

## 硅烷偶联剂对制备硅酸锆薄膜及其抗氧化性能的影响

陈 婷<sup>1,2</sup>, 查剑锐<sup>1</sup>, 张筱君<sup>1</sup>, 江伟辉<sup>1,2</sup>,  
江 莞<sup>2</sup>, 刘健敏<sup>2</sup>, 吴 倩<sup>2</sup>

(1. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333004; 2. 景德镇陶瓷大学 国家日用及建筑陶瓷工程中心, 景德镇 333001)

**摘 要:** 采用乙酸锆和正硅酸乙酯为原料, 硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅(APTES)为表面改性剂, 通过溶胶-凝胶法制备了致密硅酸锆薄膜。系统研究了 APTES 的添加对硅酸锆薄膜的晶体结构、显微形貌及其抗氧化性能的影响。实验结果表明, 添加硅酸锆摩尔浓度 10mol% 的 APTES 可以制备出纯相的致密硅酸锆薄膜, 超过这一浓度则会出现少量的 SiO<sub>2</sub> 杂质, 同时造成硅酸锆溶胶的黏度迅速升高。AFM 测试结果表明添加 APTES 制备的薄膜更致密平滑。1300℃ 抗氧化测试 102 h 后, 未镀膜的碳化硅基底增重 0.16%, 相比之下, 添加 APTES 前后的样品的增重分别为 0.08% 和 0.03%, 说明添加 APTES 有利于提高 ZrSiO<sub>4</sub> 薄膜的致密度, 进而提高其抗氧化性能。

**关 键 词:** 薄膜; 硅酸锆; 溶胶-凝胶法; 抗氧化

中图分类号: TB383 文献标识码: A

## Silane Coupling Agent on Synthesis and Antioxidation Property of Zircon Film

CHEN Ting<sup>1,2</sup>, ZHA Jian-Rui<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-Jun<sup>1</sup>, JIANG Wei-Hui<sup>1,2</sup>,  
JIANG Wan<sup>2</sup>, LIU Jian-Min<sup>2</sup>, WU Qian<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333004, China; 2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen 333001, China)

**Abstract:** The dense zircon film was prepared *via* Sol-Gel method using zirconium acetate and tetraethoxysilane as raw materials, and silane coupling agent 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) as surface modifying agent, respectively. Influences of APTES on the phase composition, morphology and antioxidation property of the ZrSiO<sub>4</sub> film were investigated. The experiment results indicated that the pure and dense zircon film was achieved with addition of 10mol% APTES into ZrSiO<sub>4</sub> sol. Once the molar ratio of APTES was beyond 10mol%, the impurity SiO<sub>2</sub> was observed, and the viscosity of the ZrSiO<sub>4</sub> sol increased significantly at the same time. AFM results showed that the smooth and dense film was obtained with APTES addition. After 102 h oxidation cyclic test at 1300℃, uncoated SiC substrate gained weight of 0.16%, while samples coated with ZrSiO<sub>4</sub> thin films only gained weight of 0.08% and 0.03% before and after addition of APTES. In summary, APTES addition is beneficial for the density of ZrSiO<sub>4</sub> thin film, resulting in excellent anti-oxidation property.

**Key words:** thin film; zircon; Sol-Gel method; anti-oxidation

收稿日期: 2017-01-16; 收到修改稿日期: 2017-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(51402135, 51362014); 江西省科技计划项目(20151BBE50015); 江西省教育厅基金(GJJ150919, GJJ150935)

National Natural Science Foundation of China (51402135, 51362014); Projects of Jiangxi Provincial Department of Science and Technology (20151BBE50015); Science Foundation of Jiangxi Provincial Department of Education (GJJ150919, GJJ150935)

作者简介: 陈 婷(1984-), 女, 讲师. E-mail: chenting@jci.edu.cn

通讯作者: 江伟辉, 教授. E-mail: jiangweihui@jci.edu.cn; 江 莞, 教授. E-mail: wanjiang@dhu.edu.cn

碳化硅材料具有优异的高温力学性能、高强度、热导率、抗蠕变性能和抗热震性能等特点,在冶金、化工和航空航天工业中具有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。作为一种典型非氧化物材料,碳化硅的高温抗氧化性能存在明显缺陷,水蒸气、碱、硫酸盐等物质都会造成该材料的氧化,缩短其使用寿命<sup>[3]</sup>。如何提高碳化硅材料的抗氧化性成为目前亟待解决的重要问题。除了改善其自身抗氧化性能外,在碳化硅材料表面涂覆一层抗氧化涂层或薄膜,隔绝碳化硅与外界氧气接触和反应是缓解氧化的有效方法之一<sup>[3-4]</sup>。

硅酸锆薄膜具有较高的熔点、低氧渗透率、高稳定性、与 SiC 良好的热膨胀匹配性( $\text{ZrSiO}_4$  的热膨胀系数为  $4.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , SiC 的热膨胀系数为  $4.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), 引起了科研工作者的广泛关注<sup>[5-7]</sup>。目前,硅酸锆薄膜的制备方法主要有气相沉积法、水热电泳沉积法、大气等离子喷涂法和溶胶-凝胶法等<sup>[8-11]</sup>。Morais 等<sup>[8]</sup>通过气相沉积法制备了大面积的硅酸锆薄膜,但制备的硅酸锆薄膜为非化学计量比化合物,晶体稳定性相对较低;Liu 等<sup>[9-10]</sup>使用纳米粉体为原料,通过水热电泳沉积法在 SiC 基体表面制备了硅酸锆涂层,该涂层经  $1500^\circ\text{C}$  抗氧化测试 332 h 后基体质量损失仅为  $16.13 \text{ mg/cm}^2$ 。溶胶-凝胶法是制备薄膜材料的常用方法之一<sup>[11-13]</sup>,其过程主要是由无机盐或金属醇盐经水解、缩聚形成凝胶网络,随后将基片提拉镀膜、煅烧后获得均匀致密的薄膜材料,该法具有样品均匀度高、易掺杂改性、反应过程易于控制、设备要求低、溶剂易脱出等优点<sup>[14]</sup>。此外,决定薄膜抗氧化性的因素除了材料本身性质以外,还与薄膜的缺陷(针孔、空洞和裂纹)以及膜/基界面特征密切相关<sup>[15]</sup>。因此可以通过改善薄膜和基体的附着强度消除膜中的缺陷,从而有效提高其抗氧化性能。本工作采用非水系溶剂乙酸为溶剂,乙酸锆和正硅酸乙酯为原料,通过溶胶-凝胶法制备了硅酸锆薄膜。系统研究了添加硅烷偶联剂(APTES)对提高薄膜的抗氧化能力的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 硅酸锆薄膜的制备

采用溶胶-凝胶法制备硅酸锆薄膜的过程如下:量取  $0.02 \text{ mol}$  的正硅酸乙酯(TEOS)置于锥形瓶内,随后加入矿化剂氟化锂(LiF)与 TEOS 混合均匀得到混合液,其中 Li/Si 摩尔比为 3:10。同时,按照 Si:Zr=1.2:1 的摩尔比量取一定量的乙酸锆溶于乙酸中,调节溶胶前驱体浓度为  $0.4 \text{ mol/L}$ ,随后加入与乙酸锆的摩尔比为 1:1 的螯合剂乙酰丙酮。将以上

两种溶液混合至均匀,滴加  $\text{HNO}_3$  调节 pH 至 1,随后分别加入摩尔比为 5%、10%、15%、20% 的硅烷偶联剂(APTES),最后置于室温自然陈化 24 h 获得硅酸锆溶胶。

将碳化硅基片交替使用硝酸和去离子水超声洗净,置于真空干燥箱中烘干后浸入硅酸锆溶胶中,随后以  $1 \text{ mm/s}$  的速度将基片平稳地从溶胶中提拉出来,  $60^\circ\text{C}$  真空干燥 2 h 后获得干凝胶膜。重复 4 次镀膜后热处理得到无开裂的硅酸锆薄膜:首先从室温以  $1^\circ\text{C/min}$  速率升温至  $500^\circ\text{C}$  保温 0.5 h。随后以  $2^\circ\text{C/min}$  速率升温至  $1000^\circ\text{C}$  保温 1 h,自然冷却至室温后获得硅酸锆薄膜。添加 APTES 辅助溶胶-凝胶法制备  $\text{ZrSiO}_4$  的机理图如图 1 所示。APTES 中的  $\text{NH}_3^+$  易与基片表面的 OH 产生正负电吸引,另一端的 Si-O 可以和  $\text{ZrSiO}_4$  中的金属离子相连,由此可以提高膜基结合力<sup>[16-17]</sup>,获得致密硅酸锆薄膜。

### 1.2 样品测试与表征

采用联合热分析仪(TG-DTA, NETZSCHSTA 449C)对热处理前的样品进行分析,测试温度范围为室温~ $1200^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10^\circ\text{C/min}$ 。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8Advance)对样品进行物相分析。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEM-6700F)联合射线能量分析光谱仪(EDX, Hitachi SU-8010)对样品的微观形貌进行分析表征;使用原子力显微镜(AFM, Micronano D3000 Atomic Force Microscope)对比样品添加 APTES 前后显微形貌的变化。通过 NDJ-1 型旋转粘度计测定溶胶的粘度;样品抗氧化性能测试是将试样置于空气气氛中以  $5^\circ\text{C/min}$  升温速率从室温升至  $1300^\circ\text{C}$  保温 6 h,重复以上氧化过程 17 次并通过微量分析天平(Mettler Toledo, XPE26)测试其质量变化过程<sup>[18-19]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

图 2 为 APTES 添加量分别为 0mol%、5mol%、10mol%、15mol% 和 20mol% 时,样品在  $1000^\circ\text{C}$  热

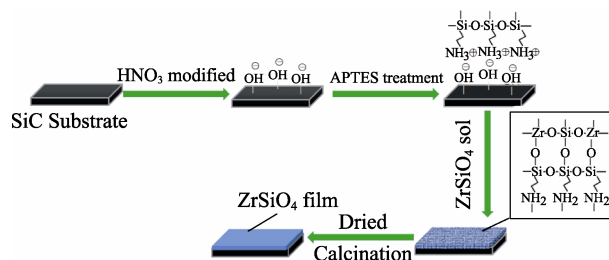


图 1 APTES 辅助溶胶-凝胶法制备  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜的流程图  
Fig.1 Schematic of the  $\text{ZrSiO}_4$  film prepared by APTES-assisted Sol-Gel method

处理 1 h 后的 XRD 图谱。随着 APTES 添加量逐渐增大, 样品的衍射峰强度不断增强, 这是由于 APTES 在溶胶体系中发生了自水解缩聚反应, 产生的  $\text{SiO}_2$  促进了  $\text{ZrSiO}_4$  的生成<sup>[17]</sup>, 同时还可以补偿气相  $\text{SiF}_4$  挥发后造成 Si 元素的缺失<sup>[20]</sup>。当 APTES 添加量增大至 15mol% 和 20mol% 时, 样品图谱中出现了微弱的方石英衍射峰。为了避免  $\text{SiO}_2$  杂质相在升降温过程发生相转变导致应力产生和薄膜开裂<sup>[21]</sup>, APTES 的添加量应低于 15mol%。图 3 为添加 10mol% APTES 前后样品的 DTA-TG 曲线, 从图中可以看出,

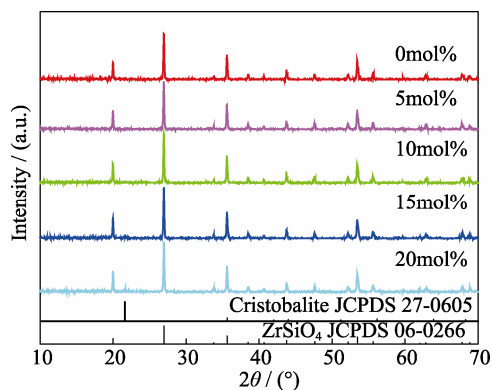


图 2 APTES 添加量对  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜合成的影响

Fig. 2 Influence of APTES content on the synthesis of  $\text{ZrSiO}_4$  thin film

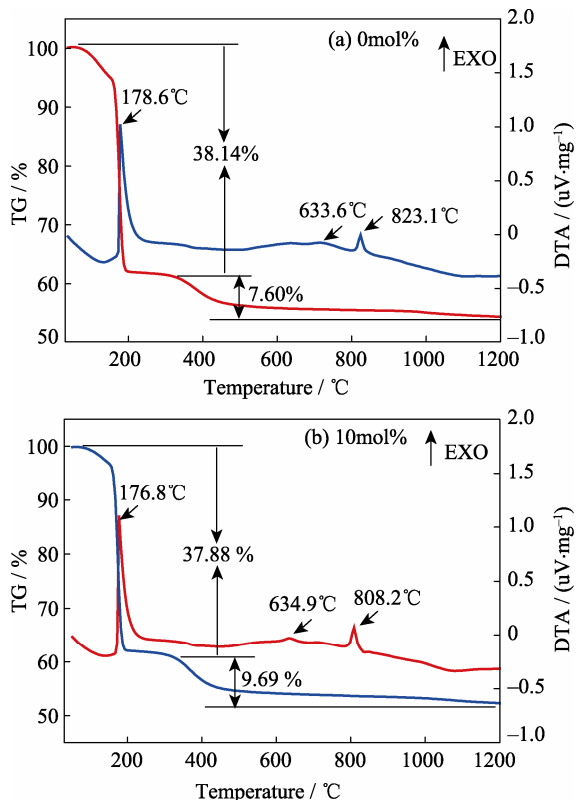


图 3 APTES 添加量对  $\text{ZrSiO}_4$  的 DTA-TG 分析结果的影响

Fig. 3 DTA-TG curves of  $\text{ZrSiO}_4$  samples with different APTES contents

添加 10mol% 的 APTES 对样品的热失重无明显影响, 没有产生新相。APTES 添加量为 0mol%、10mol%、20mol% 时溶胶的黏度-时间曲线如图 4 所示, 加入 APTES 后, 溶胶的黏度明显上升, 这是由于 APTES 在  $\text{HNO}_3$  催化条件下自缩聚形成  $\text{Si-O-Si}$  网络<sup>[22-24]</sup>。尤其当 APTES 加入量为 20mol% 时, 溶胶粘度上升较快, 逐渐丧失流动性, 即成为凝胶, 而不利于均匀成膜<sup>[25]</sup>。综合以上实验结果说明 APTES 的最佳添加量应为 10mol%。

图 5 为  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜的 AFM 图像, 与未添加 APTES 的样品相比, 添加 10mol% APTES 的薄膜表面更为平滑致密, 并且晶粒更细小。图 6 列出了添加 APTES 制备的  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜断面的面扫描分析和线扫描分析结果, 其中, 蓝色、红色和绿色分别代表了 Zr、O 和 Si 元素。从图 6 可以看出, 添加 APTES 后可获得元素分布均匀的致密薄膜, 膜厚约为 0.5  $\mu\text{m}$ ,

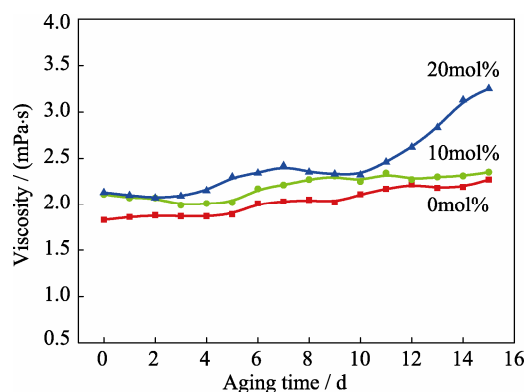


图 4 不同 APTES 添加量的溶胶黏度-时间曲线

Fig. 4 Time-viscosity curves of  $\text{ZrSiO}_4$  sol with various APTES contents

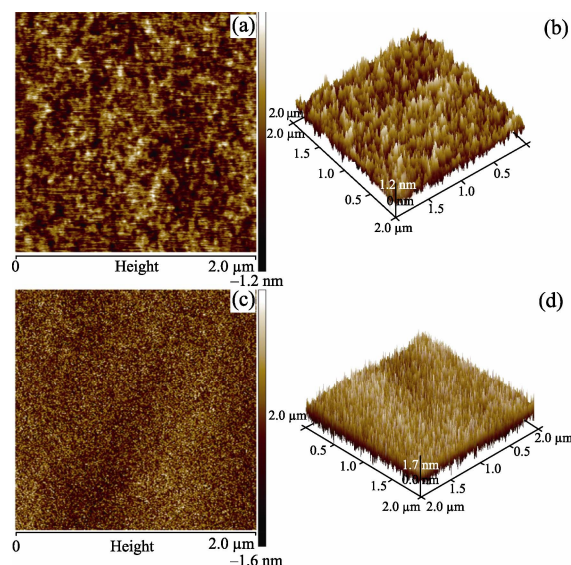


图 5  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜的 AFM 图像

Fig. 5 AFM images of  $\text{ZrSiO}_4$  thin film

(a, b) Without APTES; (c, d) With 10mol% APTES



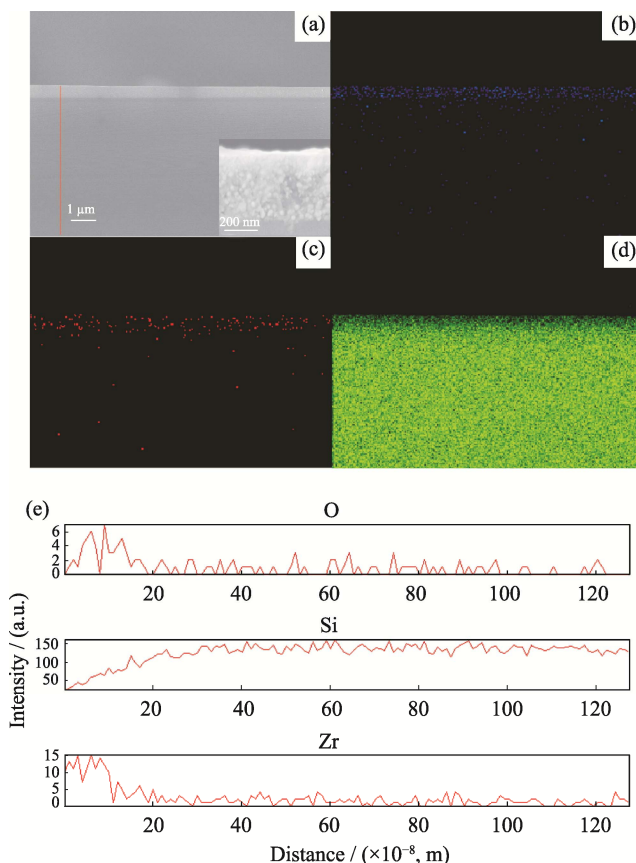


图 6 添加 APTES 制备的  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜断面的面扫描分析结果  
Fig. 6 Area scan analysis of the cross section of  $\text{ZrSiO}_4$  thin film with addition of APTES

(a) SEM; (b) Zr; (c) O; (d) Si; (e) Line scan analysis

硅酸锆晶粒粒径为 20~30 nm。APTES 是一种硅醇缩聚物, 该类化合物在溶胶体系中易水解聚合, 常作为表面改性剂应用于  $\text{NiS}@\text{SiO}_2$ <sup>[26]</sup>、 $\text{C}@\text{ZrSiO}_4$ <sup>[17]</sup>、 $\text{CNT}@\text{SiO}_2$ <sup>[24]</sup>等复合材料的制备。本研究中, APTES 结构中的氨基功能团与 SiC 基底表面带负电的羟基产生静电吸附作用力(图 1)<sup>[17,24,26]</sup>。同时, 乙酸锆与正硅酸乙酯在酸催化条件下形成硅酸锆溶胶, 其中的金属离子与 APTES 结构中的硅烷链形成 Si-O-Si 或 Si-O-Zr 键合<sup>[17]</sup>, 有利于增大膜与基底的结合力, 提升胶体网络的强度, 进而提高薄膜的抗氧化能力。

煅烧后获得的致密硅酸锆薄膜可作为 SiC 基体的抗氧化保护层, 防止其高温下被氧化<sup>[27-28]</sup>。图 7 给出了样品经 1300℃ 循环氧化 102 h 后的质量变化曲线, 其中单次氧化时间为 6 h。从图 7 可以看出, 未镀膜的 SiC 基底在氧化 12 h 内迅速增重, 氧化 102 h 质量增加了 0.16%, 此时 SiC 在高温下被氧化成  $\text{SiO}_2$ <sup>[29]</sup>。相比之下, 添加 APTES 前后的样品的质量变化分别为 0.08% 和 0.03%, 表明  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜可以抵抗氧气对 SiC 基底的侵蚀。值得注意的是, 添加 APTES 可以显著提高样品的抗氧化性能, 说明添加 APTES 后制备的薄膜较为致密。抗氧化测试后, 将以上样品表面的  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜小心打磨去除, 对 SiC 基体断面进行面扫描分析, 结果如图 8 所示。未

镀膜的 SiC 在高温下发生氧化反应, 表面和内部均生成了大量  $\text{SiO}_2$ 。而镀膜后的 SiC 基底仅出现少量的  $\text{SiO}_2$ , 添加 APTES 镀膜的 SiC 基底几乎未被氧化, 以上结果表明, 添加 APTES 可以提高样品的致密度。样品在循环氧化 17 次后未出现明显的增重, 增重量与采用等离子喷涂法制备的  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜的 16 次循环氧化相近<sup>[30]</sup>, 而且在 SiC 层中未观察到明显的孔洞和裂纹<sup>[31]</sup>, 说明采用溶胶-凝胶法制备的  $\text{ZrSiO}_4$  薄膜具有优异的抗氧化性能, 为制备高温热障/热防护涂层材料提供了新的思路。

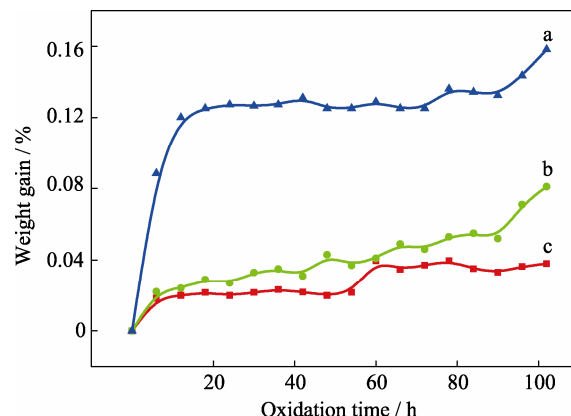


图 7 薄膜质量随氧化时间的变化曲线

Fig. 7 Change of thin film's weight with oxidation time

(a) SiC; (b) SiC coated by  $\text{ZrSiO}_4$  without APTES-assisted; (c) SiC coated by  $\text{ZrSiO}_4$  with APTES-assisted

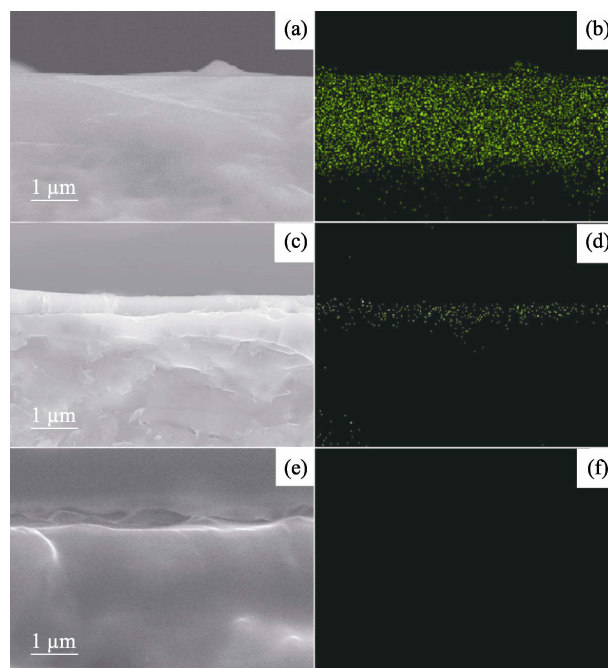


图 8 1300℃ 氧化后样品的 SEM 照片及其面扫描分析(O 元素)结果

Fig. 8 SEM images and area scan analysis for O element of the cross section of the sample after oxidation at 1300℃

(a) (b) SiC; (c) (d) SiC coated by  $\text{ZrSiO}_4$  without addition of APTES; (e) (f) SiC coated by  $\text{ZrSiO}_4$  with addition of APTES

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法通过添加 10mol% 的硅烷偶联剂 APTES 可以制备出纯相的硅酸锆薄膜。对比未添加 APTES 的薄膜, 添加 APTES 制备的硅酸锆薄膜的表面更光滑致密。1300℃ 抗氧化测试 102 h 后, 镀膜碳化硅基底的增重仅为 0.03%, 低于未镀膜的 SiC 基底(0.16%)。抗氧化测试后样品的 EDX 分析结果也证明, 添加 APTES 制备出的薄膜具有优异的抗氧化性能。

采用溶胶-凝胶法制备的硅酸锆薄膜由于具有良好的致密性和化学稳定性, 有望替代硅成为金属-氧化物-半导体器件中的闸极介电层。同时, 该膜还具有与碳化硅基底良好的热匹配性、高熔点以及优异的高温抗氧化性能, 因此在高温热障/热防护涂层方面具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] GUO W M, XIAO H N, YAO X H, *et al.* Tuning pore structure of corrosion resistant solid-state-sintered SiC porous ceramics by particle size distribution and phase transformation. *Mater. Des.*, 2016, **100**: 1–7.
- [2] PARK J Y. SiC<sub>f</sub>/SiC Composites as Core Materials for Generation IV Nuclear Reactors. YVON P. Struct. Mater. Gener. IV Nucl. React., Netherlands: Elsevier, 2017: 441–470.
- [3] FAN X Z, HUANG W Z, LIU H T, *et al.* Bond stability and oxidation resistance of BSAS-based coating on C/SiC composites. *Surf. Coat. Technol.*, 2017, **309**: 35–46.
- [4] LV Z L, LI S B, GAO J Q, *et al.* Effects of mullite coating on the anti-oxidation of silicon carbide at high temperature. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2003, **32**(7): 534–537.
- [5] LEMBERGER M, PASKALEVA A, ZÜRCHER S, *et al.* Zirconium silicate films obtained from novel MOCVD precursors. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **322**(1/2/3): 147–153.
- [6] MARYAM H Z. Substitution of a fraction of zircon by cristobalite in nano hematite encapsulated pigment and examination of glaze application. *J. Adv. Ceram.*, 2013, **2**(2): 149–156.
- [7] KAISER A, LOBERT M, TELLE R. Thermal stability of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(11): 2199–2211.
- [8] MORAIS J, ROSE E B O D, MIOTTI L, *et al.* Stability of zirconium silicate films on Si under vacuum and O<sub>2</sub> annealing. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(17): 2446–2448.
- [9] LIU J, CAO L Y, HUANG J F, *et al.* A ZrSiO<sub>4</sub>/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Surf. Coat. Technol.*, 2012, **206**(14): 3270–3274.
- [10] LIU J, CAO L Y, HUANG J F, *et al.* Influence of deposition temperature on microstructure of zirconium silicate coating prepared by hydrothermal electrophoretic deposition process. *J. Aeronaut. Mater.*, 2011, **31**(6): 30–35.
- [11] ZHA J R, CHEN T, JIANG W H, *et al.* Preparation of ZrSiO<sub>4</sub> thin film via Sol-Gel method. *J. Ceram.*, 2016, **37**(2): 133–139.
- [12] YE L Q, ZHANG Y L, SONG C C, *et al.* A simple Sol-Gel method to prepare superhydrophilic silica coatings. *Mater. Lett.*, 2017, **188**: 316–318.
- [13] SHI X H, XU K J. Properties of fluorine-doped tin oxide films prepared by an improved Sol-Gel process. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2017, **58**: 1–7.
- [14] XIA S B, ZHANG Y J, DONG P, *et al.* High-performance LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathode material prepared by Sol-Gel method in non-aqueous solvent. *J. Inorg. Mater.*, 2015, **30**(7): 732–738.
- [15] LI M S, CHEN K W, WANG F H, *et al.* Structure and oxidation behavior of TiAlN coatings prepared by hollow cathode ion plating method. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2001, **13**: 411–486.
- [16] ZHANG Z H, HU Y F, ZHANG H B, *et al.* Layer-by-layer assembly sensitive electrochemical sensor for selectively probing L-histidine based on molecular imprinting Sol-Gel at functionalized indium tin oxide electrode. *Biosens. Bioelectron.*, 2010, **26**(2): 696–702.
- [17] CHEN T, ZHANG X J, JIANG W H, *et al.* Synthesis and application of C@ZrSiO<sub>4</sub> inclusion ceramic pigment from cotton cellulose as a colorant. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36**(7): 1811–1820.
- [18] MANOCHA L M, MANOCHA S M. Studies on solution-derived ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites. *Carbon*, 1995, **33**(4): 435–440.
- [19] KANG N L, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**(10): 1705–1715.
- [20] PENG C, ZHANG C X, LV M, *et al.* Co-precipitation synthesis and thermal stability of zircon encapsulated carbon black. *J. Inorg. Mater.*, 2013, **28**(8): 847–852.
- [21] AKUTSU K, SAHARA M, MIYATA N. Study of a Corrosion Resistant Coating Resistant and Coating Layer for Metal Magnetic Cores Using Neutron Reflectometry. Proceedings of the 12th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Tsuruga, 2015: 71–74.
- [22] ABIDI N, CABRALES L, HAIGLER C H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydr. Polym.*, 2014, **100**: 9–16.
- [23] GUNDA N S K, SINGH M, NORMAN L, *et al.* Optimization and characterization of biomolecule immobilization on silicon substrates using (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and glutaraldehyde linker. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **305**: 522–530.
- [24] ZHANG M, ZHANG X H, HE X W, *et al.* A facile method to coat mesoporous silica layer on carbon nanotubes by anionic surfactant. *Mater. Lett.*, 2010, **64**(12): 1383–1386.
- [25] WANG J, ZHANG C R, FENG J, *et al.* Viscosity of SiO<sub>2</sub> sol for preparing SiO<sub>2</sub> aerogel film by Sol-Gel method. *J. Nat. Univ. Defense Technol.*, 2003, **25**(6): 30–34.
- [26] ZHANG Z J, ZHAO H L, ZENG Z P, *et al.* Hierarchical architected NiS@SiO<sub>2</sub> nanoparticles enveloped in graphene sheets as anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, **155**: 85–92.
- [27] YAMAMOTO O, SASAMOTO T, INAGAKI M. Antioxidation of carbon-carbon composites by SiC concentration gradient and zircon overcoating. *Carbon*, 1995, **33**(4): 359–365.
- [28] YAMAMOTO O, INAGAKI M. Antioxidation coating of carbon materials coupled with SiC concentration gradient. *New Carbon Mater.*, 1999, **14**(1): 1–7.
- [29] POURASAD J, EHSANI N, KHALIFESOLTANI S A. Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub> thin film and SiC nanofibers to improve of graphite oxidation resistance. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36**(16): 3947–3956.
- [30] SUN C, LI H J, LUO H J, *et al.* Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the oxidation resistant of ZrSiO<sub>4</sub>/SiC coating prepared by supersonic plasma spraying technique for carbon/carbon composites. *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **235**: 127–133.
- [31] LI Y, ZHOU W, XIAO P, *et al.* The anti-oxidation behavior and infrared emissivity property of SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> coating. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2014, **25**(12): 5433–5440.