

特约专栏

前驱体聚合物转化法制备 SiBN(C) 陶瓷纤维研究进展

彭雨晴, 韩克清, 王连军, 江 莞, 余木火

(东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: SiC, Si₃N₄, BN 等二元体系陶瓷纤维因具有优良高温机械性能、介电性能、高温稳定性能所以被广泛地应用, 而相比较而言多元体系 SiBN(C) 陶瓷纤维正处于研究的初步阶段, 但是因其综合了上述二元体系的各种优点, 如高温热稳定性、高温耐腐蚀、抗氧化等性能所以已成为当前航空航天领域的研究热点, 尤其是含碳量很低的 SiBN 陶瓷纤维具有很好的透波性能, 在导弹天线罩上有重要的应用。其中前驱体聚合物转化法是 SiBN(C) 陶瓷纤维的主要制备方法, 该方法的优点在于可通过前驱体聚合物的分子结构设计, 得到含有目标元素的分子前驱体, 并在聚合过程中调控其流变性能, 从而获得具有可纺性的前驱体聚合物。主要概述了近年来国际和国内采用前驱体聚合物转化法制备 SiBN(C) 陶瓷纤维的几种方法, 它们分别是含硼分子改性聚硅氮烷法, 单体改性硼基前驱体法和小分子单体合成法。其中小分子单体合成法又分为多步法和一步合成法。用图表分析比较了各种方法的合成路线, SiBN(C) 陶瓷纤维制品性能, 以及存在的问题, 并且提出了进一步研发的方向和建议。

关键词: 前驱体聚合物; SiBN(C); 陶瓷纤维

中图分类号: TQ342⁺.7; U465.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)10-0001-06

Research Progress of Precursor Polymer-Derived SiBN(C) Ceramic Fiber

PENG Yuqing, HAN Keping, WANG Lianjun, JIANG Wan, YU Muhuo

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of
Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Binary system SiC, Si₃N₄, BN has served already in industrial application with isolated merit, for instance high temperature mechanic properties, excellent dielectric properties and high temperature thermal stability respectively. Although SiBN(C) ceramic fibers still wander at the outset of research, combining merit of various binary ceramic fibers, are expected to possess comprehensive properties, including high temperature stability and oxidation resistance at high temperature, particular in excellent wave-transparent, it will play an important role in random application Precursor polymer-derived ceramic is the main method to produce SiBN(C) ceramic fibers, by which one can design the molecular structure of precursor polymer, the molecular precursor with objective elements can be obtained. Furthermore, the precursor polymer with good spinnability can be obtained by controlling its rheological properties during the polymerization. Three methods for preparing SiBN(C) ceramic fibers were reviewed in this paper, boron-substituted polysilazane, boron-based polyborylsilazane, molecular preparation of polyborylsilazane. The small molecule monomer synthesis also can be divided into multi-pot and one-pot synthesis method. Chart comparing the synthesis route, performance of SiBN(C) ceramic fiber products, as well as the existence of the problems for various methods, and the directions and recommendations for further research and development were put forward finally.

Key words: precursor polymer; SiBN(C); ceramic fibers

1 前 言

在新的国际形势下, 各军事大国在不断加速新概念

武器装备和前沿技术的探索和研究, 如高超声速飞行器、远程高马赫数精确制导导弹等。这些武器需要在恶劣环境下完成通讯、制导和引爆等作战任务, 因此他们的一些部件(如导弹隔热屏, 飞船机翼排气管和火箭发动机喷嘴等)^[1-2]需要具有高温抗腐蚀、高温抗氧化和高强高模等特性的材料, 除此之外导弹天线罩还需要具有优异的高温透波性能^[3]。

收稿日期: 2012-04-27

第一作者: 彭雨晴, 女, 1986年生, 博士研究生

通信作者: 余木火, 男, 1961年生, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.10.01

大量的研究和工程应用表明,纤维增强陶瓷基复合材料不仅可以提高陶瓷的断裂韧性,克服对裂纹和热震的敏感性,同时它 also 具有高比强、高比模、耐磨损以及热稳定性好等优点,是航空航天领域耐高温部件必选材料。增强体高温陶瓷纤维是获得高性能复合材料的关键,具有重要的研究和应用价值^[4]。如碳纤维增强碳化硅复合材料(Cf/SiC)已用于 Mirage 2000 战斗机的 M53 发动机的喷嘴和尾气调节片上,但是碳纤维高额的成本和抗氧化性能上的劣势推动了新型高温陶瓷纤维的研究和发展。

近年来,德国马普所 Martin Jansen 教授领导的研究小组为了克服高温陶瓷纤维晶粒及其界面调控的难点,提出了制备非晶高温陶瓷纤维的新思路,即采用有机前驱体聚合物转变法制备陶瓷纤维,其典型的代表,如 SiBN₃C 非晶高温陶瓷纤维在高温下具有突出的性能优势,例如:在惰性气氛下耐温可达 1 800 °C^[5],在空气中 1 500 °C 暴露 48 h 仍可保持其非晶态,并能保持很好的强度。该纤维目前已由德国拜耳公司工业化生产^[6]。SiBN₃C 陶瓷纤维与二元 SiC 纤维、BN 纤维、Si₃N₄ 纤维相比,除具有上述更加优异的耐温性能外,还可以通过调节元素的组成来改善其透波性能,在航空航天等高科技领域有重要的应用前景^[7]。

2 前驱体聚合物转化法制备 SiBN(C)陶瓷纤维

前驱体聚合物转化法是以分子结构设计为理念,采用含硅或硼的单体合成含有目标陶瓷元素组成的分子前驱体,经聚合得到具有良好可纺性、陶瓷产率高的前驱体聚合物,然后经过纺丝制备成有机纤维,再通过化学反应使其交联成为立体网状结构的“热固性”纤维,最后高温裂解和高温陶瓷化处理得到目标陶瓷纤维。具体流程如图 1 所示。

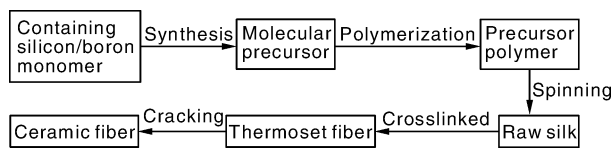


图 1 前驱体聚合物转化法制备陶瓷纤维工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of polymer-derived ceramic fiber technique

前驱体转化法可以追溯到 20 世纪 60 年代^[8], Ainger 和 Herbert, Chantrell 和 Poppers 分别实现了前驱体聚合物法制备非氧化物陶瓷材料。70 年代, Verbeek, Winter 和 Mansmann^[3]第一次用有机硅聚合物(聚硅硼烷、聚硅氮烷、聚硅氧烷)转化法,成功制备出 Si₃N₄/SiC

纤维,以求在高温得到应用。

目前,国际上已经制备出多种氮化物陶瓷纤维,如 BN 纤维^[9-11]和 Si₃N₄ 纤维^[12]。BN 纤维高温稳定好,介电常数低(约为 4),但是其抗张强度低,仅约数百至 1 000 MPa,不能满足透波复合材料的基本要求。Si₃N₄ 纤维具有高强度、低介电常数(约为 8)、低介电损耗等特点,但是其高温稳定性不如 BN 纤维。而 SiBN(C) 纤维兼具有 Si₃N₄ 纤维和 BN 纤维的优点,同时具有较高的力学性能、耐温性能,如果 C 元素含量很低,还可具有较好的透波性能。因此,国际上掀起了高温 SiBN(C) 陶瓷纤维制备技术研究的热潮,普遍认为此特种高温纤维是迄今为止综合性能最为优良的陶瓷纤维之一。用前驱体聚合物转化法,不但可以制备出直径很细的陶瓷纤维,进而还可以通过设计分子的结构,得到不同性能的陶瓷纤维,获得多种多样的陶瓷纤维,如复合陶瓷纤维、超导陶瓷纤维等,可极大促进陶瓷纤维的发展与应用。

前驱体聚合物转化法中最关键的是前驱体聚合物的结构设计、合成及性能调控。对于高性能陶瓷纤维的合成而言,理想的前驱体聚合物应满足以下几个要求^[5]: ①组成中非目标元素少,产物纯,陶瓷转化率高。②聚合物具有稳定结构或可在热分解前转化为稳定结构。③聚合物分子结构中有活性基团,可通过反应得到稳定结构或交联结构。在前驱体聚合物结构设计方面,含有 Si-C, Si-N, B-N, B-C 键的化合物更受研究者的青睐。下面主要概述近年来国际和国内采用前驱体聚合物转化法制备 SiBN(C) 陶瓷纤维的几种方法。

2.1 含硼分子改性聚硅氮烷

采用该方法制备 SiBN(C) 陶瓷纤维的前驱体聚合物是以聚硅氮烷为基础,由于 N-H 等活性基团的存在,通过脱氢耦合反应在 Si-N 中引入 B 分子构成含 Si-N-B 的前驱体聚合物。早期美国麻省理工的 Sefferth 等^[13]将环硅氮烷和硼烷进行反应合成出了聚硼硅氮烷前驱体,该前驱体聚合物通过挑丝得到了定长原丝,然后经 1 000 °C 氨气下裂解得到了 SiBN₃C 陶瓷纤维,其元素组成为 Si: 39.86%, B: 9.63%, N: 43.43%, C: 0.22%, 但其力学性能并未公开报道。宾夕法尼亚大学的 Sneddon 等^[14]将聚硅氮烷(HPZ)和全氢硼氮烷反应,合成出聚硼硅氮烷(BHPZ),如图 2 所示。由于全氢硼氮烷上存在未反应的 B-H 键,易发生进一步交联反应,导致 B 和 HPZ 间易形成网络结构。由于交联程度很大,因此这种前驱体聚合反应物并不适合那些要求有稳定熔融粘度的场合(如熔融纺丝)。

由于全氢硼氮烷含有过多的 B-H 和 N-H 键,不利于粘度的控制,为了克服这个缺点,可以进一步选择含

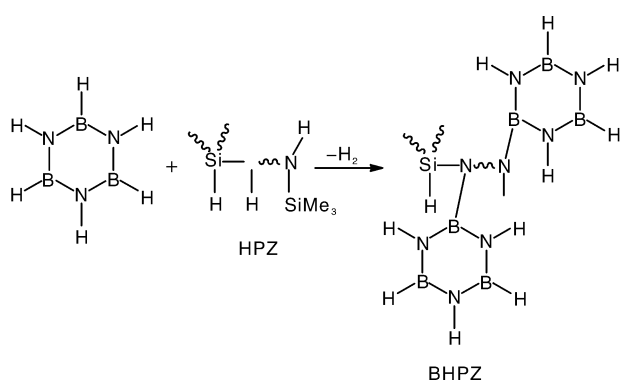


图 2 硼氮经脱氢反应取代聚硅氮烷形成 Si-N-B 结构的前驱体聚合物

Fig. 2 Borazine-substituted polysilazane via dehydrogenate reaction

单个 B-H 活性基团的环硼氮烷来代替硼氮烷 $B_3N_3H_6$ ，从而降低了聚合物的活性，使得前驱体聚合物能达到熔融纺丝的要求^[15]。

日本 Shin Etsu 化学公司和东业燃料公司基于环硼氮烷改性聚硅烷的理念分别采用 Takamizawa^[16] 和

Funayama 等^[17] 的方法制备了 SiBN(C) 陶瓷纤维，制备工艺和性能如表 1 所示。

2.2 小分子单体合成法

所谓小分子单体合成法，即含硅、硼、氮元素的单体小分子遵循最终陶瓷元素的组成比例，采用多步法^[5]或者一步法^[18]合成含硅、硼、氮、碳的聚合物。其中多步法是首先合成具有活性基团的分子中间产物，此被称为单源前驱体，随后与活性小分子交联聚合成所需的前驱体聚合物。这种方法的典型例子是 Marten Jansen 合成的单源前驱体三氯硅氮基二氯硼烷 (TADB)^[19-20]，他们首先以正己烷为溶剂，用六甲基二硅氮烷 (HMDS) 和 $SiCl_4$ 反应合成三甲基三氯二硅氮烷 (TTDS)，然后通入 BCl_3 合成三氯硅氮基二氯硼烷 (TADB) 的分子前驱体，随后单源先驱体 TADB 与甲胺或氨聚合得到聚硼氮硅烷的陶瓷纤维前驱体 (反应过程如图 3)，得到的前驱体具有稳定的熔体粘度，能够进行纺丝成型，经进一步交联固化及裂解最终可得到组成比例为 $Si_3B_3N_7$ 的陶瓷纤维。

表 1 硼分子改性聚硅氮烷法制备 SiBN₃C 纤维

Table 1 Borazine-substituted polysilazane route to prepare SiBN₃C ceramic fibers

Research units	Polymerization method	Spinning process	Cracking	Fiber diameter/ μm	Fiber strength/GPa
Japan Shin Etsu Chemical Company	Polysilanes + organic ring boron Prozac	Melt spinning	1 200 °C Add tension sintering	10	3.2
East industry fuel	Methyl hydrogen silazane + pyridine borane complex	Dry spinning	1 600 °C (NH_3), 1 700 (N_2) Add tension sintering	10	3.2

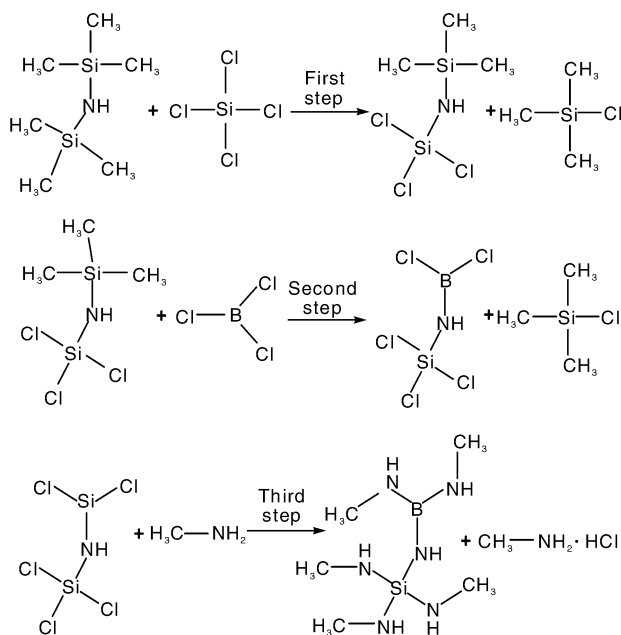


图 3 TADB 的合成路线

Fig. 3 Synthesis route of TADB

2.2.1 多步法

多步法主要的优点是通过优化起始原料的结构，改善聚合物前驱体的流变性能，从而得到具有可纺性的前驱体聚合物。比如 Clade 等^[21]为了降低聚合过程中先驱体的交联度，减少 Si 原子上连接的 Cl 原子数，将活性 Cl 原子用惰性甲基来取代得到了单源先驱体甲基二氯硅氮二氯硼烷 (MADB)。研究表明，MADB 在剪切速率 $100 s^{-1}$ 以下时粘度均维持在 $100 Pa \cdot s$ 左右。而由 TADB 合成的前驱体聚合物在相同剪切速率下粘度在 $100 \sim 1\,000 Pa \cdot s$ 范围内，说明 MADB 具有更好的熔融可纺性。另外一种控制交联度的方法体现在交联剂的处理上，Marten Jansen^[22]等比较了 MADB 和二甲基氯代硅氮二氯硼烷 (DADB) 同时采用甲胺和氨作为交联剂得到的前驱体聚合物的熔融可纺性，由于甲胺中甲基的存在能够抑制交联程度的深度发展，因此 DADB- CH_3NH_2 和 MADB- CH_2NH_2 均具有较好的加工性能。

由于改性聚硅氮烷合成路线在较低的热解温度下容易发生界面分离并且形成如 $\beta-Si_3N_4$ 、 $\beta-SiC$ 等二元晶

相, 相比较而言, 通过单源先驱体路线得到的最终陶瓷材料在高温 1 800 °C 处理后仍然保持无定型结构, 因此单源先驱体法制备的陶瓷纤维高温稳定性更优越^[23]。为了探索更高温度应用的材料, 在不影响 SiBN(C) 陶瓷纤维的抗氧化性能的前提下, Martin Jansen 通过在前驱体聚合物中引入 C 来实现此目标, 设计了如图 4 所示的各种小分子体系, 如 Si-N-B 键转变成 Si-C-B 连接方式, 从而衍生成三氯硅基二氯硼烷 (TADB), 三氯硅基二氯硼乙烷 (TSDE), 二氯硅甲基二氯硼烷 (DSDM) 等小分子。研究发现, 单源先驱体 TSDE 与甲胺的聚合以及高温裂解得到的 SiBN(C) 陶瓷纤维先驱体具有更优的耐高温性, 耐热温度可达到 2 000 °C 以上^[24]。

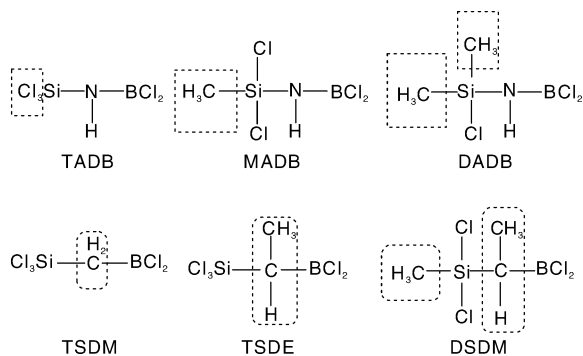


图 4 各种单源先驱体小分子

Fig. 4 Starting single-source borane-based precursors affiliate to tailor properties

东华大学余木火教授在 SiBN(C) 陶瓷纤维方面也做了大量的研究工作^[25-31], 以三氯化硼、四氯化硅、甲胺为基础原料, 采用共缩聚反应路线合成了具有良好可纺性的先驱体聚合物。图 5 为卷绕的前驱体连续纤维, 其直径可以达到 25 μm , 经过高温裂解后, 纤维直径可降低到 10 ~ 20 μm 。另外, 如果在 NH_3 氛围中进行不熔化处理及高温裂解, 可以得到 C 元素含量小于 0.2% 的 SiBN 陶瓷纤维, 这种纤维可望具有很好的透波性。图 5b 和 c 为前驱体纤维和所得 SiBN 陶瓷纤维的 SEM 形貌照片, 可以看出其表面光滑、无裂痕, 结构致密、无微孔。

2.2.2 一步合成法

相比多步法, 由于一步法 (One-Pot) 减少了原料间的转移, 因此能更好地避免反应原料和中间产物与氧和水分的接触, 保持组分的纯度, 从而控制元素组成。

国防科技大学的唐云等^[32], 以三氯化硼 (BTC)、二氯甲基硅烷 (DCMS) 和六甲基二硅氮烷 (HMDZ) 等单体为原料, 通过一步法合成出了先驱体聚合物聚硼硅氮烷 (PBSZ)。经不熔化处理过后纤维凝胶含量为 90.3%, 碳含量下降了 18.6%。在 NH_3 和 N_2 混合气体保护下,

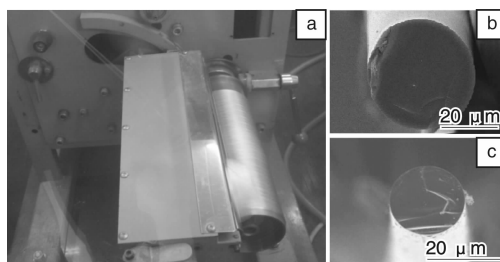


图 5 东华大学制备得到的先驱体纤维及 SiBN 陶瓷纤维: (a) 卷绕成筒的 SiBN 先驱体聚合物纤维, (b) 先驱体聚合物纤维的 SEM 照片, (c) 经高温陶瓷化所得 SiBN 陶瓷纤维的 SEM 照片

Fig. 5 Green fibers and SiBN ceramic fibers prepared by Donghua University: (a) Green fibers collected on a spool, (b) SEM image of green fibers, and (c) SEM image of SiBN ceramic fibers

将不熔化处理过的 PBSZ 纤维在 1 200 °C 下进行高温处理, 即可制得 SiBN 陶瓷纤维, 该纤维强度约为 1.0 GPa。XRD 测试结果表明, 所得 SiBN 陶瓷纤维为无定型态, 其中碳含量仅为 0.1%。低碳含量的有效控制使得 SiBN 陶瓷纤维可具有较好的介电性能, 室温下其介电常数和介电损耗角正切值分别为 3.6 和 0.001 1。

2.3 交联单体改性硼基先驱体法

主要以 Riedel 教授^[33]为代表研发的单体改性硼基先驱体法首先引入含有乙烯基的硅氮烷小分子, 随后通过加成反应掺杂入 B 原子。由于 Si-H, B-H 等活性基团的存在, 因此可以采用氨类交联剂与硼基先驱体进行交联形成先驱体聚合物。法国的 Miele 等^[34]利用 $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ 使乙烯基硅碳烷硼氢化, 合成了含有 Si-C-B 连接的单源先驱体, 然后再与甲胺聚合形成 Si-C-B 连接的陶瓷纤维先驱体 (制备路线如图 6)。将该聚硼硅氮烷在实验室自制的熔融纺丝设备中进行纺丝, 然后将原丝在氮气和氨气混合气氛下进行热交联, 最后在 1 400 °C 氮气中陶瓷化可制备出 SiBN(C) 纤维, 该纤维直径达到 8 ~ 10 μm , 拉伸强度为 1.3 ~ 1.5 GPa。

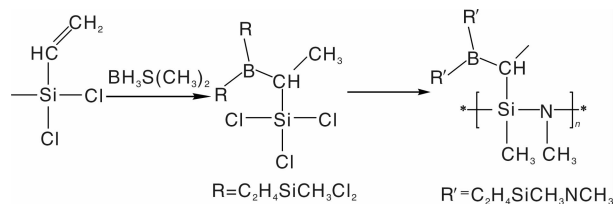
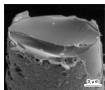
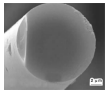
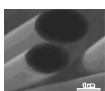


图 6 硼基先驱体合成路线

Fig. 6 Synthesis route of boron-based precursors $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3\text{NH})_3]_n$

目前一些研究机构采用不同方法成功制备的 SiBN(C) 陶瓷纤维的性能如表 2。

表 2 采用不同聚合方法制备的 SiBN(C) 陶瓷纤维的性能
Table 2 Properties of SiBN(C) ceramic fibers prepared by different polymerization routes

Research units	Synthesis method	Fiber diameter/ μm	Tensile strength/ GPa	Morphology
University of Pennsylvania	Boron-containing molecules modified polysilazane	30 ~ 40 μm	—	—
Max Planck Institute	Single-source precursor	8 ~ 15 μm	3.0 GPa	
National University of Defense Technology	One-pot	11.8 μm	1.83 GPa	
University of Lyon 1	Boron-based precursor method	8 ~ 10 μm	1.3 ~ 1.5 GPa	

3 结 语

航空航天工业的快速发展,对材料的综合性能提出了愈来愈高的要求,如高温抗氧化、耐热冲击性能、透波、隔热及其高温环境下的力学性能等。传统的 C/C 复合材料、C/SiC 等 SiC 基复合材料在应用中均存在一定的制约条件,而 SiBN(C) 陶瓷纤维作为结构功能一体化的典型代表将对高温陶瓷复合材料的综合性能提升发挥举足轻重的作用,并有可能在未来 5 ~ 10 年在航空航天飞行器方面得到应用。目前,德国、美国、日本等均在尝试采用不同的方法来制备 SiBN(C) 陶瓷纤维,但是还没有此类纤维被成功应用在航空航天飞行器的相关报道。借此,希望各高等院校、科研机构和企业能联合起来共同开发此类材料, SiBN(C) 陶瓷纤维及其复合材料的成功开发及其应用将指日可待。

参考文献 References

- [1] Strife J R, Brennan J J, Prewo K M. Status of Continuous Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composite Processing Technology [J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1990(11): 871 - 919.
- [2] Schneider H, Naslain R, Krenkel W. High Temperature Ceramic Matrix Composites [M]. Germany: John Wiley and Sons Inc, 2006.
- [3] Riedel R, Mera G, Hause R, et al. Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006, 114: 425 - 444.
- [4] Tressler E Richard. Recent Developments in Fibers and Interphases for High Temperature Ceramic Matrix Composites[J]. *Composites: Part A*, 1999, 30: 429 - 437.
- [5] Baldus H, Jansen M. Novel High-Performance Ceramics—Amorphous Inorganic Networks from Molecular Precursors[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 36: 328 - 343.
- [6] Clade J, Sporn D, Muller U, et al. High Temperature Ceramic Matrix Composites: New Fiber Precursors in the System Si-B-N-C [M]. Germany: John Wiley and Sons Inc, 2006.
- [7] Tang Yun(唐云), Wang Jun(王军), Li Xiaodong(李效东), et al. 聚硅硼氮烷先驱体的合成及目标陶瓷 SiBNC 的性能[J]. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), 2008, 22(3): 291 - 296.
- [8] Miele P, Bernard S, Cornu D, et al. Recent Developments in Polymer-Derived Ceramic Fibers (PDCFs): Preparation, Properties and Applications-A Review[J]. *Soft Materials*, 2007(4): 249 - 286.
- [9] Toury B, Cornu D, Chassagneux F, et al. Complete Characterisation of BN Fibres Obtained from a New Polyborylborazine [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 25: 137 - 141.
- [10] Toutois P, Miele P, Jacques S, et al. Structural and Mechanical Behavior of Boron Nitride Fibers Derived from Poly[(Methylamino) Borazine] Precursors: Optimization of the Curing and Pyrolysis Procedures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89, 42 - 49.
- [11] Bernard S, Chassagneux F, Berthet M P, et al. Crystallinity, Crystalline Quality, and Microstructural Ordering in Boron Nitride Fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88: 1 607 - 1 614.
- [12] Isoda T, Kaya H, Nishii H, et al. Perhydropolysilazane Precursors to Silicon Nitride Ceramics[J]. *Journal of Inorganic Organometallic Polymers*, 1992(2): 151 - 160.
- [13] Seyferth D, Plenio H. Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73: 2 131 - 2 133.
- [14] Sneddon L G, Mirabelli M G L, Lynch A T, et al. Polymeric Precursors to Boron Based Ceramics[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1991, 63: 407 - 410.
- [15] Wideman T, Cortez E, Remsen E, et al. Reactions of Monofunctional Boranes with Hydridopolysilazane: Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of New Processible Precursors to SiNCB Ceramic Materials [J]. *Chemistry of Materials*, 1997(9): 2 218 - 2 230.
- [16] Takamizawa M, Hayashida A, Kobayashi T, et al. Method for the Preparation of an Inorganic Fiber Containing Silicon, Carbon, Boron and Nitrogen: US, 4604367[P]. 1986.
- [17] Funayama O, Nakahara H, Okoda M, et al. Conversion Mechanism of Polyborosilazane Into Silicon Nitride-Based Ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30: 410 - 416.
- [18] Tang Y, Wang Jun, Li Xiaodong, et al. One-Pot Synthesis of Novel Polyborosilazane to SiBNC Fibres [J]. *Inorganic Chemistry*

- Communications*, 2009, 12(7): 602–604.
- [19] Baldus H P, Jansen M, Sporn D. Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications Science [J]. *Science*, 1999, 285: 699–703.
- [20] Jansen M, Jäschke B, Jäschke T. Amorphous Multinary Ceramics in the Si-B-N-C System[J]. *High Performance Non-Oxide Ceramics I Structure & Bonding*, 2002, 101: 137–191.
- [21] Clade J, Herbon R, Kruger R. *Current State of the Development of Ceramic Fibers in the System Si-B-N-C* [R]. Nuremberg: Fraunhofer ISC Annual Report, 2005.
- [22] Muller U, Weinmann M, Jansen M. $\text{Cl}_2\text{MeSi-NH-BCl}_2$ and $\text{ClMe}_2\text{Si-NH-BCl}_2$: Novel Processable Single Source Precursors of Amorphous Si/C/B/N Ceramics [J]. *Journal of Chemistry Materials*, 2008, 18: 3 671–3 679.
- [23] Baldus H P. Properties of Amorphous SiBNC-Ceramic Fibers [J]. *Key Engineering Materials*, 1997, 127–131: 177–184.
- [24] Gastreich M, Marian C M, Jüngermann H, et al. [(Trichlorosilyl) Dichloroboryl] Ethane: Synthesis and Characterisation by Means of Experiment and Theory [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, 24: 75–81.
- [25] Yu Muhuo(余木火), Cao Yimiao(曹义苗), Kan Keqing(韩克清), et al. *Preparation of a Boron Nitride Ceramic Fiber Precursor*(一种氮化硼陶瓷纤维先驱体的制备方法): China, 200810200531. X[P]. 2008–10–20.
- [26] Yu Muhuo(余木火), Bi Hongyan(毕红艳), Li Shutong(李书同), et al. *Preparation Method of Boron Nitride Ceramic Fiber Precursor*(硼氮陶瓷纤维先驱体的制备方法): China, 200710047281. 6[P]. 2007–10–04.
- [27] Yu Muhuo(余木火), Bi Hongyan(毕红艳), Li Shutong(李书同), et al. *Preparation Method of Silicon-Boron-Nitride Ceramic Fiber Precursor*(硅-硼-氮陶瓷纤维先驱体的制备方法): China, 200710170513. 7[P]. 2007–10–17.
- [28] Cao Yimiao(曹义苗), Li Shutong(李书同), Han Keqing(韩克清), et al. 氮化硼纤维先驱体聚合物的合成及其表征[J]. *Synthetic Fiber in China*(合成纤维), 2009(1): 32–35.
- [29] Yuan Jia(袁佳), Han Keqing(韩克清), Zhao Xi(赵曦), et al. 共缩聚法制备 SiBN(C)陶瓷纤维先驱体的表征及熔融纺丝[J]. *China Synthetic Fiber Industry*(合成纤维工业), 2011, 34: 1–3.
- [30] Zhang H, Han K Q, Zhao X, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Preceramic Polymer to Si/B/N/C Ceramic Fiber [C]// *Proceedings of International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials*. Shanghai: This Conference, 2009: 21–24.
- [31] Zhao X, Han K Q, Zhang H, et al. Synthesis and Characterization of N-Methylpolyborosilazane as a Preceramic Polymer of Si/B/N/C Ceramic Fiber[C]// *Proceedings of International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials*. Shanghai: This Conference, 2009: 21–24.
- [32] Tang Y. Polymer-Derived SiBN Fiber for High-Temperature Structural/Functional Applications [J]. *Chem Eur J*, 2010, 16: 6 458–6 462
- [33] Riedel R, Kienle A, Dressler W, et al. A Siliconboron Carbonitride Ceramic Stable to 2 000 °C [J]. *Nature*, 1996, 382 (29): 796–799.
- [34] Bernard S, Weinmann M, Gerstel P, et al. Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for SiBCN Ceramic Fibers: Synthesis, Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2005, 2 (15): 289–299.

新型太阳能设备可在较暗光线下为电池充电

英国研究人员日前报告说研发出一种新型太阳能设备,它在较暗的光线下也能产生足够的电压为锂离子电池充电,今后或可用于手机和电子书等移动设备,即便在室内等光线较暗地方也能为设备持续充电。

英国沃里克大学等机构研究人员最近在《先进能源材料》杂志上报告说,使用有机材料开发出了这种太阳能充电设备,它在接受光线照射后能够产生 7 V 的电压,而现在许多电子设备中所用的锂离子电池充电所需电压在 4 V 左右,这种充电设备完全能够达到为锂离子电池充电的要求。

实验显示,这种充电设备即便是在光线较暗的地方,或者甚至是有部分阴影的情况下,也能够发挥出充电功能。参与研究的蒂姆·琼斯教授说,这意味着它不仅可以在室外阳光充足的地方发挥作用,还可以在室内光线较暗的地方持续为设备充电。

他说,在此基础上最终开发出的充电设备将非常轻薄,不会超过一张信用卡的大小,它可以被插入到电子书等设备的电池部位,在各种环境中持续为电池充电。

据介绍,这种太阳能充电设备的另一大优点是使用了“有机光伏”材料,这种材料的成本较低,重量也较轻,适合大规模地应用于各种移动电子设备。研究人员正在计划使这项技术走出实验室,形成可商业化推广的充电产品。

(来源:中国科技网)