



聚硅氮烷热裂解过程中的有机-无机转化特性

张 潇,陈建军,李晓鸿,张梦娜,陆俊冲
(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘 要: 为了探究聚硅氮烷(Polysilazane, PSZ)热裂解过程中的有机-无机转化特性,以甲基氢二氯硅烷和二甲基二氯硅烷为原料,通过氨解、热聚合制得 PSZ;利用 FT-IR、TG-DTA、PY/GC/MS 等测试手段对 PSZ 的热裂解性能进行表征分析,并探讨不同热解温度下 PSZ 的组成结构及可能发生的化学反应。结果表明:PSZ 以 Si—N—Si 为骨架, Si—H、N—H 及 Si—CH₃ 键为侧基,随着温度的升高,有机基团的吸收峰减弱。根据 TG-DTA、PY/GC/MS 的测试结果可以将 PSZ 热分解过程可以分为两个阶段:第一阶段为 184 ~ 395 °C,质量损失 20.80%,该阶段包含了大部分化学反应及挥发性裂解产物的逸散,主要发生了的交联反应、重排反应及环化反应等,产生了 NH₄、C₆H₂₁N₃Si₃ 及 C₈H₂₈N₄Si₄ 等气体物质,350 °C 时 PSZ 中已基本完成交联反应;第二阶段为 395 ~ 800 °C,质量损失 17.80%,在 400 °C 时主要为大分子气体产物的挥发,500 °C 时 PSZ 中的有机官能团分解断裂成小分子物质逸出,并发生热解重排,正在逐渐向无机物转化,800 °C 时样品完成无机转变。研究结果可为聚硅氮烷纤维热分解工艺的设计和 optimization 提供理论依据,对高性能陶瓷材料的制备有一定参考价值。

关键词: 聚硅氮烷;先驱体;热裂解;有机-无机转化;热分解过程

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2025) 01-0034-08

引文格式: 张潇,陈建军,李晓鸿,等. 聚硅氮烷热裂解过程中的有机-无机转化特性[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(1):34-41.

Reference Format: ZHANG Xiao, CHEN Jianjun, LI Xiaohong, et al. Organic-inorganic conversion characteristics of polysilazanes in the thermal cracking process[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(1): 34-41.

Organic-inorganic conversion characteristics of polysilazanes in the thermal cracking process

ZHANG Xiao, CHEN Jianjun, LI Xiaohong, ZHANG Mengna, LU Junchong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To explore the organic-inorganic transformation characteristics in the thermal cracking process of polysilazane (PSZ), methylchlorosilane and dimethyldichlorosilane were used as raw materials to produce PSZ by ammonolysis and thermal polymerization. The thermal cracking performance of PSZ was characterized and analyzed by using techniques such as FT-IR, TG-DTA and PY/GC/MS. The composition, structure and the possible chemical reaction of PSZ at different pyrolysis temperatures were analyzed. The results indicated that PSZ used Si—N—Si as the skeleton, Si—H, N—H and Si—CH₃ as the side groups, and the absorption peak of organic groups decreased with the increase of temperature. According to the test results of TG-DTA and PY/GC/MS, the thermal decomposition process of PSZ can be divided into two stages. The first stage occurs between 184 °C and 395 °C, with a mass loss of 20.80%. This stage involves most of the chemical reactions and the volatilization of volatile decomposition products, mainly the cross-linking reaction, rearrangement reaction and cyclamation reaction of the precursor, and

收稿日期: 2023—06—30 网络出版日期: 2024—06—12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51872262);浙江省自然科学基金项目(LZ23E020003)

作者简介: 张 潇(1999—),女,安徽黄山人,硕士研究生,主要从事先驱体的合成及陶瓷纤维制备方面的研究。

通信作者: 陈建军, E-mail: chen@zstu.edu.cn

produces NH_4 , $\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Si}_3$, $\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_4$ and other gaseous substances. At 350 °C, the cross-linking reaction is basically completed in PSZ. The second stage occurs between 395 °C and 800 °C, with a mass loss of 17.80%. At 400 °C, it is mainly the volatilization of macromolecular gas products. At 500 °C, the organic functional groups in PSZ decompose and break into small molecules and escape, pyrolysis rearrangement occurs, and the precursor is gradually transforming into inorganic substances. At 800 °C, the sample completes its inorganic transformation. This study provides theoretical basis for the design and optimization of thermal decomposition process of polysilazane fibers, and has certain reference value for the preparation of high-performance ceramic materials.

Key words: polysilazane; precursor; thermal cracking; organic-inorganic conversion; thermal decomposition process

0 引 言

陶瓷材料具有高温稳定性、高强度、抗蠕变性及抗氧化性等特性,被广泛应用于航空航天、高温传感器和高温发动机等领域^[1]。聚合物前驱体转化法主要通过高温热解过程来实现有机-无机转化,从而制备陶瓷材料,可实现对陶瓷材料组成、结构及性能的调控^[2-3],是近年来迅速发展起来的一种制备陶瓷材料的新方法。目前,聚合物前驱体包括聚碳硅烷、聚硅氧烷、聚硅氮烷等^[4-6],其中聚硅氮烷(Polysilazane, PSZ)是一类主链由 Si-N 键构成的有机聚合物,具有良好的溶解性以及优异的附着性、高温热稳定性和化学稳定性^[7],可用于制备陶瓷涂层^[8]、陶瓷纤维^[9]、陶瓷黏接剂^[10]、陶瓷气凝胶^[11]、陶瓷纳米材料^[12]、磁性陶瓷^[13]等材料。

氮化硅陶瓷纤维是一种优良的高温半导体陶瓷材料,具有高模量、耐高温、抗蠕变、耐化学腐蚀等特性,在陶瓷基复合材料的增强体领域具有广阔的应用前景^[14-18]。先驱体转化法是制备氮化硅陶瓷纤维常用的方式^[19],包括有机硅聚合物合成、熔融纺丝、不熔化处理、高温陶瓷化等 4 个步骤^[20]。高温热解过程中的质量损失和收缩过程还会造成陶瓷纤维断裂,因此改进热解过程有助于提高纤维的强度和耐高温性能,对于获得高性能陶瓷纤维材料至关重要。

先驱体聚合物的裂解涉及非常复杂的过程,对聚合物的热分解行为进行深入研究,可以为聚合物的结构设计、陶瓷材料的性能提升提供理论依据。目前,研究人员针对不同类型 PSZ 的裂解做了大量研究工作^[21-22]。Bahloul 等^[23-24]对交联聚硅氮烷(Crosslinked polysilazane, CPSZ)进行热分解研究,研究表明 CPSZ 在热解过程中通过乙烯基聚合交联反应、水解反应、转氨化反应等形成了 Si—N—Si 的

交联结构,并在高温下裂解得到非晶的氮化硅陶瓷。李彦武等^[25]将含乙烯基 PSZ 的裂解过程分为 4 个阶段,并对 PSZ 在裂解过程中发生的反应及结构变化进行了表征分析,发现高温裂解产物中残留富余碳的主要原因是由于含乙烯基的 PSZ 在热解过程中发生交联硅氢化反应或通过插入反应引入了亚甲基。张国彬等^[26]研究了 4 种含有活性基团的 PSZ 的热解过程,发现含有活性基团的 PSZ 热裂解时活性 Si—H 基团发生进一步反应能够提高 PSZ 的陶瓷产率。García-Garrido 等^[27]利用 TGA-MS 分析和 Frasier-Suzuki 函数模型,研究了市售聚(脲甲基乙烯基)硅氮烷的热分解过程及热分解动力学,同时研究了聚合物前驱体在氩气热解过程中遵循的动力学模型,并提出新的动力学分析方法。上述研究分析了 CPSZ、含乙烯基 PSZ、含有活性基团的 PSZ 的裂解过程,并探究了市售聚(脲甲基乙烯基)硅氮烷的热分解过程及热分解动力学;研究表明不同类型 PSZ 的热解过程是非常复杂的,PSZ 的热解过程中会发生各种化学反应,并对最终陶瓷材料的结构及性能产生重要影响。采用甲基氢二氯硅烷和二甲基二氯硅烷氨解制备得到的 PSZ 性能稳定、纺丝性能优异,是制备氮化硅陶瓷纤维的关键原料。基于 PSZ 的热解过程对聚硅氮烷纤维的性能有重要影响,因此对 PSZ 热解过程的研究尤为重要。

本文采用甲基氢二氯硅烷和二甲基二氯硅烷,通过氨解、热聚合制备 PSZ,并在不同温度下进行热解;采用 TG-DTA、FT-IR、PY/GC/MS 等分析手段对 PSZ 的有机-无机转化过程进行分析表征,探究不同热解温度下 PSZ 的组成结构及可能发生的化学反应。本文对 PSZ 的热分解行为进行了深入研究,可为设计和优化聚硅氮烷纤维的热分解工艺提供理论依据,对进一步提高氮化硅陶瓷材料的性能有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基二氯硅烷(AR, 99.0%)、二甲基二氯硅烷(AR, 99.0%), 购阿拉丁化工有限公司; 正己烷(99.0%), 购杭州高景精细化工有限公司; 氨气(99.99999%), 购海宁因杜斯电子有限公司; 高纯氮气(99.999%), 购杭州今工特种气体有限公司。

1.2 PSZ 的制备

参考课题组的前期工作^[28], 在 0.1 L/min 流速的氮气保护下, 将甲基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、正己烷以 2:1:10 的摩尔比在五颈烧瓶中快速搅拌约 15 min。随后, 将流速为 0.5 L/min 的干燥高纯 NH_3 通入液体, 并置于 0 °C 的环境中, 在 800 r/min 转速的机械搅拌中氨解 13 h。最后通过过滤和蒸馏(87 °C)得到无色透明的油状液体, 即纯硅氮烷低聚物。进一步, 在氮气保护下, 将约 0.1 L 的纯硅氮烷低聚物倒入三颈烧瓶中, 在 N_2 气体保护下, 缓慢升温至 380 °C 反应 6 h, 得到无色透明的 PSZ。将无色透明 PSZ 分为 9 份, 置于高温管式炉, 在持续流通的氮气气氛中, 以 2 °C/min 将 9 份 PSZ 分别升温至 300、350、400、500、550、600、650、700 °C 和 800 °C, 得到不同热解条件的固态 PSZ。

1.3 测试与表征

1.3.1 PSZ 的化学结构分析

采用德国布鲁克公司 Tensor27 型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征热解前后的 PSZ 的化学结构, 其中 KBr 和 PSZ 的质量比为 100:1, 测试范围为 4000~400 cm^{-1} 。

1.3.2 PSZ 的热性能分析

采用瑞士 Mettler Toledo 公司 SDTA851 型热重分析仪(TGA)表征原 PSZ 的热稳定性, 在室温至 800 °C 的温度范围内在 N_2 中进行, 升温速率为 5 °C/min。

采用 EDA/PY-3030 D 热解装置(日本 Frontier)、7890 B/5977 A 气相色谱质谱仪(美国 Agilent)对热解后的 PSZ 进行热解/气相色谱/质谱(PY/GC/MS)分析。

2 结果与讨论

2.1 PSZ 的组成与结构分析

图 1 为 PSZ 在不同温度下热解前后的红外光谱图。从图 1 中可以看出, PSZ 中的特征峰主要有 3409 cm^{-1} 归属于 N—H 键的伸缩振动峰、

2958 cm^{-1} 和 1409 cm^{-1} 对应于 C—H 键的伸缩振动峰、2131 cm^{-1} 归属于 Si—H 键的伸缩振动峰、1259 cm^{-1} 对应于 Si—CH₃ 键的伸缩振动峰、900 cm^{-1} 对应于 Si—N 键的伸缩振动峰、785 cm^{-1} 归属于 Si—C 键的伸缩振动峰。从图 1 中还可以看出合成的 PSZ 以 Si—N—Si 为骨架, Si—H、N—H 及 Si—CH₃ 键为侧基^[29], 合成过程中发生的反应方程式如图 2 所示^[30]。随着温度的升高, PSZ 中的 N—H、C—H、Si—H 键吸收峰有所下降, Si—N—Si 键变宽, 这说明 PSZ 中发生了化学反应。当温度达到 500 °C 时, 有机基团吸收峰大幅度的减弱; 当温度达到 800 °C 时, PSZ 中已经看不到明显的吸收峰, 热分解产物基本上已经转化为无机结构。

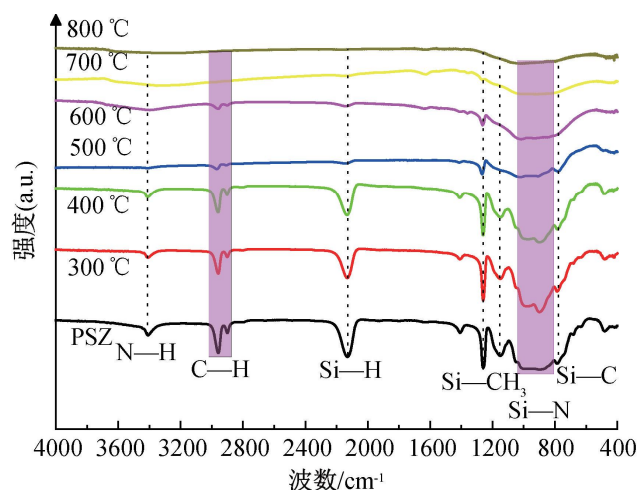


图 1 PSZ 在不同温度下热解前后的红外谱图

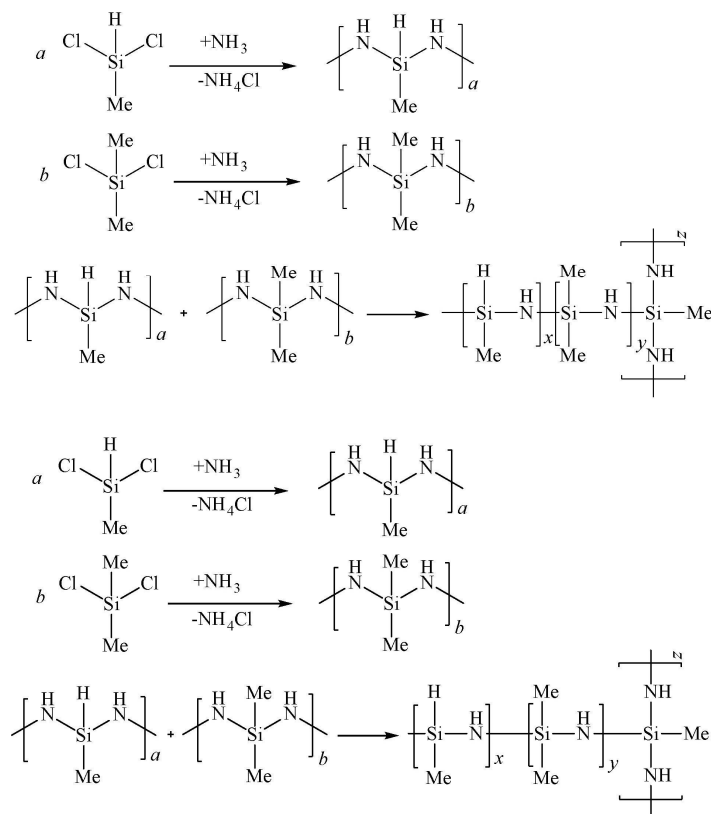


图 2 PSZ 合成过程中发生的反应方程式

2.2 PSZ 的热性能分析

PSZ 聚合物经过高温热解得到陶瓷的过程会伴随着热量和质量的变化,是一个由有机物到无机物的转变过程。图 3 是升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时 PSZ 热解的热重(TG)及热重微分(DTG)曲线。从图中可以将 PSZ 热解过程中的失重过程分为两个部分:第一部分在 $184\sim 395\text{ }^{\circ}\text{C}$, TG 曲线上质量损失严重, DTG 图上有 2 个明显的质量损失峰,分别是 $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, 总损失量达 20.80% 。此时 PSZ 发生了化学反应,有机官能团之间发生键的缩合和断裂,分子量增大,低分子量物质逸出。第二部分是 $395\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此时质量损失约为 17.80% , TG 曲线斜率变小,质量下降明显, DTG 在 $456\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有一个明显的质量损失峰。此阶段是有机物向无机物转变过程,主要由有机基团的分解导致的, PSZ 此时的组成、结构发生着复杂变化。

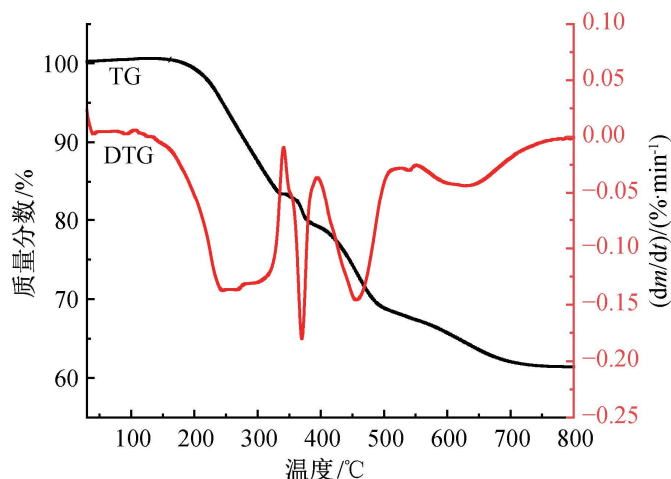


图 3 PSZ 热解的热重(TG)及热重微分(DTG)曲线

2.3 PSZ 的热分解机理分析

为了进一步研究热解过程中释放的气体的组成与结构,采用热解/气相色谱/质谱法(PY/GC/MS),在不同温度下对 PSZ 进行连续热解,得到 PSZ 的气相色谱图;使用定性分析软件(B. 06.00)和 NIST 质量数据库自动识别了在热解过程中释放的气体化合物,分析得到 PSZ 的质谱图。

图 4 为 PSZ 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时热解释放氨气、2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧杂-2,4,6-三硅环己烷($\text{C}_7\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_3$)、六甲基环三硅氮烷($\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Si}_3$)、氮丁三醇 3TMS 衍生物($\text{C}_{13}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Si}_3$)、N,N,N'-三(三甲基硅烷)-间苯二甲胺($\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_3$)、八甲基环四硅氮烷($\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_4$)等气体的气相色谱图,相应的质谱图如图 5 所示。图 5(a)、图 5(c)和图 5(f)分别代表在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时热解温度下 PSZ 释放了氨

气(NH_3)、六甲基环三硅氮烷($\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Si}_3$)及八甲基环四硅氮烷($\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_4$),这表明在 PSZ 内发生可能发生了有机交联反应即成环反应。具体的反应方程式如图 6 所示, N—H 键和 Si—H 键发生断裂,形成 Si—N—Si 的交联结构,释放了氨气(NH_3)、六甲基环三硅氮烷($\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Si}_3$)及八甲基环四硅氮烷($\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_4$)等气体。PSZ 为链性结构,发生成环反应有利于提高 PSZ 的分子量,从而提高 PSZ 的陶瓷产率。图 5(b)为 2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧杂-2,4,6-三硅环己烷($\text{C}_7\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_3$)的释放,其中有 Si—C—Si 键结构的形成。这可能由于在热解过程中有自由基脱除,发生了重排反应, Si—H 键和 C—H 键发生断裂,形成 Si—C—Si 的交联结构,生成 CH_4 和 H_2 ,可能的反应式如图 7 所示。图 5(e)为 PSZ 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时热解释放了 N,N,N'-三(三甲基硅烷)-间苯二甲胺($\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_3$)气体, N,N,N'-三(三甲基硅烷)-间苯二甲胺($\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_3$)气体中苯环结构,主要由于 PSZ 在聚合过程中发生环化反应,大部分为烷基之间的环化,生成苯环低聚物^[30]。可以看出 PSZ 中发生化学反应导致化学键的变化与红外光谱(图 1)的结论一致。

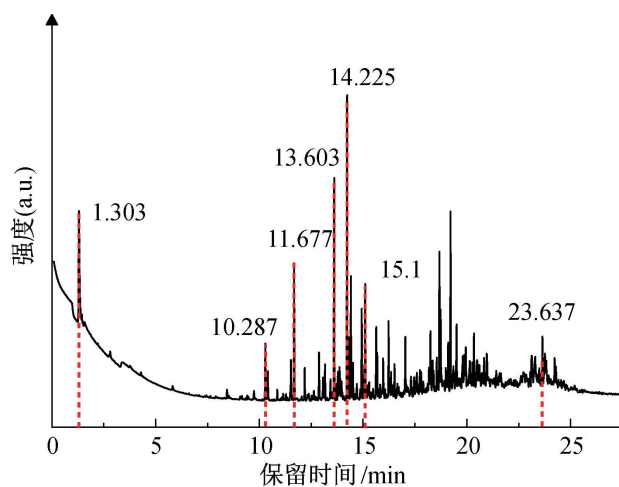


图 4 PSZ 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热解释放气体的气相色谱图

图 8 为 PSZ 在 350 、 400 、 500 、 550 、 600 、 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热解形成 1,1,3,3-四甲基二硅氮烷($\text{C}_4\text{H}_{15}\text{NSi}_2$)、氮丁三醇 3TMS 衍生物($\text{C}_{13}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Si}_3$)、N,N,N'-三(三甲基硅烷)-间苯二甲胺($\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_3$)、甲氧苄啶 2TMS 衍生物($\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3\text{Si}_2$)等气体的气相色谱图,图 9 是其相对应的质谱图。从图 8 中可以看出, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时峰值变少,此时 PSZ 中已基本完成交联反应。在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解时, PSZ 中释放了 N,N,N'-三(三甲基硅烷)-间苯二甲胺($\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_3$)气体,如图 9(d)所示。在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解时,如图 8 所示,此时 PSZ 在保留时间为 $0\sim 5\text{ min}$ 时有明显的峰值,主要有 1,1,3,3-四甲基

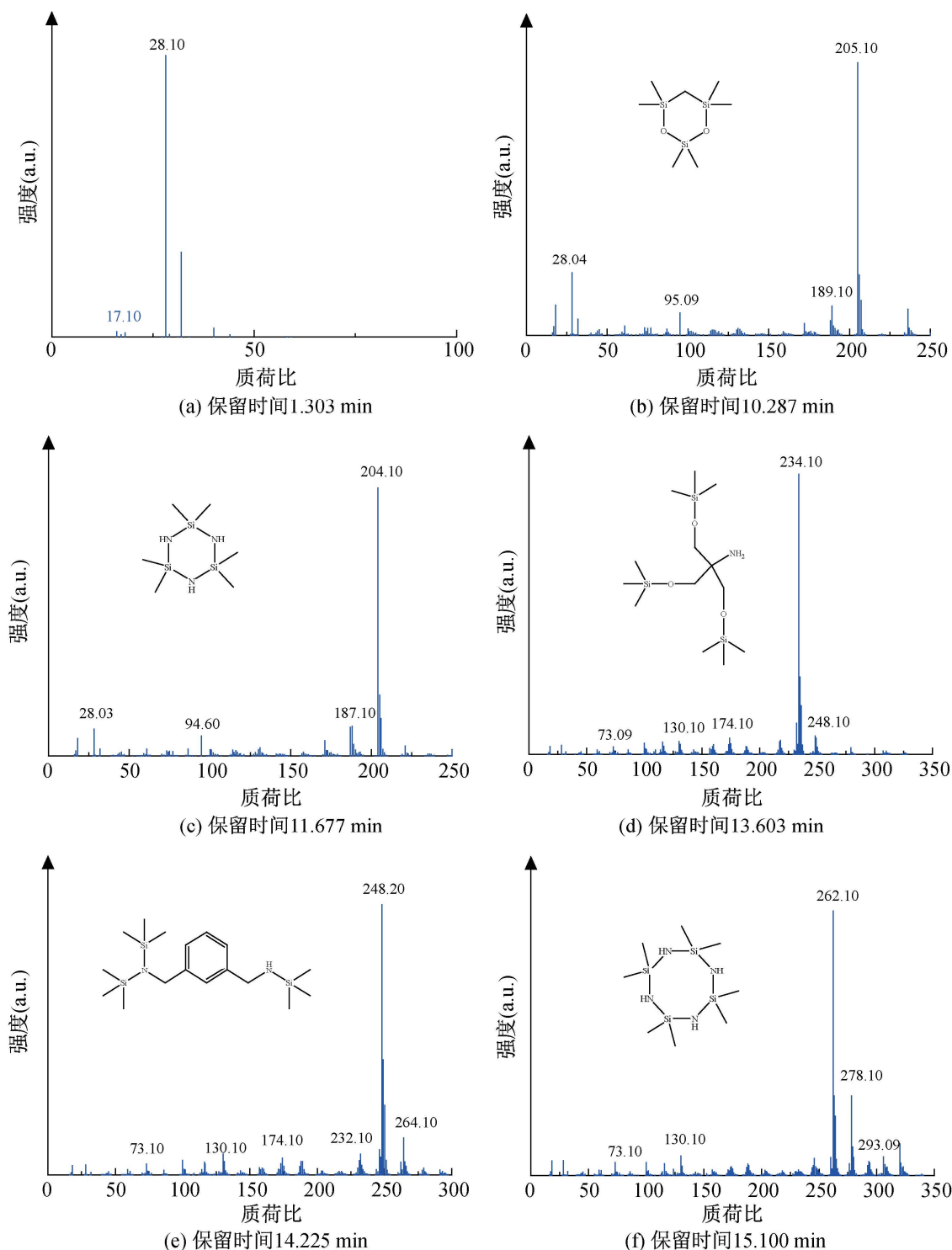
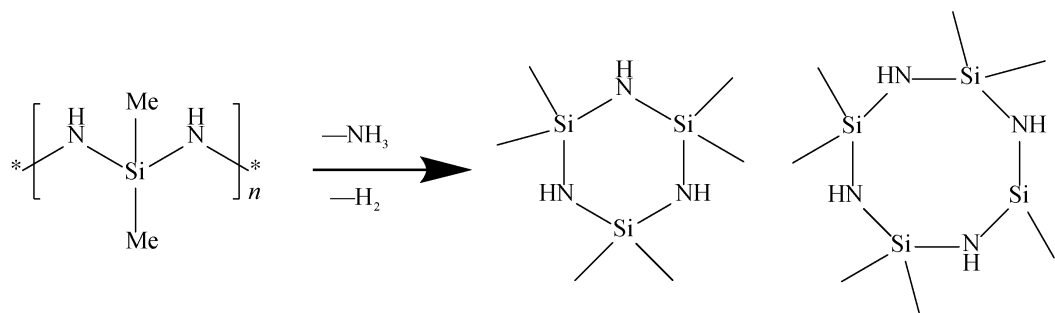
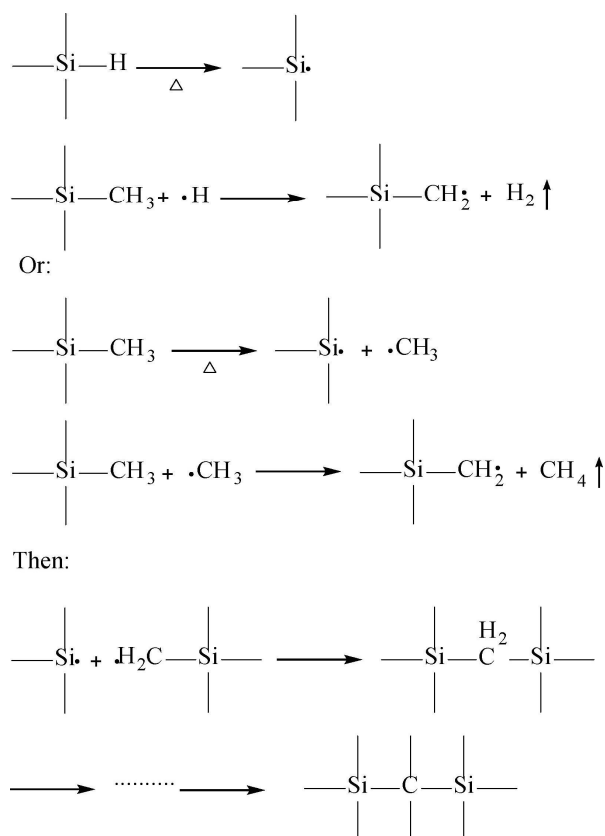


图 5 不同保留时间下 PSZ 释放气体的质谱图

图 6 PSZ 聚合过程中的成环反应方程式^[30]

二硅氮烷($\text{C}_4\text{H}_{15}\text{NSi}_2$)、氢气(H_2)、一氧化碳(CO)、甲烷(CH_4)、氨气(NH_3)等气体的释放,如图 9(a)所示。结合红外光谱(图 1)可知,这主要由于 PSZ 中的 C-H、Si-H、Si-CH₃ 等键分解断裂成小分子物

质逸出造成的,而 Si—N—Si 骨架进一步发展并保留下来。此外,PSZ 在 500 °C 热解时,有氨丁三醇 3TMS 衍生物($\text{C}_{13}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Si}_3$)、N,N,N'-三(三甲基硅烷)-间苯二甲胺($\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_3$)、甲氧苄啶 2TMS

图 7 PSZ 可能发生的自由基热解重排反应方程式^[31]

衍生物($\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3\text{Si}_2$)气体的释放,如图 9(b)—(d)所示,这主要由于 PSZ 中的有机官能团此时发生了脱氢和脱甲烷反应,形成自由基,发生热解重排。在 500 °C 以上的气相色谱图几乎没有峰值,这与前文热重结果(图 3)相一致,在此温度下 PSZ 失重较少,此时 PSZ 正在逐渐向无机物转化,800 °C 时样品已基本被无机化。

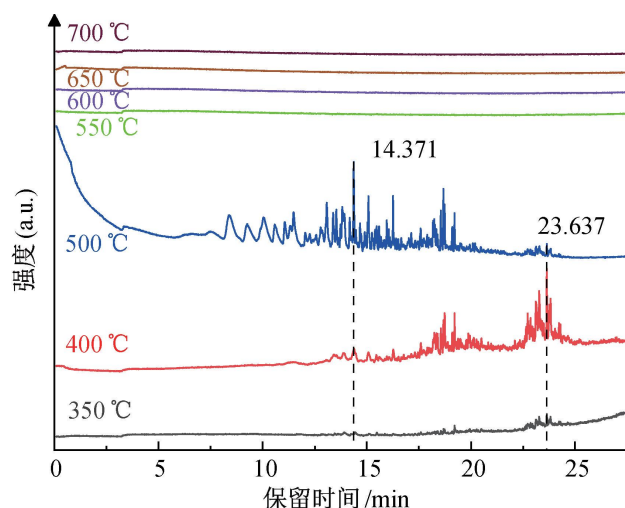
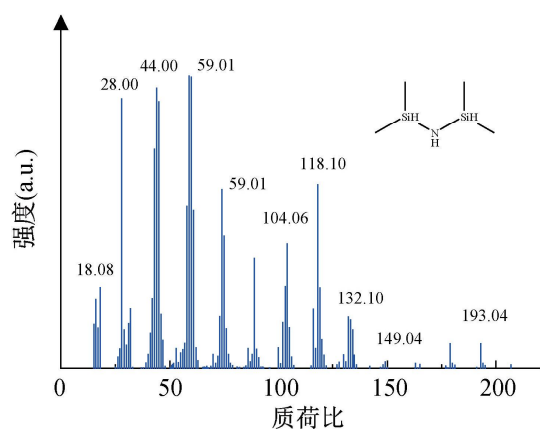
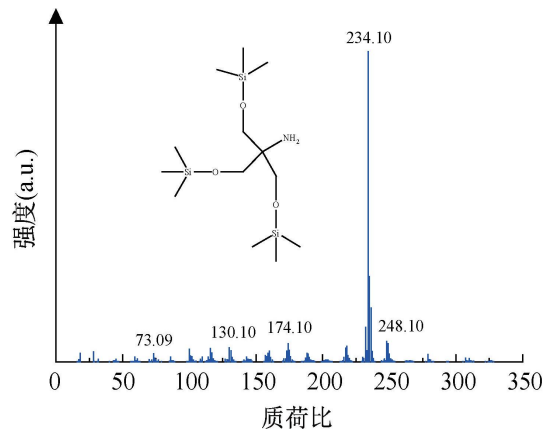


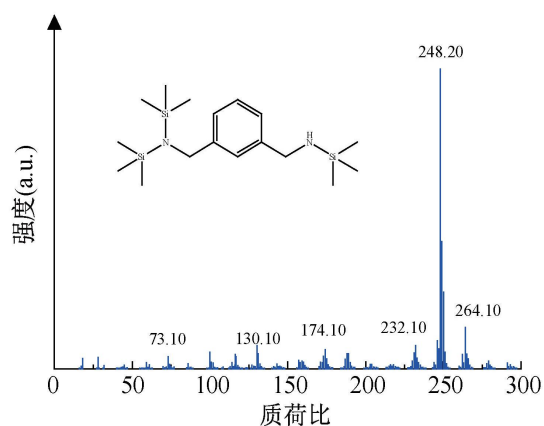
图 8 PSZ 在 350、400、500、550、600、650 °C 及 700 °C 下热解释放气体的气相色谱图



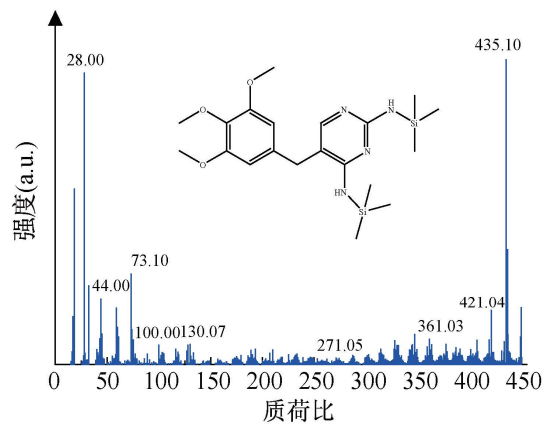
(a) 保留时间 0.097~1.420 min



(b) 保留时间 13.603 min



(c) 保留时间 14.225 min



(d) 保留时间 23.637 min

图 9 不同保留时间下 PSZ 释放气体的质谱图

3 结 论

本文以甲基氢二氯硅烷、二甲基二氯硅烷为原

料,经氨解、聚合制得 PSZ,然后在 N_2 气氛中将 PSZ 在不同温度下进行高温热解,对 PSZ 的热裂解性能进行表征分析,并探究了不同热解温度下 PSZ

先驱体的组成结构及可能发生的化学反应。所得主要结论如下:

a) PSZ 以 Si—N—Si 为骨架, Si—H、N—H 及 Si—CH₃ 键为侧基。随着温度的升高, PSZ 中的有机基团吸收峰减弱。当温度达到 800 °C 时, PSZ 中已经看不到明显的有机基团吸收峰。

b) 184~395 °C 阶段包含了大部分化学反应及挥发性产物的逸散, 总损失量达 20.80%。PSZ 中主要发生先驱体的交联反应、重排反应及环化反应等, 产生了 NH₄、C₆H₂₁N₃Si₃ 及 C₈H₂₈N₄Si₄ 等气体物质。有机官能团之间发生键的缩合和断裂, 分子量增大, 有利于提高 PSZ 的陶瓷产率, 350 °C 裂解时 PSZ 中已基本完成交联反应。

c) 395~800 °C 阶段为有机物向无机物转变的热分解转变过程, 主要由有机基团的分解导致的, 此时质量损失约为 17.80%。在 400 °C 热解时, PSZ 中主要为大分子气体产物的挥发。在 500 °C 热解时, PSZ 中的有机键分解断裂成小分子物质逸出, 而 Si—N—Si 骨架进一步发展并保留下来。且此时 PSZ 中的有机官能团发生了脱氢和脱甲烷反应, 形成自由基, 发生热解重排, PSZ 正在逐渐向无机物转化, 800 °C 时样品已基本被无机化。

本文对制备聚硅氮烷纤维的 PSZ 的热裂解性能进行了表征分析, 并探究了 PSZ 的有机-无机转变机理, 研究结果可为设计和优化聚硅氮烷纤维的热分解工艺提供理论依据, 对高性能氮化硅陶瓷材料的制备有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] Shang X L, Shao C W, Zhu Y H. Preparation and properties of pinacolborane modified polycarbosilane as SiC fiber precursor[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2015, 25(6): 1327-1331.
- [2] 郭香, 潘振雪, 张宗波, 等. 硅基聚合物先驱体转化陶瓷微观结构研究进展[J]. 化学通报, 2022, 85(1): 14-24.
- [3] 封波, 胡淑娟, 陈超, 等. 有机先驱体裂解硅基陶瓷的应用研究[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(6): 377-392.
- [4] 吴爽, 苟燕子, 王永寿, 等. 先驱体转化法制备含异质元素碳化硅纤维的研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 1-11.
- [5] Liu J L, Ahmad Z, Chen J J. Fabrication of continuous SiOC ceramic fibers by polyethylene oxide assisted sol-gel method[J]. Ceramics International, 2024, 50(9): 16284-16291.
- [6] Qu F M, Yu Z J, Widenmeyer M, et al. In-situ formed porous silicon carbonitride/boron nitride composites to boost cathode performance in lithium sulfur batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 984: 174021.
- [7] 滕雅娣, 张大伟, 管国生. 陶瓷先驱体聚硅氮烷的应用研究进展(二)[J]. 有机硅材料, 2013, 27(6): 457-461.
- [8] Choi H J, Lu K. Polysilazane-derived SiON coating on stainless steel weld for corrosion resistance[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 315: 128988.
- [9] Li X H, Ahmad Z, Zhang X, et al. Pyrolysis behaviors of iodine vapor cured fine-diameter polysilazane fibers for the preparation of SiCN ceramic fibers[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 105562.
- [10] Xue J, Zhang L J, Hou Y Z, et al. Polysilazane-based high-temperature adhesives for the joints of amorphous SiBON ceramic composites[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023, 88: 220-231.
- [11] You Q, Liu G, Zhong Y, et al. Mechanical properties and oxidative ablation behaviors of polysilazane-modified phenolic resin aerogel/carbon fiber fabric composites [J]. Polymer Composites, 2024, 45(1): 286-301.
- [12] Ramlow H, de Souza G B, Fonseca M P, et al. Lightweight and flexible nanostructured C/SiCN nanofiber nonwoven for electromagnetic reflection shielding of 5G C-Band frequencies[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2023, 34(22): 1631.
- [13] Lin X, Gong H Y, Chen Z W. Fabrication of SiCN(Fe)/Al₂O₃ wave-absorbing ceramics with enhanced electromagnetic performance[J]. Ceramics International, 2023, 49(14): 23851-23863.
- [14] Sarkar S, Zhai L. Polymer-derived non-oxide ceramic fibers-past, present and future[J]. Materials Express, 2011, 1(1): 18-29.
- [15] Bao X Y, Li S, Tang X X, et al. Synthesis of Si-N-C ceramic composites by pyrolysis of polysilazane and polycarbosilane[J]. Key Engineering Materials, 2012, 512/513/514/515: 306-309.
- [16] Sun X, Liu H T, Yang L W, et al. Fracture toughness of Si₃N₄ fibers: A combined methodology based on single-edge Notch tension and micropillar splitting [J]. Ceramics International, 2018, 44(17): 22036-22040.
- [17] 赵来江, 胡锦涛, 代鑫, 等. 非氧化物陶瓷纤维的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2023, 46(2): 62-66.
- [18] 邵长伟, 龙鑫, 张帅, 等. 氮化物陶瓷纤维的制备、结构与性能[J]. 航空制造技术, 2020, 63(15): 90-101.
- [19] 罗小雨, 李晓鸿, 张梦娜, 等. 聚硅氮烷的干法纺丝及纤维的紫外辐照交联研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(6): 2197-2205.
- [20] 李海龙. 聚铝硅氮烷的合成、纺丝、不熔化及陶瓷纤维制备研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021: 24-49.
- [21] Shuster S, Bamonte S, Valus J, et al. Structure and defect analysis of different polysilazane-derived silicon carbide systems [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2024, 107(6): 4296-4306.
- [22] Wang J, Zhang Q, Li S, et al. Recent advances in preceramic polysilazane precursors in additive manufacturing [J]. Additive Manufacturing Frontiers, 2024, 3(1): 200119.
- [23] Bahloul D, Pereira M, Goursat P, et al. Preparation of silicon

- carbonitrides from an organosilicon polymer: I, thermal decomposition of the cross-linked polysilazane[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(5): 1156-1162.
- [24] Bahloul D, Pereira M, Gerardin C. Pyrolysis chemistry of polysilazane precursors to silicon carbonitride[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(1): 109-116.
- [25] 李彦武, 胡海峰, 陈朝辉. 含乙烯基聚硅氮烷的裂解过程分析[J]. 有机硅材料, 2002, 16(2): 14-17.
- [26] 张国彬, 范晓东, 王生杰, 等. 含活性基有机硅氮烷的合成及紫外光固化与热裂解研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 79-82.
- [27] García-Garrido C, Sánchez-Jiménez P E, Pérez-Maqueda L A, et al. Combined TGA-MS kinetic analysis of multistep processes. Thermal decomposition and ceramification of polysilazane and polysiloxane preceramic polymers[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(42): 29348-29360.
- [28] Chen J J, Li H L, Kao K C, et al. Facile synthesis of a novel transparent melt-spinnable polysilazane [J]. Nano Select, 2022, 3(4): 834-840.
- [29] 宋永才, 李群力, 冯春祥. 聚硅氮烷的热分解特性研究[J]. 高分子学报, 1995(1): 1-6.
- [30] 考可辰. 聚硅氮烷陶瓷先驱体的制备、纺丝及陶瓷化性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020: 26-56.
- [31] Song Y C, Zhao Y, Feng C X, et al. Synthesis and pyrolysis of polysilazane as the precursor of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramic[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(21): 5745-5756.

(责任编辑:刘国金)