

单源聚合物先驱体法制备 SiC 基复相陶瓷的研究进展

杨乐^{1,2}, 陈晶玲¹, 钟丽娜¹, 雷廷平¹, 余兆菊²

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 厦门 361021;

2. 厦门大学 特种先进材料实验室, 厦门 361005)

摘要: 在碳化硅 (SiC) 陶瓷中引入异质元素可赋予其更优异的性能, 如良好的热稳定性和独特的电磁性能。采用单源聚合物先驱体法制备陶瓷, 通过合成不同结构的单源聚合物先驱体, 可在原子尺度设计、调控陶瓷的组成和微结构等方面, 达到优化陶瓷性能的目的。根据近年来的研究成果, 介绍了单源聚合物先驱体法制备 Si-B-C、Si-M-C (M=Ti, Zr, Hf) 和 Si-M-C (M=Fe, Ni) 复相陶瓷的研究动态, 并展望了其今后的发展趋势。

关键词: 单源聚合物先驱体法; 碳化硅; 异质元素; 复相陶瓷

中图分类号: TQ174.75+8.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-9642 (2017) 06-0001-07

DOI: 10.16521/j.cnki.issn.1001-9642.2017.06.001

Research Progress on SiC-Based Composite Ceramic Prepared Through a Single-Source-Precursor Route

YANG Le^{1,2}, CHEN Jingling¹, ZHONG Li'na¹, LEI Tingping¹, YU Zhaoju²

(1. College of Materials Sciences & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Advanced Materials Laboratory, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The introduction of heterogeneous elements into SiC ceramics can endow the ceramics with more excellent performances, such as high temperature stability and unique electromagnetic properties. When preparing ceramics through a single-source-precursor route, the composition and microstructure of ceramics can be designed and tailored by tuning the architecture of single-source-precursors at the atomic scale for optimizing the ceramic performance. The research trends on Si-B-C, Si-M-C (M = Ti, Zr, Hf) and Si-M-C (M=Fe, Ni) ceramic composites derived from a single-source-precursor route were elaborated according to the research achievements in recent years, meanwhile, its development trend in the future was discussed.

Key words: Single-source-precursor route; Silicon carbide; Heterogeneous elements; Composite ceramics

0 引言

聚合物先驱体陶瓷 (PDC) 法是指通过聚合物成型—热解得到陶瓷的方法。该方法可对聚合物先驱体进行设计, 从而在原子尺度上调控陶瓷的组成 (化学组成、相组成) 与微结构 (纳米/微米结构), 获得传统陶瓷工艺

难以制备的先进陶瓷材料, 因而备受关注^[1-4]。

碳化硅 (SiC) 陶瓷具有高强高模、耐高温等优异的物理与化学性能, 在信息、能源、航空航天等领域有着广泛的应用^[5-6]。随着高科技的发展, 各应用领域对 SiC 陶瓷的性能提出了更高的要求。目前, 提高 SiC 陶瓷性

收稿日期: 2016-06-22

基金项目: 福建省自然科学基金 (2015J01205); 华侨大学 2016 年实验教学改革与建设课题 (66661601)

作者简介: 杨乐 (1987-), 女, 硕士, 助理实验师。研究方向: 陶瓷先驱体的设计和合成。

Email: yangle2013@hqu.edu.cn

能的主要方法是制备含异质元素（如 B、N 及过渡金属元素）的 SiC 基复相陶瓷。PDC 法是制备 SiC 陶瓷的主要方法，其关键在于先驱体的制备，因此，制备 SiC 基复相陶瓷的关键在于含异质元素 SiC 基复相陶瓷先驱体的制备。

含异质元素 SiC 基复相陶瓷先驱体的制备方法主要有两种：物理共混法和单源聚合物先驱体法。物理共混法，即通过超声、球磨、机械搅拌等方式，将异质元素的单质或化合物与聚合物先驱体物理混合后再经热解制备复相陶瓷。此法由于共混物间相容性差、两相间界面能高等问题，导致结合力低而使陶瓷性能下降^[8,9]。单源聚合物先驱体法，即通过含有目标异质元素的某种化合物与聚合物或者有机硅小分子单体间的化学反应，制备含异质元素的陶瓷聚合物先驱体。该方法能避免物理共混法中异质元素分散不均匀等缺点，使异质元素在先驱体中达到原子级别的分散，利于获得微结构与性能均一的陶瓷材料^[10-12]。根据陶瓷先驱体的制备原料和分子结构特点，单源聚合物先驱体的合成路径可分为聚合物路径和单体路径两种。聚合物路径法，是含有目标异质元素的小分子化合物与陶瓷先驱体的活性官能团之间发生反应，得到侧链或端基含有目标异质元素的陶瓷先驱体的方法。单体路径法，是指先由含硅、碳、目标异质元素的不同

单体小分子之间的相互反应合成含有异质元素的目标单源先驱体，再经过聚合、交联等处理得到含目标异质元素的陶瓷先驱体的方法。

众所周知，陶瓷先驱体中含有氧元素将影响最终陶瓷的耐高温性能^[13]。本文针对单源聚合物先驱体法制备无氧、含异质元素的 SiC 基复相陶瓷研究动态作系列评述。

1 单源聚合物先驱体法制备 SiC 基复相陶瓷

1.1 Si-B-C 复相陶瓷

硼元素作为一种优良的烧结助剂，能显著抑制 SiC 微晶在高温下的增长，促使 SiC 陶瓷致密化。因此，Si-B-C 复相陶瓷是研制耐高温 SiC 陶瓷的发展方向之一^[14,15]。

通过聚合物路径制备含硼的聚碳硅烷先驱体，指以含硼的小分子即硼源与聚硅烷反应制备先驱体。硼源主要有含多个 B-H 键的硼烷络合物和 B-H 单键的 9-硼杂双环[3,3,1]壬烷(9-BBN)。以硼烷络合物为硼源的研究很早便有报道，Riedel 等^[16]报道了乙烯基取代的有机聚硅烷(PMVS)与不同硼烷络合物的硼氢化反应，制备了 B-C 键起桥联作用的支化聚硅烷，其反应路线如图 1 所示。产物经 1100 °C 高温处理，得到理论组成为 $\text{Si}_{1.7}\text{B}_{0.6}\text{C}_{3.2}$ 的无定型陶瓷，再经过 1400 °C 高温处理，得到 β -SiC、 B_4C 以及含硼元素的石墨(BC_x)。

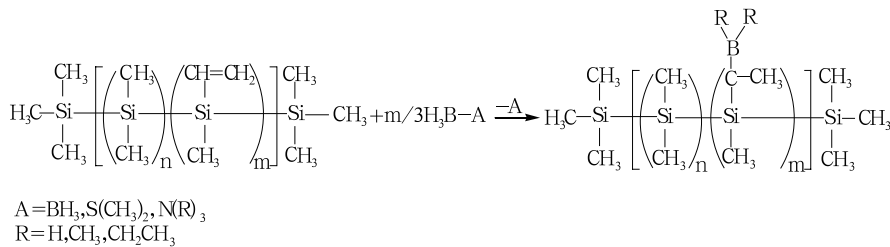


图 1 PMVS 与硼烷络合物的硼氢化反应

Fig.1 Hydroboration between borane complex and PMVS

Puerta 等^[17]以 $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 、 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 为硼源和 AHPCS (Starfire Systems Inc., $(\text{SiH}_2\text{CH}_2)_{0.95}(\text{Si}(\text{allyl})_2\text{CH}_2)_{0.05}$) 反应制备一系列含硼的聚碳硅烷，制备的先驱体由于过度交联而丧失可加工性能。同时他们还以 9-BBN 为硼源，制备的含硼聚碳硅烷具有良好的可加工性，在 1200 °C 时陶瓷产率高达 85%，比 AHPCS (72%) 要高 13%。经过 2000 °C 热处理得到的陶瓷密度高达 2.98 g/cm^3 (由 AHPCS 在相同条件下制备的陶瓷密度为 2.56 g/cm^3)，硼的引入显著地促进了 SiC 的致密化。

Yu 等以 9-BBN 为硼源，分别与富含 Si-H 或 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C} \equiv \text{CH}$ 反应基团的液态 AHPCS $[\text{SiH}_{1.32}(\text{CH}_3)_{0.55}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.13}\text{CH}_2]_n$ 和 EHPCS

$[\text{SiH}_{1.35}(\text{CH}_3)_{0.37}(\text{C} \equiv \text{CH})_{0.28}\text{CH}_2]_n$ 进行硼氢化加成反应，得到了液态含硼的聚碳硅烷先驱体。硼的引入能显著提高陶瓷产率，在 1800 °C 时裂解得到的 Si-B-C 陶瓷比 AHPCS 或 EHPCS 裂解得到的 SiC 陶瓷更致密。实验表明，引入低于 1 wt% 的硼元素，能显著抑制 β -SiC 的结晶。AHPCS 和 9-BBN 之间的反应机理如图 2 所示。

通过聚合物路径制备含硼的聚碳硅烷先驱体，硼源和聚硅烷的选择将决定得到的先驱体及制得 Si-B-C 陶瓷的性能，以硼烷络合物为硼源，由于多个 B-H 键同时参与反应，可以在先驱体中引入较多质量分数的硼元素，但由于反应过于剧烈，使得先驱体丧失了加工性能。为得到液态的可加工的先驱体，含有 B-H 单键的硼源由于

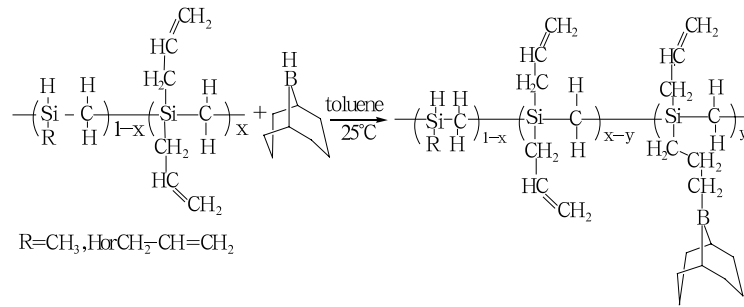


图2 AHPCS和9-BBN之间的硼氢化反应
Fig.2 Hydroboration between AHPCS and 9-BBN

适度的活性将是不错的选择。

单体路径方面,主要是通过硼的卤化物与氯硅烷之间的反应制备Si-B-C陶瓷先驱体。Hsu等^[20,21]以硼的氯化物(如BCl₃、CH₃BCl₂)和二烷基二氯硅烷(RR'SiCl₂)为原料,在不同剂量CH₃I的催化下,发生缩合反应得到主链为硅硼相间的固态聚合物先驱体,其合成路线如图3所示。先驱体经过1100℃热解,得到无定型陶瓷,产率为50~60%,再经1300℃热处理得到Si-B-C陶瓷。

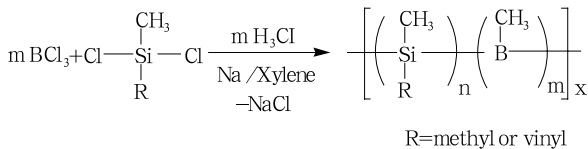


图3 单体路径法合成含硼聚碳硅烷

Fig.3 The synthesis of polyboroncarbonsilane via a monomer route

Gutenberger等^[22]使用钠作为还原剂,通过二苯基二氯硅烷(Ph₂SiCl₂)、二溴甲烷(CH₂Br₂)和苯基二氯硼烷(Cl₂BPh)或三溴化硼(BBr₃)之间的反应得到了一系列不同组成的聚二苯基硼碳硅烷。Ricciello等^[23]报道了不使用碱金属(Na或K)作为脱氯剂,而利用二乙炔基硅烷和二乙烯基硅烷与硼烷的硼氢化反应合成含有B-C键的聚硼硅烷。

以上研究均将硼元素键合在先驱体的主链或者侧链上,能使硼元素在先驱体中达到分子级别的分散,得到的先驱体可用于先驱体浸渍裂解(PIP)工艺制备性能优异的耐高温陶瓷涂层等。

1.2 Si-M-C (M=Ti, Zr, Hf) 复相陶瓷

难熔金属碳化物如TiC、ZrC、HfC具有超高熔点(>3000℃)、高硬度、高弹性模量、高导电性和化学稳定性而被广泛应用于条件苛刻的领域^[24-26]。但是由于它们自身的扩散系数低且需要很高的烧结温度导致难以加

工而被限制了应用。此外,抗氧化和强韧化是难熔金属碳化物研究难点和限制其应用的“瓶颈”问题。引入SiC可提高此类材料的抗氧化性能、降低烧结温度和抑制高温晶粒长大。因此,SiC/MC复相陶瓷结合了SiC和难熔金属碳化物MC两者的优异性能而备受关注。

Tsirlin等^[27,28]将Cp₂TiCl₂、TiCl₄、ZrCl₄、Cp₂ZrCl₂、Zr[N(C₂H₅)₂]₄、Zr(CH₂C₆H₅)₄等与小分子PCS(分子式为{[Si(CH₃)₂]_x[Si(CH₃)HCH₂]_y]_n,x,y=1~8,n=2~6,M=300~600)共混制备了含Ti或Zr的无氧先驱体nMPCS(M=Ti,Zr)。nMPCS结构中存在纳米颗粒或金属簇,软化点为105~235℃,可用于熔融纺丝,再经1200~1500℃裂解得到含Ti或Zr的SiC陶瓷纤维。Amoros等^[29]使用PDMS或Yajima PCS与茂金属化合物(Cp₂MCl₂,M=Ti,Zr,Hf)物理混合后制备含Ti,Zr,Hf的陶瓷先驱体,900℃陶瓷产率较低(约为30%),将其在1350℃裂解得到了SiC/MC/C复相陶瓷。然而,这篇文献并未提及Ti,Zr和Hf的引入可抑制结晶。

Yu等^[30,31]报道了Cp₂TiCl₂、Cp₂ZrCl₂与AHPCS在170℃下反应,制备AHPCS/Cp₂MCl₂(M=Ti,Zr)杂化先驱体,经高温裂解得到SiC/MC/C复相陶瓷,1200℃时,AHPCS/Cp₂MCl₂(M=Ti,Zr)杂化先驱体的陶瓷产率分别为80.8%和75.5%,比纯净的AHPCS要高20.2%和15%,1600℃时得到的SiC/TiC/C复相陶瓷比SiC陶瓷的平均介电损耗提高了5倍。王浩等^[32]以Cp₂Zr(CH=CH₂)₂为锆源,与聚甲基硅烷(PMS)进行硅氢加成反应得到含锆的SiC陶瓷先驱体PZMS(如图4所示)。当反应物的质量比为1:1时所得的先驱体Mn为3600,Mw为7000。在1200℃时陶瓷产率为78.4%,经1600℃裂解得到SiC/ZrC复相陶瓷。Zr的引入显著抑制β-SiC结晶并提高其高温稳定性。

以上研究均采用聚合物路径法制备Si-M-C陶瓷,而通过单体路径法制备Si-M-C复相陶瓷聚合物先驱体的研究报道极少。Yu等^[33]以氯甲基三氯硅烷、(氯甲基)甲基二氯硅烷和Cp₂TiCl₂为原料,通过单体路径法制备

了液态、具有超支化分子结构的聚钛碳硅烷 HPTiCS (如图 5 所示)。与不含钛元素的超支化聚碳硅烷 (陶瓷产率

仅为 44%) 相比, 含钛先驱体在 1200 °C 陶瓷产率高达 76%。

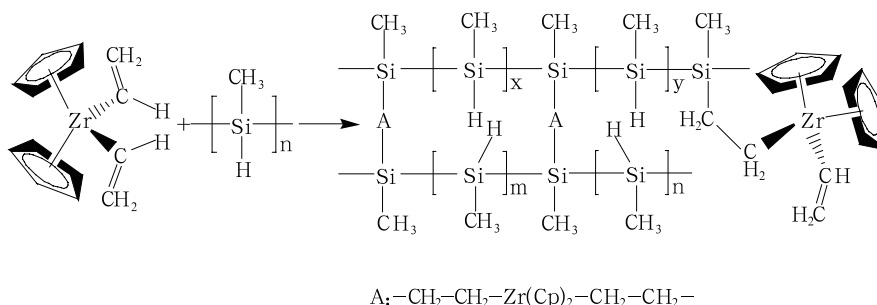


图 4 聚甲基硅烷 (PMS) 与 $Cp_2Zr(CH=CH_2)_2$ 反应制备 PZMS
Fig.4 The synthesis of PZMS with PMS and $Cp_2Zr(CH=CH_2)_2$

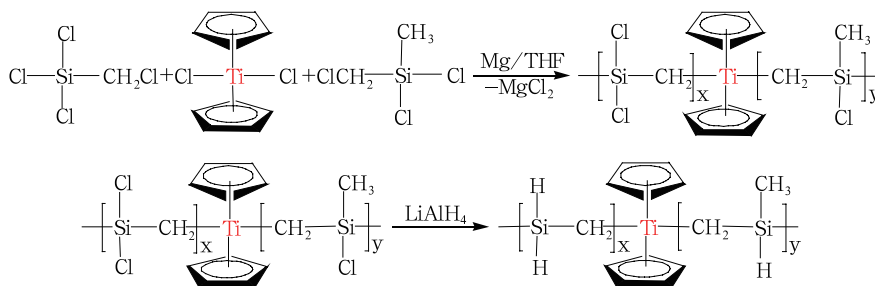


图 5 单体路径法制备液态超支化聚钛碳硅烷 HPTiCS
Fig.5 The synthesis of liquid hyperbranched polytitaniumcarbosilane (HPTiCS) by a monomer route

金属茂基化合物作为一种典型的催化剂, 具有良好的催化性能, 其中含有的 M-Cl 键又能和 Si-H、Si-Cl 等活性基团反应, 不适为一种很好的金属源选择。

1.3 Si-M-C (M=Fe, Ni) 复相陶瓷

将 Fe、Ni 等磁性元素引入 SiC 陶瓷, 可制备具有优异磁性能的 Si-M-C (M=Fe, Ni) 复相陶瓷, 这种材料可用于制备航空航天领域使用的吸波材料而引起广泛关注^[34-36]。Manner 课题组自 1993 年以来^[37-39] 陆续报道了一系列关于制备磁性陶瓷的研究, 他们采用硅桥联二茂铁类单体 (SFP) 加热开环聚合得到聚合物 PFS (如图 6 所示)。当 Si 上链接不同的有机基团, 得到的聚合物和

陶瓷产物具有不同的性能。PFS1 和 PFS2 在 500 °C 下的陶瓷产率为 35 ~ 40%, 得到的陶瓷化产物为无定形结构, 含有 Fe、SiC、C 和少量的 O 等成分。PFS3 和 PFS4 中由于含有 Si-H 和 C=C 活性官能团在 600 °C 时陶瓷产率可达到 60% ~ 65%。将 PFS3 和 PFS4 按 1 : 1 混合后得到的先驱体热解, 600 °C 时陶瓷产率为 62%, 陶瓷为无定型, 1000 °C 时陶瓷产率为 56%, 陶瓷中出现了 20 Å 的 α -Fe 结晶。

为进一步提高陶瓷产率, 该课题组^[40] 使用螺环硅桥联二茂铁类单体 (SSFP) 经过开环聚合得到了交联网状结构的聚合物先驱体 (如图 7 所示)。该先驱体在

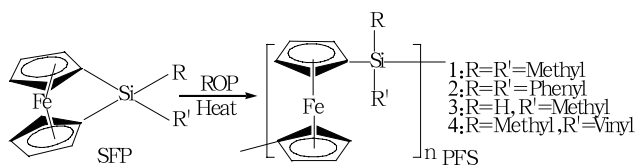


图 6 SFP 加热开环聚合得到 PFS 的合成机理
Fig.6 Synthesis mechanism on heating ring-opening polymerization of SFP

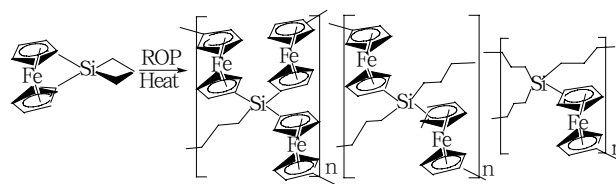


图 7 SSFP 加热开环聚合得到交联网状结构聚合物的合成机理
Fig.7 Synthesis mechanism on heating ring-opening polymerization of SSFP

1000 °C 时陶瓷产率高达 90%，在氮气氛围下热解，Fe 元素以 α -Fe 形式存在，900 °C 时得到的陶瓷为顺磁性，1000 °C 时热解的陶瓷则为铁磁性。改变裂解温度和保温时间， α -Fe 颗粒尺寸在 15 ~ 700 Å 之间分布。若将该先驱体在氩气中高温裂解，Fe 元素以 Fe_3Si_5 的形式存在。

Chen 等^[41] 采用二茂铁 (Cp_2Fe) (Cp_2Fe 引入量控制在 1% 以内) 与 PDMS 合成聚铁碳硅烷 (PFCS)，经熔融纺丝、预氧化处理，可以制得 Si-Fe-C-O 连续纤维 (长度 >500 m)，其电阻率低至 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，拉伸强度为 2.0 GPa。Fe 元素的引入使得纤维具有一定的磁性，制备得到的复合材料对 8 ~ 12 GHz 的雷达反射衰减最多可达 -15 dB，较大地提高了纤维的吸波性能。随后，他们^[42] 又利用低分子量 Yajima 聚碳硅烷 (PLS) 与 Cp_2Fe (加入量为 1%、2%、3%) 在高温 (400 ~ 550 °C) 惰性气体中反应，经二甲苯溶解、过滤、减压蒸馏得到聚铁

碳硅烷 (PFCS)，将其在氮气保护下 800 ~ 1400 °C 裂解得到了磁性碳化硅陶瓷。Sun 等^[43] 以二茂铁锂与三氯甲基硅烷聚合得到含铁的聚碳硅烷，在 1200 °C 氩气氛围下裂解可得到具有低磁滞损耗的软磁材料。他们^[44] 还以甲基三氯硅烷与 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{FeSi(R)}]_n$ {R=CH₃, CH=CH₂, n-C₈H₁₇, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₆H₃₃, n-C₁₈H₃₇} 聚合得到一系列的超支化聚铁碳硅烷。Yu 等^[45] 以自制的 AHPCS 和乙烯基二茂铁为原料合成了液态的可加工的超支化聚铁碳硅烷，1200 °C 裂解陶瓷产率约为 80%，Fe 元素以 α -Fe 的形式存在于 SiC 陶瓷中。通过改变原料中乙烯基二茂铁的含量和裂解温度，可调控得到的陶瓷中 α -Fe 的晶粒尺寸和陶瓷的磁性能。

Zaheer 等^[46] 以聚碳硅烷和 Ni 复合物为原料，聚乙烯作为溶剂通过微相分离制得先驱体，采用 PDC 法得到多孔的 Ni@SiC 陶瓷 (如图 8 所示)，该陶瓷对二苯醚的氢解可以进行定向催化并可重复使用。

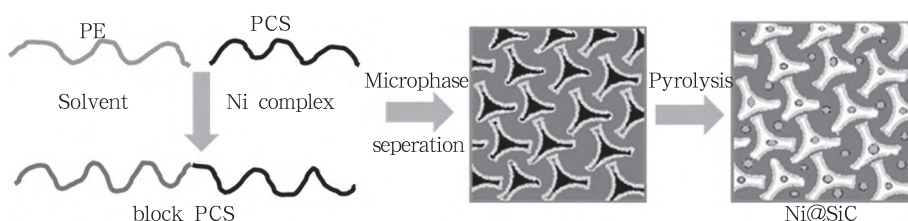


图 8 多孔 Ni@SiC 陶瓷的制备流程

Fig.8 The synthesis of porous Ni@SiC ceramics

Fe、Ni 等元素的引入将促进 β -SiC 的结晶，使陶瓷在获得磁性能的同时耐高温性能降低，如何制备兼备磁性能和耐高温性能的 SiC 基复相陶瓷将是今后研究的趋势所在。

2 结语

进入 21 世纪后，研究者们对单源聚合物先驱体法制备陶瓷过程中的热降解、结晶、相分离、陶瓷的性能和微观结构之间的相互关系进行了更加深入的研究，通过引入 B、Zr、Ti、Hf、Fe、Ni、Co、Ta、Al、Nb 等元素，使制得的先驱体陶瓷具有了磁性能、耐高温、吸波性能等。这些研究成果有利于对先驱体陶瓷的化学耐受性、高抗蠕变性能等独特的性能做更加深入的理解和开发应用，单源聚合物先驱体法的应用前景和应用范围也得到了极大的拓展。

单源聚合物先驱体法是制备含异质元素 SiC 基复相陶瓷的重要方法，立足于目前单源聚合物先驱体的研究现状，今后努力的研究方向应是：(1) 引入多种可优势互补的异质元素，比如 Fe 能提高磁性能，会促进 β -SiC

的结晶，但 B 可以抑制 β -SiC 的结晶，将 Fe 和 B 通过化学反应的方法引入先驱体有望开发出新型含异质元素的 SiC 陶瓷先驱体，从而拓宽和提高复相陶瓷的性能。(2) 深入研究单源聚合物先驱体的合成机理，实现通过改变先驱体中异质元素的含量精确调控陶瓷的组成、微结构和性能。(3) 从整体上看，目前采用单源聚合物先驱体法制备 SiC 基复相陶瓷仍处于基础研究阶段，离实际应用还有一定的距离，尚需大量的研究工作。

参考文献：

- [1] Ionescu E, Kleebeeb H J, Riedel R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41: 5032.
- [2] Calombo P, Riedel R, Soraru G D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93: 1805.

- [3] Birot M, Pillot J P, Dunoguès F. Comprehensive chemistry of polycarsilanes, polysilazanes, and polycarbosilazanes as precursors of ceramics[J]. Chem Rev, 1995, 95(5):1443.
- [4] Colombo P, Riedel R, Kleebe H J, et al. Polymer derived ceramics: from nanostructure to applications[M]. DEStech Publications, Lancaster, PA, 2009.
- [5] Sneddon L G, Pender M J, Forsthoefel K M, et al. Design, syntheses and applications of chemical precursors to advanced ceramic materials in nanostructured forms[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25:91.
- [6] Harris G L. Properties of silicon carbide[M]. published by: INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 1995.
- [7] 曹淑伟, 谢征芳, 王军, 等. 含异质元素 SiC 陶瓷先驱体的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23:1.
- [8] Seyferth D, Lang H, Sobon C A, et al. Chemical modification of preceramic polymers: their reactions with transition metal complexes and transition metal powders[J]. J Inorg Organomet Polym, 1992, 2:59.
- [9] 王军, 冯春祥, 宋永才. 掺混型碳化硅纤维微波吸收剂的制备[J]. 宇航材料工艺, 1997, 04:61.
- [10] Papendorf B, Nonnenmacher K, Ionescu E, et al. Strong influence of polymer architecture on the microstructural evolution of hafnium-alkoxide-modified silazanes upon ceramization[J]. Small, 2011, 7:970.
- [11] Ionescu E, Linck C, Fasel C, et al. Polymer-derived SiOC/ZrO₂ ceramic nanocomposites with excellent high-temperature stability[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93:241.
- [12] Papendorf B, Ionescu E, Kleebe H J, et al. High-temperature creep behavior of dense SiOC-based ceramic nanocomposites: microstructural and phase composition effects[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96:272.
- [13] 曹淑伟, 谢征芳, 王军, 等. Si-Zr-C-O 纤维的耐高温抗氧化性能研究[J]. 化学学报, 2010, 68(5):418.
- [14] Tenailleau H, Bourrat X, Naslain R, et al. TEM/EELS characterization of a sintered polycrystalline silicon carbide fiber[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(8):2037.
- [15] Brunner A R, Bujalski D R, Moyer E S, et al. Synthesis and ceramic conversion reactions of pinacolborane- and diethylborazine-modified poly(vinyl-siloxane)s. the development of a processable single-source polymeric precursor to boron-modified silicon carbide[J]. Chem Mater, 2000, 12:2770.
- [16] Riedel R, Kienzle A, Szabo V D. Hydroboration of polymethylvinylsilane—a novel route to silicon boron carbide ceramics[J]. J Mater Sci, 1993, 28:3931.
- [17] Puerta A R, Remsen E E, Bradley M G, et al. Synthesis and ceramic conversion reactions of 9-BBN-modified allylhydridopolycarbosilane, a new single-source precursor to boron-modified silicon carbide[J]. Chem Mater, 2003, 15:478.
- [18] Yu Z J, Huang M H, Fang Y H, et al. Modification of a liquid polycarbosilane with 9-BBN as a high-ceramic-yield precursor for SiC[J]. React Funct Polym, 2010, 6:334.
- [19] Yu Z J, Fang Y H, Huang M H, et al. Preparation of a liquid boron-modified polycarbosilane and its ceramic conversion to dense SiC ceramics[J]. Polym Adv Technol, 2011, 22(12):2409.
- [20] Hsu M T S, Chen T S, Riccitiello S R. Modification of SiC precursors with an amine-borane complex[J]. Polym Prepr, 1986, 27(2):261.
- [21] Hsu M T S, Chen T S, Riccitiello S R. Preceramic organoboron-silicon polymers[J]. J Appl Polym Sci, 1991, 42(3):851.
- [22] Gutenberger V P, Habel W, Nover C, et al. Synthese und charakterisierung sauerstofffreier poly(borodiphenylcarbosilane)[J]. J Organomet Chem, 1993, 453:1.
- [23] Riccitiello S R, Hsu M T S, Chen T S. [P]. US Patent 4987201, 1991.
- [24] Yuan J, Hapis S, Breitzke H, et al. Single-source-precursor synthesis of hafnium-containing ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites (UHTC-NCs)[J]. Inorg Chem, 2014, 53:10443.
- [25] Wen Q B, Xu Y P, Xu B B, et al. Single-source-precursor synthesis of dense SiC/H₁C_xN_{1-x}-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites[J]. Nanoscale, 2014, 6:13678.
- [26] Wang H, Chen X B, Gao B, et al. Synthesis and characterization of a novel precursor-derived ZrC/ZrB₂ ultra-high-temperature ceramic composite[J]. Appl Organometal Chem. 2013, 27:79.
- [27] Gubin S P, Tsirlin A M, Popova N A, et al. Clusters in a polymer matrix: IV. Zr- and Ti-containing nanoparticles formed during the transformation of oligosilcarbosilane into poly(carbosilane): structure and interaction with the matrix[J]. Inorg Mater, 2001, 37:1121.
- [28] Tsirlin A M, Shcherbakova G I, Florina E K, et al. Nano-structured metal-containing polymer precursors for high temperature non-oxide ceramics and ceramic fibers—syntheses, pyrolyses and properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(14–15):2577.
- [29] Amoros P, Beltran D, Guillem C, et al. Synthesis and characterization of SiC/MC/C ceramics (M=Ti, Zr, Hf) starting from totally non-oxidic precursors[J]. Chem Mater, 2002, 14:1585.
- [30] Yu Z J, Min H, Zhan J Y, et al. Preparation and dielectric properties of polymer-derived SiCTi ceramics[J]. Ceram Int, 2013, 39:3999.

- [31] Yu Z J, Yang L, Zhan J Y, et al. Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp₂ZrCl₂ hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32: 1291.
- [32] Wang H, Gao B, Chen X B, et al. Synthesis and pyrolysis of a novel preceramic polymer PZMS from PMS to fabricate high-temperature-resistant ZrC/SiC ceramic composite[J]. *Appl Organometal Chem*, 2013, 27: 166.
- [33] Yu Z J, Yang L, Min H, et al. High-ceramic-yield precursor to SiC-based ceramic: A hyperbranched polytitaniumcarbosilane bearing self-catalyzing units[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35: 851.
- [34] Liu A H, Chen J M, Ding S N, et al. Processing and characterization of cobalt silicide nanoparticle-containing silicon carbide fibers through a colloidal method and their underlying mechanism[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 4980.
- [35] Chen X J, Su Z M, Zhang L, et al. Iron nanoparticle-containing silicon carbide fibers prepared by pyrolysis of Fe(CO)₅-doped polycarbosilane fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(1): 89.
- [36] Wang H, Wu L N, Jiao J F, et al. Covalent interaction enhanced electromagnetic wave absorption in SiC/Co hybrid nanowires[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6517.
- [37] Tang B Z, Petersen R, Foucher H, et al. Novel ceramic and organometallic depolymerization products from poly(ferrocenylsilanes) via pyrolysis[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993, 523.
- [38] MacLachlan M J, Ginzburg M, Coombs N, et al. Superparamagnetic ceramic nanocomposites: synthesis and pyrolysis of ring-opened poly(ferrocenylsilanes) inside periodic mesoporous silica[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 3878.
- [39] Zaheer M, Schmalz T, Motz G, et al. Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5102.
- [40] MacLachlan M J, Ginzburg M, Coombs N, et al. Shaped ceramics with tunable magnetic properties from metal-containing polymers[J]. *Science*, 2000, 287: 1460.
- [41] Chen Z Y, Li X D, Wang J, et al. Preparation of continuous Si-Fe-C-O functional ceramic fibers[J]. *T Nonferrous Metal Soc*, 2007, 17: 987.
- [42] 陈志彦, 李效东, 王军, 等. 磁性碳化硅陶瓷先驱体聚铁碳硅烷的研究[J]. *高分子学报*, 2005, 4: 535.
- [43] Sun Q H, Lam J W Y, Xu K T, et al. Nanocluster-containing mesoporous magnetoceramics from hyperbranched organometallic polymer precursors[J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 2617.
- [44] Sun Q H, Xu K T, Peng H, et al. Hyperbranched organometallic polymers: synthesis and properties of poly(ferrocenylsilylene)s[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 2309.
- [45] Yu Z J, Yang L, Min H, et al. Single-source precursor synthesis of high temperature stable SiC/C/Fe nanocomposites from a processable hyperbranched polyferrocenylcarbosilane with high ceramic yield[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 1057.
- [46] Zaheer M, Hermannsdoerfer J, Kretschmer W P, et al. Robust heterogeneous nickel catalysts with tailored porosity for the selective hydrogenolysis of aryl ethers[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6: 91.