

Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet  
Disperse Feststoffe TU Darmstadt

Band 14

**Verena Liebau-Kunzmann**

**Funktionalisierte polymerabgeleitete Keramiken  
in den ternären Systemen SiCO und SiCN**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag  
Aachen 2009

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2008

Copyright Shaker Verlag 2009

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-8405-3

ISSN 1434-503X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Zusammenfassung „Funktionalisierte polymerabgeleitete Keramiken in den ternären Systemen SiCO und SiCN“

### Bor-funktionalisierte Siliciumcarboxide

Neuartige Precursoren für die Herstellung borhaltiger Siliciumoxycarbid-Gläser (SiBCO) wurden durch Hydroborierung von 1, 3, 5, 7-Tetramethyl-1, 3, 5, 7-Tetravinylcyclotetrasiloxan mit Boran-Dimethylsulfid in verschiedenen molaren Verhältnissen synthetisiert. Die Charakterisierung der erhaltenen Polymere erfolgte durch Elementaranalyse, thermogravimetrische Untersuchungen in Verbindung mit *in situ* Massenspektrometrie (TGA/MS), FTIR- und Raman-Spektroskopie. Die Ergebnisse der Analysen zeigen die erfolgreiche Umsetzung der Ausgangssubstanzen.

Elementaranalytisch lässt sich ein resultierender Borgehalt von 3,6 Gew.% bis 5,4 Gew.% ermitteln. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Hydroborierung der Vinyl-Gruppen des Siloxans vollständig war. Mit erhöhter Menge an Boran weisen die Raman-Spektren die charakteristische Bande für terminale BH-Bindungen auf.

Thermogravimetrische Analysen in Verbindung mit Massenspektrometrie ergaben, dass das Zersetzungsverhalten der Precursoren während der thermischen Behandlung in bis zu vier Schritte gegliedert werden kann. Diese finden aufgrund des Verlustes an Lösungsmittel, gefolgt von der Zersetzung und Freisetzung von Oligomeren, Wasserstoff und Methan statt. Dabei zeigen die Verbindungen mit hohem Bor-Gehalt den geringsten Masseverlust.

Die SiBCO-Keramiken wurden durch Pyrolyse der Polyborosiloxane in inerter Argon-Atmosphäre bei 1100 °C erhalten. Diese Umwandlung der polymeren Vorläuferverbindung liefert schwarze, röntgenamorphe SiBCO-Keramiken, die bis zu 1300 °C thermisch stabil sind. Raman-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass Kohlenstoff in den Keramiken in Form von amorphen oder graphitischen Phasen vorliegt. Vermehrte Phasenseparation mit der Bildung von kristallinem  $\beta$ -Siliciumcarbid beginnt bei Temperaturen von über 1300 °C und ist mit der Zersetzung der SiBCO-Matrix verbunden. Ein Hauptmerkmal der synthetisierten borhaltigen SiCO-Systeme ist, dass keine Bildung von Cristobalit ( $\text{SiO}_2$ ) stattfindet. Bis zu Temperaturen von 1500 °C wurden während der Pyrolyse keine kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Phasen gebildet. Dieses ist aus technischen Gründen relevant, da Phasenumwandlungen mit Volumenänderungen, die während der Abkühlung und Aufheizung mit der Bildung von Cristobalit einhergehen, zu Rissbildung der Matrix oder Oberflächen führen. Damit verbunden ist eine Verschlechterung der mechanischen Festigkeit und Oxidationsbeständigkeit des Materials.

### Lithiierte Siliciumcarbonitride

Lithiumhaltige Siliciumcarbonitrid-Keramiken ( $\text{SiCN:Li}$ ) wurden durch Keramisierung lithiiertes Polysilazane synthetisiert. Die Precursoren konnten durch Reaktion der Modellsubstanz 2, 4, 6-Trimethyl-2, 4, 6-Trivinylcyclotrisilazan und des kommerziellen Polyorganosilazan VL20® mit *n*-Butyllithium in verschiedenen molaren Verhältnissen erhalten werden. Nach Raman-spektroskopischen Untersuchungen erfolgt die Lithiierung vorzugsweise an den NH-Gruppen der molekularen Organosilazan-Struktur. Mit erhöhter Menge an *n*-BuLi findet ebenfalls eine Additionsreaktion an die Vinyl-Gruppe, gebunden als funktionelle Gruppe an die Silicium-Atome des Ringes, statt. Es wurden thermische Analysen in Verbindung mit Massenspektrometrie durchgeführt, um den Keramisierungsprozess der SiCN-Precursoren zu analysieren. Die TGA/MS-Untersuchungen zeigen, dass der größte Masseverlust bei allen Precursoren zwischen 200 °C und 550 °C stattfindet. Weiterhin zeigt sich, dass infolge von Zersetzungen während der thermischen Behandlung hauptsächlich Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ) als gasförmige Nebenprodukte gebildet werden. Die Keramisierung ist bei 1100 °C in Argon abgeschlossen und liefert lithiumhaltige Siliciumcarbonitride  $\text{SiCN:Li}$ . Mit steigendem Lithiumgehalt nimmt die keramische Ausbeute ab. Elementaranalytische Untersuchungen der keramischen Produkte ergeben, dass das Silicium-Stickstoff-Verhältnis in der Keramik unverändert bleibt, während das Verhältnis Si:Li und Si:C steigt.

Röntgenpulverdiffraktometrische Aufnahmen beweisen, dass die resultierenden SiCN:Li-Keramiken grundsätzlich amorph sind. Die kristallinen Phasen, die ab Temperaturen von 1100 °C gebildet werden, können als Lithium-Siliciumnitrid  $\text{LiSi}_2\text{N}_3$ , Siliciumcarbid SiC und Graphit identifiziert werden. Kohlenstoff liegt in amorpher Form bzw. als graphitartige Struktur vor, wie die Raman-Spektren belegen. Ausgewählte Proben wurden weitergehend mit MAS-NMR und EPR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden diese bei Temperaturen zwischen 200 °C und 1400 °C behandelt.  $^7\text{Li}$  MAS-NMR-Spektren zeigen, dass Lithium vermutlich hauptsächlich an Stickstoff in Form von  $\text{LiSi}_2\text{N}_3$  gebunden ist. Weiterhin dienen die ermittelten Relaxationszeiten dazu, um die Lithium-Ionen-Mobilität der bei verschiedenen Temperaturen geheizten Proben abzuschätzen. Es zeigt sich, dass die zwischen 600 °C und 1000 °C hergestellten Proben eine höhere relative Mobilität der Lithium-Ionen aufweisen als die Materialien, die bei niedrigeren und höheren Temperaturen behandelt wurden. Die EPR-Untersuchungen haben ergeben, dass im Laufe der thermischen Behandlung ein Wechsel in der Hybridisierung der Kohlenstoff-Zentren stattfindet.

Basierend auf diese Untersuchungen muss gefolgert werden, dass die lithiierten SiCN-Keramiken eine geringe Lithium-Ionen-Leitfähigkeit und eine nicht zu vernachlässigende elektrische Leitfähigkeit aufweisen.