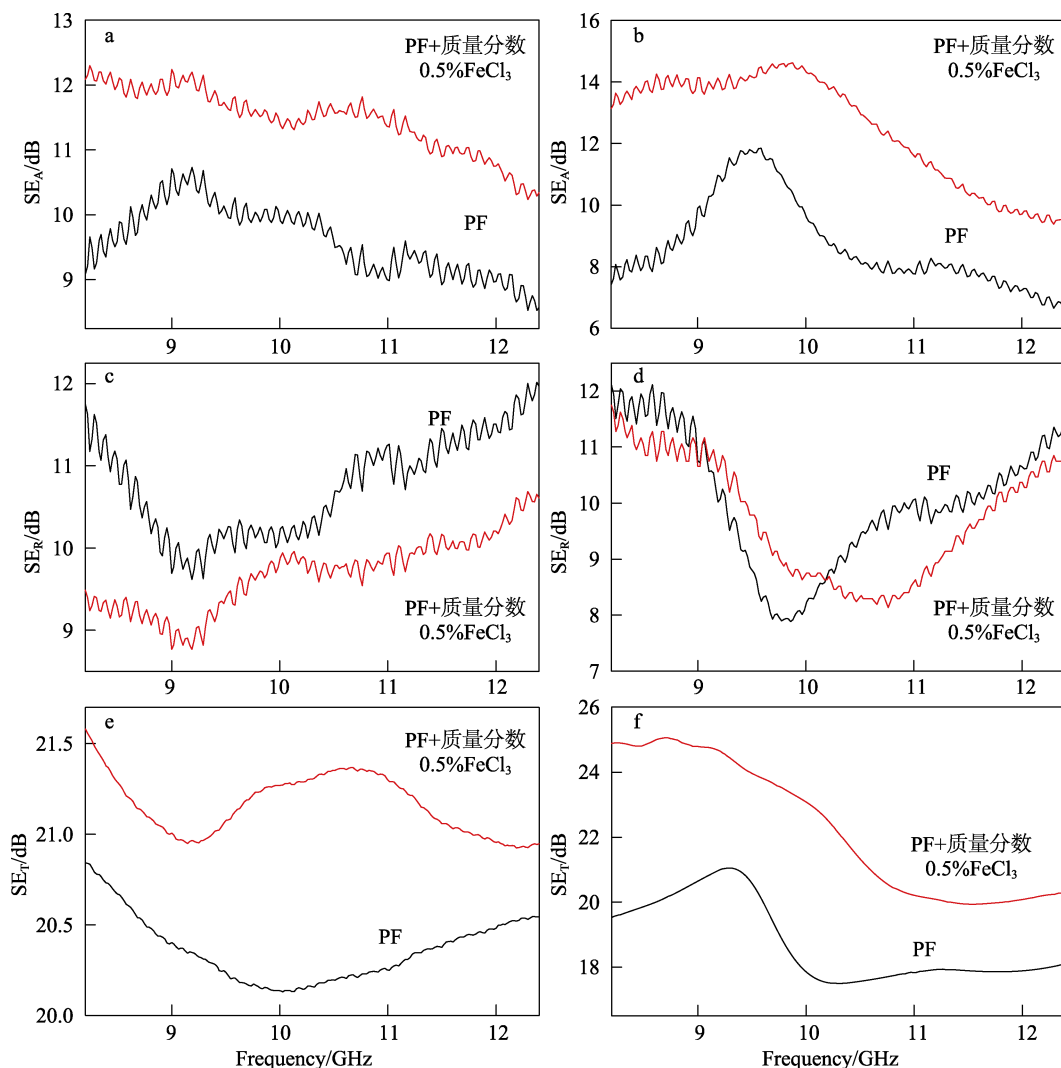


图 9 酚醛树脂在 1000 (a、c、e)、1500 °C (b、d、f) 催化热解产物的 SE_A、SE_R 和 SE_T

Fig. 9 SE_A, SE_R and SE_T of products obtained by catalytic pyrolysis of phenolic resin at 1000 °C (a、c、e) and 1500 °C (b、d、f)

将本文研究结果与相关文献中电磁屏蔽材料的试样厚度、电导率、X 波段电磁屏蔽效能进行了对比,结果见表 4。

Huang^[12]等在环氧树脂中加入质量分数 15% CNTs,显著提高了复合材料的电磁屏蔽性能,但是外加碳纳米管容易团聚、价格昂贵,并且材料制备

工艺复杂,故不利于实际生产应用。Liu^[13]等用过渡金属 Ni 纳米粒子高温催化热解酚醛树脂原位生成碳纳米管,从而提高了其电磁屏蔽性能。但是 Ni 纳米粒子作为催化剂,在材料中难以分散均匀,进而影响材料的整体性能^[14]。Farhan^[9]等以二茂铁为催化剂和硅粉高温催化热解酚醛树脂泡沫炭,原位

生成了碳化硅纳米线, 但其电导率相对较低, 对于电磁屏蔽性能的提升有限。而本文添加少量氯化铁即对酚醛树脂热解炭的有序化程度有明显提高, 热

解炭内原位生成了大量多壁碳纳米管, 显著提高了材料的电磁屏蔽效能, 因此, 适合作为高温电磁屏蔽材料的候选材料。

表 4 不同热解炭的电磁屏蔽效能比较
Table 4 Comparison of EMI SE of different pyrolytic products

原料	催化剂/填料	厚度/mm	热解温度/°C	电导率/(S/cm)	EMI SE/(dB/mm)	文献
环氧树脂	15% CNTs	2	1100	0.2	12.5	[12]
酚醛树脂	0.5% Ni	2	1000	0.35	22.5	[13]
酚醛树脂	4% Fe (C ₅ H ₅) ₂	4	1500	0.25	8.5	[9]
酚醛树脂	0.5% FeCl ₃	2	1000	75.0	10.8	本文
			1500	69.6	12.5	

注: 表中的百分数指质量分数

3 结论

(1) 酚醛树脂从 400 °C 开始热解, 800 °C 开始完全炭化, 热解后的最终产物为无定形碳, 1000 °C 热解时的残炭率为 55%。随着热解温度的升高, 酚醛树脂热解炭的有序化程度逐渐提高, 电导率增大, 电磁屏蔽效能先增大后减小, 900 °C 热解时的电磁屏蔽效能最高达 28.2 dB。

(2) 添加质量分数 0.5% FeCl₃ 催化剂对于酚醛树脂 1000 °C 热解具有催化石墨化作用, 使热解炭有序化程度得以提高, 更为重要的是酚醛树脂热解炭中原位生成了大量吸波性能较好的多壁碳纳米管, 形成导电网络, 提高了总电磁屏蔽效能。添加质量分数 0.5% FeCl₃ 催化剂对 1500 °C 热解试样的电磁屏蔽性能改善作用更明显, 特别是在低频段。

参考文献:

[1] Gu Yingying (古映莹), Qiu Xiaoyong (邱小勇), Hu Qiming (胡启明), *et al.* Development of electromagnetic shielding material [J]. *Materials Review (材料导报)*, 2005, 19(2): 53-56.

[2] Li Y, Shen B, Pei X L, *et al.* Ultrathin carbon foams for effective electromagnetic interference shielding [J]. *Carbon*, 2016, 100: 375-385.

[3] Kumar R, Dhakate S R, Saini P, *et al.* Improved electromagnetic interference shielding effectiveness of light weight carbon foam by ferrocene accumulation [J]. *RSC Advances*, 2013, 3: 4145-4151.

[4] Ding Shijing (丁世敬), Zhao Yuezhi (赵跃智), Ge Debiao (葛德彪). Research progress in electromagnetic shielding materials [J]. *Materials Review (材料导报)*, 2008, 22(4): 30-33.

[5] Thomassin J M, Jerome C, Pardoën T, *et al.* Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials [J]. *Materials Science and Engineering*, 2013, 74: 211-232.

[6] Chung D D L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials [J]. *Carbon*, 2001, 39: 279-285.

[7] Letellier M, Macutkevicius J, Kuzhir P, *et al.* Electromagnetic properties of model vitreous carbon foams [J]. *Carbon*, 2017, 122: 217-227.

[8] Kumar R, Singh A P, Chand M, *et al.* Improved microwave absorption in lightweight resin-based carbon foam by decorating with magnetic and dielectric nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 23476-23484.

[9] Farhan S, Wang R, Li K. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon foam containing in situ grown silicon carbide nanowires [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 11330-11340.

[10] Zhao M, Song H. Catalytic graphitization of phenolic resin [J].

Journal of Materials Science and Technology, 2011, 27(3): 266-270.

[11] Zheng Zhifeng (郑志锋), Jiang Jianchun (蒋剑春), Dai Weidi (戴伟娟), *et al.* Research progress in carbon-based electromagnetic shielding composites [J]. *Materials Review (材料导报)*, 2009, 23: 23-26.

[12] Huang Y, Li N, Ma Y F, *et al.* The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites [J]. *Carbon*, 2007, 45: 1614-1621.

[13] Liu X M, Yin X W, Kong L, *et al.* Fabrication and electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanotube reinforced carbon fiber/pyrolytic carbon composites [J]. *Carbon*, 2014, 68: 501-510.

[14] Wang Junkai (王军凯), Deng Xiangong (邓先功), Zhang Haijun (张海军), *et al.* Current research progress of carbon nanotubes reinforced carbon composite refractories [J]. *Naihuo Cailiao (耐火材料)*, 2016, 50(2): 150-154.

[15] Ding D H, Luo F, Zhou W C. Effects of thermal oxidation on electromagnetic interference shielding properties of SiC/SiC composites [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 4281-4286.

[16] Ma Y Z, Yin X W, Li Q. Effects of heat treatment temperature on microstructure and electromagnetic properties of ordered mesoporous carbon [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23: 1652-1660.

[17] Wu Xiaoxian (吴小贤), Li Hongxia (李红霞), Liu Guoqi (刘国齐), *et al.* Effect of KCl on growth of carbon fibers during carbonization of phenolic resin [J]. *Naihuo Cailiao (耐火材料)*, 2015, 49(1): 1-5.

[18] Jiang H Y, Wang J G, Wu S Q, *et al.* The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97: 1527-1533.

[19] Zhu Boquan (朱伯铨), Wei Guoping (魏国平), Li Xiangcheng (李享成), *et al.* Effect of carbonization temperature on microstructure and oxidation resistance of carbon derived from doping modified phenol resin [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2014, 42(6): 773-778.

[20] Zhou Defeng (周德凤), Zhao Yanling (赵艳玲), Ma Yue (马越), *et al.* Effect of doping ZnCl₂ on the structure and properties of carbonized phenolic resin materials [J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2004, 62(14): 1333-1338.

[21] Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond [J]. *Philosophical Transactions*, 2004, 362: 2477.

[22] Ma Y, Wang S, Chen Z H. Raman spectroscopy studies of the high-temperature evolution of the free carbon phase in polycarbosilane derived SiC ceramics [J]. *Ceramics International*, 2010, 36: 2455-2459.

[23] Wang Xian (汪贤), Zhu Boquan (朱伯铨), Li Xiangcheng (李享成), *et al.* Effect of Metal co-doping on microstructure and oxidation resistance of carbon derived from phenol resin [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2015, 43(3): 316-321.

[24] Kukovitsky E F, L'vov S G, Sainov N A. VLS-growth of carbon nanotubes from the vapor [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 317: 65-70.

[25] Qing Yuchang (卿玉长), Zhou Wancheng (周万城), Luo Fa (罗发), *et al.* Electromagnetic and absorbing properties of Multi-walled carbon nanotubes/epoxy-silicone coatings [J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2010, 25(2): 181-185