

无水溶胶-凝胶法制备非氧化物陶瓷的研究进展

李书宏¹ 张宗波² 罗永明² 徐彩虹²

(1 北京工商大学理学院化学系, 北京 100048)

(2 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

文 摘 综述了基于氨解、胺解以及碳化二亚胺化三类反应的无水相溶胶-凝胶方法在制备 SiCN、B(C)N、SiN、BN 等非氧化物陶瓷材料方面的研究进展, 并对其前景进行了展望。

关键词 无水溶胶-凝胶法, 非氧化物陶瓷, 氨解, 胺解, 碳化二亚胺

Research Progress in Fabrication of Non-Oxide Ceramics via Non-Aqueous Sol-Gel Method

Li Shuhong¹ Zhang Zongbo² Luo Yongming² Xu Caihong²

(1 Department of Chemistry, School of Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

(2 Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract This review mainly summarized recent progress on the fabrication of non-oxide ceramics, such as SiCN, BN, B(C)N, and SiN, by the non-aqueous sol-gel method, on the basis of ammonolysis reaction, aminolysis reaction, and the carbodiimide reaction. Future prospects of the method were also discussed.

Key words Non-aqueous sol-gel, Non-oxide ceramics, Ammonolysis, Aminolysis, Carbodiimide

0 引言

通常的溶胶-凝胶法(Sol-Gel)适用于氧化物陶瓷材料如 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃ 等的制备, 该方法目前已成为制备氧化物陶瓷粉末、涂层、薄膜最合适的方法之一^[1]。20 世纪 90 年代, 德国科学家在以氯硅烷、双(三甲基硅基)碳化二亚胺(Me₃Si—N=C=N—SiMe₃, BTSC)为原料合成硅基非氧陶瓷前驱体的研究中, 发现这两者之间的反应与氯硅烷或烷氧基硅烷发生水解的溶胶-凝胶反应有非常相似的特点, BTSC 在反应过程中所起的作用和普通溶胶-凝胶法中 H₂O 的作用非常相似, 于是提出了无水溶胶-凝胶法(Anhydrous sol-gel process)或非氧溶胶-凝胶法(Non-oxidic sol-gel process)的概念^[2], 迅速引起了研究者的关注。经过 20 年的发展, 该方法已在制备非氧化物多孔陶瓷、薄膜、球形陶瓷颗粒等方面取得了很大的进展, 其涉及的反应体系也大大扩展, 除氯硅烷外, 多种金属氯化物也被用于这一方法, 而用作氮源的化合物也从 BTSC 扩大到无机氨(NH₃)以及多种

有机胺。本文将依据氨(胺)解方式的不同, 对无水溶胶-凝胶反应进行分类, 介绍该方法在非氧化物陶瓷制备方面的研究进展。

1 氨解反应

氨解反应主要是利用 NH₃ 与氯化物盐或者硅胺类衍生物进行反应, 伴随着 NH₃ 或者有机胺小分子的释放形成凝胶(图 1)。在这里一般采用的是三官能团或者四官能团氯化物以利于凝胶的形成。利用这一方法, 研究者制得了包括 Si₃N₄、SiBN、BN、TiN 等多种材料。

Stefan Kaskel 等^[3-4]采用 SiCl₄ 与 NH₃ 直接进行氨解反应的方法制备了具有高比表面积(820 m²/g)、窄孔分布(4.9 nm)的介孔 Si₃N₄ 陶瓷, 在此过程中产生的 NH₄Cl 通过高温热解过程分解除去。研究者认为氨解反应中形成的结晶 NH₄Cl 盐起着模板的作用, 其在反应混合物中的存在状态影响最终热解所得陶瓷的形貌。当采用四氢呋喃等极性溶剂时, 由于其对 NH₄Cl 具有较好的溶解作用, 会导致孔结构的

收稿日期: 2011-09-30

作者简介: 李书宏, 1968 年出生, 博士, 副教授, 主要从事无机/有机杂化功能材料的研究。E-mail: lish@th.btbu.edu.cn

坍塌,而采用正己烷等溶解性较差的非极性溶剂时,则可以保持 NH_4Cl 晶粒大小不发生变化,所得介孔

结构孔分布很窄,比表面积高。



图1 四氯化硅与氨反应制备硅氮类陶瓷的途径

Fig. 1 Route of preparing Si_3N_4 ceramics from SiCl_4 and NH_3

Bradley 等^[5-6]采用如图2所示路线,首先由 SiCl_4 与二甲胺反应、再与 NH_3 反应得到中间产物三(二甲基胺)硅胺($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiNH}_2$) [(a, 简称 TDSA)],然后利用 TDSA 在三氟甲基磺酸 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化下脱除二甲胺得到二烷基胺取代的环三硅氮烷(b)。化合物(b)在 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化剂作用下在四氢呋喃溶液中进一步与 NH_3 发生氨解反应得到硅二亚胺的凝胶。催化剂 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 在这里起着至关重要的作用,它使二甲胺基团上的 N 质子化,产生离去基团 $-(\text{H})\text{N}^+\text{Me}_2$,进而形成凝胶;而在无 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化剂

存在下,由(b)氨解仅能得到蜡状固体,得不到凝胶。所得凝胶在 NH_3 气氛下加热至 110°C 可得到结构完全为 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 的白色粉末,进一步经高温(900°C)热解即可得到不含碳的 Si_3N_4 陶瓷。热解过程中主要释放出二甲胺和氨气,材料中的碳主要以二甲胺的形式脱除。另外,若将此凝胶在 50°C 保温 15 h 可完全将二甲胺排除,形成仅含 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 的多孔无碳凝胶,经高温热解后,介孔结构仍可以保持,但随温度升高比表面积下降。

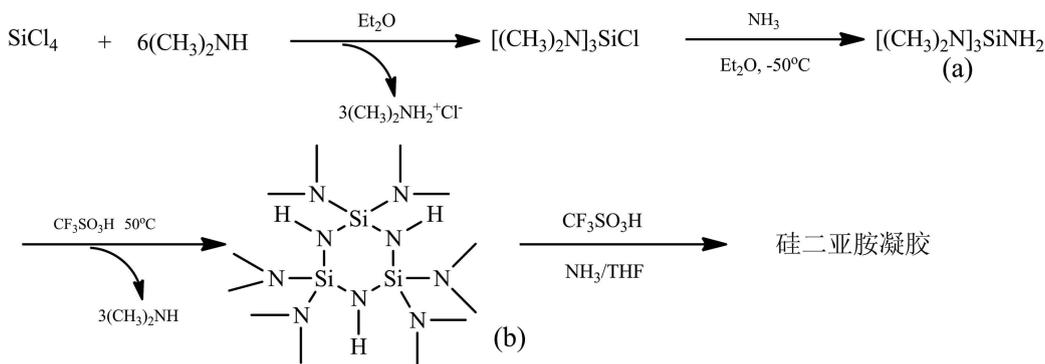


图2 制备 TDSA 以及其经过氨解制备硅二亚胺凝胶的途径

Fig. 2 Route of preparation and ammonolysis of TDSA

Bradley 等对上述方法进行了进一步的拓展,制备了 Al_2O_3 基材支撑的多孔 Si_3N_4 薄膜^[7],并利用凝胶化的硅二亚胺在四氢呋喃中与金属氯化物(MCl_n ,

$\text{M}=\text{Pd}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zr}, \text{Ru}$)反应,经热解后形成金属/ Si_3N_4 ($\text{M}/\text{Si}_3\text{N}_4$)体系(图3),该材料在传感、检测、催化方面有潜在应用价值^[8-9]。

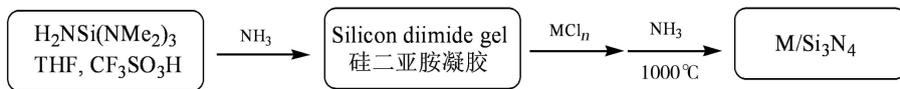


图3 制备 $\text{M}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的方法

Fig. 3 Method of preparing $\text{M}/\text{Si}_3\text{N}_4$ from TDSA

M. Jansen 等^[10]分别采用 $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4/\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4/\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ 以及 $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4/\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ 为原料,利用共氨解方法成功制备了 SiBN 、 SiTiN 和 SiTaN 材料。Chaitanya K. Narula 等^[11]以 2,4,6-三氨基硼嗪为原料,在 NH_3 作用下氨解得到含硼嗪环的凝胶材料,然后经高温($>1000^\circ\text{C}$)热解得到六

方氮化硼(h-BN)(图4)。

S. Kaskel 等^[12]详细研究了 TiCl_4 与 NH_3 或多种有机胺之间的氨(胺)解反应,重点考察了 TiCl_4 在不同溶剂中氨解或者同一溶剂中不同热解温度下所得纳米颗粒的形貌,探讨了这些因素对形貌的影响,得到一系列比表面积不同的 TiN 纳米颗粒(表1)。

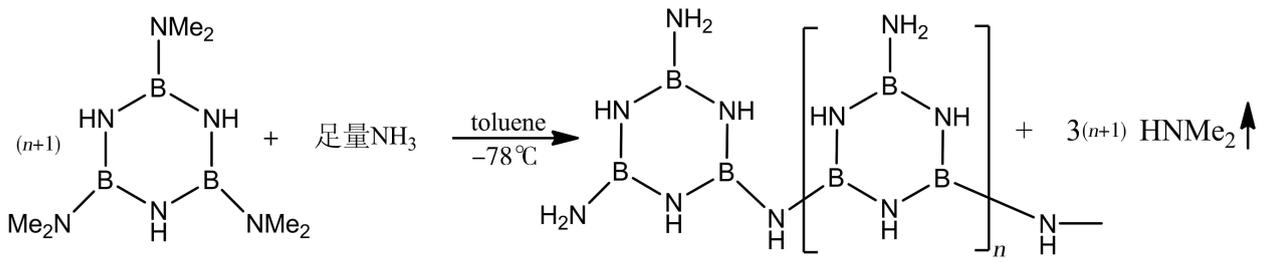


图4 h-BN 的制备途径

Fig. 4 Preparation of hexagonal h-BN

表 1 氨解制备不同比表面积的 TiN 纳米颗粒

Tab.1 Fabrication of TiN nanoparticles with different specific surface from ammonolysis

样品	前驱体	氨解温度/K	比表面积/m ² ·g ⁻¹
1 [#]	TiCl ₄ (NH ₃) ₄	973	100
2 [#]	TiCl ₄ (n-PrNH ₂) ₂	973	117
3 [#]	TiCl ₄ (n-Pr ₂ NH) ₂	973	56
4 [#]	TiCl ₄ (Et ₃ N) ₂	973	156
5 [#]	TiCl ₄ (4,4'-bipyridine)	973	221
6 [#]	TiCl ₄ (4,4'-bipyridine)	1273	100
7 [#]	TiCl ₄ (2,2'-bipyridine)	973	161
8 [#]	TiCl ₄ (CH ₃ CN) ₂	973	37
9 [#]	TiCl ₄ (Et ₂ O) ₂	973	108
10 [#]	TiCl ₄ (THF) ₂	873	230
11 [#]	TiCl ₄ (THF) ₂	973	212
12 [#]	TiCl ₄ (THF) ₂	1073	166
13 [#]	TiCl ₄ (THF) ₂	1273	96
14 [#]	TiCl ₄ (diglyme)	973	137

2 胺解反应

Bradley 等^[13]由 SiCl₄与二甲胺反应所得三胺基化产物在低温下与 NH₃反应得到 TDSA,再由 TDSA 与含不同烷基的有机胺 (CH₃(CH₂)_nNH₂) 在热丙酮中进行胺交换反应,得到凝胶。此时,不同烷基链长度的有机胺可作为软模板,通过氨气热解除去有机胺可得到孔径不同的 Si₃N₄陶瓷(表 2),有望发展为一类新型的形貌选择性固体碱催化剂。

表 2 采用不同有机胺制备的微孔 Si₃N₄陶瓷

Tab.2 Preparation of microporous Si₃N₄ ceramics by aminolysis reaction of TDSA with amines

模板链长(n)	微孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	平均孔直径/nm
11	0.32	1.18
12	0.34	1.24
13	0.37	1.36
14	0.38	1.37
15	0.42	1.57
17	0.48	1.65

Stefan Kaskel 等^[14-15]采用上述类似的方法,以 Ga₂(NMe₂)₆为原料与不同烷基链长度的有机胺进行反应制备了凝胶,经热解得到孔径、比表面积不同的微孔宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2012 年 第 2 期

GaN 材料。

Kroke 等发现,当采用二乙胺与氯硅烷反应时,胺解产物中容易残留 Si—Cl,而采用正丙氨时,由于立构效应及 N—H 的极性相互作用,反应产物中 Si—Cl 键则可以完全被胺基取代,依据所用氯硅烷的不同,得到无氯的胺基硅烷或聚硅氮烷,它们可进一步通过与氨的无水溶胶-凝胶反应得到 Si/(C)/N 材料(图 5)^[16]。

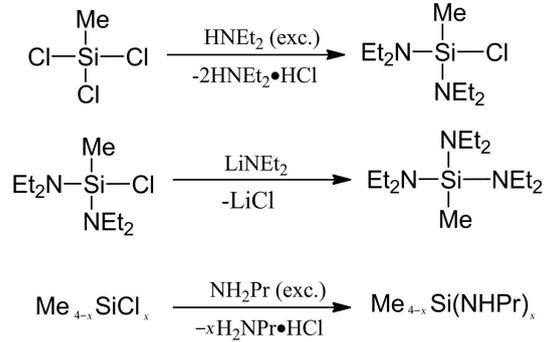


图 5 不同有机胺与氯硅烷的反应

Fig. 5 Reactions between amines and chlorosilanes

P. Dibandjo 等^[17]以 2,4,6-三氯环硼氮烷为原料,与甲胺反应,反应产物在十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)作用下加热反应 7 d 得到半透明凝胶,然后进一步通过在 NH₃条件下热解得到 BN 陶瓷(图 6)。

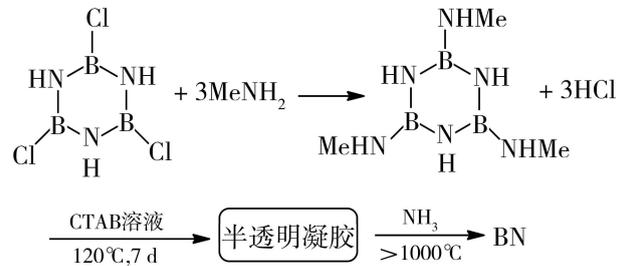


图 6 胺解制备 BN

Fig. 6 Preparation of BN from aminolysis of 2, 4, 6-trichloroborazine

除普通有机胺外,也有研究者将硅胺作胺源,应用于无水溶胶-凝胶反应。如 Cheng Fei 等^[18-19]采用化合物 TDSA 为胺源,与 BCl₃在三乙胺中反应得到 B[NHSi(NMe₂)₃]₃,该

化合物在四氢呋喃溶液中于 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化剂存在下可与氨反应,形成凝胶,除去溶剂后可得到含硼的具有介孔结构的

干凝胶,主要反应如图 7 所示。此干凝胶经过氨气气氛下热解可得到完全无碳的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 复合陶瓷。

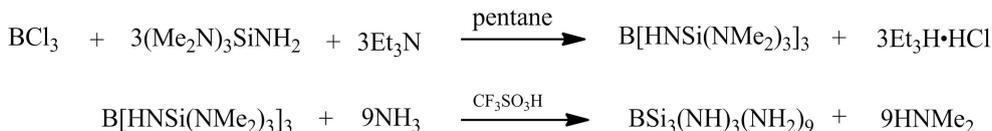


图 7 TDSA 与 BCl_3 反应制备含硼(B)凝胶

Fig. 7 Preparation of the gel containing B from TDSA and BCl_3

Cheng Fei 等^[20-21]进一步采用 2,4,6-三氯环硼氮烷 $\text{Cl}_3\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3$ 或其部分胺基化衍生物与 TDSA 锂盐反应,用三(二甲基胺)硅基取代氯原子,制得硅基取代程度不同的环硼氮烷衍生物 $\text{B}_3[\text{NHSi}(\text{NMe}_2)_3]_2\text{N}_3\text{H}_3$ 、 $(\text{NMe}_2)_3\text{B}_3[\text{NHSi}(\text{NMe}_2)_3]_2\text{N}_3\text{H}_3$ (图 8),这些衍生物在 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化下与氨发生反应,经溶胶-凝胶过程

可得到不同硼含量的介孔干凝胶,有望作为 Si-B-N 复合陶瓷前驱体。他们还研究了利用 TDSA 通过无水溶胶-凝胶过程制备 SiAlN 材料的方法,将 TDSA 与 $\text{H}_6\text{Al}_6(\text{N}^i\text{Pr})_4[\text{NSi}(\text{NMe}_2)_3]_2$ 反应^[21]或者将 TDSA 锂盐与 AlCl_3 ^[22-23] 反应都可得到凝胶物质,进一步在 NH_3 条件下热解便制得含铝的多孔 SiAlN 陶瓷材料(图 8)。

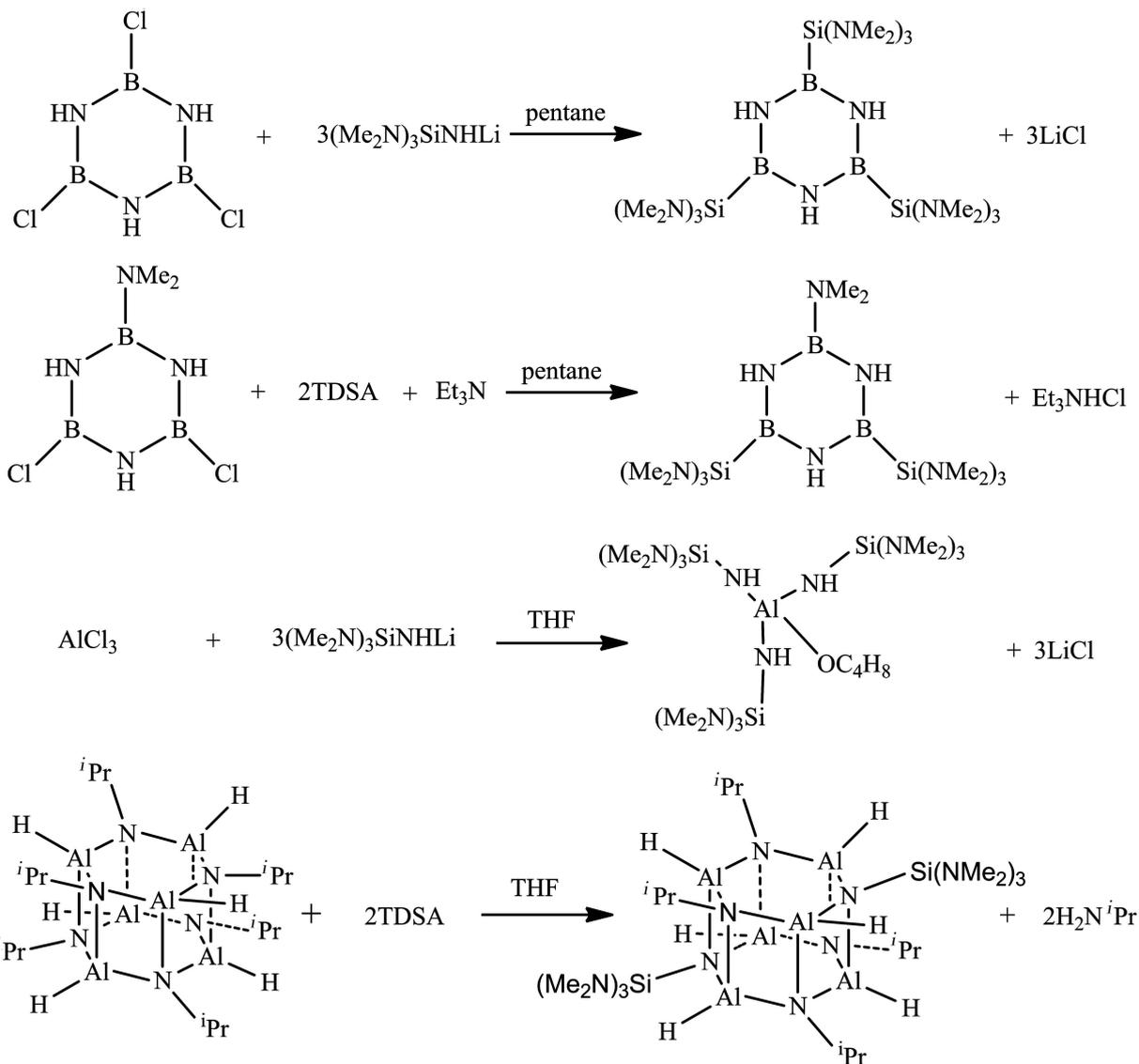


图 8 TDSA 胺解氯化物制备 SiBN 以及 SiAlN 陶瓷

Fig. 8 Preparation of SiBN and SiAlN ceramics by aminolysis reaction with TDSA

3 碳化二亚胺化反应

双(三甲基硅基)碳化二亚胺(BTSC)具有和水

分子非常相近的电负性,二亚胺结构 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 电负性为 3.36,接近水分子中 O 的电负性(3.44),而 Me_3

Si 电负性则与水分子中的 H 相近 (图 9), 所以其和氯硅烷的反应与水与氯硅烷的反应相类似^[24]。

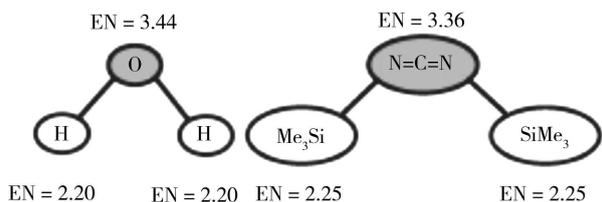


图 9 BTSC 与水分子电负性相近

Fig. 9 Electronegativity of BTSC and H₂O

BTSC 可由 Me₃SiCl 与脘胺反应得到, Me₂SiCl₂ 与

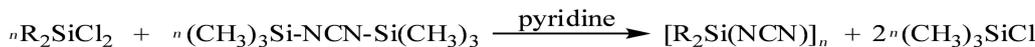


图 10 基于 BTSC 制备 SiCN 陶瓷材料的途径

Fig. 10 Route of preparing SiCN ceramics based on BTSC

Kroke 等^[24]认为 BTSC 与二氯硅烷的反应存在两个途径 (图 11)。当 BTSC 与氯硅烷摩尔比为 2:1 时, 两种反应产物 Al_x、B_nx 均存在, 并且 R₂Si(NCNSiMe₃)₂ (Al_x) 不能从反应产物中分离出来; 当两者摩尔比为 1:1 时, 只有产物 B_nx 生成。与水相溶胶-凝胶方法类似, 用此方法得到的产物中既有线形也有环体的齐聚物。对于产物中的环体, Kroke 等通过 DFT 计算并结合实验数据认为: 环二 (硅碳化二亚胺) 体系在热力学上最不稳定, 而环三、环四、环五及环六体系差别不大; 例外的是当 R 为苯基时, 环四 (硅碳化二亚胺) 体系能量最低; 另外与异构化后的脘胺结构 $\text{>N-C}\equiv\text{N}$ 相比, -N=C=N- 更加稳定 (图 12)。

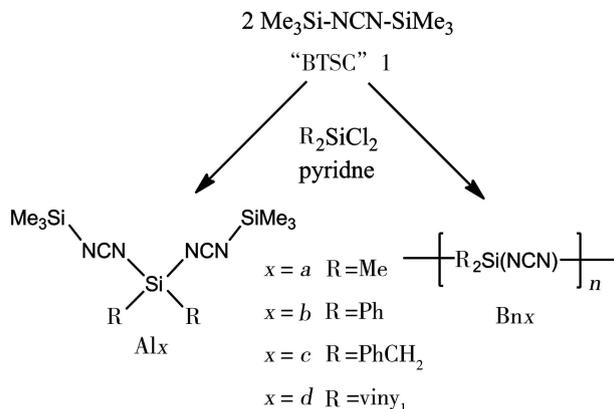
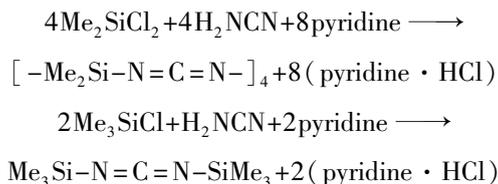


图 11 BTSC 与二氯硅烷的反应

Fig. 11 Reactions between BTSC and dichlorosilanes

Kroke 等^[26]还采用四氯化硅烷 (X) 与 BTSC (Y) 为反应起始原料, 以甲苯或四氢呋喃为溶剂, 吡啶为催化剂, 成功制备了单分散球形结构的硅二亚胺。当 X/Y 比为 1:1 时得到可稳定存放的溶胶, 当 X/Y 比为 1:2 时则得到凝胶状物质。控制溶剂用量的不同, 可得到直径不同的球形颗粒 (图 13), 与经典的 Stober 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 2 期

脘胺反应则得到分子中含四个 N=C=N 单元得环状化合物^[25]:



采用氯硅烷与 BTSC 反应, 通过产生 (CH₃)₃SiCl 进行缩聚反应即可得到含二亚胺结构的有机 SiCN 凝胶, 再热解可得到 SiCN 陶瓷材料。这方面 Edwin Kroke 等人^[24]做了许多工作, 具体反应路线如下:

ber 方法制备球形 SiO₂ 相似。

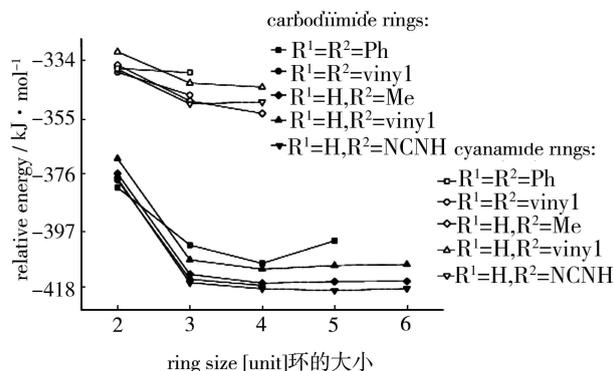


图 12 产物中环体的稳定性

Fig. 12 Stability of cyclics in the products

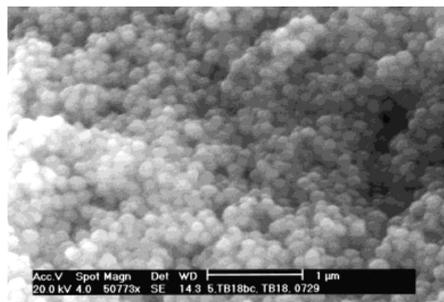


图 13 SiCl₄ 与 BTSC 反应得到的单分散球形颗粒

Fig. 13 Spherical particles from reaction between SiCl₄ and BTSC

除了采用二氯硅烷衍生物和四氯化硅做反应原料外, 研究者也对三氯硅烷衍生物与 BTSC 的反应进行了研究^[27]。如图 14 所示, MeSiCl₃ 与 BTSC 反应得到的凝胶物质在 1 000 ~ 1 200℃ 惰气氛下热解得到 SiCN 陶瓷。

Riedel 等^[28]对采用不同氯硅烷衍生物与 BTSC 反应得到的凝胶材料包括 [R₂Si-N=C=N-]_n、[RSi-(N=C=N)_{1.5}]_n 以及 [Si(N=C=N)₂]_n 的高温热解产物进行了详细的研究:

$[R_2Si-N=C=N-]_n$ 在惰性气氛下 1 500℃ 时热解得到 SiC/C 复合材料, $[RSi-(N=C=N)_{1.5}]_n$

则得到 SiC 陶瓷, $[Si(N=C=N)_2]$ 得到 Si_3N_4/SiC 复合陶瓷材料。

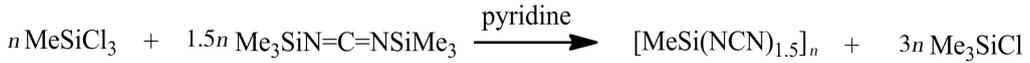


图 14 甲基三氯硅烷制备 SiCN 陶瓷的路线

Fig. 14 Route of preparing SiCN ceramics from methyltrichlorosilane

Nicole Hering 等^[29] 采用 $TiCl_4$ 或 $Ti(NEt_2)_4$ 与 BTSC 在甲苯溶剂中 0℃ 下反应, 副产物 $(CH_3)_3SiCl$ 或 $(CH_3)_3SiNEt_2$ 以及过量的 BTSC 在真空条件下加热除掉, 得到凝胶物质, 再经高温热解后得到仅含微

量 Si 的 TiCN 陶瓷 ($Ti_{1.0}C_{1.8}N_{1.2}Si_{0.3}$)。

BTSC 与 B-三氯环三硼氮烷反应, 得到聚合物凝胶^[30-31], 其可能结构如图 16 所示。

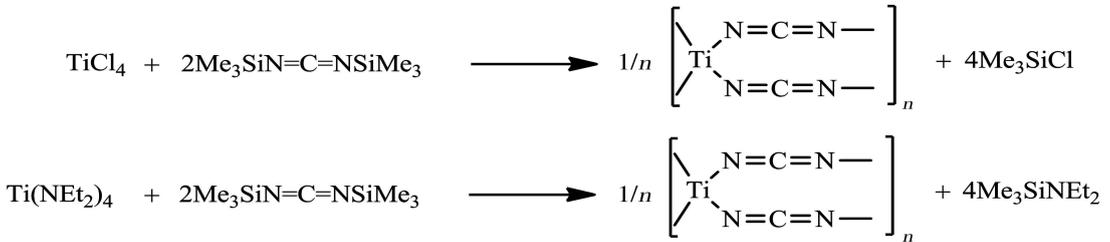


图 15 基于 BTSC 的 TiCN 陶瓷的制备路线

Fig. 15 Route of preparing TiCN ceramics based on BTSC

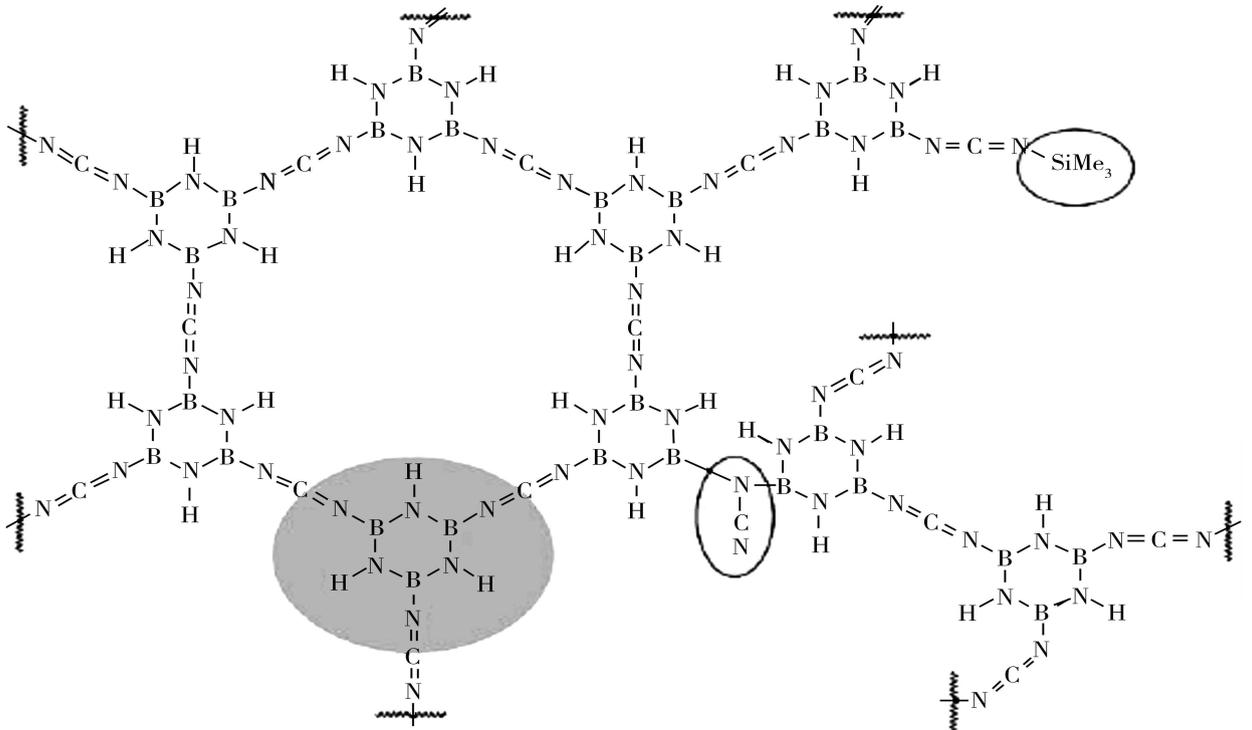
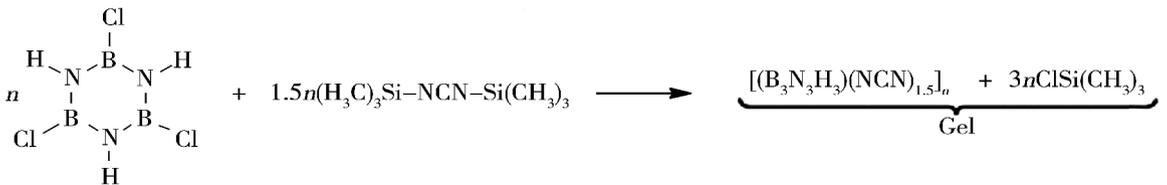


图 16 含二亚胺结构硼氮的制备以及凝胶可能的结构

Fig. 16 Preparation of borazine containing carbodiimide and the possible structure of the gel

结构中可能存在亚胺结构的异构体腈胺结构 $\text{>N-C}\equiv\text{N}$ ，并有少量 Me_3Si —端基存在，导致材料中存在少量 Si 元素。凝胶材料经 $1\ 200^\circ\text{C}$ 惰性气氛裂解可得到组成为 B_4CN_4 的 B/C/N 材料，进一步于 $1\ 800^\circ\text{C}$ 热解，氮以氮气的形式释放出来，结晶形成纯的 B_4C 。凝胶材料以及裂解后所得陶瓷材料都具有多孔形貌，孔径在 $0.5\sim 3\ \mu\text{m}$ 。

需要注意的是，当采用 BCl_3 或者 BF_3 代替 B-三氯环三硼氮烷用作反应原料时，得到含有氯和大量硅的不熔不溶固体。

4 其他

Kroke 等^[32]以含并三嗪、三嗪结构的硅氧烷衍生物 $\text{C}_6\text{N}_7(\text{OSiMe}_3)_3$ 、 $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OSiMe}_3)_3$ 为原料，利用其与 MeSiCl_3 或 SiCl_4 的交换反应，通过一种新的溶胶-凝胶过程制备出含有硅氧结构单元 (R_2SiO_2) 以及三嗪 (C_3N_3) 或并三嗪 (C_6N_7) 结构单元的有机/无机杂化凝胶(图 17)。

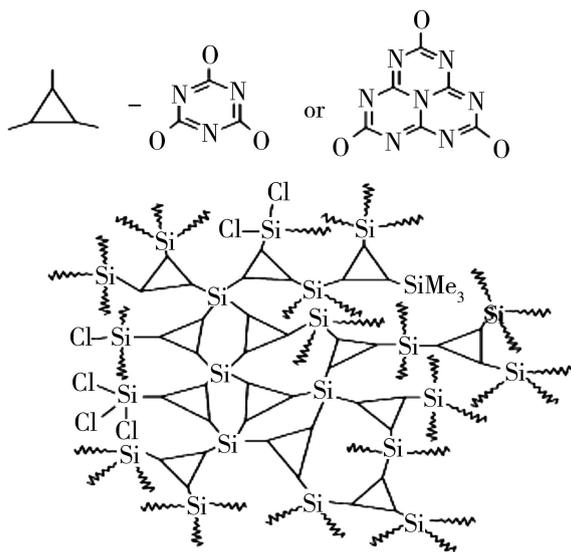


图 17 有机/无机杂化凝胶的结构

Fig. 17 A sketch of chemical structure of hybrid gels

Cheng Fei 等^[33]则采用 TDSA 与甲酰胺反应制备了硅氧二胺结构的凝胶，进一步热解可得到硅氧氮陶瓷。

5 结语

无水溶胶-凝胶方法经过 20 多年的发展已成功应用于一系列非氧化物陶瓷的制备，但同时也存在着一些发展瓶颈，可以归结为三个方面：首先，该方法所用氯硅烷、金属氯化物等原料的胺(氨)解反应比水解反应要复杂的多，并且这些原料及其胺(氨)解产宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 2 期

物对水、氧等非常敏感，整个溶胶-凝胶过程需在无水无氧的条件下进行，制备条件相对传统的溶胶-凝胶法苛刻，对于其推广利用不利；其次，采用这种方法制得的材料形式还比较有限，多为多孔材料，对于涂层、薄膜等制备的研究开展很少，对所得无氧陶瓷的应用研究尚不深入，仅限于其在催化方面的应用研究；再次，对由该方法制得的非氧化物陶瓷的独特性质的研究还相对较少，如 BN 的电学性质，TiN 高温性能等。

随着对非氧化物陶瓷材料独特性能认识的深化、对无水溶胶-凝胶制备技术的深入研究，这一方法在制备具有特殊结构形态、特殊功能非氧化物陶瓷方面的独特优势必将会得到更广泛的认识，从而更好地得到应用。

参考文献

- [1] 徐如人, 庞文琴, 霍启升. 无机合成与制备化学, 第二版[M]. 北京, 高等教育出版社, 2009:31-37
- [2] Gabriel A, Riedel R. Preparation of non-oxidic silicon ceramics by an anhydrous sol-gel process [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36:384-386
- [3] Kaskel S, Farrusseng D, Schlichte K. Synthesis of mesoporous silicon imido nitride with high surface area and narrow pore size distribution [J]. *Chem. Comm.*, 2000, 36(24): 2481-2482
- [4] Kaskel S, Schlichte K. Porous silicon nitride as a superbase catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 201: 270-274
- [5] Rovai R, Lehmann C W, Bradley J S. Non-oxide sol-gel chemistry: preparation from tris(dialkylamino)silazanes of a carbon-free, porous, silicon diimide gel [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38 (13/14): 2036-2038
- [6] Cheng F, Clark S, Kelly S M, et al. Preparation of mesoporous silicon nitride via a nonaqueous sol-gel route [J]. *J Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87 (8): 1413-1417
- [7] Cheng F, Kelly S M, Clark S, et al. Preparation and characterization of a supported Si_3N_4 membrane via a non-aqueous sol-gel process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 280: 530-535
- [8] Cheng F, Kelly S M, Young N A, et al. General method of preparation of mesoporous M/ Si_3N_4 nano-composites via a non-aqueous sol-gel route [J]. *Chem. Comm.*, 2005, 41(45): 5662-5664
- [9] Cheng F, Kelly S M, Young N A, et al. Preparation of mesoporous Pd/ Si_3N_4 nanocomposites as heterogeneous catalysts via three different chemical routes [J]. *Chem. Mater.*, 2006(1): 5996-6005
- [10] Löffelholz J, Engering J, Jansen M. Sol-gel-process in

the ammono-system; a novel access to silicon based nitrides [J]. *Z*

Anorg. Allg. Chem., 2000, 626: 963–968

[11] Narula C K, Schaeffer R, Datye A, et al. Synthesis of boron nitride ceramics from 2,4,6-triaminoborazine [J]. *Inorg. Chem.*, 1989, 28 (21): 4053–4055

[12] Kaskel S, Schlichte K, Chaplais G, et al. Synthesis and characterisation of titanium nitride based nanoparticles [J]. *J Mater. Chem.*, 2003, 13: 1496–1499

[13] Farrusseng D, Schlichte K, Spliethoff B, et al. Pore-size engineering of silicon imido nitride for catalytic applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40 (22): 4204–4207

[14] Chaplais G, Schlichte K, Stark O, et al. Template assisted design of microporous gallium nitride materials [J]. *Chem. Comm.*, 2003, 39(6): 730–731

[15] Chaplais G, Kaskel S. Porosity control in pre-ceramic molecular precursor-derived gan based materials [J]. *J Mater. Chem.*, 2004, 14: 1017–1025

[16] Wiltzsch C, Wagler J, Roewer G, et al. Sol-Gel analogous aminolysis-ammonolysis of chlorosilanes to chlorine-free Si/(C)/N - materials [J]. *Dalton Trans.*, 2009, 38(28): 5474–5477

[17] Dibandjo P, Bois L, Chassagneux F, et al. Thermal stability of mesoporous boron nitride templated with a cationic surfactant [J]. *J Euro. Ceram. Soc.*, 2007, 27: 313–317

[18] Cheng F, Tourny B, Lefebvre F, et al. Preparation of a mesoporous silicon boron nitride via a non-aqueous sol-gel route [J]. *Chem. Comm.*, 2003, 39(2): 242–243

[19] Cheng F, Tourny B, Archibald S J, et al. Synthesis and structure of 2,4,6- tris [tris (dimethylamino) silylamino] borazine: $\{[(CH_3)_2N]_3SiNH\}_3B_3N_3H_3$ [J]. *J Organometal Chem.*, 2002, 657: 71–74

[20] Cheng F, Archibald S J, Clark S, et al. Preparation of mesoporous silicon boron imide gels from single-source precursors via a nonaqueous sol-gel route [J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15 (24): 4651–4657

[21] Cheng F, Tourny B, Supplit R, et al. Preparation of mesoporous Si-M imide gels (M=B, Al) via a non-aqueous sol-gel route [J]. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2002, 726: Q781–788

[22] Cheng F, Kelly S M, Clark R, et al. Catalytic ammonolytic sol-gel preparation of a mesoporous silicon aluminium nitride from a single-source precursor [J]. *J Organometal Chem.*, 2007,

692: 3816–3822

[23] Cheng F, Kelly S M, Lefebvre F, et al. Preparation of a mesoporous silicon aluminium nitride via a non-aqueous sol-gel route [J]. *J Mater. Chem.*, 2005, 15: 772–777

[24] Lippe K, Wagler J, Kroke E, et al. Cyclic silylcarbodiimides as precursors for porous sicc materials: formation, structures, and stabilities [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21 (17): 3941–3949

[25] Obermeyer A, Kienzle A, Weidlein J. Crystal and molecular structures of (Me, SiNCN), (1) and Me, SiNCNSiMe, (2) [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, 620: 1357–1363

[26] Li Y L, Kroke E, Kloneczynski A, et al. Synthesis of monodisperse spherical silicon dicarbodiimide particles [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12 (13): 956–961

[27] Gabriel A O, Riedel R, Storck S, et al. Synthesis and thermally induced ceramization of a non-oxidic poly (methylsilsesquicarbodiimide) gel [J]. *Appl. Organometal Chem.*, 1997, 11: 833–841

[28] Riedel R, Kroke E, Greiner A, et al. Inorganic solid-state chemistry with main group element carbodiimides [J]. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 2964–2979

[29] Hering N, Schreiber K, Riedel R, et al. Synthesis of polymeric precursors for the formation of nanocrystalline Ti-C-N/amorphous Si-C-N composites [J]. *Appl. Organometal Chem.*, 2001, 15: 879–886

[30] Kroke E, Völger K W, Kloneczynski A, et al. A Sol-gel route to B₄C [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 20 (9): 1697–1699

[31] Völger K W, Kroke E, Gervais C, et al. B/C/N materials and B₄C synthesized by a non-oxide sol-gel process [J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15: 755–764

[32] El-Gamel N E A, Schwarz M, Brendler E, et al. S-triazine and tri-s-triazine based organic-inorganic hybrid gels prepared from chlorosilanes by exchange reactions [J]. *Chem. Comm.*, 2006, 42(45): 4741–4743

[33] Cheng F, Kelly S M, Lefebvre F, et al. Preparation of a microporous silicon oximide gel from the reaction of tris (dimethylamino)silylamine with formamide and its pyrolytic conversion into a silicon oxynitride based glass [J]. *J Mater. Chem.*, 2005, 15: 3039–3044

(编辑 李洪泉)