

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20720121150061

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕士学位论文

无模板聚合物先驱体法制备磁性 SiOC 基微孔陶瓷及其应用

Template-free method to fabricate polymer-derived microporous SiOC ceramic composite with magnetic property and its application

张 佩

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: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2015 年 05 月

**Template-free method to fabricate polymer-derived  
microporous SiOC ceramic composite with magnetic  
property and its application**



A Thesis Presented for Master of Science  
at Xiamen University

By

**Pei Zhang**

**Advisor: Associate Professor Zhaoju Yu**

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

May 2015

## 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 .....	II
Abstract.....	IV
第一章绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 聚合物先驱体陶瓷法制备多孔陶瓷 .....	2
1.2.1 模板法 .....	3
1.2.2 无模板法 .....	6
1.3 磁性金属改性聚碳硅烷的研究 .....	10
1.3.1 纤维 .....	11
1.3.2 纳米复相陶瓷 .....	11
1.3.3 低维纳米材料 .....	14
1.4 Fe 催化降解应用研究 .....	15
1.5 研究背景及目的 .....	16
参考文献 .....	18
第二章实验部分 .....	27
2.1 试剂和仪器 .....	27
2.1.1 试剂 .....	27
2.1.2 仪器设备 .....	27
2.2 分析测试方法 .....	27
2.2.1 FTIR 测试方法 .....	28
2.2.2 NMR 测试方法 .....	28
2.2.3 N <sub>2</sub> 吸附测试方法 .....	28
2.2.4 TGA-MS 测试方法 .....	28
2.2.5 XRD 测试方法 .....	28
2.2.6 SEM 测试方法 .....	28
2.2.7 TEM 测试方法 .....	28
2.2.8 EDS 测试方法 .....	29
2.2.9 VSM 测试方法 .....	29
2.2.10 电磁参数测试方法 .....	29
2.2.11 紫外可见分光光度计测试方法 .....	29
2.3 实验方法 .....	29
2.3.1 合成实验 .....	29
2.3.2 热交联实验 .....	30
2.3.3 陶瓷化实验 .....	30
2.3.4 催化降解实验 .....	31
参考文献 .....	32

<b>第三章单源聚合物先驱体法制备 Fe/SiOC 磁性微孔陶瓷及其在催化染料降解方面的应用</b> .....	33
3.1 引言 .....	33
3.2 结果与讨论 .....	34
3.2.1 AHPCS-Fe 的合成与表征 .....	34
3.2.2 AHPCS-Fe 的合成机理研究 .....	37
3.2.3 AHPCS-Fe 的交联与陶瓷化研究 .....	40
3.2.4 Fe/SiOC 微孔陶瓷的表征及成孔机理分析 .....	48
3.2.5 催化降解应用研究探索 .....	51
3.3 本章小结 .....	59
参考文献 .....	60
<b>第四章 Fe/SiOC 纳米复相陶瓷的制备及其吸波性能研究</b> .....	64
4.1 引言 .....	64
4.2 结果与讨论 .....	65
4.2.1 陶瓷微结构演变 .....	65
4.2.2 陶瓷磁性能 .....	73
4.2.3 陶瓷吸波性能 .....	77
4.3 本章小结 .....	84
参考文献 .....	86
<b>第五章 Co/SiOC 纳米复相陶瓷的制备及其吸波性能研究</b> .....	89
5.1 引言 .....	89
5.2 结果与讨论 .....	90
5.2.1 AHPCS-Co 的合成与表征 .....	90
5.2.2 AHPCS-Co 的交联与陶瓷化研究 .....	93
5.2.3 Co/SiOC 微(介)孔陶瓷的制备及表征 .....	96
5.2.4 陶瓷微结构演变 .....	97
5.2.5 陶瓷磁性能 .....	100
5.2.6 陶瓷吸波性能 .....	101
5.3 本章小结 .....	104
参考文献 .....	105
<b>第六章总结与展望</b> .....	107
6.1 总结 .....	107
6.2 展望 .....	108
<b>附录：硕士期间发表成果</b> .....	109
<b>致谢</b> .....	110

## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	II
<b>Abstract in English</b> .....	IV
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Synthesis of porous ceramics via polymer-derived ceramic route.....	2
1.2.1 Template-assisted technique.....	3
1.2.2 Template-free technique.....	6
1.3 Magnetic metal modified polycarbosilane.....	10
1.3.1 Fibers.....	11
1.3.2 Nanocomposite ceramics.....	11
1.3.3 Low-dimensional nanomaterials.....	14
1.4 Degradation application of iron-containing compound.....	15
1.5 Background and objective of this thesis.....	16
References.....	18
<b>Chapter 2 Experimental</b> .....	27
2.1 Materials and apparatus.....	27
2.1.1 Materials.....	27
2.1.2 Apparatus.....	27
2.2 Measurements.....	27
2.2.1 FTIR.....	27
2.2.2 NMR.....	28
2.2.3 N <sub>2</sub> adsorption analysis.....	28
2.2.4 TGA-MS.....	28
2.2.5 XRD.....	28
2.2.6 SEM.....	28
2.2.7 TEM.....	28
2.2.8 EDS.....	29
2.2.9 VSM.....	29
2.2.10 Electromagnetic parameters.....	29
2.2.11 UV-visible spectrophotometer.....	29
2.3 Experiment methods.....	29
2.3.1 Synthesis.....	29
2.3.2 Ceramic conversion.....	30
2.3.3 Ceramic conversion.....	30
2.3.4 Catalytic degradation.....	31
References.....	32

<b>Chapter 3 Single-source-precursor synthesis and catalytic application of magnetic microporous Fe/SiOCceramics</b> .....	33
3.1 Introduction.....	33
3.2 Results and discussion.....	34
3.2.1 Synthesis and characterization of AHPCS-Fe.....	34
3.2.2 Synthesis mechanism of AHPCS-Fe.....	37
3.2.3 Cross-linking and ceramic conversion of AHPCS-Fe.....	40
3.2.4 Characterization and pore formation mechanism of Fe/SiOCmicroporous ceramics.....	48
3.2.5 Preliminary studies on catalytic degradation of dyes.....	51
3.3 Conclusions.....	59
References.....	60
<b>Chapter 4 Synthesis and microwave absorption properties of Fe/SiOC ceramic nanocomposites</b> .....	64
4.1Introduction.....	64
4.2 Results and discussion.....	65
4.2.1 Microstructure evolution of ceramics.....	65
4.2.2 Magnetic properties of ceramics.....	73
4.2.3 Microwave absorption properties of ceramics.....	77
4.3 Conclusions.....	84
References.....	86
<b>Chapter 5 Synthesis and microwave absorption properties of Fe/SiOC ceramic nanocomposites</b> .....	89
5.1 Introduction.....	89
5.2 Results and discussion.....	90
5.2.1 Synthesis and characterization of AHPCS-Co.....	90
5.2.2 Cross-linking and ceramic conversion of AHPCS-Co.....	93
5.2.3 Synthesis and characterization of Co/SiOC microporous ceramics.....	96
5.2.4 Microstructure evolution of ceramics.....	97
5.2.5 Magnetic properties of ceramics.....	100
5.2.6 Microwave absorption properties of ceramics.....	101
5.3 Conclusions.....	104
References.....	105
<b>Chapter 6 Summary and forecast</b> .....	107
6.1 Summary.....	107
6.2Forecast.....	108
<b>Appendix</b> .....	109
<b>Acknowledgements</b> .....	110



厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘 要

采用无模板的聚合物先驱体陶瓷(PDC)法制备多孔陶瓷,是指利用聚合物先驱体自身陶瓷化过程或高温碳热还原等反应过程中逸出的气体成孔。但由于先驱体在陶瓷化转变过程中有明显的体积收缩,导致基体和孔不稳定。因此,如何在较高的热解温度(600-800℃)下制备稳定的多孔陶瓷仍是研究的难点。此外,虽然关于多孔陶瓷制备的研究较多,但关于多孔陶瓷后续的实际应用(如分离、催化等)并未进行深入探索。因此如何将制备出的多孔陶瓷转化为应用,仍需进一步的研究。

本文基于上述问题,采用含磁性金属的乙酰丙酮化合物对聚碳硅烷进行改性,在 600-700℃下热解后制备出稳定的 SiC 基微孔陶瓷,并对其在催化染料降解领域的应用进行探索。此外磁性金属的引入会赋予陶瓷一定的电磁性能,有望提高陶瓷的电磁损耗及吸波性能。

首先,以乙酰丙酮金属化合物( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ )改性后的烯丙基超支化聚碳硅烷(AHPCS)为原料,通过 PDC 法,利用先驱体热解时逸出的小分子气体成孔制备 Fe/SiOC 微孔及 Co/SiOC 微(介)孔陶瓷。结果表明,乙酰丙酮金属化合物的引入有利于微孔陶瓷的制备,其贡献在于:(1) 分解过程中产生  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  气体成孔;(2) 提高先驱体的交联程度,一定程度防止孔的收缩和坍塌;(3) 分解后原位自生形成的金属/金属氧化物充当惰性填料,增强基体稳定性,防止孔坍塌。

其次,以 Fe/SiOC 微孔陶瓷为催化剂载体,利用磁性将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒吸至表面,配合  $\text{H}_2\text{O}_2$  对二甲酚橙进行催化氧化,对 Fe/SiOC 微孔陶瓷在催化染料降解领域的应用进行探索。结果表明,将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒负载到 Fe/SiOC 微孔陶瓷后,可起到加速催化二甲酚橙氧化的效果。

最后,以上述制备的 AHPCS-Fe、AHPCS-Co 先驱体在 1100~1500℃的高温下热解,制得纳米复相陶瓷,并对陶瓷的电磁性能及吸波性能进行考察。结果表明, $\text{Fe}(\text{acac})_3$  / $\text{Co}(\text{acac})_3$  可促进  $\beta$ -SiC 结晶,使陶瓷平均介电损耗从 0.045 提高至 0.15 以上,并赋予陶瓷磁损耗,提高了陶瓷的吸波性能。

关键词：无模板法；乙酰丙酮铁(钴)；微孔陶瓷；催化降解；吸波性能

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Template-free synthesis of polymer-derived microporous ceramics is developed based on the release of gaseous by-products during the pyrolytic transformation of polymeric precursors or the carbothermal reaction of ceramics. However, owing to the significant volume shrinkage, the pores generated during the polymer-to-ceramic transformation are not stable and disappear as the thermolysis temperature increases. Therefore, fabricating stable porous ceramics at relatively high pyrolysis temperatures (600-800 °C) is still challenging in the field of PDC. In addition, little attention was paid on the applications of porous ceramics.

In this thesis, microporous SiC-based ceramics were fabricated by the thermolysis of magnetic-metal-modified polycarbosilanes at 600-700 °C. And then, catalytic application of Fe/SiOC microporous ceramics was investigated as an organic dye as a model molecule. The introduction of magnetic metal endows the resultant ceramics magnetic properties and improves magnetic loss and microwave absorption properties of the ceramic nanocomposites as well.

Firstly, Fe/SiOC microporous and Co/SiOC micro/mesoporous ceramics were successfully fabricated by the pyrolysis (600-700 °C) of ferric acetylacetonate ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) and cobalt acetylacetonate ( $\text{Co}(\text{acac})_3$ ) modified allylhydridopolycarbosilane (AHPCS), respectively. The results show that the introduction of acetylacetonate metal compound contributes to preparing microporous ceramics, as follows: (1) its decomposition evolves gas molecules such as CO and  $\text{CO}_2$ , which facilitates the formation of pores; (2) it increases the cross-linking degree of precursors, which reduces the shrinkage and collapse of pores; (3) its decomposition in situ forms nanofillers including metal and/or metal oxides, which reinforce the nanoporous structure and reduce collapse of the nanopores as a result of viscous flow.

Secondly,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles (MNPs) were immobilized onto the surface of Fe/SiOC microporous ceramics by magnetic attraction and used to catalyze the degradation of xylene orange with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant, which shows significantly enhanced catalytic degradation of xylene orange, compared with the pure

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.

Finally, Fe/SiOC and Co/SiOC ceramic nanocomposites were prepared by the pyrolysis of AHPCS-Fe and AHPCS-Co at 1100~1500°C, respectively, and their electromagnetic and microwave absorption properties were thus investigated. The results show that the introduction of metals improves the growth of β-SiC crystalline, the average dielectric loss (from 0.045 to 0.15) and magnetic loss of the final ceramic nanocomposites.

**Keywords:** Template-free method; Ferric acetylacetonate and Cobalt acetylacetonate; Microporous ceramic; Catalytic degradation; Microwave absorption property

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

陶瓷材料与金属材料、有机高分子材料并称为三大固体材料，它的出现和使用远早于金属和塑料，是现代生活中不可或缺的材料之一。随着科技的不断进步，陶瓷材料经历了从传统陶瓷-先进陶瓷-纳米陶瓷的发展<sup>[1]</sup>，以满足更多日益苛刻的需求。根据性能，先进陶瓷可分为结构陶瓷和功能陶瓷。其中多孔陶瓷是一类经高温热解，内部含有较多孔洞的特殊陶瓷材料<sup>[1-3]</sup>：既能满足材料功能上的需求，又可作为结构陶瓷使用，如SiC基多孔陶瓷。由于结构独特，多孔陶瓷兼具低密度、低热导率、比表面积大等诸多优点，可广泛应用于催化剂载体、气液分离、保温和热交换材料等领域<sup>[4-5]</sup>。

孔径大小是多孔陶瓷孔结构的最重要特征。根据 IUPAC 分类，孔径小于 2nm 定义为微孔陶瓷，孔径在 2nm~50nm 为介孔陶瓷，孔径大于 50nm 为大孔陶瓷(如图 1-1 所示)。孔结构(包括孔径大小、孔径分布等)的差异会直接影响多孔陶瓷的应用范围<sup>[6]</sup>。如微孔陶瓷<sup>[7-8]</sup>的平均孔径小、孔隙率高、比表面积大、孔道曲折，能够应用于细菌过滤、固定微生物等众多领域；介孔陶瓷<sup>[9]</sup>孔径在 2nm~50nm 范围内可调，更易于制备有序的孔结构，在发展新能源材料方面多有应用，可用于制作电解隔膜材料及多孔电极；大孔陶瓷可用于过滤物尺寸及过滤量较大的领域。

多孔陶瓷制备方法众多<sup>[3,10,11]</sup>，包括传统的固态粒子烧结法、有机泡沫浸渍法、溶胶-凝胶法、发泡法等。但这些方法都有各自明显的不足，如固态粒子烧结法所制陶瓷孔隙率低，成为限制其应用的关键；有机泡沫浸渍法难以控制多孔陶瓷的形状，并且有机物的燃烧会污染环境；溶胶-凝胶法的原材料选择范围小，陶瓷产率低<sup>[10]</sup>；发泡法工艺条件不易控制并且对原材料要求较高<sup>[11]</sup>。因此，针对上述工艺进行不断优化及开发新的工艺成为学者研究的热点。

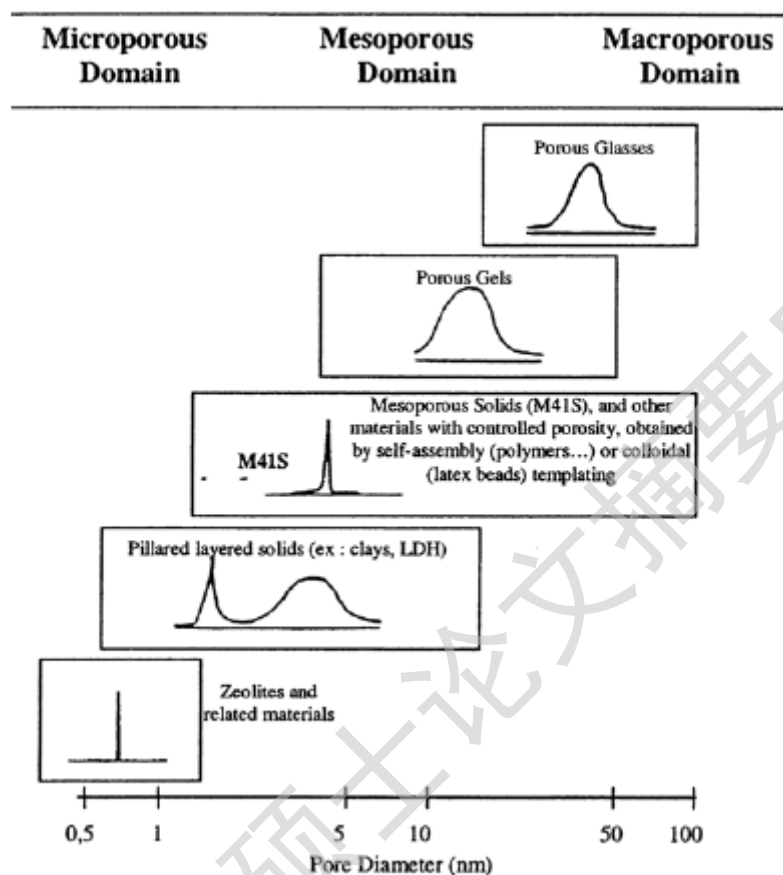


图 1-1 微孔/介孔/大孔材料划分示意图

## 1.2 聚合物先驱体陶瓷法制备多孔陶瓷

聚合物先驱体陶瓷法(PDC 法)指以有机聚合物作为陶瓷先驱体,经交联、高温热解制备无机陶瓷的方法。1975 年 Yajima 教授<sup>[12]</sup>以聚碳硅烷(PCS)为先驱体,成功制备出 SiC 纤维,开辟了以有机聚合物制备无机陶瓷、纤维的新方法。随后,PDC 法因其可调控性、可设计性等优点,在制备无机材料方面展现出巨大潜力,迅速引起学者的关注,掀起了以 PDC 法制备无机陶瓷材料的热潮。但 PDC 法发展至今,人们更多关注于陶瓷微粉/纤维/薄膜及陶瓷基复合材料的制备,直到最近利用 PDC 法制备多孔陶瓷才逐渐受到青睐。相比于上述制备多孔陶瓷的传统方法,PDC 法具有如下明显优势<sup>[13-17]</sup>:

- (1)原料选取范围广;
- (2)先驱体可为液态,不受材料形状及尺寸的限制,具有良好的工艺性;



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.