

基于湿法纺丝技术的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的组织结构、力学和吸波性能

高晨光¹, 孙晓亮², 陈君¹, 李达鑫², 陈庆庆³, 贾德昌², 周玉^{2,4}

(1. 北京控制工程研究所, 北京 100190; 2. 哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150080; 3. 安庆师范大学 电子工程与智能制造学院, 安庆 246011; 4. 哈尔滨工业大学(深圳) 材料科学与工程学院, 深圳 518055)

摘要: 随着我国新型空天飞行器的快速发展, 对热端部件的结构可靠性和宽频微波隐身提出了更高的性能要求。SiBCN 系亚稳陶瓷具有良好的耐高温、抗热震、耐烧蚀、抗长时氧化、抗蠕变等特性, 在高温吸波结构领域极具应用潜力, 但是该系亚稳陶瓷较低的介电损耗限制了其电磁波吸收能力。本研究基于湿法纺丝技术制备了具有良好力学和吸波性能的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维。结果表明, 制备的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维具有多孔结构, 且纤维的孔隙率随着氧化还原石墨烯(Reduced Graphene Oxide, rGO)含量的增加而增大; 此外, 高含量 rGO 和高纤维比表面积促进了非晶基体中 SiC 的结晶析出。引入 rGO 显著提高了陶瓷纤维的拉伸性能, 随着 rGO 质量分数从 0 提高至 4%, 纤维的断裂伸长率从 8.05% 增加到 18.05%, 拉伸强度从 1.62 cN/dtex(0.324 GPa) 提高到 2.32 cN/dtex(0.464 GPa)。rGO 含量增加降低了纤维的电阻率, 且纤维的复介电常数实部与虚部均下降, 但损耗角正切值逐渐提高。SiBCN-rGO 陶瓷纤维表现出良好的吸波性能, 其中含质量分数 6% rGO 的陶瓷纤维在 9.20 GHz 处具有最小反射系数 -50.90 dB, 有效吸收带宽达 2.3 GHz, 在吸波陶瓷基复合材料方面具有应用前景。

关键词: SiBCN 纤维; 氧化还原石墨烯; 吸波性能; 力学性能

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)03-0290-07

SiBCN-rGO Ceramic Fibers Based on Wet Spinning Technology: Microstructure, Mechanical and Microwave-absorbing Properties

GAO Chenguang¹, SUN Xiaoliang², CHEN Jun¹, LI Daxin²,
CHEN Qingqing³, JIA Dechang², ZHOU Yu^{2,4}

(1. Beijing Institute of Control Engineering, Beijing 100190, China; 2. Institute of Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China; 3. School of Electronic Engineering and Intelligent Manufacturing, Anqing Normal University, Anqing 246011, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China)

Abstract: With the rapid development of new aerospace vehicles, there are increasing demands for higher structural reliability and wideband microwave stealth requirements for the components operating under high-temperature

收稿日期: 2024-08-27; 收到修改稿日期: 2024-10-21; 网络出版日期: 2024-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(52002092, 51832002, 52172068, 52232004, 52372059); 北京市高效能及绿色宇航推进工程技术研究中心和北京控制工程研究所先进空间推进技术实验室开放基金(LabASP-2023-11)
National Natural Science Foundation of China (52002092, 51832002, 52172068, 52232004, 52372059); Beijing High Efficiency and Green Aerospace Propulsion Engineering Technology Research Center and Beijing Institute of Control Engineering Advanced Space Propulsion Technology Laboratory Open Fund (LabASP-2023-11)

作者简介: 高晨光(1979-), 男, 硕士. E-mail: gao_bh@sina.com

GAO Chenguang (1979-), male, Master. E-mail: gao_bh@sina.com

通信作者: 李达鑫, 副研究员. E-mail: lidaxin@hit.edu.cn; 陈庆庆, 副教授. E-mail: wjk7179236@126.com

LI Daxin, associate professor. E-mail: lidaxin@hit.edu.cn;

CHEN Qingqing, associate professor. E-mail: wjk7179236@126.com

condition. SiBCN based metastable ceramics exhibit good resistance to high temperature, thermal shock, ablation, long-term oxidation, and creep, showcasing great potential in the field of high-temperature structural microwave absorption. However, their ability to absorb electromagnetic waves is limited by low dielectric loss. In this study, the SiBCN-rGO ceramic fibers with good mechanical and microwave-absorbing properties were prepared using the wet spinning technology. Results showed that the as-prepared SiBCN-rGO ceramic fibers possessed porous structure, with porosity increasing with the increase of reduced graphene oxide (rGO) content. Additionally, both high rGO content and high fiber specific surface area promoted the crystallization of SiC within the amorphous matrix. The introduction of rGO significantly enhanced the tensile properties of the resulting ceramic fibers. As the mass fraction of rGO increased from 0 to 4%, the fibers' elongation at break increased from 8.05% to 18.05%, and the tensile strength increased from 1.62 cN/dtex (0.324 GPa) to 2.32 cN/dtex (0.464 GPa). The increase of rGO content also reduced the electrical resistivity of the ceramic fibers. Moreover, as the rGO mass fraction increased from 0 to 4%, both the real and imaginary parts of the fibers' dielectric constant decreased, while the loss tangent gradually increased. The SiBCN-rGO ceramic fibers with those containing 6% (mass fraction) rGO exhibited excellent wave-absorption performance, showing the minimum reflection coefficient of -50.90 dB at 9.20 GHz and an effective absorption bandwidth of 2.3 GHz, indicating promising applications in wave-absorbing ceramic matrix composites.

Key words: SiBCN fiber; reduced graphene oxide; wave-absorbing performance; mechanical property

随着现代电子通信技术的不断发展, 电磁波在通信、雷达、电子设备等领域的应用越来越广泛。然而, 其在带来便利的同时, 也产生了电磁波干扰和辐射问题。这些问题不仅影响电子设备的正常运行, 还可能对生物体和人类健康造成潜在危害。此外, 在现代战争中, 雷达隐身技术已经成为提高武器装备生存能力和突防能力的重要手段, 通过降低武器装备的电磁特征, 使雷达等探测设备难以发现, 可以有效提高其作战效能^[1-2]。目前已报道了大量电磁波吸收材料, 如碳纳米管、石墨烯、MXene 和铁氧体等, 但是这些材料的低耐热性限制了其在高温环境下的应用^[3-8]。

硅硼碳氮(Siliconboron Carbonitride, SiBCN)陶瓷纤维在高温和/或氧化气氛下具有优异的刚度、强度和耐久性, 是一种极具应用潜力的高温结构/功能材料^[9-10]。20 世纪 80 年代中期, Takamizawa 等^[11]率先基于熔融纺丝技术成功纺出聚硼硅氮烷(PBSZ)原始纤维, 原始纤维经过氧化或电子束辐照固化后, 在 1000~1600 °C 氮气气氛中进行热解, 获得了抗拉强度和杨氏模量分别达 3.0 GPa 和 250 GPa, 且直径为 11 μm 的 SiBCN 非晶陶瓷纤维, 其在 1500 °C 的拉伸强度~2.0 GPa。2009 年, Tang 等^[12]为抑制熔融纺丝过程中的低温交联反应, 通过改变氯官能团的起始量(避免出现反应性 SiH 和 NH 基团)来调节前体的交联度, 并通过 BCl_3 、 SiCl_3 和过量六甲基二硅氮烷缩合制备了 PBSZ 前驱体, 随后通过熔融纺丝法在 1400 °C 热解制备得到直径

~10 μm 的 SiBCN 陶瓷纤维, 其抗拉强度和杨氏模量分别达 2.2 GPa 和 230 GPa。

迄今为止, 绝大多数硅基非氧化物如 SiC、SiCN 和 SiBCN 陶瓷纤维均基于熔融纺丝技术制备, 但静电纺丝、湿法纺丝技术亦可形成硅基陶瓷纤维, 并能很好地控制陶瓷纤维的最终尺寸和形态。值得注意的是, 熔融纺丝技术和静电纺丝技术的原液需具有适当的流变特性以满足可纺性, 并且聚合物纤维必须是不熔的, 以确保热解后纤维的完整性。聚合物前驱体中多余的小基团数量应减至最少, 以提高陶瓷的产率和密度, 并避免形成孔洞。实际上, 为了获得具有良好吸波性能的 SiBCN 陶瓷纤维, 需对聚合物前驱体的结构和化学成分进行设计, 以期获得特定微结构和相组成的 SiBCN 陶瓷纤维, 进而满足阻抗匹配性^[13-15]。此外, 引入吸波剂也可以进一步提高 SiBCN 陶瓷纤维的吸波能力^[16-19]。

rGO 是一种典型的具有蜂窝结构的二维碳材料, 因其比表面积大、密度低等优点而被广泛用于聚合物前驱体的改性^[19-24]。而制备高吸波能力 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的关键在于提高 rGO 在陶瓷基体中的分散性, 解决方法之一是在氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)表面引入多个基团(例如羟基、羧基、环氧基和其他类似基团), 基团反应使 GO 与基质有效结合。此外, GO 具有较大的理论比表面积和大量的官能团(如羟基、羧基等), 这使其具有亲水性, 易分散于水及其他溶剂中, 且易于改性或与聚合物相容^[24-27]。例如, Song 等^[28]在室温下物理混合

GO 和 PBSZ 粉末制备了 SiBCN-rGO 复合材料, 1.8 mm 厚度的样品在 X 波段的最小反射系数为 -46.7 dB, 有效吸收带宽为 3.32 GHz。Song 等^[29]进一步采用化学气相沉积技术制备了不同成分的 rGO-SiC_{nw}/SiBCN 复合材料, 其最小反射系数达到 -42.0 dB, 相应的有效吸收带宽为 4.2 GHz。

综上, 基于熔融纺丝技术或静电纺丝技术均可获得性能优异的 SiBCN 陶瓷纤维, 并可通过与多种吸波剂复合改性来提高材料的吸波性能。此外, 含有活性氯的单体可直接与 GO 上的羟基反应, 因此该单体不仅可作为合成 SiBCN 陶瓷聚合物前驱体的单体, 而且可充当黏合剂将 GO 和 SiBCN 陶瓷聚合物前驱体化学结合成为一个整体。因此, 基于课题组前期研究^[22, 30-31], 本研究在 SiBCN 前驱体中引入 GO, 通过酰化反应获得新型单源前驱体 (GO/PBSZ), 并基于湿法纺丝技术制备 PBSZ 原始纤维, 进而通过高温退火得到具有优异力学性能和吸波性能的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维, 研究了不同 rGO 含量 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的微观结构、相组成、力学性能和吸波性能。

1 实验方法

1.1 实验原料

研究主要涉及以下原料: GO(南京纤维纳米材料科技有限公司)、液态 PBSZ(实验室自制^[31])、过氧化二异丙苯(纯度>99%, 阿拉丁生化科技股份有限公司)、N, N-二甲基甲酰胺(纯度>99%, 阿拉丁生化科技股份有限公司)、海藻酸钠(纯度>99%, 国药集团化学试剂有限公司)、无水氯化钙(纯度>99%, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 制备方法

1.2.1 SiBCN-rGO 陶瓷粉体的制备

首先将 0.6 g GO 加入圆底烧瓶中, 然后通入氮气进行无水无氧操作。在流动氮气保护下, 用一次性注射器加入 10 mL N, N-二甲基甲酰胺后超声 6 h。随后将烧瓶转移至磁力搅拌器上, 用一次性注射器加入 10 g 液态 PBSZ、0.2 g 过氧化二异丙苯和 20 mL N, N-二甲基甲酰胺, 再超声处理 0.5 h。将混合溶液在 80 °C 下油浴加热回流 72 h, 真空减压除去溶剂和副产物, 最后在 190 °C 下固化 24 h, 得到黑色固体产物。将获得的黑色固体研磨成粉并过筛(孔径 75 μm)后置于管式炉中, 在氮气气氛下以 5 °C/min 的速率升温至 1000 °C 并保温 2 h, 得到 SiBCN-rGO 陶瓷粉体。

1.2.2 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的制备

为促进陶瓷纤维的形成并避免干燥过程中坯体的开裂, 在纺丝原液中添加海藻酸钠作为黏结剂。使用去离子水将海藻酸钠配成水溶液, 其中海藻酸钠与去离子水质量比为 3 : 47, 随后将 SiBCN-rGO 陶瓷粉体与海藻酸钠水溶液按质量比 1 : 1 加入行星式球磨罐球磨 12 h。接着采用注射器将得到的纺丝原液注入氯化钙水凝浴中, 纺丝原液迅速固化, 得到连续的 SiBCN-rGO 原纤维。

将盛有 SiBCN-rGO 原纤维的坩埚放入管式炉中, 通氮气 30 min 后, 升温至 1300 °C 并保温 1 h, 得到 SiBCN-rGO 陶瓷纤维。为了探索最佳 rGO 含量, 在同等条件下制备了 rGO 质量分数分别为 0、2%、4% 和 6% 的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维。

1.3 表征分析

通过 MCR301 旋转流变仪测定纺丝原液的表观黏度-剪切速率曲线, 剪切速率范围为 0~100 s⁻¹。通过美国 FEI 公司的 HELIOS NanoLab 600i 型扫描电子显微镜(SEM)观察纤维的微观形貌。通过日本理学 D/MAX 型 X 射线衍射仪(XRD)研究纤维的相组成, 采用 Cu-Kα 射线源(波长为 1.5418 Å), 加速电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 扫描步长和速度分别为 0.02°和 4 (°)/min。使用电子拉伸试验机(YG06, 莱州电子机械有限公司, 中国)测量纤维的拉伸强度, 测试标距为 100 mm, 加载速度为 100 mm/min, 每组测试 10 个样品。

用于纤维电阻率测试的样品长度(L)为 25 mm, 测试前将纤维两头用导电胶固定, 然后利用美国 4329A 型高阻表测定其电阻值 R_f, 采用千分尺测量纤维的直径(D), 根据式(1)即可获得纤维的电阻率(ρ_f)。每组测试 12 根纤维, 以测试结果的平均值为最终的电阻率。通过网络分析仪(Agilent N5244A)在 2~18 GHz 的频率范围内研究 SiBCN 纤维的吸波特性。通过空气中测量的相对复介电常数和复磁导率计算反射系数(RC)。在测量过程中, 需将样品垂直放置在测试室的中心。将 SiBCN 纤维与石蜡按质量比 1 : 1 混合后在常温下压制成型环状样品(外径 7 mm, 内径 3.06 mm, 厚度 2 mm), 用于电磁测量。采用金属背板模型测试, RC 可以通过公式(2, 3)计算。

$$\rho_f = \frac{\pi \times D^2 \times R_f}{4L} \quad (1)$$

<

式中, Z_{in} 表示吸波层的归一化输入阻抗; μ_r 表示相对复介电常数; ϵ_r 表示相对复磁导率; f 表示材料的测试频率(GHz); d 表示测试样品的厚度(mm); c 表示光在真空中的传播速度(m/s)。

2 结果与讨论

2.1 纺丝原液的流变特性

纺丝原液的流变特性对加工性能、纺丝工艺及成品纤维的质量影响很大^[32-33]。图 1 显示了不同 rGO 含量的纺丝原液的黏度随剪切速率的变化。四种纺丝原液的表观黏度均随剪切速率的增大而减小, 表现出剪切稀化行为。且随着 rGO 含量的增加, 同等剪切速率下纺丝原液的表观黏度上升。这是由于在纺丝原液中, 大分子基质之间存在许多缠结点, 包括海藻酸盐基质中的分子内氢键以及海藻酸盐与 rGO 之间的分子间氢键, 它们具有瞬态性质, 在一定条件下不断分解和重构, 最终达到动态平衡^[34]。随着剪切速率的增加, 一些缠结点分解后, 黏度降低。另外, 缠结点内部的剪切应力不能及时松弛, 流动层间大分子传递动量的能力下降, 导致流动层间的牵引力减小, 表现黏度降低。

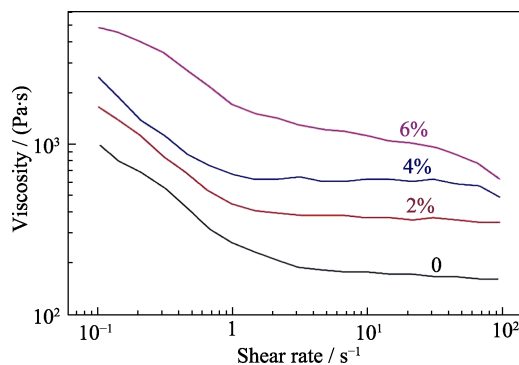


图 1 不同 rGO 含量的纺丝原液在不同剪切速率下的表观黏度

Fig. 1 Apparent viscosities of spinning solutions with different rGO contents at different shear rates

2.2 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的微观结构

不同 rGO 含量的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的断口形貌如图 2 所示。纯 SiBCN 陶瓷纤维的断裂面相对平整, 具有脆性断裂的特征^[35]。随着 rGO 含量增加, 纤维断裂面的起伏条纹增多, 表明纤维的变形能力改变。添加质量分数 2% 的 rGO 后, 横截面出现不均匀的锯齿结构, 且随着 rGO 含量的增大该特征越来越明显, 表明添加 rGO 改善了 SiBCN 陶瓷纤维的脆性断裂。当 rGO 质量分数达到 6% 时, 纤维横截面出现了一些白色颗粒, 这可能是析出的 β -SiC 晶体。

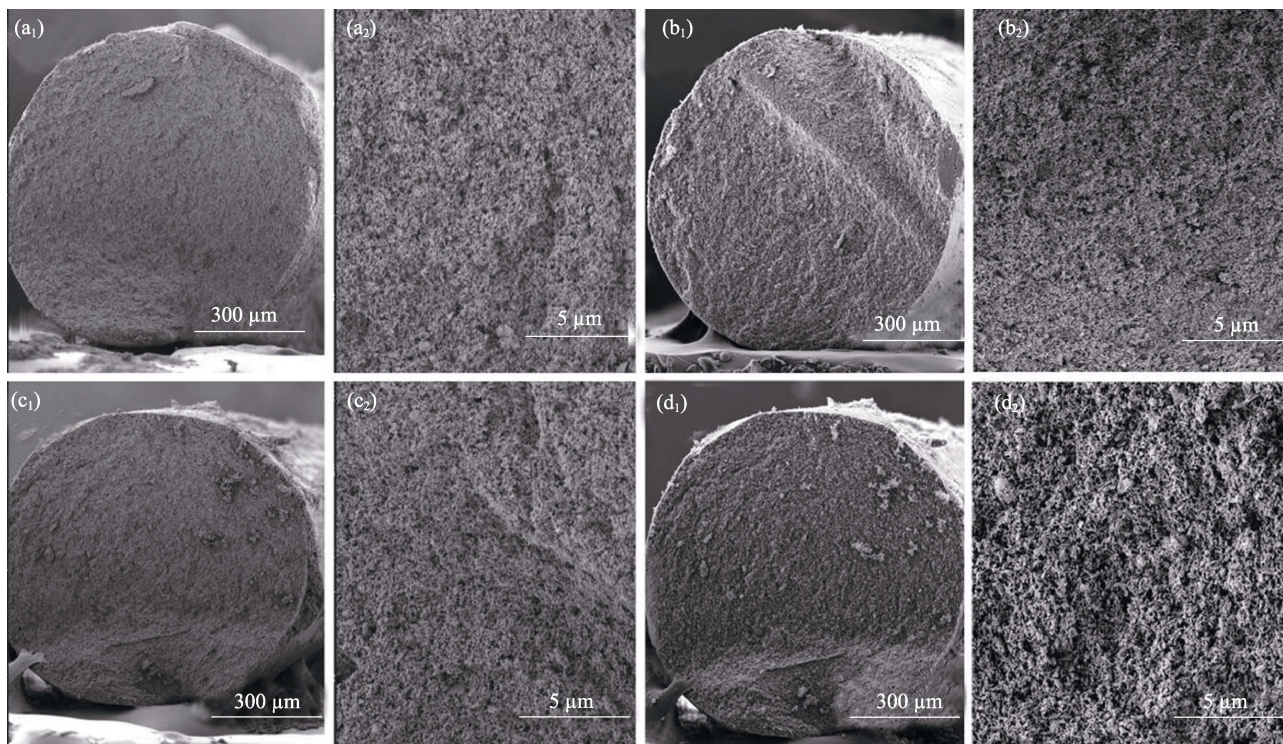


图 2 不同 rGO 含量的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维拉伸断裂面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of tensile fracture surfaces of SiBCN-rGO ceramic fibers with different rGO contents
(a₁, a₂) 0%; (b₁, b₂) 2%; (c₁, c₂) 4%; (d₁, d₂) 6%

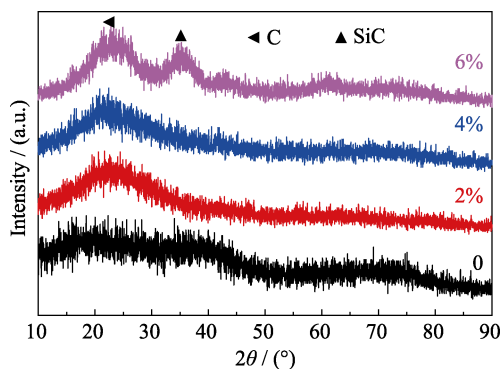


图3 不同 rGO 含量的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of SiBCN-rGO ceramic fibers with different rGO contents

2.3 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的相组成

图 3 为不同 rGO 含量的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的 XRD 谱图。纯 SiBCN 陶瓷纤维不具有明显的衍射峰, 呈现出非晶态特性。值得注意的是, 所有的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维均未检测到位于 $2\theta=10.8^\circ$ 的 rGO 特征衍射峰, 表明 rGO 在退火过程中已被完全还原, $2\theta=20^\circ\sim30^\circ$ 范围内的宽衍射峰归属于无定形碳。含有质量分数 2% 和 4% rGO 的 SiBCN 同样表现出非晶态特性, 但当 rGO 质量分数增大到 6% 时, 出现 SiC 晶体的衍射峰。一般来说, SiBCN 陶瓷的析晶发生在 1400°C 以上, rGO 质量分数为 6% 的纤维在 1300°C 热处理后即发生析晶, 这与纤维多孔特性有关, 高比表面积对于非晶 SiBCN 的析晶有促进作用^[9]。

2.4 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的力学性能

通过拉伸试验研究了纯 SiBCN 陶瓷纤维和不同含量 rGO 改性 SiBCN 陶瓷纤维的室温力学性能。由图 4 可以看出, rGO 含量对 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的拉伸性能有明显影响, 添加适量 rGO 可以大大提高 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的拉伸性能。随着 rGO

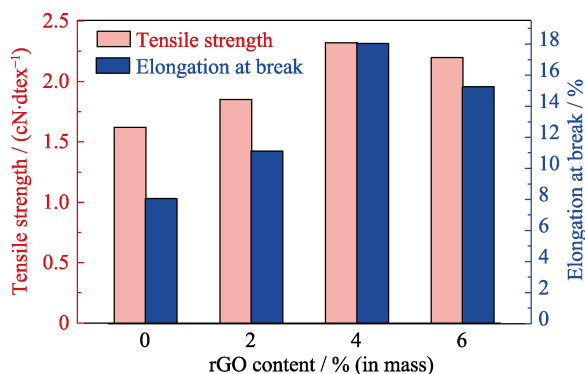


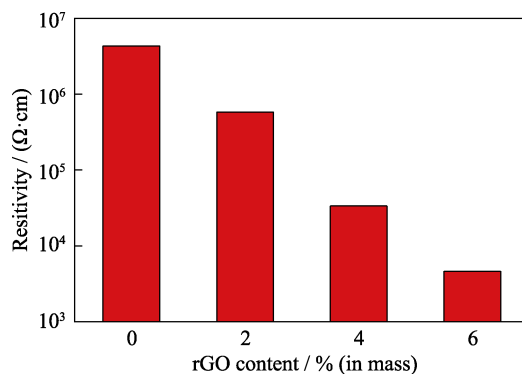
图4 不同 rGO 含量的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的拉伸性能
Fig. 4 Tensile properties of SiBCN-rGO ceramic fibers with different rGO contents

质量分数从 0 增加到 4%, SiBCN-rGO 陶瓷纤维的拉伸强度从 1.62 cN/dtex 增加到 2.32 cN/dtex, 断裂伸长率从 8.05% 增加到 18.05%, 均达到了最大值。粗略估计 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的密度为 2 g/cm^3 , 则拉伸强度可换算为 0.324 GPa (未添加 rGO)、0.464 GPa (添加 4% rGO)。强度提高可归因于分散的 rGO 粉末带来的增强作用。当 rGO 质量分数为 6% 时, SiBCN-rGO 陶瓷纤维的拉伸性能显著下降, 这可能由 rGO 含量过高引发的 SiBCN 基体析晶所致。

2.5 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的吸波性能

引入 rGO 显著降低了 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的电阻率(图 5), 这得益于纤维内部形成的 rGO 导电通路。随着 rGO 含量增加, 纤维的电阻率由 $4.3\times10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$ (未添加 rGO) 降低至 $4.6\times10^3\ \Omega\cdot\text{cm}$ (添加 6% rGO)。图 6(a~c) 显示了不同 rGO 含量的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的复介电常数的实部、虚部和损耗角正切值。随着 rGO 的质量分数从 0 增加到 4%, 纤维的复介电常数的实部、虚部逐渐降低, 而损耗角正切值逐渐提高, 这很大程度上与纤维内部孔隙率随 rGO 含量增加而增加有关。进一步提高 rGO 质量分数至 6%, 复介电常数的实部、虚部有所升高(高频范围), 损耗角正切值降低, 这与 SiC 纳米晶体的形成有关。

为了评估电磁波吸收特性, 图 6(d) 提供了不同 rGO 含量的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的最小反射系数 ($RC_{\min}$) 与频率之间的关系曲线。未加入 rGO 的 SiBCN 纤维的 $RC_{\min}$ 在 9.04 GHz 达到 -45.95 dB, 有效吸收带宽为 2.0 GHz。而 rGO 质量分数为 6% 的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的 $RC_{\min}$ 在 9.20 GHz 达到 -50.90 dB, 有效吸收带宽为 2.3 GHz。SiBCN 纤维本身具有不错的电磁波吸收能力, 这可能源于非晶结构中 SiC 微区的极化损耗, 而加入 rGO 增大了 rGO 中的传导损耗和 rGO 与 SiBCN 界面处的界面极化损耗, 这在一定程度上提高了纤维的吸波性能。



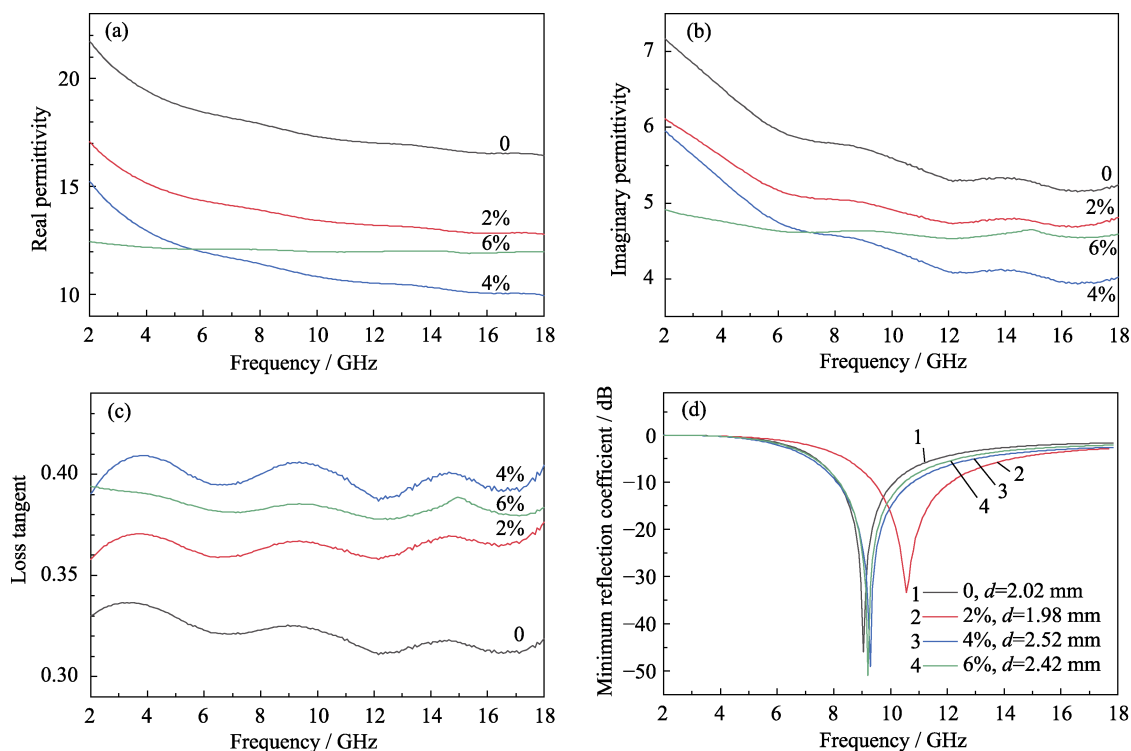


图6 不同 rGO 含量的 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的(a)复介电常数实部、(b)复介电常数虚部、(c)损耗角正切值和(d)最小反射系数与频率的关系

Fig. 6 (a) Real permittivity, (b) imaginary permittivity, (c) loss tangent, and (d) frequency dependent minimum reflection coefficient of SiBCN-rGO ceramic fibers with different rGO contents

3 结论

本研究采用湿法纺丝技术制备了 SiBCN 和 SiBCN-rGO 陶瓷纤维。纺丝原液的黏度随着剪切速率的增加而降低, 表现出剪切稀化行为。SEM 照片显示, SiBCN-rGO 陶瓷纤维具有多孔结构。添加 rGO 有效改善了纤维的拉伸性能, 随着 rGO 质量分数从 0 增加到 4%, 纤维拉伸强度从 1.62 cN/dtex 增加到 2.32 cN/dtex, 断裂伸长率从 8.05% 增加到 18.05%。rGO 提供的导电网络显著降低了 SiBCN-rGO 陶瓷纤维的电阻率, 且三维网络结构 rGO 的传导损耗显著提高了纤维的吸波性能, 其中含质量分数 6% rGO 的陶瓷纤维的 $RC_{\min}$ 在 9.20 GHz 达到 -50.90 dB, 有效吸收带宽为 2.3 GHz。

参考文献:

- [1] LI D X, JIA D C, YANG Z H, *et al.* Principles, design, structure and properties of ceramics for microwave absorption or transmission at high-temperatures. *International Materials Reviews*, 2022, **67**(3): 266.
- [2] YU Z J, LV X, MAO K W, *et al.* Role of *in-situ* formed free carbon on electromagnetic absorption properties of polymer-derived SiC ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, **9**(5): 617.
- [3] ZHAO T, HOU C, ZHANG H, *et al.* Electromagnetic wave

absorbing properties of amorphous carbon nanotubes. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 5619.

- [4] SUN X, HE J, LI G, *et al.* Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**(4): 765.
- [5] SHAHZAD F, ALHABEB M, HATTER C B, *et al.* Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, **353**(6304): 1137.
- [6] ZHAO G, LV H, ZHOU Y, *et al.* Self-assembled sandwich-like MXene-derived nanocomposites for enhanced electromagnetic wave absorption. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(49): 42925.
- [7] QIN G, HUANG X, YAN X, *et al.* Carbonized wood with ordered channels decorated by $NiCo_2O_4$ for lightweight and high-performance microwave absorber. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**(1): 105.
- [8] SRIVASTAVA S K, MANNA K. Recent advancements in the electromagnetic interference shielding performance of nanostructured materials and their nanocomposites: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(14): 7431.
- [9] VIARD A, FONBLANC D, LOPEZ-FERBER D, *et al.* Polymer derived Si-B-C-N ceramics: 30 years of research. *Advanced Engineering Materials*, 2018, **20**(10): 1800360.
- [10] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, *et al.* A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000 °C. *Nature*, 1996, **382**(6594): 796.
- [11] TAKAMIZAWA M, KOBAYASHI T, HAYASHIDA A, *et al.* Organoborosilicon polymer and a method for the preparation thereof: US19840678221. 1985-10-29.
- [12] TANG Y, WANG J, LI X D, *et al.* Thermal stability of polymer derived SiBNC ceramics. *Ceramics International*, 2009, **35**(7): 2871.
- [13] DING Q, YANG J H, GU S J, *et al.* Novel fire-resistant SiBCN

- fiber paper with efficient electromagnetic interference shielding and Joule-heating performance. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **497**: 154485.
- [14] DING Q, ZHAN Z H, ZHANG Z B, *et al.* Microstructure evolution and excellent electromagnetic wave absorption performance of SiBCN fibers. *Ceramics International*, 2024, **50(20)**: 39965.
- [15] YANG Q, CHEN P A, LI X C, *et al.* Rational design of SiBCN ceramics with excellent attenuation to strong electromagnetic-wave-absorbing properties at low frequency. *Composites Part B: Engineering*, 2024, **280**: 111486.
- [16] ZHANG Y, YIN X, YE F, *et al.* Effects of multi-walled carbon nanotubes on the crystallization behavior of PDCs-SiBCN and their improved dielectric and EM absorbing properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(5)**: 1053.
- [17] LUO C J, JIAO T, TANG Y S, *et al.* Excellent electromagnetic wave absorption of iron-containing SiBCN ceramics at 1158 K high-temperature. *Advanced Engineering Materials*, 2018, **20(6)**: 1701168.
- [18] LUO J, LI X, YAN W, *et al.* RGO supported bimetallic MOFs-derived Co/MnO/porous carbon composite toward broadband electromagnetic wave absorption. *Carbon*, 2023, **205**: 552.
- [19] DIKIN D A, STANKOVICH S, ZIMNEY E J, *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2007, **448(7152)**: 457.
- [20] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, **442(7100)**: 282.
- [21] LI D, KANER R B. Graphene-based materials. *Science*, 2008, **320(5880)**: 1170.
- [22] CHEN Q Q, LI D X, YANG Z H, *et al.* SiBCN-reduced graphene oxide (rGO) ceramic composites derived from single-source-precursor with enhanced and tunable microwave absorption performance. *Carbon*, 2021, **179**: 180.
- [23] WANG X W, ZHANG C A, WANG P L, *et al.* Enhanced performance of biodegradable poly(butylene succinate)/graphene oxide nanocomposites via *in situ* polymerization. *Langmuir*, 2012, **28(18)**: 7091.
- [24] HOFRICHTER J, SZAFRANEK B N, OTTO M, *et al.* Synthesis of graphene on silicon dioxide by a solid carbon source. *Nano Letters*, 2010, **10(1)**: 36.
- [25] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80(6)**: 1339.
- [26] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 2010, **4(8)**: 4806.
- [27] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, *et al.* The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, **446(7131)**: 60.
- [28] SONG C, CHENG L, LIU Y, *et al.* Microstructure and electromagnetic wave absorption properties of RGO-SiBCN composites via PDC technology. *Ceramics International*, 2018, **44(15)**: 18759.
- [29] SONG C, LIU Y, YE F, *et al.* Microstructure and electromagnetic wave absorption property of reduced graphene oxide-SiC_{nw}/SiBCN composite ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(6)**: 7719.
- [30] CHEN Q Q, LI D X, LIAO X Q, *et al.* Polymer-derived lightweight SiBCN ceramic nanofibers with high microwave absorption performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(29)**: 34889.
- [31] CHEN Q Q, JIA D C, LIANG B, *et al.* Electrospinning of pure polymer-derived SiBCN nanofibers with high yield. *Ceramics International*, 2021, **47(8)**: 10958.
- [32] MANCINI M, MORESI M, SAPPINO F. Rheological behaviour of aqueous dispersions of algal sodium alginates. *Journal of Food Engineering*, 1996, **28(3/4)**: 283.
- [33] RINAUDO M, MORONI A. Rheological behavior of binary and ternary mixtures of polysaccharides in aqueous medium. *Food Hydrocolloids*, 2009, **23(7)**: 1720.
- [34] SANG Z, ZHANG W, ZHOU Z, *et al.* Functionalized alginate with liquid-like behaviors and its application in wet-spinning. *Carbohydrate Polymers*, 2017, **174**: 933.
- [35] SUN X L, LI D X, YANG Z H, *et al.* Research progress on mechanical alloyed SiBCN based metastable ceramics and their matrix composites. *Advanced Ceramics*, 2024, **45(3)**: 206.