

学校编码: 10384
学 号: 20720101150116

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

单源聚合物先驱体法制备含过渡金属的
SiC 基复合陶瓷

Preparation of SiC-based composites containing transition
metals by a single-source polymer derived ceramic route

杨 乐

指导教师姓名: 余兆菊 副教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩时间: 2013 年 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 05 月

单源聚合物先驱体法制备含过渡金属的 SiC 基复合陶瓷

杨乐

指导教师 余兆菊副教授

厦门大学

**Preparation of SiC-based composites containing transition
metals by a single-source polymer derived ceramic route**



A Thesis Presented for Master of Science
at Xiamen University

By

Le Yang

Advisor: Associate Professor Zhaoju Yu

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

May 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 SiC 陶瓷聚合物先驱体的研究	2
1.2.1 Yajima 聚碳硅烷的研究	3
1.2.2 超支化聚碳硅烷的研究.....	4
1.2.3 其它聚合物先驱体的研究.....	10
1.3 Si-(M)-C-(B)复合陶瓷聚合物先驱体的研究	12
1.3.1 物理共混法.....	12
1.3.2 化学合成法.....	13
1.4 应用背景	20
1.4.1 陶瓷纤维.....	20
1.4.2 纤维增强陶瓷基复合材料.....	21
1.4.3 纳米复合陶瓷.....	21
1.5 课题研究背景和研究内容	22
1.5.1 课题背景.....	22
1.5.2 研究内容.....	23
参考文献	24
第二章 实验部分	33
2.1 试剂和仪器	33
2.1.1 试剂.....	33
2.1.2 仪器设备.....	33
2.2 分析测试方法	34
2.2.1 FTIR 测试方法	34
2.2.2 NMR 测试方法	34
2.2.3 GPC 测试方法.....	34
2.2.4 TGA-DTA 测试方法	34
2.2.5 XRD 测试方法	35
2.2.6 SEM 测试方法	35
2.2.7 TEM 测试方法	35
2.2.8 EDS 测试方法.....	35
2.2.9 氧含量测定方法.....	35
2.2.10 VSM 测试方法.....	35
2.3 实验方法	36
2.3.1 合成实验.....	36

2.3.2 热交联实验.....	38
2.3.3 陶瓷化实验.....	39
参考文献	41
第三章 超支化聚铁碳硅烷的合成、交联及陶瓷化研究	42
3.1 引言.....	42
3.2 结果与讨论	43
3.2.1 AHPFCS 的合成与表征.....	43
3.2.2 AHPFCS 合成的机理研究.....	50
3.2.3 AHPFCS 的交联与陶瓷化研究.....	53
3.2.4 陶瓷的微观结构.....	60
3.2.5 陶瓷的磁性能.....	64
3.3 本章小结	65
参考文献	67
第四章 硼改性超支化聚铁碳硅烷的合成、交联及陶瓷化研究	71
4.1 引言.....	71
4.2 结果与讨论	72
4.2.1 AHPFCS-B 的合成与表征.....	72
4.2.2 AHPFCS-B 的交联与陶瓷化研究.....	80
4.2.3 陶瓷的微观结构.....	84
4.2.4 陶瓷的性能.....	90
4.3 本章小结	93
参考文献	95
第五章 单体路径法制备超支化聚钛碳硅烷研究初探	98
5.1 引言.....	98
5.2 结果与讨论	99
5.2.1 HPTiCS 的结构表征	99
5.2.2 HPTiCS 的交联及陶瓷化研究	105
5.2.3 陶瓷的微观结构.....	110
5.3 结论.....	112
参考文献	113
第六章 总结与展望	116
6.1 总结.....	116
6.2 展望.....	117
附录：硕士期间发表成果	118
致谢	120

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 SiC ceramic precursors	2
1.2.1 Yajima polycarbosilanes	3
1.2.2 Hyperbranched polycarbosilanes	4
1.2.3 Other polymer precursors	10
1.3 Si-(M)-C-(B) ceramic precursors	12
1.3.1 Physical blend	12
1.3.2 Chemical synthesis	13
1.4 Applications	20
1.4.1 Ceramic fibers	20
1.4.2 Fiber reinforced ceramic matrix composites	21
1.4.3 Nanocomposites	21
1.5 Background and research contents	22
1.5.1 Background	22
1.5.2 Research contents	23
Reference	24
Chapter 2 Experimental	33
2.1 Materials and apparatus	33
2.1.1 Materials	33
2.1.2 Apparatus	33
2.2 Measurements	34
2.2.1 FTIR	34
2.2.2 NMR	34
2.2.3 GPC	34
2.2.4 TGA-DTA	34
2.2.5 XRD	35
2.2.6 SEM	35
2.2.7 TEM	35
2.2.8 EDS	35
2.2.9 Oxygen content detection	35
2.2.10 VSM	35
2.3 Experimental methods	36
2.3.1 Synthesis	36

2.3.2 Cross-linking.....	38
2.3.3 Ceramic conversion	39
Reference	41
Chapter 3 Synthesis, cross-linking and ceramic conversion of hyperbranched polyferrocabosilane	42
3.1 Introduction.....	42
3.2 Results and discussion	43
3.2.1 Synthesis and characterization of AHPFCS.....	43
3.2.2 Synthesis mechanism of AHPFCS.....	50
3.2.3 Cross-linking and ceramic conversion of AHPFCS.....	53
3.2.4 Microstructure of ceramics	60
3.2.5 Magnetic properties of ceramics	64
3.3 Conclusions.....	65
Reference	67
Chapter 4 Synthesis, cross-linking and ceramic conversion of boron-modified hyperbranched polyferrocabosilane	71
4.1 Introduction.....	71
4.2 Results and discussion	72
4.2.1 Synthesis and characterization of AHPFCS-B.....	72
4.2.2 Cross-linking and ceramic conversion of AHPFCS-B.....	80
4.2.3 Microstructure of ceramics	84
4.2.4 Properties of ceramics.....	90
4.3 Conclusions.....	93
Reference	95
Chapter 5 Preliminary studies on the synthesis of hyperbranched polytitanocarbosilane via monomer route	98
5.1 Introduction.....	98
5.2 Results and discussion	99
5.2.1 Structure characterization of HPTiCS.....	99
5.2.2 Cross-linking and ceramic conversion of HPTiCS	105
5.2.3 Microstructure of ceramics	110
5.3 Conclusions.....	112
Reference	113
Chapter 6 Summary and forecast.....	116
6.1 Summary.....	116
6.2 Forecast.....	117
Appendix.....	118
Acknowledgements.....	120

摘要

碳化硅 (SiC) 陶瓷具有高强高模、耐高温、低密度、抗腐蚀、抗氧化等优异的物理与化学性能, 在信息、机械、能源、航空航天等领域有着广泛的应用, 更被认定为 21 世纪航空航天领域最有前景的材料。目前, 聚合物先驱体陶瓷 (PDC) 法是制备 SiC 陶瓷的主要方法, 而聚碳硅烷 (PCS) 作为 PDC 法制备 SiC 陶瓷的先驱体被广泛研究。随着科技的进步, 各应用领域对 SiC 陶瓷的性能提出了更高要求, 目前, 制备高性能 SiC 陶瓷的主要方法是在聚碳硅烷中引入异质元素。因此, 为了制备性能更加优异的 SiC 陶瓷, 关键在于含异质元素聚碳硅烷的合成。

本文通过聚合物路径法和单体路径法合成了一系列含过渡金属元素 (Fe、Ti) 的聚碳硅烷, 再经交联、热解得到了含过渡金属的 SiC 基复合陶瓷, 主要考察了这些含异质元素聚碳硅烷的合成、交联及其陶瓷化研究。通过傅里叶红外光谱 (FTIR)、核磁共振波谱 (NMR)、凝胶渗透色谱 (GPC) 等测试方法分析了先驱体的化学结构、组成及分子量; 采用傅里叶红外光谱 (FTIR)、固体核磁共振波谱 (MAS NMR)、热重分析 (TGA)、X-射线粉末衍射 (XRD)、能量分散谱仪 (EDS)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、振动磁强计 (VSM) 等对先驱体的交联、陶瓷化过程和所得陶瓷产物的组成、热行为、结晶行为、微观结构和磁性能等进行了表征。

首先, 以无氧的乙烯基二茂铁 (VF) 为铁源, 在氯铂酸的异丙醇溶液的催化下和含烯丙基的液态超支化聚碳硅烷 (AHPCS) 发生反应, 制备了超支化聚铁碳硅烷 (AHPFCS), 再经交联、热解得到了具有磁性的 SiC 陶瓷。研究表明: 在催化剂作用下, AHPCS 中的 Si-H 或 C=C 与 VF 中的 C=C 发生了加成反应, 制得了低氧含量的具有超支化结构的聚铁碳硅烷; VF 的引入促进了先驱体的交联, 并显著地提高了陶瓷产率; 在 1300 °C 热解制备得到的陶瓷中, 大小约为 10nm 的 α -Fe 磁性纳米晶粒均匀地分布在 SiC(O) 的陶瓷基体中, 使得陶瓷展现出良好的软磁性, 并可通过控制先驱体中 VF 的引入量来调控陶瓷中 Fe 元素的含量以及陶瓷的磁性能。

其次, 以 9-BBN 为硼源, 通过 9-BBN 中的 B-H 与 AHPFCS 中的 C=C 发生

硼氢化加成反应对 AHPFCS 进行改性, 制备得到了具有超支化结构的硼改性聚铁碳硅烷 (AHPFCS-B)。研究表明: 9-BBN 的引入对 VF 上茂基的吸收峰产生了影响, 改变了 Fe 元素在先驱体和交联样品中的化学环境; 9-BBN 将更多 VF 固定在了先驱体中, 使得陶瓷中 Fe 元素含量增加, 减少了 VF 由于沸点低造成的损失; 少量硼元素 (不超过 1%) 的引入能提高先驱体的陶瓷产率以及陶瓷的高温致密性, 改善了陶瓷的烧结性能; 先驱体在 1500 °C 热解得到的陶瓷中, 存在着 β -SiC、 α -SiC、石墨、 α -Fe 和 FeB 的结晶, 其中铁元素以 α -Fe 和 FeB 两种铁磁性结晶颗粒的形式存在于陶瓷中; 另外, 硼元素的引入提高了陶瓷的饱和磁化强度。

最后, 首次以 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 和二氯二茂钛 (Cp_2TiCl_2) 为原料, 通过格氏偶合反应和还原反应, 合成了超支化聚钛碳硅烷 (HPTiCS)。研究表明: Ti 元素以化学键的形式链接在了先驱体的分子链上, 在先驱体中达到了原子级别的分散; 相比由 $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ 通过同样路径制备得到的 HBPCS, HPTiCS 的陶瓷产率得到了显著提高 (1200 °C 时提高约 33wt%), 而且陶瓷的致密性也得到了明显改善。

关键词: 超支化; 乙烯基二茂铁; 二氯二茂钛; 碳化硅; 单源先驱体

Abstract

Silicon carbide (SiC) ceramic has been widely applied in high technology fields such as information, machinery, energy, aviation and aerospace, because of its superior physical and chemical performance such as high-strength, high modulus, high temperature resistant, low density, corrosion resistant and antioxidant, and it is considered as one of the most brilliant materials applied in aviation and aerospace in twenty-one century. Nowadays, the main preparation method of SiC ceramic is polymer derived ceramic (PDC), and polycarbosilanes (PCSs) are extensively studied as the precursor of SiC prepared via the PDC route. However, with the development of technology, higher requests to the properties of SiC ceramic put forward in each application field, and the main method for preparation of high-performance SiC ceramic is the introduction of heterogeneous elements to the PCSs. Hence, for obtaining higher performance SiC ceramic, the key point is to synthesize the PCSs with heterogeneous elements.

In our work, a series of hyperbranched polycarbosilanes with transition metals (Fe, Ti) were synthesized via polymer route or monomer route. SiC based composites were obtained after cross-linking and pyrolysis of the resultant precursors. Thus, our research interests mainly focus on the synthesis, cross-linking and polymer-to-ceramic conversion of precursors as well as the properties of the resultant ceramics. The structure, composite and molecular weight of precursors were investigated by Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) and gel permeation chromatography (GPC). The cross-linking, the structural evolution during the polymer-to-ceramic conversion of as-synthesized precursors were studied by FTIR, solid-state ^{13}C magic angle spinning (MAS NMR) and thermal gravimetric analysis (TGA). The composition, thermal behavior, crystallization, microstructure and magnetic properties of resultant ceramics were investigated by energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and vibrating sample magnetometer (VSM)

system.

Firstly, magnetic SiC ceramics were obtained after cross-linking and pyrolysis of hyperbranched polyferrocenosilane (AHPFCS), which was synthesized by reactions between oxygen-free vinylferrocene (VF) and allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) with isopropyl alcohol solution of chloroplatinic acid as a catalyst. The results show that the as-synthesized precursor has hyperbranched structure and low oxygen content via addition reactions between the Si-H or C=C in AHPCS and C=C in VF. The introduction of VF improves the cross-linking of the precursors and ceramic yields significantly. It is suggested in the 1300 °C resultant magnetic SiC ceramics, α -Fe nanoparticles (~10nm) were uniformly dispersed in amorphous SiC(O) matrix, which might be responsible for the soft magnetization of the ceramics. Moreover, iron content of the ceramics could be easily controlled by the amount of VF in the precursors, leading to the tailored magnetic properties.

Secondly, boron-modified AHPFCS precursors with hyperbranched structure namely AHPFCS-Bs, were prepared by the hydroboration between B-H in 9-borabicyclo [3, 3, 1] nonane (9-BBN) and C=C in AHPFCS. The results show that cyclopentadienyl resonance in VF has changed after the introduction of 9-BBN, which indicates that chemical environment of iron element had also changed in precursors and cross-linked samples. The iron content in ceramics increases with the introduction of 9-BBN into the precursors, due to the mass loss of VF caused by low boiling point decreasing. The results also show that the incorporation of a small amount of boron (≤ 1 wt%) into precursors could increase the ceramic yield and improve sintering and ceramic densification to some extent. It indicates that the 1500 °C ceramics contained β -SiC, α -SiC, graphite, and the iron element in ceramics as the form of α -Fe and FeB ferromagnetic particles. Furthermore, the saturation magnetization of the ceramics increases by the introduction of boron element.

Finally, hyperbranched polytitanocarbosilane (HPTiCS) was firstly synthesized by Grignard coupling reaction and reduction reaction, using (chloromethyl) trichlorosilane ($\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$), (chloromethyl)methyldichlorosilane ($\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{Cl}$) and bis(cyclopentadienyl)titanium dichloride (Cp_2TiCl_2) as raw materials. The results

suggest that the titanium element inserts into the molecular chain in the form of chemical bonding, and dispersed in the precursors at atomic level. In comparison with HBPCS prepared by the same route using $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ and $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{Cl}$ as raw materials, the ceramic yield of HPTiCS significantly increases, which is ca. 33 wt% higher than that of HBPCS in 1200 °C, and the ceramic densification is improved as well.

Keywords: Hyperbranched; Vinylferrocene; Bis(cyclopentadienyl)titanium dichloride; Silicon carbide; Single source precursor

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

20 世纪 70 年代，材料、信息和能源被誉为当代文明的三大支柱。其中，材料的发展总是与人类文明的发展息息相关，而新材料又是推动科学进步的关键之一，可见新材料的开发对于科学进步有着至关重要的作用。材料按成分可分为金属材料、有机高分子材料、无机非金属材料（即陶瓷材料）和复合材料四大类。陶瓷材料原子间具有很强的化学键（原子键或共价键）从而赋予了其高强高模、高硬度、耐高温、耐腐蚀、耐辐射、抗冲击、低膨胀系数等优越的光、电、热、磁、化、力学性能，被广泛应用于信息、机械、能源、航空航天等领域^[1]。

陶瓷材料根据其元素组成不同可以分为：氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷、硅化物陶瓷和硼化物陶瓷^[2]。其中碳化硅（SiC）陶瓷的硬度很高（莫氏硬度为 9.2~9.5，显微硬度为 33400MPa），热导率高（大约为 Si₃N₄ 陶瓷的 2 倍），热膨胀系数低（大约为 Al₂O₃ 陶瓷的 1/2），具有优异的高温强度和抗高温蠕变能力，且抗热震性好、化学稳定性高（不溶于一般的酸和混合酸中）^[3,4]。这些优异的性能使得 SiC 陶瓷被认定为 21 世纪航空航天领域最有应用前景的材料^[5]。

目前制备 SiC 陶瓷的主要方法有：烧结法、化学气相沉积法（Chemical Vapor Deposition, CVD）和聚合物先驱体陶瓷（Polymer-Derived Ceramics, PDC）法。烧结法制备陶瓷需经过微粉制备、压制成型、烧结、加工等多个步骤，工艺复杂，且所得陶瓷的可靠性差、成本高。CVD 法^[6,7]制备得到的陶瓷基复合材料纯度高、C/Si 比可计量，但难以得到高密度材料，且高温性能差、速度慢、成本高，所能制备的材料厚度有限，不适合制备形状复杂的复合材料构件。

PDC 法是指以有机聚合物为先驱体，经高温热裂解制备无机陶瓷的方法。在 20 世纪 60 年代，Ainger 和 Chantrell 等^[8,9]便对 PDC 法制备无氧陶瓷做了相关报道，随后，Verbeek 等人^[10-12]使用聚硅氮烷（Polysilazane, PSZ）、聚碳硅烷（Polycarbosilane, PCS）等为先驱体制备了耐高温的小直径 Si₃N₄/SiC 纤维。1975 年，Yajima 课题组^[13]以聚碳硅烷为先驱体纺丝，再通过不熔化处理、高温裂解等步骤，成功制备出 SiC 陶瓷纤维，开辟了有机高分子制备无机陶瓷纤维的新领

域，为 PDC 法制备高性能陶瓷纤维奠定了基础。

相比烧结法和 CVD 法，PDC 法具有其独特的优势，主要体现在：（1）可通过设计有机高分子先驱体来调控陶瓷的组成、微结构及性能；（2）陶瓷化过程不需要添加烧结助剂，避免了陶瓷内部显微结构不均匀对其强度和可靠性的影响；（3）不受材料形状和尺寸的影响，可广泛用于陶瓷纤维、陶瓷粉末、陶瓷涂层和陶瓷基复合材料等多种陶瓷材料的制备；（4）可在常压和较低温度烧成，如 PCS 在 850 °C 即可基本完成陶瓷化，转变为 SiC 陶瓷^[14-16]。

PDC 法的研究主要集中在先驱体的设计和先驱体向陶瓷转变的过程两个方面，先驱体的种类和分子结构不仅对陶瓷组成产生影响，也影响着陶瓷的相分布和微观结构，因此先驱体的结构设计和合成是 PDC 法中至关重要的一步^[15]。有用的先驱体应满足如下要求：（1）合成先驱体的单体容易获得且价格低廉，先驱体可通过合成路线的设计得到目标结构；（2）先驱体为液体或可溶可熔的固体，以便于加工；（3）先驱体在室温下稳定且具有活性基团，可自身交联固化；（4）裂解过程中逸出气体少，陶瓷产率高^[16,17]。

如今被广泛研究的先驱体有聚硅烷（Polysilane, PS）、聚碳硅烷（PCS）、聚硅氮烷（PSZ）、聚硅氧烷（Polysiloxane, PSO）等，其中聚碳硅烷（PCS）作为性能优异的 SiC 陶瓷先驱体，被广泛用于制备各种 SiC 基陶瓷材料，是近几十年来人们高度关注和研究的热点。

1.2 SiC 陶瓷聚合物先驱体的研究

SiC 陶瓷的先驱体聚碳硅烷(PCS)是一种主链由 Si-C-Si 构成的有机聚合物，含有 Si-H 及少量的 Si-O 等结构单元，分子结构中的活性官能团（如 Si-H）易和其他物质发生化学反应或自身发生化学反应。聚碳硅烷最重要的特性是在非氧化性气氛中或真空气氛中烧到 850 °C 以上即可转变为 SiC 陶瓷，在此转变过程中，聚碳硅烷首先发生交联反应形成空间网状结构，随后高温裂解脱去侧链上的甲基等有机基团，经历有机到无机化转变过程以及陶瓷晶体结构不断完善的过程，最终得到 SiC 陶瓷晶体。

聚碳硅烷主要分为 Yajima 聚碳硅烷和超支化聚碳硅烷两大类，除此之外，线型聚碳硅烷以及树枝状聚碳硅烷等也可作为 SiC 陶瓷的先驱体。对于聚碳硅烷

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库