

聚合物先驱体转化法制备复相陶瓷：从组成结构设计到催化性能

周 聪^{1,2}, 冯 珏^{2,3}, 余兆菊^{2,4}

(1. 安徽工程大学材料科学与工程学院, 先进陶瓷研究中心, 安徽 芜湖 241000; 2. 厦门大学材料学院, 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室, 福建 厦门 361000; 3. 深圳鲲鹏股权投资管理有限公司, 广东 深圳 518042; 4. 厦门大学材料学院, 厦门市电子陶瓷材料与元器件重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 聚合物先驱体陶瓷具备优异的物理化学性能、成分结构可设计性和易加工性, 并能在介观尺度上控制孔洞的形貌尺寸, 使其成为锚定和分散活性金属的良好支撑材料。以聚合物先驱体转化法为基础, 通过掺杂不同的金属元素, 可制备一系列具有独特结构和优异性能的催化剂。本文综述了近 20 年来聚合物先驱体转化法制备复相陶瓷并用于催化方面所做的研究工作。主要聚焦先驱体的化学成分设计、介孔结构的构建以及催化性能的研究, 并对聚合物先驱体陶瓷在催化领域面临的挑战和发展前景进行了分析和展望。

关键词: 聚合物先驱体陶瓷; 复相陶瓷; 多孔陶瓷; 催化性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2847-15

网络出版时间: 2024-09-02



聚合物先驱体陶瓷(PDCs)是一类通过高温裂解硅基高分子有机物制备的先进陶瓷材料^[1-3]。相较于传统陶瓷制备工艺, PDC 法具有成分可设计、烧结温度低、易成型加工等诸多优点, 为陶瓷领域的发展带来了巨大的变革。研究表明, PDCs 具有优异的机械性能、稳定的物理化学性能和极佳的耐高温/抗氧化性能^[4-6], 使其在航空航天、高温传感器乃至核防护等领域都有重要应用^[1, 7-8]。PDC 工艺一般包含 3 个基本步骤^[1, 9]: 1) 先驱体的合成和改性; 2) 交联和成型; 3) 高温裂解陶瓷化。先驱体一般可分为 4 大类: 聚硅氧烷、聚碳硅烷、聚硅氮烷和聚硅硼烷, 热解后可制得 SiO₂、SiC/SiOC、Si₃N₄/SiCN 和 SiBC/SiBCN 等陶瓷^[1]。灵活的加工性使 PDCs 可用于制备各种形状的陶瓷产品, 如陶瓷纤维^[10-11]、陶瓷基复合材料^[12-13]、多孔陶瓷^[14-15]、陶瓷薄膜/涂层^[16], 以及 3D 打印陶瓷^[17-18]。

随着应用需求的不断提高, 逐渐发展出金属元素改性的聚合物先驱体陶瓷, 成功制备了如 SiMC 和 SiMO(M 为金属元素)等三元陶瓷, 以及 SiMCN 和 SiM₁M₂CN 等四元乃至多元陶瓷^[19-20], 不但增强

了陶瓷原有的力学性能和高温性能^[21-22], 并赋予其磁性^[23]、电磁防护^[24-25]、荧光^[26]、电学^[27]、生物活性^[28]等多种新特性。在 PDCs 中掺入金属元素制备的复相陶瓷还可用作非均相催化剂, 在催化合成、污染治理和新能源等领域都表现出优异的性能, 是近 20 年来 PDCs 领域的研究热点之一^[29-31]。作为催化剂载体, PDCs 具有以下优势: 优异的物理化学稳定性, 耐高温、抗氧化性能, 分子可设计性, 组成及微观结构可控, 制备温度低, 易成型性。

本文综合 PDCs 在催化领域的研究进展, 从成分调控、结构设计、催化性能研究等几方面进行评述。

1 聚合物先驱体陶瓷的成分调控

金属元素掺杂 PDCs 的制备方法主要可以分为 2 种: 1) 化学改性; 2) 物理共混。物理共混主要是通过超声、搅拌、球磨、浸渍等方法将金属化合物与先驱体进行混合, 再经高温裂解制备复相陶瓷。虽然易于实施, 但存在相容性差、元素分布不均匀等问题。化学改性是通过化学反应将目标金属元素链接入先驱体分子中制备单源先驱体, 具有元素分

收稿日期: 2024-02-27。 修订日期: 2024-04-03。

基金项目: 国家自然科学基金(52002002); 安徽省高校优秀青年骨干教师国外研修项目(gxgwfx2022017); 安徽工程大学中青年拔尖人才培养计划(S022021040)。

第一作者: 周 聪(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-02-27. Revised date: 2024-04-03.

First author: ZHOU Cong (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: congzhou2006@163.com

布均匀、结合稳定、含量可控等优点。

1.1 化学改性

聚合物先驱体含有丰富的活性官能团如 Si—H、N—H、C=C 等, 便于进行化学改性, 制备具有均匀元素分布的单源先驱体, 进而制备陶瓷基纳米复合材料^[29, 32]。常用于改性的金属源主要有金属氯化盐、乙酰丙酮化合物、金属配合物等。

1.1.1 金属氯化物(氯化盐) 金属氯化物的成分简单, 部分金属氯化物可以与先驱体中的 Si—H 反应生成 Si—M 键并放出 HCl 气体, 实现对先驱体的化学改性, 并减少先驱体中 C 和 O 元素的引入, 反应路径如图 1 所示。1998 年, Lembacher 等^[33]采用溶胶—凝胶法, 利用 PtCl₂ 和 H₂PtCl₆ 改性烷氧基硅烷制得杂化先驱体, 经 500 °C 裂解和除碳步骤制得负载有纳米 Pt 的二氧化硅颗粒。该研究系统地报道了杂化先驱体的制备方法以及热解温度和时间对所得陶瓷中 Pt 纳米晶粒尺寸的影响, 为后续的研究奠定了基础。Hasik 等利用聚硅氧烷(PSO)上的 Si—H 键与 PtCl₄ 反应将 Pt 元素引入先驱体^[34]。在改性反应中, Pt⁴⁺被还原成 0 价 Pt 粒子。将改性后的先驱体在 1 000 °C 裂解制得 Pt@SiCO 复相陶瓷, Pt 晶粒会在高温下发生团聚导致晶粒尺寸进一步增大。为了提高陶瓷的比表面积并降低晶粒尺寸, Wilhelm

等^[35–36]采用 PSO 和 H₂PtCl₆ 为原料, 以 APTE 为络合剂, 制得含 Pt 的先驱体, 再经低温热解制得具有高比表面积(400~600 m²/g)和 Pt 纳米微晶(2~6 nm)的 Pt@SiOC 陶瓷。此外, 氯化钛(TiCl₄)^[37]、氯化铝(AlCl₃)、氯化铕(EuCl₂)^[26]、氯化镍(NiCl₂)^[38]、氯化钴(CoCl₂)^[39]和氯化钨(WCl₆)^[40]等同样被报道用于化学改性先驱体并制得具有催化性能的复相陶瓷。使用氯化物化学改性先驱体具有原料廉价易得和元素组成简单的优点, 因为只有金属和氯 2 种元素, 便于对反应机理进行深入研究, 在近期的研究报道中经常被采用。但其固有的缺点也限制了其应用: 一方面反应中会生成有毒的 HCl 气体, 对实验人员和仪器设备均会产生危害; 另一方面, 残留的氯元素在高温烧结时会进一步和陶瓷反应, 破坏陶瓷组成和结构, 进而对性能产生影响。

1.1.2 乙酰丙酮化合物 乙酰丙酮化合物是一类金属的乙酰丙酮基配合物, 乙酰丙酮官能团可以与先驱体中的 Si—H 基团反应生成 Si—O—M 键, 或与 N—H 基团反应生成 Si—N—M 键, 从而将金属元素键入先驱体分子, 反应路径如图 2 所示。在后续的裂解过程中, 残余的乙酰丙酮基团会被高温分解并在陶瓷基体中制造孔洞, 有利于比表面积的提高。但乙酰丙酮基团中过多的氧元素, 也会导致产

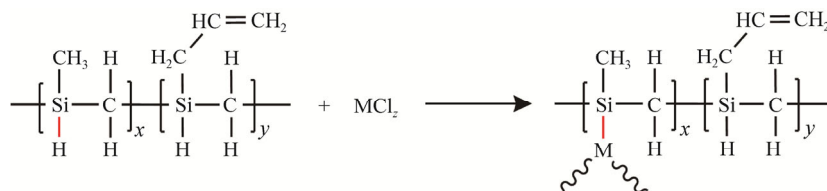


图 1 金属氯化物与聚合物先驱体的反应路径

Fig. 1 Possible reaction between precursors and metal chlorides

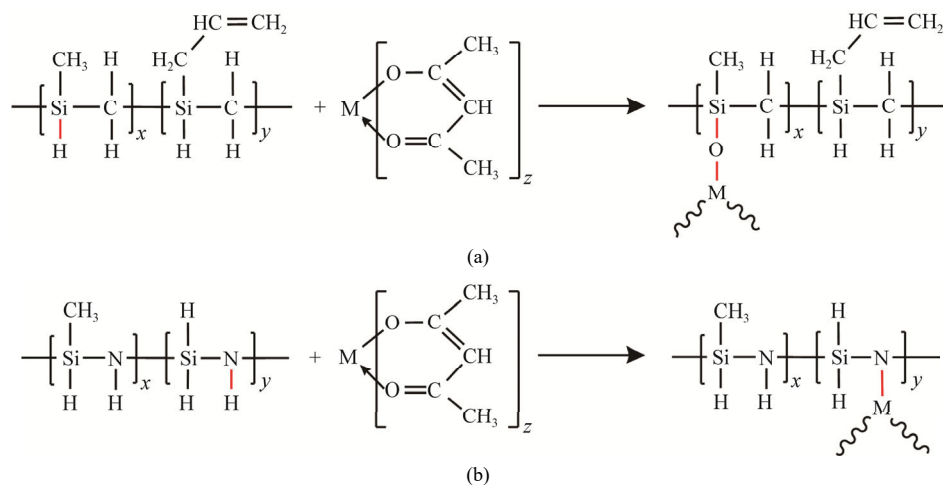


图 2 乙酰丙酮化合物与聚合物先驱体的反应路径

Fig. 2 Possible reactions between precursors and M(acac)_z

物中的氧含量增高。

Yu 等采用乙酰丙酮镍($\text{Ni}(\text{acac})_2$)^[41]和乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{acac})_3$)^[42]分别改性烯丙基聚碳硅烷(AHPCS), 制备了含 Ni 或 Fe 的单源先驱体, 经 600~700 °C 低温裂解制得 Ni/SiCO(H)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiOC}(\text{H})$ 多孔陶瓷。Liang 等采用 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 改性聚硅氮烷(PSZ), 在 Ar/H_2 混合气体中经 1 000 °C 裂解, 获得了 $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{SiCN}$ 陶瓷^[43]。因为采用了氢气还原, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 所引入的氧元素可以被有效去除, 但较高的裂解温度导致孔洞坍塌, 产物比表面积只有 $19\text{ m}^2/\text{g}$ 。由于金属元素的氧化还原活性不同, 在裂解产物中会以不同的氧化态形式存在, 裂解温度和气氛也会对产物产生影响, 在较低温度下裂解易于获得金属单质如 Pt 和 Ni, 而在还原性气氛或较高温度下裂解, 则更容易获得硅化物、碳化物或氮化物。此外, 乙酰丙酮铜^[44]、三乙酰丙酮钒^[45]、二乙酰丙酮氧钒^[46-47]和乙酰丙酮钴^[48]也被报道用于改性先驱体。Kaur 等采用乙酰丙酮铁、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮镍分别改性 AHPCS, 制备了一系列单金属或双金属掺杂的复相陶瓷, 并系统研究了不同金属化合物及不

同掺杂比例对产物陶瓷微观结构和催化 CO_2 甲烷化性能的影响^[49]。虽然同为乙酰丙酮化合物, 但在相同的工艺条件下, 制备陶瓷孔洞的能力却大相径庭。此外, 3 种金属在催化反应中分别发挥不同的作用, 这为以后制备双金属甚至多金属催化剂提供了借鉴。

1.1.3 其他金属配合物 金属氨基吡啶配合物($[\text{M}(\text{Ap}^{\text{TMA}})]\text{cod}$, M 为金属)是一类具有优良反应活性的金属配合物, 由金属卤盐、丁基锂和氨基吡啶配体在低温下合成。 $[\text{M}(\text{Ap}^{\text{TMA}})]\text{cod}$ 中的 M—N 键可与聚硅氮烷中 N—H 键反应从而将金属元素转移到先驱体分子链上, 非常适用于先驱体的化学改性。氨基吡啶配体只含有 Si、C、N、H 4 种元素, 可避免其他元素对先驱体的污染。Kempe 等利用这一特性, 合成了一系列金属掺杂 PDCs, 如 $\text{Pd}_2\text{Si}@\text{SiCN}$ 、 $\text{Rh}@\text{SiCN}$ 和 $\text{Ir}@\text{SiCN}$ 复相陶瓷等, 反应路径如图 3 所示^[50-53]。更换配体的类型, 可以合成多种金属配合物, 如 $[\text{Cu}_2(\text{Ap}^{\text{TMS}})_2]$ ^[54]、 $[\text{Co}(\text{phen})_2](\text{OAc})_2$ ^[55]、 $[(\text{nacnac})_2\text{Ni}]$ ^[56]和 $[\text{bisamidinato cobalt(II)}]$ ^[57]等, 掺杂先驱体并裂解后即可获得含有对应金属元素的复相陶瓷。

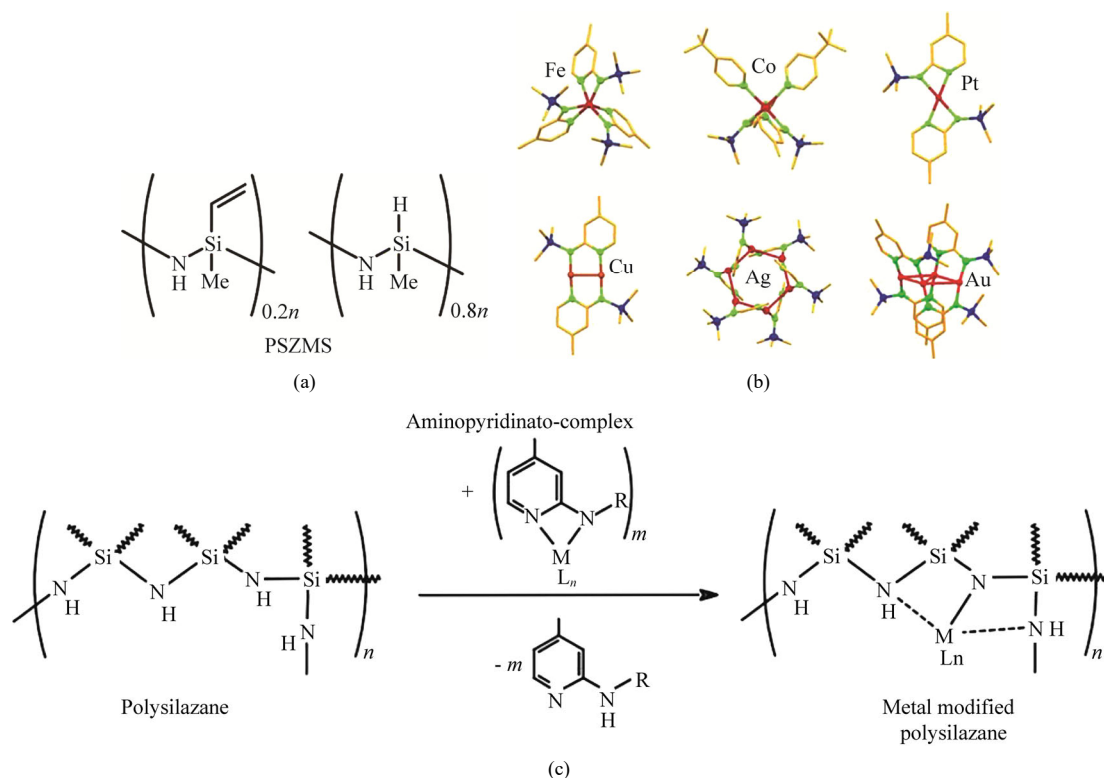


图 3 金属氨基吡啶配合物 $[\text{M}(\text{Ap}^{\text{TMA}})]\text{cod}$ 与聚合物先驱体的反应路径^[50]

Fig. 3 (a), (b) Structure of PSZMS and the aminopyridinato-complexes, (c) Scheme of the metal transfer reaction^[50]

Kempe 等采用 $[\text{Ni}(\text{Ap}^{\text{TMS}})_2]_2$ 改性 HTT-1800 制备了无氧的含 Ni 单源先驱体^[58-59], 在惰性气氛下

经 600 °C 低温裂解制得 $\text{Ni}@\text{SiCN}$ 微孔陶瓷路径、TEM 照片和催化反应示意图(如图 4 所示)。改变

$[\text{Ni}(\text{Ap}^{\text{TMS}})_2]_2$ 的添加量, 可以调节陶瓷中 Ni 的晶粒尺寸(2~9 nm), 而陶瓷的比表面积则可以通过裂解温度和保温时间来调控。由上述研究可以看出, $[\text{M}(\text{Ap}^{\text{TMA}})]\text{cod}$ 等金属配合物在制备过渡金属掺杂无氧 PDCs 方面所表现出如烧结温度低、产物比表面积高、金属元素分散均匀且晶粒细小等优点, 然而这类氨基配合物的合成过程复杂、产量低、成本昂贵, 因此难以被大规模应用。

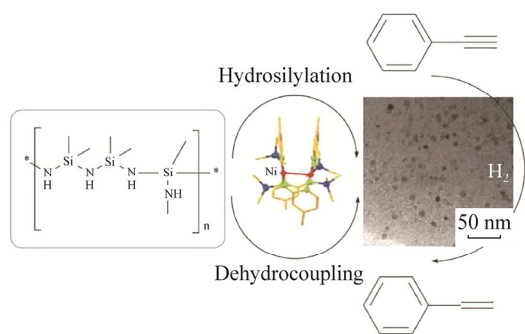


图 4 Ni@SiCN 多孔陶瓷的制备路径、TEM 照片和催化反应示意图^[58]

Fig. 4 Synthetic path and TEM image of porous Ni@SiCN ceramics^[58]

除了上述 3 类化合物, 金属硝酸盐(如硝酸钼)^[60]、金属醇盐(如锆酸四丁酯)^[61]、烷氨基配合物(如 $[\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4]$ ^[62]等)也被用于化学改性先驱体制备具有催化性能的复相陶瓷, 但相关报道较少, 不便分类。聚合物先驱体中的活性基团为其化学改性带来了便捷, 通过化学改性合成单源先驱体, 在分子级别上引入金属元素, 对于制备具有高分散性、高活性、高稳定性的催化剂具有重要意义。除此之外, 即便是同一种金属, 以不同的化合物形式引入先驱体, 可能得到不同的产物, 表现出不同的催化性能, 因此, 根据需要选取合适的金属化合物进行掺杂是一项重要的工作。

热解是先驱体陶瓷制备过程中的必经环节, 并对最终陶瓷产物的结构和性能产生重要影响。通常, 用作结构陶瓷的 PDCs 会经历 1 000 °C 以上乃至 1 800 °C 的高温热处理, 以研究其耐高温和抗氧化性能。但用作催化剂的 PDCs 更倾向于低温热解, 除了有节能方面的考虑, 低温热解即可获得具有催化性能的金属(或金属化合物)纳米微晶以及高的比表面积。继续提高热处理温度通常会导致晶粒长大而使催化位点减少, 而且高温会导致介孔坍塌而使比表面积下降, 这些都不利于催化性能的提升。因此, 具有催化性能的 PDCs 通常在 700~1 000 °C 热解制备, 所得产物一般为金属微晶分布在无定形的先驱

体陶瓷基体中。更低的制备温度如 300 °C^[44]和更高的制备温度如 1 500 °C^[63]也有报道。随着热解温度的升高, 作为基体的 PDCs 组成和结构不断发生变化, 高温会导致陶瓷基体由无定形态向结晶态转变, 同时伴随着 SiC、Si₃N₄ 或 SiO₂ 相分离和晶粒长大, 以及自由碳的石墨化。烧结温度和碳含量是影响 PDCs 微观结构的 2 个相互矛盾的因素, 较高的碳含量和石墨化程度将增强陶瓷导电性, 有助于催化性能的改善, 但高温下的碳热还原反应又会破坏陶瓷结构。

金属元素的引入对 PDCs 的热解行为、结晶、相分离等有着重要影响。通常, 金属元素的引入(尤其是化学掺杂)会提高先驱体的交联度, 进而提升陶瓷产率。大部分金属元素如 Al、Ti、Hf、Zr 等的引入能抑制陶瓷的结晶, 阻碍碳热还原反应, 使陶瓷在较高温度时仍能保持无定形态, 从而提高了陶瓷的耐高温性能。但 Fe 元素的引入则可能促进 SiC 的结晶。此外, 热解温度对金属产物的影响也很显著。对于惰性金属如 Pt, 热解后获得 Pt 单质纳米微晶, 且不会随着温度升高而变化^[34-36]。但对于具有多价态的元素, 产物会随着温度发生复杂的变化。一个典型的例子是乙酰丙酮铁掺杂 PCS 先驱体^[42, 64], 在较低温度时先生成 Fe₃O₄, 随着温度升高, Fe₃O₄ 与先驱体裂解时释放出的 H₂ 和 CH₄ 等还原性气体反应生成 α-Fe, 若进一步升高温度, 则会生成 Fe₃Si 和 Fe₅Si₃ 等产物。由于 Fe₃O₄ 具有催化性能, 因此选择其生成温度(约 600 °C)作为最佳热解温度。研究过程中, 合适的热处理温度的选择需要根据产物中结晶相、比表面积和含碳量等多种因素综合判断。

1.2 物理共混

物理共混法因其成本低廉、操作简便等优点, 也被广泛应用。Schwarz 等将先驱体 HTT-1800 与活性炭共混后热解, 再经氧化脱碳制得具有多孔结构的 SiCN 陶瓷基体, 将所得 SiCN 基体在 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中浸渍后干燥、烧结, 即可制得负载有 Pd 颗粒的 Pd@SiCN 催化剂, 可用于催化甲烷氧化^[65-66]。Kulyk 采用多孔 SiO₂ 粉末吸附乙酰丙酮铈, 经 550 °C 烧结后制得成分均匀的 CeO₂/SiO₂ 纳米复合材料, 再将其与聚二甲基硅氧烷(PDMS)共混后裂解, 制得 CeO₂/SiOC 复相陶瓷^[67]。García 对上述方法进行了改进^[68], 采用多孔 SiO₂ 吸附氯化铈, 并添加尿素以促进 Ce 原子在 SiO₂ 颗粒上的沉积。将所得中间产物与 PSO 共混后热解制得多孔 Ce/SiOC 催化剂, 可用于高温下催化 CO₂ 还原成 CO。

为了提高物理共混过程中元素的分布均匀性, 减少团聚, 降低颗粒尺寸, 很多研究者采用了微乳液法。微乳液法利用大量乳化剂将水溶性物质分散在油相介质中进行乳液聚合, 可用于设计并制备尺寸、形态、表面积等性质均匀的纳米颗粒, 非常适用于制备具有高比表面积和高分散性的非均相催化剂^[69]。Kaskel 等采用微乳液法将 PCS 制成纳米微球, 再经 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浸渍后制得具有核壳结构的 $\text{CeO}_2/\text{SiC}(\text{O})$ 催化剂, 使用不同的表面活性剂, 即可改变微球的尺寸和形貌, 从而调节催化性能^[70-71]。Sandra 等使用反向微乳液法将硝酸铈、硝酸铁、硝酸铂混合液制成多组分的金属纳米颗粒, 再与 AHPCS 混合后涂覆在汽车尾气过滤器上, 经烧结后制成 $\text{Ce}-\text{O}-\text{Fe}-\text{Pt}/\text{SiC}$ 涂层^[72]。Kockrick 等通过

使用反向微乳液技术(图 5), 将硝酸铈氨解得到的 $\text{Ce}(\text{OH})_x$ 纳米颗粒与 SMP-10 混合制得含有 $\text{Ce}(\text{OH})_x$ 颗粒的先驱体。经高温裂解和氧化脱碳等步骤, 最终制得比表面积为 $50\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ 的 CeO_x/SiC 复相陶瓷。在此基础上, 添加氯铂酸和二乙烯基苯(DVB)对先驱体进一步改性, 制得 $\text{CeO}_2/\text{Pt}-\text{SiC}(\text{O})$ 介孔陶瓷^[73-74]。综合来看, 物理共混法在实际应用中或许更具前景, 虽然有混合不均匀、性能偏低等缺点, 但其制备工艺简单、原料使用不受限制、可大批量生产等优点使其更容易被推广, 而且也更容易与现有的催化反应装置相复合。尤其随着 3D 打印技术的不断成熟, 与 PDC 工艺相结合, 能够方便的制造各种尺寸、各种复杂形状的催化装置。

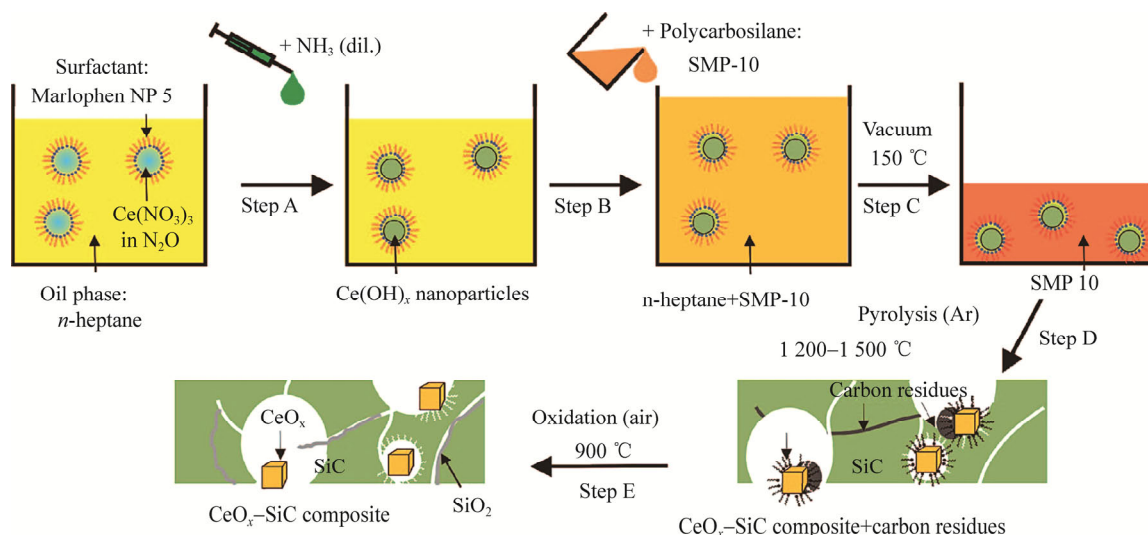


图 5 反向微乳液法制备 CeO_x/SiC 复相陶瓷^[73]

Fig. 5 Schematic synthesis procedure for CeO_x/SiC composites^[73]

2 聚合物先驱体陶瓷的多孔结构设计

非均相催化剂中孔洞结构对催化性能具有至关重要的影响, 一方面高孔隙率可以提高材料比表面积, 暴露出更多的催化活性位点, 提高催化效率; 另一方面, 合适的孔径和孔结构有利于反应物和产物的扩散传输。PDCs 具有良好的成型加工性能, 易于设计和制备具备各种微观形貌的多孔陶瓷, 常用的方法包括硬模板法、软模板法和无模板法。

2.1 硬模板法

硬模板法是制备介孔结构的一种常用技术, 又称纳米铸造。将先驱体与模板材料混合使之浸渍到模板的介孔结构中, 在先驱体转化为陶瓷后, 通过蚀刻或氧化烧蚀的方式将模板移除, 陶瓷基体获得

模板的负像, 从而制得多孔陶瓷。利用硬模板法, PDCs 可以获得周期性的有序介孔结构。常用的硬模板材料包括有序介孔二氧化硅(如 SBA-15 和 KIT-6)^[75-76]和有序介孔碳(如 CMK-3)^[77]。Shi 等报道了使用 SBA-15 和 KIT-6 作为硬模板, 以聚碳硅烷(PCS)为先驱体合成介孔 SiC ^[78]。通过 PCS 浸渍模板, 再经热解、退火、氢氟酸(HF)溶液蚀刻模板等步骤, 制备了具有二维六方($p6m$)或 3D 双连续($1a3d$)介观结构的高度有序介孔 SiC , 成功复制了介孔二氧化硅的介孔排列。即使经过 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火处理, 比表面积仍能达到 $720\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 并保留了大孔径($0.79\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)和窄的孔径分布($2.0\sim 3.7\text{ nm}$)。使用硬模板法的关键在于将先驱体完全浸润模板孔隙, 因此液态和可熔融的先驱体是更佳的选择。

Bernard 等以聚碳硅烷、聚硅氮烷和聚铝碳硅烷等多种先驱体为原料, 分别添加介孔碳 CMK-3 或活性炭作为模板材料, 经混合、热解、去除模板等步骤后制得一系列具备有序介孔结构的 PDCs, 再将所得多孔陶瓷浸渍 H_2PtCl_6 溶液后制得负载有纳米 Pt 颗粒的多孔催化剂^[79–81], 可用于催化 NaBH_4 分解制氢, 图 6 为硬模板法制备 Pt@SiAlCN 介孔陶瓷。硬模板法在构造有序多孔结构以及均匀的窄孔径分布的介孔等方面具有不可替代的作用, 可以达到极高的比表面积和良好的耐高温性能。

但在使用该方法时也要考虑以下因素: 先驱体是否可溶可熔, 难溶难熔的固态先驱体无法在硬模板材料中均匀分散和渗透, 不利于多孔结构的生成; 后续处理中需要用 HF 去除 SiO_2 模板或用高温氧化去除碳模板, 不但增加了工艺复杂程度, 对陶瓷本身也会造成一定损伤。因此, 在多孔陶瓷的制备中, 采用软模板法是更灵活便捷的选择。但硬模板法自身的优异的可控性, 对于研究催化机理、尤其是孔洞形貌对催化性能的影响将发挥重要作用。

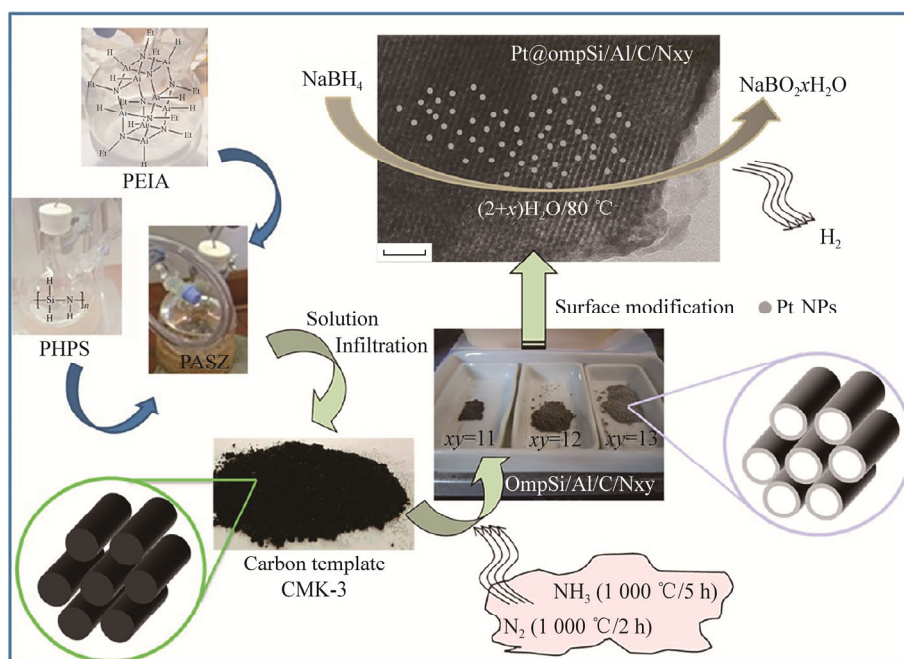


图 6 硬模板法制备 Pt@SiAlCN 介孔陶瓷^[81]

Fig. 6 Overall synthetic path of periodic mesoporous Pt@SiAlCN ceramics^[81]

2.2 软模板法

软模板法是指在先驱体中加入可降解的高分子聚合物如聚乙烯(PE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PS)等, 利用高分子在高温下分解在陶瓷中制造孔洞。在溶胶-凝胶工艺中结合自组装技术可以一步法制造有序介孔陶瓷, PDCs 中的孔洞由作为模板的可溶性结构引导剂(SDA, 两亲分子, 包括阳离子、阴离子或非离子表面活性剂嵌段共聚物)构造, 利用 SDA 分子之间的相互作用力(如范德华力和库仑力)进行自组装^[55, 59, 82]。Sachau 等^[83]采用 HTT-1800 和含有端羟基的聚乙烯(PE-OH)自组装构筑嵌段共聚物, 再添加 $[\text{Pt}(\text{Ap}^{\text{TMS}})_2]$ 进行化学改性, 制备了一种具有两嵌段结构的含 Pt 单源先驱体, 经 $1\,000\,^\circ\text{C}$ 裂解制得 Pt@SiCN 多孔陶瓷。在裂解过程中, HTT-1800 嵌段形成 SiCN 陶瓷基体, PE-OH 嵌段在高温下分解并在陶瓷中制造微孔和

介孔, 使产物的比表面积达到 $260\,\text{m}^2/\text{g}$, 而 Pt^{II} 离子则被还原成晶粒尺寸为 $0.9\sim 1.9\,\text{nm}$ 的 Pt^0 纳米颗粒, 且均匀分散在无定型的 SiCN 基底中, 如图 7 所示。

此外, 也可以将高分子与先驱体物理混合, 热解后同样可以制得多孔陶瓷。Evert 等将带正电荷的 PS 微球和聚硅氮烷在甲苯中混合, 先在 $110\,^\circ\text{C}$ 进行交联, 使得有序的 PS 微球被密封在先驱体基体中, 随后在 $900\,^\circ\text{C}$ 热解生成了比表面积为 $110\,\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的介孔 SiCN 陶瓷, 制备路径如图 8 所示^[84]。Yu 和 Zhou 等则在先驱体中直接添加 PS, 制得了具有更高比表面积的 SiWC ($276\,\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[40] 和 SiVN ($642\,\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 陶瓷^[47]。由于操作简便, 软模板法越来越受到研究者的青睐, 尤其是物理添加软模板, 免去了接枝反应构建双嵌段聚合物, 只需加入高分子牺牲剂即可有效提高陶瓷的比表面积, 在陶瓷中产生大量联通孔

洞, 大幅提升催化剂性能。当然, 软模板法也有其自身缺陷, 如孔洞形貌不规则, 可控性差, 高分子裂解时易造成陶瓷基体崩裂并在最终产物中产生碳

残留。碳残留在催化性能研究中往往并不是缺点, 适量的碳有助于改善催化剂表面性质, 提高陶瓷导电性, 有利于催化性能的提高。

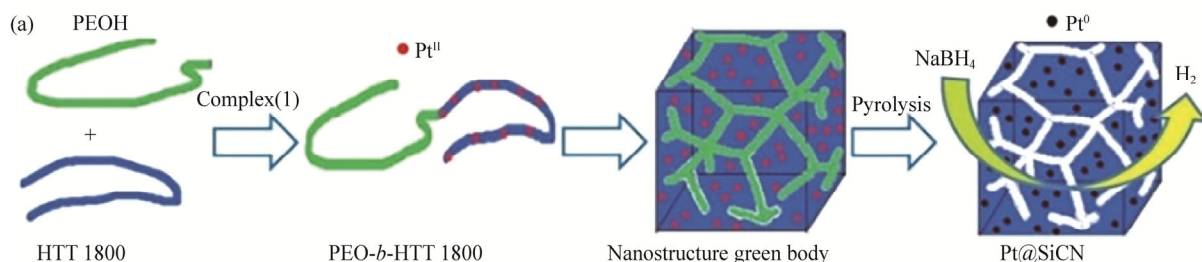


图 7 软模板法制备 Pt@SiCN 多孔陶瓷^[83]

Fig. 7 Synthetic path of Hierarchically porous Pt@SiCN ceramics^[83]

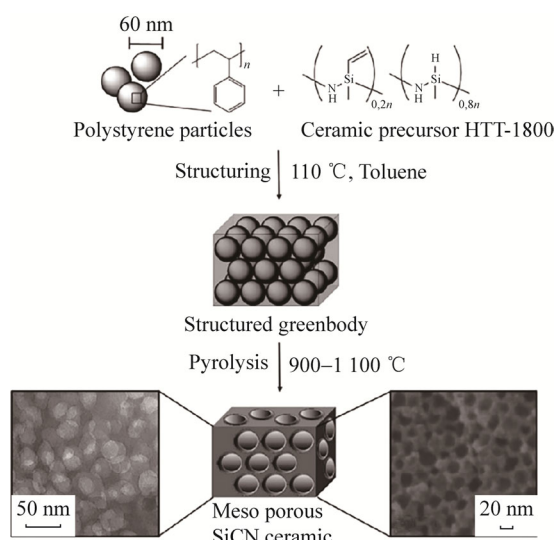


图 8 SiCN 多孔陶瓷的制备路径^[84]

Fig. 8 Synthesis route of meso-structured SiCN ceramics^[84]

2.3 无模板法

聚合物先驱体在热解制备陶瓷的过程中会发生分解和重排等反应, 并伴随着小分子气态产物的生成和挥发, 从而在产物中留下各种孔隙。利用这一特性, 可以在不使用模板或发泡剂的情况下, 制备多孔陶瓷。Yu 课题组采用 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 和乙酰丙酮镍 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 分别改性聚碳硅烷^[41-42], 600 °C 热解制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiOC}(\text{H})$ 和 $\text{Ni}/\text{SiCO}(\text{H})$ 多孔陶瓷的比表面积可达 390 m^2/g 和 344 m^2/g , 其孔洞结构主要由微孔(孔径<2 nm)和介孔(孔径>2 nm)组成, 但随着热解温度的进一步升高至 800 °C, 大部分孔洞坍塌导致比表面积急剧下降。采用这一方法制备多孔陶瓷需要选取合适的热解温度, 较低的温度不利于小分子的产生和溢出, 过高的温度则会导致孔洞塌陷。此外, 提高先驱体的交联度, 防止其在分解时碎裂也有助

于提高比表面积。Zhou 采用金属有机框架化合物(MOF)改性聚碳硅烷, 制备了具有多级孔洞结构的 $\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiC}(\text{O})$ 陶瓷^[85], 其他使用 $[\text{M}(\text{Ap}^{\text{TMA}})]\text{cod}$ 一类金属配合物改性的先驱体在较低温度下热解, 同样能制得多孔陶瓷^[56-58]。无模板法制备多孔陶瓷虽然有一定的特色, 但往往需要采用有较大配体的金属有机化合物改性先驱体, 才能在热解时释放较多小分子副产物以获得较高的比表面积, 受限于可选择的原材料较少, 无模板法的普适性较差。

3 聚合物先驱体陶瓷的催化性能研究

3.1 催化合成

制备非均相催化剂时, 通常需要考虑比表面积、孔隙率、Lewis 或 Brønsted 酸度、亲水亲油性以及对反应介质的化学耐受性等, 基于上述考量因素, 多孔 PDCs 材料用于极端环境中的催化具有显著优势。贵金属由于催化活性高、选择性强、用量少而最早被用于掺杂 PDCs 制备非均相催化剂。采用 H_2PtCl_6 掺杂 PSO 制备的 Pt@SiOC 陶瓷具有高比表面积(400~600 m^2/g)和 Pt 晶粒细小(2~6 nm)等优点, 可以用于催化 CO 低温下完全氧化^[35-36]。在此基础上, 在含 Pt 先驱体中添加 PS 作为成孔剂, 制得同时具有大孔和微孔的多级孔洞陶瓷, 图 9 为 PtZn@SiOC 多级孔洞陶瓷的 SEM 和 TEM 照片及催化反应示意图。多级结构有利于 CO 和 CO_2 气体在催化剂中的对流, 使得催化效率得到进一步提高^[86]。得益于先驱体良好的成分可设计性, 可以在较宽的范围内调控金属元素添加量或添加多种不同元素, 在先驱体中引入 Zn 元素与 Pt 形成 PtZn 合金从而调节催化剂在不同温度下催化 CO 氧化的反应活性^[87]。此外, Pt@SiCO 可催化异丙醇脱氢制备

丙烯^[34], Pt@SiCN 多孔陶瓷可以催化甲烷在低温下完全氧化^[88]。

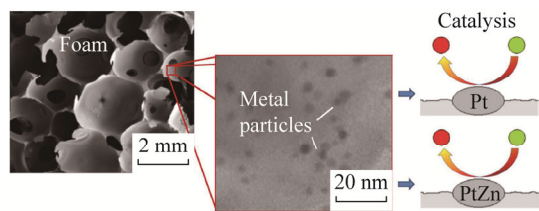


图 9 PtZn@SiOC 多级孔洞陶瓷的 SEM 和 TEM 照片及催化反应示意图^[87]

Fig. 9 SEM and TEM images of porous PtZn@SiOC ceramics^[87]

传统非均相催化剂的载体多为含氧陶瓷如 SiO₂ 或 Al₂O₃, 化学稳定性差, 研发以无氧陶瓷为载体的催化剂可以进一步提高催化剂的耐酸碱性和循环稳定性, 先驱体转化法制备的 SiCN 陶瓷由于其优异的物理化学稳定性成为有力的候选者。同时, SiCN 陶瓷中的 N 元素有助于金属元素在陶瓷基体中均匀分散, N 原子和金属元素紧密结合能减少其在催化反应中的流失。如采用[Pd(Ap^{TMA})cod]改性 HTT—1800 制得 Pd₂Si@SiCN 复相陶瓷, 对酮的氢化制醇反应具有良好的催化效果, 具有极高的选择性(99%)和循环稳定性^[51]。乙酸钯改性聚硅氮烷制备的 Pd/SiCNO 可以用于催化甲烷的干重整反应^[60]。Pd 和 Ru 共同掺杂 HTT—1800 制备 Pd₂Ru@SiCN 双金属催化剂可以用于氮杂环的氢化和脱氢反应^[89]。由上述分析可以看出, 双金属催化剂的合成和应用是目前研究的发展趋势之一, 不但可以进一步提升催化性能, 调控催化效率和选择性, 同时降低了对贵金属的使用量, 符合可持续发展理念。

相较于铂、钯等贵金属, 贱金属(如铁、钴、镍)虽然催化性能略差, 但由于资源丰富、价格低廉等优势, 仍具有极高的研究价值和应用前景。Kempe 等在该方面做了大量研究工作, 所制备的 Ni—SiCN 和 Co—SiCN 系列陶瓷具有良好的催化加氢^[56–58], 如图 4 所示, [Ni(Ap^{TMS})₂]₂ 改性 HTT—1800 制得的 Ni—SiCN 陶瓷可以在 H₂ 环境下催化多种炔烃氢化还原成烯烃, 转化率和选择性分别高达 100%和 89%~99%。掺杂 Ru、Co 或 Ni 的先驱体陶瓷还可以用于催化 CO₂ 甲烷化, 通过提高裂解温度、减少先驱体中的有机基团等方法都能提高陶瓷的表面疏水性, 从而减少催化剂表面吸附水造成金属元素被氧化以及由此引起的催化位点活性被抑制的情况, 最终提高催化剂的活性和循环稳定性^[90–94]。此外,

V₈C₇/SiC(O)催化剂可以用于氢气的催化分解^[46], Cu@SiCN 可以使用空气为氧化剂对烷烃进行催化生成单氧化产物^[54], CeO₂/Pt—SiC(O)可以用于催化甲烷的低温氧化^[74, 95–96]。上述研究凸显了 PDCs 作为非均相催化剂的优异性能, 这一方面归因于 PDCs 优异的耐酸碱和耐高温特性; 另一方面 PDC 法可以调控陶瓷比表面积和介孔形貌, 使其作为非均相催化剂中金属纳米颗粒的载体极具吸引力。

3.2 催化降解

Bi₂WO₆ 是一种半导体光催化剂, 可用于有机染料的净化, 但其较低的比表面积阻碍了性能的提升。Yu 等尝试将钨酸铋(Bi₂WO₆)纳米颗粒与 AHPCS 物理共混后交联裂解, 制得 Bi₂WO₆/SiC(O)多孔陶瓷^[97]。其不但具有高比表面积, 还具有良好的抗化学腐蚀性。在紫外光下, Bi₂WO₆/SiC(O)催化剂对于罗丹明 B 的催化降解效率高达 90%, 相较于 Bi₂WO₆ 纳米粉体(效率<40%)获得极大地提升。Bazarjanni 等采用甲氧基氯氧化钨(VI)(WOCl_{4-x}(OCH₃)_x)改性聚碳硅氧烷, 经过 120 °C 低温热处理原位制得一种负载有氧化钨纳米晶须的 c-WO_{3-x}/WO₃×H₂O/[—Si(O)CH₂—]有机杂化材料^[98]。c-WO_{3-x}/WO₃×H₂O 纳米晶须可作为纳米异质结提升电子—空穴对的分离效果, 降低其复合速率, 使得该杂化材料具有高效光催化活性: 可见光照射下 3 h 亚甲基蓝的分解效率可以达到 70%。其他如 TiO₂ 或 ZnO 等半导体材料掺杂先驱体制备的复相陶瓷同样具有良好的光催化性能, 可用于催化降解有机染料^[99–101]。SiC 自身也具有光催化活性, 但由于量子效率低而难以实际应用。Cervantes—Diaz 等采用 AHPCS 在 α-Al₂O₃ 薄膜表面合成了具有光催化活性的介孔 SiC 薄膜, 并在紫外光降解亚甲基蓝实验中表现出优于 TiO₂ 光催化膜的性能^[102]。SiC 的半导体特性和在光催化中的应用是近年来的研究热点之一, 而此项研究证明了 PDCs 材料在该领域的应用潜力。

Yu 等还采用乙酰丙酮铁^[42]和乙酰丙酮镍^[41]分别改性烯丙基聚碳硅烷(AHPCS), 制备 Fe₃O₄/SiOC(H)和 Ni/SiCO(H)陶瓷。Fe₃O₄/SiOC(H)与 H₂O₂ 组成类 Fenton 催化剂, 5 min 即可实现对 60%以上二甲酚橙的分解, 明显优于商用 Fe₃O₄ 纳米颗粒的催化性能。而 Ni/SiCO(H)对酸性品红一类有机染料表现出良好的吸附性能。其性能大幅提升一方面是由于原位生成的 Fe₃O₄ 或 Ni 晶粒尺寸细小(约 20~30 nm)且均匀分布在陶瓷基体中; 另一方面则是因为陶瓷中大量的微孔和介孔为反应底物/产物的扩散提供

了通道。

3.3 新能源应用

在新能源领域, PDCs 的独特性能也在逐步被开发, 广泛应用于燃料电池、制氢及氢存储等多方面。Silva 等将聚倍半硅氧烷、石墨以及钴或镍盐混合均匀后在惰性气氛下 1 000 °C 烧结制得 Co/Ni-SiOC 陶瓷, 可用作燃料电池的阴极材料^[103]。采用双氰胺对陶瓷进行渗氮处理后, 其电催化性能得到进一步提高, 经过 10 000 次 CV 循环后仍能保持性能基本不变。Moni 等用铁、钴或镍盐改性先驱体, 并在先驱体中混入 PS 共同裂解以制备多孔陶瓷或纳米线^[104-105]。金属元素的添加一方面可以催化陶瓷中原位生成碳纳米管(CNTs), 极大地提高了陶瓷的导电性能; 另一方面可以生成 Fe₃Si、Co₂Si、Ni₂Si 和 Ni₃₁Si₁₂ 等金属间化合物, 对氧化还原反应具有较好的电催化活性。所得陶瓷产物在燃料电池和锌-空气电池中用作电极时都有良好的表现。虽然其性能距离商用的 Pt/C 电极尚有一定差距, 但良好的稳定性和低廉的成本等优点使其在新能源装置中具有巨大的应用潜力。

氢气是目前公认最佳的可再生清洁能源, 制备方法有化学产氢、电解水/光解水产氢等。硼氢化钠(NaBH₄)是燃料电池中常见的制氢原料, 但是 NaBH₄ 水解时会产生强碱 NaB(OH)₄, 因此需要一种性能优越且耐化学腐蚀的催化剂。Bernard 等采用 PDC 法制备了一系列负载有 Pt 纳米颗粒的多孔陶瓷, 其催化 NaBH₄ 分解制氢的最高效率可达 24 L·min⁻¹·g⁻¹_{Pt}, 并表现出了良好的耐碱性和循环稳定性^[79-81]。Kempe 等用[Pt(Ap^{TMS})₂]改性 HTT-1800 制得 Pt@SiCN 介孔陶瓷, 并将产氢效率提升至 38.1 L·min⁻¹·g⁻¹_{Pt}^[83]。Raj 等则以碳纳米管纸为基体, 采用 PDC 法在其表面制备 SiCN 陶瓷涂层, 再浸渍 Pt 或 Pd 的溶液制得 Pt/Pd-CNT-SiCN 催化剂。其中 SiCN 陶瓷涂层既能提高基体的强度和耐腐蚀性, 还能增强碳纳米管的超电容, 此外, 还有助于 Pt/Pd 原子在基体表面的分散, 取得了超高的制氢效率^[106-107]。为了减少贵金属的使用, Mallmann 等采用 CoCl₂ 和 NiCl₂ 分别改性聚硅氮烷, 通过复合活性炭提高材料比表面积, 制备了高比表面积的 Co/Si₃N₄ 和 Ni/Si₃N₄ 陶瓷, 并尝试将其用于催化 NaBH₄ 分解制氢^[38]。虽然性能相较于贵金属催化剂有较大差距, 但这为采用贱金属制备高耐久性自支撑催化剂提供了一种简单可控的新策略, 通过不断优化制备工艺, 在未来将更有实用价值。

光催化通过转换太阳能分解水或有机物制备氢气, 一方面可以转换太阳能为氢能以缓解目前的能源危机; 另一方面可以降解有机物, 是当今最受关注的研究领域之一。将倍半硅氧烷、SiC 和 TiO₂ 粉体物理共混后低温热解制得的 SiC/SiOC/TiO₂ 三元复合材料能在可见光下催化甲醇重整制氢, 其性能可达到商用 TiO₂ 的 5 倍^[108]。在该项研究中, 先驱体陶瓷不仅仅起到载体的作用, 还能有效抑制 TiO₂ 由锐钛矿向金红石型转变, 同时通过 Si 和 Ti 原子相互作用将带隙从 3.2 eV 降至 2.89 eV, 体现了 PDCs 材料在光催化领域的独特优势。

电解水被认为是最有效率的产氢工艺。作为电解水的关键半反应之一, 为了最小化析氢反应(HER)过程中的能量损失, 关键在于寻找合适的催化剂。Feng 等采用 PDC 工艺制备的 NP/C/SiC 纳米复合材料在电催化析氢反应中表现出了优异的活性^[109]。该研究发现三元相-诺沃特尼相(NP, Mo_{4.8}Si₃C_{0.6})对于 HER 具有优异的电催化活性和稳定性。在此基础上添加二乙烯基苯(DVB)制备高碳含量的介孔 NP/C/SiC 陶瓷纳米复合材料, 其电催化性能得到进一步增强, 电流密度为 10 mA/cm² (η₁₀)时所需过电位仅为 119 mV^[63], 这一结果超越了大部分已报道的 Mo 基催化剂。

4 总结与展望

聚合物先驱体陶瓷的出现为新型非均相催化剂的开发和制备带来了巨大的契机。本文对金属掺杂的硅基聚合物先驱体陶瓷的合成及其催化性能进行了综述。选用合适的金属有机化合物对聚合物先驱体进行化学改性是制备含金属单源先驱体行之有效的方法, 能够制备出具有均匀元素分布的陶瓷基纳米复合材料。而物理掺杂金属元素的方法得益于其简便易操作的优势, 不易受环境和原料种类的影响, 在实际生产应用中可能更具前景。除了金属元素掺杂, 通过多种方法构造的介孔结构能够为催化反应提供高比表面积和便于物质扩散的连通孔洞, 有助于提高催化性能。此外, 热解过程也有重要影响, 合适的目标温度和精确的热解程序能够改变 PDCs 的结晶相和微观结构、调节晶粒尺寸, 从而进一步优化催化性能。

通过合理的成分、结构设计而制备的新型 PDCs 材料, 其应用已经不再局限于传统的高温高强等结构材料应用领域, 在催化合成、污染治理和新能源开发等新兴领域均表现出了良好的性能。通过引入

不同的金属元素,可以赋予 PDCs 不同的催化性能。尽管有了一定的研究基础,但对于介孔 PDCs 催化性能的“构效关系”尚无系统的了解,主要研究尚停留在性能探索和提升阶段,对于 PDCs 的微观结构和成分(例如介孔结构和局部位点)如何影响其催化性能知之甚少。大量具有催化性能的金属元素及其化合物尚未被用于掺杂 PDCs,并且现有的研究缺乏系统性,没有开发出 PDCs 的性能优势和工艺优势。基于上述研究现状,未来的研究重点可以着眼于以下几点: 1) 深入研究聚合物先驱体化学改性的反应机理,实现先驱体分子的精确设计; 2) 制备多种元素(尤其是非贵金属)共掺杂的 PDCs 材料,探索其在催化性能方面的协同效力; 3) 深入研究催化反应机理,将实验研究和理论模型相结合,建立聚合物先驱体陶瓷“化学成分–微观结构–催化性能”三者之间的科学联系,从而实现催化剂的可控制备和催化性能的精确调控; 4) 进一步探索 PDCs 在催化领域的应用,尤其是在水解制氢、燃料电池等清洁能源相关领域的应用; 5) 基于 PDCs 稳定的物理化学特性和耐高温性能,研究其在极端催化环境的应用; 6) 聚合物先驱体分子结构复杂,在陶瓷制备过程中还会经历热解和原子重排过程,导致模拟计算方面的研究进展缓慢,采用机器学习这一新兴方法指导新材料的设计和制备是不错的尝试。

此外,之前的研究中都是将 PDCs 作为非均相催化剂的惰性载体,主要利用其耐高温、耐酸碱的物理特性。近期有研究表明,作为一种重要的半导体材料,纳米 SiC 在光催化分解水^[110]和光催化还原二氧化碳^[111]等方面展现出巨大的潜力。因为存在量子效率低、内部载流子复合严重、纳米结构复杂等问题,制约了其光催化性能的提升和应用发展。采用 PDC 法可以制备纳米球、纳米线、纳米片等多种具有低维结构的 SiC 纳米材料,并且可以便捷地进行表面修饰和改性,构建异质结等。然而,该方面的研究报道目前却寥寥无几。研究 PDCs 的半导体性能及其在光催化领域的应用,探索新的合成策略,能够进一步拓宽 PDCs 材料的应用范围,具有较高的研究意义和应用价值。

参考文献:

- [1] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(7): 1805–1837.
- [2] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength[J]. *Chem Lett*, 1975, 4(9): 931–934.
- [3] RIEDEL R, MERA G, HAUSER R, et al. Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications—a review[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2006, 114(1330): 425–444.
- [4] RIEDEL R, KLEEBE H J, SCHÖNFELDER H, et al. A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation[J]. *Nature*, 1995, 374(6522): 526–528.
- [5] ZHOU Y, LU K. Polymer-derived high-temperature nonoxide materials: A review[J]. *Adv Eng Mater*, 2023, 25(9): 1–24.
- [6] LI W, WIDENMEYER M, DING J X, et al. Phase evolution and oxidation resistance of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{HfB}_2/\text{HfB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$ ceramic nanocomposites prepared from tailored preceramic polymers[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(21): 34164–34172.
- [7] YANG M M, MA C, HU Y B, et al. A strain-temperature integrated polymer-derived SiCN ceramic high temperature sensor with wide-range and ultra-short response time[J]. *Adv Funct Mater*, 2024: 2400400.
- [8] WANG J, WANG K, PEI X L, et al. Irradiation behavior of C/SiC composite with titanium carbide (TiC)-based interphase[J]. *J Nucl Mater*, 2019, 523: 10–15.
- [9] ACKLEY B J, MARTIN K L, KEY T S, et al. Advances in the synthesis of preceramic polymers for the formation of silicon-based and ultrahigh-temperature non-oxide ceramics[J]. *Chem Rev*, 2023, 123(8): 4188–4236.
- [10] DONG X C, GUO C Q, LIU X Y, et al. Processing, characterization and properties of novel gradient $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ fibers derived from polycarbosilanes[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(13): 3613–3619.
- [11] BIN MUJIB S, CUCCATO R, MUKHERJEE S, et al. Electrospun SiOC ceramic fiber mats as freestanding electrodes for electrochemical energy storage applications[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(3): 3565–3573.
- [12] O'MASTA M R, STONKEVITCH E, PORTER K A, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramic matrix composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(12): 6712–6723.
- [13] POERSCHKE D L, BRAITHWAITE A, PARK D, et al. Crystallization behavior of polymer-derived Si-O-C for ceramic matrix composite processing[J]. *Acta Mater*, 2018, 147: 329–341.
- [14] LALE A, SCHMIDT M, MALLMANN M D, et al. Polymer-Derived Ceramics with engineered mesoporosity: From design to application in catalysis[J]. *Surf Coat Technol*, 2018, 350: 569–586.
- [15] VAKIFAHMETOGLU C, ZEYDANLI D, COLOMBO P. Porous polymer derived ceramics[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2016, 106: 1–30.
- [16] WANG Q, KAWANO Y, YU L, et al. Development of high-performance sub-nanoporous SiC-based membranes derived from polytitanocarbosilane[J]. *J Membr Sci*, 2020, 598: 117688.
- [17] ECKEL Z C, ZHOU C Y, MARTIN J H, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics[J]. *Science*, 2016, 351(6268): 58–62.
- [18] QIAN S Y, LIU H Y, WANG Y C, et al. Structural optimization of 3D printed SiC scaffold with gradient pore size distribution as catalyst support for methanol steam reforming[J]. *Fuel*, 2023, 341: 127612.
- [19] ZHOU C, GAO X, XU Y, et al. Synthesis and high-temperature evolution of single-phase amorphous Si–Hf–N ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(7): 2007–2015.
- [20] SEIFOLLAHI BAZARJANI M, KLEEBE H J, MÜLLER M M, et al. Nanoporous Silicon Oxycarbonitride Ceramics Derived from Polysilazanes *in situ* Modified with Nickel Nanoparticles[J]. *Chem*

- Mater, 2011, 23(18): 4112–4123.
- [21] CHEN Y G, CAO Y J, WANG Y G, et al. Femtosecond laser pulse ablation characteristics of polymer-derived SiAlCN ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(7): 9741–9750.
 - [22] LU L, WEN T H, LI W, et al. Single-source-precursor synthesis of dense monolithic SiC/(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25})C ceramic nanocomposite with excellent high-temperature oxidation resistance[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(2): 595–609.
 - [23] YU Z J, YANG L, MIN H, et al. Single-source-precursor synthesis of high temperature stable SiC/C/Fe nanocomposites from a processable hyperbranched polyferrocenylcarbosilane with high ceramic yield[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(6): 1057–1067.
 - [24] WEN Q B, YU Z J, LIU X M, et al. Mechanical properties and electromagnetic shielding performance of single-source-precursor synthesized dense monolithic SiC/HfC_xN_{1-x}/C ceramic nanocomposites[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(34): 10683–10693.
 - [25] DUAN W Y, YIN X W, LI Q, et al. A review of absorption properties in silicon-based polymer derived ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(15): 3681–3689.
 - [26] GAO Y, HAMANA D, IWASAKI R, et al. Chemical route for synthesis of β -SiAlON: Eu²⁺ phosphors combining polymer-derived ceramics route with non-hydrolytic sol-gel chemistry[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2022, 104(3): 711–723.
 - [27] SUJITH R, GANGADHAR J, GREENOUGH M, et al. A review of silicon oxycarbide ceramics as next generation anode materials for lithium-ion batteries and other electrochemical applications[J]. J Mater Chem A, 2023, 11(38): 20324–20348.
 - [28] XIE F T, GONZALO-JUAN I, BREITZKE H, et al. Effect of Ca and B incorporation into silicon oxycarbide on its microstructure and phase composition[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(12): 7645–7655.
 - [29] ZAHEER M, SCHMALZ T, MOTZ G, et al. Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(15): 5102–5116.
 - [30] LIU J J, TIAN C M, JIANG T S, et al. Polymer-derived SiOC ceramics: A potential catalyst support controlled by the sintering temperature and carbon content[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(8): 3191–3200.
 - [31] ARALDI SILVA B, BELCHIOR RIBEIRO L F, GÓMEZ GONZÁLEZ S Y, et al. SiOC and SiCN-based ceramic supports for catalysts and photocatalysts[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2021, 327: 111435.
 - [32] IONESCU E, KLEEBE H J, RIEDEL R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC–NCs): Preparative approaches and properties[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(15): 5032–5052.
 - [33] LEMBACHER C, SCHUBERT U. Nanosized platinum particles by sol–gel processing of tethered metal complexes: Influence of the precursors and the organic group removal method on the particle size[J]. New J Chem, 1998, 22(7): 721–724.
 - [34] WÓJCIK-BANIA M, KROWIAK A, STRZEZIK J, et al. Pt supported on cross-linked poly(vinylsiloxanes) and SiCO ceramics—New materials for catalytic applications[J]. Mater Des, 2016, 96: 171–179.
 - [35] WILHELM M, ADAM M, BÄUMER M, et al. Synthesis and Properties of Porous Hybrid Materials containing Metallic Nanoparticles[J]. Adv Eng Mater, 2008, 10(3): 241–245.
 - [36] ADAM M, WILHELM M, GRATHWOHL G. Polysiloxane derived hybrid ceramics with nanodispersed Pt[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2012, 151: 195–200.
 - [37] AWIN E W, GÜNTHER T E, LOUKRAKAPAM R, et al. Synthesis and characterization of precursor derived TiN@Si–Al–C–N ceramic nanocomposites for oxygen reduction reaction[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(1): 59–69.
 - [38] MALLMANN M, NISHIHORA R, DIZ ACOSTA E, et al. From polysilazanes to highly micro-/mesoporous Si₃N₄ containing *in situ* immobilized Co or Ni-based nanoparticles[J]. Polymer, 2023, 283: 126215.
 - [39] TADA S, MALLMANN M D, TAKAGI H, et al. Low temperature *in situ* formation of cobalt in silicon nitride toward functional nitride nanocomposites[J]. Chem Commun, 2021, 57(16): 2057–2060.
 - [40] YU Z J, MAO K W, FENG Y. Single-source-precursor synthesis of porous W-containing SiC-based nanocomposites as hydrogen evolution reaction electrocatalysts[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(6): 1338–1349.
 - [41] YU Z J, LI S, ZHANG P, et al. Polymer-derived mesoporous Ni/SiOC(H) ceramic nanocomposites for efficient removal of acid fuchsin[J]. Ceram Int, 2017, 43(5): 4520–4526.
 - [42] YU Z J, ZHANG P, FENG Y, et al. Template-free synthesis of porous Fe₃O₄/SiOC(H) nanocomposites with enhanced catalytic activity[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(8): 2615–2624.
 - [43] CHEN X, HAN S H, YIN D D, et al. Intermetallic Ni₂Si/SiCN as a highly efficient catalyst for the one-pot tandem synthesis of imines and secondary amines[J]. Inorg Chem Front, 2020, 7(1): 82–90.
 - [44] VIPIN VIJAY V, SAJEEV L B, ANJANA S, et al. “String and bead” model of copper modified polycarbosilane: Synthesis and applications[J]. J Mater Sci, 2022, 57(26): 12393–12404.
 - [45] PAPAKOLLU K, BHARDWAJ A, IONESCU E, et al. Effect of structural changes at various length scales in SiVOC ceramic nanocomposites on electrocatalytic performance for the oxygen reduction reaction[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(29): 34895–34908.
 - [46] KAUR S, CHERKASHININ G, FASEL C, et al. Single-source-precursor synthesis of novel V8C7/SiC(O)-based ceramic nanocomposites[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(15): 3553–3563.
 - [47] ZHOU C, OTT A, ISHIKAWA R, et al. Single-source-precursor synthesis and high-temperature evolution of novel mesoporous SiVN(O)-based ceramic nanocomposites[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(16): 6280–6287.
 - [48] TADA S, ANDO S, ASAKA T, et al. Hydrogen transport property of polymer-derived cobalt cation-doped amorphous silica[J]. Inorg Chem Front, 2021, 8(1): 90–99.
 - [49] KAUR S, SILVEIRA FIATES A L, REZWAN K, et al. Monometallic and bimetallic SiC(O) ceramic with Ni, Co and/or Fe nanoparticles for catalytic applications[J]. Nanocomposites, 2022, 8(1): 194–203.
 - [50] SCHMALZ T, KRAUS T, GÜNTHER M, et al. Catalytic formation of carbon phases in metal modified, porous polymer derived SiCN ceramics[J]. Carbon, 2011, 49(9): 3065–3072.
 - [51] ZAHEER M, MOTZ G, KEMPE R. The generation of palladium silicide nanoalloy particles in a SiCN matrix and their catalytic applications[J]. J Mater Chem, 2011, 21(46): 18825–18831.
 - [52] FEHN S, ZAHEER M, DENNER C E, et al. Robustly supported rhodium nanoclusters: Synthesis and application in selective

- hydrogenation of lignin derived phenolic compounds[J]. New J Chem, 2016, 40(11): 9252–9256.
- [53] FORBERG D, OBENAUF J, FRIEDRICH M, et al. The synthesis of pyrroles via acceptorless dehydrogenative condensation of secondary alcohols and 1, 2-amino alcohols mediated by a robust and reusable catalyst based on nanometer-sized iridium particles[J]. Catal Sci Technol, 2014, 4(12): 4188–4192.
- [54] GLATZ G, SCHMALZ T, KRAUS T, et al. Copper-containing SiCN precursor ceramics (Cu@SiCN) as selective hydrocarbon oxidation catalysts using air as an oxidant[J]. Chem, 2010, 16(14): 4231–4238.
- [55] ECKARDT M, ZAHEER M, KEMPE R. Nitrogen-doped mesoporous SiC materials with catalytically active cobalt nanoparticles for the efficient and selective hydrogenation of nitroarenes[J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 2567.
- [56] HAHN G, EWERT J K, DENNER C, et al. A reusable mesoporous nickel nanocomposite catalyst for the selective hydrogenation of nitroarenes in the presence of sensitive functional groups[J]. ChemCatChem, 2016, 8(15): 2461–2465.
- [57] SCHWOB T, KEMPE R. A reusable co catalyst for the selective hydrogenation of functionalized nitroarenes and the direct synthesis of imines and benzimidazoles from nitroarenes and aldehydes[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2016, 55(48): 15175–15179.
- [58] ZAHEER M, KEENAN C D, HERMANNSDÖRFER J, et al. Robust microporous monoliths with integrated catalytically active metal sites investigated by hyperpolarized ^{129}Xe NMR[J]. Chem Mater, 2012, 24(20): 3952–3963.
- [59] ZAHEER M, HERMANNSDÖRFER J, KRETSCHMER W P, et al. Robust heterogeneous nickel catalysts with tailored porosity for the selective hydrogenolysis of aryl ethers[J]. ChemCatChem, 2014, 6(1): 91–95.
- [60] WANG J, GRÜNBACHER M, PENNER S, et al. Porous silicon oxycarbonitride ceramics with palladium and Pd_2Si nanoparticles for dry reforming of methane[J]. Polymers, 2022, 14(17): 3470.
- [61] BHASKAR S, AWIN E W, KUMAR K C H, et al. Design of nanoscaled heterojunctions in precursor-derived $\text{t-ZrO}_2/\text{SiOC(N)}$ nanocomposites: Transgressing the boundaries of catalytic activity from UV to visible light[J]. Sci Rep, 2020, 10(1): 430.
- [62] BECHELANY M C, LALE A, BALESTRAT M, et al. Ceramic nanocomposites prepared via the *in situ* formation of a novel TiZrN_2 nanophase in a polymer-derived Si_3N_4 matrix[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(10): 4172–4178.
- [63] FENG Y, YU Z J, RIEDEL R. Enhanced hydrogen evolution reaction catalyzed by carbon-rich $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}/\text{C}/\text{SiC}$ nanocomposites via a PDC approach[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(2): 1385–1395.
- [64] ZHOU C, LI S, YU Z J. Polymer-derived $\text{Fe}_x\text{Si}_y/\text{SiC}@\text{SiOC}$ ceramic nanocomposites with tunable microwave absorption behavior[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2022, 19(2): 813–827.
- [65] SCHWARZ S, FRIEDRICH M, MOTZ G, et al. Synthesis of Hierarchically Porous SiCN Materials and Pd Catalysts based on it for the Oxidation of Methane[J]. Zeitschrift Anorg Allge Chemie, 2015, 641(12/13): 2266–2271.
- [66] SCHMIDT T, ALBUQUERQUE R Q, KEMPE R, et al. Investigating the electronic structure of a supported metal nanoparticle: Pd in SiCN[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(46): 31966–31972.
- [67] KULYK K, BORYSENKO M, KULIK T, et al. Chemisorption and thermally induced transformations of polydimethylsiloxane on the surface of nanoscale silica and ceria/silica[J]. Polym Degrad Stab, 2015, 120: 203–211.
- [68] GARCÍA B, CASADO E, TAMAYO A. Synthesis and characterization of Ce/SiOC nanocomposites through the polymer derived ceramic method and evaluation of their catalytic activity[J]. Ceram Int, 2020, 46(2): 1362–1373.
- [69] BOUTONNET M, KIZLING J, STENIUS P, et al. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions[J]. Colloids Surf, 1982, 5(3): 209–225.
- [70] BORCHARDT L, OSCHATZ M, FRIND R, et al. Ceria/silicon carbide core-shell materials prepared by miniemulsion technique[J]. Beilstein J Nanotechnol, 2011, 2: 638–644.
- [71] HOFFMANN C, BIEMELT T, LOHE M R, et al. Nanoporous and highly active silicon carbide supported CeO_2 -catalysts for the methane oxidation reaction[J]. Small, 2014, 10(2): 316–322.
- [72] SANDRA F, BALLESTERO A, NGUYEN V L, et al. Silicon carbide-based membranes with high soot particle filtration efficiency, durability and catalytic activity for CO/HC oxidation and soot combustion[J]. J Membr Sci, 2016, 501: 79–92.
- [73] KOCKRICK E, KRAWIEC P, PETASCH U, et al. Porous CeOX/SiC nanocomposites prepared from reverse polycarbosilane-based microemulsions[J]. Chem Mater, 2008, 20(1): 77–83.
- [74] KOCKRICK E, FRIND R, ROSE M, et al. Platinum induced crosslinking of polycarbosilanes for the formation of highly porous CeO_2 /silicon oxycarbide catalysts[J]. J Mater Chem, 2009, 19(11): 1543–1553.
- [75] CHOI M, HEO W, KLEITZ F, et al. Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness[J]. Chem Commun, 2003(12): 1340–1341.
- [76] MAJOULET O, SANDRA F, BECHELANY M C, et al. Silicon–boron–carbon–nitrogen monoliths with high, interconnected and hierarchical porosity[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(36): 10991–11000.
- [77] MAJOULET O, ALAUZUN J G, GOTTARDO L, et al. Ordered mesoporous silicoboron carbonitride ceramics from boron-modified polysilazanes: Polymer synthesis, processing and properties[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2011, 140(1/3): 40–50.
- [78] SHI Y F, MENG Y, CHEN D H, et al. Highly ordered mesoporous silicon carbide ceramics with large surface areas and high stability[J]. Adv Funct Mater, 2006, 16(4): 561–567.
- [79] SALAMEH C, BRUMA A, MALO S, et al. Monodisperse platinum nanoparticles supported on highly ordered mesoporous silicon nitride nanoblocks: Superior catalytic activity for hydrogen generation from sodium borohydride[J]. RSC Adv, 2015, 5(72): 58943–58951.
- [80] LALE A, WASAN A, KUMAR R, et al. Organosilicon polymer-derived mesoporous 3D silicon carbide, carbonitride and nitride structures as platinum supports for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride[J]. Int J Hydrog Energy, 2016, 41(34): 15477–15488.
- [81] MAJOULET O, SALAMEH C, SCHUSTER M E, et al. Preparation, characterization, and surface modification of periodic mesoporous silicon–aluminum–carbon–nitrogen frameworks[J]. Chem Mater, 2013, 25(20): 3957–3970.
- [82] SHI Y F, WAN Y, ZHAO D Y. Ordered mesoporous non-oxide materials[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(7): 3854–3878.
- [83] SACHAU S M, ZAHEER M, LALE A, et al. Micro-/ mesoporous platinum–SiCN nanocomposite catalysts ($\text{Pt}@\text{SiCN}$): From design to

- catalytic applications[J]. Chem, 2016, 22(43): 15508–15512.
- [84] EWERT J K, DENNER C, FRIEDRICH M, et al. Meso-structuring of SiCN ceramics by polystyrene templates[J]. Nanomaterials, 2015, 5(2): 425–435.
- [85] ZHOU C, FENG H P, LIU G G, et al. Synthesis, microstructure, and catalytic properties of porous SiFeCO nanocomposites derived from MIL-101(Fe)-modified PCS[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(1): 24–38.
- [86] ADAM M, KOCANIS S, FEY T, et al. Hierarchically ordered foams derived from polysiloxanes with catalytically active coatings[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(7): 1715–1725.
- [87] ADAM M, BÄUMER M, SCHOWALTER M, et al. Generation of Pt- and Pt/Zn-containing ceramers and their structuring as macro/microporous foams[J]. Chem Eng J, 2014, 247: 205–215.
- [88] KAMPERMAN M, BURNS A, WEISSGRAEBER R, et al. Integrating structure control over multiple length scales in porous high temperature ceramics with functional platinum nanoparticles[J]. Nano Lett, 2009, 9(7): 2756–2762.
- [89] FORBERG D, SCHWOB T, ZAHEER M, et al. Single-catalyst high-weight% hydrogen storage in an N-heterocycle synthesized from lignin hydrogenolysis products and ammonia[J]. Nat Commun, 2016, 7: 13201.
- [90] SCHUBERT M, WILHELM M, BRAGULLA S, et al. The influence of the pyrolysis temperature on the material properties of cobalt and nickel containing precursor derived ceramics and their catalytic use for CO₂ methanation and fischer–tropsch synthesis[J]. Catal Lett, 2017, 147(2): 472–482.
- [91] MACEDO H P, MEDEIROS R L B A, ILSEMANN J, et al. Nickel-containing hybrid ceramics derived from polysiloxanes with hierarchical porosity for CO₂ methanation[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2019, 278: 156–166.
- [92] SCHUMACHER D, WILHELM M, REZWAN K. Porous SiOC monoliths with catalytic activity by *in situ* formation of Ni nanoparticles in solution-based freeze casting[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(5): 2991–3001.
- [93] SZOLDATITS E, ESSMEISTER J, SCHACHTNER L, et al. Polymer-derived SiOC as support material for Ni-based catalysts: CO₂ methanation performance and effect of support modification with La₂O₃[J]. Front Chem, 2023, 11: 1163503.
- [94] CEPOLLARO E M, CIMINO S, LISI L, et al. Ru/Al₂O₃ on polymer-derived SiC foams as structured catalysts for CO₂ methanation[J]. Catalysts, 2022, 12(9): 956.
- [95] FRIND R, BORCHARDT L, KOCKRICK E, et al. Complete and partial oxidation of methane on ceria/platinum silicon carbide nanocomposites[J]. Catal Sci Technol, 2012, 2(1): 139–146.
- [96] KOCKRICK E, BORCHARDT L, SCHRAGE C, et al. CeO₂/Pt catalyst nanoparticle containing carbide-derived carbon composites by a new *in situ* functionalization strategy[J]. Chem Mater, 2011, 23(1): 57–66.
- [97] FENG Y, LAI S Y, YANG L, et al. Polymer-derived porous Bi₂WO₆/SiC(O) ceramic nanocomposites with high photodegradation efficiency towards Rhodamine B[J]. Ceram Int, 2018, 44(7): 8562–8569.
- [98] SEIFOLLAHI BAZARJANI M, HOJAMBERDIEV M, MORITA K, et al. Visible light photocatalysis with c-WO_{3-x}/WO₃·H₂O nanoheterostructures *in situ* formed in mesoporous polycarbosilane-siloxane polymer[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(11): 4467–4475.
- [99] WASAN AWIN E, LALE A, KUMAR K C N H, et al. Novel precursor-derived meso-/ macroporous TiO₂/SiOC nanocomposites with highly stable anatase nanophase providing visible light photocatalytic activity and superior adsorption of organic dyes[J]. Materials, 2018, 11(3): 362.
- [100] HOJAMBERDIEV M, PRASAD R M, MORITA K, et al. Template-free synthesis of polymer-derived mesoporous SiOC/TiO₂ and SiOC/N-doped TiO₂ ceramic composites for application in the removal of organic dyes from contaminated water[J]. Appl Catal B Environ, 2012, 115/116: 303–313.
- [101] HOJAMBERDIEV M, PRASAD R M, MORITA K, et al. Polymer-derived mesoporous SiOC/ZnO nanocomposite for the purification of water contaminated with organic dyes[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2012, 151: 330–338.
- [102] CERVANTES-DIAZ K B, DROBEK M, JULBE A, et al. Mesoporous SiC-based photocatalytic membranes and coatings for water treatment[J]. Membranes, 2023, 13(7): 672.
- [103] CANUTO DE ALMEIDA E SILVA T, MOOSTE M, KIBENA-PÖLDSEPP E, et al. Polymer-derived Co/Ni–SiOC(N) ceramic electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. Catal Sci Technol, 2019, 9(3): 854–866.
- [104] MONI P, POLLACHINI M, WILHELM M, et al. Metal-containing ceramic composite with *in situ* grown carbon nanotube as a cathode catalyst for anion exchange membrane fuel cell and rechargeable zinc–air battery[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(8): 6078–6086.
- [105] MONI P, MOOSTE M, TAMMEVESKI K, et al. One-dimensional polymer-derived ceramic nanowires with electrocatalytically active metallic silicide tips as cathode catalysts for Zn–air batteries[J]. RSC Adv, 2021, 11(63): 39707–39717.
- [106] PEÑA-ALONSO R, SICURELLI A, CALLONE E, et al. A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells[J]. J Power Sources, 2007, 165(1): 315–323.
- [107] SHAH S R, RAJ R. Nanodevices that explore the synergies between PDCs and carbon nanotubes[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(2/3): 243–249.
- [108] ARALDI DA SILVA B, DA SILVA J C G, GÓMEZ GONZÁLEZ S Y, et al. Synergetic one-step synthesis of SiC/SiOC/TiO₂ composites for visible-light-driven hydrogen generation from methanol reforming[J]. Ceram Int, 2022, 48(22): 32917–32928.
- [109] FENG Y, YU Z J, SCHUCH J, et al. Nowotny phase Mo_{3+2x}Si₃C_{0.6} dispersed in a porous SiC/C matrix: A novel catalyst for hydrogen evolution reaction[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(1): 508–519.
- [110] WANG D C, ZHENG Y J, ZHAO H, et al. Core–shell β-SiC@PPCN heterojunction for promoting photo-thermo catalytic hydrogen production[J]. ACS Catal, 2023, 13(15): 10104–10114.
- [111] WU L Y, LI Y P, ZHOU B H, et al. Vertical graphene on rice-husk-derived SiC/C composite for highly selective photocatalytic CO₂ reduction into CO[J]. Carbon, 2023, 207: 36–48.

Polymer-Derived Ceramic Nanocomposites: From Composition and Structure Design to Catalytic Properties

ZHOU Cong^{1,2}, FENG Yao^{2,3}, YU Zhaoju^{2,4}

(1. Center for Advanced Ceramics, School of Materials Science and Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China; 2. College of Materials, Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361000, Fujian, China; 3. Shenzhen Kunpeng Equity Investment Management Co. Ltd., Shenzhen 518042, Guangdong, China; 4. College of Materials, Xiamen Key Laboratory of Electronic Ceramic Materials and Devices, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Extended Abstract

Polymer-derived ceramics (PDCs) are a kind of advanced materials prepared by high-temperature pyrolysis of silicon-based precursors, and they exhibit a series of excellent properties, such as outstanding physical and chemical stabilities, flexible designability and easy processability. Furthermore, suitable modification of the precursors leads to multiphase ceramics known as polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs), which in some cases exhibit enhanced properties compared to those of the original materials. Nowadays, the application of PDC-NCs is no longer limited to the high-temperature and high-strength structural materials, by doping different metals, a series of heterogeneous catalysts with unique microstructures and excellent catalytic properties can be synthesized *via* PDC approach. This article proposed an overview of the research progress on the preparation of PDC-NCs and their catalytic properties in the last 20 a. The main topics is related to the chemical composition design of polymeric precursors, the construction of porous structure, and the characterization of catalytic properties. Finally, the current challenges and perspectives on the field of porous PDC-NCs preparation and their application in catalysis are discussed.

The properties of PDC-NCs were directly affected by the composition and the architecture of the precursors, which provided enormous potential in tuning the microstructure and properties of the PDC-NCs *via* the various dopants. Metal containing PDC-NCs can be conveniently synthesized *via* the chemical modification of the precursors and physical blending, the obtained ceramics were endowed with different catalytic properties. In chemical modification, metal elements were linked to silicon-based precursor molecules *via* chemical reactions between precursors and metallic compounds. Three typical of metallic compounds have been summarized here: metal chlorides, acetylacetonate metal compounds and metal complex. Active groups like Si—H, N—H and C=C of precursors were convenience to the chemical modification. The metallic elements were homogeneously introduced into single-source precursors at the molecular level, which of great significance to prepare heterogeneous catalysts with high activity and stability. In physical blending, metallic compounds have been simply mixed with precursors through ultrasound, ball milling, or impregnation, and then PDC-NCs can be obtained *via* a simply pyrolysis process of these mixtures. Although there were still some drawbacks such as nonuniform element dispersion and relatively low catalytic performance, the physical blending approach is still a promising route to produce catalysts owing to the simple technologic process, cheap and wide source of raw materials, *etc.*

Additionally, the porous structure in heterogeneous catalysts exhibited a crucial influence on its properties, as high porosity could increase the specific surface area (SSA) of ceramics, and more catalytic active sites can be exposed, which is beneficial for improving catalytic efficiency. While appropriate pore size and porous structure are conducive to the diffusion and transport of reactants and products. Mesopores can be constructed in PDC-NCs *via* the introduction of hard/soft templates and even template-free method. The porous morphology and pore size can be regulated at the meso-scale by changing the templates and pyrolysis program, thereby further promoting the catalytic performance.

Many studies indicated that PDC-NCs with precise composition and structure design could be used as heterogeneous catalysts and showed excellent catalytic performance in the fields of catalytic synthesis, pollution treatment and new energy development. The polymeric precursors can be modified easily by various metallic compounds due to its superior molecular designability, after high-temperature pyrolysis, the ceramic skeleton can be applied as robust support materials to disperse and anchor active metallic nanoparticles. Moreover, the distinct characteristics such as adjustable SSA, pore volume, surface hydrophilicity or lipophilicity, as well as chemical resistance towards reaction medium, making porous PDC-NCs showed significant advantages for catalysis in harsh environments.

Summary and Prospects Although significant progress has been achieved in the design and preparation of PDC-NCs for the heterogeneous catalysts, the prevenient research of this field is still superficial and unsystematic, and the “structure-property relationship” of porous PDC-NCs is also unclear. Based on the above-mentioned deficiencies, the challenges faced to PDC-NCs in the field of catalysis preparation have been analyzed in this review and a series of prospects have been proposed as follow: 1) Precursors played an important role in the preparation of PDC-NCs, in order to design and synthesize single-source precursors accurately, the reaction mechanism of chemical modification of polymeric precursors with metallic compounds needed to be studied intensively; 2) Preparing multi-doped PDC-NCs and exploring the synergistic effect of multiple elements in catalytic reactions; 3) In order to prepare catalysts with controllably and optimized catalytic performance, the catalytic mechanism of PDC-NCs need to be investigated

thoroughly via the combination of experimental research with theoretical models to establish a scientific connection between “chemical composition, microstructure, catalytic properties” of PDC-NCs; 4) Further explore should focused on the catalytic properties and application of PDC-NCs, especially in the clean energy fields such as water-splitting and fuel cells; 5) Based on the excellent physical and chemical stabilities, high-temperature resistance of PDC-NCs, the catalytic application can be further explored in extreme environments where oxide-based or carbon-based supports did not use because of the lower structural and chemical instabilities; 6) Due to the complex molecular structure of precursors and pyrolysis process, the research on simulation of the microstructure of PDC-NCs is difficult, new technologies such as machine learning should be used to accelerate the development of new PDCs-based catalysts.

In addition, silicon carbide crystal with nanostructure exhibits great potential in photocatalytic water-splitting and photocatalytic CO₂ reduction due to its unique characteristic of semi-conductivity. However, because of the intrinsic defects such as low quantum efficiency, severe carrier recombination, and complex nanostructures, the development and application of SiC in photocatalysis fields have been seriously restricted. SiC nanomaterials with various low dimensional structures, like nanospheres, nanowires, and nanosheets can be prepared easily via PDC approach, the surface decoration and heterojunction construction can also be conveniently achieved. The semi-conductivity of PDCs and their applications in photocatalysis deserved further study, which can expand the application scope of PDCs and explore synthesis strategies of new materials.

Keywords polymer-derived ceramics; ceramic nanocomposites; porous ceramics; catalytic properties