

# 氮化硼陶瓷前驱体的制备及表征

叶 丽<sup>1</sup> 孙妮娟<sup>2</sup> 韩伟健<sup>1</sup> 曹淑伟<sup>2</sup> 赵 彤<sup>1</sup>

(1 中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

(2 航天材料与工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 以三氯化硼和六甲基二硅氮烷为原料制备了聚硼氮烷预聚体,再经高分子化制备了可溶的氮化硼陶瓷前驱体—聚硼氮烷。该法合成工艺简单,反应温和。采用凝胶渗透色谱、核磁共振氢谱、傅里叶红外光谱、热失重分析仪、元素分析等对预聚体高分子化过程中的分子量变化、高分子化机理、聚硼氮烷的裂解过程、所得陶瓷的元素组成进行了研究。结果表明,高分子化过程中主要发生了六甲基二硅氮烷脱除和转氨基反应。所得聚硼氮烷重均分子量为 7 582,氮气下 1 000℃ 时的陶瓷产率为 41.6 wt%,陶瓷化转变主要发生在 400 ~ 600℃,800℃ 时陶瓷化转变基本进行完毕,800℃ 氮气下裂解得到低 C 含量的白色氮化硼陶瓷,进一步在 1 500℃ 氨气中裂解可得到结晶度较高的氮化硼陶瓷。

**关键词** 氮化硼陶瓷,聚硼氮烷,高分子化,陶瓷前驱体,裂解

## Synthesis and Characterization of Preceramic Polymer for Boron Nitride

Ye Li<sup>1</sup> Sun Nijuan<sup>2</sup> Han Weijian<sup>1</sup> Cao Shuwei<sup>2</sup> Zhao Tong<sup>1</sup>

(1 Laboratory of Advanced Polymer Materials, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Soluble preceramic polymer to BN ceramic, polyborazine, was synthesized via condensation of boron trichloride and hexamethydisilazane followed by a polymerization process. The average molecular weight and structure of the prepolymer during polymerization, mechanism of polymerization, pyrolysis process, and chemical composition of the obtained ceramic were investigated using gel permeation chromatography, <sup>1</sup>H NMR, infrared spectra, thermogravimetric analysis and element analysis. The results indicate that hexamethydisilazane and NH<sub>3</sub> were released during the polymerization process. The average weight molecular and ceramic yield (1 000℃ in N<sub>2</sub>) of the polyborazine are 7 582 and 41.6 wt%, respectively. The ceramic mainly formed at the temperature range of 400 to 600℃ and white BN ceramic with low carbon content was obtained after pyrolyzed in NH<sub>3</sub> at 800℃.

**Key words** Boron nitride ceramic, Polyborazine, Polymerization, Preceramic polymer, Pyrolysis

### 0 引言

氮化硼陶瓷具有耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀、无毒色白、自润滑、与多种金属不浸润、高的介电性能、良好的导热及透波特性,被广泛用于机械、冶金、电子、航空航天等高科技领域。随着科学技术的发展,

传统高温合成法经过不断优化,仍不能满足制备连续 BN 纤维、均匀涂层、泡沫和异形件等的要求,因此前驱体转化法引起了广泛的关注<sup>[1]</sup>。

在过去的几十年中,国内外学者探索了各种制备氮化硼前驱体的方法。如日本的 Kimura 研究小组、

收稿日期: 2013-05-08

作者简介: 叶丽,1982 年出生,助理研究员,博士,主要从事透波陶瓷前驱体方面的研究。E-mail: yeli@iccas.ac.cn

美国加利福尼亚的 Paciorek 研究小组<sup>[2]</sup>、宾夕法尼亚大学的 Sneddon 小组<sup>[3-5]</sup>、墨西哥大学的 Paine<sup>[6-8]</sup>、法国里昂的 Miele<sup>[9-13]</sup> 等都进行了大量的研究工作;我国学者在 20 世纪 90 年代初也开始进行相应的研究,并取得了较大的进展<sup>[14-16]</sup>。BN 前驱体的合成路径主要可以分为两大类:第一类为由环硼氮烷(即:硼吡嗪)出发制备氮化硼前驱体<sup>[5, 17-18]</sup>;第二类为由 B, B, B-三氯环硼氮烷(B, B, B-trichloroborazine, TCB)出发制备氮化硼前驱体<sup>[13, 19]</sup>。其中,硼氮烷极高的活性使其真正的应用受到很大限制,并且其结构特点也不利于对其直接进行改性。研究者们主要关注另一种可以用于制备 BN 前驱体的化合物——TCB。其与环硼氮烷在结构上很相似,将环硼氮烷上 B-H 用 B-Cl 取代后即得到 TCB。用卤素取代 H 后,TCB 的活性增加,用于改性反应时可选择的官能团的范围更大,但 TCB 的制备及提纯过程较为耗时<sup>[20]</sup>。国防科技大学的向阳春等人<sup>[21-22]</sup>以三氯化硼和六甲基二硅氮烷为原料,合成了聚硼氮烷纤维前驱体,并对其纺丝工艺进行了探索,该合成方法简单快捷,易于实现放大制备,但是作者并未详细介绍其反应过程及机理。本文采用向阳春等人的方法合成了聚硼氮烷,详细研究了其合成过程,对其高分子化机理进行了探讨,并且研究了聚硼氮烷的裂解过程及所得陶瓷的元素组成。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

三氯化硼/正己烷溶液[ $\text{BCl}_3/\text{Hexane}$ ]:北京中西科仪科技有限责任公司,浓度 1.0 M。

六甲基二硅氮烷[ $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ , HMDZ]:浙江糊涂硅有限公司,工业品,精馏收集 126 ~ 127℃ 馏分。

氮气:大连安瑞森气体有限公司,纯度 99%。

恒温电磁力搅拌器:85-02 型,上海司乐仪器有限公司。

管式炉:GSL1600X,郑州科晶电炉有限公司。

### 1.2 聚硼氮烷预聚体的合成

由于反应过程对空气、潮气敏感,因此所有操作过程按 Schlenk 技术进行。首先将反应器抽真空,并用小火烘烤以除去瓶壁上吸附的水,然后充入干燥的氮气,反复至少 3 次。在 -10℃ 下,将  $\text{BCl}_3$  的正己烷溶液(1.0 M)用注射器注入到反应瓶中,降温至 -

50℃,搅拌下缓慢滴加 HMDZ(摩尔比— $\text{BCl}_3$ :HMDZ = 2.0),滴加完毕后撤去冷浴,体系温度回至室温后,加热回流 2 h,降至室温,过滤,减压除溶剂后即得到无色透明的聚硼氮烷的预聚体 PBZ。

### 1.3 聚硼氮烷的合成及热解

将所制备的聚硼氮烷预聚体在高纯氮气保护下按一定的升温制度加热至 120 ~ 220℃ 进行高分子化,所得的前驱体命名为 PBZ-T,其中 T 为热聚合温度。

将所得前驱体置于管式炉中,气氛保护下,以 4℃/min 升温至预设温度,保温 2 h,自然降温。热解后陶瓷与热解前前驱体的质量比即为陶瓷产率。

### 1.4 表征方法

红外:采用 Perkin Elmer 2000 型 FT-IR 红外光谱仪测定,液体样品采用 KBr 盐片涂膜制样,固体样品用 KBr 压片法制样,FT-IR 扫描范围 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

$^1\text{H}$  NMR:采用瑞士 Bruker DMX400 型核磁共振仪,以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂,溶剂峰为 7.26 进行定标,根据  $^1\text{H}$  NMR 谱图中 N—H 和 C—H 峰的积分面积比可半定量表征预聚体的高分子化程度。

分子量:采用凝胶渗透色谱仪(GPC)测定(Waters 1515 色谱柱和 Waters 2414 折光指数仪联用),流动相为 THF,标样为聚苯乙烯。

热失重分析:Netzsch STA409PC 热分析仪,升温速率:10℃/min,氮气气氛测试。

元素分析:B 和 Si 元素含量由 ICP-AES 法测量,C 元素含量采用 LECO CS-444LS 碳硫分析仪测量,N 和 O 元素采用 LECO TC-600C 氧氮分析仪测定,H 元素采用 Elementar Vario MICRO CUBE 元素分析仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚硼氮烷预聚体的合成

用  $\text{BCl}_3$  与 HMDZ 直接反应制备了聚硼氮烷预聚体,该预聚体为无色液体,可溶于四氢呋喃、正己烷、甲苯、乙酸乙酯等常见有机溶剂。将预聚体按一定的程序升温高分子化可得到分子量相对较高的聚硼氮烷,理想的反应过程如图 1 所示。低温下 Lewis 酸  $\text{BCl}_3$  与 Lewis 碱 HMDZ 反应,脱除  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  生成化合物 a;加热条件下化合物 a 之间继续脱除  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  生成环体化合物 b;化合物 b 进一步加热脱除六甲基二硅氮烷生成结构如 c 和 d 所示聚合物前驱体。此法合成条件温和,工艺简单,对设备要求不苛刻,易于实现放量制备。

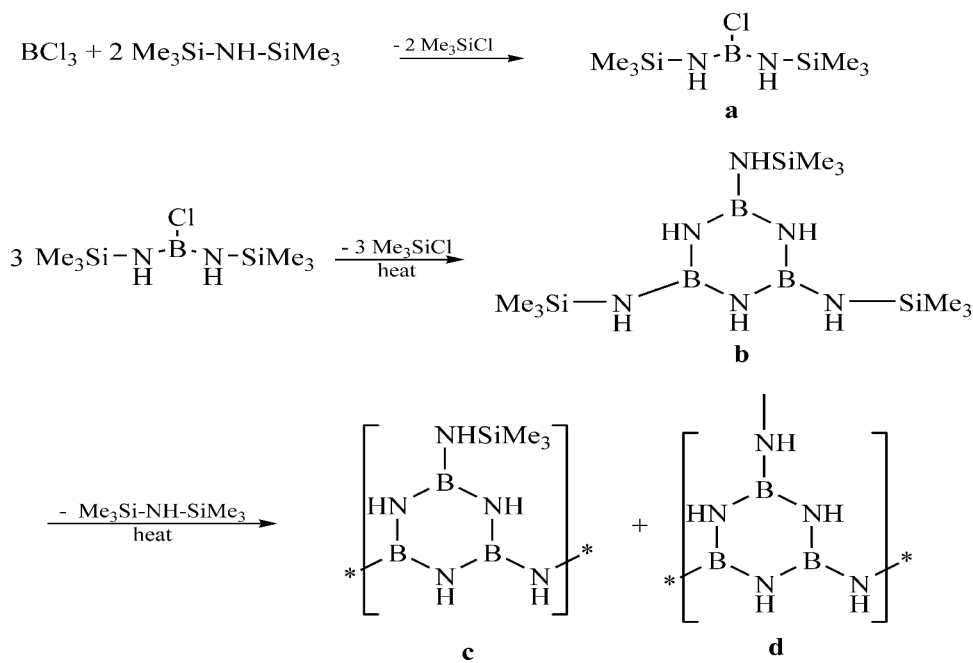


图1 聚硼氮烷的合成示意图

Fig. 1 Synthesis of polyborazine

## 2.2 聚硼氮烷预聚体的高分子化机理分析

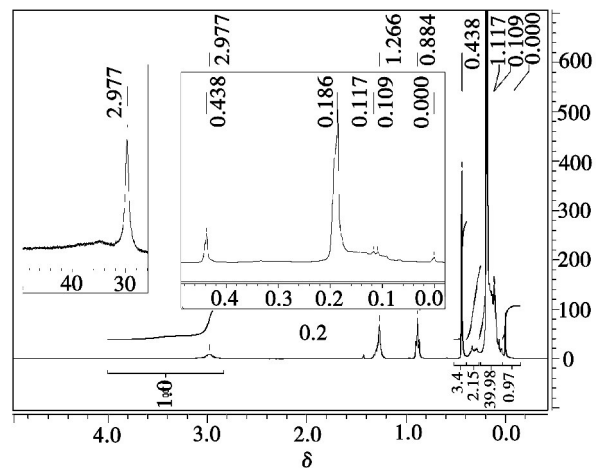
对预聚体的高分子化过程进行研究, 160℃ 聚合后所得前驱体为可熔可溶的白色固体; 继续升高温度, 220℃ 加热聚合 2 h 后, 所得前驱体可溶解, 但不能熔融, 只能软化; 延长保温时间至 4 h, 前驱体中出现少量不溶物。为了研究高分子化温度对所得前驱体分子量的影响, 用 GPC 对聚合过程中前驱体的分子量进行了跟踪, 结果如表 1 所示。由表 1 可看出, 随着聚合过程的进行, 前驱体的分子量不断增大, 220℃ 加热 4 h 后, 所得聚硼氮烷  $M_n$  为 2 139,  $M_w$  为 7 582。

为了研究预聚体的高分子化机理, 采用  $^1\text{H}$  NMR 及 FT-IR 对高分子化过程中前驱体的结构进行了跟踪, 结果如图 2 和图 3 所示。

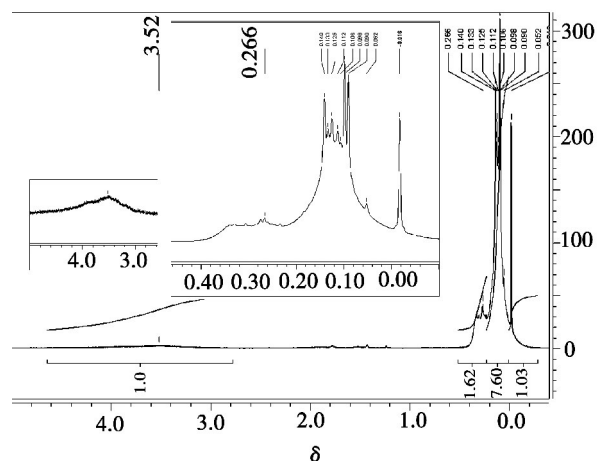
表 1 高分子化过程中预聚体的分子量变化

Tab. 1 Molecular weight of PBZ-T

sample	$M_n$	$M_w$
PBZ	697	1187
PBZ-120	902	2263
PBZ-140	956	2464
PBZ-160	1264	4128
PBZ-180	1543	5791
PBZ-200	1739	6830
PBZ-220-2h	1797	7138
PBZ-220-4h	2139	7582



(a) PBZ



(b) PBZ-220-4 h

图 2 聚硼氮烷预聚体及其 220℃ 聚合 4 h 后的  $^1\text{H}$  NMR

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectra of PBE and PBE-200-4 h

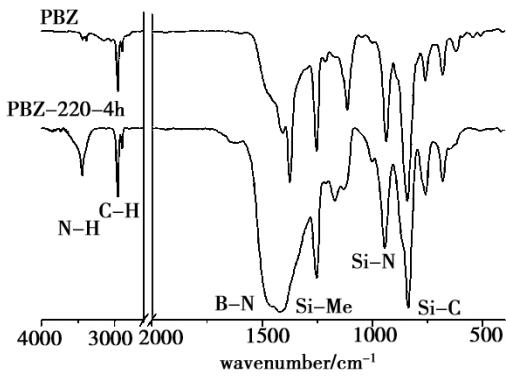
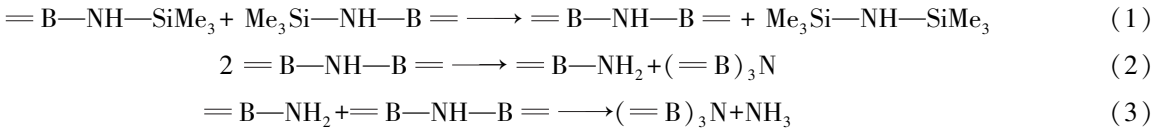


图3 聚合前后前驱体的 FT-IR 谱图  
Fig. 3 FT-IR spectra of preceramic before and after polymerization

如图 2(a) 所示, 预聚体 PBZ 的  $^1\text{H}$  NMR 中在  $\delta$  为 3.52 及 2.98 处出现了两个 N—H 质子吸收峰, 分别归属于 B—NH—B 和 B—NH—Si 的吸收;  $\delta$  为 0—0.4 处为端基—SiMe<sub>3</sub> 中甲基的质子吸收;  $\delta$  为 0.44 处为



由式(2)和(3)可知, 在 高分子化过程后期体系发生转氨基反应脱除了 NH<sub>3</sub>, 故  $^1\text{H}$  NMR 中 C—H/N—H 的积分面积比出现了回升。其中波数 3 440 cm<sup>-1</sup> 处归属于 N—H 伸缩振动, 波数 2 970 和 2 860 cm<sup>-1</sup> 处归属于 C—H 伸缩振动, 波数 1 250 cm<sup>-1</sup> 处归属于 Si—Me 的振动, 波数 940 cm<sup>-1</sup> 处归属于 Si—N 伸缩振动, 波数 840 cm<sup>-1</sup> 处归属于 Si—C 伸缩振动。比较聚合前后前驱体的 FT-IR 图发现, 预聚体 PBZ 在波数 3 437 和 3 387 cm<sup>-1</sup> 处出现了两个 N—H 吸收峰, 分别归属于 B—N 六元环和线性结构上的 N—H 吸收, 而聚合后两个峰在波数 3 440 cm<sup>-1</sup> 处合并成一个峰, 这表明聚合后前驱体中的 N—H 主要以 B—N 环的形式存在。由表 2 可看出, 在 高分子化过程中, N—H 与 Si—Me 的吸收峰强度比 ( $I_{3440}/I_{1250}$ ) 先增强后减弱, 这与  $^1\text{H}$  NMR 的结果相吻合, 即: 在 高分子化过程前期, 预聚体间反应脱除 HMDZ, 使前驱体中端基—Si Me<sub>3</sub> 的量大大降低, 故 N—H 与 Si—Me 的吸收峰强度比增加, 高分子化过程后期, 由于发生转氨基反应脱除 NH<sub>3</sub> 消耗了 N—H, 故 N—H 与 Si—Me 的吸收峰强度比减小。

预聚体中残留 Me<sub>3</sub>SiCl 的质子吸收;  $\delta$  为 0.88 和 1.27 处为预聚体中残留正己烷溶剂的吸收峰。高分子化后前驱体  $^1\text{H}$  NMR 中 [图 2(b)] C—H/N—H 的积分面积比减少, 即前驱体中端基—SiMe<sub>3</sub> 的量减少, 而且 B—NH—Si 基团的质子吸收峰 (2.98) 几乎消失, 而 B—NH—B 基团的质子吸收峰 (3.53) 增强, 这是由于在 高分子化过程中预聚体之间反应脱除端基—SiMe<sub>3</sub> 生成 HMDZ 所致 (图 1)。

跟踪 高分子化过程中前驱体  $^1\text{H}$  NMR 中 C—H/N—H 的积分面积比发现, 其表现为先减小后增大的趋势 (表 2)。高分子化过程前期, C—H/N—H 的积分面积比减小主要是由于预聚体间反应脱除 HMDZ, 使前驱体中端基—SiMe<sub>3</sub> 的量大大降低造成的, 高分子化过程后期 C—H/N—H 的积分面积比有所回升, 表明 N—H 键被消耗。结合文献 [23], 推测在聚合过程中, 前驱体发生了如下反应:

表 2 高分子化过程中前驱体结构的变化  
Tab. 2 Influence of temperature on structure of preceramic

sample	$^1\text{H}$ NMR: C—H/N—H integration ratio	IR: N—H/Si—Me intensity ratio
PBZ	43.73	0.0717
PBZ-120	22.91	0.0501
PBZ-140	20.68	0.0588
PBZ-160	16.32	0.581
PBZ-180	16.12	0.548
PBZ-200	12.36	0.456
PBZ-220-2h	12.50	0.319
PBZ-220-4h	14.21	0.289

### 2.3 前驱体的热解过程研究

前驱体 PBZ-220-4 h 在氮气下的热失重曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 前驱体的热解过程可分为四个阶段: RT ~ 180℃ 为第一阶段, 此时前驱体保持恒重; 180 ~ 380℃, 前驱体的失重约为 20wt%, 此阶段的失重主要是前驱体中残余小分子的失去和聚合物的交联固化所造成的; 380 ~ 700℃, 前驱体失重较大, 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

约为 40wt%, 此阶段前驱体发生了陶瓷化转变, 即从有机到无机的转变; 700℃ 以上, 陶瓷化过程基本完成, 体系保持恒重。1 000℃ 时前驱体的陶瓷产率为 41.6%。

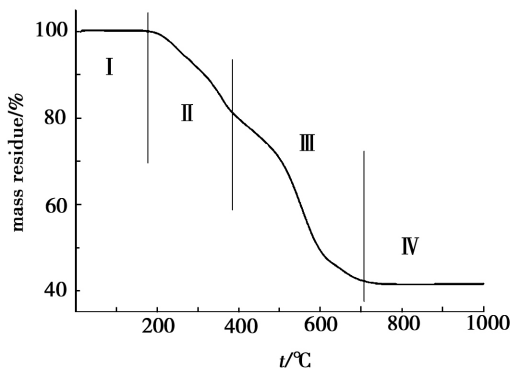


图 4 前驱体 PBZ-220-4 h 在氮气下的热失重曲线  
Fig. 4 TGA curve of preceramic PBZ-220-4 h in N<sub>2</sub>

由于本课题的目标是合成 BN 陶瓷前驱体, 在实际应用过程中需要在裂解时引入活性气体以去除前驱体中的 Si 和 C 等杂原子, 因此我们还研究了前驱体在氨气下的裂解行为。

图 5 是前驱体在氨气中不同温度下裂解所得产物的红外光谱。可看出, 在氨气中 400℃ 裂解后的红外图和裂解前差别不大(与图 3 中 PBZ-220-4h 相比较), 表明在 400℃ 以前, 前驱体主要发生了进一步交联高分子化, 陶瓷化转变尚未开始; 600℃ 裂解产物的红外图中, C—H 吸收峰大大减弱, N—H 吸收峰显著变宽, 表明前驱体在此温度下已经发生了有机向无机的陶瓷化转变; 氨气中 800℃ 的裂解产物仅在 3 430、1 410 和 800 cm<sup>-1</sup> 处出现了三个特征峰, 由文献[24]可知, 这是前驱体转化法制备的 BN 陶瓷的特征吸收峰, C—H 键基本消失表明陶瓷化转变基本进行完毕。

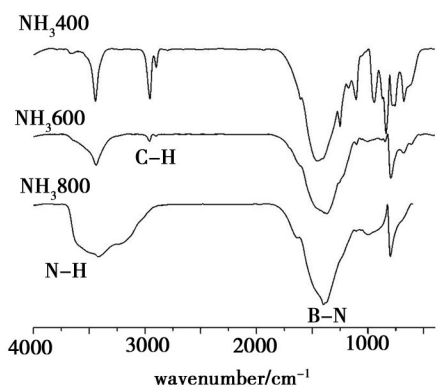


图 5 前驱体在氨气下不同温度裂解后的红外光谱  
Fig. 5 IR spectra of product heated at different temperature in NH<sub>3</sub>

元素组成见表 3。由表 3 可看出, 陶瓷的碳含量较低, 只有 0.14wt%, 这对陶瓷做为透波材料是非常有利的。由表 3 计算所得陶瓷的经验式为 B<sub>1.00</sub>N<sub>0.72</sub>Si<sub>0.10</sub>C<sub>0.004</sub>O<sub>0.081</sub>H<sub>1.07</sub>, 由经验式可看出陶瓷中 N 元素的含量明显较低, 结合实验中样品多次测量 N 元素偏差较大的现象, 认为 N 元素测试不准确, 测试值比实际偏低。由表 3 可看出所测元素的总含量只有 81.86wt%, 如此大的偏差应该主要来源于所测 N 元素含量偏低。

表 3 氨气中 800℃ 裂解所得陶瓷的元素组成

Fig. 3 Composition of the ceramic derived at 800 °C in NH<sub>3</sub>

at 800 °C in NH <sub>3</sub>						wt%
B	N	Si	C	O	H	总计
33.8	31.7	8.76	0.14	4.07	3.39	81.86

为了研究前驱体的热解所得陶瓷在高温下的结晶转变过程, 采用管式炉对经氨气热解所得的产物进行了进一步的高温处理。经不同温度处理后所得的热解产物的晶相组成如图 6 所示, 由图可看出, 随着热解温度的升高, 样品的结晶化过程逐渐明显, 尤其是 1 400℃ 以后, 样品 XRD 谱图中对应于 2θ=26° 处的衍射峰明显变强, 半峰宽变窄, 表明样品结晶程度的迅速增加。结合标准谱图(PDF 卡片 45-896)可知, 图中的结晶峰即为 BN 的结晶峰, 其中 2θ=26° 处的衍射峰对应 BN 陶瓷的(002)晶面。

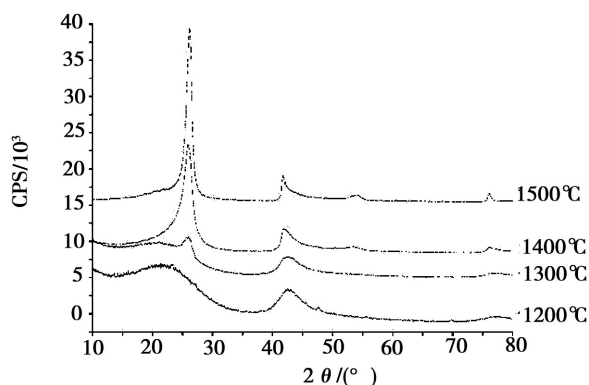


图 6 不同温度下热解产物的 XRD 谱图  
Fig. 6 XRD powder patterns of the ceramics obtained at different temperature

### 3 结论

通过 BCl<sub>3</sub> 与 HMDZ 直接反应制备了聚硼氮烷预聚体, 加热高分子化得到了可溶的氮化硼陶瓷前驱体。该合成方法反应条件温和, 工艺简单, 对设备要求不苛刻, 易于实现放量制备。对聚合过程进行研究发现, 聚合过程中主要发生了 HMDZ 脱除和转氨基

反应。先驱体在 1 000℃ 氮气中的陶瓷产率为 41.6% ,氨气下 800℃ 裂解产物经氩气下 1 500℃ 裂解可得到 BN 陶瓷。

### 参考文献

[1] Miele P, Bernard S, Cornu D, et al. Recent developments in polymer-derived ceramic fibers (PDCFs): Preparation, properties and applications-A review[J]. *Soft Materials*, 2006(2-4):249

[2] Paciorek K J L, Harris D H, Kratzer R H. Boron nitride polymers I mechanistic studies of borazine pyrolysis[J]. *Polym. Sci.*, 1986, 24(1):173

[3] Fazen P J, Beck J S, Lynch A T, et al. Thermally induced borazine dehydropolymerization reactions. Synthesis and ceramic conversion reactions of a new high-yield polymeric precursor to boron nitride[J]. *Chem. Mater.*, 1990,2(2):96

[4] Fazen P J, Remsen E E, Beck J S, et al. Synthesis, Properties, and ceramic conversion reactions of polyborazylene: a high-yield polymeric precursor to boron nitride[J]. *Chem. Mater.*, 1995,7(10):1942

[5] Wideman T, Sneddon L G. Dipentylamine-Modified polyborazylene: a new, melt-spinnable polymeric precursor to boron nitride ceramic fibers[J]. *Chem. Mater.*, 1996,8(1):3

[6] Narula C K, Lindquist D A, Fan M M, et al. Models and polyborazine precursors for boron nitride ceramics [J]. *Chem. Mater.*, 1990,2(4):377

[7] Narula C K, Schaeffer R, Datye A K, et al. Synthesis of boron nitride ceramics from oligomeric precursors derived from 2-(dimethylamino)-4, 6-dichloroborazine [J]. *Chem. Mater.*, 1990,2(4):384

[8] Lindquist D A, Janik J F, Datye A K, et al. Boron nitride fibers processed from poly(borazinyamine) solutions [J]. *Chem. Mater.*, 1992, 4(1):17

[9] Toury B, Miele P, Cornu D, et al. Boron nitride fibers prepared from symmetric and asymmetric alkylaminoborazines [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2002, 12(3):228

[10] Bernard S, Cornu D, Miele P, et al. Pyrolysis of poly[2,4,6-tri(methylamino)borazine] and its conversion into BN fibers[J]. *J. Organomet. Chem.*, 2002, 657(1/2):91

[11] Duriez C, Framery E, Toury B, et al. Boron nitride thin fibres obtained from a new copolymer borazine-tri(methylami-

no)borazine precursor[J]. *J. Organomet. Chem.*, 2002, 657(1/2):107

[12] Miele P, Toury B, Cornu D, et al. Borylborazines as new precursors for boron nitride fibres [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2005, 690(11):2809

[13] Cornu D, Bernard S, Duperrier S, et al. Alkylaminoborazine-based precursors for the preparation of boron nitride fibers by the polymer-derived ceramics (PDCs) route[J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, 25(2/3):111

[14] 邓橙, 宋永才, 王应德, 等. 甲胺/二甲胺共取代合成氮化硼先驱体聚硼氮烷[J]. *化学学报*, 2010, 68(12):1217

[15] 曹义苗, 李书同, 韩克清, 等. 氮化硼纤维先驱体聚合物的合成及其表征[J]. *合成纤维*, 2009, 38(1):5

[16] 沈春英, 丘泰, 荣华, 等. BN 纤维先驱体的合成[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(9):5

[17] Wideman T, Remsen E E, Cortez E, et al. Amine-modified polyborazylenes: second-generation precursors to boron nitride[J]. *Chem. Mater.*, 1998, 10(1):412

[18] Paine R T, Sneddon Larry G. In Inorganic and organometallic polymers II [J]. American Chemical Society, 1994, 572:358

[19] Kimura Y, Kubo Y, Hayashi N. High-performance boron-nitride fibers from poly(borazine) preceramics [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 1994, 51(2):173

[20] Brown C A, Laubengayer A W. B-Trichloroborazole I [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77(14):3699

[21] 向阳春, 陈朝晖, 曾竟成, 等. 聚硼氮烷先驱体制备氮化硼陶瓷纤维的研究[J]. *高技术通讯*, 1998(2):38

[22] 曾竟成, 陈朝晖, 向阳春, 等. 氮化硼纤维先驱体的合成及其热解研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(6):53

[23] 唐云, 王军, 李效东, 等. 新型 SiBNC 陶瓷先驱体-聚硼硅氮烷的合成与表征[J]. *化学学报*, 2008, 66(11):1371

[24] Paine R T, Narula C K. Synthetic Routes to Boron Nitride[J]. *Chem. Rev.*, 1990, 90:73

(编辑 任涛)