

氮化硼纳米片剥离法制备及表面改性研究进展

高晓红^{1,2}, 王彦明², 冯辉霞¹

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 河北工程大学 材料科学与工程学院; 河北省改性塑料技术创新中心, 河北 邯郸 056038)

摘要: 综述以六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)粉体为原料制备氮化硼纳米片(boron nitride nanosheet, BNNS)的方法, 归纳原料粒径、溶剂、超声波功率、磨球用量、助剂及预处理工艺等因素对BNNS制备的影响机理; 概述h-BN和BNNS表面修改性的途径和方法, 总结共价改性法和非共价改性法的机理和优缺点。同时提出: 与化学剥离法、液相剥离法、机械剥离法和超临界剥离法相比, 由于h-BN层间的 π - π 共轭和lip-lip作用, 介质增强液相剥离法更加简便、高效, 适合工业化批量生产, 但是需选择恰当的剥离助剂并进一步揭示剥离过程的机理; 由于h-BN结构中B、N原子的化学惰性和局部共轭作用, 纯h-BN和BNNS很难被基于化学反应的共价改性法进行直接修饰; h-BN及BNNS的非共价改性法操作简便, 但以物理作用为基础的非共价改性结合力较弱, 容易在高温、强酸碱等苛刻条件下失效。

关键词: 氮化硼纳米片; 剥离法; 表面改性

中图分类号: TQ174.2⁺1; TB742; TB321

文献标志码: A

Research progress on preparation by exfoliation method and surface modification of boron nitride nanosheets

GAO Xiaohong^{1,2}, WANG Yanming², FENG Huixia¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. College of Materials and Science; Technology Innovation Center of Modified Plastic of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The methods of producing boron nitride nanosheet (BNNS) by using hexagonal boron nitride (h-BN) powder as raw material were reviewed. The influence mechanism of raw material particle size, solvent, ultrasonic power, amount of grinding ball, additives and pretreatment technology on the preparation of BNNS was summarized. The surface modification methods of h-BN and BNNS were summarized, and the mechanism, advantages and disadvantages of covalent and non-covalent modification methods were summarized. Compared with chemical, liquid phase, mechanical and supercritical exfoliation methods, the medium-enhanced liquid phase exfoliation method is more simple, efficient and suitable for industrial batch production due to the π - π conjugation and lip-lip interaction between h-BN layers. However, it is necessary to select appropriate exfoliation additives and further reveal the mechanism of the exfoliation process. Due to the chemical inertia and local conjugation of B and N atoms in the h-BN structure, pure h-BN and BNNS are difficult to be directly modified by the covalent modification method based on chemical reactions. The non-covalent modification method of h-BN and BNNS is simple to operate, but the non-covalent modification method based on physical action has weak binding force and is easy to fail under harsh conditions such as high temperature and strong acid base.

Keywords: boron nitride nanosheets; exfoliation method; surface modification

氮化硼(boron nitride, BN)具有多种不同的晶体结构, 可分为六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)、立方氮化硼(cubic boron nitride, c-BN)、菱方氮化硼(rhombohedral boron nitride, r-BN)和正交

收稿日期: 2022-07-14, 修回日期: 2022-11-17。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 51805140; 河北省自然科学基金项目, 编号: E2018402121; 中央引导地方科技发展资金项目, 编号: 206Z1201G, 216Z1202G。

第一作者简介: 高晓红(1986—), 女, 博士研究生, 研究方向为纳米材料的制备及在润滑领域的应用。E-mail: ga Xiaohong2008@126.com。

通信作者简介: 冯辉霞(1966—), 女, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为纳米材料的制备及应用。E-mail: fenghx@163.com。

氮化硼(orthorhombic boron nitride, o-BN)。

h-BN 具有类石墨结构,被称为白色石墨,层内 B 原子和 N 原子相互交替排列,以 sp^2 杂化结构形成六边网状结构,层间没有化学键,依靠范德华力结合。h-BN 层内无多余的电子,稳定的化学状态使 h-BN 具有较高的电阻率和绝缘性能,因而常被用作绝缘填料。h-BN 层内导热系数可达 $30 \sim 200 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是一种优良的导热填料,常被用于制备绝缘高导热聚合物复合材料。

虽然 h-BN 具有类石墨层状结构,但是与石墨层内的 C—C 键相比,除了 B—N 之间的共价键外,还有部分带有离子键性质的 lip-lip 作用。由于 h-BN 具有牢固的层内结合力,因此原本适用于石墨烯或过渡金属硫化物的剥离方法都无法有效地对 h-BN 进行剥离,尤其是环保且适合工业化生产的少层或单层氮化硼纳米片(boron nitride nanosheets, BNNS)的制备方法仍需要继续探索。此外,h-BN 的化学惰性增加了对其表面修饰的难度,研究如何有效地对 h-BN 进行表面改性以便增强在介质中的分散性和稳定性具有重要的理论意义和实际应用价值。

本文中主要综述以 h-BN 为原料剥离制备单层或少层 BNNS 的方法,以及对 h-BN 及 BNNS 表面改性的方法,分析剥离和改性的机理,旨在推动 h-BN 及其衍生物在材料等相关领域中的应用。

1 剥离法制备 BNNS

由于单层或少层的纳米片层结构表现出与粉体材料不同的性质,因此使得 h-BN、过渡金属硫化物等层状物质的剥离及性能研究成为热点。以 h-BN 粉体为原料制备 BNNS 的方法主要分为化学剥离法、液相剥离法、介质增强液相剥离法、超临界剥离法和机械剥离法等。

1.1 化学剥离法

化学剥离法是指采用化学氧化或离子插层的手段对层状物质进行剥离的制备方法。Hummers 方法制备氧化石墨烯是经典的化学剥离法,与氧化石墨烯相比,虽然 h-BN 层间距略小,层间结合力更强,但改良后的 Hummers 方法仍能实现对 h-BN 的剥离,可将氢离子、二氧化锰插入到 h-BN 的层间,制得层数为 $2 \sim 3$ 的 BNNS 结构; NH_4F 也可以作为插层剂实现少层 BNNS 的剥离制备,并且 NH_4F 还能对 BNNS 边缘悬键进行修饰,进而使 BNNS 表现出一定的铁磁性,拓宽了 BNNS 在自旋电子器件方面的应用^[1]。

由于碱金属原子半径较小,其氢氧化物不仅能实现对 h-BN 的化学剥离,同时还能增加层片结构边缘的羟基数量,因此为后期修饰提供活性位点。随着碱金属阳离子半径减小,剥离效率呈增大的趋势。虽然 NaOH-KOH 热碱体系能实现对 h-BN 的剥离制得 BNNS,但产率仅 0.191% ,远不能满足大批量生产的要求^[2]。除了氢氧化物外, NaCl-KCl 体系也可以制得厚度为 $10 \sim 40 \text{ nm}$ 的 BNNS^[3]。

在电场作用下,尺寸较小的金属阳离子更能有效地插入到层状结构中,从而实现层状结构的剥离。以泡沫锂为阳极,将 h-BN 等层状材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯的混合物作为阴极材料,电解质中的锂离子在电解过程中就能插入到阴极层状材料中,并在简单超声处理后实现层状结构的剥离^[4]。此外,表面活性剂以及能与 h-BN 发生作用的杂原子化合物也能进入到 h-BN 层间结构中,进而改变 h-BN 表面化学状态,促进 h-BN 在溶剂中的剥离。

1.2 液相超声剥离法

液相超声剥离法制备纳米片层结构具有操作简单、不涉及化学反应等特点。以 1,2-二氯乙烷和 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂进行液相超声剥离制备 BNNS 的工作开启了相关研究的热潮^[5-6],随后, Coleman 等^[7]系统研究了采用液相法剥离 MoS_2 、 WS_2 、 TaSe_2 、h-BN 和 Bi_2Te_3 制备相应单层或少层纳米结构的方法以及溶剂、超声功率及原料等关键因素对剥离过程的影响机理。以质子型溶剂甲磺酸代替 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂对 h-BN 进行液相剥离,能将 BNNS 在溶剂中的分散质量浓度由 0.03 g/L 提升到 0.3 g/L ,这是因为在超声波空化作用下,溶剂的表面张力、溶剂分子体积决定了对 h-BN 层状结构的剥离效率;同时,混合溶剂体系能有效避免单一溶剂的弊端,通过提高溶剂与 h-BN 的润湿性,从而实现非有效溶剂向有效溶剂的转变^[8]。Bhimanapati 等^[9]通过对比甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇、叔丁醇(t-BA)及水等溶剂与 h-BN 的润湿性对剥离效果的影响规律,发现当采用叔丁醇和水作为溶剂且 t-BA 和水的体积比为 $3:2$ 时,剥离后的 BNNS 在混合溶剂体系的稳定性最好。

超声波功率对剥离后片层结构的形貌也有很大影响,功率越大,超声所需要的时间越短,但是越容易破坏原有的结构,进而得到较小粒径的纳米片;随着超声功率的增加,剥离效率也逐渐提高,当超声功率为 2 kW 时,仅用 20 min 便实现了对层状化合物在非质子性溶剂(N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜)中的快速剥离^[10]。

在液相超声剥离过程中,原料粒径对剥离制得的纳米结构形貌也有重要影响,大粒径原料经剥离后更倾向于得到纳米片尺寸较小的片层结构,而粒径较小原料倾向于获得完整性较好的纳米片层结构;在液相剥离过程中,液体团簇楔入大粒径的层状结构中更倾向于诱导其结构的碎片化,而楔入小粒径中的液体团簇更容易诱发层间滑移进而得到完整性较好的纳米片层结构^[11],并且在液相剥离前,预先进行球磨不仅能提高制备效率,还能大幅度提高纳米片层结构的产量^[12]。

1.3 介质增强液相剥离法

在液相剥离过程中,适当加入助剂能增强剥离产物在溶剂中的稳定性,进而提高剥离效率。h-BN 充分吸收草酸液体后进行煅烧时,在温度为 800 °C 条件下草酸降解产生的 CO₂ 能使 h-BN 层间距由原来的 3.34 Å 增大到 3.37 Å,仅需超声处理 5 min 便能获得厚度为 3~5 nm 的 BNNS 结构,产率可达 13.6%^[13]。基于相似原理,在温度为 200 °C 条件下,氢气与边缘羟基剧烈反应释放的热量与水分也能使层间距由原来的 3.33 Å 增大至 4.32 Å;与未经氢气处理样品的超声产率 4.6% 相比,经过多次氢气处理后,超声剥离的产率可达 32%;氢气辅助剥离制备氮化硼片状结构流程图如图 1 所示^[14]。

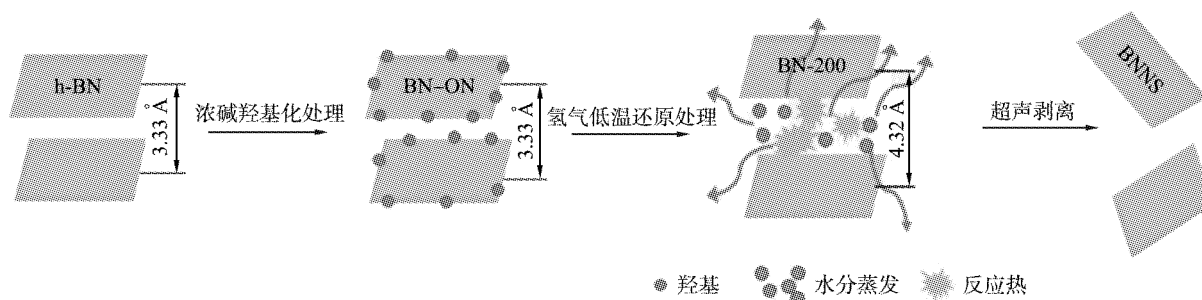


图1 氢气辅助剥离制备氮化硼结构流程图^[14]

Fig. 1 Flowchart of boron nitride preparation by hydrogen assisted exfoliation^[14]

对 h-BN 进行高温预处理,会导致使 h-BN 边缘悬键及 h-BN 表面缺陷处发生氧化产生—OH 进而增大层间距,减小了层间相互作用,提高了液相剥离效率;当 h-BN 在温度为 1 000 °C 条件下预处理后,仅需超声 1 h 后便能获得大量的 BNNS,这种方法为 BNNS 的工业化生产提供了可能^[15]。

与增大层间距不同,h-BN 粉体经液氮急冷处理后的热弛豫过程会导致层片结构上出现细小的裂纹或碎片,进而在毛细管作用下引导溶剂分子进入层内或层间结构中,促进了液相的剥离效率的提高^[16-17]。同样,将粉体反复经历多次快速的冷冻-加热循环处理也能促进水、液氮分子等溶剂进入到层间结构中,加速了层状结构的剥离^[18-19]。

灵活运用温度和饱和蒸气压的关系可使溶剂气化后插入到 h-BN 层间;在 100 MPa 高压均化器中将 h-BN 和异丙醇制备成混合溶液,随着压力的急剧降低,h-BN 层间的异丙醇会快速膨胀气化进而导致 h-BN 层间距增大,层间范德华力减小;经过预处理后的粉体仅需超声 10 min 便能得到 BNNS,产率为 3.2%^[20]。

液相剥离过程中,支化聚乙烯^[21]、十六烷基三甲基溴化铵(hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)^[22]、KCl-ZnCl-明胶^[23]、聚四氟乙烯和全氟-3,6-二环氧-4-甲基-7-癸烯-硫酸的共聚物(商品名 Nafion®)^[24]、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)^[25]等物质不仅能插入到 h-BN 层间结构中,还能增加 h-BN 和 BNNS 在溶液中的稳定性促进 h-BN 的剥离,吸附到 BNNS 表面的化合物还能改变 BNNS 表面化学特性,从而赋予 BNNS 不同的功能。Nafion®在 BNNS 表面的定向排列能够形成质子传

输的快速通道,提高了 BNNS 改性聚合物复合薄膜的质子传导速率。Nafion[®] 修饰氮化硼的过程示意图如图 2 所示。

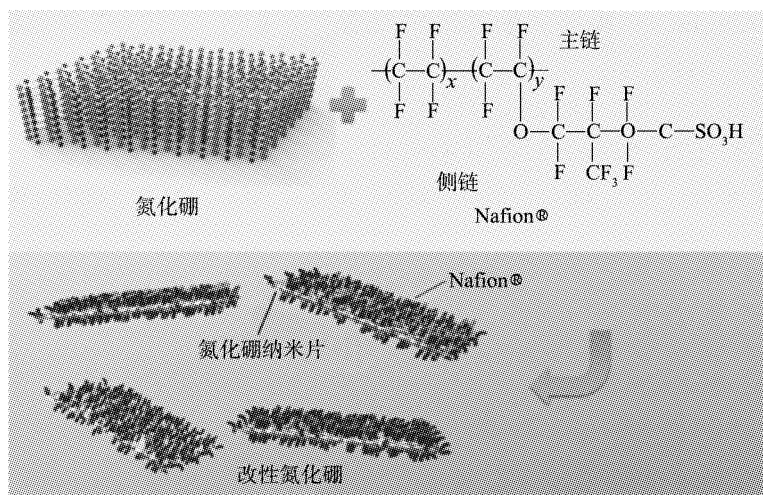


图 2 Nafion[®] 修饰氮化硼的过程示意图^[24]

Fig. 2 Diagram of process of modifying boron nitride with Nafion[®]^[24]

在电场辅助作用下,直接对 h-BN 粉体进行液相剥离,也能得到和原始晶粒尺寸大小相同、层数为 10 ~ 15 的 BNNS,产率高达 47%^[26]。

1.4 超临界剥离法

超临界剥离法是利用层间可挥发化合物的气化-膨胀作用剥离层状结构的方法。超临界流体具有黏度低、表面张力极小等特点,能轻易地插入到层状结构中,因此,通过调控温度和压力便能实现超临界流体在液态和气态之间的转变,进而促进层状结构的剥离。异丙醇-水、水-乙醇和 CO₂ 等不同体系在超临界状态下也能实现对氮化硼的剥离,并且可以得到大纵横比和缺陷较少的少层 BNNS 结构^[27-29]。同时,对粉体进行球磨或剥离过程中加入适当助剂,还能进一步提高剥离效率^[29]。

通过超临界流体法还可以将少层 BNNS 原位分散到聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 中,一方面阻止了纳米片的团聚,另一方面也增强了纳米 BNNS 与 PMMA 的相互作用。与常规的制备方法相比,该方法能有效地阻止纳米片的聚集,制得的 PMMA 复合材料表现出更好的力学性能。超临界流体虽然能实现层状结构的快速剥离,但是制备过程所需设备要求苛刻,生产成本较高^[30]。

1.5 机械剥离法

机械剥离法是指通过转动将机械能以剪切力的形式作用在层状材料上,导致层间产生滑移,进而生成单层或少层 BNNS 结构的方法,但是这种方法一般用时较长,能耗较高,效率较低,同时还会不可避免地引入杂质。机械剥离法主要包括球磨法、黏附剥离法、湿式喷射铣削法和涡流喷射法等,本文中重点介绍应用广泛的球磨法。

在球磨过程中,球磨转速、磨介球用量、磨球直径以及球磨助剂等因素对纳米片的结构、形貌及尺寸有重要影响。当氧化锆磨球的直径为 0.2 ~ 1.0 mm、转速为 600 ~ 800 r/min、磨球体积为磨罐体积的 1/10 时,球磨法能够获得更多的少层 BNNS 结构,产率为 13.8%^[31]。球磨助剂的加入不仅能提高 BNNS 的产率,还能与 BNNS 形成氢键作用,从而有效地防止剥离后的纳米片再次团聚,进而提高剥离效率。球磨过程中添加 5 倍质量的蔗糖能使剥离产率提高至 87%,并同时实现对纳米片的表面修饰,糖类物质辅助球磨法制备修饰 BNNS 的过程如图 3 所示^[32]。常用的球磨助剂还有 NaOH、HBO₃、硅烷偶联剂、氨基酸、尿素等化合物^[33-37]。虽然球磨过程能激发机械化学反应,从而同步地实现对 h-BN 的剥离和 BNNS 的表面修饰,但与碱性物质辅助的化学剥离方法相比,球磨法制得的 BNNS 结构完整性较差,产生的碎片较多,严重影响物理特性^[38]。

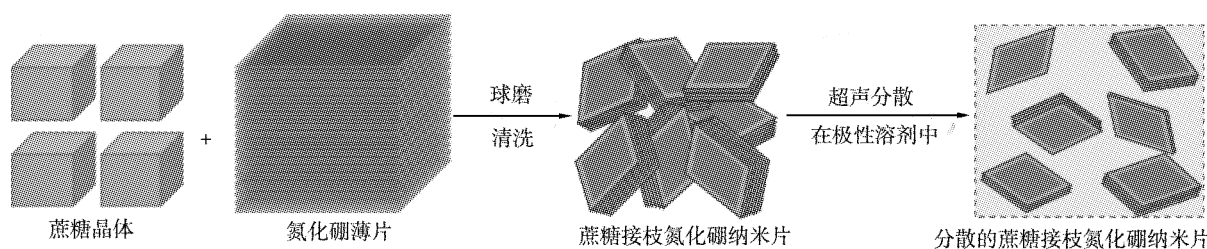


图3 糖类物质辅助球磨法制备修饰 BNNS 的过程示意图^[32]

Fig.3 Diagram of process for preparation and modification of BNNS with ball milling assisted by sugar^[32]

1.6 小结

以 h-BN 粉体为原料剥离制备 BNNS 的方法较多,不同方法所需的设备、采用的工艺条件也有很大差别,剥离效率与 BNNS 的结构完整性也存在较大差距。与化学剥离法、液相剥离法、机械剥离法和超临界剥离法相比,由于 h-BN 层间的 π - π 共轭和 lip-lip 作用,介质增强液相剥离方法显得更加简便、高效,因此,探索一种合适的处理方式或剥离助剂,揭示介质增强液相剥离机理对提高剥离效率和工业化应用显得尤为必要。

2 h-BN 及 BNNS 表面改性

由于 h-BN 结构中 B、N 原子的化学惰性和局部共轭作用,导致纯 h-BN 及 BNNS 很难被直接修饰,因此,对 h-BN 及 BNNS 的改性或功能化具有一定的挑战性。目前常用的改性方法可以分为非共价键改性法和共价键改性法 2 种。非共价键改性法是指通过 π - π 共轭作用、静电作用、氢键或路易斯酸碱作用等将化合物吸附到 h-BN 表面实现表面功能化的方法。共价键改性法是指通过化合物与 h-BN 表面或边缘悬键发生化学键合而实现改性的方法。2 种改性方法各有利弊,相比于操作复杂的共价键改性法,非共价键改性法操作简便,成本低,但在高温、强酸碱等苛刻条件下容易失效。

2.1 非共价键改性法

基于路易斯酸碱理论,h-BN 中的 B 原子可以被看作路易斯酸,具备接受电子的能力,N 原子则被当作路易斯碱,具备提供电子的能力,因此,h-BN 结构中 B、N 原子分别表现出缺电子和富电子的特性。基于 B 原子的缺电子性质,许多含 N、O 等杂原子的化合物均能与 h-BN 产生静电作用,从而被吸附到 h-BN 结构表面,实现对 h-BN 的非共价键功能化修饰。在液相剥离过程中,将十八胺作为超声助剂使用,能一步制得修饰后的 BNNS^[39]。除了小分子化合物,含氮杂原子的高分子化合物也能很好地吸附在 h-BN 表面增强与树脂基体的相容性。

利用共轭作用或氢键对 h-BN 表面进行修饰是一种简洁、高效的方法。含苯环结构的分子可以通过 π - π 共轭作用吸附到 h-BN 表面并改变表面特性,并且这种共轭机制可以通过电极化作用来确定^[40]。同理,具有共轭结构的聚合物,如聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)、PVP 和聚多巴胺(polydopamine, PDA)等,也都能与 h-BN 发生共轭作用^[41-43]。聚合物分子空间结构决定了其与 h-BN 结合力的大小,吸附到 h-BN 表面的聚合物会通过分子链的伸缩运动致使分子链构象发生变化,形成热力学稳定的结构来影响 h-BN 的层间距^[44],因此,选择分子结构适宜的功能化插层剂显得尤为重要。

聚合后结构中带有大量苯环和羟基的儿茶酚、多巴胺和二氢杨梅素等物质引起了广泛关注^[43,45-46],这些分子除了能与 h-BN 产生 π - π 共轭作用外,结构中的羟基还能与 h-BN 表面发生氢键作用,一方面增强了羟基在 h-BN 表面的结合力,另一方面还能提高 h-BN 在树脂中的分散性。同时,PEI、PVP 和 PDA 等物质吸附到 h-BN 表面后,不仅改变了 h-BN 表面的化学特性,还起到一定的桥接作用,为后期 h-BN 的进一步化学或物理修饰提供了活性位点。

利用吸附在 h-BN 表面的 PDA 结构中的—OH,可将双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物接枝到 h-BN 表面,实现 h-BN 颗粒增强和硫化的双功能化,这种方法不仅提高了 h-BN 在橡胶中的分散性能,还提高了 h-BN 与橡胶间的结合力,减小了导热颗粒与基体间的间隙,提高了橡胶的导热性能^[47-48]。

h-BN 通过 PDA 表面接枝含硫硅烷偶联剂参与橡胶固化机理示意图^[47] 如图 4 所示。

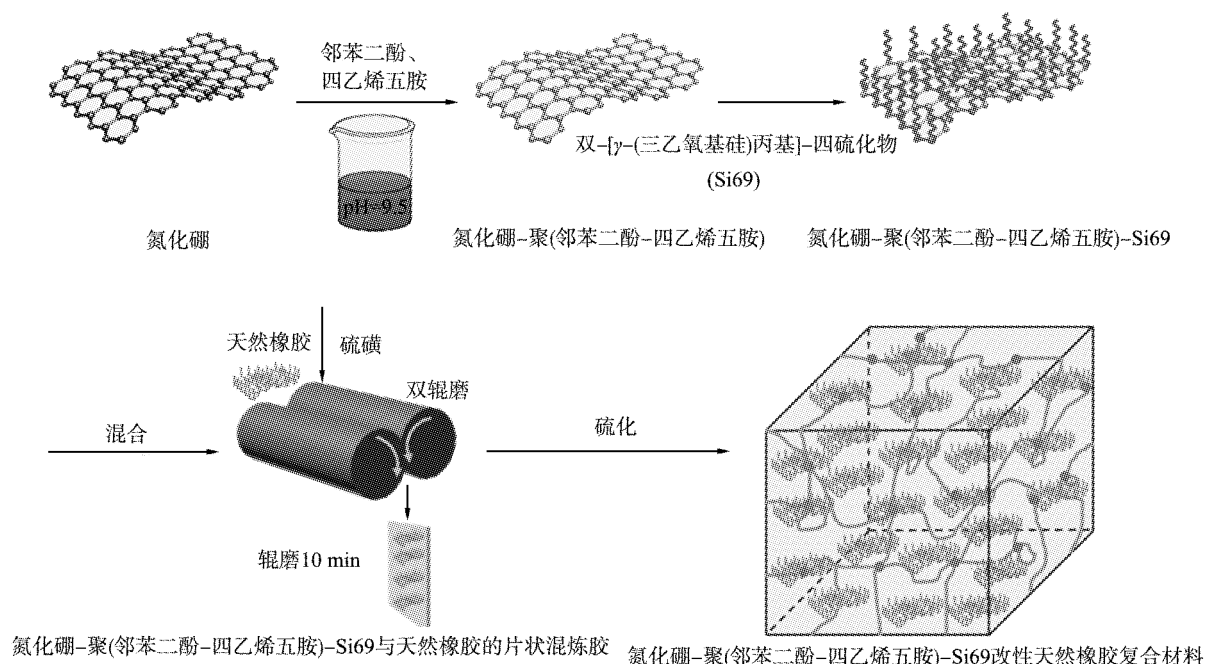


图 4 BN 通过 PDA 表面接枝含硫硅烷偶联剂参与橡胶固化机理示意图^[47]

Fig. 4 Schematic diagram of mechanism of BN's involvement in rubber curing via PDA surface grafting of sulfur-containing silane coupling agent^[47]

以 PVP、PDA 等作为桥接试剂,把功能性纳米颗粒修饰到 h-BN 或 BNNS 表面也可以赋予复合材料不同的性能。例如,将具有良好耐腐蚀性能的 Al_2O_3 接枝到 h-BN 表面后,能赋予环氧树脂复合材料优异的抗腐蚀性能,与纯环氧树脂相比,防腐性能提高了 3 个数量级^[43]。在层状结构上引入 SiO_2 、 Fe_3O_4 , 可以提高聚合物复合材料的导热性能,纳米颗粒@PVP-h-BN 改性的复合材料表现出比 h-BN 改性复合材料更优异的导热性能。纳米颗粒和层状 h-BN 在树脂中形成良好的三维网状导热路径,纳米颗粒还能填补层状 h-BN 与树脂基体间的间隙,减小了树脂在热传导过程中的阻力,从而大幅度提高了树脂的导热性能^[42,49]。 SiO_2 @BNNS 的制备过程^[42] 如图 5 所示。

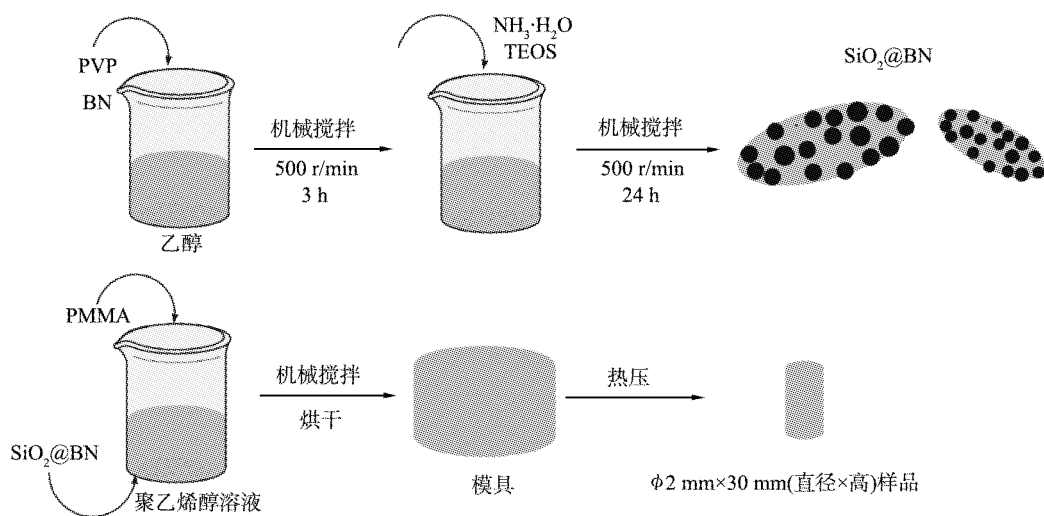


图 5 SiO_2 @BNNS 的制备过程示意图^[42]

Fig. 5 Schematic diagram of preparation process of SiO_2 @BNNS^[42]

PDA 不仅能赋予 h-BN 在润滑油中良好的分散性能,也能促进 h-BN 在摩擦副表面上的富集,诱导摩擦化学的发生,使润滑油表现出良好的减摩抗磨性能^[50-51]。同时,PDA 分子链中的羟基也为纳米颗粒的生长提供了活性位点,使纳米颗粒能均匀地分散到层状结构的表面,进一步增强了零维纳米材料和二维层状材料在摩擦过程中的协同作用^[52-53]。

虽然基于 π - π 共轭作用、氢键及静电作用的非共价键修饰过程操作简便且经济可行,但是在苛刻的工况下,以这种较弱的相互作用力为基础的非共价修饰也会失效。通过分子动力学模拟可以阐明二级微扰稳定化能对 h-BN 与(4E)-4-(2-咪唑基亚甲基)-2-甲基-1,3-噁唑-5(4h)-酮的吸附作用机制,并确定化合物在 h-BN 表面的物理脱附温度,为非共价修饰机制和应用提供理论基础^[54],因此,在苛刻的应用工况条件下,共价键修饰的改性方法显得更有优势。

2.2 共价键改性法

虽然在 h-BN 和 BNNS 的制备过程中,会导致在表面或边缘产生 —NH_2 或 —NH— ,但是这些基团数量太少,并不能对 h-BN 和 BNNS 进行有效地化学改性。通过对 h-BN 结构中 B、N 原子处的缺陷进行适当的处理,可以在结构中引入 —NH_2 ,改性后的 NH_2 -BNNS 表现出较好的耐酸碱、耐热和抗氧化等性能,为进一步的化学改性提供了便利。

在 h-BN 中引入氨基常用的方法为球磨法和等离子体辐照法。在高能球磨的作用下,球磨过程中,尿素分解生成的 N—H 会在 h-BN 表面的缺陷处形成氨基^[48]。体积分数为 85% 氮气和 15% 氢气的混合气体、氨气等离子体也可以使 h-BN 表面产生氨基^[55]。在氨气等离子体作用下,伴随着电荷转移到 h-BN 层内, NH_3 会接枝到 B 原子上形成 —NH_2 。当氨衍生物中含有供电基团时,N 原子更易于与 B 原子发生化学键合,反之,含有吸电子基团时则更倾向于物理静电作用。虽然等离子体轰击方法操作简便,但是在轰击的同时也会消除其他的含氧官能团,导致 h-BN 表面整体的反应活性降低^[56]。B 原子上接枝氨基后会引发层内硼氮环极化程度降低,导致环内原子的反应活性降低,从而使氨基化 h-BN 表面的化学反应仅限于氨基甲酸酯化反应和酰胺化反应^[57]。

相对于羟基功能化,h-BN 表面的氨基更有利于后期的表面化学修饰,但是考虑到氨基参与的反应过程中存在所用试剂毒性较大和反应条件苛刻等弊端,使得 h-BN 表面羟基功能化的普适性更强。虽然 h-BN 表面的 —OH 基团能增强与聚氨酯(polyurethane, PU)、PVA 等聚合物的浸润性,但是 h-BN 表面的化学惰性使得 —OH 只能在强氧化条件下并伴随着结构破坏时才会在 h-BN 表面缺陷或边缘处产生。

除了强酸及强碱,过氧化物也能诱导 B—N 键的断裂,在 BNNS 表面缺陷处产生过氧基或 —OH 等基团,从而改善 BNNS 表面化学性质。以过氧化二叔丁基为中间体,在高温条件下 BNNS 引发的自由基反应可将叔丁氧基接枝在 B 原子上,经水解即可得表面羟基化的 BNNS^[58]。与表面自由基氧化不同,强酸体系可以直接对 h-BN 边缘进行氧化,从而增加边缘的羟基数量,为下一步硅烷偶联剂的化学修饰提供活性位点^[9-10],但是这种方法不仅会产生废酸,而且反应过程还会破坏 h-BN 结构的规整性,不适用于对片层结构要求苛刻的研究体系。

在复合材料的制备过程中,羟基化的 h-BN 能与聚合物中的羟基或羧基等基团发生化学反应,增强填料与基体间的界面结合力。对于分子链结构中不含极性官能团的聚合物,还需对羟基化后的 h-BN 进行硅烷偶联剂改性,以提高 h-BN 与聚合物之间的浸润性。同时,还可以通过选择硅烷偶联剂的种类、控制偶联剂分子链长度,来调节 h-BN 边缘化学特性及 h-BN 和聚合物间的界面距离^[59-60]。修饰到 h-BN 表面的 KH550 不仅能增强 h-BN 与环氧树脂的润湿性,还能作为固化剂参与到环氧树脂的固化过程中,增强与基体的结合力^[60],然而,硅烷偶联剂的用量还需适当,否则会产生因极化和氢键作用导致的界面作用力减小的现象。

与常规化学反应修饰法相比,机械能激发的化学反应不存在废酸处理的问题,还能同步实现层状材料的剥离和修饰。球磨过程中加入的硅烷偶联剂^[35,59-60]、氨基酸^[36]、尿素^[48]、 NaOH ^[33]、糖类^[32]等物质,在层状材料与磨介的反复碰撞、剪切作用下,能激发活性物质与 h-BN 边缘或表面的化学反应得到修饰产物,还能对 BNNS 起到一定的保护作用。氨基酸修饰 BNNS 改性 PVA 复合材料的制备过程^[47]如图 6 所示。

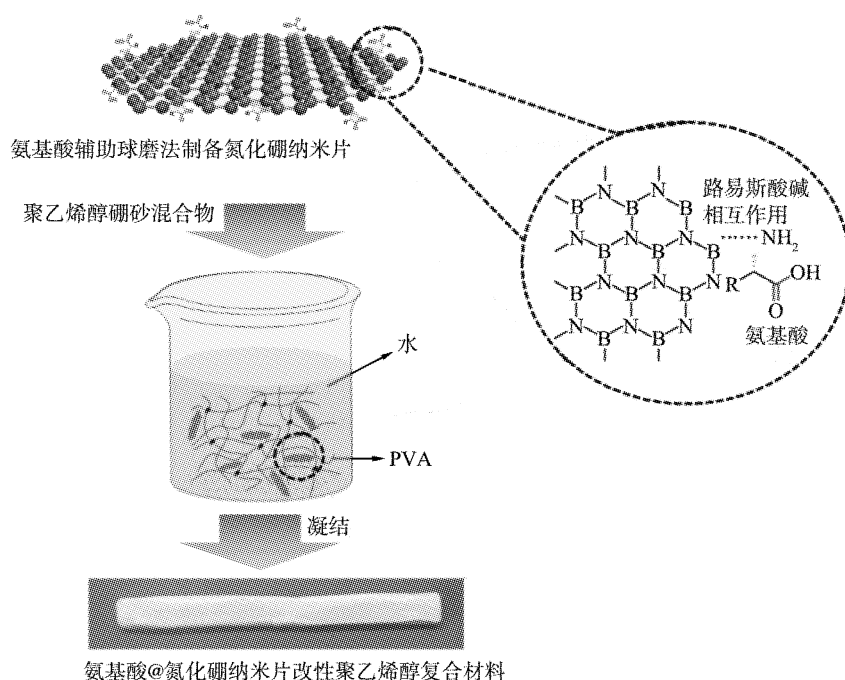


图 6 氨基酸修饰 BNNS 改性 PVA 复合材料的制备过程示意图^[47]

Fig. 6 Schematic diagram of preparation process of amino acid modified BNNS modified PVA composite^[47]

2.3 小结

h-BN 结构中 B、N 原子的化学惰性和局部共轭作用,导致纯 h-BN 及 BNNS 很难被直接进行共价修饰,操作简便的非共价改性显得非常必要;但非共价改性也存在结合力较弱的缺点,非共价改性容易在高温、酸碱等条件下失效,因此对 h-BN 或 BNNS 的表面修饰应根据具体的工况选择合适的改性方法,以满足实际需求。

3 总结

以 h-BN 粉体为原料剥离法制备 BNNS 的方法已经有较多报道,但是大批量、可控的制备工艺仍然值得深入研究。本文中总结了以 h-BN 粉体为原料剥离制备 BNNS 的方法,以及对 h-BN 与 BNNS 表面改性的方法。

1) 以 h-BN 粉体为原料剥离法制备 BNNS 的方法较多,不同方法所需的设备、采用的工艺条件也有很大差别,剥离效率与 BNNS 的结构完整性也存在较大差距。与化学剥离法、液相剥离法、机械剥离法和超临界剥离法相比,由于 h-BN 层间的 π - π 共轭和 lip-lip 作用,介质增强液相剥离法显得更加简便、高效,因此,探索一种合适的处理方式或剥离助剂,揭示介质增强液相剥离机理,对提高剥离效率和工业化应用水平显得尤为必要。

2) h-BN 结构中 B、N 原子的化学惰性和局部共轭作用,导致纯 h-BN 及 BNNS 很难被直接进行共价修饰,操作简便的非共价改性显得非常必要;但是,非共价改性也存在结合力较弱的缺点,非共价功能化容易在高温、酸碱等苛刻条件下失效,因此,对 h-BN 或 BNNS 的表面修饰应根据具体的使用工况选择合适的改性方法,以满足实际需求。

参考文献 (References):

- [1] DU M, LI X L, WANG A Z, et al. One-step exfoliation and fluorination of boron nitride nanosheets and a study of their magnetic properties[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 126(14): 3719–3723.
- [2] LI X L, HAO X P, ZHAO M W, et al. Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides[J]. Advanced Materials, 2013, 25(15): 2200–2204.

- [3]田亮,梁峰,李俊怡,等. 熔盐氮化法制备六方氮化硼纳米片[J]. 机械工程材料, 2018, 42(4): 44–47.
- [4]ZENG Z Y, SUN T, ZHU J X, et al. An effective method for the fabrication of few-layer-thick inorganic nanosheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(36): 9052–9056.
- [5]HAN W Q, WU L J, ZHU Y M, et al. Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(22): 223103.
- [6]ZHI C Y, BANDO Y, TANG C C, et al. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(28): 2889–2893.
- [7]COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568–571.
- [8]WANG Y, SHI Z X, YIN J. Boron nitride nanosheets large-scale exfoliation in methane sulfonic acid and their composites with polybenzimidazole[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11371–11377.
- [9]BHIMANAPATI G R, KOZUCH D, ROBINSON J A. Large-scale synthesis and functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(20): 11671–11675.
- [10]MITTAL G, RHEE K Y, PARK S G. Processing and characterization of PMMA/PI composites reinforced with surface functionalized hexagonal boron nitride[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 415(1): 49–54.
- [11]NIE X, LI G, JIANG Z, et al. Co-solvent exfoliation of hexagonal boron nitride: effect of raw bulk boron nitride size and co-solvent composition[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(6): 1035.
- [12]GÜLER S H. The production of boron nitride nanosheets using liquid-phase exfoliation assisted by ball milling process[J]. *Optoelectronics Advanced Materials*, 2018, 12(11/12): 754–758.
- [13]CHENG Z L, MA Z S, DING H L, et al. Environmentally friendly, scalable exfoliation for few-layered hexagonal boron nitride nanosheets (BNNSs) by multi-time thermal expansion based on released gases[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(46): 14701–14708.
- [14]YUANG F, JIAO W C, YANG F, et al. Scalable exfoliation for large-size boron nitride nanosheets by low temperature thermal expansion-assisted ultrasonic exfoliation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(25): 6359–6368.
- [15]ANDRIANI Y, SONG J, LIM P C, et al. Green and efficient production of boron nitride nanosheets via oxygen doping-facilitated liquid exfoliation[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 4909–4917.
- [16]DUONG N M H, GLUSHKOV E, CHERNEV A, et al. Facile production of hexagonal boron nitride nanoparticles by cryogenic exfoliation[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(8): 5417–5422.
- [17]WANG Y, LIU Y, ZHANG J F, et al. Cryo-mediated exfoliation and fracturing of layered materials into 2D quantum dots[J]. *Science Advance*, 2017, 3(12): e1701500.
- [18]ACHARYA L, BABU P, BEHERA A, et al. Novel synthesis of boron nitride nanosheets from hexagonal boron nitride by modified aqueous phase bi-thermal exfoliation method[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 35(2): 239–242.
- [19]CHAO Y H, LIU M, PANG J Y, et al. Gas-assisted exfoliation of boron nitride nanosheets enhancing adsorption performance[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 18838–18843.
- [20]SHANG J Q, XUE F, FAN C J, et al. Preparation of few layers hexagonal boron nitride nanosheets via high-pressure homogenization[J]. *Materials Letters*, 2016, 181: 144–147.
- [21]YE H J, LU T M, XU C F, et al. Liquid-phase exfoliation of hexagonal boron nitride into boron nitride nanosheets in common organic solvents with hyperbranched polyethylene as stabilizer[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2018, 219(6): 1700482.
- [22]NAIR M R, SURENDRAN S V, BINDHU B. Efficient mixed solvent strategy for boron nitride exfoliation[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2019, 2100(1): 020010.
- [23]ORTIZ D G, POCHAT-BOHATIER C, CAMBEDOUZOU J, et al. Exfoliation of hexagonal boron nitride (h-BN) in liquid phase by ion intercalation[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(9): 716.
- [24]JIA W, TANG B B, WU P Y. Novel composite proton exchange membrane with connected long-range ionic nanochannels constructed via exfoliated nafion-boron nitride nanocomposite[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(17): 14791–14800.
- [25]翟佳欣,李国华,甘思平,等. CuCo/BNNSs 纳米催化剂对固态储氢材料氨硼烷水解的催化性能[J]. 无机化学学报, 2020, 36(2): 241–252.

- [26] LU H L, RONG M Z, ZHANG M Q. Large area few layers hexagonal boron nitride prepared by quadrupole field aided exfoliation[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(12): 12LT01.
- [27] THANGASAMY P, SATHISH M. Supercritical fluid processing: a rapid, one-pot exfoliation process for the production of surfactant-free hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Crystal Engineering Communication*, 2015, 17(31): 5895–5899.
- [28] NWANONENYI C C, PATEL A K, WANG P, et al. Supercritical fluid processing of boron nitride nanosheets for polymeric nanocomposites of superior thermal transport properties[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2021, 167: 105035.
- [29] TIAN X J, LI Y, CHEN Z, et al. Shear-assisted production of few-layer boron nitride nanosheets by supercritical CO₂ exfoliation and its use for thermally conductive epoxy composites[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 11794.
- [30] 王腾飞, 孙长久, 孔德玉, 等. 超临界流体快速膨胀制备和分散氮化硼纳米片及其高分子复合材料的构建[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(6): 65–70.
- [31] DEEPIKA L, LI L H, GLUSHENKOV A M, et al. High-efficient production of boron nitride nanosheets via an optimized ball milling process for lubrication in oil[J]. *Scientific Repors*, 2014, 4(1): 7288.
- [32] CHEN S H, XU R Z, LIU J M, et al. Simultaneous production and functionalization of boron nitride nanosheets by sugar-assisted mechanochemical exfoliation[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(10): 1804810.
- [33] LEE D, LEE B, PARK K H, et al. Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 1238–1244.
- [34] CAO C C, XUE Y M, LIU Z Y, et al. Scalable exfoliation and gradable separation of boric-acid-functionalized boron nitride nanosheets[J]. *2D Materials*, 2019, 6(3): 035014.
- [35] JONI I M, BALGIS R, OGI T, et al. Surface functionalization for dispersing and stabilizing hexagonal boron nitride nanoparticle by bead milling[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 388(1): 49–58.
- [36] YANG N, JI H F, JIANG X X, et al. Preparation of boron nitride nanoplatelets via amino acid assisted ball milling: towards thermal conductivity application[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9): 1652.
- [37] LEI W W, MOCHALIN V N, LIU D, et al. Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization[J]. *Nature Communication*, 2015, 6(12): 8849.
- [38] WANG Z D, MEZIANI M J, PATEL A K, et al. Boron nitride nanosheets from different preparations and correlations with their material properties[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(40): 18644–18653.
- [39] RAMASAMY M R, RAHAMAN A, KIM B K. Influence of oleylamine-functionalized boron nitride nanosheets on the crystalline phases, mechanical and piezoelectric properties of electrospun PVDF nanofibers[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 203(3): 108570.
- [40] ZHI Y C, BANDO C C, TANG S, et al. Characteristics of boron nitride nanotube-polyaniline composites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 44(48): 7929–7932.
- [41] HUANG K, LIANG L, CHAI S, et al. Aminopolymer functionalization of boron nitride nanosheets for highly efficient capture of carbon dioxide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(31): 16241–16248.
- [42] TANG Y L, XIAO C, DING J W, et al. Synergetic enhancement of thermal conductivity in the silica-coated boron nitride (SiO₂@BN)/polymethyl methacrylate (PMMA) composites[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2020, 298: 385–393.
- [43] WAN P Y, ZHAO N, QI F G, et al. Synthesis of PDA-BN@f-Al₂O₃ hybrid for nanocomposite epoxy coating with superior corrosion protective properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146: 105713.
- [44] WANG J M, ZHANG L Z, WANG L F, et al. Two-dimensional boron nitride for electronics and energy applications[J]. *Energy and Environmental Materials*, 2022, 5(1): 10–44.
- [45] YANG D, KONG X X, NI Y F, et al. Novel nitrile-butadiene rubber composites with enhanced thermal conductivity and high dielectric constant[J]. *Composites; Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 124: 105447–105455.
- [46] XIAO H, ZHANG Z P, HUANG Z X, et al. Highly thermally conductive superior flexible and surface metallisable boron nitride paper fabricated by a facile and scalable approach[J]. *Composites Communications*, 2021, 23: 100584–100590.
- [47] YANG D, WEI Q G, YU L Y, et al. Natural rubber composites with enhanced thermal conductivity fabricated via modification of boron nitride by covalent and non-covalent interactions[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 202: 108590–108596.
- [48] YANG D, NI Y F, KONG X X, et al. Mussel-inspired modification of boron nitride for natural rubber composites with high

- thermal conductivity and low dielectric constant[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 177: 18–25.
- [49] KIM Y J, KIM J H. Fabrication of Fe_3O_4 coated boron nitride nanoplatelets by liquid-phase exfoliation for thermally enhanced epoxy composites via magnetic alignment[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 188: 107961.
- [50] LIU C L, TANG G B, SU F H, et al. Functionalised h-BN as an effective lubricant additive in PAO oil for MoN coating sliding against Si_3N_4 ball[J]. *Lubrication Science*, 2021, 33(2): 33–42.
- [51] GAO X H, WANG Y Z, LI P, et al. Effect of copper oxide@boron nitride nanosheet hybridnanocomposite on tribological properties of paraff in liquid[J]. *SN Applied Science*, 2022, 4: 212.
- [52] WU L F, YANG M M, YUAN Y Y et al. Facile synthesis of $\text{CuO/g-C}_3\text{N}_4$ hybrids for enhancing the wear resistance of polyimide composite[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 116:463–470.
- [53] JIANG F, CUI X L, SONG N, et al. Synergistic effect of functionalized graphene/boron nitride on the thermal conductivity of polystyrene composites[J]. *Composites Communications*, 2020, 20: 100350.
- [54] ESMAEILI S, SAMADIZADEH M, KHALEGHIAN M. Evaluating role of the π - π ($\pi = \pi$ and/or CH) stacking interactions in adsorption of the (4E, 4E)-4-(4-hydroxyphenyldiazenyl)-N-((furan-2-Yl)methylene) benzenamine antibacterial in armchair boron nitride nanotube[J]. *Chemicke Zvesti*, 2020, 74: 2991–3000.
- [55] WU X J, AN W, ZENG X C. Chemical functionalization of boron-nitride nanotubes with NH_3 and amino functional groups[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(36): 12001–12006.
- [56] DAI X J, CHEN Y, CHEN Z Q, et al. Controlled surface modification of boron nitride nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(24): 245301–245308.
- [57] REN Y Y, WU Y, XIAO B, et al. Heat transport and surface functionalization in nanocomposites of boron nitride nanotubes and polyethylene[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(15): 9604–9610.
- [58] SAINSBURY T, SATTI A, MAY P, et al. Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(45): 18758–18771.
- [59] CHENG H, ZHAO K, GONG Y, et al. Covalent coupling regulated thermal conductivity of poly(vinyl alcohol)/boron nitride composite film based on silane molecular structure[J]. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137: 106026.
- [60] ROSELY C V S, JOSEPH A M, LEUTERITZ A, et al. Phytic acid modified boron nitride nanosheets as sustainable multifunctional nanofillers for enhanced properties of poly(L-lactide)[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2020, 8(4): 1868–1878.

(责任编辑:刘鲁宁)