

# 硅氮烷环体的催化聚合及热解制备 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料

张麟<sup>1</sup> 罗永明<sup>2</sup> 张宗波<sup>2</sup> 张明艳<sup>1</sup> 徐彩虹<sup>2</sup>

(1 哈尔滨理工大学, 哈尔滨 150080)

(2 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

**文 摘** 采用甲基氢二氯硅烷的氨解产物硅氮烷环体(MHSZ)为原料,以四丁基氟化铵为催化剂,制备了高分子量的硅氮烷聚合物(PHSZ),结合红外、核磁、凝胶色谱仪和热重分析了反应时间对合成的 PHSZ 结构、组成、分子量和陶瓷产率的影响。考察了低温氨气,高温  $\text{N}_2$  气氛处理工艺对热解产物结构和组成的影响。结果表明,随着反应时间的延长,PHSZ 高聚物的分子量提高,热失重降低;采用该热解方式 PHSZ 可转化为含碳量仅为 0.5wt% 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料,热解样品在 1 600℃ 时完全结晶,晶相主要是  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。

**关键词** 硅氮烷,聚合,热解,氮化硅

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.02.010

## Catalyzed Polymerization of the Cyclic Silazane and Its Thermal Decomposition to $\text{Si}_3\text{N}_4$

ZHANG Lin<sup>1</sup> LUO Yongming<sup>2</sup> ZHANG Zongbo<sup>2</sup> ZHANG Mingyan<sup>1</sup> XU Caihong<sup>2</sup>

(1 Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080)

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

**Abstract** A polysilazane PHSZ with high molecular weight was prepared via the polymerization of cyclic silazane MHSZ in the presence of tetrabutylammonium fluoride as catalyst. MHSZ was synthesized by the ammonolysis of methylhydrodichlorosilane. Combined with apparatus of IR, NMR, GPC and TGA, the effect of polymerization time on the composition, structure, molecular weight and ceramic yield of PHSZ was studied. The structure and composition of the pyrolyzed products in the atmosphere of ammonia combined with nitrogen were investigated. It is suggested that the molecular weight of the polymer PHSZ improved with the extension of the reaction time and TGA decreased; PHSZ converts into  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic matrix composites with a carbon content of 0.5wt%, the product of pyrolysis at 1 600℃ is completely crystallized, the crystal phase is mainly  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

**Key words** Silazane, Polymerization, Pyrolysis,  $\text{Si}_3\text{N}_4$

### 0 引言

硅氮烷前驱体在高温热解时转化为 Si-C-N 或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料,在信息电子、航空、航天和军事等领域获得了广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。硅氮烷前驱体通常是采用氯硅烷氨解或胺解的方法来合成,所制备的前驱体主要由小分子环体或线性低聚物组成,其陶瓷产率很低。一般利用硅氮烷中的 Si-H、N-H 或 Si-Vi 等基团,在热解前通过转氨基化、脱氢耦合、硅氢加成或自由基聚合形成高分子量或带有支化结构的硅氮烷,以此获

得高的陶瓷产率<sup>[5]</sup>。常用的催化剂或引发剂包括过氧化物、铂催化剂或氢化钾等<sup>[6-9]</sup>。正丁基氟化铵是亲核类催化剂,在催化聚合硅氮烷的相关工作报道很少,仅有 Günter Motz<sup>[10]</sup> 以其为催化剂对商品化的两种硅氮烷(ML33 and HTT1800)进行了研究。另外甲基氢硅氮烷在一定的热解条件下易通过消除有机基团转化为氮化硅陶瓷,可用于耐高温透波材料<sup>[11]</sup>。本文以甲基氢二氯硅烷的氨解产物 MHSZ 为原料,研究了聚合时间对聚合物的分子量及其物性的影响,并

收稿日期:2014-09-11

作者简介:张麟,1989 年出生,硕士研究生,主要从事有机硅材料的研究工作。E-mail: 823036193@163.com

通讯作者:张明艳,教授,E-mail: taotaozh@hrbust.edu.cn

对其热解转化制备氮化硅材料进行了相关研究。

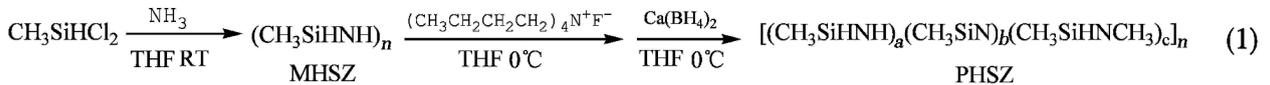
## 1 实验

### 1.1 主要原料

甲基氢二氯硅烷氨解产物 MHSZ, 数均分子量: 684, 室温下为液体, 自制; 四丁基氟化胺为催化剂, 化学式:  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NF}$ , 百灵威科技有限公司, 分析纯。硼氢化钙: 硼氢化钠与氯化钙制备而成; 四氢呋喃: 分析纯, 北京化工厂, 使用前利用分子筛除水。

### 1.2 仪器设备

红外光谱, TENSOR-27, Bruker 公司; 液体氢谱,



反应前整个体系充分干燥, 在  $\text{N}_2$  保护下进行, 固定催化剂用量为硅氮烷质量的 0.25%。在装有磁力搅拌和滴液漏斗的三口瓶内加入一定量的四氢呋喃和四丁基氟化胺, 搅拌 30 min, 使其混合均匀。在滴液漏斗中加入一定量的 MHSZ, 缓慢滴入四丁基氟化胺的溶液中, 滴定过程中 MHSZ 即在催化剂作用下开始聚合, 产生气体。在滴定结束后, 分别在 10、20、30、60、90 及 180 min 后(所得样品分别标记为 PHSZ-1、PHSZ-2、PHSZ-3、PHSZ-4、PHSZ-5 和 PHSZ-6)分别从反应体系抽取 10 g 溶液, 加入到硼氢化钙的四氢呋喃溶液终止反应。反应终止后, 过滤去除沉淀后, 减压除去四氢呋喃溶剂, 得到聚合物 PHSZ。其中在 10 和 20 min 所得到的聚合物 PHSZ 为黄色黏稠液体, 0.5 h、1.0 h、1.5 h、3.0 h 得到的 PHSZ 聚合物为白色固体。

### 1.4 聚合产物的热解

选取 PHSZ-3 放在管式炉中, 先在  $\text{NH}_3$  气氛下热解至  $900^\circ\text{C}$ , 得到白色固体粉末。待热解产物冷却后再在  $\text{N}_2$  气氛下分别热解至 1 100、1 300、1 500 及 1 600 $^\circ\text{C}$ , 并对热解产物进行表征。

### 1.5 结构表征

红外光谱: 采用 KBr 研片和 KBr 粉末, 扫描范围  $4\ 000\text{--}4\ 00\ \text{cm}^{-1}$ ; 液体氢谱和硅谱: 氢谱采用  $\text{CDCl}_3$  定标, 硅谱采用 TMS 定标; 固体硅谱: 对各个温度热解之后的产物进行表征; 元素分析: 测定热解产物中 Si、C、N 和 O 四种元素的质量比; 热重分析:  $\text{N}_2$  气氛下测定, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 分子量: 测定分子量所用流动相为四氢呋喃; X 射线晶体衍射: 扫描角度为  $15^\circ\text{--}80^\circ$ , 速度为  $3^\circ/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MHSZ 的表征

MHSZ 氢谱如图 1 所示与文献[12]相符。在 4.

AVANCE 400, Bruker 公司; 液体硅谱, AVANCE 400, Bruker 公司; Si 含量测定, IRIS Intrepid II XDL, Thermofishe 公司; C 含量测定, CS-206, 上海宝英光电科技有限公司; N、O 含量测定, TC-306, 上海宝英光电科技有限公司; 固体硅谱, AVANCE III 400, Bruker 公司; 热重分析, S II EX-STAR TG/DTA6300, 日本精工; 分子量, 1515, Waters 公司; X 射线晶体衍射, D/max 2500, 日本理学电机。

### 1.3 PHSZ 的自聚合反应

PHSZ 自聚合的反应方程式为

5~5.0 处显示有一个宽峰, 对应于 Si—H 键。由于 MHSZ 整体环境为碱性<sup>[13]</sup>, 在室温放置期间, MHSZ 中的 Si—H 基团会有小部分转换为  $\text{SiH}_2$  基团, 对应氢谱中化学位移 4.4 处一个较小的窄峰。在 0.75~1.5 处的宽峰, 对应于 N—H 键, Si— $\text{CH}_3$  位置在 0.25 的位置, 根据氢谱的积分结果, Si— $\text{CH}_3$ 、Si—H 和 N—H 中氢元素的摩尔比接近 3:1:1。原料 MHSZ 的硅谱如图 2 所示。

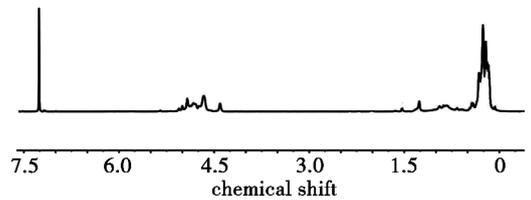


图 1 MHSZ 的氢谱谱图

Fig. 1  $^1\text{H}$ -NMR spectra of MHSZ

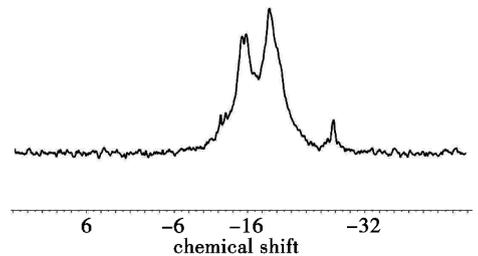


图 2 MHSZ 的硅谱谱图

Fig. 2  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectra of MHSZ

硅谱测试定标中所用内标为四甲基硅烷。在  $-12\text{--}-25$  处的宽峰, 主要对应 SiH 基团中的硅化学位移, 在  $-27$  左右还有一个小峰, 对应于  $\text{SiH}_2$  基团中的硅, 这与图 1 中的  $4.4\text{SiH}_2$  的氢谱相对应。

图 3 为 MHSZ 的红外光谱图。  $3\ 394\ \text{cm}^{-1}$  处为 N—H 键的伸缩振动吸收峰,  $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$  处为 C—H 的伸缩振动吸收峰,  $2\ 134\ \text{cm}^{-1}$  处为 Si—H 的伸缩振动吸收峰,  $1\ 254\ \text{cm}^{-1}$  处为 C—H 的对称变形振动吸收

峰,  $1\ 172\ \text{cm}^{-1}$  处为 N—H 键变形振动吸收峰,  $900\ \text{cm}^{-1}$  处为 Si—N—Si 的伸缩振动峰。综上, 可以推断出 MHSZ 的化学式为  $(\text{CH}_3\text{SiHNH})_n$  [12]。

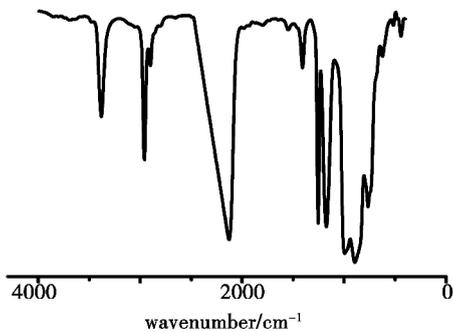


图3 MHSZ 的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectrum of MHSZ

MHSZ 的热重分析如图 4 所示。可以看出 MHSZ 的质量的减少经历了三个台阶。在  $150^\circ\text{C}$  以下, 失重主要是 MHSZ 中残存的四氢呋喃溶剂的挥发造成; 在  $150\sim 480^\circ\text{C}$  的失重主要是转氨基化反应及小分子环体的逸出造成; 在  $480\sim 750^\circ\text{C}$  失重是因为有机脱除反应造成的。  $750^\circ\text{C}$  后样品质量保持稳定, 完成了前驱体从有机到无机的转变, 最终硅氮烷环体 MHSZ 在  $1\ 000^\circ\text{C}$  的陶瓷产率约 33%。

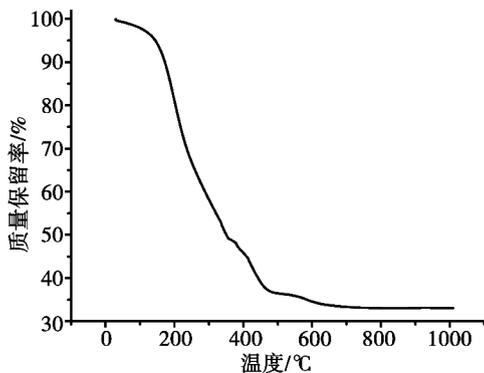


图4 MHSZ 的热失重曲线

Fig. 4 Thermo-gravimetric analysis of MHSZ

## 2.2 PHSZ 自聚合反应产物表征

图 5 显示了 PHSZ-1 和 PHSZ-6 的红外谱图, PHSZ-2 至 PHSZ-5 的红外谱图与 PHSZ-1 类似。从图中看出 MHSZ 中各键对应的吸收峰在聚合后仍然存在。  $3\ 389\ \text{cm}^{-1}$  处为 N—H 键的伸缩振动吸收峰,  $2\ 987\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_3$  中 C—H 的伸缩振动吸收峰,  $2\ 122\ \text{cm}^{-1}$  处为 Si—H 的伸缩振动吸收峰,  $1\ 236\ \text{cm}^{-1}$  处为甲基 C—H 的对称变形振动峰,  $1\ 148\ \text{cm}^{-1}$  处为 N—H 键的变形振动吸收峰。红外谱图中的 N—H 键和 Si—H 键表明 MHSZ 中的 N—H 和 Si—H 没有完全参与聚合反应, 随着聚合时间的延长, N—H 和 Si—H 峰的强度没有产生明显的变化。可知, 在四丁基氟化铵催化剂的作用下, MHSZ 环体的聚合主要是通过 N—H 和 Si—H 键反应脱氢形成 Si—N 键, 从而使小宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 2 期

分子环体连接成更高分子量的聚合物 PHSZ [10,14], 没有证据表明在此期间 MHSZ 环体发生了开环聚合。

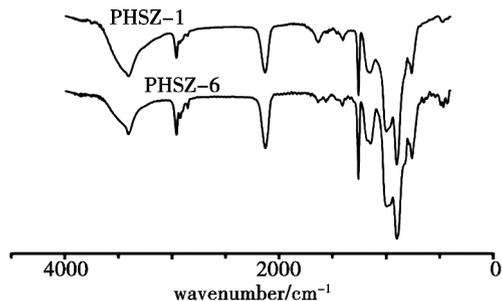


图5 PHSZ 的红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectrum of PHSZ

图 6 给出 MHSZ 聚合 10 min 后的 PHSZ-1 的氢谱谱图, 氢谱测试中溶解 PHSZ 的溶剂为氘代氯仿。 Si—H 键位置在 4.9 左右, 4.6 左右的小峰显示了 PHSZ 中含有微量  $\text{SiH}_2$ , N—H 键位置在  $2.5\sim 0.75$ , Si— $\text{CH}_3$  位置在  $0.75\sim 0$ 。 PHSZ-2 至 PHSZ-6 的氢谱与 PHSZ-1 类似。表 1 给出了 PHSZ-1 至 PHSZ-6 的 Si—H、N—H 与 Si— $\text{CH}_3$  三种基团中的氢元素的摩尔比, PHSZ 的 Si— $\text{CH}_3$  与 Si—H 和 N—H 的比例均接近  $3:0.66:0.66$ , 与 MHSZ 原料相比, SiH 与 NH 比例明显下降。但三者的积分比例随聚合时间的延长基本没有明显变化。结合文献 [12] 分析, 聚合后 PHSZ 化学式为  $(\text{CH}_3\text{SiHNH})_{0.66}(\text{CH}_3\text{SiN})_{0.34}$ 。

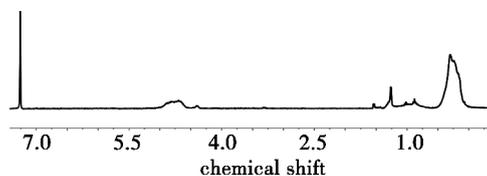


图6 PHSZ-1 的氢谱谱图

Fig. 6  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PHSZ-1

表 1 Si— $\text{CH}_3$ 、Si—H 和 N—H 三种基团中 H 元素的摩尔比

Tab. 1 Molar ratios of H element for Si— $\text{CH}_3$ , Si—H and N—H

样品编号	Si— $\text{CH}_3$	Si—H	N—H
PHSZ-1	3.00	0.66	0.69
PHSZ-2	3.00	0.66	0.67
PHSZ-3	3.00	0.66	0.68
PHSZ-4	3.00	0.66	0.69
PHSZ-5	3.00	0.66	0.66
PHSZ-6	3.00	0.66	0.66

表 2 给出了各个反应时间产物的 PHSZ 数均摩尔质量 ( $\bar{M}_n$ )、重均摩尔质量 ( $\bar{M}_w$ )、摩尔质量分布, 从表 2 可以看出, PHSZ-1 至 PHSZ-6 样品的分子量和原料 MHSZ 相比有一定的增大, 这是由于在催化剂作用下 MHSZ 结构中环体上的 Si—H 与 N—H 进一步

结合,促进了分子量的增加。但反应时间对摩尔质量分布没有较大的影响,这与<sup>1</sup>H NMR 和 IR 的结果一致。

表 2 聚合产物的摩尔质量及摩尔质量分布

Tab. 2 Molar mass and the molar mass distribution of polymerization products

样品编号	$\bar{M}_n/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n/\bar{M}_w$
PHSZ-1	879	2778	3.16
PHSZ-2	961	2907	3.02
PHSZ-3	1005	3216	3.20
PHSZ-4	1100	3550	3.22
PHSZ-5	1073	3515	3.27
PHSZ-6	1157	3741	3.23

图 7 为 PHSZ-1 至 PHSZ-6 聚合产物的热失重曲线。可以看出,100℃ 以前 6 种样品基本没有质量损失;100 ~ 250℃ 的失重主要是由于 PHSZ 中的小分子齐聚物逸出引起的;250 ~ 500℃ 的失重来源于 PHSZ 的转氨基反应;500 ~ 850℃ 的失重来源于聚合物中有机基团脱除。从图中可以看出 PHSZ-1 至 PHSZ-6 在 1 000℃ 的陶瓷产率超过 80%。和 MHSZ 相比,陶瓷产率明显提高。随着聚合反应时间的延长,PHSZ-1 至 PHSZ-6 的失重率依次下降,陶瓷产率逐步提高。这是因为随着反应时间的延长,形成的聚合物具有更加稳固的三维网络结构,提高了聚合物的耐热性。

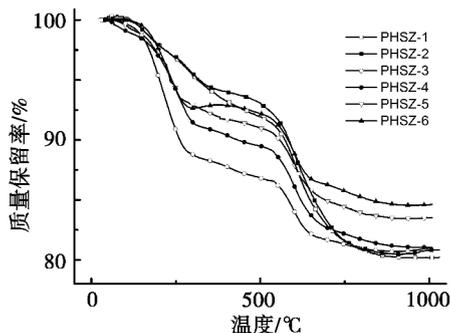


图 7 PHSZ 的热失重曲线

Fig. 7 Thermo-gravimetric analysis of PHSZ

### 2.3 PHSZ 聚合产物的热解表征

通常制备氮化硅材料的前驱体一般是采用不含有机基的全氢硅氮烷前驱体,但这种前驱体合成过程危险性大,原料成本高,而且前驱体热解产物中通常含有一定量的游离硅,从而影响热解产物的性能。近年来采用 NH<sub>3</sub> 气氛下预热解除聚硅氮烷中的有机基团,制备氮化硅材料的方法引起了广泛关注。

先将 PHSZ-3 样品在 900℃、NH<sub>3</sub> 中热解,然后再于不同温度 N<sub>2</sub> 气氛下进行热解,并对热解产物进行 NMR、元素质量百分数的比测定和 XRD 分析。根据

ICP 可知,NH<sub>3</sub> 气氛热解样品中 Si 含量 46.6wt%,根据氮氧分析仪可知 N 为 39.3wt%,O 为 13.6wt%,利用红外硫碳分析仪可知 C 为 0.5wt%,其化学式记为 SiN<sub>1.69</sub>C<sub>0.02</sub>O<sub>0.51</sub>。样品 PHSZ 在 NH<sub>3</sub> 气氛下的热解产物的硅谱如图 8 所示。在 -45 处有一明显的宽峰,主要对应 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中 Si—N 峰,-99.4 处有一小的峰,对应 SiO<sub>2</sub> 中 Si—O 峰,硅谱测试中没有检测到 SiC 的存在。结合元素质量百分比测定可知,PHSZ 聚合物中的 C 元素几乎完全被 NH<sub>3</sub> 中的 N 元素取代。

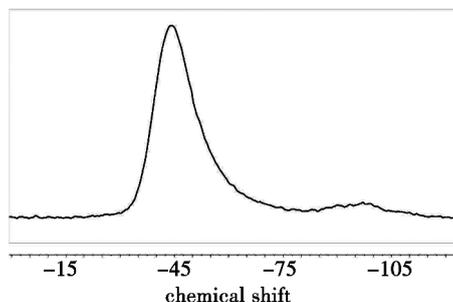


图 8 PHSZ 在 NH<sub>3</sub> 气氛下热解产物的固体硅谱谱图

Fig. 8 <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR spectra of PHSZ pyrolyzed in the atmosphere of ammonia

将 NH<sub>3</sub> 气氛热解后的产物继续在 N<sub>2</sub> 气氛下处理(图 9),N<sub>2</sub> 气氛处理温度为 1 100℃ 是热解产物的固体硅谱(CP-MAS),在 -46 的窄峰,主要对应 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中 Si—N 峰,-99 处的宽峰,对应 SiO<sub>2</sub> 中 Si—O 峰。1 300、1 500 和 1 600℃ 热解样品的固体硅谱与 1 100℃ 类似。表明在 1 100 ~ 1 600℃ 的热解样品中主要含有大量的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和少量的 SiO<sub>2</sub>,热解产物中的氧主要是前驱体在交联反应时引入的。

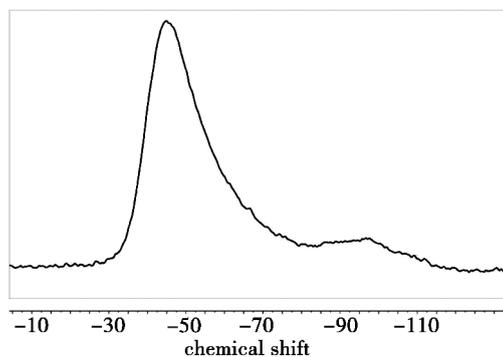


图 9 在 N<sub>2</sub> 气氛中 1 100℃ 热解产物的固体硅谱谱图

Fig. 9 <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR spectra of product obtained after pyrolysis at 1 100°C under nitrogen

利用 ICP、碳硫分析仪和氧氮分析仪分别测定了不同温度的 PHSZ 热解产物中 Si、C、O 和 N 元素的质量分数。根据各个温度下元素的质量百分比,可以确定 1 100、1 300、1 500 及 1 600℃ 热解样品的化学式分别为 SiN<sub>1.22</sub>C<sub>0.01</sub>O<sub>0.28</sub>、SiN<sub>1.14</sub>C<sub>0.02</sub>O<sub>0.25</sub>、SiN<sub>1.46</sub>C<sub>0.02</sub>O<sub>0.29</sub>、SiN<sub>1.27</sub>C<sub>0.01</sub>O<sub>0.23</sub>。可见,热解样品中几乎没有 C 元素。

1 100 ~ 1 600℃ 的 PHSZ 热解产物的 XRD 图如图 10 所示。可以看出 1 100、1 300℃ 热解的样品保持无定型状态, 当温度达到 1 500℃ 时, 呈现少量的尖锐峰, 表明 1 500℃ 热解样品开始出现结晶, 结晶相为  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。将温度提高到 1 600℃ 时, 热解产物出现明显的结晶, 晶相的主要成分为  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 还有少量的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

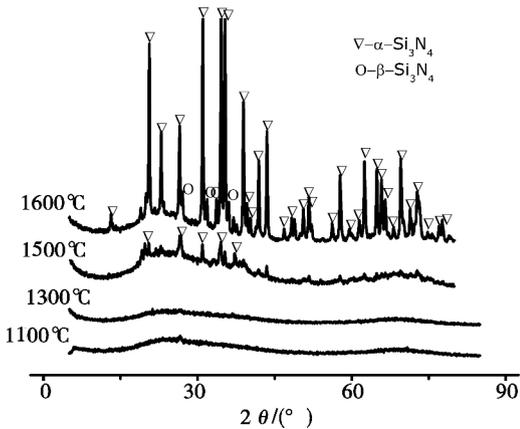


图 10 不同热解温度制得的样品的 XRD 谱图

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of the pyrolyzed products annealed at different temperatures

### 3 结论

采用四丁基氟化铵作为催化剂, MHSZ 为原料催化聚合形成了高聚物 PHSZ。在催化剂浓度和反应温度一定时, 随着反应时间的延长, PHSZ 高聚物的分子量提高, 热失重降低。在  $\text{NH}_3$  气氛热解 PHSZ 高聚物, 高聚物中的 C 元素基本上被  $\text{NH}_3$  中的 N 元素取代。PHSZ 在 1 100℃ 和 1 300℃、 $\text{N}_2$  气氛热解后皆为无定形态, 1 500℃ 热解产物开始析晶, 形成少量的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 1 600℃ 热解样品结晶完全, 晶相主要是  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 含有少量  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

#### 参考文献

[1] Ding S, Zeng Y P, Jiang D. Oxidation bonding of porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant[J]. Materials Letters, 2007, 61(11): 2277-2280

[2] Ziegler G, Heinrich J, Wötting G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride[J]. Journal of Materials Science,

1987, 22(9): 3041-3086

[3] Inagaki Y, Kondo N, Ohji T. High performance porous silicon nitrides[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 61: 2489-2494

[4] Lücke J, Hacker J, Suttor D, et al. Synthesis and characterization of silazane-based polymers as precursors for ceramic matrix composites[J]. Applied Organometallic Chemistry, 1997, 11(2): 181-194

[5] 徐彩虹, 谢择民. 氮化硅陶瓷先驱体研究进展[J]. 高分子通报, 2000(4): 27-33

[6] Boyer W A. Catalytic polymerization of silazanes[P]. USP 3 143 514, 1964-8-4: 3

[7] Youngdahl K A, Laine R M, Kennish R A, et al. New catalytic routes to preceramic polymers; ceramic precursors to silicon nitride and silicon-carbide nitride[M]. MRS Proceedings, Cambridge University Press, 1988: 489

[8] Blum Y D, Dodge A L, Laine R M, et al. Polysilazanes and related compositions, processes and uses[P]. USP 5 322 913, 1994-6-21: 8

[9] Seyferth D, Wiseman G H. Preceramic organosilazane polymers[P]. USP 4 482 669, 1984-11-13: 7

[10] Octavio F, Thomas S, Motz G, et al. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored melttable polysilazanes for the processing of ceramic[J]. J. Mater. Chem. A, 2013, 1: 15406-15415

[11] 闫联生, 李贺军, 崔红. 高温陶瓷透波材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2004, 34(2): 14-16

[12] Dando N R, Perrotta A J, Strohmman C, et al. Methylhydridopolysilazane and its pyrolytic conversion to silicon nitride-silicon carbide ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ) ceramics[J]. Chemistry of Materials, 1993, 5(11): 1624-1630

[13] Richard L W, Riley S. Studies of silicon-nitrogen compounds. The base-catalyzed elimination of silane from trisilylamine[J]. J. Am. Chem. Soc., 1966, 88: 37

[14] Corriu R J P, Leclercq D, Vioux A, et al. Silicon-nitrogen bond formation by nucleophilic activation of silicon-hydrogen bonds[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1991, 406(1-2): C1-C4

(编辑 吴坚)