

层状氮化硼纳米片的制备及表征

刘慧娟¹⁾, 白帆¹⁾, 王恩会¹⁾, 杨涛¹⁾✉, 陈俊红²⁾, 周国治¹⁾, 侯新梅¹⁾

1) 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083 2) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: yangtaoustb@ustb.edu.cn

摘要 基于前驱体合成与氨气氮化两步法, 通过对前驱体合成关键参数 B 源/N 源比、分散剂种类、前驱体干燥方式进行调控, 实现了大比表面积、少层氮化硼纳米片材料的制备。其优化条件为以硼酸为硼源, 尿素为氮源, 硼酸与尿素摩尔比为 1 : 30, 甲醇和去离子水作为分散剂, 利用真空冷冻干燥方式合成前驱体。将前驱体在氨气气氛下 900 °C 保温 3 h 合成了氮化硼纳米片。利用 X 射线衍射测试、X 射线光电子能谱测试、拉曼光谱测试、热重分析测试等对合成产物进行了物相和结构表征, 利用扫描电子显微镜、原子力显微镜、透射电子显微镜、氮气吸脱附曲线等对合成产物进行了形貌及比表面积表征。结果表明: 合成的氮化硼为六方氮化硼纳米片(h-BNNSs), 纯度高, 形貌类石墨烯, 层数为 2~4 层, 厚度平均为 1 nm, 比表面积为 871.8 m²·g⁻¹, 单次产物质量平均可达 240 mg, 合成产物平均产率可达 96.7%。该方法简单易操作, 实现了大比表面积少层氮化硼的制备, 有助于氮化硼在各应用领域研究, 如氮化硼/石墨烯复合材料、纳米电子器件、污染物的吸附、储氢等。

关键词 六方氮化硼; 纳米片; 冷冻干燥; 少层; 前驱体

分类号 V254.2

Preparation and characterization of layered boron nitride nanosheets

LIU Hui-juan¹⁾, BAI Fan¹⁾, WANG En-hui¹⁾, YANG Tao¹⁾✉, CHEN Jun-hong²⁾, CHOU Kuo-Chih¹⁾, HOU Xin-mei¹⁾

1) Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: yangtaoustb@ustb.edu.cn

ABSTRACT Hexagonal boron nitride nanosheets (h-BNNSs) are two-dimensional nanomaterials whose structure, similar to graphene, is called white graphene. They have excellent physical and chemical properties. Few-layered and monolayer h-BNNSs have more extensive applications compared to block BNs due to their wider band gap and stronger insulation. However, the existing preparation methods have the disadvantages of uncontrollable product size, low yield, high cost, and pollution. Researchers are striving to develop an efficient and cheap method, and some have tried to prepare h-BNNSs through evaporation and recrystallization. However, it is difficult to control morphology in this method and prepared products are usually thick with uneven size distribution. Meanwhile, vacuum freeze-drying has been widely used in functional porous ceramics due to its simple operation, controllability, and environmental friendliness. In this study, based on the two-step process of precursor synthesis and ammonia nitriding, few-layered h-BNNSs with large surface areas were successfully synthesized on a large scale by controlling key factors of precursor synthesis, such as ratio of atoms B to N in the raw material, dispersant, and drying method. The optimum preparation was using boric acid and urea with a molar ratio of 1 : 30 as the source of B and N, and using methanol/deionized water as dispersant to obtain the precursors by vacuum freeze drying. Precursors were then transformed from ammonia vapor to nitride for 3 h at 900 °C. The product was characterized by X-Ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectra, thermogravimetric analysis, and differential thermal analysis for phase and molecular

收稿日期: 2019-07-04

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年基金资助项目 (51522402); 博士后创新人才支持计划资助项目 (BX20180034); 国家自然科学基金青年基金资助项目 (51902020); 博士后科学基金资助项目 (2018M641192); 中央高校基本科研业务费资助项目 (FRF-TP-18-045A1)

structure, and scanning electron microscope, atomic force microscope, transmission electron microscope, and N_2 adsorption-desorption isotherms for microstructure and specific surface area. Results indicate that the products are h-BNNSs with high purity, two to four atomic layers, 1 nm thickness, and with a high specific surface area of $871.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, similar to the microstructure of graphene. Single product mass averages 240 mg and average yield is steadily 96.7%. This method is economical, simple, and easy to operate. It could achieve macro-synthesis of few-layered h-BNNSs with a large area, conducive to research on boron nitride in various field applications, such as boron nitride/graphene composite materials, nano-electronic devices, pollutant adsorption, hydrogen storage, etc.

KEY WORDS hexagonal boron nitride; nanosheets; freeze drying; few-layers; precursor

六方氮化硼纳米片(h-BNNSs)是一种结构类似于石墨烯的二维纳米材料,被称作“白色石墨烯”,具有优异的物理化学性能,如高温稳定性^[1]、低介电常数^[2]、高机械强度^[3]、高热导性^[4-5]、高耐腐蚀性^[6]和高吸附性^[7]等,被广泛研究并应用于纳米电子器件、催化剂载体、污染物的吸附、储氢、药物的释放和水的净化等领域^[8-10]。近十年来,如同少层或单层二维层状石墨烯、 MoS_2 、黑磷等材料,少层或单层 h-BNNS 也因具有相比于块状 BN 更宽的禁带宽度和更强的绝缘性而被广泛研究^[11-15]。少层氮化硼制备方法主要有微机械剥离法^[16]、化学剥离法^[17]、外延生长法^[18]、气相沉积法(CVD)^[19]、声波降解法^[20]等。微机械剥离是一种简单的制备高质量氮化硼纳米片的方法,但是它费时费力,难以精确控制,重复性较差,难以大规模制备;化学剥离法在酸性或碱性溶液中制得产物,需要二次处理使其接近中性,并且产量较低;CVD 技术有较多工艺优点,但该方法对设备及外围设施依赖性较强,影响因素多,成本极高;声波降解法操作简单,产物易得,但使用的有机溶剂有毒,产物的片层面尺寸减小明显^[21]。因此,目前制备少层氮化硼的主要方法都具有明显的缺陷,难以满足实际应用的需求,急需开发一种制备高质量、大比表面积、少层氮化硼纳米片材料的新方法。

前驱体法是将合成原料通过化学反应过程聚合形成具有一定成分与形貌的聚合物,然后将聚合物煅烧而制备粉体的一种方法。得益于前驱体法反应条件温和,工艺可控,设备易放大,有利于生产化;在合成过程中可通过对原料和反应条件的调节来设计前驱体的不同分子结构,从而得到不同的微观形貌;原料混合均匀,生成的固体副产物少,合成的材料纯度较高等一系列优点,其已成为制备新材料的一种有效的途径。Hou 等^[22]采用前驱体法低温合成了高比表面积的氮化钛纳米粉体;Wang 等^[23]采用前驱体法高温热解合成了碳化锆—碳化硅粉体。最近,陆续有研究者将前驱体法

引入到氮化硼的合成中,明显改善了其合成过程中所遇到的问题。Liu 等^[24]采用前驱体法合成了比表面积较大的 3D 氮化硼和多孔氮化硼纳米片;李军奇等^[25]利用前驱体法制备了一定层数的、比表面积较大的氮化硼纳米片;Wu 等^[26]采用热溶剂前驱体的方法制备了高比表面积 h-BNNSs。但此类简单的蒸发再结晶制得前驱体并进一步制得的氮化硼材料,仍具有片层过厚,大小分布不均匀且可控性不高等缺点。

真空冷冻干燥因其具有有效防止粉体团聚块、降低烧结温度^[27-29]、促进生成大比表面积材料等优点而被作为一种制备多孔材料的方法,在功能陶瓷中得到了广泛的应用^[30-33]。因此,引入真空冷冻干燥替代传统的蒸发再结晶制备前驱体,以进一步提高前驱体法合成氮化硼的均匀性并降低层状的厚度。本文在硼酸和尿素摩尔比为 1 : 30,去离子水和甲醇作为分散介质,冷冻干燥作为再结晶方法的条件下,合成了高质量的少层状氮化硼纳米片。该方法形貌可控,洁净高纯,产率高,可根据设备条件提高前驱体质量以提高产物质量、实现量产。

1 实验

1.1 实验原料

硼酸(H_3BO_3) (分析纯,国药集团化学试剂有限公司);尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);去离子水;氨气(北京海谱气体有限公司)。

1.2 实验方法

氮化硼前驱体的合成:以分析纯硼酸(H_3BO_3)为硼源,尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)为氮源,去离子水和甲醇为分散介质。硼酸和尿素摩尔比分别按照 1 : 10、1 : 20、1 : 30 称取,加入甲醇水溶液或乙醇水溶液(甲醇或乙醇与去离子水体积比 1 : 1),进行搅拌。原料充分溶解后,分别以水浴式蒸发结晶法、鼓风干燥箱蒸发结晶法和冷冻干燥式蒸发结

晶法进行蒸发结晶,蒸发结晶后即可得到白色晶状前驱体。

六方氮化硼(h-BNNS)的制备:将得到的白色晶状前驱体平铺在石英舟中,再将石英舟置于卧式管式气氛炉中,在氨气气氛下升至 900 ℃ 保温 3 h,随后样品随炉冷却至室温,即可得到目标产物。

1.3 试样表征

利用日本理学 TTRⅢ 多功能 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 40 kV/200 mA)对样品进行物相分析(扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$, 速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$);采用英国克雷托斯集团公司的 AXISULTRA-DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品的元素组成及化学键进行分析;使用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司 Lab RAM HR Evolution 型高分辨拉曼光谱仪(Raman)对样品的层数进行分析,激光波长为 532 nm;采用日本电子株式会社的 JSM-6701F 型冷场发射扫描电镜(SEM)对试样的微观形貌进行表征;采用日本电子株式会社的 JEM-2010 HR 型透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对试样的微观形貌、层数等进行表征;采用俄罗斯恩特-梦迪特公司的 Prima 型原子力显微镜(AFM)对试样的厚度及表面形貌进行表征;通过美国麦克公司的 ASAP 2460 型物理吸附仪采用 BET 分析方法对合成产物的比表面积进行检测分析,采用 BJH 方法对孔径进行分析;通过德国耐驰有限公司 STA449C 型高温热重分析系统检测合成产物的热重分析和差热分析曲线,对合成样品的性质进行分析。

2 结果与讨论

2.1 形貌调控

制备得到均匀可控的大比表面积少层 h-BNNSs,其关键因素是:硼源与氮源摩尔比、分散剂(溶剂)种类、前驱体制备干燥方法^[24, 26, 34]。不同因素调控下制备的试样如表 1 所示。

表 1 少层 h-BNNSs 制备因素调控

Table 1 Experimental conditions of few-layer h-BNNSs

试样编号	硼酸/尿素摩尔比	分散剂种类	前驱体制备干燥方法
1 [#]	1 : 10	乙醇水溶液	45 ℃ 水浴式蒸发结晶
2 [#]	1 : 20	乙醇水溶液	45 ℃ 水浴式蒸发结晶
3 [#]	1 : 30	乙醇水溶液	45 ℃ 水浴式蒸发结晶
4 [#]	1 : 30	甲醇水溶液	45 ℃ 水浴式蒸发结晶
5 [#]	1 : 30	甲醇水溶液	45 ℃ 鼓风干燥箱蒸发结晶
6 [#]	1 : 30	甲醇水溶液	冷冻干燥式蒸发结晶

从图 1(a)、(b)和(c)可以看出,随着氮源的增加,样品的形貌逐渐均匀,比表面积增大,与文献报道一致^[26],因此优化硼酸和尿素摩尔比为 1 : 30。图 1(d)是以乙醇水溶液为分散介质,图 1(e)和(f)是以甲醇水溶液分散介质的样品在不同视场下的形貌图,图 1(d)和(e)中两样品形貌类似,均呈卷曲的片状,但以甲醇水溶液为分散介质,样品块状边缘出现类似石墨烯薄片状形貌(图(f)),有一定程度的透明度,因此优化选择甲醇水溶液为分散剂。从图 1(g)、(h)和(i)可以看出,在同样的放大倍数下,水浴式蒸发结晶法得到的样品透明度低,片状厚,部分区域呈卷曲过度连接的管块状;鼓风干燥箱蒸发结晶法得到的样品呈明显团聚的透明薄片状,但同样夹杂管状和块状形貌;冷冻干燥得到的样品呈透明分散的薄片状,透明程度高,薄片分散,团聚程度低。综上,在硼酸和尿素摩尔比为 1 : 30,甲醇水溶液作为分散介质,冷冻干燥式蒸发结晶法作为再结晶方法的条件下,所合成的样品具有最高质量的层状结构。

2.2 物相与形貌表征

对优化条件下合成的样品进行系统的表征。图 2 为产物的扫描电镜图,由图可知样品呈蓬松透明状,其形貌类似于石墨烯,具有褶皱起伏的片层结构。

图 3(a)为样品的 X 射线衍射图谱,图中可以看出有三个较宽的特征峰: 2θ 范围在 $24^\circ \sim 26^\circ$ 、 $41^\circ \sim 43^\circ$ 和 $76^\circ \sim 77^\circ$ 之间,分别对应于六方氮化硼的(002)、(100)和(110)晶面。X 射线衍射图谱显示产物中无其他明显的杂质存在,但衍射峰较宽,信噪比较差,说明制备所得 h-BNNSs 结晶程度较低,晶面间距较宽^[35]。因原料含有机化合物尿素,使用热重分析和差热分析对样品的纯度进行进一步研究。图 3(b)为氮化硼粉末在空气气氛下从室温到 1200 ℃ 的热重-差热分析曲线图(升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。从热重分析曲线可以看出,样品从 800 ℃ 左右开始增重,由此表明 BN 从 800 ℃ 开始剧烈氧化为 B_2O_3 ,当温度达到 1000 ℃ 的时候,样品基本不再发生变化。在 400 ~ 700 ℃ 碳氧化区中无明显氧化放热峰和样品失重现象,由此可以表明合成的氮化硼粉末基本无残碳,与 X 射线衍射结果一致。样品在 300 ℃ 前有约 5% 的样品失重,主要是样品表面吸附的空气中的有机污染物和水分。样品因其较大的比表面积和极强的表面吸附性,保存在空气环境中时,极易吸附环境中的有机污染物和水分^[7]。

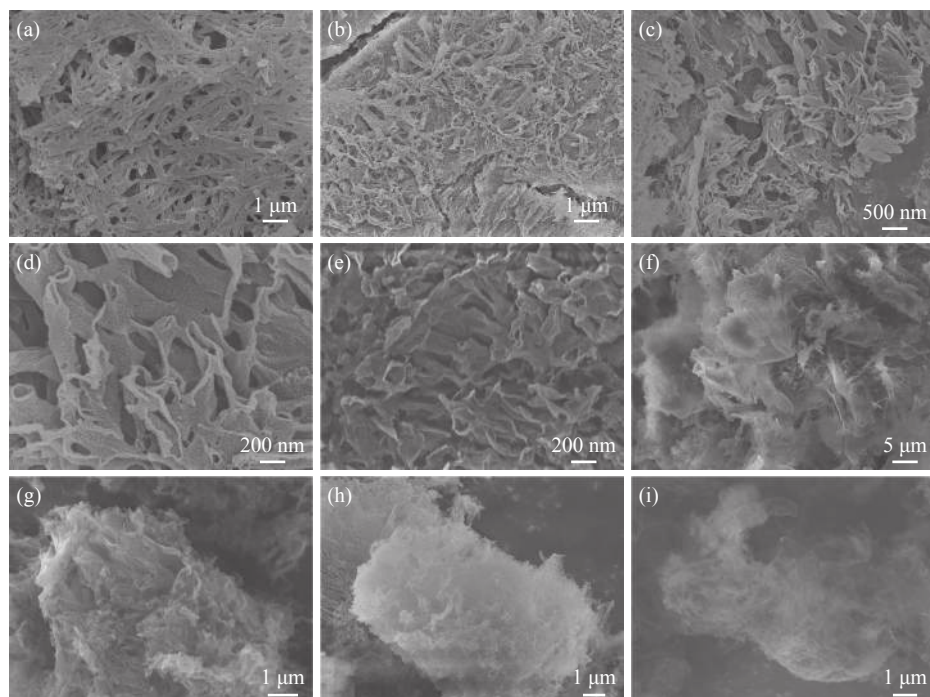


图1 不同条件下制备所得 h-BNNSs 试样的扫描电镜图. (a) 1[#]; (b) 2[#]; (c, d) 3[#]; (e, f, g) 4[#]; (h) 5[#]; (i) 6[#]

Fig.1 Scanning electron microscope images of h-BNNSs prepared under different experimental conditions: (a) 1[#]; (b) 2[#]; (c, d) 3[#]; (e, f, g) 4[#]; (h) 5[#]; (i) 6[#]

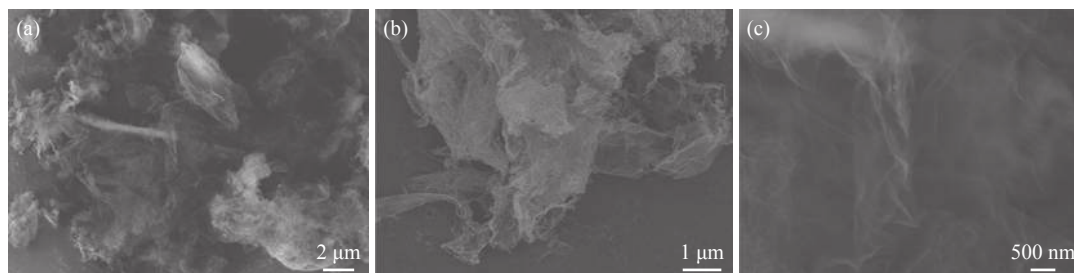


图2 h-BNNSs 不同放大倍数下的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of h-BNNSs at different magnification

使用拉曼对合成产物 h-BNNSs 的纯度和层数进行研究. 如图 3(c) 所示, 拉曼光谱中无碳的特征峰, 由此进一步确认产物就是纯净的 h-BNNSs. 同时合成产物的拉曼峰出现在 1374.1 cm^{-1} , 是由氮化硼 E_{2g} 振动模式引起的. 块状六方氮化硼特征峰峰位一般出现在 1366 cm^{-1} , 本样品的拉曼峰从 1366 移动至 1374.1 cm^{-1} 是由样品与检测基底相互作用和褶皱处局部应变集中导致的^[36-37], 表明本样品材料呈层状结构, 且层数应为 2~3 层.

为了进一步确定样品的化学键及其元素组成, 采用 X 射线光电子能谱对合成产物进行了表征. 如图 3(d) 所示, 该样品表面由 B、N、C 和 O 四种元素组成. 图 3(e) 和 (f) 分别为 B 和 N 的图谱. B1s 谱线的结合能位置为 190.7 eV , N1s 谱线的结合能位置为 398.2 eV , 两者均对应于 BN 相, 与文献研究结果相一致^[36, 38], C 和 O 的峰很可能来自于

空气中的吸附或检测过程. 通过拟合计算可得硼和氮的原子比为 $1:1.19$, 与 BN 原子比接近. 由文献报道^[39] 可知, 氮化硼材料中, 周围氮原子越多缺陷越稳定. 因此氮化合成 BN 过程中, BN 会趋于硼和氮的原子比小于 1, 这与本研究的结果相一致.

进一步对 h-BNNSs 形貌和层数进行表征. 如图 4(a) 和 (b) 透射电镜图可知, 合成的样品呈现出类似石墨烯薄层状, 有褶皱. 通过图 4(c) 高分辨率透射电镜图可知, 在层状样品的边缘有条纹反差. 条纹的间距为 0.362 nm , 与 h-BN 晶体的 (002) 面晶面间距相同. 一般边缘的条纹是由于 BN 薄片的褶皱或者暴露边缘的晶面造成, 可以根据边缘中条纹的数量来确定 h-BNNSs 中的层数^[41]. 由图 4(c) 可以看出, 合成 h-BNNSs 样品层数为 2~4 层且暴露在边缘的多为 (002) 晶面. 图 4(d) 选区电子衍射图 (SAED) 中, 环状图形表明样品为多晶, 三个

环分别对应于六方氮化硼的(110)、(100)、(002)晶面。高分辨率透射电镜图和选区电子衍射图分析结果均与X射线衍射图谱结果一致。使用原子力显微镜(AFM)检测合成产物 h-BNNSs 的厚度和

尺寸特征。如图 4(e)和(f)所示, h-BNNSs 厚度在 1 nm 左右, 对应原子层为 2 层, 横向尺寸在 0.6 μm 左右, 进一步确认了合成所得样品为大比表面积、少层结构^[40]。

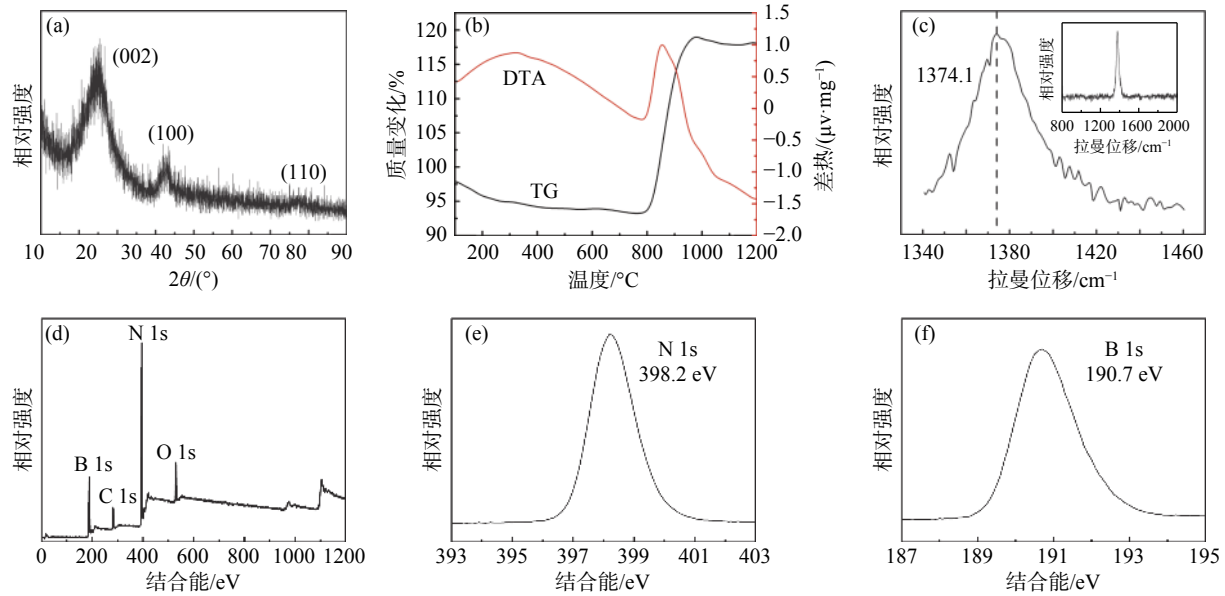


图 3 h-BNNSs 的物相表征. (a) X 射线衍射图谱; (b) 热重-差热分析曲线; (c) 拉曼光谱; (d) X 射线光电子能谱; (e) N1s 元素特征谱; (f) B1s 元素特征谱

Fig.3 Phase characterization of h-BNNSs: (a) XRD pattern; (b) TG-DTA patterns; (c) Raman spectrum; (d) XPS spectra; XPS spectra: core-level B1s (e) and core-level N1s (f) of h-BNNSs

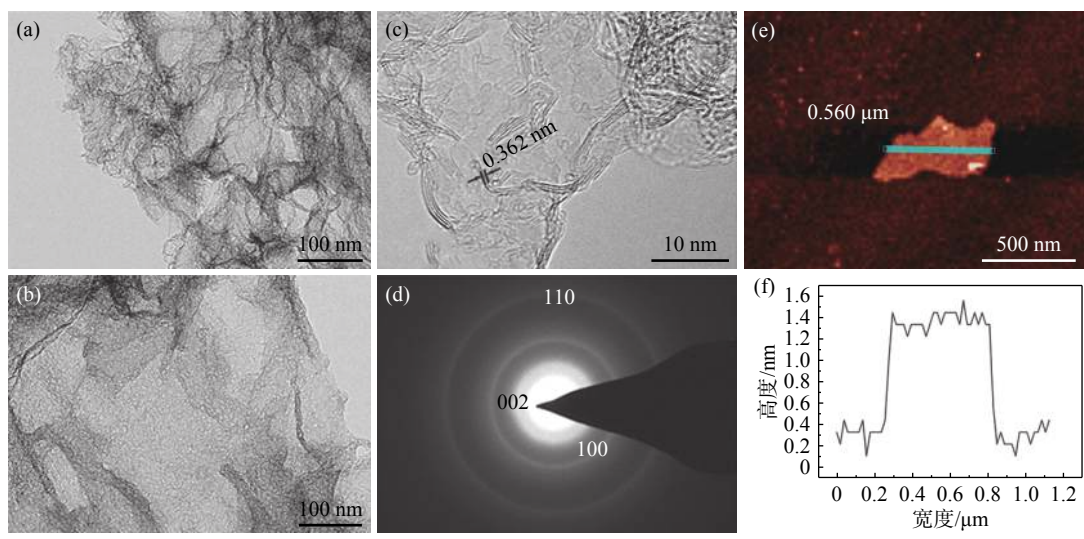


图 4 h-BNNSs 的微观形貌表征. (a, b)透射电镜图; (c)高分辨率透射电镜图; (d)选区电子衍射图; (e)原子力显微镜图; (f)单片纳米片的基本尺寸和厚度表征

Fig.4 Morphologies of h-BNNSs: (a, b) TEM images; (c) HRTEM image; (d) SAED image; (e) AFM image; (f) height profiles showing typical size and thickness of a single nanosheet

综上所述, 通过优化合成方法后制备得到产物均为纯净的 h-BNNSs, 且为 2~4 层的少层、大比表面积结构。

2.3 比表面积与产率分析

通过使用氮气作为吸附质, 对样品的比表面

积和孔隙特征进行了研究。由图 5(a)计算可得 h-BNNSs 的比表面积为 $871.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 由图 5(b)可知, h-BNNSs 的空隙主要分布在低于 3 nm 的微孔和 50 nm 附近的介孔和大孔, 其平均孔径为 4.9 nm, 说明产物属于介孔结构, 有片层结构松散堆积形

成的狭缝孔。巨大的比表面积和层状氮化硼的特殊性能使其在催化剂载体、污染物的吸附、储氢、

药物的释放和水的净化等领域具有很强的应用潜力。

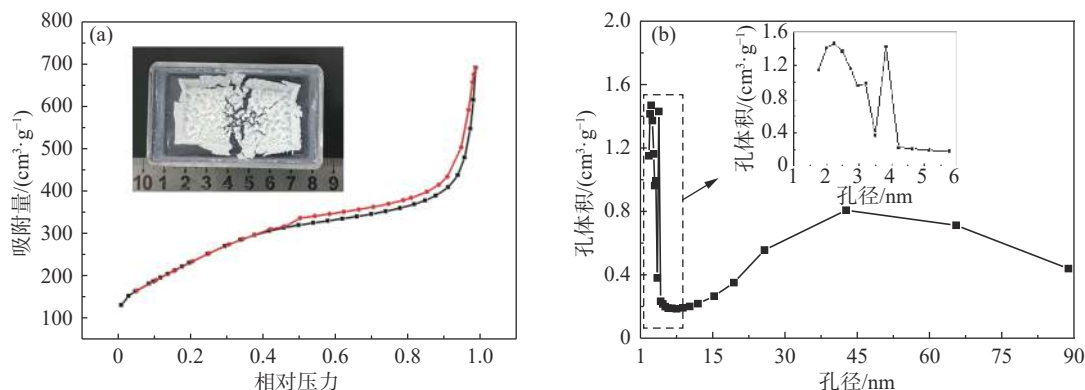


图5 h-BNNSs的N₂吸附脱附等温线(插图为产物在石英舟中普通光学图)(a)和孔径分布图(b)

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm, inserted image showing ordinary optical image of the reaction product in a fused-silicon boat (a) and corresponding pore size distributions of h-BNNSs (b)

图5(a)中插图为反应结束后产物在石英舟中的普通光学图。根据下式计算产率:

$$\eta = \frac{m_p \cdot \frac{M(B)}{M(BN)}}{m(H_3BO_3) \cdot \frac{M(B)}{M(H_3BO_3)}} \times 100\% = \frac{m_p \cdot M(H_3BO_3)}{m(H_3BO_3) \cdot M(BN)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为氮化硼的产率; m_p 为产物的质量; $m(H_3BO_3)$ 为硼酸的质量; $M(H_3BO_3)$ 为硼酸的摩尔质量; $M(BN)$ 为氮化硼的摩尔质量, 单次产物质量达 240 mg, 合成产物平均产率可达 96.7%。

3 结论

(1) 通过对制备均匀可控的大比表面积、少层 h-BNNSs 的关键因素硼源与氮源摩尔比、分散剂(溶剂)种类、前驱体制备干燥方法进行调控, 得到优化制备条件: 硼酸和尿素摩尔比为 1:30, 分散介质为甲醇水溶液, 前驱体再结晶方法采用冷冻干燥式蒸发结晶法。

(2) 基于前驱体合成与氨气氮化两步法, 采用冷冻干燥方式制备前驱体, 以硼酸为硼源, 尿素为氮源, 甲醇和去离子水为分散剂, 900 °C 下氨气氮化 3 h 合成了 h-BNNSs。

(3) 合成产物为纯 h-BNNSs, 比表面积达 871.8 m²·g⁻¹, 厚度平均为 1 nm, 约为 2~4 个原子层厚度; 单次产物质量平均可达 240 mg, 产率达 96.7%, 实现了大比表面积、少层六方氮化硼纳米片的制备。

参考文献

[1] Tang C C, Bando Y. Effect of BN coatings on oxidation resistance

- and field emission of SiC nanowires. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(4): 659
- [2] Lorrette C, Weisbecker P, Jacques S, et al. Deposition and characterization of hex-BN coating on carbon fibres using tris (dimethylamino) borane precursor. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(7): 2737
- [3] Hernandez E, Goze C, Bernier P, et al. Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite nanotubes. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(20): 4502
- [4] Che J W, Cagin T, Goddard III W A. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2000, 11(2): 65
- [5] Han T W, Luo Y, Wang C Y. Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets. *J Phys D Appl Phys*, 2013, 47(2): 025303
- [6] Yu Y L, Chen H, Liu Y, et al. Superhydrophobic and superoleophilic porous boron nitride nanosheet/polyvinylidene fluoride composite material for oil-polluted water cleanup. *Adv Mater Interfaces*, 2015, 2(1): 1400267
- [7] Liu H, Jin P, Xue Y M, et al. Photochemical synthesis of ultrafine cubic boron nitride nanoparticles under ambient conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(24): 7051
- [8] Postole G, Caldararu M, Bonnetot B, et al. Influence of the support surface chemistry on the catalytic performances of PdO/BN catalysts. *J Phys Chem C*, 2008, 112(30): 11385
- [9] Ma R Z, Bando Y, Zhu H W, et al. Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(26): 7672
- [10] Lee K H, Shin H J, Lee J, et al. Large-scale synthesis of high-quality hexagonal boron nitride nanosheets for large-area graphene electronics. *Nano Lett*, 2012, 12(2): 714
- [11] Han W Q, Wu L J, Zhu Y M, et al. Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(22): 223103
- [12] Li H, Zhang Q, Yap C C R, et al. From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(7):

- 1385
- [13] Kim K K, Hsu A, Jia X T, et al. Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2012, 12(1): 161
- [14] Deng Y X, Luo Z, Conrad N J, et al. Black phosphorus-monolayer MoS₂ van der Waals heterojunction p-n diode. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8292
- [15] Cai Q R, Scullion D, Gan W, et al. High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion. *Sci Adv*, 2019, 5(6): eaav0129
- [16] Pacile D, Meyer J C, Girit Ç Ö, et al. The two-dimensional phase of boron nitride: few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(13): 133107
- [17] Li X L, Hao X P, Zhao M W, et al. Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides. *Adv Mater*, 2013, 25(15): 2200
- [18] Li Q, Yang T, Yang Q F, et al. Porous hexagonal boron nitride whiskers fabricated at low temperature for effective removal of organic pollutants from water. *Ceram Int*, 2016, 42(7): 8754
- [19] Gibb A L, Alem N, Chen J H, et al. Atomic resolution imaging of grain boundary defects in monolayer chemical vapor deposition-grown hexagonal boron nitride. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(18): 6758
- [20] Cao L, Emami S, Lafdi K. Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase. *Mater Express*, 2014, 4(2): 165
- [21] Zhao D, Ke R L, Zou X, et al. Research progress on preparation technology of boron nitride nanosheets. *J Funct Mater*, 2016, 12(47): 12071
(赵迪, 柯瑞林, 邹雄, 等. 氮化硼纳米片制备方法研究进展. 功能材料, 2016, 12(47): 12071)
- [22] Hou X M, Qiu P L, Yang T, et al. Synthesis of titanium nitride nanopowder at low temperature from the combustion synthesized precursor and the thermal stability. *J Alloys Compd*, 2014, 615: 838
- [23] Wang X F, Liu J C, Hou F, et al. Synthesis of ZrC-SiC powders from hybrid liquid precursors with improved oxidation resistance. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(1): 197
- [24] Liu D, Lei W W, Qin S, et al. Template-free synthesis of functional 3D BN architecture for removal of dyes from water. *Sci Rep-UK*, 2014, 4: 4453
- [25] Li J Q, Zhou J, Hao H J, et al. Preparation of hexagonal boron nitride nanosheet. *J Shaanxi Univ Sci Technol*, 2015, 33(6): 40
(李军奇, 周健, 郝红娟, 等. 六方氮化硼纳米片的制备. 陕西科技大学学报: 自然科学版, 2015, 33(6): 40)
- [26] Wu P W, Zhu W S, Chao Y H, et al. A template-free solvent-mediated synthesis of high surface area boron nitride nanosheets for aerobic oxidative desulfurization. *Chem Commun*, 2016, 52(1): 144
- [27] Luo W, Wang Y B, Hitz E, et al. Solution processed boron nitride nanosheets: synthesis, assemblies and emerging applications. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(31): 1701450
- [28] Xi X L, Nie Z R, Yang J C, et al. Preparation and characterization of Ce-W composite nanopowder. *Mat Sci Eng A*, 2005, 394(1-2): 360
- [29] Luan W L, Gao L, Guo J K. Study on drying stage of nanoscale powder preparation. *Nanostruct Mater*, 1998, 10(7): 1119
- [30] Tu X F, Zhou Y K, Song Y J. Freeze-drying synthesis of three-dimensional porous LiFePO₄ modified with well-dispersed nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries. *Appl Surf Sci*, 2017, 400: 329
- [31] Guo D Y, Zhao Y J, Ling C, et al. Vacuum freeze-drying assisted preparation of spherical AlB₂ powders with ultrafine microstructure. *Ceram Int*, 2018, 44(6): 6451
- [32] Annie D, Chandramouli V, Anthonysamy S, et al. Freeze drying vs microwave drying-methods for synthesis of sinteractive thoria powders. *J Nucl Mater*, 2017, 484: 51
- [33] Liu R P, Xu T T, Wang C A. A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. *Ceram Int*, 2016, 42(2): 2907
- [34] Lin J, Xu L L, Huang Y, et al. Ultrafine porous boron nitride nanofibers synthesized via a freeze-drying and pyrolysis process and their adsorption properties. *RSC Adv*, 2016, 6(2): 1253
- [35] Yuan S D. *Preparation and Properties of BN Nano Materials*[Dissertation]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009
(袁颂东. 氮化硼纳米材料的制备及性能研究[学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2009)
- [36] Wen Y, Shang X Z, Dong J, et al. Ultraclean and large-area monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, 2015, 26(27): 275601
- [37] Gorbachev R V, Riaz I, Nair R R, et al. Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman signatures. *Small*, 2011, 7(4): 465
- [38] Tay R Y, Griep M H, Mallick G, et al. Growth of large single-crystalline two-dimensional boron nitride hexagons on electropolished copper. *Nano Lett*, 2014, 14(2): 839
- [39] Yang M Y, Zhang B, Zhang X, et al. Study on the geometrical structures, electronic structures, magnetic properties and edge effects of graphene and hexagonal boron nitride nanosheets. *J Atom Mol Phys*, 2018, 35(4): 673
(杨明宇, 张勃, 张旭, 等. 石墨烯和六方氮化硼纳米片的几何结构、电子结构、磁性及边缘特性研究. 原子与分子物理学报, 2018, 35(4): 673)
- [40] Gao Y, Ren W C, Ma T, et al. Repeated and controlled growth of monolayer, bilayer and few-layer hexagonal boron nitride on Pt foils. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5199