http://pmse.scu.edu.cn

预膨胀制备氮化硼纳米片及其导热复合材料性能

王 晨[1]，聂向导[2]，彭思侃[1]，柴瑞瑞[2]，石贤斌[2]，班露露[2]，赵亚星[2]，桑欣欣[2]
（1. 中国航发北京航空材料研究院，北京 100095；2. 江南大学 化学与材料工程学院
合成与生物胶体教育部重点实验室，江苏 无锡 214122）

摘要：由六方氮化硼(h-BN)剥离制备氮化硼纳米片（BNNS）需破坏相邻层中B与N原子交替堆积产生的Lip-lip作用，因此，单层或少层BNNS制备效率低是限制其广泛应用的重要原因。文中采用预先膨胀辅助液相超声的方法，利用碳酸氢铵受热分解产生CO_2和NH_3气体插层到h-BN层间，得到预先膨胀的h-BN，后经超声处理成功制备了横向尺寸约1 μm、厚度2.5 nm的高质量BNNS。所得BNNS与纤维素纳米纤维（CNF）经溶液共混、抽滤，制得了CNF/BNNS复合材料。当CNF/BNNS复合材料中BNNS质量分数为50%时，复合材料的面内热导率高达18.85 W/(m·K)，相比较基体提高了3.5倍，高度取向的超薄BNNS在基体内形成了有效的导热通路，使得复合材料的导热性能得到显著提高。

关键词：六方氮化硼；预膨胀；剥离；纤维素纳米纤维；导热
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）12-0103-08

随着电子器件功率密度的增加，有效的热管理成为保证器件安全、稳定运行的关键。聚合物基导热复合材料是一类重要的热管理材料，常通过添加高导热填料来提高其导热性能[1~3]。六方氮化硼（h-BN）具有优异的导热和电绝缘性，但块状h-BN的热导率(200~400 W/(m · K))远低于其对应的单层或者少层的六方氮化硼纳米片(BNNS，400~2000 W/(m · K))[4,5]。BNNS可以通过破坏h-BN层间相互作用剥离制备得到。然而h-BN中B与N电负性差异致使层间相互作用强[6,7]，导致h-BN的剥离困难，BNNS制备效率低。因此，高效制备高质量BNNS显得尤为重要。

液相超声剥离制备BNNS具有方法简单、晶体结构完整、径厚比更大、易于功能化等优点，所得BNNS具有更高的导热性能。然而，单一超声处理存在剥离效率低、BNNS分散液稳定性差等问题。因此，在液相超声前对h-BN进行预处理成为提高剥离效率的有效手段。例如，将h-BN加热至1300~1400 ℃再淬火处理，超声处理8 h，其剥离产率达到15%~20%[8,9]；通过预浸润草酸高温膨胀h-BN，液相超声5 min剥离产率达13.6%[10]；在氢气中200 ℃处理诱导羟基功能化的h-BN热还原扩大层间距，液相超声1 h后，剥离所得BNNS的产率约26%[11]。以上方法都存在预处理温度高、过程复杂等问题，因此，发展低温、简便的预处理方法实现h-BN的高效液相剥离具有重要意义。

本文利用NH_4HCO_3低温易分解产生NH_3和CO_2气体来预先膨胀h-BN，再由膨胀后的h-BN液相超声制备BNNS，剥离效率得到提高；将所得BNNS填充到纤维素纳米纤维（CNF）中制得了CNF/BNNS复合材料，并对复合材料的断裂面形貌、热稳定性、导热及散热性能进行了探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸氢铵：分析纯，国药集团化学试剂有限公

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0226
收稿日期：2023-01-04
基金项目：国家自然科学基金资助项目（21803025）；江苏省自然科学基金资助项目（BK20180583）；江苏省重点研发计划（BE2022087）
通讯联系人：王晨，主要从事纳米复合材料研究，E-mail: wangc6147@126.com；
桑欣欣，主要从事导热高分子复合材料研究，E-mail: sangxx@jiangnan.edu.cn

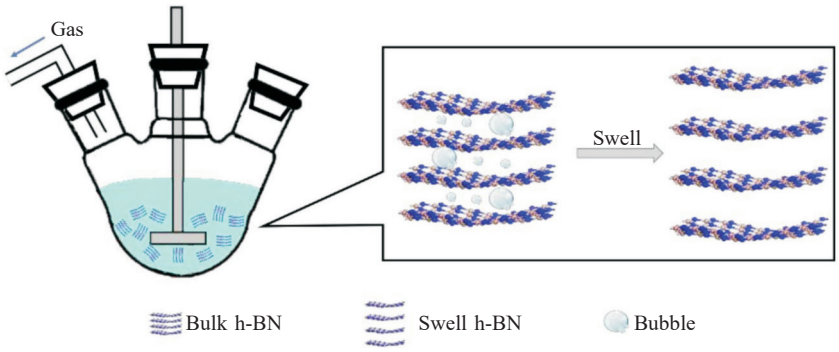


Fig. 1 Schematic representation of h-BN pre-swelling

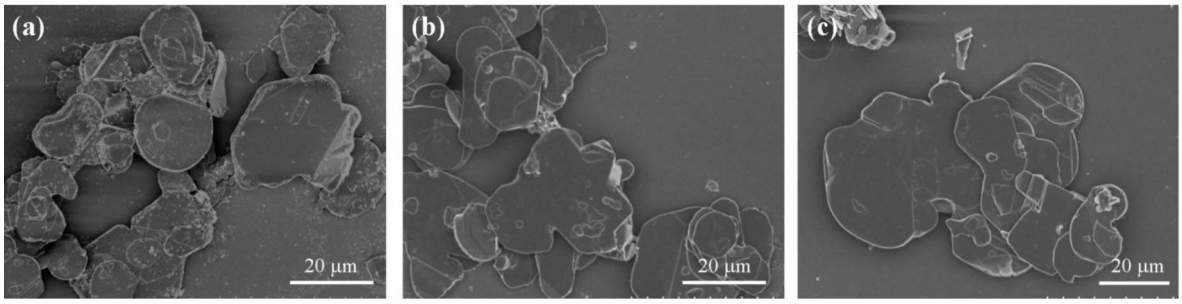


Fig. 2 SEM images of raw h-BN and pre-expanded h-BN with different swelling time
(a): pristine h-BN; (b): pre-expanded h-BN for 12 h; (c): pre-expanded h-BN for 24 h

司；异丙醇（IPA）：分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；h-BN: ≥99%，丹东日进科技有限公司；CNF：质量分数1%，浙江金加浩绿色纳米材料股份有限公司。

X射线衍射仪：D8，德国布鲁克科技有限公司；显微共聚焦拉曼光谱仪：inVia，英国雷尼绍贸易有限公司；场发射扫描电子显微镜：S-4800，日本HITACHI公司；透射电子显微镜：JEM-2100plus，日本JEOL公司；原子力显微镜：MuLtimode 8，德国布鲁克科技有限公司；激光导热仪：LFA467，德国耐驰公司；热重分析仪：TGA/DSC1/1100SF，梅特勒-托利多有限公司；红外照相机：FLIR E6，美国菲利尔公司。

1.2 BNNS的制备

首先配制1 mol/L的NH_4HCO_3水溶液，取1 g h-BN分散于100 mL的NH_4HCO_3溶液中，80 ℃加热分别搅拌12 h和24 h，结束后用去离子水洗涤、过滤产物，80 ℃干燥，得到预先膨胀的h-BN，过程如Fig.1所示。将预先膨胀的h-BN以3 mg/mL的浓度分散于IPA中，用超声波细胞破碎仪以200 W的功率分别超声2 h，5 h和8 h，超声5 s，停止1 s。分散液以2000 r/min 离心15 min，除去未剥离的h-BN，上清液以10000 r/min的速度离心15 min，收集BNNS备用。

1.3 CNF/BNNS复合材料的制备

配置浓度0.1% CNF水溶液，将BNNS重新分散于IPA中，不同量的BNNS/IPA分散液与CNF水溶液混合均匀，真空抽滤制成薄膜，室温干燥得到不同BNNS质量分数的CNF/BNNS-x（x=10%，20%，30%，40%，50%）复合材料。

1.4 测试与表征

1.4.1 X射线衍射分析：以Cu Kα为发射源，扫描速度5 (°)/min，范围5°~60°，对样品进行X射线粉末衍射分析（XRD）。

1.4.2 显微共聚焦拉曼光谱分析：采用785 nm的激发器0.5%的功率激发光源。

1.4.3 形貌表征：场发射扫描电子显微镜（SEM）分析前将粉末样品固定在导电胶上，对样品表面进行喷金处理，加速电压为15 kV；取少量BNNS的乙醇分散液滴在铜网上，在工作电压100 kV的透射电子显微镜（TEM）上观察样品形貌；取BNNS的乙醇分散液滴在硅片表面，在原子力显微镜（AFM）上采用轻敲模式测试BNNS厚度。

1.4.4 热稳定性分析：热失重（TGA）分析的温度范围为40~800 ℃，升温速率为20 ℃/min，N_2流速50 mL/min。

1.4.5 导热性能测试：采用激光导热仪进行导热性能测试，测试样品为直径 25 mm、厚度 0.1 mm 的圆片品，测试前进行喷石墨处理。

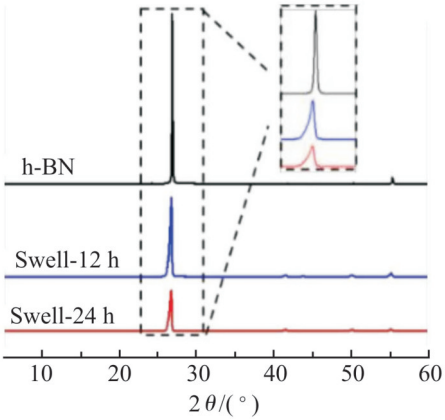


Fig. 3 XRD patterns of h-BN before and after swelling

2 结果与讨论

2.1 预先膨胀 h-BN

将 h-BN 分散于 NH_4HCO_3 水溶液中，在 80 ℃机械搅拌一定时间，进行 h-BN 的预膨胀处理。在加热搅拌过程中，NH_4HCO_3 受热分解产生 CO_2，NH_3 等气体，气体易扩散插层到 h-BN 的层间，促使 h-BN 的层间距增大，得到预先膨胀的 h-BN。Fig.2(a)为原始 h-BN 的 SEM 照片，其横向尺寸约有 20~30 μm，呈现出较大的厚度。在 NH_4HCO_3 水溶液分别搅拌 12 h 和 24 h 后，得到的预先膨胀 h-BN 的 SEM 如 Fig.2(b) 和 Fig.2(c)所示。膨胀后的 h-BN 依然保留与原始 h-BN 相近的横向尺寸，但可以从其侧面观察到其厚度有所减薄，层间出现滑移。

采用 XRD 对膨胀前后 h-BN 的晶体结构进行表征，结果如 Fig.3 所示。原始 h-BN 浸泡 NH_4HCO_3 水溶液 12 h 而未经加热处理时，其(002)晶面的衍射峰为 26.83°，而加热 NH_4HCO_3 水溶液生成气体膨胀 h-BN 后，其(002)晶面的衍射峰强度明显变弱，并且出现展宽，且峰的位置向低角度发生移动，分别移动到膨胀 12 h 后的 26.69° 和膨胀 24 h 后的 26.67°。结果表明，NH_4HCO_3 受热分解产生的气体插入到 h-BN 层间，使 h-BN 层间距增大[12]，得到预先膨胀的 h-BN。但随着膨胀时间的延长，NH_4HCO_3 溶液浓度逐渐降低，生成的气体减少，膨胀效果有限，导致(002)晶面对应的衍射峰位置变化不大。

2.2 BNNS 的制备及结构表征

对膨胀后的 h-BN 进行超声处理制备 BNNS，与仅使用超声方法制备 BNNS 的产率进行比较，其结果汇总于 Tab.1 中。采用预先膨胀的 h-BN 进行液相超声剥离时，随着超声时间的延长，BNNS 的产率明显提高。相较于单一超声处理，使用预先膨胀-超声两步法制备的 BNNS 具有较高的产率，膨胀 12 h 和 24 h 后再超声 8 h 时的 BNNS 产率分别为 25.9% 和 27%，比在 IPA（23.6%）和 DMF（24.5%）中超声 24 h 有更高的产率。但相同超声时间时，预先膨胀处理 12 h 和 24 h，其剥离的效果相近。使用膨胀 12 h 后再超声 8 h 的条件制备 BNNS 时，BNNS 的制备效率能得到有效提升。缩短 BNNS 制备所用的超声时间，能有效缓解超声带来的环境噪音污染。

对最优条件下制备的 BNNS 形貌进行表征，结果如 Fig.4 所示。SEM 照片如 Fig.4(a)所示，可以观察到，BNNS 横向尺寸约 1 μm，因片层薄而使得边缘呈现卷曲状。TEM 照片见 Fig.4(b)，BNNS 同样显示出微米级别的横向尺寸和薄而透明的结构。使用 AFM 对 BNNS 厚度进行测试，如 Fig.4(c)，其显

Tab. 1 Exfoliation h-BN yields measured under different conditions

Solvents	Experimental conditions	Yields of BNNS /%
IPA	Pre-expansion 12 h+ultrasonication 2 h	9.39
IPA	Pre-expansion 12 h+ultrasonication 5 h	15.2
IPA	Pre-expansion 12 h+ultrasonication 8 h	25.9
IPA	Pre-expansion 24 h+ultrasonication 2 h	9.7
IPA	Pre-expansion 24 h+ultrasonication 5 h	16.8
IPA	Pre-expansion 24 h+ultrasonication 8 h	27
IPA	Ultrasonication 24 h	23.6
DMF	Ultrasonication 24 h	24.5

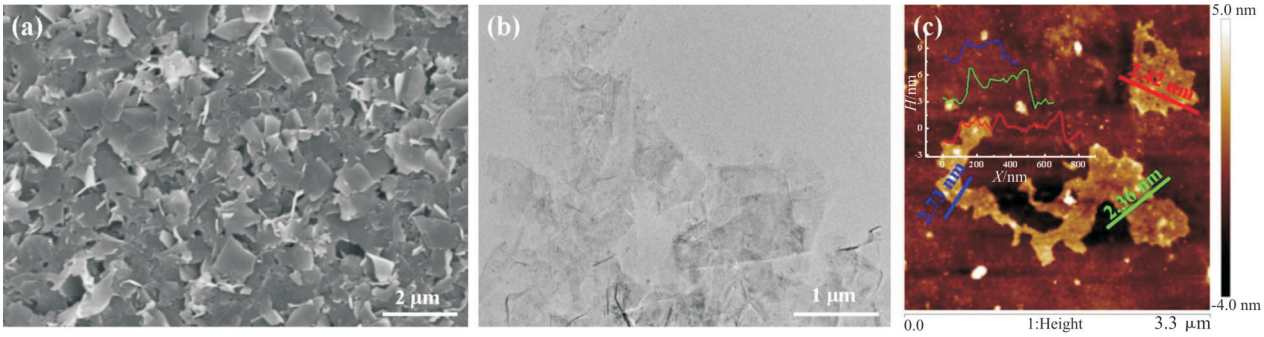


Fig. 4 Morphological observation of BNNS
(a): SEM image; (b): TEM image; (c): AFM image

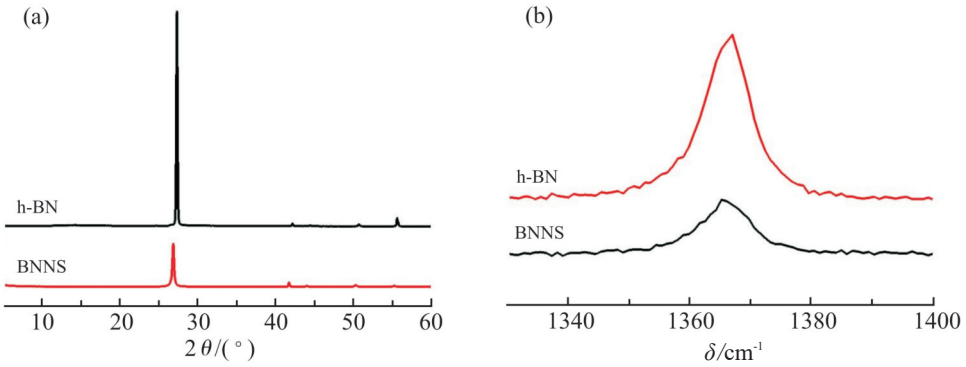


Fig. 5 (a)XRD and (b)Raman spectra of BNNS

示出微米级别的横向尺寸，约 2.5 nm 的厚度，大约由 8 个单原子层单片层堆叠而成，与 SEM 和 TEM 的图像相对应，表明成功制备得到了薄而大的 BNNS。

对制备得到的 BNNS 结构进行表征。Fig.5(a)为 h-BN 剥离前后的 XRD 图谱。与块状 h-BN 相比，制备的纳米片的层间堆积作用减弱，纳米片的厚度变薄导致 BNNS 的(002)晶面的衍射峰强度降低并向低角度方向移动，说明在不破坏 h-BN 晶体结构的同时，成功实现了 h-BN 的插层剥离[12]。Fig.5(b) 为 h-BN 剥离前后的拉曼光谱测试结果。h-BN 在 1365 cm^{-1} 处显示出 1 个由(E_{2g})引起的很强的振动峰，剥离后的 BNNS E_{2g} (1365 cm^{-1}) 的振动峰强度减弱，这是由于 BNNS 的层间相互作用减弱，层数减少所导致的[13]。以上结果表明，本文采用预先膨胀辅助超声剥离的方法成功实现了大尺寸少层 BNNS 的高效制备。

2.3 CNF/BNNS 复合材料的形貌分析

以所制备的少层 BNNS 为导热填料制备了 BNNS/CNF 导热复合材料。CNF 本征结构是由六元吡喃环连接构成，六元吡喃环为刚性基团，因此，CNF 具有较高的本征热导率。并且 CNF 呈纤维状，其成膜后存在各向异性，使得其面内热导率远高于垂直于面的热导率[14,15]。所以将 CNF 作为复合材料的基材，采用真空抽滤的方式与 BNNS 制备成复合材料时，2 种各向异性的材料在面内呈现出高度取向的结构。复合材料的表面形貌和液氮淬断后的断裂面 SEM 照片如 Fig.6 所示。从复合材料的表面形貌(Fig.6(a,c,e,g,i,k))可以看出，随着 BNNS 量的增加，复合材料表面从纯 CNF 光滑的表面到 BNNS 逐渐增加而变得粗糙。由于 CNF 本身的纤维状结构，原始 CNF 膜的脆断面(Fig.6(b))呈现出一定的取向结构。当 BNNS 的添加量增多时，BNNS 在 CNF 基体(Fig.6(d,f,h,j,l))中相互连接取向排列，形成高度面内堆积取向结构，该结构可以有效降低界面热阻，有望使复合材料具有高的面内热导率。

2.4 CNF/BNNS 复合材料的热稳定性

采用热重分析仪测定了 CNF/BNNS 复合材料的热稳定性(Fig.7(a))。纯 CNF 膜的分解温度($T_{20\%}$)为 317 ℃(对应于 20% 质量损失的温度)，而 CNF/BNNS-10 到 CNF/BNNS-50 的 $T_{20\%}$ 分别为 319 ℃，320 ℃，320 ℃，330 ℃ 和 334 ℃。结果表明，BNNS 的加入可以显著提高复合材料的热稳定性。CNF/BNNS 复合膜热重相应的微分(DTG)曲线如 Fig.7

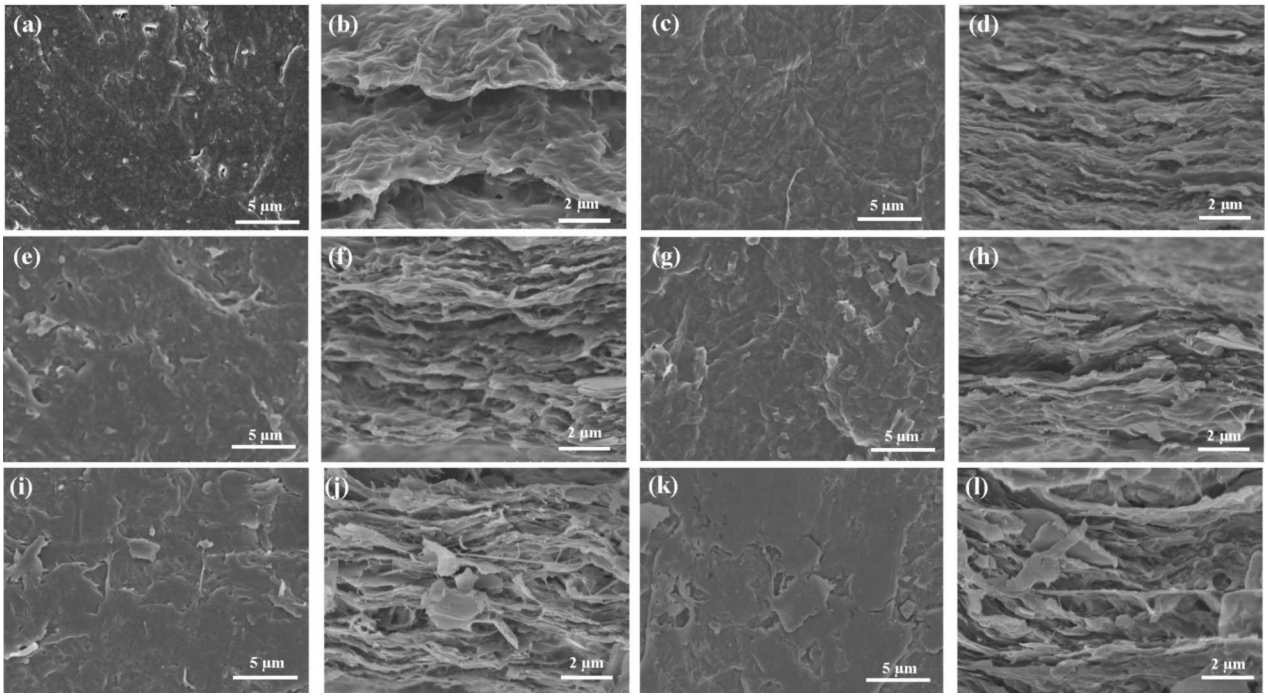


Fig. 6 SEM images of the surfaces and cross-sections of CNF/BNNS composites
(a,b): CNF; (c,d): CNF/BNNS-10; (e,f): CNF/BNNS-20; (g,h): CNF/BNNS-30; (i,j): CNF/BNNS-40; (k,l): CNF/BNNS-50

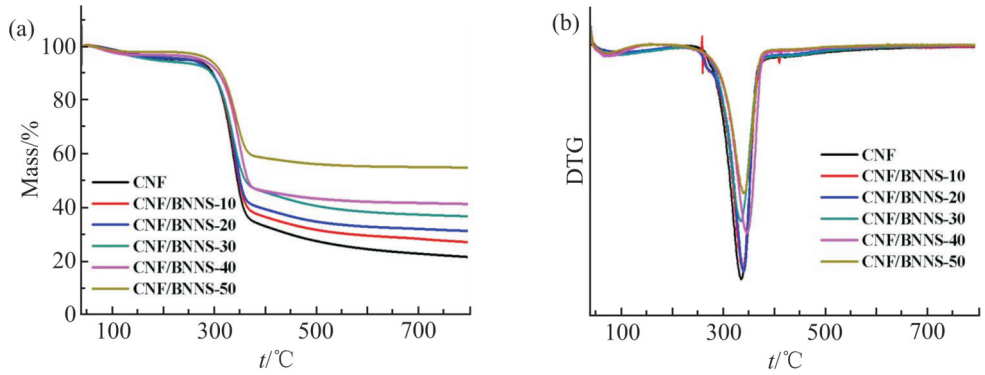


Fig. 7 (a)TGA and (b)DTG curves of CNF/BNNS composites with different BNNS mass fractions

(b) 所示，纯 CNF 和 CNF/BNNS 复合材料均只有一步失重过程，发生在 250~400 ℃之间。纯 CNF 的最大分解速率发生在 337 ℃ 左右，当引入 BNNS 后，质量分数达到 50% 时，最大分解速率的温度提高到 341 ℃。同时，DTG 曲线中峰的相对强度随着 BNNS 含量的增加发生了明显变化，表明复合材料的分解动力学发生了相应的变化。这可能是由于引入 BNNS 的原因，BNNS 的物理阻隔效应和在聚合物基体中的良好分散减缓和阻止了裂解产物的扩散，从而提高了 CNF 的热稳定性。

2.5 CNF/BNNS 复合材料的导热性能

利用激光导热仪测试了复合材料垂直于面和平行于面的热导率，结果如 Fig.8 所示。纯 CNF 垂直于面的热导率为 0.47 W/(m · K)，而平行于面的热导率高达 4.18 W/(m · K)，表明因 CNF 自身的各向异性导致其具有较高的面内热导率。随着 BNNS 含量的增加，CNF/BNNS 复合材料的热导率也随之增加。CNF/BNNS-50 的面内热导率为 18.85 W/(m · K)，相较于纯的 CNF 面内热导率提高了 3.5 倍，而垂直于面的热导率仅为 1.13 W/(m · K)，是纯 CNF 垂直面热导率的 1.4 倍。这是因为该复合材料的基体和填料都是各向异性的，在平面内方向都具有高热导率，并且复合材料是采用真空抽滤的方式制备而得，使得 BNNS 与 CNF 在平面内高度取向，如 Fig.6

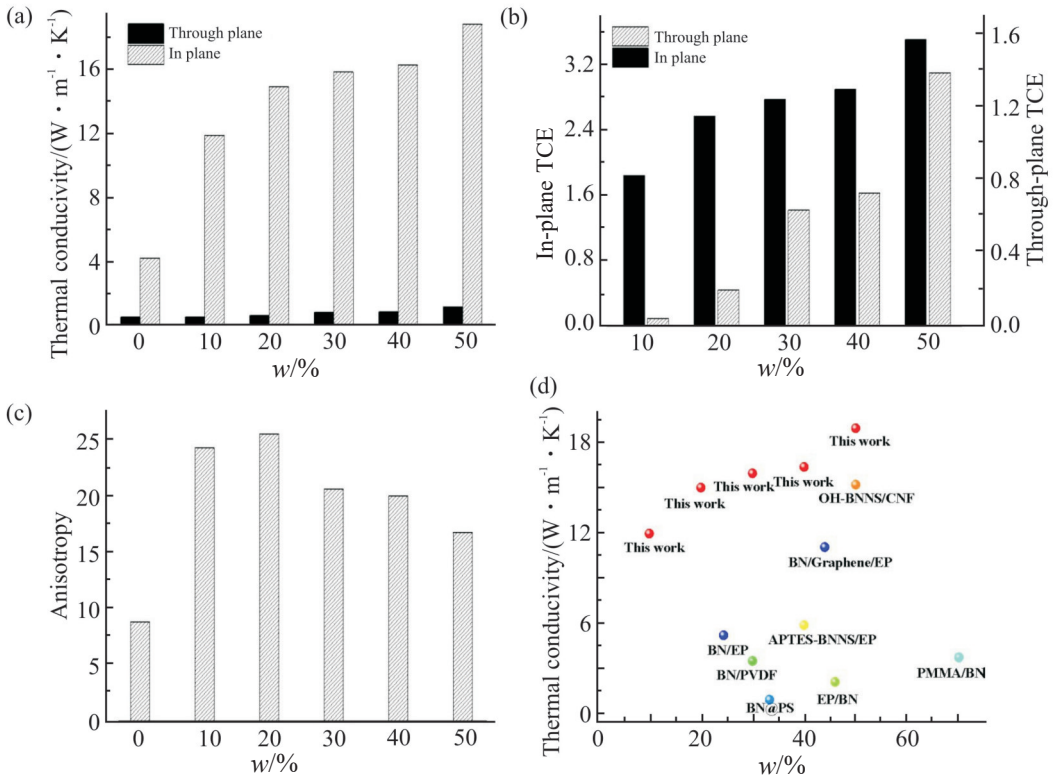


Fig. 8 Thermal conductivity of CNF/BNNS composites with different mass fractions of filler
(a): thermal conductivity of composites through- and in-plane; (b): enhancement of thermal conductivity; (c): anisotropy; (d): comparison of thermal conductivity with other personnel workings

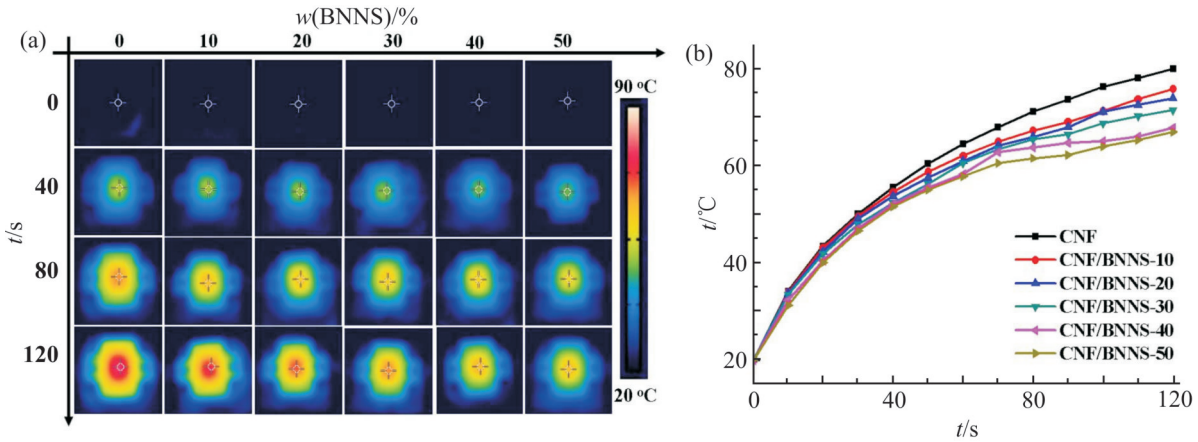


Fig. 9 Heat dissipation performance of the prepared composite materials
(a): infrared thermal images; (b): variation of temperature with time

复合材料的脆断面图像所示。用面内热导率比垂直于面热导率计算复合材料热导率的各向异性，结果如Fig.8(c)所示。随着 BNNS 含量的增加，复合材料的导热各向异性分别为 8.8，24.2，25.5，20.6，20.0 和 16.7，表明 CNF 本身就有较高的各向异性，当 BNNS 质量分数为 10% 时，复合材料的各向异性达到了 24.2。但是继续增加 BNNS 的量，各向异性呈现出下降的趋势，这是由于在 BNNS 质量分数为 10% 时，即可在平面内形成有效的导热通路，再继续添加 BNNS 对热导率的提升有限。此外，将制备的复合材料与文献中已报道的成果作比较[16~23](Fig.8(d))，可以看出，本文所制备的复合材料在较低 BNNS 填充下呈现出较高的热导率，可归因于本文所制备的 BNNS 具有完整的晶体结构、较大的横向尺寸和超

薄的纳米结构，作为一种高效的导热填料，可大幅提高复合材料的导热性能。同时，利用易于取向的纤维素纤维为基体，真空抽滤的制备工艺，为高效热界面材料的制备提供了一种有效的策略。

采用自制的散热实验装置来评估复合材料的散热能力，如Fig.9 所示。LED 灯通电后每隔 10 s 用红外热成像仪拍照测量一次 LED灯的温度。从 Fig. 9(a)可以看出，随着 BNNS 的含量逐渐增加，复合薄膜开始呈现出明显的散热效果，在 120 s 时 CNF/BNNS-50 的散热效果最为显著。如 Fig.9(b)所示，LED 的表面温度随开灯时间的延长逐渐升高，由于所制备的CNF/BNNS为热界面材料，可以有效地缓解灯温上升。当复合材料中 BNNS 质量分数为 50% 时，显示出优异的散热性能。在最终 120 s 时 CNF/BNNS-50 所对应的最高温度仅为 67 ℃，比纯的 CNF（80 ℃）低 13 ℃，表明本文制备的复合材料具有优异的散热性能，该复合材料可作为一种有效的热界面材料使用。

3　结论

（1）本文采用预先膨胀辅助液相超声的策略成功实现了BNNS的高效制备。BNNS产率为25.9%，横向尺寸约 1 μm、厚度为 2.5 nm，具有较大的径厚比。预先膨胀辅助液相超声的方法为二维材料的剥离制备提供了一种有效的策略。

（2）采用真空抽滤的方式，制备了 CNF/BNNS 复合材料。当添加 50% 的 BNNS时，复合材料的面内热导率高达 18.85 W/(m · K)，具有大的径厚比的 BNNS 在复合材料面内形成了良好的导热通路，有利于导热性能的提升。

（3）将复合材料置于 LED 灯下评估其散热性能，CNF/BNNS-50 所对应最高温度为 67 ℃，比纯 CNF 低 13 ℃，可以作为一种有效的热界面材料进行应用。

预先膨胀 h-BN 粉体不仅可以提高剥离法制备 BNNS 的效率，而且能够保持 BNNS 的结构完整性，缓解长时间超声处理所造成的 BNNS 横向尺寸下降及晶体结构破坏问题，易于制备得到大径厚比的高质量 BNNS。大径厚比高质量 BNNS 具有更高的导热性能，作为一种优异的导热填料，有望在热界面复合材料领域发挥其重要作用。

参考文献：

[1] 徐万顷，黄桃青，李永伟,等. 聚合物/氮化硼复合导热材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1):284-291.
Xu W Q, Huang T Q, Li Y W, *et al*. Progress on thermal conductive polymer/boron nitride composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(1):284-291.

[2] Wu K, Wang J, Liu D, *et al*. Highly thermoconductive, thermostable, and super-flexible film by engineering 1D rigid rod-like aramid nanofiber/2D boron nitride nanosheets[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1906939.

[3] An D, Cheng S, Jiang C, *et al*. A novel environmentally friendly boron nitride/lignosulfonate/natural rubber composite with improved thermal conductivity[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8: 4801-4809.

[4] 王兵，吉海峰，刘迎春,等. 功能化氮化硼纳米片的制备及在导热聚氨酯复合材料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程，2022, 38(9):66-71.
Wang B, Ji H F, Liu Y C, *et al*. Preparation of functionalized boron nitride nanosheets and their application in thermally conductive composites on the matrix of polyurethane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(9):66-71.

[5] Lin Y, Connell J W. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene [J]. Nanoscale, 2012, 4: 6908-6939.

[6] 孙川, 邱学青, 覃发梅,等. 六方氮化硼的液相剥离及其在电子器件热管理应用的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 21-32.
Sun C, Qiu X Q, Qin F M, *et al*. Research progress in liquid phase exfoliation of boron nitride and their applications in thermal management of electronic devices[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 21-32.

[7] Yao Y, Lin Z, Li Z, *et al*. Large- scale production of two-dimensional nanosheets[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 13494-13499.

[8] Rafiei- Sarmazdeh Z, Jafari S H, Ahmadi S J, *et al*. Large- scale exfoliation of hexagonal boron nitride with combined fast quenching and liquid exfoliation strategies [J]. Journal of Materials Science, 2016, 51: 3162-3169.

[9] Tang Y, Lee C S, Chen Z, *et al*. High-quality graphenes via a facile quenching method for field- effect transistors [J]. Nano Letters, 2009, 9: 1374-1377.

[10] 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: 14701-14708.

[11] Yuan F, Jiao W, 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: 6359-6368.

[12] Zhao H R, Ding J H, Shao Z Z, *et al*. High-quality boron nitride

nanosheets and their bioinspired thermally conductive papers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 37247-37255.

[13] De Souza R F, Maia V A, Zambiazzi P J, *et al*. Facile, clean and rapid exfoliation of boron-nitride using a non-thermal plasma process[J]. Materials Today Advances, 2021, 12: 100181.

[14] He Y, Li H, Luo F, *et al*. Bio-based flexible phase change composite film with high thermal conductivity for thermal energy storage[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 151: 106638.

[15] Hu Z, Wang S, Chen G, *et al*. An aqueous-only, green route to exfoliate boron nitride for preparation of high thermal conductive boron nitride nanosheet/cellulose nanofiber flexible film[J]. Composites Science and Technology, 2018, 168: 287-295.

[16] Wang R, Cheng H, Gong Y, *et al*. Highly thermally conductive polymer composite originated from assembly of boron nitride at an oil-water interface[J]. ACS applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 42818-42826.

[17] Hu D, Ma W, Zhang Z, *et al*. Dual bio-inspired design of highly thermally conductive and superhydrophobic nanocellulose composite films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 11115-11125.

[18] Tian Z, Sun J, Wang S, *et al*. A thermal interface material based on foam-templated three-dimensional hierarchical porous boron nitride[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 17540-17547.

[19] An F, Li X, Min P, *et al*. Highly anisotropic graphene/boron nitride hybrid aerogels with long-range ordered architecture and moderate density for highly thermally conductive composites[J]. Carbon, 2018, 126: 119-127.

[20] Liu Z, Li J, Liu X. Novel functionalized BN nanosheets/epoxy composites with advanced thermal conductivity and mechanical properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 6503-6515.

[21] Jung D W, Kim J M, Yoon H W, *et al*. Solution-processable thermally conductive polymer composite adhesives of benzyl-alcohol-modified boron nitride two-dimensional nanoplates[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 783-791.

[22] Song Q, Zhu W, Deng Y, *et al*. Enhanced through-plane thermal conductivity and high electrical insulation of flexible composite films with aligned boron nitride for thermal interface material[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 127: 105654.

[23] Oh H, Kim J. Fabrication of polymethyl methacrylate composites with silanized boron nitride by in-situ polymerization for high thermal conductivity[J]. Composites Science and Technology, 2019, 172: 153-162.

Properties of Thermal Conductive Composites Filled with Boron Nitride Nanosheets Prepared Via Pre-Expansion Method

Chen Wang[1], Xiangdao Nie [2], Sikan Peng[1], Ruirui Chai[2], Xianbin Shi[2], Lulu Ban[2], Yaxing Zhao[2], Xinxin Sang[2]

(*1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Aero Engine Corporation of China, Beijing 100095, China; 2. Key Laboratory of Synthesis and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*)

ABSTRACT: The preparation of hexagonal boron nitride nanosheets (BNNS) from hexagonal boron nitride (h-BN) needs to overcome the lip-lip interactions caused by the alternating stacking of B and N atoms in adjacent layers. Therefore, the efficient preparation of mono-layer or few-layer BNNS is essential which limits its wide application. In this work, high quality BNNS with the lateral size of about 1 μm and thickness of 2.5 nm were successfully prepared by pre-expansion assisted liquid phase ultrasonic exfoliation. In the pre-expansion stage, CO_2 and NH_3 gases generated by the thermal decomposition of ammonium bicarbonate were intercalated into the h-BN layers to obtain the pre-expanded h-BN. After the ultrasonic treatment of the pre-expanded h-BN, BNNS were obtained. Then BNNS and cellulose nanofibers (CNF) were blended and filtered to obtain CNF/BNNS composites with a high orientation of BNNS in the matrix. With 50% BNNS added, the in-plane thermal conductivity of the composite is as high as 18.85 W/(m·K), which is 3.5 times higher than that of the matrix. The highly oriented ultra-thin BNNS significantly improves the thermal conductivity of the composites.

Keywords: hexagonal boron nitride; pre-expansion; exfoliation; cellulose nanofibers; thermal conductivity