

## 高结晶度氮化硼纳米片的制备及其与 聚乙烯醇复合薄膜的性能

耿仁杰<sup>1,2</sup>, 俄松峰<sup>2</sup>, 李朝威<sup>2</sup>, 李涛涛<sup>2</sup>, 吴隽<sup>1</sup>, 姚亚刚<sup>2</sup>

(1. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081; 2. 中国科学院 苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 先进材料研究部, 苏州 215123)

**摘要:** 以具有特殊花瓣状形貌的硼酸镁纳米片为模板、前驱体和硼源, 以氨气为氮源合成了氮化硼纳米片(BNNSs), 通过 SEM、TEM、XRD、Raman 和 FT-IR 等对其形貌和结构等进行了分析。结果表明: 合成的 BNNSs 为厚度仅约 5 nm、横向尺寸 150~300 nm、结晶度极高的单晶片层状 h-BN, 多个 BNNSs 聚集形成了形貌与硼酸镁纳米片类似的形状。以所合成的 BNNSs 为填料, 制备了不同 BNNSs 添加量的 BNNSs/聚乙烯醇(PVA)复合材料薄膜, 结果表明添加 30% BNNSs 的复合薄膜的弹性模量较纯 PVA 薄膜提高了约 39.8%, 面内热扩散系数和热导率则分别最大提高了约 7 和 8 倍, 说明以此 BNNSs 做为填料能明显改善 BNNSs/PVA 复合薄膜的热学性能。

**关键词:** 氮化硼纳米片; 模板; 高结晶度; 复合材料; 导热

中图分类号: O611 文献标识码: A

## High Crystallinity Boron Nitride Nanosheets: Preparation and the Property of BNNSs/Polyvinyl Alcohol Composite Film

GENG Ren-Jie<sup>1,2</sup>, E Song-Feng<sup>2</sup>, LI Chao-Wei<sup>2</sup>, LI Tao-Tao<sup>2</sup>, WU Jun<sup>1</sup>, YAO Ya-Gang<sup>2</sup>

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, School of Material and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Division of Advanced Nanomaterials, Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

**Abstract:** A kind of hexagonal boron nitride nanosheets (BNNSs) with high crystallinity was synthesized using magnesium borate nanosheets with petal morphology as the template and boron source while ammonia as the nitride source. The morphology and structure of the BNNSs were analyzed by SEM, TEM, XRD, Raman, and FT-IR. The results show that the BNNSs are a kind of single crystalline h-BN with a thickness of about 5 nm and a diameter of 150-300 nm, respectively. The BNNSs aggregate together and inherit the petal shape of magnesium borate. Then, BNNSs/polyvinyl alcohol (PVA) composite films containing different content of BNNSs were prepared. The results show that elastic modulus of the film containing 30% BNNSs is 39.8% higher than that of pure PVA films, while the in-plane thermal diffusivity and thermal conductivity increase about 7 and 8 times, respectively, demonstrating the significant improvement to the thermal performance of PVA by adding this kind of BNNSs.

**Key words:** boron nitride nanosheets; template; high crystallinity; composite; thermal conductivity

收稿日期: 2018-06-08; 收到修改稿日期: 2018-08-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51522211); 江苏省自然科学基金(20160399); 中国科学院苏州纳米技术与仿生研究所纳米器件与应用重点实验室项目(15QT02)

National Natural Science Foundation of China (51522211); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (20160399); Project of Division of Advanced Nanomaterials, Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics, Chinese Academy of Sciences (15QT02)

作者简介: 耿仁杰(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: rjgeng2016@sinano.ac.cn

通讯作者: 吴隽, 教授. E-mail: woojun@wust.edu.cn; 姚亚刚, 教授. E-mail: ygyao2013@sinano.ac.cn

自 2004 年首次以石墨为原料分离制备出石墨烯以来,以石墨烯为代表的各种二维纳米材料日渐成为研究的热点<sup>[1]</sup>。作为 III-V 主族化合物的氮化硼主要有六方(h-BN)、立方(c-BN),菱方(r-BN)和纤锌矿(w-BN)<sup>[2]</sup>四种稳定结构,其中 h-BN 具有与石墨十分相似的层状结构,其单层厚度约 0.4 nm,层内 B 和 N 原子通过  $sp^2$  杂化形成蜂窝状六元环结构,而层与层之间通过范德华力结合<sup>[3]</sup>。h-BN 纳米片(BNNSs)具有十分优异的绝缘性、化学稳定性、生物相容性以及热学性能<sup>[4-12]</sup>,在航空航天、生物医药、减摩以及半导体等领域<sup>[13-18]</sup>都展现出极其广阔的应用前景。

迄今人们已经探索出多种制备氮化硼纳米材料的技术和方法,如:微机械剥离法<sup>[19]</sup>、涡流液体剥离法<sup>[20]</sup>、超声法<sup>[21]</sup>、化学气相沉积(CVD)<sup>[22]</sup>与外延生长<sup>[23]</sup>等。上述方法虽各具优点,但在大规模制备稳定的 BNNSs 方面均存在一定局限性。因此,如何获得质量稳定的 BNNSs 一直是 BNNSs 的研究热点之一。

本工作以硼酸镁纳米片为模板、前驱体和硼源,采用 CVD 方法制备出高结晶度 BNNSs,在对其结构、形貌和尺寸进行研究的基础上以其为填充料制备了不同添加量的 BNNSs/PVA 复合材料薄膜,并研究了其力学性能和导热性能。

## 1 实验方法

### 1.1 水热法合成硼酸镁纳米片

称取 0.76 g 六水合硝酸镁和 1.6 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)放入烧杯,加入 54 mL 去离子水,搅拌至两者完全溶解。加入 4 mL 浓度为  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硼砂水溶液,搅拌 2~3 h。将上述溶液转移至聚四氟乙烯高压反应釜,填充度约 75%。将反应釜密闭好放入烘箱,升温至  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  反应 24 h 后取出自然冷却至室温,得到大量白色沉淀。用去离子水将样品离心洗涤 5 次以上,在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘干并在  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  下空气退火 4 h,得到结晶的硼酸镁粉体。

### 1.2 CVD 合成氮化硼纳米片

将合成的硼酸镁粉体放入管式气氛炉,通入氩气作为保护气,升温至  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  后通入氨气,保温反应 2 h 后随炉冷却至室温,得到白色固体粉末。在固体粉末中加入过量盐酸(浓度为  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),酸洗 10 h 以去除杂质,而后真空抽滤,水洗多次,以去除盐酸残留,烘干后得到提纯的 BNNSs。

### 1.3 制备 BNNSs/PVA 复合薄膜

取 150 mg 上述 BNNSs 加入 150 mL 硝酸中超声处理 3 h,使 BNNSs 负载羟基以改善分散性。用

去离子水离心洗涤羟基化的 BNNSs 至  $\text{pH}=7$ 。烘干后称取 100 mg 并加入 20 mL 去离子水进行超声搅拌 4 h,得到 BNNSs 分散液。取 2 g PVA 溶解在 38 g 去离子水中并置于  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  的水浴锅中加热搅拌,得到均匀的 PVA 溶液。量取不同质量分数的 BNNSs 分散液和 PVA 水溶液搅拌混合 4 h 得到 BNNSs 质量分数分别为 10%、20%和 30%的乳白色均匀混合液。将混合液超声处理 30 min 去除其中气泡后倒入聚四氟乙烯模具并放入  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱,多次抽真空进一步去除气泡,而后在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘干,从模具上揭下得到平滑的 BNNSs/PVA 复合材料薄膜。

### 1.4 样品表征

采用 HITACHI 公司 S4800 型场发射扫描电子显微镜对样品形貌进行观察分析;采用 FEI 公司 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型场发射透射电子显微镜对样品进行选区电子衍射分析和形貌观察;采用 Bruker AXS 公司 D8 Advance 粉末 X 射线衍射仪对样品物相进行分析。利用 Nicolet Instrument 公司 Nicolet iN10 型显微红外吸收光谱仪、Horriba-JY 公司 LABRAM HR 型激光共聚焦拉曼光谱仪和日本分光株式会社 Jasco V-660 型紫外-可见分光光度计分别对样品进行红外、拉曼和透光性分析。利用英斯特朗公司 Instron 3365 型万能材料试验机对 BNNSs/PVA 复合薄膜进行力学性能测试。分别采用德国 NETZSCH 公司 LFA 447 型激光热导仪和 DSC F3 Maia 型扫描量热仪测定 BNNSs/PVA 复合薄膜的热扩散系数和比热容。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氮化硼纳米片的制备

#### 2.1.1 硼酸镁模板剂的表征

图 1(a)和(b)为水热反应制备并经空气退火的硼酸镁粉体的 SEM 形貌,由图可见硼酸镁粉体呈直径约  $2 \text{ }\mu\text{m}$  的花状形貌,仔细观察可发现每个硼酸镁“花”由大量硼酸镁纳米片组成。与硼酸镁的标准卡片(JCPDS#38-1475)对比结果表明,退火后的硼酸镁粉体纳米片结晶性良好,具体如图 1(c)所示。

#### 2.1.2 氮化硼纳米片的表征

图 2 为制备的氮化硼的 SEM 形貌,由图清晰看出氮化硼继承了硼酸镁纳米片的形貌,也形成了近似的花状,且“花瓣”为尺寸更为细小的氮化硼纳米片。对比图 1 和图 2,合成的氮化硼纳米花直径明显减小,仅为  $0.6\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ ,为硼酸镁模板的  $1/2\sim 2/3$ ,作为纳米花“花瓣”的氮化硼纳米片在分布上也较硼酸镁纳米片更为稀疏。

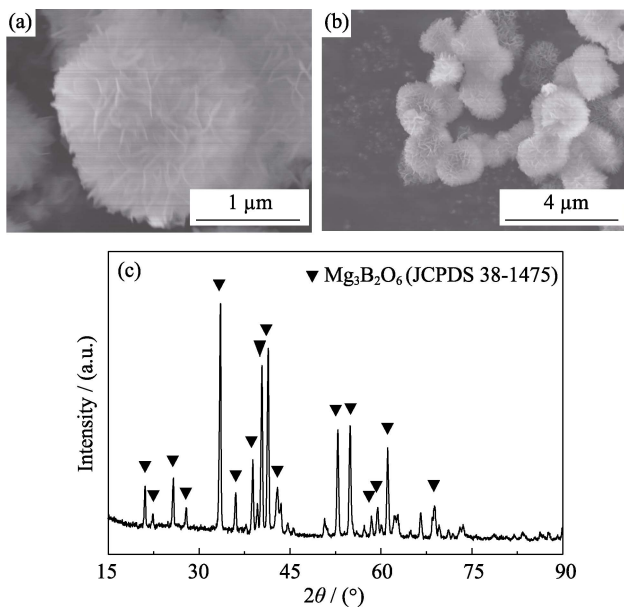


图1 硼酸镁纳米片的(a)高倍和(b)低倍 SEM 照片及(c) XRD 图谱

Fig. 1 (a) High- and (b) low-magnification SEM images, and (c) XRD pattern of the magnesium borate nanosheets

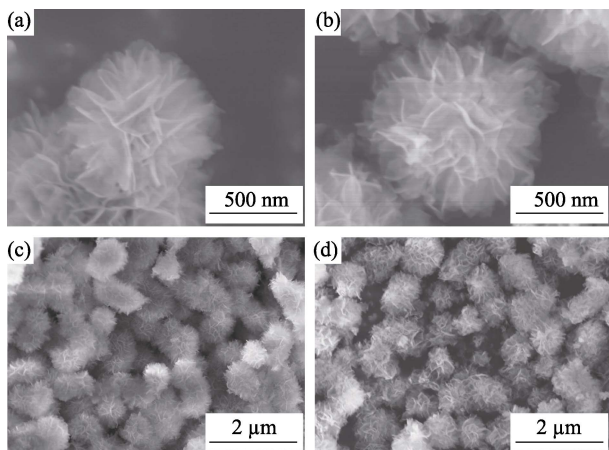


图2 (a~b)高倍和(c~d)低倍的氮化硼纳米片的 SEM 照片

Fig. 2 (a-b) High- and (c-d) low-magnification SEM images of the BNNSs

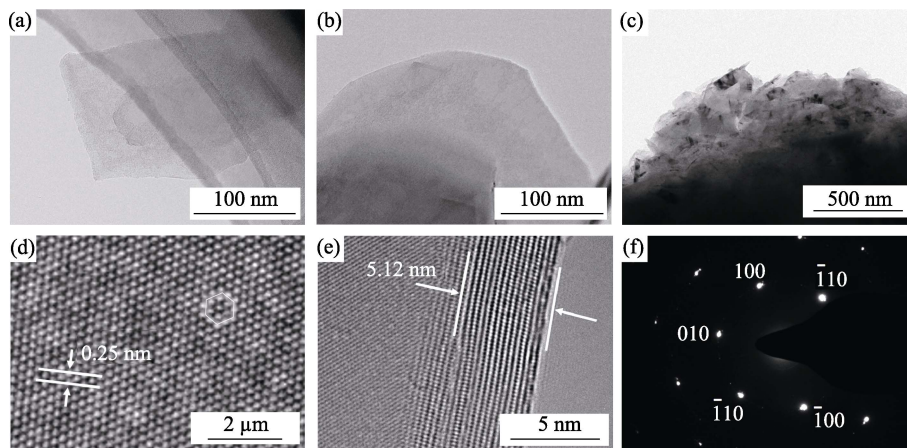


图3 氮化硼纳米片的(a~c)TEM 照片, (d~e)HR-TEM 照片及(f)电子衍射花样

Fig. 3 (a-c) TEM images, (d-e) HR-TEM images, and (f) selected area electron diffraction pattern of the BNNSs

图3为花瓣状BNNSs的TEM照片。如图3(a)和(b)所示, BNNSs呈表面光滑的不规则片层状形貌, 横向尺寸在100~300 nm之间。与SEM照片中的花状形貌不同, 图3(c)的TEM照片显示BNNSs是数个纳米片的简单堆叠。这说明制样时的超声处理即将纳米花结构破坏为独立的纳米片, 表明所制备的BNNSs的各片间的结合力较弱。图3(d)的高分辨TEM照片清楚显示了BNNSs的蜂窝状六元环结构, 其中六元环的边长为0.25 nm, 与标准六方氮化硼六元环的边长一致<sup>[24]</sup>。图3(e)显示纳米片边缘发生了卷曲, 据此可以测得BNNSs的厚度为5.12 nm, 约含15个单层h-BN, 相邻两原子层间的距离为0.34 nm, 与标准六方氮化硼(002)面的晶面间距一致<sup>[25]</sup>。图3(f)为选区电子衍射(SAED)花样, 衍射斑为规则对称六边形且仅有一套衍射花样, 说明BNNSs为单晶, 且层与层间的错排极低。经计算晶面间距为0.22 nm, 对应于h-BN的{100}晶面族<sup>[5]</sup>。

图4(a)为氮化硼纳米片的XRD图谱, 谱中 $2\theta=26.7^\circ$ 、 $41.6^\circ$ 、 $55.2^\circ$ 、 $75.9^\circ$ 、 $82.2^\circ$ 的特征峰分别对应六方氮化硼标准PDF卡片(JCPDS 34-0421)的(002)、(100)、(004)、(110)和(112)晶面, 没有出现其它杂峰, 说明实验获得了纯度较高的BNNSs。

图4(b)为BNNSs的红外(FT-IR)光谱, 光谱中两个特征峰分别对应BNNSs的由面内振动模式( $E_{1u}$ )引起的 $1365\text{ cm}^{-1}$ 峰和由面外B-N键弯曲振动模式( $A_{2u}$ )的 $816\text{ cm}^{-1}$ 峰<sup>[3]</sup>。两个特征峰都位于h-BN的标准范围且峰形无宽化等变形, 表明纳米片结晶性良好。图4(c)为BNNSs的拉曼光谱, 谱中仅有一位位于 $1367\text{ cm}^{-1}$ 、对应h-BN层间B-N键振动模式( $E_{2g}$ )的拉曼峰, 该结果与Gorbachev等<sup>[26]</sup>的测试结果一致。拉曼光谱中特征峰半高宽较小表明所制备的BNNSs的结晶性良好。

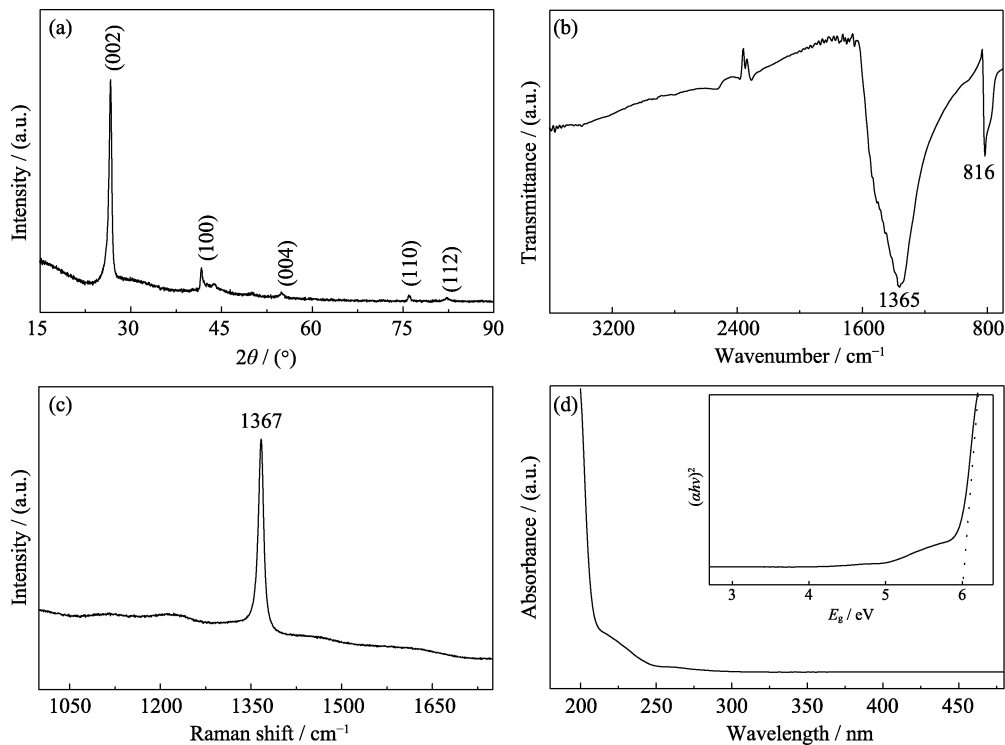
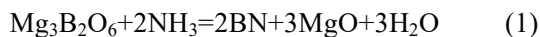


图 4 氮化硼纳米片的(a)XRD 图谱, (b)红外吸收光谱, (c)拉曼光谱和(d)紫外-可见吸收光谱  
Fig. 4 (a) XRD pattern, (b) FT-IR spectrum, (c) Raman spectrum, and (d) UV-Vis spectrum of the BNNSs

图 4(d)为 BNNSs 的紫外-可见吸收光谱,可以看出在 250~800 nm 波长范围入射光吸收率较低,随着波长的缩短,在接近 200 nm 吸收率迅速增加。经曲线拟合计算得到 BNNSs 的光学带隙为 6.05 eV。

### 2.1.3 氮化硼纳米片生长机制讨论

图 5 为 CVD 反应粗产物的 XRD 图谱,图中特征峰代表了反应产生的包括副产品在内的所有产物组成。根据此结果,本实验使用硼酸镁纳米片作为 BNNSs 生长的模板、前驱体和硼源,氨气作为氮源,反应生成了氮化硼和氧化镁,其反应方程为:



本实验的反应温度为 1300 °C,而反应物硼酸镁( $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ )和产物氧化镁、氮化硼的熔点分别为

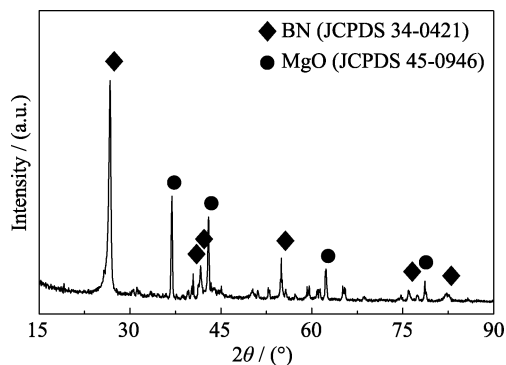


图 5 反应粗产物的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD pattern of the crude products

1410、2852 和 3000 °C,根据 VSS (Vapor-Solid-Solid) 机制,该反应发生在气相氨和固相硼酸镁之间,固态的硼酸镁稳定发挥模板作用,而氨则在高温下分解生成高活性氢和氮,其中高活性氢吸附在硼酸镁纳米片表面夺取其中的部分氧生成水,而高活性氮则与硼元素在硼酸镁表面原位结合生成氮化硼。硼酸镁最终因失去硼和部分氧而生成氧化镁,当其所含的硼元素与氨分解的氮完全反应后,硼酸镁纳米片的形貌也就被生成的氮化硼所继承,最终得到了类似花瓣状的 BNNSs。通过其它硼酸盐类模板生长 BNNSs 的研究<sup>[27]</sup>以及其它物质为模板的 BNNSs 合成研究<sup>[28-31]</sup>都发现 BNNSs 在合成制备的过程中能够在一定程度上继承前驱体模板的形貌,证明该反应模式的可行性。

相比硼酸镁纳米花,氮化硼纳米花直径缩小的主要原因在于硼酸镁(JCPDS 38-1475,  $a=0.54014$  nm)和氧化镁(JCPDS 45-0946,  $a=0.42112$  nm)的晶格失配度高达约 22.04%,反应生成氮化硼和氧化镁时在硼酸镁界面引起严重晶格畸变,而硼酸镁的纳米片形貌决定了氮化硼合成反应在硼酸镁纳米片厚度方向进行的时间远低于平行于硼酸镁纳米片平面方向,从而导致氮化硼纳米片和硼酸镁纳米片在平行方向上产生严重晶格畸变,因此具有花状结构的硼酸镁在高达 1300 °C(远高于结晶温度(650 °C))的反应温度下发生断裂,硼、氮、氢等元素沿断裂带扩散并



反应,使得氮化硼纳米片在断裂处持续生长,从而形成直径更小的花状 BNNSs。花状氮化硼纳米片粘连现象(图 2)则是由于硼酸镁纳米片上存在多个形核位置供氮化硼纳米片生长,部分氮化硼纳米片因彼此距离十分窄小而粘连。但由于没有形成化学结合,发生粘连的氮化硼纳米片很容易分散。

## 2.2 BNNSs/PVA 复合薄膜

### 2.2.1 BNNSs/PVA 复合薄膜力学性能分析

图 6 为采用溶液共混法制成的 BNNSs 添加量分别为 0、10wt%、20wt% 和 30wt% 的 BNNSs/PVA 复合薄膜的力学性能,插图为 BNNSs 添加量为 30wt% 的 BNNSs/PVA 薄膜实物图。薄膜能够轻易对折,说明添加 BNNSs 并未导致 PVA 失去柔韧性而变脆。采用万能材料试验机测定 BNNSs/PVA 复合薄膜的弹性模量。经过测试,图 6 中纯 PVA 薄膜(即 BNNSs 添加量为 0)弹性模量为 3.79 GPa,与之相比经过添加 BNNSs 的复合薄膜其弹性模量最大(BNNSs 添加量为 30wt% 时)可达 5.31 GPa,提升了 39.8%。可见样品的弹性模量随 BNNSs 含量的增加而提升,与目前报道的 BNNSs 对 PVA 弹性模量的改善程度相似<sup>[32-33]</sup>,表明添加 BNNSs 提高了 PVA 的力学性能。

### 2.2.2 BNNSs/PVA 复合薄膜热学性能分析

在对 BNNSs/PVA 复合薄膜热扩散系数和比热容进行测定的基础上,通过热扩散系数、密度和比热容计算复合薄膜的热导率。图 7(a)为 BNNSs/PVA 复合薄膜在平行薄膜表面方向(即面内方向)的热扩散系数和热导率结果。图中各组复合薄膜的热导率和热扩散系数整体上与导热填料 BNNSs 的含量呈正相关,其中纯 PVA 薄膜的在该方向的热扩散系数和热导率分别为  $0.72 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和  $0.84 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,添加 20wt% BNNSs 对 BNNSs/PVA 复合薄膜的热扩散系数和热导率的提升幅度达到最大。这说明 BNNSs 添加

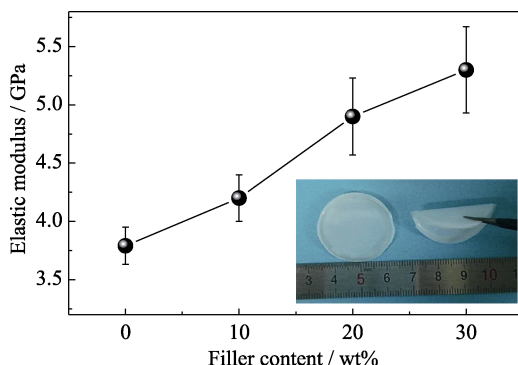


图 6 不同氮化硼含量(0、10wt%、20wt%和 30wt%)的 BNNSs/PVA 复合薄膜的弹性模量,插图为 BNNSs 添加量为 30wt% 的 BNNSs/PVA 薄膜实物图

Fig. 6 Influence of the content of BNNSs on the elastic modulus of the BNNSs/PVA composite films with inset showing a picture of the composite film with 30wt% BNNSs

量较少时,在复合薄膜中未形成连通的导热通路,对复合薄膜的导热性能改善有限;当 BNNSs 添加量增大到一定程度时,它们相互桥联、搭接形成了相互连通的导热网络,使得声子能够通过 BNNSs 桥连网络快速传递,因而复合薄膜的导热性能得到显著提高;BNNSs 添加量进一步增加,对已连通的桥联接网络以及声子传递的改善作用则逐渐减弱<sup>[34]</sup>。添加 30% BNNSs 使 BNNSs/PVA 复合薄膜在面内方向的热扩散系数和热导率最大分别提升了 7 倍( $4.98 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和 8 倍( $6.71 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。该结果优于目前大部分报道的研究结果<sup>[35-37]</sup>,可以认为加入实验制备的 BNNSs 极大地提升了 PVA 的面内导热性能。BNNSs 导热填料对 BNNSs/PVA 复合薄膜法向上导热性能地改善则并不明显,相对于纯 PVA 薄膜(热扩散系数  $0.14 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和热导率  $0.16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),30% BNNSs 添加量的复合薄膜法向的热扩散系数和热导率仅分别为  $0.21 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和  $0.28 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,提升均不足 1 倍,具体如图 7(b)所示。这是因为在制备复合薄膜的过程中,BNNSs 特殊的片状形貌而使其表面平行于薄膜表面,导致在薄膜法向不容易形成连通的导热网络,声子传递较为困难,在界面热阻相同的情况下,法向的导热性能明显低于面内。

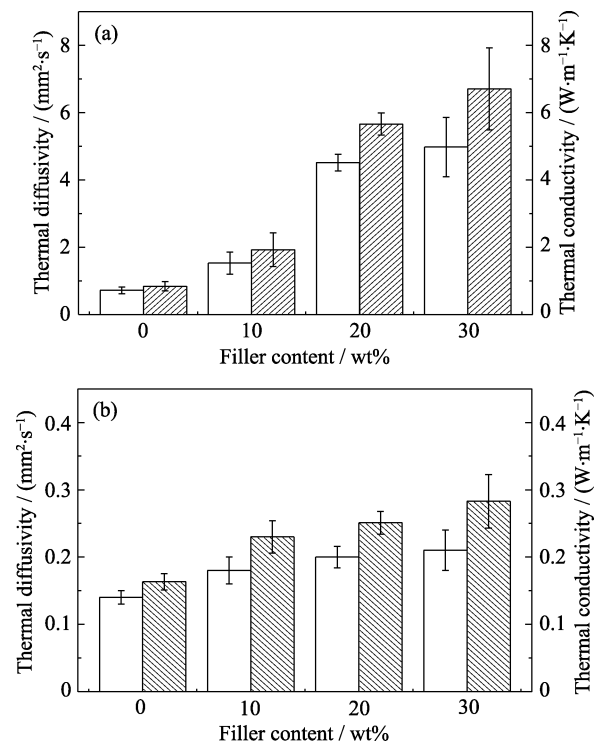


图 7 不同氮化硼含量(0、10wt%、20wt%和 30wt%)的 BNNSs/PVA 复合薄膜的(a)面内和(b)面外热扩散系数(白色柱状图)和热导率(阴影柱状图)

Fig. 7 In-plane (a) and out-plane (b) thermal diffusivity (white histogram) and thermal conductivity (shadow bar graph) of BNNSs/PVA composite films with different filler contents (0, 10wt%, 20wt% and 30wt%)

### 3 结论

选取具有特殊形貌的硼酸镁作为模板、前驱体和硼源,以氨气为氮源,采用 CVD 方法在 1300 °C 条件下稳定合成了具备相似形貌的高结晶性 BNNSs。该 BNNSs 为横向尺寸 150~300 nm、厚度约 5 nm 的单晶纳米片层状 h-BN, UV-Vis 分析显示其光学带隙为 6.05 eV。以此 BNNSs 为填料,制备了不同添加量的 BNNSs/PVA 复合材料薄膜,结果显示添加 30% BNNSs 的复合薄膜的弹性模量较纯 PVA 薄膜提高了约 39.8%,复合薄膜面内热扩散系数和热导率则最大分别提高了约 7 和 8 倍,表明以此 BNNSs 做为填料能明显改善 BNNSs/PVA 复合薄膜的热学性能而不损害其力学性能。

### 参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306(5696)**: 666–667.
- [2] KEBLINSKI P, PHILLIPOT S R, WOLF D, *et al.* Relationship between nanocrystalline and amorphous microstructures by molecular dynamics simulation. *Nanostruct. Mater.*, 1997, **9(1)**: 651–660.
- [3] WANG Y, DING Y. Structural, electronic, and magnetic properties of the semifluorinated boron nitride bilayer: a first-principles study. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117(6)**: 3114–3121.
- [4] LI X, CAI W, AN J, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, **324(5932)**: 1312–1314.
- [5] WANG X B, WENG Q, WANG X, *et al.* Biomass-directed synthesis of 20 g high-quality boron nitride nanosheets for thermoconductive polymeric composites. *ACS Nano*, 2014, **8(9)**: 9081–9088.
- [6] FAN Y, HE K, TAN H, *et al.* Crack-free growth and transfer of continuous monolayer graphene grown on melted copper. *Chem. Mater.*, 2014, **26(17)**: 4984–4991.
- [7] WANG X, AMIR P, ZHANG J, *et al.* Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 2012, **7(1)**: 1–7.
- [8] GONG Y, SHI G, ZHANG Z, *et al.* Direct chemical conversion of graphene to boron- and nitrogen- and carbon-containing atomic layers. *Nat. Commun.*, 2014, **5(1)**: 3193–1–8.
- [9] ZHI C, BANDO Y, TANG C, *et al.* Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. *Adv. Mater.*, 2009, **21(28)**: 2889–2893.
- [10] AHMAD P, KHANDAKER M U, AMIN Y M, *et al.* Synthesis of highly crystalline multilayered boron nitride microflakes. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 21403–1–6.
- [11] BOINOVICH L B, EMELYANENKO A M, PASHININ A S, *et al.* Origins of thermodynamically stable superhydrophobicity of boron nitride nanotubes coatings. *Langmuir*, 2012, **28(2)**: 1206–1216.
- [12] LEE C, DRELICH J, YAP Y. Superhydrophobicity of boron nitride nanotubes grown on silicon substrates. *Langmuir*, 2009, **25(9)**: 4853–4860.
- [13] NIGUES A, SIRIA A, VINCENT P, *et al.* Ultrahigh interlayer friction in multiwalled boron nitride nanotubes. *Nat. Mater.*, 2014, **13(7)**: 688–692.
- [14] YAMAGUCHI M, MENG F, FIRESTEIN K, *et al.* Powder metallurgy routes toward aluminum boron nitride nanotube composites, their morphologies, structures and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng.*, 2014, **604(15)**: 9–17.
- [15] HAO B, ASTHANA A, HAZAVEH P K, *et al.* New flexible channels for room temperature tunneling field effect transistors. *Sci. Rep.*, 2016, **6(1)**: 20293–1–7.
- [16] LEE C H, QIN S, SAVAIAKAR M A, *et al.* Room-temperature tunneling behavior of boron nitride nanotubes functionalized with gold quantum dots. *Adv. Mater.*, 2013, **25(33)**: 4544–4548.
- [17] PARASHAR V, DURAND C P, HAO B, *et al.* Switching behaviors of graphene-boron nitride nanotube heterojunctions. *Sci. Rep.*, 2015, **5(1)**: 12238–1–6.
- [18] SHUAI C, GAO C, FENG P, *et al.* Boron nitride nanotubes reinforce tricalcium phosphate scaffolds and promote the osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells. *J. Biomed. Nanotechnol.*, 2016, **12(5)**: 934–947.
- [19] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHEDIN F, *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, **102(30)**: 10451–10453.
- [20] CHEN X, DOBSON J F, RASTON C L. Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride. *Chem. Commun.*, 2012, **48(31)**: 3703–3705.
- [21] SMITH R J, KING P J, LOTYA M, *et al.* Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Adv. Mater.*, 2011, **23(34)**: 3944–3948.
- [22] RAND M J, ROBERTS J F. Silicon oxynitride films from the NO-NH<sub>3</sub>-SiH<sub>4</sub> reaction. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, **120(3)**: 446–453.
- [23] SONG L, CI L, LU H, *et al.* Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Lett.*, 2010, **10(8)**: 3209–3215.
- [24] JIN C, LIN F, SUENAGA K, *et al.* Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102(19)**: 195505–1–4.
- [25] MAROM N, BERNSTEIN J, GAREL J, *et al.* Stacking and registry effects in layered materials: the case of hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105(5)**: 046801–1–4.
- [26] GORBACHEV R V, RIAZ I, NAIR R R, *et al.* Hunting for monolayer boron nitride: optical and raman signatures. *Small*, 2011, **7(4)**: 465–468.
- [27] GENG R, XU Y, Songfeng E, *et al.* Bio-inspired synthesis of highly crystallized hexagonal boron nitride nanosheets. *Ceram. Int.*, 2018, **44(12)**: 14228–14235.
- [28] ZENG X, YAO Y, GONG Z, *et al.* Ice-templated assembly strategy to construct 3D boron nitride nanosheet networks in polymer composites for thermal conductivity improvement. *Small*, 2016, **11(46)**: 6205–6213.
- [29] ISMACH A, CHOU H, MENDE P, *et al.* Carbon-assisted chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride. *2D Mater.*, 2017, **4(2)**: 025117–1–10.
- [30] ZHU Y, BANDO Y, YIN L, *et al.* Field nanoemitters: ultrathin BN nanosheets protruding from Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowires. *Nano Lett.*, 2006, **21(6)**: 2982–2986.
- [31] CHEN Z, ZOU J. Field emitters: ultrathin BN nanosheets protruded from BN fibers. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(4)**: 1191–1195.
- [32] JING L, LI H, TAY R, *et al.* Biocompatible hydroxylated boron nitride nanosheets/polyvinyl alcohol interpenetrating hydrogels with enhanced mechanical and thermal responses. *ACS Nano*, 2017, **11(4)**: 3742–3751.
- [33] ZENG X, YE L, YU S, *et al.* Artificial nacre-like papers based on noncovalent functionalized boron nitride nanosheets with excellent mechanical and thermally conductive properties. *Nanoscale*, 2015, **7(15)**: 6774–6781.
- [34] ZHANG D L, ZHA J W, LI W K, *et al.* Enhanced thermal conductivity and mechanical property through boron nitride hot string in polyvinylidene fluoride fibers by electrospinning. *Compos. Sci. Technol.*, 2018, **156**: 1–7.
- [35] SHEN H, GUO J, WANG H, *et al.* Bioinspired modification of h-BN for high thermal conductive composite films with aligned structure. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2015, **7(10)**: 5701–5704.
- [36] SONG W L, WANG P, CAO L, *et al.* Polymer/boron nitride nanocomposite materials for superior thermal transport performance. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **124(26)**: 6604–6607.
- [37] XIE B H, HUANG X, ZHANG G J. High thermal conductive polyvinyl alcohol composites with hexagonal boron nitride microplatelets as fillers. *Compos. Sci. Technol.*, 2013, **85(9)**: 98–103.