

# Si-Al-C-N 陶瓷先驱体研究进展

蔡溪南, 谢征芳, 王 军, 薛金根, 陈朝辉

(国防科学技术大学航天与材料工程学院 CFC 国防科技重点实验室, 湖南 长沙 410073)

**摘要:** Si-Al-C-N 陶瓷具有较好的耐高温、抗氧化以及抗蠕变等性能。综述了近年来 Si-Al-C-N 陶瓷先驱体及其裂解陶瓷的研究进展, 介绍了合成 Si-Al-C-N 先驱体的 3 种主要方法及相应先驱体及其裂解陶瓷的性能, 并对今后的研究方向做出了展望。

**关键词:** Si-Al-C-N; 先驱体; 进展

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)09-0013-05

## Research progress in Si-Al-C-N preceramic polymers and their derived ceramics

CAI Xi-nan, XIE Zheng-fang, WANG Jun, XUE Jin-gen, CHEN Zhao-hui

(State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers and Composites, College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Si-Al-C-N ceramics have excellent anti high-temperature properties, oxidation, creep and corrosion resistance. The progress in Si-Al-C-N preceramic polymers and their derived ceramics is reviewed in this paper. Three methods for the synthesis of Si-Al-C-N preceramic polymer, and the properties of the corresponding preceramic polymer and derived ceramics are introduced. The prospect of Si-Al-C-N preceramic polymer and their derived ceramics is also proposed.

**Key words:** Si-Al-C-N; preceramic polymer; progress

SiC 陶瓷具有高强度、高模量、耐高温、抗腐蚀、抗氧化、低密度等优异性能, 有极佳的耐温潜力, 纯  $\beta$ -SiC 晶体可耐高温达 2 600℃。但是, SiC 陶瓷的耐高温性却远达不到此理论温度。当温度达到 1 400℃ 以上,  $\beta$ -SiC 微晶不断从连续相获得新的补充, 使晶粒急剧长大。当温度超过 1 800℃ 后,  $\beta$ -SiC 晶粒尺寸可超过 1  $\mu\text{m}$ , 并开始从陶瓷表面析出, 造成 SiC 陶瓷粉末化, 使 SiC 陶瓷的力学性能急剧降低。因此, 单纯的 SiC 陶瓷越来越难于满足超高温的使用要求<sup>[1]</sup>。研究表明, 在 SiC 陶瓷中引入一种或多种高熔点化合物或异质元素 (如 Ta、Hf、Nb、Ti、Mo、Cr、Zr 等), 可以抑制高温下  $\beta$ -SiC 晶粒长大, 提高 SiC 陶瓷的耐温性<sup>[2]</sup>。

Si-C-N 陶瓷以其高强度、高模量、高硬度、低密度、低热膨胀系数, 以及优良的耐热冲击、抗氧化和抗化学腐蚀性能在信息、电子、航空、航天和军事等领域获得了广泛的应用<sup>[3-4]</sup>。而在 Si-C-N 中进一步引入其他元素 M, 可以提高陶瓷某方面的性能或增加新的功能, 如提高陶瓷的耐高温性、抗氧化性等, 在这方面人们也做了不少工作。目前, Si-C-N-M 先驱体陶瓷体系中, M 主要是第三主族的 B、Al 以及其他一些过渡金属元素, 其中对 Si-B-C-N 体系的研究比较多<sup>[5]</sup>。

Si-B-C-N 体系陶瓷中由于 B 元素的引入, 其高温性能得到很大的提高。许多 Si-B-C-N 先驱体制备的陶瓷材料均显示出较好的高温稳定性, 在气氛保护下, 其使用条件可达 1 800℃, 有些甚至达到 2 000℃<sup>[6-12]</sup>。然而, 在高温氧化环境下, B 极易形成挥发性的  $\text{B}_2\text{O}_3$ <sup>[13]</sup>。陶瓷材料在氧化环境下的热分析研究表明, 在温度低于 1 500℃ 时, 由于 B 的氧化导致质量增加, 而当温度高于 1 500℃ 时, 由于  $\text{B}_2\text{O}_3$  的挥发导致体系质量损失并产生气孔。就 Si-B-C-N 陶瓷来说, 在 1 500℃ 中氧化 24 h, 导致无定形态结晶化并伴随着气泡生成<sup>[14-15]</sup>。显然, 这对耐高温陶瓷结构材料来说是非常不利的。近年来, 许多研究工作者将目光转向了 Si-Al-C-N 陶瓷体系。其中的 Al 氧化后形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 不具有高温挥发性, 有望比 Si-B-C-N 体系陶瓷具有更好的耐高温和抗氧化性能。

利用先驱体转化制备的 Si-Al-C-N 陶瓷以其优异的耐高温和抗氧化性能而受到许多研究者的关注。特别是国外, 已合成出许多 Si-Al-C-N 体系陶瓷先驱体, 并具有优异的性能。Si-Al-C-N 先驱体的合成主要有 3 种方法: 以聚硅氮烷、有机铝化合物为原料, 利用聚硅氮烷中的 N-H 与 Al-R、Al-H 或 Al-OR 之间的反应合成 Si-Al-C-N 陶瓷先驱

收稿日期: 2010-06-17

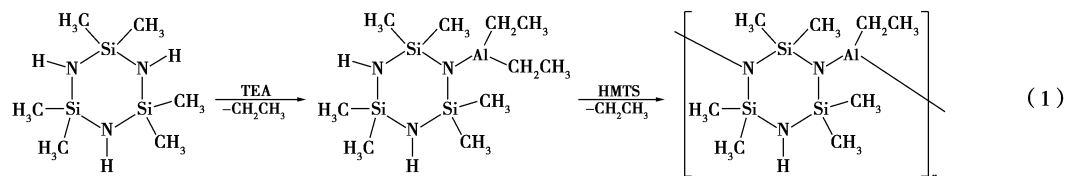
基金项目: 国防科技大学预研项目 (JC09-01-07); 国家自然科学基金重点项目 (90916002)

作者简介: 蔡溪南 (1986-), 男, 硕士生, csn555001@yahoo.com.cn; 谢征芳 (1972-), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事陶瓷先驱体研究。

体,下面将分别加以介绍。

### 1 利用 N-H 和 Al-R 之间的反应制备 Si-Al-C 陶瓷先驱体

Verdecia 等<sup>[16]</sup>以六甲基环三硅氮烷(HMTS)与三乙基铝(TEA)为原料,利用 N-H 和 Al-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 之间的反应,生成 Al-N, 制得聚铝硅氮烷[反应式见式(1)]。用 NMR、XRD 等研究不同 Si/Al 的先驱体在 1 200℃ 热解后的产物,并重点研究了 Si/Al 摩尔比为 1/3 时在各个热解温度下的产物。研究表

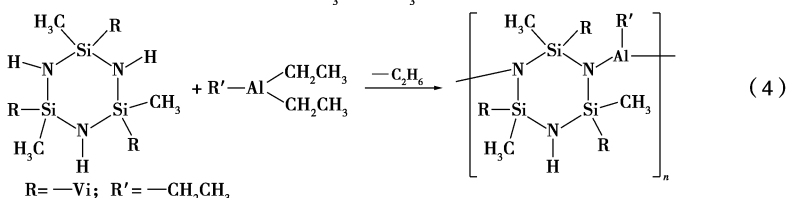
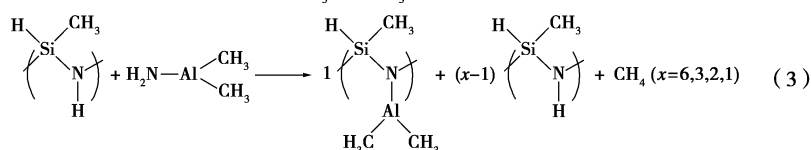
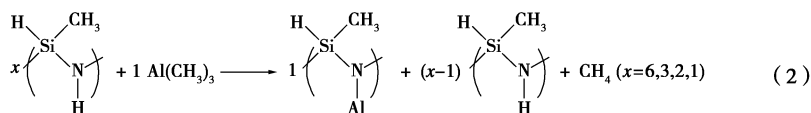


Boury 等<sup>[17]</sup>将 [RSiHNH]<sub>n</sub> (R = CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 分别与 Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlNH<sub>2</sub> 反应,利用 N-H 和 Al-CH<sub>3</sub> 之间的反应生成 Al-N 键,制成聚铝硅氮烷[反应式见式(2)、式(3)],聚铝硅氮烷热解后得到 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/AlN 等陶瓷结构,并用 <sup>1</sup>H、<sup>29</sup>Si、<sup>27</sup>Al、IR 和 XRD 等对合成产物进行分析。研究表明,陶瓷产率及组成与原料、热解气氛、裂解温度有关(见表 1)。从见表 1 中也可以看出,当 Si/Al 摩尔比为 6 时,陶瓷产率较高,且在 Ar 气氛下 1 500℃ 热解仍为无定

形结构。研究还表明,由于具有可交联的 Al-NH<sub>2</sub> 基团和更低的烷基化活性,(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlNH<sub>2</sub> 比 Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 更适合用于合成聚铝硅氮烷先驱体。Schmidt 等<sup>[18]</sup>通过烷基铝 AlR<sub>3</sub> 与 N-H 的脱烷烃偶联制备含 Al 的陶瓷先驱体。以 1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙基环三硅氮烷和三乙基铝为原料,制备得到 Si-Al-C-N 先驱体,其化学反应式见式(4)。在 N<sub>2</sub> 气氛、1 000℃ 下的裂解产物为 AlN/SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,为无定形态结构。

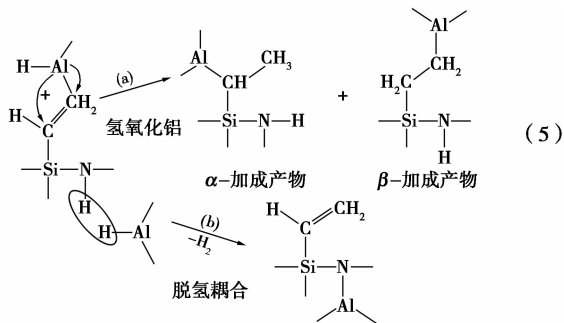
表 1 聚铝硅氮烷在 1 500℃ 热解后的陶瓷产率、组成及 XRD 数据<sup>[17]</sup>

Si/Al 摩尔比	陶瓷产率		组成		XRD 数据	
	N <sub>2</sub>	Ar	Ar	NH <sub>3</sub> /Ar	Ar	NH <sub>3</sub> /Ar
6:1	80	74	AlSi <sub>4.84</sub> N <sub>4.32</sub> C <sub>3.11</sub>	AlSi <sub>4.47</sub> N <sub>5.96</sub> C <sub>0.01</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, AlN	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + AlN
1:1	40	62	AlSi <sub>0.84</sub> N <sub>0.4</sub> C <sub>0.99</sub>	AlSi <sub>0.66</sub> N <sub>0.72</sub> C <sub>0.19</sub>	(AlN + AlN-SiC) <sub>ss</sub>	α-β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + AlN
6:1	74	78	AlSi <sub>4.66</sub> N <sub>4.88</sub> C <sub>2.63</sub>	AlSi <sub>4.58</sub> N <sub>6.08</sub> C <sub>0.02</sub>	无定形结构	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + AlN
1:1	72	73	AlSi <sub>0.91</sub> N <sub>0.84</sub> C <sub>0.66</sub>	AlSi <sub>0.88</sub> N <sub>1.00</sub> C <sub>0.03</sub>	(AlN + AlN-SiC) <sub>ss</sub>	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + AlN



## 2 利用 N-H 和 Al-H 之间的脱氢耦合制备 Si-Al-C-N 先驱体

Berger 等<sup>[19]</sup>以铝改性的聚乙烯基硅氮烷  $\{[(\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{R})\text{NH})_3\text{Al}]_n, \text{R}=\text{H}, \text{CH}_3\}$  和铝烷 ( $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$ ) 为原料, 制备了 Si-Al-C-N 先驱体, 可能的反应式见图 5。以固态核磁共振(NMR)的方法研究了从反应物到产物的结构变化, 以及聚乙烯基氢硅氮烷和聚硅基碳二亚氨的铝氢化产物在 1400℃ 下的状态。研究表明,  $\text{AlH}_3$  并没有与  $\text{C}=\text{C}$  发生加成反应[式 5(a)], 而是与 N-H 发生脱氢耦合[式 5(b)]。先驱体在 500℃ 时开始分解, 生成无定形态的网状结构, 其中的 Al 显示出很强的活性与 Si-N 中的 N 结合, 生成  $\text{AlN}$  和  $\text{Si-C-N}$ , 且随着裂解温度的上升, 转变继续进行。当温度升到 700℃ 及以上时, 可以观察到无定形态 C 的存在。裂解温度在 1050℃ 以上时, 无定形态结构主要为无定形态 C (石墨 C)、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$  ( $x=0, 1, 2, 4$ ), 即使到 1400℃, 依然保持无定形结构。



Toyoda 等<sup>[20]</sup>以铝烷 ( $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ) 改性全氢聚硅氮烷 (PHPS), 合成了 Si/Al 摩尔比为 1/5 的聚铝硅氮烷先驱体, 可能的结构见图 1。当 Si/Al 摩尔比为 5 (PAS5) 时, 由于脱氢耦合而交联, 得到不溶、不熔产物。而当 Si/Al 摩尔比为 1 (PAS1) 时, 则可溶于有机溶剂。TG 分析表明, 900℃ 时 PAS5 和 PAS1 的陶瓷产率分别为 78% 和 61%。裂解陶瓷的 XRD 分析表明, 二者在 1500℃ 的裂解产物均为纤锌矿结构混合物 ( $\text{AlN}$  和  $2\text{H-SiC}$  或者是  $\text{AlN/SiC}$  固溶体) 和少量相关的 Si-N 结构。NMR、元素分析表明: PAS5 的主要反应为 Al-H 与 N-H 的脱氢耦合, 极少有 Si-N 的断裂反应,  $\text{AlH}_3$  主要作用是提供交联而形成三维网状结构; 而 PAS1 中由于 Al-H 含量较多, 除了与 N-H 的反应外, 很明显可以观察到 Si-N 与 Al-H 之间的反应。Si-N 与 Al-H 的反应导致 Si-N 的结构发生剧烈变化。

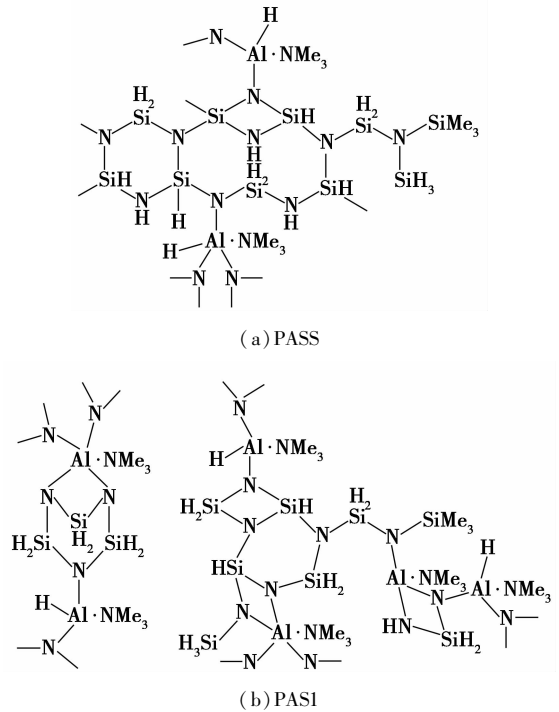


图 1 PAS5 及 PAS1 可能的结构<sup>[20]</sup>

Koyama 等<sup>[21]</sup>将  $(\text{HAlNPr}^i)_m$  [主要由笼形六聚体  $(\text{HAlNPr}^i)_6$  组成,  $\text{Pr}^i = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  和环硅氮烷齐聚物  $[\text{CH}_3\text{SiHNH}]_n$  室温下混合 (Al/Si 摩尔比为 1), 在不使用溶剂的条件下利用 Al-H 和 N-H 之间的脱氢耦合等反应合成杂化聚合物。其产物可溶于普通有机溶剂, TG (He 气氛, 加热至 900℃) 表明陶瓷产率为 69%, 这比单纯的  $(\text{HAlNPr}^i)_m$  和  $[\text{CH}_3\text{SiHNH}]_n$  的陶瓷产率都要高。这主要归结于  $(\text{HAlNPr}^i)_m$  中的 Al-H 和  $[\text{CH}_3\text{SiHNH}]_n$  中的 N-H 在先驱体合成和热解过程中发生脱氢耦合反应。在管式炉中, Ar 气氛条件下加热至 1600℃ 热解得到的陶瓷产率为 46%, 热解产物的主要结构为  $\beta\text{-SiC}$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $2\text{H-AlN/SiC}$ , 晶粒尺寸为 20~30 nm, 元素组成为  $\text{AlSi}_{1.41}\text{C}_{1.5}\text{N}_{1.01}\text{O}_{0.12}$ 。

## 3 利用 N-H 和 Al-OR 之间的反应制备 Si-Al-C-N 先驱体

Abhijeet 等<sup>[22]</sup>用聚脲甲基乙烯基硅氮烷、Cera-set [式 (6)] 和异丙醇铝在 150℃ 下反应 4 h, 利用 N-H 和 Al-O 之间的脱氢耦合反应生成 Al-N, 合成了液态的  $\text{SiAlCN}$  先驱体——聚铝硅氮烷 [式 (7)]。在 1000℃ 氮气气氛下裂解制得无定形的  $\text{SiAlCN}$  陶瓷, 产率约为 70%。<sup>29</sup>Si-NMR 和 <sup>27</sup>Al-NMR 分析表明, 无定形态结构主要成分为  $\text{SiCN}_3$ 、 $\text{SiC}_2\text{N}_2$ 、 $\text{AlN}_6$  和少量  $\text{SiC}_3\text{N}$ 、 $\text{SiN}_4$ , 随着 Al 含量的



表3为不同沉积压力和退火处理前后 SiCN 和 SiAlCN 的力学性能比较。

## 5 结语

Si-Al-C-N 陶瓷具有较好的热稳定性、抗氧化性以及抗蠕变性等性能,尤其是耐高温性,在高温下仍能保持非晶态结构。由于 Si-Al-C-N 陶瓷中没有 Si-B-C-N 陶瓷中易于生成高温易挥发性物质的 B 元素, Si-Al-C-N 陶瓷具有比 Si-B-C-N 陶瓷更好的抗氧化和耐高温性能。因此, Si-Al-C-N 陶瓷在高温热结构材料领域具有广泛的应用前景。

从目前的文献来看,关于 Si-Al-C-N 陶瓷先驱体的研究基本上是国外研究者提出或者完成的。以上研究主要集中在 Si-Al-C-N 先驱体合成及其裂解陶瓷组成、结构、耐高温、抗氧化性能等方面,尚未发现用于制备纤维增强的陶瓷基复合材料(FRC-MCs)和应用等方面的报道。而且,通过调节反应物配比,控制 Si/Al、C/Al、N/Al 的摩尔比,改变先驱体及其裂解陶瓷的组成、结构和性能,国外研究的系统性也不足。

Si-Al-C-N 陶瓷先驱体发展方向主要是:

(1) Si-Al-C-N 陶瓷先驱体分子和材料的组成结构设计。针对目标陶瓷耐高温、抗氧化、抗蠕变等要求,对先驱体分子和裂解陶瓷的组成结构进行优化设计。

(2) 新型合成方法与技术。目前 Si-Al-C-N 陶瓷先驱体主要以聚硅氮烷、有机铝化合物为原料,利用聚硅氮烷中的 N-H 与 Al-R、Al-H 或 Al-OR 之间的反应合成 Si-Al-C-N 陶瓷先驱体,其原料和所制备得到的先驱体对空气和水分非常敏感,给制备先驱体带来许多不便。从原料、合成工艺等出发,采用新型合成方法与技术,合成新型结构的陶瓷产率高、工艺性良好的 Si-Al-C-N 陶瓷先驱体,先驱体品种多样化。

(3) Si-Al-C-N 陶瓷先驱体的理化性能、交联机理与工艺、有机-无机结构演变与应用基础研究,如制备新型复相陶瓷的粉体、纤维、薄膜、复合材料等,不断满足航空、航天、兵器、能源等高新技术领域对高温热结构材料的迫切需求。

## 参考文献

[1] 王超,梁军,栾旭. 高温耐热陶瓷的研究进展[C]//China SAMPE 2008 国际学术研讨会论文集,2008.  
[2] 曹淑伟,谢征芳,王军,等. 含异质元素 SiC 陶瓷先驱体的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(3):1-5.

[3] 孟凡君,茹淼焱,刘爱祥,等. Si-C-N 陶瓷先驱体聚硅氮烷合成的研究进展[J]. 有机硅材料,2003,17(3):23-27.  
[4] Golczewski J A, Aldinger F. Thermodynamic modeling of amorphous Si-C-N ceramics derived from polymer precursors[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2004,347:204-210.  
[5] 郑知敏,徐彩虹,等. 先驱体法制备 Si-C-N-M 基高性能陶瓷的研究进展[J]. 有机硅材料,2002,16(2):18-24.  
[6] Baufeld B, Gu H, Bill J, et al. High temperature deformation of precursor-derived amorphous Si-B-C-N ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society,1999,19:2797-2814.  
[7] Muller A, Zern A, Gerstel P, et al. Boron-modified poly(propenylsilazane) derived Si-B-C-N ceramics; Preparation and high temperature properties[J]. Journal of the European Ceramic Society,2002,22:1631-1643.  
[8] Nghiem Q D, Jeon J K, Hong L Y, et al. Polymer derived Si-C-B-N ceramics via hydroboration from borazine derivatives and trivinylchlorotrisilazane[J]. Journal of Organometallic Chemistry,2003,688:27-35.  
[9] 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 Materials Chemistry,2005,15:289-299.  
[10] Ravi Kumar N V, Prinz S, Cai Y, et al. Crystallization and creep behavior of Si-B-C-N ceramics[J]. Acta Materialia,2005,53:4567-4578.  
[11] 杨治华,贾德昌,周玉. 新型 SiBCN 先驱体的合成及其陶瓷性能的研究进展[J]. 材料科学与工艺,2006,14(3):300-304.  
[12] Gruber W, Borchardt G, Schmidt H. Trap-limited diffusion of hydrogen in precursor derived amorphous Si-B-C-N-ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2007,353:4121-4127.  
[13] Gogotsi Y G, Yaroshenko V P, Portz F. Oxidation resistance of boron carbide based ceramics[J]. J Mater Sci Letters,1992,11:308-310.  
[14] Schumacher C. Oxidationsverhalten von Bor und Kohlenstoff beinhaltenden gesinterten Siliciumcarbid-Werkstoffen bei 1500°C[D]. Tübingen: Universität Tübingen,2001.  
[15] Müller A, Gerstela P, Butchereit E, et al. Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics; Synthesis, high temperature behaviour and oxidation resistance[J]. Journal of the European Ceramic Society,2004,24:3409-3417.  
[16] Verdecia G, O'Brien K L, Schmidt W R, et al. Aluminum-27 and Silicon-29 solid-state nuclear magnetic resonance study of silicon carbide/aluminum nitride systems; Effect of silicon/aluminum ratio and pyrolysis[J]. Temperature Chem Mater,1998,10:1003-1009.  
[17] Boury B, Seyferth D. Preparation of Si/C/Al/N ceramics by pyrolysis of polyaluminasilazanes[J]. Appl Organometal Chem,1999,13:431-440.  
[18] Schmidt W R, Hurley W J Jr, Doremus R H. Novel polymeric precursors to Si-C-Al-O-N ceramic composites[C]// Defense Technical Information Center OAI-PMH Repository (United States),1998.

方法上,使之具有较高的活性、优异的选择性、较少的生焦量,易于再生、寿命长。以下重点介绍甲醇制丙烯、甲醇制烯烃中试或工业示范装置使用的 ZSM 系沸石催化剂和 SAPO-34 非沸石分子筛催化剂。

### 1.1 ZSM 系沸石催化剂

美国 Mobil 公司在 1976 年首先报道了甲醇制烯烃的研究,其催化剂主要是以 ZSM-5 沸石分子筛为基础<sup>[2]</sup>。ZSM-5 的结构是 MFI 型,具有二维孔道结构:平行于 a 轴的十元环呈 S 型弯曲,孔径 0.54 nm × 0.56 nm;平行于 c 轴的孔道是直线型,孔径 0.51 nm × 0.55 nm。Mobil 公司、德国 BASF 公司、南方化学(Sud-Chemie)公司在 ZSM-5 催化甲醇制低碳烯烃研究中取得了一定的进展。

#### 1.1.1 Mobil 公司的沸石分子筛催化剂

Mobil 公司最初用 ZSM-5 作催化剂,乙烯收率仅 5%,而用 0.5% Pd(质量分数,下同)、4.5% Zn 和 10% MgO 改性后,当甲醇转化率为 45% 时,乙烯和丙烯的选择性分别达 45% 和 25%。在甲醇或二甲醚制低碳烯烃 ZSM-5 分子筛催化剂的研究中,磷改性是最常用的一种方法。Exxon Mobil 公司采用喷雾干燥法制备了磷质量分数为 4.5% 的 HZSM-5 分子筛催化剂,在流化床反应器上的评价结果表明,丙烯的选择性高达 35%<sup>[3]</sup>。以含杂原子 Ga 的

HGaZSM-5 为催化剂,在 450℃、常压和纯甲醇进料的情况下,甲醇的转化率为 100%,丙烯的选择性高达 49.8%<sup>[4]</sup>。1984 年, Mobil 公司使用 ZSM-5 在列管式反应器中进行了 9 个月规模为 100 桶/d 的甲醇制烯烃中试试验,乙烯质量收率可达 60%,烯烃总质量收率可达 80%,大体相当于常规石脑油/粗柴油管式炉裂解法收率的 1.5~2.0 倍。由于在大孔沸石上的反应会迅速结焦,催化剂的寿命尚不理想<sup>[5]</sup>。

#### 1.1.2 BASF 公司的含金属沸石催化剂

德国研制出了含铁、铬及高硅铝比的 ZSM-5 沸石和砷沸石,并且在采用硅铝比低于 70 的 HZSM-5 沸石上进行甲醇转化反应,其中 C<sub>2-4</sub> 烯烃占 70%~80%<sup>[6]</sup>。1980 年, BASF 公司采用沸石催化剂,在德国路德维希港建立了一套消耗甲醇 30 t/d 的中试装置。其反应温度为 300~450℃,压力为 0.1~0.5 MPa,用各种沸石作催化剂,初步试验结果是 C<sub>2-4</sub> 烯烃的质量收率为 50%~60%<sup>[7]</sup>。

#### 1.1.3 南方化学公司的改性 ZSM-5 沸石催化剂

Sud-Chemie 公司开发的 ZSM-5 型催化剂是 Lurgi 公司的甲醇制丙烯(MTP)工艺的基础。MTPROP-1 是南方化学公司提供的改性 ZSM-5 分子筛催化剂,可商业化生产,该催化剂的特征如表 1

(上接第 17 页)

- [19] Berger F, Weinmann M, Aldinger F, *et al.* Solid-state NMR studies of the preparation of Si-Al-C-N ceramics from aluminum-modified polysilazanes and polysilylcarbodiimides [J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 919-929.
- [20] Toyoda R, Kitaoka S, Sugahara Y. Modification of perhydropolysilazane with aluminum hydride: Preparation of poly (aluminasilazane)s and their conversion into Si-Al-N-C ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28: 271-277.
- [21] Koyama S, Nakashima H, Sugahara Y, *et al.* Preparation of a hybrid preceramic precursor for Al-Si-C-N nanocomposites via a molecular building block approach [J]. *Chem Letters*, 1998, 27(2): 191.
- [22] Abhijeet Dhamne, Xu Weixing, Fookes B G. Polymer-Ceramic Conversion of Liquid Polyalumina-silazanes for SiAlCN Ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005, 88(9): 2415-2419.
- [23] An Linan, Wang Yiguang, Bharadwaj L, *et al.* Silicoaluminum carbonitride with anomalously high resistance to oxidation and hot corrosion [J]. *Advanced Engineering Materials*. 2004, 6(5): 337-340.
- [24] Wang Yiguang, An Linan, Fan Yi, *et al.* Oxidation of polymer-derived SiAlCN ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(11): 3075-3080.
- [25] Wang Yiguang, Fei Weifeng, An Linan. Oxidation/corrosion of polymer-derived SiAlCN ceramics in water vapor [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(3): 1079-1082.
- [26] Wang Yiguang, Fan Yi, Zhang Ligong, *et al.* Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400℃ [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55: 295-297.
- [27] 张立功, 范翊, 罗劲松, 等. 抗氧化和抗高温腐蚀的 Si-Al-C-N 聚合物前驱体陶瓷 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34: 486-489.
- [28] Janik J F, Duesler E N, Paine R P, *et al.* Reaction of tri(trimethylsilyl) aluminum and ammonia: Formation, structure and thermal decomposition of [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>AlNH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [J]. *Inorg Chem*, 1987, 26: 4341.
- [29] Mori Y, Sugahara Y. Pyrolytic conversion of an Al-Si-N-C precursor prepared via hydrosilylation between [Me(H)SiNH]<sub>4</sub> and [HAIN(allyl)]<sub>m</sub>[HAIN(ethyl)]<sub>n</sub> [J]. *Appl Organometal Chem*, 2006, 20: 527-534.
- [30] Seyferth D, Bryson N, Workman D P, *et al.* Preceramic polymers as "Reagents" in the preparation of ceramics [J]. *JAM Ceram Soc*, 1991, 74(10): 2687.
- [31] Allebrandt D, Hoche H, Scheerer H, *et al.* Oxidation resistance of SiAlCN: H-coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 5172-5175. ■