



# 六方氮化硼气凝胶的制备及其导热和吸附性能的研究进展

赵召<sup>1,2</sup>, 屈孟男<sup>2</sup>, 白常宁<sup>1</sup>, 安璐璐<sup>1</sup>, 于元烈<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院材料磨损与防护重点实验室, 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000

2. 西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054

\*通讯作者, E-mail: [yuanliehll@licp.ac.cn](mailto:yuanliehll@licp.ac.cn)

收稿日期: 2020-04-10; 接受日期: 2020-04-30; 网络版发表日期: 2020-05-28

**摘要** 六方氮化硼(*h*-BN)是一种类石墨结构的材料, 因其具有优异的机械强度、较宽的带隙、较强的高温抗氧化性、优异的电绝缘性和突出的导热性而吸引了无数科研人员的青睐。但是, 纳米尺度的*h*-BN分散性较差且极易团聚, 影响其广泛应用。*h*-BN基气凝胶具有稳定的三维网络结构, 低密度, 可以作为高导热性超轻材料或导热聚合物添加剂。此外,*h*-BN基气凝胶具有可调的开放孔隙结构, 高比表面积和可压缩性, 可以作为理想的吸附材料, 用于吸附空气或水中的有毒气体、重金属离子或者有机污染物等。本文结合国内外研究进展, 归纳了*h*-BN基气凝胶的制备方法, 如冷冻干燥法、化学气相沉积法、辅助模板法和复合交联法等, 并对其在导热和吸附方面的应用作了详细的介绍。

**关键词** 六方氮化硼, 气凝胶, 导热, 吸附性能

## 1 引言

1931年, 英国科学家Kistler<sup>[1]</sup>制备了世界上第一块二氧化硅气凝胶, 因其孔隙率大、密度低, 吸引了无数科学家的关注。20世纪60年代, 在法国政府的支持下, 法国研究人员找到了一种新的合成方法即溶胶-凝胶法, 以正硅酸四甲酯作为硅源制备多孔二氧化硅气凝胶, 从而推动了气凝胶的迅速发展。1983年, 伯克利实验室用无毒的正硅酸乙酯代替正硅酸四甲酯, 制备了同样结构的二氧化硅气凝胶, 随后该实验室将超临界技术应用于实验中, 使制备方法变得更加简单安全。进入20世纪90年代, 气凝胶的研究更加深入, 科学家

相继发展了包括金属氧化物气凝胶<sup>[2,3]</sup>、碳材料气凝胶<sup>[4~8]</sup>、聚合物超分子气凝胶<sup>[9,10]</sup>、氮化硼(BN)气凝胶以及蛋白质基气凝胶<sup>[11]</sup>等。

气凝胶是具有三维互联多孔网络微观结构、高孔隙率和大比表面积的超轻材料<sup>[12~15]</sup>。气凝胶的这些优异的性能, 使其在热/声/电绝缘、催化剂载体、药物载体、储能、吸附剂、传感器等应用中表现出突出的优势<sup>[16~20]</sup>。气凝胶的机械性和弹性是重要的应用参考指标, 当受到外部压缩、弯曲、扭曲或拉伸时, 大多数气凝胶会遭受结构破坏和性能阻尼。此外, 大多数气凝胶的热稳定性较差, 不能适应严酷的环境, 从而阻碍了它们在实际中的应用。因此开发结构、性能优异

**引用格式:** Zhao Z, Qu M, Bai C, An L, Yu Y. Research progress in preparation of hexagonal boron nitride aerogels and their applications in thermal conductivity and adsorption. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 891–899, doi: [10.1360/SSC-2020-0049](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0049)

的气凝胶, 仍然是当前的研究热点之一.

2004年, 随着石墨烯的发现及其优异性能的不断开发, 二维纳米材料已成为当前的研究热点. 在其他众多二维材料中, 六方氮化硼(*h*-BN)纳米片因与石墨烯具有类似的结构, 以及优异的机械强度、优良的化学稳定性、宽的带隙、高的电绝缘性、优异的导热性及高温润滑性等优点而受到广泛关注<sup>[21~27]</sup>. 比如, 多孔*h*-BN可以应用于气体吸附、储能以及水处理方面<sup>[28~35]</sup>. 然而, 多孔*h*-BN在使用过程中仍然存在一定的问题, 比如在回收分离吸附剂的过程中存在回收不彻底、易造成二次污染等. 此外, 由于*h*-BN独特的六元环阵列结构, 片层之间的共轭键作用太强, 在溶液中分散性较差且易团聚, 进而影响其吸附性能.

气凝胶结构可以有效束缚稳定多孔*h*-BN, 形成超轻三维网状结构, 促使*h*-BN变得更加简单实用. 同时, *h*-BN基气凝胶结构能够结合多孔*h*-BN优异的机械强度、高比表面积、突出的热稳定性、大孔隙率等特点, 使其相比于碳气凝胶在较宽的温度范围( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ )和酸碱环境下都保持良好的化学稳定性、热稳定性和吸附回收性能, 是一种具有广阔应用前景的材料. 本文综述了*h*-BN基气凝胶常用的几种制备方法, 并重点介绍了*h*-BN气凝胶在导热和吸附方面的应用.

## 2 *h*-BN基气凝胶的制备方法

*h*-BN基气凝胶的制备方法主要有冷冻干燥法、模板辅助化学气相沉积法和复合交联法.

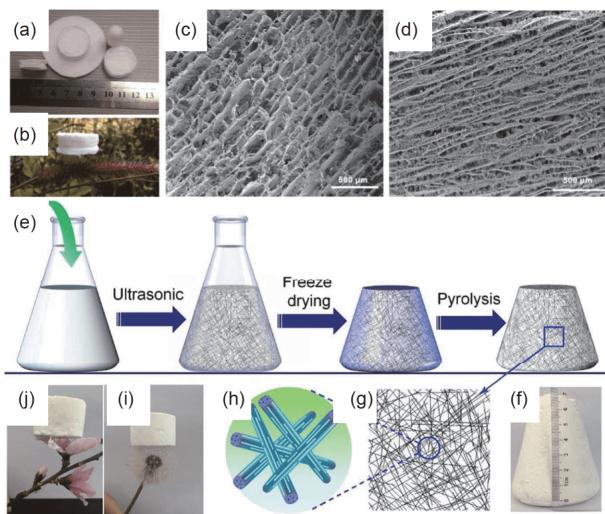
### 2.1 冷冻干燥法

冷冻干燥是以冰晶为模板, 当冰晶从底部开始生长时, *h*-BN纳米片被冰晶挤压, 使得*h*-BN纳米片沿着冰晶生成的方向堆叠, 构筑成稳定的固态结构. 随着温度回升, 冰升华, 在*h*-BN纳米片之间留下稳定的多孔结构, 从而制备出*h*-BN纳米片基气凝胶.

大多数凝胶网络需要通过合适的凝胶剂将纳米粒子交联在三维网络结构中, 然而特定的交联反应, 限制了凝胶的类型. 2012年, Jung等<sup>[36]</sup>提出了无交联剂简单冷冻干燥制备一维二维材料气凝胶的方法. 首先, 制备分散良好的单个纳米管/纳米线/纳米片悬浮液, 然后通过缓慢蒸发溶液, 控制悬浮液浓度形成水凝胶, 最后冷冻干燥形成气凝胶. 该方法为多类型气凝胶的生产开

辟了一条简便的途径. 2015年, Zeng等<sup>[37]</sup>以1,4-丁二醇二缩水甘油醚作为交联剂加入功能化的*h*-BN纳米片溶液中, 几个小时后, 溶液变得黏稠并转化为水凝胶, 接着冷冻干燥制备了密度为 $21\text{ mg cm}^{-3}$ 的*h*-BN纳米片基气凝胶(图1(a-d)). 该超轻*h*-BN纳米片基气凝胶可以放置于狗尾花上而使其不发生明显变化. 通过扫描电子显微镜(SEM)观察发现沿垂直于冻结方向, 气凝胶呈蜂窝状结构; 而平行于冻结方向则为层叠结构. 在冷冻过程中, 由于冰晶的插入, 大多数*h*-BN纳米片都是沿冰生长方向排列, 孔隙率高达99%. 由于冰晶生长的各向异性导致气凝胶具有各向异性超弹性、高抗压强度和良好的能量吸收能力. 2015年, Lei等<sup>[38]</sup>在球磨过程中添加尿素来辅助剥离*h*-BN纳米片, 尿素的添加不仅有助于纳米片的剥离, 而且能够保护*h*-BN纳米片免受过度的机械损伤, 防止晶格缺陷的大量形成. 球磨后, 得到的粉末能够分散在去离子水中, 形成稳定的悬浮液, 然后通过冷冻干燥, 以保持三维网状结构, 制得了比表面积为 $273\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , 密度为 $1.4\text{ mg cm}^{-3}$ 的超轻*h*-BN纳米片基气凝胶. 由于*h*-BN纳米片表面亲水性官能团较少, 而且*h*-BN纳米片片层间的共轭作用较强, 所以造成*h*-BN纳米片在水中的分散性较差, 极易团聚. 前期研究发现高宽度比的长纳米带之间的纠缠和交叉可以有效地防止它们的团聚. 因此, Li等<sup>[39]</sup>采用冷冻干燥氨化三聚氰胺二硼酸及后续的高温热处理法, 制备出由高宽度比长纳米带相互缠绕而成的*h*-BN纳米片基气凝胶. 该气凝胶在液氮温度( $-196^{\circ}\text{C}$ )到高温( $1000^{\circ}\text{C}$ )范围内均能很好地保持压缩回弹性能.

工业生产过程中需要大尺寸气凝胶, Li课题组<sup>[40]</sup>和Wang课题组<sup>[41]</sup>将氧化石墨烯(rGO)水溶液与*h*-BN水溶液混合, 通过无交联剂冷冻干燥过程, 制备了氧化石墨烯/氮化硼(rGO/BN)海绵, rGO与*h*-BN之间的协同效应使得三维结构具有一定的高压缩性和良好的可恢复性. 此外, 由于高宽度比均匀分散的纳米纤维有助于形成稳定的大尺寸网络结构, Lin等<sup>[42]</sup>在2017年通过超声辅助处理过程, 促进了三聚氰胺二硼酸盐晶体纤维的成核、生长和交织, 从而在溶液中形成了均匀分散的大尺寸、高孔隙率的三聚氰胺二硼酸盐泡沫前驱体. 随后, 通过冷冻干燥, 制备了三聚氰胺二硼酸盐的泡沫结构. 最后, 在 $\text{NH}_3$ 的保护下,  $1100^{\circ}\text{C}$ 处理4 h得到了尺寸为 $20\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 的*h*-BN基气凝胶(图1(e-j)). 2019年, Wang等<sup>[43]</sup>采用简便的冷冻干燥方法制



**图 1** BN气凝胶的制备以及宏观和微观结构. (a) 各种形状的BN气凝胶的照片; (b) BN气凝胶静置于狗尾花上; (c, d) BN气凝胶的面外和面内SEM照片<sup>[37]</sup>; (e) BN气凝胶合成步骤的示意图; (f) BN气凝胶的照片; (g, h) 一维多孔纤维组装BN气凝胶; (i, j) BN气凝胶静置于蒲公英和花朵的花瓣上<sup>[42]</sup> (网络版彩图)

**Figure 1** The preparation of BN aerogel and its corresponding macroscopic and microscopic structure. (a) Digital photograph of BNNSs aerogels with various shapes; (b) a BNNSs aerogel can stand on a flower-like dog's tail; (c, d) out-of-plane and in-of-plane SEM micrographs of BNNSs aerogel, respectively [37]; (e) schematic illustration of the synthetic steps for 3D BN foam; (f) photograph of the product; (g, h) schematic showing that the 1D porous fibers assemble into 3D cellular foam; (i, j) a BN foam can be easily placed on dandelion and petals of flowers [42] (color online).

备了一种轻质、超弹性、高导热的-BN基复合气凝胶. 该气凝胶呈蜂窝网络结构, 体积密度为 $6.5 \text{ mg cm}^{-3}$ . 在12.5%的应变下, 该气凝胶能够产生1.8 MPa的杨氏模量和约200 KPa的应力.

综上所述, 冷冻干燥法制备-BN基气凝胶操作简单, 且可根据不同需要制备不同形状和尺寸的气凝胶.

## 2.2 模板辅助化学气相沉积法

模板辅助化学气相沉积(CVD)法是利用无机或有机高分子为模板, 反应物质在气态条件下发生化学反应, 生成固态物质沉积在固态模板基体表面, 随后通过化学方法去除模板, 进而制得固体材料的工艺技术.

自20世纪30年代发现二氧化硅气凝胶以来<sup>[1]</sup>, 开发密度低于 $10 \text{ mg cm}^{-3}$ 的超轻多孔气凝胶是一个巨大挑战. 2013年, Yin等<sup>[44]</sup>以泡沫镍为模板制备了密度仅为 $1.6 \text{ mg cm}^{-3}$ 的三维空心管状网络的-BN基气凝胶.

该团队以固体硼烷为前驱体, 采用低压化学气相沉积法在泡沫镍模板上生长-BN, 随后用盐酸除去泡沫镍模板, 完美地复制了泡沫镍模板的结构. 所制备的-BN基气凝胶由相互连接的空心管状分支组成, 没有塌陷, 具有超低的介电常数、超弹性以及良好的热稳定性(热稳定性高达1200°C)<sup>[45,46]</sup>, 是一种理想的耐高温绝缘材料. 此外, Maleki课题组<sup>[47]</sup>以聚合物为模板制备了三维互联多孔-BN材料, 该材料也很好地复制了聚合物泡沫结构.

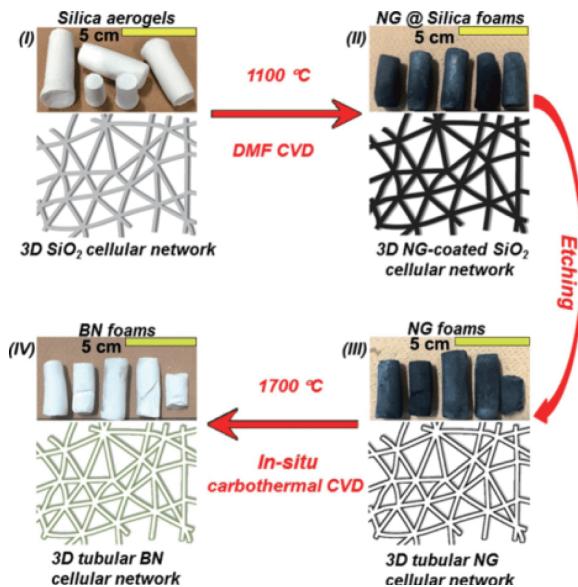
二氧化硅气凝胶的制备工艺简单成熟, 而且具有良好的三维多孔结构, 可以作为模板制备其他三维结构. 2017年, Xue等<sup>[48]</sup>采用两次模板法原位制备了高孔隙率-BN气凝胶. 第一步采用三维二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)气凝胶作为模板, 在1100°C下以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为原料, 通过CVD法原位生长N掺杂石墨, 接着用氢氟酸刻蚀去除内部SiO<sub>2</sub>后, 形成的N掺杂石墨(NG)结构完全复制了三维SiO<sub>2</sub>蜂窝网络气凝胶的结构轮廓, 具有空间管间连接的连续性和高孔隙率. 接着以该N掺杂石墨结构为模板, 在氧化硼(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)蒸气和N<sub>2</sub>存在下, 通过1700°C碳热还原取代反应, 将得到的三维石墨直接用作三维-BN转换的原位模板, 制备了-BN基气凝胶(图2). 该气凝胶具有高孔隙率(98.5%)、可持续压缩变形性能、超弹性行为、超疏水性能(120°~140°)、高热扩散/稳定性、化学惰性, 以及优异的弹性恢复性(压缩应变高达90%).

综上所述, 模板辅助化学气相沉积法所制备的-BN基气凝胶具有高比表面积、大孔隙率. 该方法可以很好地复制模板的结构轮廓, 可通过改变模板孔径尺寸大小制备不同孔隙率的气凝胶, 但是在去除模板的过程中往往需要一定的溶剂刻蚀, 造成模板不能回收利用, 对资源造成浪费, 不适合大规模生产.

## 2.3 复合交联法

-BN表面官能团较少, 化学稳定性强, 在水中的分散性较差, 靠-BN纳米片(或纳米棒)自交联形成稳定凝胶较为困难, 因此通过引入含有多官能团的纳米纤维或交联剂, 与其他相邻层之间相互连接, 形成化学交联, 辅助构建3D框架结构, 成为一个崭新的思路.

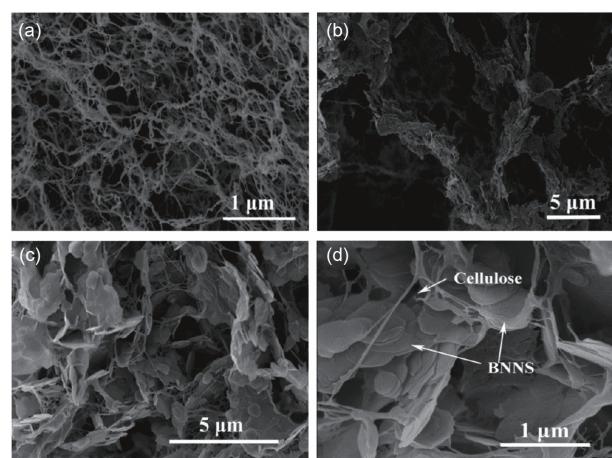
纤维素纳米纤维是一种广泛存在于自然界的生物质资源, 其表面具有多种官能团, 可以通过物理化学交联或者氢键结合, 形成稳定的三维网络结构<sup>[6,49,50]</sup>.



**图 2** *h*-BN基气凝胶的合成示意图<sup>[48]</sup> (网络版彩图)  
**Figure 2** Synthesis schematic of 3D tubular BN cellular-network foams<sup>[48]</sup> (color online).

2017年, Chen等<sup>[51]</sup>以纤维素纳米纤维为框架, 制备了纤维素纳米纤维支撑的三维互联氮化硼纳米片(3D-C-BNNS)气凝胶。其中纤维素纳米纤维作为连接*h*-BN纳米片的桥梁, 环氧氯丙烷(ECH)作为纤维素的交联剂, 然后采用真空辅助浸渍环氧树脂的方法制备了环氧/3D-C-BNNS纳米复合材料, 如图3所示。该三维多孔结构由纤维素纳米纤维自组装形成, 引入的*h*-BN纳米片沿纤维素骨架一个接一个地堆叠占据部分空隙。Owuor等<sup>[52]</sup>用水溶性聚乙烯醇(PVA)为交联剂, 在*h*-BN纳米片和PVA之间产生强烈的相互作用, 从而在纳米尺度上形成了复合结构的三维网络结构。该结构比纯*h*-BN纳米片构成的三维结构机械性能更好, 且具有更高的比表面积, 在54 bar下可以吸附320 mg g<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>分子。此外, Yang等<sup>[53]</sup>通过向SiOC凝胶中添加*h*-BN制备了耐高温的BN/SiOC气凝胶, 同时SiOC的加入有效地增强了气凝胶的抗压性。

综上所述, *h*-BN纳米结构及其功能衍生物与多官能团的交联剂进行交联, 可以有效地增强*h*-BN与聚合物之间的相互作用, 提高复合气凝胶的性能。此外, 作为不同无机、有机聚合物的高级填料, 可以通过改变*h*-BN的添加量, 使部分机械载荷转移到*h*-BN结构, 有效地提高复合物的弹性模量、抗拉强度和导热等性能<sup>[54]</sup>。



**图 3** (a) 纤维素气凝胶的SEM图像; (b~d) 3D-C-BNNS气凝胶的SEM图像<sup>[51]</sup>

**Figure 3** (a) SEM image of cellulose aerogel; (b-d) SEM images of 3D-C-BNNS aerogel<sup>[51]</sup>.

### 3 *h*-BN基气凝胶的应用

#### 3.1 导热填料

现代电子产品在高速运转时, 由于电力消耗, 设备会产生多余的热量, 如果不能及时散热, 会严重损坏电子设备, 因此提高电子设备的散热性能已成为电子产品高效长期运转的主要影响因素。大多数聚合物的导热系数很低, 通过添加高导热材料, 以提高聚合物材料的导热性能, 成为目前提高聚合物导热性能的主要手段之一。目前常用的传统填料有碳化硅纳米线<sup>[55,56]</sup>、铜纳米线<sup>[57,58]</sup>和碳纤维(CFS)<sup>[59,60]</sup>等, 但是, 传统填料的热导率提高效率较低, 影响因素主要包括界面热阻大、填料本征热导率低、单位质量填料的传热效率低等。近年来, 随着纳米材料的发展, 许多新型高导热纳米材料被相继开发, 并用于提高聚合物导热性, 如石墨烯<sup>[61,62]</sup>、单/多壁碳纳米管(CNTs)<sup>[63~65]</sup>等。*h*-BN基纳米材料, 作为碳基材料的结构相似体, 不仅具有固有的高导热性, 而且还可以剥落成超薄的2D纳米片, 已成为一种极有前途的导热填料。

近几年, 以纤维素作为三维稳定网络的应用逐渐出现<sup>[49,66,67]</sup>。上文提到Chen课题组<sup>[51]</sup>所制备的纤维素纳米纤维支撑的三维互联氮化硼纳米片(3D-C-BNNS)气凝胶, 是一种高导热环氧纳米复合材料。图4显示了用红外热像仪记录环氧树脂、环氧/BNNS和环氧/3D-C-BNNS纳米复合材料在加热和冷却过程中表面温度

随时间的变化情况。在加热过程中, 环氧/3D-C-BNNS 纳米复合材料的表面温度随着时间的推移升温速率较快。尤其在2 min后, 环氧/3D-C-BNNS 纳米复合材料的表面温度非常接近金属板; 在散热过程中, 环氧/3D-C-BNNS 纳米复合材料与随机分散的 $h$ -BNNS相比, 随着时间的推移, 其下降速度要快得多。这是因为环氧/3D-C-BNNS 纳米复合材料在室温下表现出 $3.13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  的高热导率, 因此具有更好的散热性能。同样, 2019年, Wang等<sup>[68]</sup>将纤维素纳米纤维(CNF)与六方氮化硼纳米片( $h$ -BNNSs)混合, 脱水压片制备了 $h$ -BNNSs/CNF气凝胶纳米纸, 热导率为 $0.678 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。同年, 该课题组将 $h$ -BNNS灌注到多孔纤维素纳米纤维气凝胶骨架中, 通过填充纤维素纳米纤维气凝胶空隙, 制备出导热系数为 $1.488 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的 $h$ -BN/纤维素纳米纤维(CNF)复合薄膜, 比纯CNF膜导热系数高260.3%<sup>[69]</sup>。

近期, Huang等<sup>[70]</sup>通过一步热流方法制备了用作热传导网络的还原氧化石墨烯(rGO)/氮化硼( $h$ -BN)各向异性气凝胶(CGA), 以改善相变材料的低导热性和低热传递效率, 并且通过调整氧化石墨烯与 $h$ -BN的比例制备出轴向热导率为 $1.68 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的气凝胶。2019

年, Wang等<sup>[43]</sup>通过冷冻干燥制备了一种轻质、超弹性导热的功能氮化硼(FBN)纳米复合气凝胶。所获气凝胶在较宽的温度范围(30~500°C)内始终具有良好的热稳定性和较高的热导率。在30°C时, 热导率为 $6.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 在300°C时仍表现出较高的热导率 $9.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 该值优于已报道的石墨烯、碳纳米管(CNT)和碳化硅(SiC)基气凝胶<sup>[12,71,72]</sup>。

上述研究结果证明了 $h$ -BN纳米材料在增强复合材料导热性方面的巨大优势, 未来可以用于极热条件下现代电子设备的理想包装所需的高度热响应材料。

### 3.2 吸附材料

$h$ -BN微/纳米结构构建的超轻气凝胶具有更高的内部连通性, 这种交联的 $h$ -BN微/纳结构表面具有开放连通的网络粗糙度以及三维结构丰富的多孔空间, 导致 $h$ -BN基气凝胶具有极高的孔隙率, 有利于气体或液体在吸收过程中的渗透, 特别是高黏度的流体。

2018年, Kutty等<sup>[73]</sup>以氮气、氧化硼、氧化石墨烯/碳纳米管气凝胶为原料, 通过元素取代反应, 在高温条件下以硼和氮原子取代氧化石墨烯/碳纳米管气

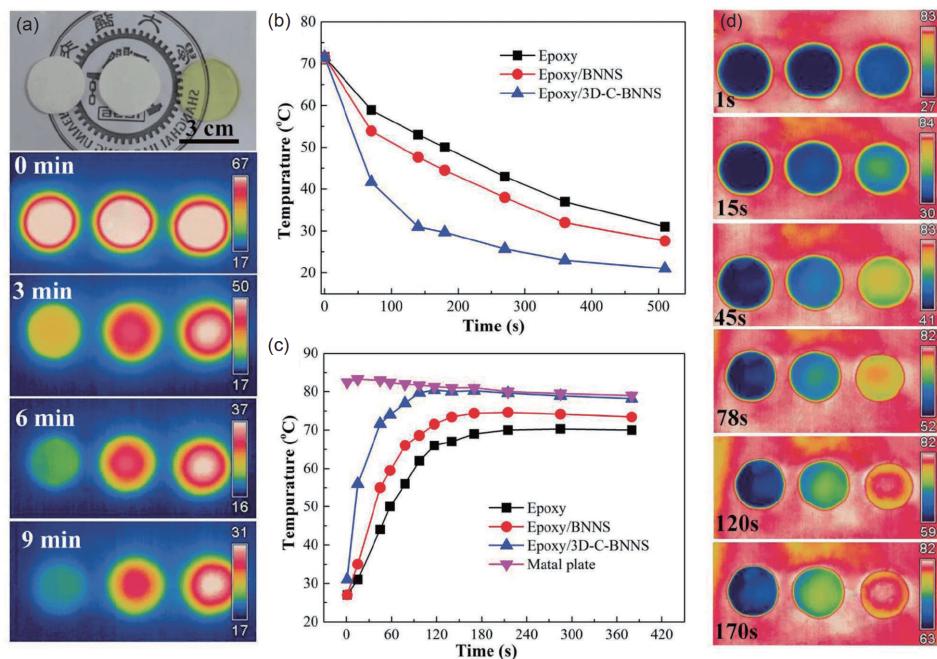


图 4 (a) 红外热图像; (b) 环氧、环氧/BNNS 和环氧/3D-C-BNNS 的表面温度随冷却时间的变化曲线; (c) 表面温度随加热时间的变化曲线; (d) 环氧、环氧/BNNS 和环氧/3D-C-BNNS 的红外热图像<sup>[51]</sup> (网络版彩图)

Figure 4 (a) Infrared thermal images; (b) surface temperature variation with cooling time of epoxy, epoxy/BNNS, and epoxy/3D-C-BNNS ; (c) surface temperature variation with heating time ; (d) infrared thermal images of epoxy, epoxy/BNNS, and epoxy/3D-C-BNNS [51] (color online).

凝胶中的碳原子, 得到-BN基气凝胶。新制备的-BN基气凝胶的比表面积为 $716.56\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , 孔体积为 $0.682\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ 。近期, Jiang等<sup>[74]</sup>采用氨硼烷和硫脲为原料, 在 $1200^\circ\text{C}$ 的条件下, 通过原位发泡过程制备了-BN纳米片基三维气凝胶。所制备的-BN基气凝胶比表面积为 $130\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , 对CO<sub>2</sub>具有较高的吸附率, 在室温条件下可达 $150\text{ mL g}^{-1}$ 。研究发现, 这种高吸附率可以归因于-BN纳米片较高的孔径分布和三维网络结构的孔隙分布, 而该种孔径和空隙分布有利于气体分子向吸附剂孔隙中的高阶扩散和吸附。

此外, 2013年, Lei等<sup>[75]</sup>报道了多孔-BN纳米片可以吸附水中的有机染料和有机溶剂。2016年, Xue等<sup>[48]</sup>制备的具有蜂窝状结构的多功能-BN基气凝胶, 具有98.5%的孔隙率和疏水亲油特性, 表现出了高容量吸附能力, 可应用于油/水分离系统有机物的回收利用。此外这种三维-BN结构的高孔隙率为有机分子沿亲油表面的吸附和扩散提供了一条低阻力途径, 可以实现有机物的快速吸附。更重要的是, 由于-BN基气凝胶的化学惰性和热稳定性, 可通过燃烧法快速除去所吸附的有机物, 实现吸附剂的反复利用(在30次循环中, 其效率仍为~98.5%)。2016年, Xue等<sup>[76]</sup>通过无模板

反应制备了比表面积为 $1406\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 的三维-BN基气凝胶。该气凝胶具有相互连接的开放气泡结构, 被应用于水溶液中罗丹明B (RB)和重金属离子镉Cd(II)污染物的快速吸附与分离。2017年, Li等<sup>[40]</sup>制备了吸油能力高达自身重量的170倍的3D rGO/BN气凝胶(图5)。该气凝胶具有出色的柔韧性和可回收性, 反复挤压50次以上不会出现明显的结构破坏。同年, Lin等<sup>[42]</sup>通过简单的冷冻干燥法制备的-BN基气凝胶对各种有机溶剂和油类均表现出优异的吸收能力(5130%~7820%的重量百分比)以及高回收率(20次高温循环再生后约为94%), 以及Zhang课题组<sup>[77]</sup>通过一步冷冻干燥法制备了BN/聚乙烯醇气凝胶。该气凝胶具有一定的疏水性, 可用于去废水处理, 吸附容量为( $12\sim 38\text{ g g}^{-1}$ )。

## 4 总结与展望

-BN由于其良好的力学性能、优异的化学稳定性、导热性能和高比表面积被大量应用于导热、电子设备包装、气体吸附、储能以及水处理方面, 但是由于-BN表面官能团较少, 在水中分散性差、极易团聚, 影响其实际应用。而-BN基气凝胶将-BN的优异性能

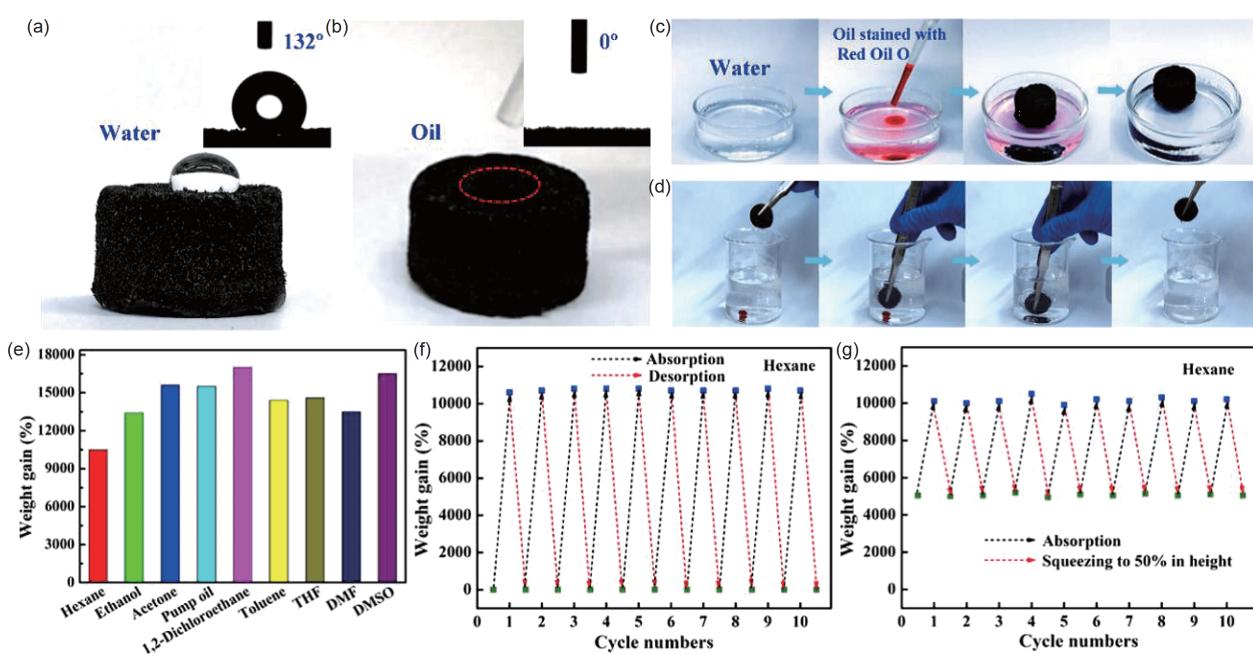


图 5 (a-d) rGO/BN气凝胶疏水亲油测试; (e) rGO/BN气凝胶吸附不同溶液的能力; (f, g) rGO/BN气凝胶分别在热处理和挤压条件下吸收己烷的能力<sup>[40]</sup> (网络版彩图)

**Figure 5** (a-d) The hydrophobic and oil absorption capacity of rGO/BN aerogel; (e) the ability of rGO/BN aerogel to absorb different solutions; (f, g) the ability of rGO/BN aerogel to absorb hexane under heat treatment and extrusion conditions [40] (color online).

和三维多孔结构相结合, 使其具有丰富的孔道结构、较低的密度、高的比表面积和优异的弹性恢复性, 拓展了 *h*-BN 基材料的实用性。比如, *h*-BN 基气凝胶作为三维多孔的超轻材料, 具有良好的抗氧化性及疏水性, 在应对日益严重的环境资源问题时, 可以用于处理水污染, 或者吸附空气中的 CO<sub>2</sub>、CO、SO<sub>2</sub> 等污染气体; *h*-BN 基气凝胶具有良好的生物相容性, 也可用作药物载体, 应用在人体药物治疗和检测方面; 同时, *h*-BN 基气凝胶具有优于碳基气凝胶的热稳定性, 可以应用于航天、航空等极端环境下的吸附和电子产品的导热绝缘保护层。但是, 需要重视的是, *h*-BN 基气凝胶目前的

制备工艺存在耗时多、成本高、工艺不成熟和质量不高的缺点。这些问题阻碍了 *h*-BN 基气凝胶在国防、工业和生活中的应用。若采用环境友好无污染的原料, 在溶胶凝胶状态下反应生成高宽度比 BN 纳米纤维, 然后一步冷冻干燥法制备大尺寸气凝胶; 或者制备出高比表面积多孔 BN 纤维, 然后通过 3D 打印制备孔径尺寸可调的气凝胶将具有一定的研究意义和实用价值。

未来如何更高效、更低成本大规模地制备 *h*-BN 基气凝胶仍然是一个重要的研究方向。相信随着制备手段和设备发展, 会开发出比表面积更大、孔径更均匀的 *h*-BN 基气凝胶。

## 参考文献

- 1 Kistler SS. *Nature*, 1931, 127: 741
- 2 Zhou S, Zhou Y, Jiang W, Guo H, Wang Z, Li X. *Appl Surf Sci*, 2018, 439: 927–933
- 3 Cai B, Sayevich V, Gaponik N, Eychmüller A. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707518
- 4 Lei J, Liu Z. *Carbon*, 2018, 130: 741–748
- 5 Lamy-Mendes A, Silva RF, Durães L. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 1340–1369
- 6 Wu ZY, Liang HW, Hu BC, Yu SH. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 15646–15662
- 7 Kharissova OV, Ibarra Torres CE, González LT, Kharisov BI. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 16258–16286
- 8 Lin Z, Zeng Z, Gui X, Tang Z, Zou M, Cao A. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600554
- 9 Zuo L, Zhang Y, Zhang L, Miao YE, Fan W, Liu T. *Materials*, 2015, 8: 6806–6848
- 10 Wang J, Zhang X. *ACS Nano*, 2015, 9: 11389–11397
- 11 Betz M, García-González CA, Subrahmanyam RP, Smirnova I, Kulozik U. *J Supercritical Fluids*, 2012, 72: 111–119
- 12 Zhang Q, Hao M, Xu X, Xiong G, Li H, Fisher TS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 14232–14241
- 13 Zhang Q, Lin D, Deng B, Xu X, Nian Q, Jin S, Leedy KD, Li H, Cheng GJ. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605506
- 14 Xiao J, Tan Y, Song Y, Zheng Q. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 9074–9080
- 15 Sun H, Xu Z, Gao C. *Adv Mater*, 2013, 25: 2554–2560
- 16 Li Z, Liu Z, Sun H, Gao C. *Chem Rev*, 2015, 115: 7046–7117
- 17 Long H, Harley-Trochimczyk A, Pham T, Tang Z, Shi T, Zettl A, Carraro C, Worsley MA, Maboudian R. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5158–5165
- 18 Luo W, Wang Y, Hitz E, Lin Y, Yang B, Hu L. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1701450
- 19 Wang J, Zhang Y, Zhang X. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 11408–11415
- 20 Si Y, Wang X, Dou L, Yu J, Ding B. *Sci Adv*, 2018, 4: eaas8925
- 21 Kim SM, Hsu A, Park MH, Chae SH, Yun SJ, Lee JS, Cho DH, Fang W, Lee C, Palacios T, Dresselhaus M, Kim KK, Lee YH, Kong J. *Nat Commun*, 2015, 6: 8662
- 22 Uchida Y, Nakandakari S, Kawahara K, Yamasaki S, Mitsuhashi M, Ago H. *ACS Nano*, 2018, 12: 6236–6244
- 23 Marchesini S, McGilvery CM, Bailey J, Petit C. *ACS Nano*, 2017, 11: 10003–10011
- 24 Zhong B, Liu W, Yu Y, Xia L, Zhang J, Chai Z, Wen G. *Appl Surf Sci*, 2017, 420: 858–867
- 25 Zhong B, Zhang X, Xia L, Yu Y, Wen G. *Mater Des*, 2017, 120: 266–272
- 26 Bai Y, Zhang J, Wang Y, Cao Z, An L, Zhang B, Yu Y, Zhang J, Wang C. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2: 3187–3195
- 27 Kang Y, Jiang Z, Ma T, Chu Z, Li G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 32468–32476
- 28 Wang B, Gong L, Wang S, Zhou Z, Ma G. *Int J Appl Ceram Technol*, 2018, 12: 157–162
- 29 Shankar R, Sachs M, Francàs L, Lubert-Perquel D, Kerhervé G, Regoutz A, Petit C. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 23931–23940

- 30 Weng Q, Wang X, Zhi C, Bando Y, Golberg D. *ACS Nano*, 2013, 7: 1558–1565
- 31 Li J, Lin J, Xu X, Zhang X, Xue Y, Mi J, Mo Z, Fan Y, Hu L, Yang X, Zhang J, Meng F, Yuan S, Tang C. *Nanotechnology*, 2013, 24: 155603
- 32 Rafiee MA, Narayanan TN, Hashim DP, Sakhavand N, Shahsavari R, Vajtai R, Ajayan PM. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 5624–5630
- 33 Zheng M, Dong H, Xiao Y, Liu S, Hu H, Liang Y, Sun L, Liu Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 45402–45409
- 34 Marchesini S, Regoutz A, Payne D, Petit C. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 243: 154–163
- 35 Liu D, He L, Lei W, Klika KD, Kong L, Chen Y. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2: 1500228
- 36 Jung SM, Jung HY, Dresselhaus MS, Jung YJ, Kong J. *Sci Rep*, 2012, 2: 849
- 37 Zeng X, Ye L, Yu S, Sun R, Xu J, Wong CP. *Chem Mater*, 2015, 27: 5849–5855
- 38 Lei W, Mochalin VN, Liu D, Qin S, Gogotsi Y, Chen Y. *Nat Commun*, 2015, 6: 8849
- 39 Li G, Zhu M, Gong W, Du R, Eychmüller A, Li T, Lv W, Zhang X. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900188
- 40 Li H, Jing L, Tay RY, Tsang SH, Lin J, Zhu M, Leong FN, Teo EHT. *Chem Eng J*, 2017, 328: 825–833
- 41 Wang M, Zhang T, Mao D, Yao Y, Zeng X, Ren L, Cai Q, Mateti S, Li LH, Zeng X, Du G, Sun R, Chen Y, Xu JB, Wong CP. *ACS Nano*, 2019, 13: 7402–7409
- 42 Lin J, Yuan X, Li G, Huang Y, Wang W, He X, Yu C, Fang Y, Liu Z, Tang C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 44732–44739
- 43 Wang J, Liu D, Li Q, Chen C, Chen Z, Song P, Hao J, Li Y, Fakhrhoseini S, Naebe M, Wang X, Lei W. *ACS Nano*, 2019, 13: 7860–7870
- 44 Yin J, Li X, Zhou J, Guo W. *Nano Lett*, 2013, 13: 3232–3236
- 45 Xu Y, Ren B, Wang S, Zhang L, Liu Z. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 527: 25–32
- 46 Jia C, Bian H, Gao T, Jiang F, Kierzewski IM, Wang Y, Yao Y, Chen L, Shao Z, Zhu JY, Hu L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 28922–28929
- 47 Maleki M, Shokouhimehr M, Karimian H, Beitollahi A. *RSC Adv*, 2016, 6: 51426–51434
- 48 Xue Y, Dai P, Zhou M, Wang X, Pakdel A, Zhang C, Weng Q, Takei T, Fu X, Popov ZI, Sorokin PB, Tang C, Shimamura K, Bando Y, Golberg D. *ACS Nano*, 2017, 11: 558–568
- 49 Zhou L, Zhai YM, Yang MB, Yang W. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 15617–15627
- 50 Song LT, Wu ZY, Zhou F, Liang HW, Yu ZY, Yu SH. *Small*, 2016, 12: 6398–6406
- 51 Chen J, Huang X, Zhu Y, Jiang P. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604754
- 52 Owuor PS, Park OK, Woellner CF, Jalilov AS, Susarla S, Joyner J, Ozden S, Duy LX, Villegas Salvatierra R, Vajtai R, Tour JM, Lou J, Galvão DS, Tiwary CS, Ajayan PM. *ACS Nano*, 2017, 11: 8944–8952
- 53 Yang H, Li C, Yue X, Huo J, Ye F, Liu J, Shi F, Ma J. *Mater Des*, 2020, 185: 108217
- 54 Weng Q, Wang X, Wang X, Bando Y, Golberg D. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3989–4012
- 55 Yao Y, Zhu X, Zeng X, Sun R, Xu JB, Wong CP. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 9669–9678
- 56 Shen D, Zhan Z, Liu Z, Cao Y, Zhou L, Liu Y, Dai W, Nishimura K, Li C, Lin CT, Jiang N, Yu J. *Sci Rep*, 2017, 7: 2606
- 57 Barako MT, Isaacson SG, Lian F, Pop E, Dauskardt RH, Goodson KE, Tice J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 42067–42074
- 58 Bhanushali S, Ghosh PC, Simon GP, Cheng W. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1700387
- 59 Bauer ML, Saltonstall CB, Leseman ZC, Beechem TE, Hopkins PE, Norris PM. *J Heat Transfer*, 2016, 138: 061302
- 60 Li QY, Katakami K, Ikuta T, Kohno M, Zhang X, Takahashi K. *Carbon*, 2019, 141: 92–98
- 61 Hou H, Dai W, Yan Q, Lv L, Alam FE, Yang M, Yao Y, Zeng X, Xu JB, Yu J, Jiang N, Lin CT. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 12091–12097
- 62 Chen Y, Hou X, Kang R, Liang Y, Guo L, Dai W, Nishimura K, Lin CT, Jiang N, Yu J. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 12739–12745
- 63 Dong M, Wang C, Liu H, Liu C, Shen C, Zhang J, Jia C, Ding T, Guo Z. *Macromol Mater Eng*, 2019, 304: 1900010
- 64 Kinloch IA, Suhr J, Lou J, Young RJ, Ajayan PM. *Science*, 2018, 362: 547–553
- 65 Qiu L, Zou H, Wang X, Feng Y, Zhang X, Zhao J, Zhang X, Li Q. *Carbon*, 2019, 141: 497–505
- 66 Jiménez-Saelices C, Seantier B, Cathala B, Grohens Y. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2017, 84: 475–485
- 67 Song J, Chen C, Yang Z, Kuang Y, Li T, Li Y, Huang H, Kierzewski I, Liu B, He S, Gao T, Yuruker SU, Gong A, Yang B, Hu L. *ACS Nano*, 2017, 12: 140–147
- 68 Wang X, Yu Z, Bian H, Wu W, Xiao H, Dai H. *Polymers*, 2019, 11: 660
- 69 Wang X, Yu Z, Jiao L, Bian H, Yang W, Wu W, Xiao H, Dai H. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1051
- 70 Huang J, Zhang B, He M, Huang X, Wu G, Yin G, Cui Y. *J Mater Sci*, 2020, 55: 7337–7350

- 71 Su L, Wang H, Niu M, Fan X, Ma M, Shi Z, Guo SW. *ACS Nano*, 2018, 12: 3103–3111  
 72 Gui X, Wei J, Wang K, Cao A, Zhu H, Jia Y, Shu Q, Wu D. *Adv Mater*, 2010, 22: 617–621  
 73 Kutty RG, Sreejith S, Kong X, He H, Wang H, Lin J, Suenaga K, Lim CT, Zhao Y, Ji W, Liu Z. *Nano Res*, 2018, 11: 6325–6335  
 74 Jiang H, Ma L, Yang Q, Tang Z, Song X, Zeng H, Zhi C. *Solid State Commun*, 2019, 294: 1–5  
 75 Lei W, Portehault D, Liu D, Qin S, Chen Y. *Nat Commun*, 2013, 4: 1777  
 76 Xue Y, Dai P, Jiang X, Wang X, Zhang C, Tang D, Weng Q, Wang X, Pakdel A, Tang C, Bando Y, Golberg D. *J Mater Chem A*, 2015, 4: 1469–1478  
 77 Zhang R, Wan W, Qiu L, Wang Y, Zhou Y. *Appl Surf Sci*, 2017, 419: 342–347

## Research progress in preparation of hexagonal boron nitride aerogels and their applications in thermal conductivity and adsorption

Zhao Zhao<sup>1,2</sup>, Mengnan Qu<sup>2</sup>, Changning Bai<sup>1</sup>, Lulu An<sup>1</sup>, Yuanlie Yu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Science and Technology on Wear and Protection of Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

<sup>2</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

\*Corresponding author (email: [yuanliehl@licp.ac.cn](mailto:yuanliehl@licp.ac.cn))

**Abstract:** Hexagonal boron nitride (*h*-BN) has the similar structure as graphitic material. It has excellent mechanical strength, wide band gap, high chemical oxidation resistance, good electrical insulation and outstanding thermal conductivity, and has attracted increasing attention of many researchers. However, nanoscale *h*-BN is difficult to disperse and easy to agglomerate in solution that greatly restricts its practical applications. *h*-BN based aerogels has low density, good mechanical strength and outstanding thermal conductivity that can be used as ultralight thermal conductive materials or act as thermal conductive fillers in polymer. In addition, *h*-BN based aerogels possess adjustable porous structure, high specific surface area and compressibility, which can be used as an ideal adsorption material to absorb the toxic gas in air or heavy metal ions and organic pollutions in water. Based on the research progress at home and abroad, this article summarizes the preparation methods of *h*-BN based aerogels, such as freeze-drying method, chemical vapor deposition (CVD) process, template method, and composite crosslinking method, etc. Finally, the applications of the *h*-BN based aerogels in heat transfer and adsorption are discussed in detail.

**Keywords:** hexagonal boron nitride, aerogel, thermal conductivity, adsorption property

doi: [10.1360/SSC-2020-0049](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0049)