

# 锆/锂取代反应合成聚锆硼硅氮烷和热解制备陶瓷

王思惠<sup>1,2</sup>

(1. 天津大学材料科学与工程学院 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072)

(2. 天津市建筑材料科学研究院有限公司, 天津 300380)

**摘要:** 采用前驱体分子结构设计的方法, 通过氨解、硼氢化反应制备聚硼硅氮烷(PBSZ)。以氯化锆为锆源, 通过锆/锂取代反应将锆原子引入 PBSZ 中, 合成聚锆硼硅氮烷(PZrBSZ), 在氩气保护下 1100 °C 热解制备含锆硅硼碳氮(SiZrBCN)陶瓷。研究了锆/锂取代反应的特征、PZrBSZ 的形成过程, 表征了 PZrBSZ 的化学结构。采用红外光谱分析 PBSZ 和 PZrBSZ, 对比发现 PZrBSZ 在 584 和 917  $\text{cm}^{-1}$  处出现特征峰, 推测分别对应为 Zr—N 和 Si—N—Zr 的特征峰, 表明通过锆/锂取代反应已成功将 Zr 原子引入到前驱体分子中。通过扫描电镜观察 PZrBSZ 在氩气中热解制得的 SiZrBCN, 发现其断面虽有气孔但局部致密, 这表明 PZrBSZ 热解可制备 SiZrBCN 陶瓷。

**关键词:** 前驱体陶瓷; 氨解; 硼氢化; 聚硼硅氮烷; 硅硼碳氮陶瓷; 金属取代

**中图分类号:** TB33; TQ174.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)10-1037-04

## Synthesis of Polyzirconborosilazane via Zirconium/Lithium Substitution and Pyrolysis to Ceramics

WANG Sihui<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2. Science Research Academy of Tianjin Building Materials Co., Ltd., Tianjin 300380, China)

**Abstract:** The precursor-polyborosilazane (PBSZ) is synthesized via ammonolysis and hydroboration reactions with the precursor molecular structure design. Polyzirconborosilazane (PZrBSZ) is obtained via incorporating Zr atoms into PBSZ network by zirconium/lithium substitution reaction. The PZrBSZ is pyrolysed to SiZrBCN ceramics at 1100 °C in a flowing argon atmosphere. The characteristics of zirconium/lithium substitution reaction and the preparation process of PZrBSZ are studied. The chemical structures of the PZrBSZ are analyzed by FTIR. In the FTIR spectra, the characteristic peaks at 584 and 917  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to Zr—N and Si—N—Zr stretching respectively, indicating that zirconium atoms have been successfully introduced into the precursor-polyborosilazane by zirconium/lithium substitution reaction. SEM observes that the ceramics have pores but are compact partly in the cross-section after the pyrolysis of PZrBSZ, which indicated that SiZrBCN ceramics could be prepared by pyrolysis of PZrBSZ.

**Key words:** polymer-derived ceramic; ammonolysis; hydroboration; polyborosilazane (PBSZ); SiBCN ceramic; metallic substitution

## 1 前言

硅硼碳氮(SiBCN)陶瓷由硅、硼、碳和氮原子以强共价键构成, 是具有多组分非晶网络结构的新型陶瓷材料, 具有轻质、耐高温、抗氧化和抗蠕变等性能<sup>[1-8]</sup>, 有望应用于超高温技术领域。因此, 发展新型 SiBCN 基

高温陶瓷具有重要的意义<sup>[9-15]</sup>。SiBCN 陶瓷可由聚硼硅氮烷(PBSZ)热解制备, 材料的高温性能取决于前驱体分子的化学、材料组成和结构。通过反应设计将金属或金属化合物引入 PBSZ 中, 改变其动力学组, 可形成多组元 Si 基陶瓷, 发展具有耐(超)高温、抗氧化等性能的 Si 基前驱体陶瓷<sup>[16-22]</sup>。Muller 等<sup>[17]</sup>以铝氢化物通过铝/氢取代反应, 将 Al 引入 PBSZ 中, 合成含 Al 的 PBSZ。1400 °C 热解制得 SiBCNAl 陶瓷, Al 元素的引入显著提高了 SiBCN 基陶瓷的高温抗氧化性能。

锆(Zr)熔点高(1852 °C), 与 B, C, N 等小分子量元素形成的硼化物( $\text{ZrB}_2$ )、碳化物( $\text{ZrC}_2$ )、氮化物

收稿日期: 2018-06-27 修回日期: 2018-08-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51772204)

第一作者: 王思惠, 女, 1986 年生, 博士后, 工程师,

Email: wangsihui@tju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201806031

(ZrN)等,都是高温稳定化合物。ZrN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料作为高温稳定材料被广泛应用。ZrB<sub>2</sub>熔点为 3040 ℃,在较宽的温度范围内是稳定的,高温下具有抗氧化性能。将其引入含硅的聚合物,通过热解使 Zr 元素和聚合物反应,有可能形成锆的化合物等高熔点的稳定复合前驱体陶瓷材料。Liu 等<sup>[18]</sup>以氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>)为锆源,将其加入含锂的聚硅氮烷中,合成含锆聚硅氮烷,热解后制备了硅锆碳氮(SiZrCN)陶瓷。Emanuel 等<sup>[19]</sup>将 ZrO<sub>2</sub>纳米颗粒加入硅氧烷中热解制备了纳米复相 SiOC/ZrO<sub>2</sub>前驱体陶瓷,研究表明,ZrO<sub>2</sub>纳米颗粒的引入,使得 SiOC/ZrO<sub>2</sub>陶瓷的高温稳定性显著提高。

本文以 ZrCl<sub>4</sub>为锆源,以 PBSZ 为 SiBCN 陶瓷前驱体,通过锆/锂取代反应,成功合成聚锆硼硅氮烷(PZrBSZ)。具体步骤为:以甲基乙基二氯硅烷(MeViSiCl<sub>2</sub>)为硅源,先氨解形成聚硅氮烷(PSZ),再与二甲基硫醚硼烷(BH<sub>3</sub>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)发生硼氢化反应形成 PBSZ,通过锂取代形成聚锂硼硅氮烷(PLiBSZ),进一步通过锆取代合成聚锆硼硅氮烷(PZrBSZ)。整个反应分为氨解、硼氢化、锂取代和锆取代 4 个阶段。用红外光谱分析合成前驱体各个阶段的产物的化学结构,观察各个阶段反应特征,研究前驱体的化学组成与结构,进而经热解制备含锆硅硼碳氮(SiZrBCN)陶瓷。

## 2 实验

首先将 MeViSiCl<sub>2</sub>与氨气(NH<sub>3</sub>)发生氨解反应形成 PSZ,再通过硼氢化反应得到 PBSZ。针对硼氢化反应,设定 B 与 Si 的摩尔比为 0.33。进一步依次使用正丁基锂(*n*-BuLi)和 ZrCl<sub>4</sub>通过锂取代和锆取代合成 PZrBSZ。由于 Li 为+1 价,Zr 为+4 价,要使反应更充分,需设定反应物 *n*-BuLi 和 ZrCl<sub>4</sub>的摩尔比为 4:1。

### 2.1 实验材料

甲基乙基二氯硅烷(MeViSiCl<sub>2</sub>),纯度≥99%(质量分数),由湖北武大有机硅新材料公司提供;二甲基硫醚硼烷(BH<sub>3</sub>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),分析纯,由中西仪器试剂大全(北京)提供;氨气(NH<sub>3</sub>),纯度≥99%(质量分数),由天津伯克气体公司提供;正丁基锂(*n*-BuLi),为正己烷溶液(2.5 mol/L),由浙江华伦化工有限公司提供;氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>),由百灵威化学技术公司生产。甲苯、四氢呋喃(THF)溶剂,均由天津大学科威公司提供。氨解、硼氢化、锂取代和锆取代反应合成 PZrBSZ 均采用标准的 Schlenk 操作在氩气保护下进行。

### 2.2 合成方法

#### 2.2.1 氨解 MeViSiCl<sub>2</sub>合成聚硅氮烷(PSZ)

将 MeViSiCl<sub>2</sub>与 THF 加入三口瓶内,置于冰浴中并通

过磁力搅拌(180 r/min)混合均匀。通入 NH<sub>3</sub>,使其与 MeViSiCl<sub>2</sub>发生氨解反应合成 PSZ。磁力搅拌反应 30 min 后,反应液由透明溶液逐渐转变为白色浑浊液。移除冰浴,继续反应,反应液中出现白色固体,其量随反应的进行而增多。继续搅拌反应约 3 h,停止搅拌,停 NH<sub>3</sub>。用自然过滤和减压过滤将固体滤去,得到无色透明的溶于 THF 的 PSZ 溶液。将三口瓶接入蒸馏装置中,在油浴中升温至 THF 沸点(70 ℃),对 PSZ 溶液中的 THF 进行蒸馏,去除 THF 后可以得到淡黄色的 PSZ 液体。

#### 2.2.2 BH<sub>3</sub>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>硼氢化 PSZ 合成聚硼硅氮烷(PBSZ)

向 PSZ 液体中加入甲苯,将 PSZ/甲苯溶液加入冰浴中的三口瓶,滴入 BH<sub>3</sub>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,磁力搅拌,使 PSZ 和 BH<sub>3</sub>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>发生硼氢化反应。反应 24 h 后,即可得到无色透明的 PBSZ/甲苯溶液。

#### 2.2.3 锂化 PBSZ 合成聚锂硼硅氮烷(PLiBSZ)

注射器抽取 PBSZ/甲苯溶液,加入三口瓶中,磁力搅拌;用滴液漏斗将 *n*-BuLi 以 1 滴/秒的速率滴入 PBSZ/甲苯溶液中,使 *n*-BuLi 和 PBSZ 进行锂化反应。反应 2 min 后,可见原无色透明溶液底部逐渐出现白色絮状物;反应 5 h 后,反应液转变为均匀分散的全白色溶液,即为 PLiBSZ。静置 10 h 后,产物稳定,未见沉淀。

#### 2.2.4 锆/锂取代反应合成聚锆硼硅氮烷(PZrBSZ)

将含 ZrCl<sub>4</sub>的甲苯悬浮液以 40 滴/分的速度滴入含有 PLiBSZ 的白色溶液中,在磁力搅拌的条件下,使 ZrCl<sub>4</sub>中的锆和 PLiBSZ 中的锂发生锆/锂取代反应。反应 12 h 后停止搅拌,静置,反应液出现分层,上层是暗黄色清液,下层为沉淀物,将分层的混合液过滤,去掉固体,蒸馏暗黄色清液,即可得到暗橙色潮湿凝胶状的 PZrBSZ。

#### 2.2.5 热解 PZrBSZ 制备含锆硅硼碳氮(SiZrBCN)陶瓷

将 PZrBSZ 放入氧化铝坩埚,置于石英管式炉内反应,密封端口,通氩气(500 sccm),30 min 排尽空气。调节氩气流量至 300 sccm,以 5 ℃/min 升温至 1100 ℃,热解 2 h,反应结束后以相同速率降至室温,由此制得 SiZrBCN 陶瓷。

### 2.3 实验表征

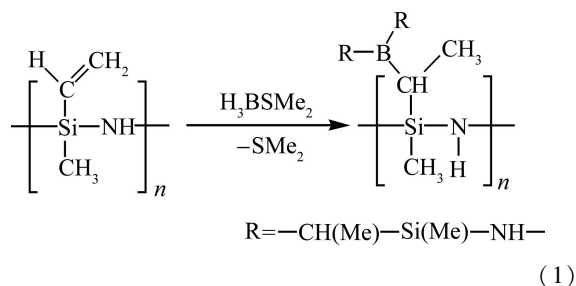
将 PBSZ 和 PZrBSZ 烘干后制成 KBr 压片,用 Bio-Rad FTS 6000 型红外光谱仪(FTIR, KBr 压片法扫描范围为 400~4500 cm<sup>-1</sup>)分析 PBSZ 和 PZrBSZ 的化学结构。将热解制得的 SiBCN 和 SiZrBCN 陶瓷样品喷金后,置于扫描电镜(SEM, XL30ESEM 型 Philips, 荷兰)下观察陶瓷的形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 BH<sub>3</sub>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>硼氢化 PSZ 合成 PBSZ

BH<sub>3</sub>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>与氨解得到的 PSZ 发生硼氢化反应的原

理是  $\text{BH}_3$  与 PSZ 发生加成反应, 打开乙烯基双键结构(反应式(1)), 将反应后的溶液在  $110^\circ\text{C}$  左右蒸馏, 除去甲苯溶液, 得到交联固化的白色半透明固体。该固体与文献中通过环硼氮烷硼氢化得到的 PBSZ 的特点一致<sup>[3, 20]</sup>。这表明成功合成了 PBSZ。



采用红外光谱分析 PBSZ 的化学结构, 结果见图 1。结合文献分析 PBSZ 的红外光谱图, 在  $756$  和  $1406\text{ cm}^{-1}$  处有 Si—C 的特征峰,  $1053\text{ cm}^{-1}$  处有 Si—N 的特征峰(也有可能是 Si—O 特征峰),  $1250\text{ cm}^{-1}$  处有 C—B—C 的特征峰, 这些光谱特征峰所对应的化学键结构符合 PBSZ 的化学结构, 这表明通过 PSZ 和  $\text{BH}_3\text{S}(\text{CH}_3)_2$  反应成功合成了 PBSZ<sup>[4-6]</sup>。

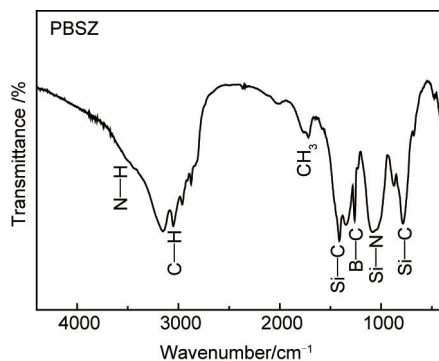


图 1 聚硼硅氮烷前驱体的红外光谱

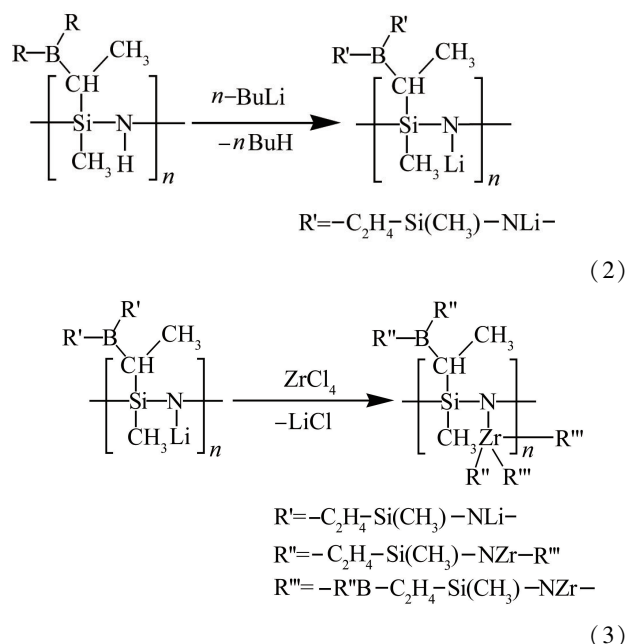
Fig. 1 FTIR spectrum of the precursor PBSZ

### 3.2 锂化 PBSZ 合成 PLiBSZ

硼氢化反应得到无色透明的 PBSZ, 将其进一步和  $n\text{-BuLi}$  反应(反应式(2)), 合成的锂化 PBSZ 产物为白色浑浊液。将白色浑浊液过滤蒸馏, 可得到浅黄色粉末。该粉末与文献中描述的该反应产物经蒸馏得到的黄色粉末一致<sup>[21, 22]</sup>。这表明锂化得到的产物为 PLiBSZ。PBSZ 和  $n\text{-BuLi}$  反应形成 PLiBSZ 的过程有很好的可重复性, 先后进行多次实验均可观察到黄色粉末。

### 3.3 锆/锂取代 PLiBSZ 合成 PZrBSZ

在锂取代合成 PLiBSZ 的基础上, 以  $\text{ZrCl}_4$  和 PLiBSZ 进行反应, 实现了锆/锂取代。锆/锂取代反应为  $\text{ZrCl}_4$  中的 Zr 原子取代 PLiBSZ 中 Li 原子, 生成 LiCl 和暗黄色凝胶(反应(3)), 产物颜色不同于 PLiBSZ, 根据实验现象



可初步断定发生了锆/锂取代反应。

将产物烘干去除溶剂得到固体产物, 用红外光谱对其进行分析。图 2 为锆/锂取代产物的红外光谱图, 对比 PBSZ 红外光谱图分析该产物的化学结构。红外光谱图中  $756$ ,  $930$  和  $1250\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 PBSZ 的吸收峰。此外, 相比于 PBSZ, 锆/锂取代产物在  $584$ ,  $917$  和  $1634\text{ cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰, 这些吸收峰分别对应于  $\text{Zr---N}$ 、 $\text{Si---N---Zr}$  和  $\text{---OH}$  的吸收峰。根据以上分析, 可初步确定 Zr 元素成功引入到 PBSZ 中, 合成了 PZrBSZ, 为制备  $\text{SiZrBCN}$  陶瓷提供了前驱体。

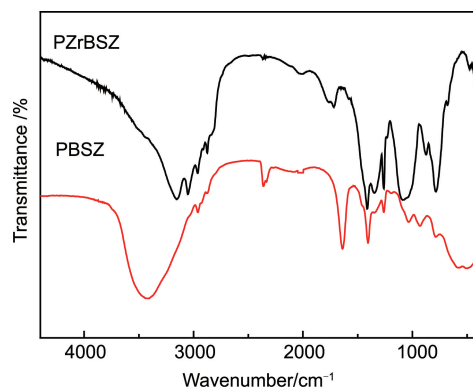


图 2 PBSZ 和 PZrBSZ 的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of PBSZ and PZrBSZ

### 3.4 热解 PZrBSZ 制备 SiZrBCN 陶瓷

在氩气保护下,  $1100^\circ\text{C}$  热解 PZrBSZ 制得黑色有银灰色金属光泽的产物, 采用 X 射线衍射分析其晶体结构, 结果如图 3 所示。对比  $\text{SiBCN}$  陶瓷的 XRD 图谱, 可以看出  $\text{SiZrBCN}$  陶瓷有较明显的晶体衍射峰, 其中在  $33.9^\circ$ ,  $39.3^\circ$ ,  $56.7^\circ$  和  $67.8^\circ$  处出现的衍射峰, 分别对应于

c-ZrN 晶体 (PDF #02-0956) 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面; 在  $30.3^\circ$ 、 $31.7^\circ$  和  $48.8^\circ$  处出现的衍射峰分别对应于  $\text{ZrO}_2$  晶体 (PDF #37-1484) 的 (001)、(111) 和 (-202) 晶面。

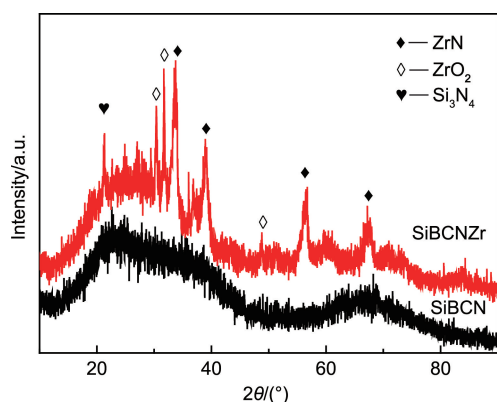


图 3 热解制得的 SiBCN 和 SiZrBCN 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SiBCN and SiZrBCN ceramics synthesized via pyrolysis

由图 4 的 SEM 照片可以看出, 经过化学改性和高温热解得到的 SiZrBCN 陶瓷具有花朵状的微纳结构 (图 4a), 而 SiBCN 陶瓷 (图 4b) 表面致密无孔、均匀无分相结构。由此推断, Zr 的引入可以使得陶瓷晶体结构发生分相, 从而形成独特的纳米结构。

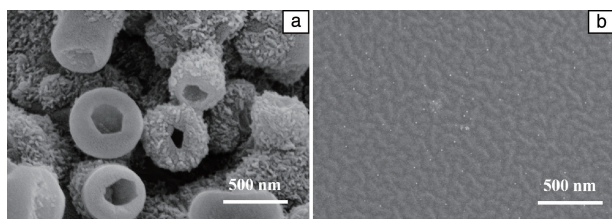


图 4 SiZrBCN (a) 和 SiBCN (b) 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the SiZrBCN (a) and SiBCN (b) ceramics

## 4 结 论

采用前驱体法和化学反应设计, 以经过氨解、硼氢化反应合成的 PBSZ 为前驱体, 以  $\text{ZrCl}_4$  为锆源, 通过锆/锂取代反应, 可成功合成出 PZrBSZ。通过红外光谱分析, 可以推断反应顺利进行。在氩气保护下, 经热解制备得到具有花朵状的微纳结构的 SiZrBCN 陶瓷。

## 参考文献 References

- [1] FENG Z L, GUO Z M, LU B, *et al.* Key Engineering Materials[J], 2014, 396(602/603): 393-396.
- [2] BILL J, KAMPHOWE T W, MULLER A, *et al.* Applied Organometallic Chemistry[J], 2010, 15(10): 777-793.
- [3] MULLER A, GERSTEL P, WERNMANN M, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2000, 20(14/15): 2655-2659.
- [4] RIEDEL R, RUSWISCH L M, AN L N, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 1998, 81(12): 3341-3344.
- [5] WEINMANN M, SCHUBNACHER J, KUMMER H, *et al.* Chemical Materials[J], 2000, 12(8): 623-632.
- [6] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2010, 93(7): 1805-1837.
- [7] LUAN X G, CHANG S, RIEDEL R, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(7): 8476-8483.
- [8] WANG X, WANG H, SHI J. Journal of Materials Science[J], 2018, 11(53): 11242-11252.
- [9] GOLIZADEH M, KUPTSOV K A, SHVYNDINA N V, *et al.* Surface & Coatings[J], 2017, 15(319): 277-285.
- [10] MIAO Y, YANG Z H, LIANG B, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 132(1): 293-299.
- [11] MIAO Y, YANG Z H, ZHU Q S, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(11): 7978-7983.
- [12] LI D X, YANG Z H, JIA D C, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(4): 1179-1189.
- [13] LI D X, YANG Z H, JIA D C, *et al.* Corrosion Science[J], 2017, 124(5): 103-120.
- [14] ZHAO M X, CHEN L X, LUAN X G, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 38(4): 1321-1329.
- [15] MIAO Y, YANG Z H, RAO J C, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(11): 4372-4378.
- [16] YANG L J, ZOU J H, ZHANG Y, *et al.* Ceramics International[J], 2016, 42(2): 12323-12329.
- [17] MULLER A, GERSTEL P, BUTCHEREIT E, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2004, 24(12): 3409-3417.
- [18] LIU C J, YANG S Y, XU C H, *et al.* Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(13): 2080-2082.
- [19] EMANUEL I, CHRISTOPH L, CLAUDIA F, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2010, 93(1): 241-250.
- [20] ZHANG Z B, ZENG F, HAN J J, *et al.* Journal of Materials Science [J], 2011, 46(19): 5940-5947.
- [21] WANG S H, ZHANG Y C, SUN Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 685: 828-835.
- [22] VERENA L K, CLAUDIA F, ROBERT K, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2006, 26(16): 3897-3901.

(编辑 费蒙飞 吴 锐)