

高性能陶瓷聚合物前驱体研究新进展

骆春佳, 宋 燕, 周 睿, 孔 杰*

(陕西省高分子科学与技术重点实验室, 西北工业大学理学院, 西安 710072)

摘要:含硅聚合物是制备高性能陶瓷的重要前驱体。聚合物前驱体热解转化法在非氧化物陶瓷及其复合材料制备方面具有特别优势。本文主要介绍了含不饱和基团聚硅碳烷、线性和超支化聚硼硅氮烷、含过渡金属聚合物等几类前驱体的结构设计和合成新方法, 以及其在电磁波吸收材料、锂电池负极材料、特种陶瓷结构 3D 打印成型方面应用的新进展。

关键词:聚合物前驱体; 热解转化陶瓷; 聚硼硅氮烷; 吸波材料; 3D 打印

引言

陶瓷前驱体是指能通过高温热解从有机相转化为陶瓷无机相的小分子或聚合物。聚合物前驱体主要特点是大分子主链或侧基含硼、铝、硅、氮等Ⅲ~Ⅴ主族元素, 在热环境及紫外线、电子束辐照下能够进行交联, 400~500℃以上热解后能够形成元素分布均匀的单相或复相陶瓷。20 世纪 70 年代中期, 日本学者 S. 矢岛等报道了基于聚硅碳烷熔融纺丝、固化、热解制备连续碳化硅(SiC)纤维工作^[1], 加速推动了陶瓷前驱体聚合物的发展。相对于传统陶瓷制备方法, 如粉末烧结法、溶胶-凝胶法、碳热还原法等, 聚合物前驱体转化陶瓷(Precursor-derived Ceramics, PDC)具有: (1) 分子组成和结构可设计性, 可根据目标陶瓷功能的需求, 调节元素组成、活性基团、热解产率等, 实现对热解转化陶瓷组成、结构和性能的优化; (2) 制备温度低, 聚合物有机基团在 400~500℃以上开始热解, 900~1000℃可实现陶瓷化, 过程不需要加入烧结助剂, 可保证陶瓷的纯度、降低能耗; (3) 陶瓷组分均匀, 通过(近)化学计量比前驱体能够得到高纯度单相或复相陶瓷; (4) 成型性能好, 前驱体易熔渗、易纺丝、易成膜, 可方便制备纤维、薄膜、涂层、气凝胶及复合材料, 特别适用于复杂结构陶瓷的近净成型和增材制造。本文主要介绍含不饱和基团聚硅碳烷、线性和超支化聚硼硅氮烷、含过渡金属聚合物等类型前驱体的结构设计和合成新方法, 特别关注聚合物前驱体在电磁波吸收材料、锂电池负极材料、特种陶瓷结构 3D 打印成型方面应用的新进展。

1 聚合物前驱体结构设计和合成

1.1 含乙烯基或炔基的聚硅碳烷

与传统的聚二甲基聚硅碳相比, 含乙烯基或炔基等不饱和基团的聚硅碳烷能够提升交联程度和陶瓷产率。Yu 等研究发现, 以氯甲基甲基二氯硅烷、氯甲基三氯硅烷和烯丙基氯为单体合成的超支化聚碳硅烷在室温下可由过氧化环己酮-环烷酸钴引发交联, 热解陶瓷产率大幅提升到 70%^[2]。

与乙烯基相比, 炔基的引入能进一步提高交联密度以及陶瓷产率。Yu 等通过对超支化聚碳硅烷的热解研究发现, 炔丙基的引入使得前驱体热解产率最高达到 82.5%^[3]。Han 等以甲基二氯硅烷钠缩制备的聚硅烷低聚物与二锂乙炔反应, 合成了一种主链带有炔基的可交联聚碳硅烷^[4], 合成路线如图 1 所示。炔基在交联过程中能够发生 Diels-Alder 反应、硅氢加成反应, 有利于生成环状结构, 提高陶瓷产率^[5]。

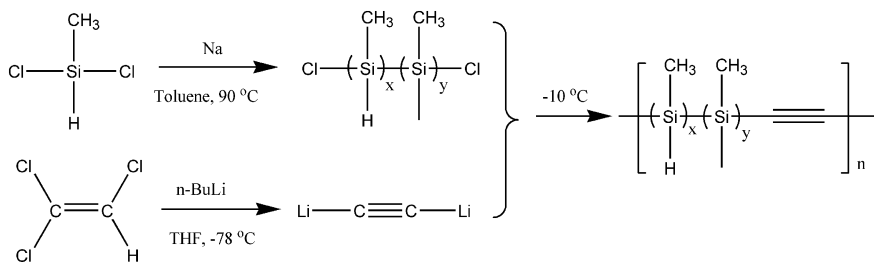
10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.006

收稿: 2019-06-19; 修回: 2019-08-17;

基金项目: 国家自然科学基金(21875190);

作者简介: 骆春佳, 博士生;

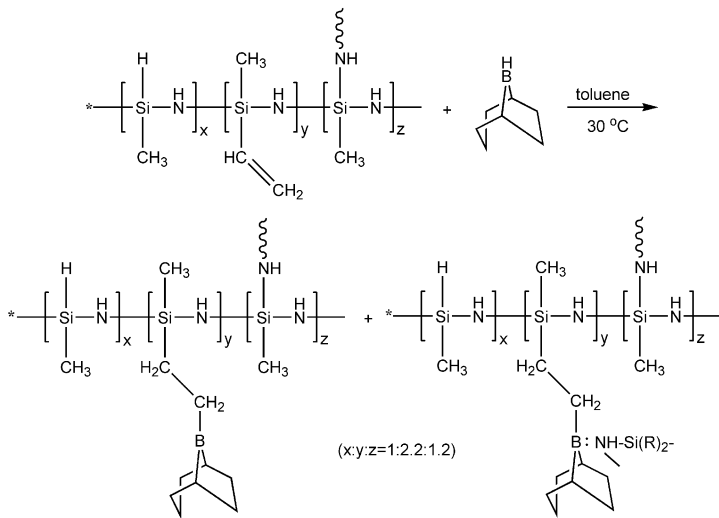
* 通讯联系人: 孔杰, 教授, 博士生导师。E-mail: kongjie@nwpu.edu.cn.

图 1 主链含炔基的聚甲基硅烷的合成路线^[4]Figure 1 Scheme of synthesis of polymethylsilane with ethynyl group on main chain^[4]

1.2 线性聚硼硅氮烷

聚硼硅氮烷是热解制备 SiBCN 复相陶瓷的重要前驱体,主要合成方法有:(1)在氨气或六甲基二硅氮烷存在下,氨解含有 B—Cl、B—Br 或 Si—Cl 键的硅烷单体^[6]; (2)含硼衍生物的脱氢偶联反应^[7]; (3)硼烷改性含有不饱和基团的聚硅氮烷^[8]。此类硼烷主要单官能度 9-硼杂双环[3,3,1]壬烷(9-BBN)、双官能度 H_2BR (R =有机基团或卤素原子)取代硼烷以及多官能度 B_2H_6 、 BH_3 和硼氮烷。

通过聚硅氮烷上的乙烯基和硼烷的 B—H 键发生硼氢加成反应(见图 2),在引入硼元素的同时,陶瓷产率提升了 25%^[9]。Zhou 等将聚硅氮烷与二甲氨基硼烷反应,通过二甲氨基硼烷的 B—H 键和 N—H 键与聚硅氮烷发生脱氢偶联反应,不仅提高了陶瓷产率,还大大提高了陶瓷耐高温性能^[10]。

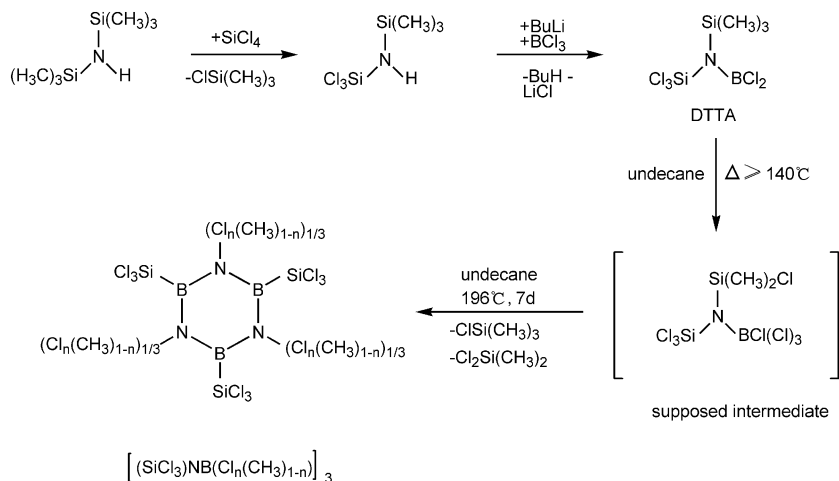
图 2 聚硅氮烷与 9-硼杂双环-[3.3.1]壬烷的硼氢化反应^[9]Figure 2 Hydroboration reaction of polysilazanes with 9-BBN^[9]

1.3 超支化聚硼硅氮烷

与线型聚合物相比,超支化聚合物具有更加良好且可控的溶解性、流变性和反应活性。超支化拓扑结构能够调控聚合物前驱体溶解性和流变性,易于陶瓷成型,同时易于控制前驱体的化学组成。

Martin 等采用六甲基二硅氮烷、四氯化硅合成了 1,1,1-三氯-3,3,3-三甲基二硅氮烷,接着采用正丁基锂和三氯化硼取代氮原子上的质子得到高活性硅氮烷(DDTA)。在沸腾的十一烷中,DDTA 裂解转化为无色、层状堆积的硼氮衍生物 $[(SiCl_3)NB(Cl_n(CH_3)_{1-n})_3]_3$ 。合成路线如图 3 所示^[11]。在与甲胺交联后制备具有支化结构的可溶性聚合物前驱体,在 1400 °C 下能够热解转化为具有特定组成理想结构 $SiBN_3C$ 的无定形陶瓷 $(Si_{1.0}B_{1.0}N_{3.0}C_{0.9}O_{0.1})$ 。这种陶瓷具有优异的耐高温性能,在 1840 °C 下才开始出现质量损失,抗氧化温度可达 1300 °C。

Tang 等采用甲基二氯硅烷、三氯化硼和六甲基二硅氮烷为原料,通过一锅法合成了一种超支化聚硼

图 3 硼嗪衍生物 $[(\text{SiCl}_3)\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})_3]$ 的合成路线^[12]Figure 3 Synthesis route of piperazine derivative of $[(\text{SiCl}_3)\text{NB}(\text{Cl}_n(\text{CH}_3)_{1-n})_3]$ ^[12]

硅氮烷,在 80℃ 条件下可以纺丝成纤维,1000℃ 时的陶瓷转化率为 63%^[12]。笔者等以硼烷二甲硫醚络合物、二氯甲基乙烯基硅烷、甲基二氯硅烷、六甲基二硅氮烷为原料,在无溶剂、无催化剂状况下,通过一锅法得到了可溶可熔的超支化聚硼硅氮烷前驱体,合成方案如图 4 所示^[13]。该前驱体具有很好的溶解性,反应无需溶剂,有利于进一步批量制备,热解转化得到的 SiBCN 陶瓷的质量以及相态结构在 1600℃ 高温状态下仍保持稳定。

1.4 含过渡金属聚合物前驱体

在前驱体中引入过渡金属元素,将会赋予 PDC 磁性能、催化性能和光学性能等多种特种功能。Yuan 等用 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 和硼烷二甲硫醚络合物改性聚硅氮烷(HTT1800),如图 5 所示。前驱体在氩气中裂解得到 $\text{HfC}/\text{HfB}_2/\text{SiC}$ 复相陶瓷,在氨气中裂解则得到 $\text{HfN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiBCN}$,含铪(Hf)陶瓷在 1400℃ 时保持稳定^[14]。Yu 等用二氯二茂钛、氯甲基三氯硅烷和氯甲基甲基二氯硅烷为原料合成了超支化聚钛硅碳烷(见图 6)。在 1200℃ 时,前驱体陶瓷产率为 82%,高于无钛元素的超支化聚硅碳烷,在经过 1600℃ 退火后, β -SiC 结晶相含量低,仍然处于无定形态^[15]。

Liu 等通过苯酚、多聚甲醛、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和乙酰丙酮合成了一种 ZrC 陶瓷前驱体^[16],在 1400℃ 时,陶瓷转化率达 48%,陶瓷坚硬致密,ZrC 晶体颗粒均匀地分散在碳基体中。Xie 等通过裂解合成的 $[(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{Zr}(\text{acac})_2]_n$ 得到了 ZrB_2 陶瓷,并详细研究了 ZrB_2 的形成机理^[17]。含铁陶瓷具有很好的磁性能。Yu 等采用乙烯基二茂铁与烯丙基氢化聚碳硅烷合成超支化聚二茂铁基硅烷,在 1300℃ 条件下裂解得到含有 α -Fe 的 $\text{SiC}/\text{C}/\text{Fe}$ 复相陶瓷^[18]。笔者将具有超支化拓扑结构的二茂铁基聚合物(hb-PolyFc)与聚硅氮烷进行交联(见图 7),在提高聚硅氮烷的陶瓷产率同时,赋予了 PDC 良好的磁性能^[19]。Hojamberdiev 等用 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 来改性聚甲基硅倍半氧烷,同时研究了陶瓷结晶形态对陶瓷磁性的影响。在低于 1300℃ 时,Fe 与 Si 在 PDC 中以 Fe_3Si 形式存在,而在高于 1300℃ 时,以 Fe_5Si_3 的形式存在。由于 Fe 与 Si 结晶形态的不同,陶瓷的饱和磁化强度从 1~3emu/g 上升到 26emu/g^[20]。

2 聚合物前驱体裂解转化陶瓷的新应用

2.1 雷达波吸收材料

聚合物前驱体转化法可克服吸波剂在低介电相难以分布均匀的难题,十分适合制备雷达波吸收材料。聚合物前驱体在较低的温度裂解或退火得到无定形陶瓷;随着裂解或退火温度的提高,陶瓷基体中将会原位生成具有高介电常数的 SiC 和石墨碳等纳米晶体,这些纳米晶体均匀分散在无定形陶瓷基体

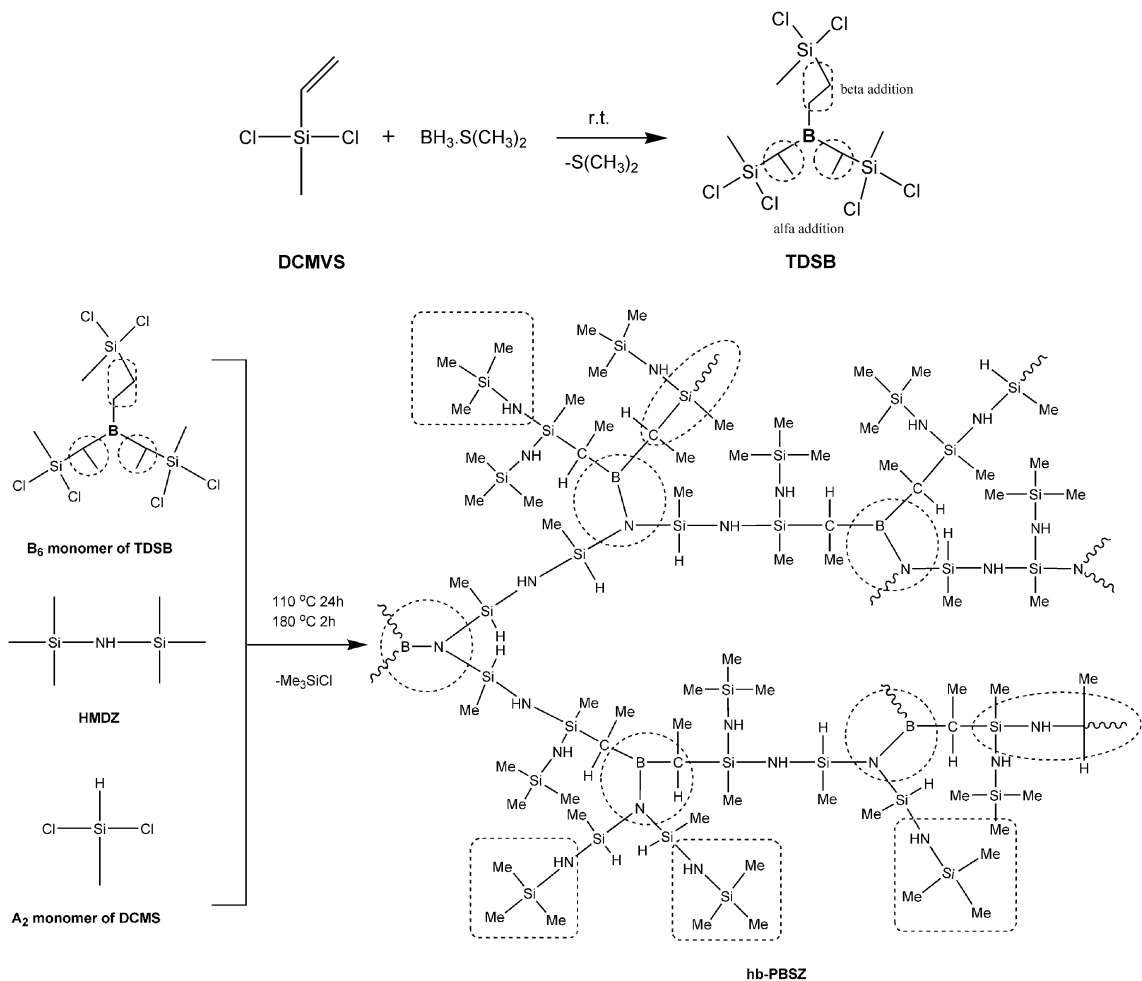


图 4 $\text{A}_2 + \text{B}_n$ ($n=6$) 策略制备超支化聚硼硅氮烷的路线^[13]

Figure 4 Synthesis route of hyperbranched polyborosilazane by $\text{A}_2 + \text{B}_n$ ($n=6$) strategy^[13]

中,整体呈现吸波功能。具体地,可同时通过聚合物前驱体分子结构设计和退火温度来调控 PDC 的介电特性和吸波性能。

2.1.1 纯 PDC 吸波陶瓷 聚硅碳烷可热裂解转化吸波 SiC 陶瓷^[21],在较低裂解温度时,裂解转化 PDC 处于无定形状态,在 1400℃退火时,在非晶 PDC 相中形成具有较高电导率的 SiC 和碳纳米晶区,PDC 中的 SiC 纳米晶导电相会导致电磁波在界面的反射和损耗,在 X 波段(8.2~12.4GHz)的平均反射系数(Reflection coefficient, RC)可达-9.9dB。

将含有 $\text{R}-\text{CH}_3$ 或 C_6H_5 的聚硅氧烷热解转化可以制备 SiOC 型 PDC^[22],在 1450℃温度下退火,将原位生成少量的 SiC 纳米晶体, SiOC 陶瓷的复介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 分别为 5.15 和 1.25,最小 RC 可达到-10.12dB,有效吸波范围(EAB, Effective absorption bandwidth, $\text{RC} < -10\text{dB}$)为 0.06GHz。

聚硅氮烷可热解制备 SiC/SiCN 型 PDC,纳米 SiC、氮化硅(Si_3N_4)晶体和游离碳可以均匀分布在无定形陶瓷基体中^[23]。纳米 SiC 和游离碳等高介电相随着退火温度的升高而增多,PDC 损耗角正切也随之增加。当退火温度为 1500℃时, ϵ' 和 ϵ'' 分别为 6 和 3,PDC 在 3.00mm 厚度下表现出良好吸波性能,RC 最小为-53dB,EAB 为 3.02GHz。

将聚硼硅氮烷进行高温热解可制备 PDC-SiBCN 型 PDC。Ye 等对主链含有硼氮六元环结构的超支化聚硼硅氮烷裂解制备了 SiBCN 陶瓷^[24]。硼元素的引入降低了硅和氮元素的分子扩散系数,使得陶瓷

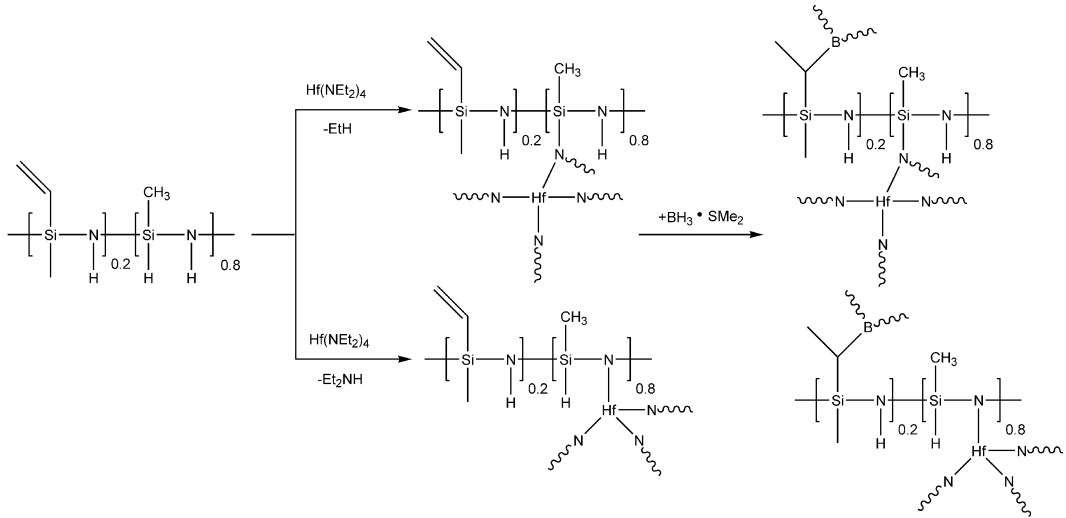


图 5 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 、 $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 改性聚硅氮烷反应路径^[14]

Figure 5 Proposed reaction pathway of polysilazane with $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ and $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ ^[14]

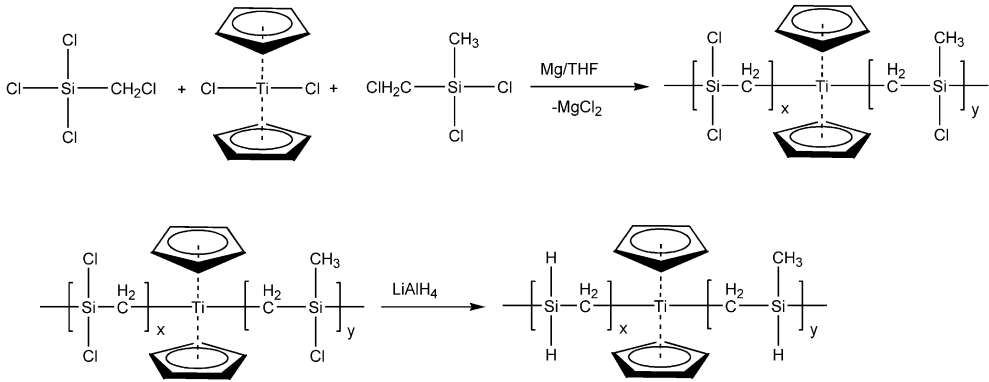


图 6 含钛和环戊二烯基单元的超支化聚钛硅碳烷合成路线^[15]

Figure 6 Synthesis route of hyperbranched polytitaniumcarbosilane containing titanium and cyclopentadienyl units^[15]

的结晶温度增高,当退火温度达到 1650°C 时, SiBCN 无定形基体中才出现了少量 SiC 纳米晶体, 10GHz 处 RC 最低值为 -15.78dB 。作者合成了超支化聚硼硅氮烷,高温热解制备的 PDC 在 1400°C 退火后, RC 最低值为 -12.54dB , EAB 为 2.20GHz ^[25]。

2.1.2 高介电相掺杂 PDC 吸波陶瓷 纯 PDC 陶瓷的吸波性能大多不佳,主要原因是陶瓷自身原位生成的高介电相量较少,不足以对电磁波产生足够的损耗。在 PDC 陶瓷中加入高介电损耗相材料是提高吸波性能的主要方法之一。

Duan 等将具有高介电常数的 SiC 纳米微球加入聚硅氧烷中,热解得到含有三种纳米晶体的 SiOC 型 PDC 。由于添加的高介电相 SiC 纳米微球与 PDC 会原位生成 SiC 、结晶碳等纳米晶体,增加了陶瓷对电磁波的损耗能力(如图 8 所示), RC 最低可以达到 -61dB , EAB 为 3.5GHz ,吸波性能十分优异^[26]。

Han 等采用石墨烯来对聚硅氧烷进行改性,在高温裂解的过程中生成了 SiC 纳米线。石墨烯/ SiC 纳米线@ SiOC 多层次结构陶瓷在保证本身介电损耗的同时,还增加了电导损耗和折射损耗,多种损耗方式相互结合, RC 最低为 -69.3dB ^[27]。Liu 等以 Zn_2Cl 为催化剂,将氧化石墨烯与含乙烯基的聚硅氮烷交联,一步法制备了 RGO-SiCN 陶瓷,当引入 2.5% (wt) 的石墨烯时, RGO-SiCN 材料的最低反射系数可以在 9.0GHz 处达到 -62.1dB ,有效吸波范围达 3.0GHz ^[28]。

SiBCN 复相陶瓷能在 2000°C 的温度环境下保持稳定^[29],在制备耐高温材料方面具有独特的优势,然

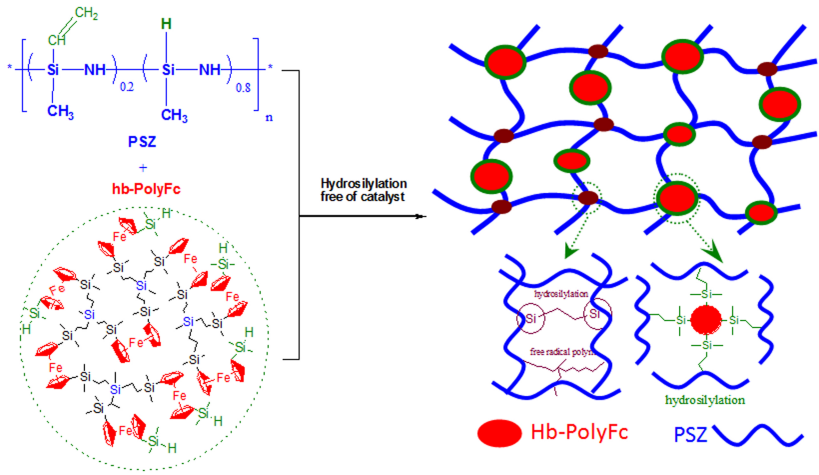


图 7 聚硅氮烷和超支化聚二茂铁形成交联网络的示意图^[19]
Figure 7 Schematic structure of polysilazane and hb-PolyFc and their cross-linked network^[19]

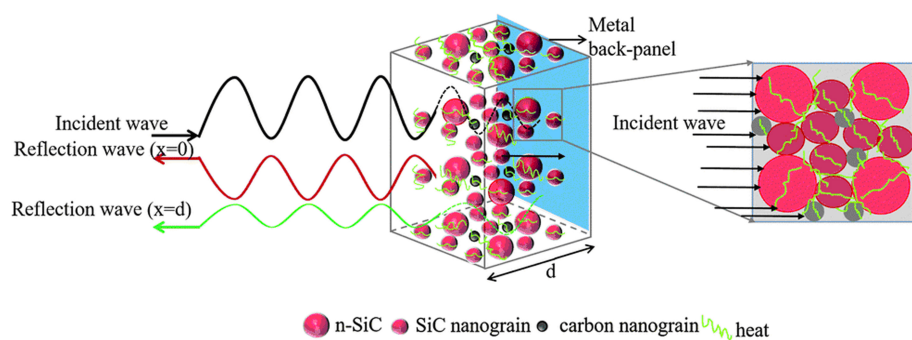


图 8 SiC 纳米微球改性聚硅氧烷裂解得到的 SiOC 陶瓷吸波示意图^[26]
Figure 8 Microwave absorption of *n*-SiC@SiOC ceramic pyrolyzed from nano SiC modified polysiloxane^[26]

而其较高的结晶温度往往会导致较差的吸波性能。为了进一步改善 PDC-SiBCN 的吸波性能,Zhang 等采用多壁碳纳米管对主链含有硼氮六元环的超支化聚硼硅氮烷进行改性,多壁碳纳米管、原位生成的纳米晶体和无定形陶瓷形成了三相结构,使得 PDC-SiBCN 陶瓷的吸波性能大大提高,最低 RC 为-32dB,EAB 为 3GHz^[30]。

2. 1. 3 过渡金属掺杂 PDC 吸波陶瓷 含过渡金属掺杂的 PDC 陶瓷一直备受研究者关注。过渡金属引入先驱体后,降低陶瓷的结晶温度,会促进陶瓷内部原位生成纳米晶相,提高纳米晶相含量。过渡金属掺杂是提高 PDC 吸波性能的另一种主要途径。

Li 等采用二茂铁对聚硅碳烷先驱体进行改性后,Fe 元素原位催化生成碳纳米线、石墨碳等高介电损耗相,介电损耗大大提高^[31]。作者设计合成了主链含有炔基的富碳聚硅碳烷先驱体,通过八羰基二钴与炔基配位引入过渡金属钴,在促进在陶瓷内部形成 SiC 和结晶碳结构的同时,还形成了 CoSi 和 Co₂Si 等多种纳米晶体。如图 9 所示,通过调控退火温度和钴元素的添加量可以控制富碳陶瓷中纳米结晶相的含量,得到了吸波性能良好的含钴 PDC 陶瓷,在整个 X 波段,RC 均低于-10dB,在 10.55GHz 时达到了-41.85dB 的最低值^[32]。Yu 在 SiC 陶瓷中引入了钪元素,制备了 SiC/HfC_xN_{1-x}/C 型 PDC 陶瓷。在 1700℃ 条件下退火得到的 SiC/5HfC_xN_{1-x}/C 呈现出良好的吸波性能,RC 最低值和 EAB 值分别为-47dB 和 3.1GHz^[33]。

Duan 等分别采用二茂铁和含有硅乙烯基的二茂铁对聚硅氧烷先驱体进行改性。当用二茂铁时,Fe

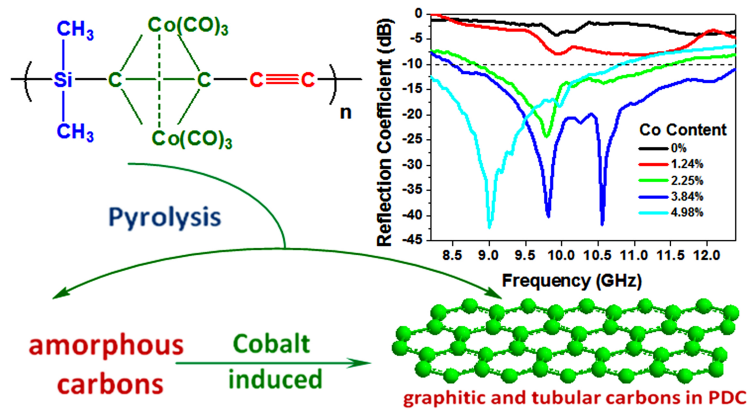


图 9 含钴聚合物热解转化陶瓷在 X 波段的吸波性能^[32]

Figure 9 Microwave absorption of cobalt-containing polymer-derived ceramics in X-band^[32]

元素催化生成了 SiC 纳米线修饰的 SiOC 陶瓷,RC 最低可以达到 -20dB ^[34];当采用含有硅乙烯基的二茂铁改性后,得到的 SiOC 陶瓷吸波性能更加优秀,RC 最低达到 -46dB ,EAB 为 3.5GHz ^[35]。

作者分别制备了两种在高温工作条件下吸波性能良好的 SiBCN 型 PDC 陶瓷。一种是通过 1, 1'-二(硅乙烯基)二茂铁引入铁元素对超支化聚硼硅氮烷进行改性,使得陶瓷内部形成了 SiC、结晶碳和 Fe_3Si 纳米晶体。该陶瓷在氩气中 1400°C 和空气中 900°C 的温度下质量稳定,在 600°C 测试温度下 RC 最低为 -35.74dB ,EAB 覆盖整个 X 波段;将该陶瓷制备成 $30\text{cm}\times 30\text{cm}\times 2\text{mm}$ 的板材后,在 885°C 下测试的 RC 最低可以达到 -12.62dB ,EAB 可达 3.2GHz ^[25](见图 10)。另一种是采用石墨烯@ Fe_3O_4 对超支化聚硼硅氮烷改性,通过裂解制备了石墨烯@ Fe_3O_4 @SiBCN 复合结构,在 600°C 时的 RC 最低可达 -45.63dB ,EAB 最大值为 3.93GHz 。复合结构耐氧化性能良好,空气环境下 1100°C 稳定,在 300°C 和 600°C 空气环境下分别氧化 2h 后,材料的吸波性能还会提升^[36]。

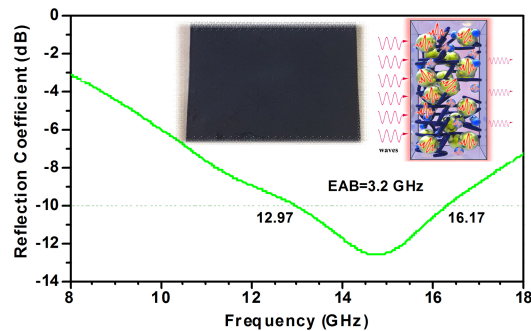


图 10 用弓形法在 885°C 下测量含铁 PDC-SiBCN 陶瓷 ($30\text{cm}\times 30\text{cm}\times 2\text{mm}$) 的 RC 值^[25]

Figure 10 Reflection coefficient value of iron-containing PDC-SiBCN ceramic ($30\text{cm}\times 30\text{cm}\times 2\text{mm}$) measured at 885°C using an arch method reflectivity test system^[25]

2.1.4 新型非晶 PDC 吸波陶瓷 上述可知,PDC 的吸波性能与其结晶行为息息相关。作者等从分子工程出发,制备了吸波性能良好的非晶 PDC 和无金属富碳 PDC。首先在合成超支化聚硅氮烷过程中引入氰基基团,经高温裂解得到了吸波性能良好的非晶氮化硅吸波陶瓷^[37]。此外合成了侧链分别含有甲基和苯环官能团的超支化聚硼硅氮烷(见图 11)。对比这两种 SiBCN 陶瓷的介电特性和吸波性能发现,在聚合物先驱体分子结构中引入含有 sp^2 碳的官能团,能够在裂解陶瓷中原位产生结晶碳(石墨碳和管状碳),这种处于非晶状态、无金属的 SiBCN 陶瓷表现出优异的吸波性能,RC 最低为 -71.80dB ,RC 低于 -10dB 的频率范围为 $8.2\sim 11.85\text{GHz}$ ^[38]。

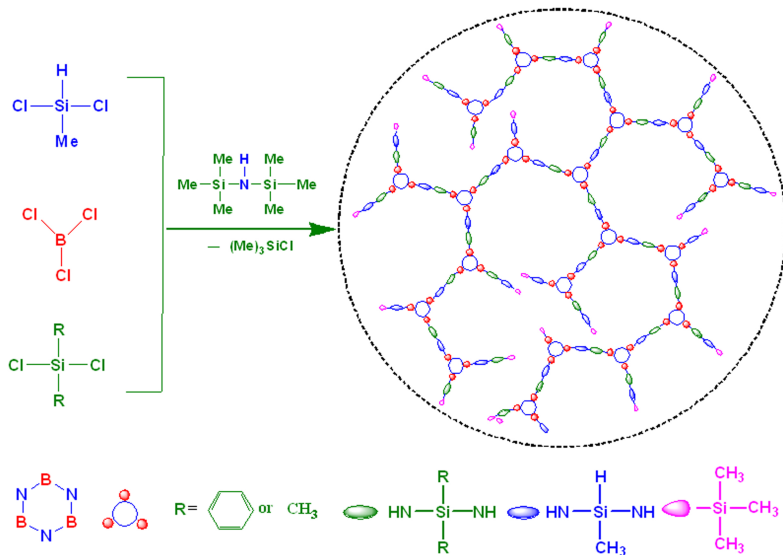


图 11 侧链含有甲基或苯环的超支化聚硼硅氮烷的合成^[38]

Figure 11 Synthetic route for soluble hyperbranched polyborosilazanes with methyl or benzene ring in its side chain^[38]

2.2 PDC 锂电池负极材料

SiCN 陶瓷中 C 和 N 能和锂进行化学键合, Liebau 等最早提出聚合物前驱体热解转化 SiCN 陶瓷有潜力应用于锂电池负极材料^[39]。Su 等研究了热解温度对 SiCN 陶瓷电化学性能的影响, 在 1000 ~ 1300℃ 热解的样品具有更高的放电能力^[40]。Kaspar 等研究了由聚二苯基硅酰亚胺热解制备的 SiCN 负极材料的性能^[41,42], 库伦效率为 47%, 具有 254mAh · g⁻¹ 可逆容量。Fukui 等采用聚苯乙烯和聚硅烷在 600℃ 时热解制备了微孔 SiCN 负极, 可逆容量达到 565mAh · g⁻¹, 在 40 个充放电循环后仍保持 95% 容量^[43]。

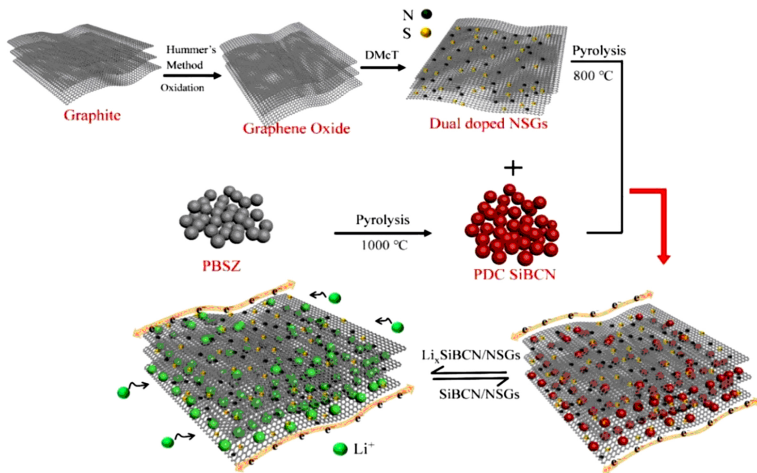


图 12 聚合物热解转化陶瓷复合材料充电/放电机制的示意图^[48]

Figure 12 Schematic representing the charge/discharge mechanism of polymer-derived ceramic nanocomposites^[48]

Wilson 等对聚合物前驱体热解转化 SiOC 陶瓷锂电负极材料的循环性能进行了研究, 结果表明, 聚硅氧烷前驱体的结构对裂解后形成的 SiOC 陶瓷锂离子插入过程影响很小, 约有 600mAh · g⁻¹ 的可逆容量^[44]。热解温度对 SiOC 陶瓷循环性能影响显著, 在 1000℃ 下热解制备的样品首次库伦效率最高, 可逆容量也最高^[45]。Xing 等对 60 余种具有不同化学成分的 SiOC 陶瓷锂电负极材料进行了系统研究, 发现

具有 14%Si 和 80%C 的 SiOC 陶瓷的可逆容量最高,在相同 Si、O、C 元素含量情况下,SiOC 陶瓷比结晶 SiC、SiO₂、石墨性能更优^[46]。

作者设计了一类含氮硫掺杂石墨烯改性的 SiBCN 陶瓷^[47](见图 13),该体系具有更多的外在缺陷和活跃位点,显著提高了锂离子的承载能力和循环性能,即使在 450mA 电流密度下进行 800 次充放电循环,可逆容量仍为 785mAh · g⁻¹,基本保持在 780mAh · g⁻¹水平,平均每个周期仅衰减 0.006%。此外,笔者将聚(二甲基硅烷)二乙炔在 800℃ 热解制备了富碳 SiC 陶瓷,在 400mA 电流密度下的可逆容为 883mAh · g⁻¹,500 次充放电循环后具有大于 99%的库仑效率和 90%的容量保留率^[48]。和其他类型硅碳负极材料类似,PDC 面临的主要问题是首次库伦效率低(27%~50%)和电压滞后(0.8~1.2V)。这些问题可望通过改变聚合物前驱体结构调控陶瓷组成,表面蚀刻增加孔隙率、表面积或添加导电纳米填料来解决。

2.3 3D 打印陶瓷聚合物前驱体

作为一种重要的增材制造技术,3D 打印具有结构设计空间大、材料组合类型多、构件或产品无需组装等特点,将 PDC 与 3D 打印技术相结合,在陶瓷特种结构设计和制备方面具有显著的优势。据 2016 年 *Science* 报道^[49],立体光刻(SLA)3D 打印技术可将前驱体成型为复杂形状的聚合物结构,再经过 1000℃ 的高温热可转化为高强度的致密陶瓷结构(见图 13)。打印的聚合物结构在热解过程中收缩均匀,形成的陶瓷结构孔隙、裂纹等微观缺陷少,压缩强度、弯曲强度等力学性能表现突出,并可耐受超过 1700℃ 的高温烧蚀。

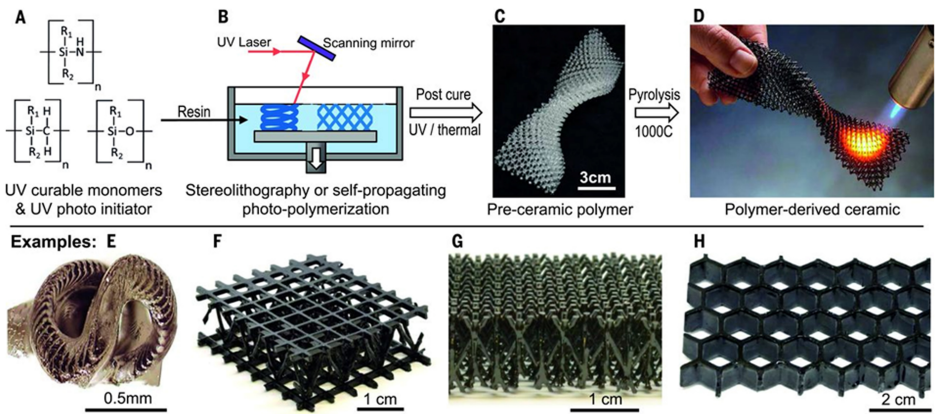


图 13 聚合物转化陶瓷的立体光刻 3D 打印示意图

(A) 与光引发剂混合的前驱体,(B) 立体光刻 3D 打印,(C) 后固化聚合物结构,(D) 聚合物转化为陶瓷, (E) 打印的软木螺钉结构,(F, G) 打印的微晶格结构, (H) 打印的蜂窝结构^[49]

Figure 13 SLA 3D printing polymer-derived ceramics

(A) UV-curable preceramic monomers are mixed with photoinitiator, (B) the resin is exposed with UV light in a SLA 3D printer or through a patterned mask, (C) a preceramic polymer part is obtained, (D) polymer into a ceramic, (E) cork screw, (F and G) formed microlattices, (H) honeycomb^[49]

Zanchetta 等采用化学改性的聚甲基硅氧烷光敏聚合物进行高解析度的 3D 打印,可以在光聚合状态下制备支撑尺寸小至 200μm 的蜂窝几何结构,热解后转化为具有良好表面质量的 PDC-SiOC 陶瓷^[50]。Hazan 等开发了一种新的 UV 固化前驱体,由烯丙基氢聚碳硅烷和多功能丙烯酸酯组成,可以通过组分类型和比例调节 3D 打印 SiO_xC_y 陶瓷的纳米孔隙率和组成^[51]。Pham 等合成了一种具有高陶瓷产量的光刻胶,即 2-甲基-2 丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯改性的聚乙烯基硅氧烷,通过添加二氧化硅纳米粒子填料,显著降低了热解过程中的尺寸变形^[52]。这些新型可光固化的聚合物前驱体可用于制备更为复杂的

SiCN、SiOC 陶瓷微结构,有望在喷气式发动机组件、微反应器等耐高温复杂结构陶瓷中实现进一步应用。

3 结语与展望

在介绍含乙烯基和炔基的聚硅碳烷、线性聚硼硅氮烷、超支化聚硼硅氮烷和含过渡金属聚合物前驱体的设计和合成的基础上,对聚合物前驱体热解转化陶瓷在电磁波吸收材料、锂电池负极材料、特种陶瓷结构 3D 打印成型方面的新进展进行了研讨。最新发展的 3D 打印技术为 PDC 在喷气式发动机组件、微反应器等复杂耐温结构的应用提供了可能。

参考文献:

- [1] Yajima S, Hayashi J, Omori M, Okamura K. *Nature*, 1976, 261(5562): 683~685.
- [2] Yu Z, Zhan J, Huang M, Li R, Zhou C, He G, Xia H. *J Mater Sci*, 2010, 45(22): 6151~6158.
- [3] Yu Z, Li R, Zhan J, Zhou C, Yang L, He G, Xia H. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121(6): 3400~3406.
- [4] Han W J, Hu J D, Ye L, Shi S, Tao X Y, Zhao T. *Chin Chem Lett*, 2010, 21(11): 1299~1302.
- [5] Qian X, Zhou Q, Ni L. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(4): 41335.
- [6] Ngoumeni-Yappi R, Fasel C, Riedel R, Ischenko V, Pippel E, Woltersdorf J R, Clade J R. *Chem Mater*, 2008, 20(11): 3601~3608.
- [7] Wideman T, Su K, Remsen E E, Zank G A, Sneddon L G. *Chem Mater*, 1995, 7(11): 2203~2212.
- [8] Müller A, Peng J, Seifert H J, Bill J, Aldinger F. *Chem Mater*, 2002, 14(8): 3406~3412.
- [9] Yu Z, Zhou C, Li R, Yang L, Li S, Xia H. *Ceram Int*, 2012, 38(6): 4635~4643.
- [10] Zhou C, Min H, Yang L, Chen M, Wen Q, Yu Z. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(15): 3579~3589.
- [11] Schurz F, Jansen M. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2010, 636(7): 1199~1205.
- [12] Tang Y, Wang J, Li X D, Wang H, Li W H, Wang X Z. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110(2): 921~928.
- [13] Kong J, Wang M, Zou J, An L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(12): 6733~6744.
- [14] Yuan J, Hapis S, Breitzke H, Xu Y, Fasel C, Kleebe H-J, Buntkowsky G, Riedel R, Ionescu E. *Inorg Chem*, 2014, 53(19): 10443~10455.
- [15] Yu Z, Yang L, Min H, Zhang P, Liu A, Riedel R. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(2): 851~858.
- [16] Liu C, Li K, Li H, Zhang S, Zhang Y, Wang B. *Ceram Int*, 2014, 40(5): 7285~7292.
- [17] Xie C, Chen M, Wei X, Ge M, Zhang W. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(3): 866~869.
- [18] Yu Z, Yang L, Min H, Zhang P, Zhou C, Riedel R. *J Mater Chem C*, 2014, 2(6): 1057~1067.
- [19] Kong J, Kong M, Zhang X, Chen L, An L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(20): 10367~10375.
- [20] Hojamberdiev M, Prasad R M, Fasel C, Riedel R, Ionescu E. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(13/14): 2465~2472.
- [21] Li Q, Yin X, Duan W, Kong L, Hao B, Ye F. *J Alloy Compound*, 2013, 565(28): 66~72.
- [22] Cordelair J, Greil P. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20(12): 1947~1957.
- [23] Li Q, Yin X, Duan W, Hao B, Luo K, Liu X. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(3): 589~598.
- [24] Ye F, Zhang L, Yin X, Zhang Y, Luo K, Li Q, Liu Y, Cheng L. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(8): 1469~1477.
- [25] Luo C, Jiao T, Tang Y, Kong J. *Adv Eng Mater*, 2018, 20(6): 1701168.
- [26] Duan W, Yin X, Ye F, Li Q, Han M, Liu X, Cai Y. *J Mater Chem C*, 2016, 4(25): 5962~5969.
- [27] Han M, Yin X, Duan W, Ren S, Zhang L, Cheng L. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(11): 2695~2703.
- [28] Liu X, Yu Z, Ishikawa R, Chen L, Yin X, Ikuhara Y, Riedel R. *J Mater Chem C*, 2017, 130(31): 83~93.
- [29] Riedel R, Kienzle A, Dressler W, Ruwisch L, Bill J, Aldinger F. *Nature*, 1996, 382(6594): 796~798.
- [30] Zhang Y, Yin X, Ye F, Kong L. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(5): 1053~1061.
- [31] Li Q, Yin X, Duan W, Kong L, Liu X, Cheng L, Zhang L. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(10): 2187~2201.
- [32] Luo C, Duan W, Yin X, Kong J. *J Phys Chem C*, 2016, 120(33): 18721~18732.
- [33] Wen Q, Feng Y, Yu Z, Peng D L, Nicoloso N, Ionescu E, Riedel R. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(8): 2655~2663.
- [34] Duan W, Yin X, Li Q, Liu X, Cheng L, Zhang L. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(2): 257~266.
- [35] Duan W, Yin X, Luo C, Kong J, Ye F, Pan H. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(5): 2021~2030.

- [36] Luo C, Jiao T, Gu J, Tang Y, Kong J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(45): 39307~39318.
- [37] Song Y, He L, Zhang X, Liu F, Tian N, Tang Y, Kong J. *J Phys Chem C*, 2017, 121(39): 24774~24785.
- [38] Luo C, Tang Y, Jiao T, Kong J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(33): 28051~28061.
- [39] Liebau-Kunzmann V, Fasel C, Kolb R, Riedel R. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(16): 3897~3901.
- [40] Su D, Li Y L, Feng Y, Jin J. *J Am Ceram Soc*, 2010, 92(12): 2962~2968.
- [41] Kaspar J, Mera G, Nowak A P, Graczyk-Zajac M, Riedel R. *Electrochim Acta*, 2011, 56(1): 174~182.
- [42] Graczyk-Zajac M, Mera G, Kaspar J, Riedel R. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(15): 3235~3243.
- [43] Fukui H, Ohsuka H, Hino T, Kanamura K. *J Power Sources*, 2011, 196(1): 371~378.
- [44] Wilson A M, Reimers J N, Fuller E W, Dahn J R. *Solid State Ionics*, 1994, 74(3/4): 249~254.
- [45] Wilson A M, Xing W, Zank G, Yates B, Dahn J R. *Solid State Ionics*, 1997, 100(3): 259~266.
- [46] Xing W, Wilson A, Eguchi K, Zank G, Dahn J. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(7): 2410~2416.
- [47] Idrees M, Batool S, Kong J, Zhuang Q, Liu H, Shao Q, Lu N, Feng Y, Wujcik E K, Gao Q. *Electrochim Acta*, 2019, 296: 925~937.
- [48] Idrees M, Batool S, Zhuang Q, Kong J, Seok I, Zhang J, Liu H, Murugadoss V, Gao Q, Guo Z. *Ceram Int*, 2019, 45(8): 10572~10580.
- [49] Eckel Z C, Chaoyin Z, Martin J H, Jacobsen A J, Carter W B, Schaedler T A. *Science*, 2016, 351(6268): 58~62.
- [50] Zanchetta E, Cattaldo M, Franchin G, Schwentenwein M, Homa J, Brusatin G, Colombo P. *Adv Mater*, 2016, 28(2): 370~376.
- [51] De Hazan Y, Penner D. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(16): 5205~5212.
- [52] Pham T A, Kim D P, Lim T W, Park S H, Yang D Y, Lee K S. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(9): 1235~1241.

The Progress in Polymer Precursors for High Performance Ceramics

LUO Chun-jia, SONG Yan, ZHOU Rui, KONG Jie*

(*Shaanxi Key Laboratory of Macromolecular Science and Technology, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

Abstract: Silicon-containing polymers are important precursors for preparation of high performance ceramics. Polymer-derived ceramics possess obvious advantages in preparation of non-oxide ceramics and their composites. In this paper, the polysilane with unsaturated groups, linear and hyperbranched polyborosilazane and metal-containing polymers are illustrated in view of the molecular design and synthesis. And the frontier and progress of polymer-derived ceramics in the application of microwave absorption materials, lithium battery anodes and 3D printing are also presented.

Key words: Polymeric precursor; Polymer-derived ceramics; Polyborosilazane; Microwave absorption; 3D printing