学校编码：10384　　分类号　　密级
学号：20720091150073　　UDC

厦门大学

硕　士　学　位　论　文

液态聚硅氮烷的改性及在 SiCN 基复合陶瓷制备中的应用

Modification of Polysilazanes and their Application in the Preparation of SiCN-based Ceramic Composites

周 聪

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：2012 年 5 月
论文答辩时间：2012 年 6 月

答辩委员会主席：
评　　阅　　人：

2012 年 5 月

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

Content

摘 要

聚合物先驱体陶瓷（PDC）法采用化学方法合成聚合物先驱体，然后成型、热解制备陶瓷，开辟了有机高分子制备无机陶瓷的新途径。PDC 法的优势在于可通过先驱体的分子设计从而控制陶瓷的组成和微结构，从而调控陶瓷的性能。聚硅氮烷是一类重要的陶瓷先驱体，其烧结制备 SiCN 和 Si_3N_4 陶瓷具有良好的物理、化学和机械性能，不仅是优良的耐高温材料，在微电子器件、锂离子电池等方面也有着广阔的应用前景。

本文以促进聚合物先驱体交联，提高陶瓷产率和陶瓷高温稳定性，以及制备磁性功能陶瓷为目的，设计和制备了一系列金属和硼掺杂改性的共聚聚硅氮烷，对其进行交联和陶瓷化研究，并评价最终陶瓷的耐高温性能和磁性能。采用傅立叶红外光谱（FT-IR）、核磁共振（NMR）、凝胶渗透色谱（GPC）等测试方法分析产物的化学结构、组成和分子量；用 FT-IR、热重分析（TGA）、X 射线衍射（XRD）、扫描电镜（SEM）、高分辨透射电镜（TEM）、能谱仪（EDS）、振动磁强计（VSM）等方法对先驱体的交联和陶瓷化产物的组成、热行为、结晶行为、微观结构和磁性能等进行表征。

首先，采用 Cp_2TiCl_2 与 CPSZ 共混制备了一系列不同 Ti 含量的含钛聚硅氮烷杂化先驱体（PTSZ）。结果表明：Cp_2TiCl_2 的引入促进了 PTSZ 先驱体中的脱氢耦合、硅氢加成反应，有效地促进了先驱体的交联，并最终提高了陶瓷产率，在 1200℃ 时陶瓷产率可以达到 75.2%；从先驱体到无机陶瓷的转换在 900℃ 基本完成，得到无定型的陶瓷产物；进一步升高温度，陶瓷中开始出现结晶，Ti 元素主要以 TiC 的形式存在，得到 SiCN/TiC 复相陶瓷。

其次，以 $Fe(acac)_3$ 与 CPSZ 反应制备了一种液态的含铁聚硅氮烷先驱体（PFSZ），烧结后得到 SiCNFe 磁性陶瓷。结果表明，CPSZ 与 $Fe(acac)_3$ 之间发生了化学反应，$Fe(acac)_3$ 的加入使陶瓷产率提高约 25%；α-Fe 是陶瓷中唯一的磁性结晶，大小为 10~20 nm，均匀的分布在的 SiCN(O)陶瓷基体中，使得陶瓷具有良好的软磁性，陶瓷中的 Fe 含量和磁性能都可以通过先驱体中的 $Fe(acac)_3$ 的引入量的改变来进行调控。

最后，利用二甲基胺硼烷（DMAB）与 CPSZ 的硼氢加成和脱氢耦合反应，制得了一系列不同硼含量的聚硼硅氮烷（PBSZ）先驱体。结果表明：DMAB 的引入使得先驱体中生成 B-N 键，并且促进了先驱体的交联；陶瓷产率得到明显提高；陶瓷中的硼以 BN 的形式存在，BN 抑制了陶瓷的结晶，抑制了 Si_3N_4 的分解，显著提高了陶瓷的耐高温性能，陶瓷致密度提高，表面孔洞和晶粒尺寸减小。

关键词：聚硅氮烷；改性；陶瓷复合材料；氮化硅；碳化硅

Abstract

The preparation of polymer derived ceramics (PDCs) involves synthesis of polymeric precursors, followed shaping, and final pyrolysis. The PDC route enabled significant technological breakthrough in ceramic science and technology, with polymers as starting materials. The composition and microstructure of ceramics are directly influenced by the molecular design of the preceramic precursors, thus there is an emormous potential in tuning the properties of the PDCs by using tailored polymers. Polysilazane (PSZ) is one of the important preceramic polymers. The PSZ-derived Si-C-N and Si_3N_4 ceramics show great physical, chemical and mechanical properties. They are not only used as high temperature resistant materials, but also promising in the fields of microelectronic devices and lithium ion battery, etc.

In order to improve the cross-linking of the polymeric precursors, increase the ceramic yield, improve the thermal stability of the final ceramics and prepare the magnetoceramics, our research interests focus on the metal and boron-modified copolysilazanes (CPSZs), including their cross-linking and ceramization. Moreover, the thermal stability and magnetic properties of the final ceramics were evaluated. The structure, composition and molecular weight of the precursors were investigated by Fourier transformed infrared (FT-IR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), and gel permeation chromatography (GPC). The composition, crystallization, microstructure and magnetic properties of resultant ceramics were studied by FT-IR, thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and vibrating sample magnetometer system (VSMs).

Firstly, CPSZ/Cp_2TiCl_2 hybrid precursors (PTSZ) with different Ti content were prepared by the blending of CPSZ and Cp_2TiCl_2. It was suggested that the introduction of Cp_2TiCl_2 improved the cross-linking of the hybrid precursors via transamina, hydrosilation and dehydrocoupling reactions, which was responsible for a relatively high ceramic yield of 75.2% at 1200 ℃. The polymer-to-ceramic conversion was complete at 900 ℃, and it gave an amorphous ceramic. Further heating induced partial crystallization, and the Ti element was in the form of TiC in the SiCN/TiC composite ceramics.

Secondly, SiCNFe magnetoceramics were obtained by the pyrolysis of iron-modified CPSZ (PFSZ) precursors which were synthesized by using CPSZ and $Fe(acac)_3$ as starting materials. The results showed the chemical reaction between the CPSZ with $Fe(acac)_3$ did occur. The ceramic yield of PFSZ precursor is ca. 25% higher than original PSZ. It was also suggested that α-Fe nanoparticles (10~20 nm) were uniformly dispersed in amorphous SiCN(O) matrix, which might be responsible for the soft magnetization of the resultant SiCNFe ceramics. Moreover, iron contents and magnetic properties of SiCNFe ceramics could be easily controlled by the amount of $Fe(acac)_3$ in the precursors.

Finally, boron-modified polysilazane (PBSZ) precursors were prepared by the chemical reactions of CPSZ and dimethylamine broane (DMAB), involving hydroboration and dehydrocoupling reactions . The results indicated that the B-N covalent bonds were formed in the PBSZ precursors. The introduction of DMAB improved the cross-linking of precursors and the ceramic yields. It was suggested that the BN suppressed the crystallization of ceramics and the decomposition of Si_3N_4. As a result, the size of micropores and crystallite dimension were reduced, while the thermal stability and the density of ceramics were dramatically promoted.

Keywords: Polysilazane; Modification; Ceramic composite; Silicon nitride; Silicon carbide

缩略语表

BN .... 氮化硼（Boron nitride）

CFRCMC　连续纤维增强陶瓷基复合材料（Continuous-fiber-reinforced ceramic matrix composite）

CMC.. 陶瓷基复合材料（Ceramic matrix composite）

CPSZ .... 共聚聚硅氮烷（Co-polysilazane）

CVD .... 化学气相沉积法（Chemical vapor deposition）

DMAB.. 二甲基胺硼烷（Dimethylamine broane ）

EDS .... X 射线能谱（Energy dispersive spectroscope）

FT-IR.. 傅立叶红外光谱法（Fourier transformed infrared）

GPC.. 凝胶渗透色谱（Gel permeation chromatography）

NMR .... 核磁共振谱（Nuclear magnetic resonance）

PBSZ .... 聚硼硅氮烷（Polyboronsilazane）

PCS .... 聚碳硅烷（Polycarbosilane）

PS .... 聚硅烷（Polysilane）

PSZ.. 聚硅氮烷（Polysilazane）

SEM .... 扫描电镜（Scanning electron microscope）

Si-B-C-N .... 硅硼碳氮（Silicon boroncarbonitride）

SiC.. 碳化硅（Silicon carbide）

SiCN .... 硅碳氮（Silicon carbonitride）

Si_3N_4 .... 氮化硅（Silicon nitride）

TADB..................................... Cl_3Si-NH-BCl_2（Trichlorosilylaminodichloroborane）

TEM .... 透射电镜（Transmission electron microscopy）

TGA .... 热重分析（Thermal gravimetric analysis）

THF .... 四氢呋喃（Tetrahydrofuran）

VSM .... 振动样品磁强计（Vibrating sample magnetometer）

XRD .... X 射线粉末衍射（X-ray diffraction）