



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110240130 A

(43)申请公布日 2019.09.17

(21)申请号 201810186629.8

(22)申请日 2018.03.07

(71)申请人 罗杰斯公司

地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 刘磊 张键 仲洋 唐新和

卡斯滕·施密特

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 蔡胜有 苏虹

(51) Int. Cl.

C01B 21/064(2006.01)

C09K 5/14(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

C08K 7/04(2006.01)

C08K 7/24(2006.01)

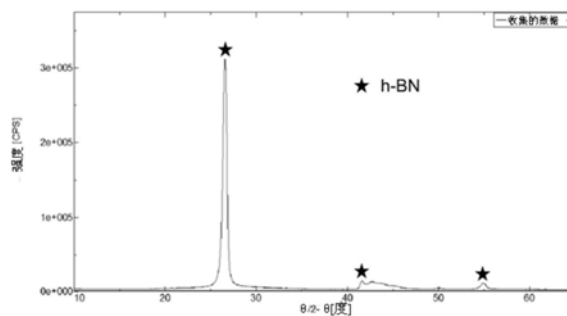
权利要求书3页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

通过模板化制备六方氮化硼的方法

(57)摘要

本发明涉及通过模板化制备六方氮化硼的方法。在一个实施方案中,用于制备六方氮化硼的方法包括:使硼化合物和碳模板在有机溶剂中混合;除去有机溶剂以提供硼化合物和碳模板的经干燥的混合物;在有效提供包含六方氮化硼的粗产物的条件下使经干燥的混合物暴露于含氮气体;从粗产物中除去碳模板以提供六方氮化硼。



1. 一种用于制备六方氮化硼的方法,所述方法包括:

使硼化合物和碳模板在有机溶剂中混合,其中所述碳模板包括多根碳纤维、多根碳纳米管、活性炭、多个石墨膜、多个石墨烯片、或者包括前述中的至少一者的组合;

除去所述有机溶剂以提供所述硼化合物和所述碳模板的经干燥的混合物;

在有效提供包含六方氮化硼的粗产物的条件下使所述经干燥的混合物暴露于含氮气体;

从所述粗产物中除去所述碳模板以提供多根氮化硼纤维、多根氮化硼纳米管、活性氮化硼、多个氮化硼膜、多个氮化硼片、或者包括前述中的至少一者的组合的形式的所述六方氮化硼。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碳模板包括所述多根碳纤维、所述多根碳纳米管、所述活性炭、或者包括前述中的至少一者的组合。

3. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述硼化合物包括五硼酸胺、硼酸酯、硼砂、硼酸或其盐、焦硼酸或其盐、四硼酸或其盐、硼氧化物、或者包括前述中的一者或更多者的组合。

4. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述碳模板包括经表面处理的碳模板,所述经表面处理的碳模板包含复数个从羟基和羧基官能团中选出的一者或两者。

5. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述有机溶剂包括乙醇、甲醇、甘油、聚醚、或者包括前述中的一者或更多者的组合。

6. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合在分散剂,优选阴离子表面活性剂,更优选十二烷基硫酸钠的存在下进行。

7. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合进行0.5小时至10小时,或者所述混合在0℃至60℃的温度下进行,或者二者皆有。

8. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合物相对于每1g总的所述硼化合物和所述碳模板包含5mL至200mL、或5mL至25mL、或5mL至15mL、或25mL至200mL的所述有机溶剂。

9. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中除去所述有机溶剂包括加热所述混合物、对所述混合物施加真空压力、冷冻干燥所述混合物、或者前述中的一者或更多者的组合。

10. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中干燥混合物相对于每1g总的所述硼化合物和所述碳模板包含小于或等于1mL、或0mL至0.1mL的所述有机溶剂。

11. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述混合物中所述碳模板与所述硼化合物的摩尔比为1:0.2至1:2。

12. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,还包括在所述暴露之前将所述经干燥的混合物散布在石墨坩埚中。

13. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述暴露进行1小时至10小时。

14. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述暴露包括使氮气以40mL/分钟至1000mL/分钟、或60mL/分钟至200mL/分钟的流量流动。

15. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中所述暴露包括:  
以3°C/分钟至10°C/分钟的速率将所述干燥混合物加热至100°C至500°C的第一温度;  
保持所述第一温度0.5小时至3小时;  
以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至700°C至1100°C的第二温度;  
保持所述第二温度0.5小时至3小时;  
以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至1200°C至1700°C的第三温度;以及  
保持所述第三温度0.5小时至3小时。
16. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,其中从所述粗产物中除去所述碳模板以提供所述六方氮化硼包括在氧存在下加热。
17. 根据前述权利要求中任一项或更多项所述的方法,还包括使所述六方氮化硼与聚合物混合以形成聚合物复合材料。
18. 通过前述权利要求中任一项或更多项所述的方法制备的六方氮化硼。
19. 根据权利要求18所述的六方氮化硼,其中所述六方氮化硼包含所述多根氮化硼纤维、所述多根氮化硼纳米管、所述活性氮化硼、或者包括前述中的至少一者的组合。
20. 一种复合材料,包含:  
聚合物基体;和  
分散在所述聚合物基体中的前述权利要求中任一项或更多项所述的六方氮化硼。
21. 根据权利要求20所述的复合材料,其中所述六方氮化硼包含所述多根氮化硼纤维、所述多根氮化硼纳米管、所述活性氮化硼、或者包括前述中的至少一者的组合。
22. 根据权利要求20至21中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料具有第一传热表面和第二传热表面。
23. 根据权利要求20至22中任一项或更多项所述的复合材料,基于所述复合材料的总重量,所述复合材料包含1重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或1重量%至20重量%的所述六方氮化硼。
24. 根据权利要求20至23中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料的平均厚度为0.01毫米至25毫米或0.1毫米至25毫米。
25. 根据权利要求20至24中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述聚合物基体包括聚氨酯、有机硅聚合物、聚烯烃、聚酯、聚酰胺、氟化聚合物、聚环氧烷、聚乙烯醇、离聚物、乙酸钠纤维素、聚苯乙烯、聚酰胺酰亚胺、环氧树脂、或者包括前述中的至少一者的组合。
26. 根据权利要求20至25中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述聚合物基体为可压缩泡沫。
27. 一种热管理组合件,包含根据权利要求20至26中的任一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料接触至少一个外部传热表面以将热从所述至少一个外部传热表面传导走。
28. 根据权利要求27所述的热管理组合件,其中所述复合材料设置在生热构件的外表面与散热构件的外表面之间以在其间提供导热传递。
29. 根据权利要求28所述的热管理组合件,其中所述生热构件为电子部件或电路板,所述散热构件为散热片或电路板。
30. 一种制品,包含前述权利要求中任一项或更多项所述的六方氮化硼。

31. 根据权利要求30所述的制品,其中所述制品用于污水处理应用、军事应用或航空应用。

## 通过模板化制备六方氮化硼的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过模板化制备六方氮化硼的方法。

### 背景技术

[0002] 由于碳能够形成六方晶体结构,因此碳在许多重要领域(例如,部分地,高能电池材料、密封材料、生物医学、相变储热材料和环境保护)中具有应用。六方氮化硼的晶体结构与六方碳相似,均具有六方晶系和多个层通过分子键接合的层状结构。六方氮化硼具有非常好的润滑效果,通常被称为“白色石墨”。六方氮化硼不仅具有与石墨材料相似的结构和特性,而且还具有六方碳没有的一些优异特性,例如电绝缘性、耐腐蚀性和良好的高温性能。如果可以制备结构特征与六方碳的结构特征相似的六方氮化硼,则其将在诸如电子、机械、环境保护和原子能的领域中具有广阔的应用前景。然而,键合六方氮化硼的层的分子键远比键合六方碳的层的分子键强,使得极难以通过采用通常用于制备六方碳的方法(即插层、水洗、干燥和高温膨胀)打开键合六方氮化硼的层的分子键。

[0003] 存在一种用于成功地制备六方氮化硼的方法。

### 发明内容

[0004] 本文公开了一种制备六方氮化硼的方法和由其制成的六方氮化硼。

[0005] 在一个实施方案中,一种用于制备六方氮化硼的方法包括:在有机溶剂中使硼化合物和碳模板混合,其中所述碳模板包含多根碳纤维、多根碳纳米管、活性炭、多个石墨膜、多个石墨烯片或包括前述中的至少一者的组合;除去有机溶剂以提供硼化合物和碳模板的经干燥的混合物;在有效提供包含六方氮化硼的粗产物的条件下使经干燥的混合物暴露于含氮气体;从粗产物中除去碳模板以提供多根氮化硼纤维、多根氮化硼纳米管、活性氮化硼、多个氮化硼膜、多个氮化硼片或包括前述中的至少一者的组合的形式的六方氮化硼。

[0006] 本文还公开了一种六方氮化硼。

[0007] 还公开了一种包含六方氮化硼和聚合物的复合材料。

[0008] 还公开了一种包含六方氮化硼的热管理组合件。

[0009] 还公开了一种包含六方氮化硼的制品。

[0010] 上述和其他特征通过以下附图、详细描述和权利要求来例示。

### 附图说明

[0011] 以下附图是示例性实施方案,是为了说明制造六方氮化硼的方法和由其制造的六方氮化硼而提供的。附图为说明性实例,其不旨在将根据本公开内容制造的装置限制于本文所述的材料、条件或工艺参数。

[0012] 图1是实施例1中合成的六方氮化硼的X射线衍射光谱的图解说明;

[0013] 图2是实施例1中用作模板的碳纤维的扫描电子显微镜(SEM)图像;以及

[0014] 图3是实施例1中合成的中空六方氮化硼纤维的扫描电子显微镜图像。

## 具体实施方式

[0015] 意外地发现,可以通过将六方氮化硼从碳模板上模板化来制备六方氮化硼。具体地,所述方法包括在有机溶剂中将硼化合物和碳模板混合;除去有机溶剂以提供硼化合物和碳模板的经干燥的混合物;在有效提供包含六方氮化硼的粗产物的条件下使经干燥的混合物暴露于含氮气体;以及从粗产物中除去碳模板以提供六方氮化硼。由于使用碳模板作为氮化硼的六方结构的直接模板,本发明的方法可以有利地提供复制碳模板的形态的氮化硼形态,允许形成不同的形态例如颗粒、管或纳米片形态中的至少一种。

[0016] 所述方法的益处在于其可以用于制造大量的高纯度(例如,基于六方氮化硼的总重量为95重量百分比(重量%)至100重量%或99重量%至100重量%)六方氮化硼。该方法可以是环保的,因为其可以使用环保的硼和碳源,并且因为石墨的碳源容易降解,可以避免酸洗和水洗步骤。

[0017] 所述方法包括在有机溶剂中将硼化合物和碳模板混合。硼化合物可以包括下述在碳热还原氮化条件下产生氮化硼的任何含硼化合物。可以使用含氧硼化合物,包括多种盐和水合物。含氧硼化合物可以是五硼酸胺(amine pentaborate)、硼酸酯、硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )或其盐、焦硼酸( $\text{B}_4\text{H}_2\text{O}_7$ )或其盐、四硼酸( $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )或其盐、硼氧化物( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、或者包括前述中的一者或更多者的组合。五硼酸胺包含任何胺盐例如式 $\text{B}_5\text{O}_8^- \text{NR}_4^+$ 或 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^- \text{NR}_4^+$ 的胺盐,其中R各自可以相同或不同,并且为氢或有机配体例如 $\text{C}_{1-8}$ 烷基或 $\text{C}_{4-8}$ 环烷基。可以使用五硼酸铵( $\text{B}_5\text{O}_8^- \text{NR}_4^+$ )。硼酸酯可以是硼酸的任何酯例如式 $\text{B}(\text{OR})_3$ 的酯,其中R各自可以相同或不同,并且为有机配体例如 $\text{C}_{1-12}$ 烷基有机配体如 $\text{C}_{1-12}$ 烷基。各种酸的相应盐可以具有任何抗衡离子例如铵、磷、碱金属、碱土金属、或者包括前述中的一者或更多者的组合。硼化合物可以包括硼酸、焦硼酸、硼氧化物、或者包括前述中的一者或更多者的组合。硼化合物可以包括硼氧化物。

[0018] 碳模板可以包括碳纤维、碳纳米管、活性炭、石墨膜、石墨烯片或包括前述中的至少一者的组合。碳纤维的平均直径可以为10纳米至50微米、或100纳米至10微米、或200纳米至1微米。碳纤维的长度与直径的平均比率可以大于或等于2,或者为10至1000、或15至100。碳纤维可以是实心的,即可以没有中空中心。碳纤维的直径和长度可以通过扫描电子显微镜图像的图像分析来测量。

[0019] 碳纳米管的平均直径可以为1纳米至200纳米或5纳米至100纳米。碳纳米管的长度与直径的平均比率可以大于或等于2,或者为10至1000、或15至100。碳纳米管可以是中空的。碳纳米管可以包括单壁纳米管。碳纳米管可以包括多壁纳米管。碳纳米管的直径和长度可以通过扫描电子显微镜图像的图像分析来测量。

[0020] 活性炭可以包括经过处理以增加内部孔隙率的微晶非石墨形式的碳。活性炭的表面积可以为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 。如本文所使用的,表面积可以使用Brunauer-Emmett-Teller法来确定。

[0021] 石墨膜可以包括多层的碳石墨烯片,其中石墨烯片是碳原子排列成六边形阵列的单碳原子厚的片。

[0022] 碳模板可以包括经表面处理的碳模板以增加硼化合物吸收到碳模板上的能力。例如,可以对碳模板进行表面处理以包含羟基和羧基官能团中的一者或两者。

[0023] 有机溶剂可以包括C<sub>1-6</sub>烷醇(例如,乙醇、甲醇、丙醇、丁醇、戊醇和己醇)、多元醇(例如,甘油、季戊四醇、乙二醇和蔗糖)、聚醚(例如,聚乙二醇和聚丙二醇)、或者包括前述中的一者或更多者的组合。有机溶剂可以包括乙醇、甲醇、甘油、聚乙二醇、或者包括前述中的一者或更多者的组合。

[0024] 混合物可以相对于每1克(g)总的硼化合物和碳模板包含5毫升至200mL、或5mL至25mL、或5mL至15mL、或25mL至200mL的有机溶剂。

[0025] 混合物还可以包含分散剂以改善硼化合物和碳模板的分散。分散剂的类型可以取决于硼化合物的类型和碳模板的类型。分散剂可以是表面活性剂。表面活性剂可以是阴离子、非离子、阳离子或两性离子的。优选表面活性剂是阴离子的。

[0026] 可以使用的阴离子表面活性剂为有机硫反应产物的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐和胍盐,其在分子结构中具有C<sub>8-36</sub>或C<sub>8-22</sub>烷基或酰基和磺酸酯基或硫酸酯基。在一个实施方案中,分散剂包含十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂醇醚硫酸钠(sodium laureth sulfate)、二辛基磺基琥珀酸钠、二己基磺基琥珀酸钠、全氟辛烷磺酸盐、全氟辛酸、或十二烷基苯磺酸钠。在一个实施方案中,分散剂为十二烷基硫酸钠。

[0027] 可以使用非离子表面活性剂,并且可以包括具有约1摩尔至约25摩尔环氧乙烷的C<sub>8-22</sub>脂族醇乙氧基化物,其具有窄同系物分布的环氧乙烷(“窄范围乙氧基化物”)或宽同系物分布的环氧乙烷(“宽范围乙氧基化物”),优选具有约2摩尔至约18摩尔环氧乙烷的C<sub>10-20</sub>脂肪醇乙氧基化物。市售的这种类型的非离子表面活性剂的实例为来自Dow的分子量分布窄的TERGITOL 15-S-9(具有9摩尔环氧乙烷的C<sub>11-15</sub>线性仲醇的缩合产物)、TERGITOL 24-L-NMW(具有6摩尔环氧乙烷的C<sub>12-14</sub>线性伯醇的缩合产物)。可以使用的其他非离子表面活性剂包括C<sub>6-12</sub>烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷缩合物,例如每摩尔C<sub>6-12</sub>烷基酚中具有4摩尔至25摩尔环氧乙烷,优选每摩尔C<sub>6-12</sub>烷基酚中具有5摩尔至18摩尔环氧乙烷的化合物。市售的这种类型的表面活性剂包括来自Dow的Igepal CO-630, TRITON X-45、X-114、X-100和X102, TERGITOL TMN-10, TERGITOL TMN-100X以及TERGITOL TMN-6(所有为聚乙氧基化2,6,8-三甲基-壬基酚或其混合物)。

[0028] 基于硼化合物和碳模板的总重量,混合物可以包含0.01重量%至10重量%或0.1重量%至5重量%的分散剂。

[0029] 混合物的碳模板与硼化合物的摩尔比可以为1:0.2至1:2。

[0030] 混合可以在0摄氏度(°C)至60°C、或10°C至50°C、或15°C至35°C的温度下进行。混合可以进行0.5小时至10小时、或0.5小时至5小时、或0.5小时至1.5小时、或2小时至10小时、或5小时至9小时。

[0031] 混合可以包括湿球混合。混合可以包括搅拌(例如用磁力搅拌棒)。混合可以包括对混合物进行超声振动。可以将混合物超声振动1小时至5小时、或1小时至3小时。使用诸如搅拌大于或等于2小时、在混合期间超声振动和湿球混合的方法可以使微粒石墨的微粒形态破裂,增加可用于模板化的微粒石墨的表面积,并且可以使得形成石墨纳米片。

[0032] 在混合之后,可以除去有机溶剂以形成碳模板和硼化合物的经干燥的混合物。经干燥的混合物可以通过加热混合物、对混合物施加真空压力和冷冻干燥混合物中的一者或更多者来形成。冷冻干燥混合物可以具有减少在除去有机溶剂期间与碳模板分离的硼化合物的量的益处。干燥混合物可以相对于每1g总的硼化合物和碳模板包含小于或等于1mL,或

为0mL至0.1mL的有机溶剂。

[0033] 然后使经干燥的混合物暴露于有效形成六方氮化硼的条件。不受限于理论,认为有效条件是碳热还原过程。从硼氧化物开始,这样的碳热还原和氮化反应可以按照反应式(1)进行。

[0034]  $B_2O_3+3C+N_2\rightarrow 2BN+3CO$  (1)

[0035] 可以通过使氮气流过经干燥的混合物来对经干燥的混合物进行碳热还原和氮化反应(在本文中为了便于提及也被称为反应)1小时至10小时,以提供粗产物。反应时间可以为1小时至15小时、或1小时至10小时、或3至10小时、或5至15小时。在暴露期间氮气的流量可以为40毫升/分钟(mL/分钟)至1000mL/分钟、或60mL/分钟至200mL/分钟。

[0036] 反应可以在无氧环境下进行。例如,无氧环境可以包含按体积计小于或等于100份/百万份(ppm)、或小于或等于10ppm的氧。反应可以在反应室中,例如在坩埚(例如,石墨坩埚或粘土坩埚)中进行。可以在反应室中将经干燥的混合物铺开以形成薄层。薄层的层厚度可以小于或等于1毫米(mm)或者为0.1mm至0.5mm。在暴露期间反应室可以设置在炉中,例如设置在管式炉中。

[0037] 暴露可以在升高的温度下进行,例如在400°C至1600°C或600°C至1500°C的温度下进行。使用合适的加热系统可以防止硼化合物经受除碳热还原氮化反应以外的反应,由此避免六方氮化硼的产量减少。升高的温度可以以一个或多个、或者两个或多个、或者三个或多个加热阶段来实现。加热阶段可以以1摄氏度/分钟(°C/分钟)至15°C/分钟或5°C/分钟至12°C/分钟的速率升高温度。如果使用单个加热阶段,则加热速率可以小于或等于5°C/分钟、或者小于或等于1°C/分钟。在每个加热阶段之后,在随后的加热阶段开始之前,可以将温度保持一段时间,例如1小时至5小时或1小时至3小时。

[0038] 示例性加热可以包括以3°C/分钟至10°C/分钟的速率将干燥混合物加热至100°C至500°C的第一温度;保持第一温度0.5小时至3小时;以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至700°C至1100°C的第二温度;保持第二温度0.5小时至3小时;以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至1200°C至1700°C的第三温度;以及保持第三温度0.5小时至3小时。

[0039] 在反应之后,可以从粗产物中除去碳模板以提供六方氮化硼(例如通过加热)。除去碳模板的加热可以在氧或空气下进行。除去碳模板的加热可以包括与硼化合物中的氧(如果存在的话,例如如果硼化合物包含硼氧化物的话)反应。除去碳模板的加热可以在500°C至1000°C、或600°C至900°C、或700°C至800°C的温度下进行。除去碳模板的加热可以进行1小时至15小时、或3小时至10小时、或3小时至8小时的时间。

[0040] 根据所使用的碳模板,所得的六方氮化硼可以反映碳模板的形式。例如,六方氮化硼可以是多根氮化硼纤维、多根氮化硼纳米管、活性氮化硼、多个氮化硼膜、多个氮化硼片或包括前述中的至少一者的组合的形式。所得的六方氮化硼形式具有比相应碳模板的横向尺寸更大的横向尺寸(例如,直径)。这样的横向尺寸的增加可以在硼原子从碳原子模板化而不直接取代碳原子时出现。氮化硼膜可以包括多层氮化硼片,其中氮化硼片是氮化硼原子排列成六边形阵列的单原子厚的片。

[0041] 根据ASTM E1225-13,六方氮化硼的热导率可以为1瓦特/米-开尔文(W/m·K)至2000W/m·K或更大、或者1W/m·K至2000W/m·K、或者10W/m·K至1800W/m·K、或者100W/m·K至1600W/m·K、或者1500W/m·K至2000W/m·K。此外,六方氮化硼的在室温下(例如,在



25℃下)的电阻率可以为5欧姆-厘米( $\Omega$ -cm)至15 $\Omega$ -cm或8 $\Omega$ -cm至12 $\Omega$ -cm,在室温下在 $5.75 \times 10^9$ 赫兹(Hz)下的介电常数可以为3至4(例如3.01至3.36),以及在室温下在 $5.75 \times 10^9$ Hz下的损耗角正切值为0.0001至0.001、或0.0003至0.0008。

[0042] 本发明的方法可以实现六方氮化硼的高效低成本制备,从而打开进一步改善可以为制造热导率高的各向同性绝缘复合材料奠定坚实基础的基础的二维六方氮化硼纳米片或三维六方氮化硼颗粒的品质和产量的新捷径。所述复合材料可以包含六方氮化硼和聚合物。聚合物可以包括热固性聚合物或热塑性聚合物。聚合物可以是泡沫。

[0043] 热固性聚合物源自经聚合或固化而可以不可逆地硬化并变成不可溶的热固性单体或预聚物(树脂),聚合或固化可以通过加热或暴露于辐射(例如,紫外光、可见光、红外光或电子束(electron beam)(电子束(e-beam))辐射)引发。热固性聚合物包括醇酸树脂、双马来酰亚胺聚合物、双马来酰亚胺三嗪聚合物、氰酸酯聚合物、苯并环丁烯聚合物、苯并噁嗪聚合物、邻苯二甲酸二烯丙酯聚合物、环氧类、羟基甲基呋喃聚合物、蜜胺-甲醛聚合物、酚类(包括酚-甲醛聚合物如酚醛清漆和可溶性酚醛树脂)、苯并噁嗪、聚二烯例如聚丁二烯(包括其均聚物和共聚物,例如聚(丁二烯-异戊二烯))、聚异氰酸酯、聚脲、聚氨酯、氰尿酸三烯丙酯聚合物、异氰脲酸三烯丙酯聚合物、某些有机硅聚合物、和可聚合预聚物(例如,具有烯属不饱和性的预聚物,如不饱和聚酯、聚酰亚胺)、环氧树脂等。预聚物可以是例如如下反应性单体聚合、共聚或交联的:例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、丙烯酸、(甲基)丙烯酸、(C<sub>1-6</sub>烷基)丙烯酸酯、(C<sub>1-6</sub>烷基)甲基丙烯酸酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、或丙烯酰胺。预聚物的重均分子量可以为400道尔顿至10,000道尔顿。

[0044] 如本文所使用的,术语“热塑性的”是指材料是塑性的或可变形的,当加热时熔化成液体,并且当充分冷却时冷冻成脆性的玻璃状态。可以使用的热塑性聚合物的实例包括环状烯烃聚合物(包括聚降冰片烯和包含降冰片烯基单元的共聚物,例如环状聚合物如降冰片烯与无环烯烃如乙烯或丙烯的共聚物)、含氟聚合物(例如,聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、氟化乙烯-丙烯(FEP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚(乙烯-四氟乙烯)(PETFE)、全氟烷氧基(PFA))、聚缩醛(例如,聚氧乙烯和聚甲醛)、聚(C<sub>1-6</sub>烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺(包括未经取代的和单-N-(C<sub>1-8</sub>烷基)丙烯酰胺和二-N-(C<sub>1-8</sub>烷基)丙烯酰胺)、聚丙烯腈、聚酰胺(例如,脂族聚酰胺、聚邻苯二甲酰胺和聚芳酰胺)、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚芳醚(例如,聚苯醚)、聚亚芳基醚酮(例如,聚醚醚酮(PEEK)和聚醚酮酮(PEKK))、聚亚芳基酮、聚亚芳基硫醚(例如,聚苯硫醚(PPS))、聚亚芳基砜(例如,聚醚砜(PES)、聚亚苯基砜(PPS)等)、聚苯并噁唑、聚苯并咪唑、聚碳酸酯(包括均聚碳酸酯和聚碳酸酯共聚物如聚碳酸酯-硅氧烷、聚碳酸酯-酯和聚碳酸酯-酯-硅氧烷)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚芳酯和聚酯共聚物如聚酯-醚)、聚醚酰亚胺(包括共聚物如聚醚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚酰亚胺(包括共聚物如聚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚(C<sub>1-6</sub>烷基)甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酰胺(包括未经取代的和单-N-(C<sub>1-8</sub>烷基)丙烯酰胺和二-N-(C<sub>1-8</sub>烷基)丙烯酰胺)、聚烯烃(例如,聚乙烯如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯、和其卤化衍生物(如聚四氟乙烯)、及其共聚物如乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物)、聚噁二唑、聚甲醛、聚苯酞(polyphthalide)、聚硅氮烷、聚硅氧烷(有机硅)、聚

苯乙烯(包括共聚物如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS))、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚砷、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、乙烯基聚合物(包括聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚卤乙烯(例如,聚氟乙烯)、聚乙烯酮、聚乙烯腈、聚乙烯硫醚和聚偏二氟乙烯)等。可以使用包括前述热塑性聚合物中的至少一者的组合。

[0045] 六方氮化硼可以以足以提供给复合材料合适的热导率、介电常数和机械特性的量包含在复合材料中。基于复合材料的总重量,六方氮化硼可以以1重量%至90重量%、或1重量%至85重量%、或5重量%至80重量%、或1重量%至20重量%的量存在于复合材料中。根据ASTM D5470-12,复合材料的的热导率可以为 $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更大、或者 $2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更大、或者 $4\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更大,或者为 $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ 至 $50\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。复合材料的例如在室温下在 $5.75\times 10^9\text{Hz}$ 下测量的介电常数可以为1.5至15、或3至12、或4至10。复合材料的热膨胀系数可以为1百万分之一份/摄氏度(ppm/ $^{\circ}\text{C}$ )至50ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 、或2ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 至40ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 、或4ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 至30ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 。

[0046] 复合材料还可以包含另外的填料,例如用于调整复合材料的介电特性的填料。可以使用低膨胀系数的填料,例如玻璃珠、二氧化硅或经研磨的微玻璃纤维。可以使用热稳定性纤维,例如芳族聚酰胺或聚丙烯腈。代表性填料包括二氧化钛(金红石和锐钛矿)、钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、钛酸锶、熔融无定形二氧化硅、刚玉、硅灰石、聚芳酰胺纤维(例如来自DuPont的KEVLAR<sup>TM</sup>)、玻璃纤维、石英、氮化铝、碳化硅、氧化铍、氧化铝、氧化镁、云母、滑石、纳米粘土、铝硅酸盐(天然的和合成的)和煅制二氧化硅(例如可从Cabot Corporation获得的Cab-O-Sil),其各自可以单独使用或组合使用。

[0047] 六方氮化硼可以用于热管理应用,例如用于热管理组合件。热管理组合件可以包含复合材料,其中复合材料接触至少一个外部传热表面以将热从至少一个外部传热表面传导走。复合材料可以设置在生热(heat-generating)构件的外表面和散热(heat-dissipative)构件的外表面之间,以在其间提供导热传递。生热构件可以是电子元件或电路板,散热构件可以是散热器或电路板。

[0048] 一种制品可以包含六方氮化硼。该制品可以用于污水处理应用、军事应用或航空应用。

[0049] 在一个实施方案中,在无机非金属粉末材料领域中本发明的方法是一种用于通过碳热还原氮化反应制备六方氮化硼的方法,特别地是一种用于使用模板法以一步反应制备六方氮化硼的方法。所述方法可以包括:(1)将硼化合物、碳模板和有机溶剂以给定比率混合并搅拌,然后通过蒸发进行干燥,以获得硼化合物与碳模板的混合物;(2)将(1)中获得的混合物放入石墨坩锅中,并在流动的氮气中通过碳热还原经历氮化反应1小时至10小时;以及(3)从(2)中获得的产物中除去多余的碳,最终获得反映碳模板的尺寸、形状和形态的六方氮化硼。

[0050] 本公开内容的创新特征在于可以使用碳模板作为模板和反应物,以及可以在合适的分散剂和合理的加热过程的辅助下使用碳热还原和氮化反应来在一个反应步骤中有效地制备纯的六方氮化硼。使用合适的分散剂可以确保硼化合物的高溶解度并保持碳模板的良好分散,从而使硼化合物和碳模板能够均匀混合,同时保持其间良好的渗透。碳模板可以用作起始材料;其不仅可以用作碳热还原和氮化反应的碳源,而且碳模板还可以用作通过碳热还原进行的原位氮化反应的模板以生产六方氮化硼。

[0051] 本方法是使用廉价起始材料的简单而有效的方法。所制备的六方氮化硼可以是膨

松和多孔的,具有大的比表面积。在混合期间使用有机溶剂作为分散剂不仅可以确保硼化合物与碳模板的均匀混合,而且可以通过在低温烘箱中加热来除去有机溶剂,从而消除了在其他制备方法中使用的用于分离和除去杂质的复杂的下游方法的需要。

[0052] 本方法可以使用过量的碳模板以确保粗产物中不存在残留的硼化合物,并且多余的碳模板可以通过加热除去碳的简单一步过程来完全除去,以生产高纯度的六方氮化硼。

[0053] 本发明的方法可以在碳热还原和氮化反应期间使用合适的加热系统,从而确保硼化合物可以与碳模板和氮直接完全反应,使得产物转化率高。

[0054] 所采用的起始材料例如碳模板、硼化合物和有机溶剂都容易获得并且廉价,因此可以降低工业生产成本,促进纯氮化硼的大批量工业生产。

[0055] 提供以下实施例以对具有增强的热容量的制品进行说明。这些实施例仅仅是说明性的,并不旨在将根据本公开内容制造的装置限制于其中阐述的材料、条件或过程参数。显然,所描述的实施例仅仅是本公开内容的实施例的一些而不是全部。由本领域技术人员根据本公开内容的实施例在不进行任何创造性劳动的情况下获得的所有其他实施例均被包括在本公开内容的保护范围内。以下实施例和其中的特征可以在不产生冲突的情况下彼此组合。

[0056] 实施例

[0057] 在实施例中,使用X射线衍射仪分析六方氮化硼,并使用扫描电子显微镜观察六方氮化硼的形貌。

[0058] 实施例1:六方氮化硼纳米纤维的制备

[0059] 通过将14g硼酸溶解于50mL甲醇中,然后添加2g平均直径为200nm且平均长度为15微米的碳纳米纤维来形成混合物。使用磁力搅拌棒搅拌混合物1小时。搅拌之后,将经搅拌的粘性液体混合物放入80℃的烘箱中6小时以干燥,获得硼化合物和碳纳米纤维的经干燥的混合物。然后将经干燥的混合物平铺在石墨坩埚中,并放入管式炉中。在80mL/分钟的N<sub>2</sub>流量下,将管式炉以10℃/分钟的速率加热至200℃的第一温度,并在该第一温度下保持0.5小时,然后以10℃/分钟的速率加热至900℃的第二温度,并在该第二温度下保持1小时,然后以5℃/分钟的速率加热至1550℃的第三温度,并在该第三温度下保持6小时,最后冷却至室温。一旦反应完成,就将获得的粗产物放入马弗炉中并在700℃的温度下保持6小时以除去多余的碳,并最终获得平均直径为250nm且平均长度为10微米的六方氮化硼纳米纤维。六方晶氮化硼的X射线衍射光谱示于图1中。初始碳纳米纤维的SEM图像示于图2中,氮化硼纳米纤维的SEM图像示于图3中。

[0060] 以下阐述本公开内容的非限制性实施例。

[0061] 实施方案1:一种用于制备六方氮化硼的方法,其包括:使硼化合物和碳模板在有机溶剂中混合,其中所述碳模板包括多根碳纤维、多根碳纳米管、活性炭、多个石墨膜、多个石墨烯片、或者包括前述中的至少一者的组合;除去所述有机溶剂以提供所述硼化合物和所述碳模板的经干燥的混合物;在有效提供包含六方氮化硼的粗产物的条件下使所述经干燥的混合物暴露于含氮气体;从所述粗产物中除去所述碳模板以提供多根氮化硼纤维、多根氮化硼纳米管、活性氮化硼、多个氮化硼膜、多个氮化硼片、或者包括前述中的至少一者的组合的形式的六方氮化硼。

[0062] 实施方案2:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述硼化合物包括五硼

酸胺、硼酸酯、硼砂、硼酸或其盐、焦硼酸或其盐、四硼酸或其盐、硼氧化物、或者包括前述中的一者或更多者的组合。

[0063] 实施方案3:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述碳模板包括经表面处理的碳模板,所述经表面处理的碳模板包含复数个从羟基和羧基官能团中选出的一者或两者。

[0064] 实施方案4:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述有机溶剂包括乙醇、甲醇、甘油、聚醚、聚丙醇、或者包括前述中的一者或更多者的组合。

[0065] 实施方案5:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述混合在0°C至60°C的温度下进行。

[0066] 实施方案6:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述混合进行0.5小时至10小时。

[0067] 实施方案7:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述混合包括混合进行大于或等于2小时、在混合期间进行超声振动和湿球混合中的至少一者。

[0068] 实施方案8:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述混合物相对于每1g总的所述硼化合物和所述碳模板包含5mL至200mL、或5mL至25mL、或5mL至15mL、或25mL至200mL的所述有机溶剂。

[0069] 实施方案9:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中除去所述有机溶剂包括加热所述混合物、对所述混合物施加真空压力、冷冻干燥所述混合物、或者前述中的一者或更多者的组合。

[0070] 实施方案10:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述干燥混合物相对于每1g总的所述硼化合物和所述碳模板包含小于或等于1mL、或0mL至0.1mL的所述有机溶剂。

[0071] 实施方案11:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述混合物中所述碳模板与所述硼化合物的摩尔比为1:0.2至1:2。

[0072] 实施方案12:前述实施方案中任一项或更多项的方法,还包括在所述暴露之前将所述经干燥的混合物散布在石墨坩埚中。

[0073] 实施方案13:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述暴露进行1小时至10小时。

[0074] 实施方案14:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述暴露包括使氮气以40mL/分钟至1000mL/分钟、或60mL/分钟至200mL/分钟的流量流动。

[0075] 实施方案15:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述暴露包括:以3°C/分钟至10°C/分钟的速率将所述干燥混合物加热至100°C至500°C的第一温度;保持所述第一温度0.5小时至3小时;以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至700°C至1100°C的第二温度;保持所述第二温度0.5小时至3小时;以3°C/分钟至10°C/分钟的速率加热至1200°C至1700°C的第三温度;以及保持所述第三温度0.5小时至3小时。

[0076] 实施方案16:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中从所述粗产物中除去所述碳模板以提供所述六方氮化硼包括在氧气存在下加热。

[0077] 实施方案17:前述实施方案中任一项或更多项的方法,还包括使所述六方氮化硼与聚合物混合以形成聚合物复合材料。

[0078] 实施方案18:前述实施方案中任一项或更多项的方法,其中所述碳模板包括多根碳纤维、多根碳纳米管、活性炭、或者包括前述中的至少一者的组合;并且其中所述六方氮化硼为多根氮化硼纤维、多根氮化硼纳米管、活性氮化硼、或包含前述中的至少一者的组合的形式。

[0079] 实施方案19:通过前述实施方案中任一项或更多项制备的六方氮化硼。

[0080] 实施方案20:实施方案19的六方氮化硼,其中所述六方氮化硼包含所述多根氮化硼纤维、所述多根氮化硼纳米管、活性氮化硼、或者包括前述中的至少一者的组合。

[0081] 实施方案21:一种复合材料,其包含:聚合物基体;和分散在所述聚合物基体中的前述实施方案中任一项或更多项的六方氮化硼。

[0082] 实施方案22:实施方案21的复合材料,其中所述复合材料具有第一传热表面和第二传热表面。

[0083] 实施方案23:实施方案21至22中任一项或更多项的复合材料,基于所述复合材料的总重量,所述复合材料包含1重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或1重量%至20重量%的所述六方氮化硼。

[0084] 实施方案24:实施方案21至23中任一项或更多项的复合材料,其中所述复合材料的平均厚度为0.01毫米至25毫米或0.1毫米至25毫米。

[0085] 实施方案25:实施方案21至24中任一项或更多项的复合材料,其中所述聚合物基体包括聚氨酯、有机硅、聚烯烃、聚酯、聚酰胺、氟化聚合物、聚环氧烷、聚乙烯醇、离聚物、乙酸纤维素、聚苯乙烯、聚酰胺酰亚胺、环氧树脂、或者包括前述中的至少一者的组合。

[0086] 实施方案26:实施方案21至25中任一项或更多项的复合材料,其中所述聚合物基体为可压缩泡沫。

[0087] 实施方案27:一种热管理组合件,其包含实施方案21至26中的任一项或更多项的复合材料,其中所述复合材料接触至少一个外部传热表面以将热从所述至少一个外部传热表面传导走。

[0088] 实施方案28:实施方案27的热管理组合件,其中所述复合材料设置在生热构件的外表面与散热构件的外表面之间以在其间提供导热传递。

[0089] 实施方案29:实施方案28的热管理组合件,其中所述生热构件为电子部件或电路板,所述散热构件为散热片或电路板。

[0090] 实施方案30:一种制品,包含前述实施方案中任一项或更多项的六方氮化硼。

[0091] 实施方案31:实施方案30的制品,其中所述制品用于污水处理应用、军事应用或航空应用。

[0092] 实施方案32:前述中任一项或更多项的方法,其中所述混合在分散剂,优选阴离子表面活性剂,更优选十二烷基硫酸钠的存在下进行。

[0093] 组合物、方法和制品可以替代地包括本文公开的任何合适的材料、步骤或组分,或者由本文公开的任何合适的材料、步骤或组分组成,或者基本上由本文公开的任何合适的材料、步骤或组分组成。组合物、方法和制品可以另外地或替代地被配制成本不包括或基本上不包括实现组合物、方法和制品的功能或目的非必需的任何材料(或物质)、步骤或组分。

[0094] 没有明确数量词修饰并不表示限制数量,而是表示存在至少一个所提及的项目。除非上下文另外明确指出,否则术语“或”意指“和/或”。在整个说明书中对“实施方案”、“另

一个实施方案”、“一些实施方案”等的提及意指结合该实施方案描述的特定要素(例如,特征、结构、步骤或特性)包括在本文所述的至少一个实施方案中,并且可以存在或可以不存在于其他实施方案中。此外,应理解,所描述的要素可以在多个实施方案中以任何合适的方式组合。

[0095] 一般而言,组合物、方法和制品可以替代地包括本文公开的任何成分、步骤或组分,由本文公开的任何成分、步骤或组分组成,或者基本上由本文公开的任何成分、步骤或组分组成。组合物、方法和物品可以另外地或替代地配制、进行或制造成不包括或基本上不包括实现本发明权利要求书的功能或目的非必需的任何成分、步骤或组分。

[0096] 除非本文中相反地指出,否则所有的测试标准都是在本申请的提交日(或者,如果要求优先权的话,则为其中出现测试标准的最早优先权申请的提交日)之前生效的最新标准。

[0097] 涉及同一组分或特性的所有范围的端点包括端点,可独立组合,并且包括所有中间点和范围。例如,“最多至25重量%、或5重量%至20重量%”的范围包括端点以及“5重量%至25重量%”的范围的所有中间值如10重量%至23重量%等。

[0098] 术语“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。此外,“包含前述中的至少一者的组合”意指列表独立地包括各个要素,以及该列表中的两个或更多个要素的组合,以及该列表中的至少一个要素与相似的未提名的要素的组合。

[0099] 除非另外限定,否则本文中使用的技术和科学术语具有与本公开内容所属领域的技术人员通常理解的含义相同的含义。

[0100] 所有引用的专利、专利申请和其他参考文献通过引用整体并入本文。然而,如果本申请中的术语与所并入的参考文献中的术语相矛盾或冲突,则本申请的术语优先于所并入的参考文献的冲突术语。

[0101] 虽然已经描述了特定实施方案,但是申请人或本领域其他技术人员可能会想到目前无法预料或可能无法预料的替代、修改、变型、改进和实质等同方案。因此,所提交的所附权利要求书以及可能对其进行的修改旨在涵盖所有这样的替代、修改、变型、改进和实质等同方案。

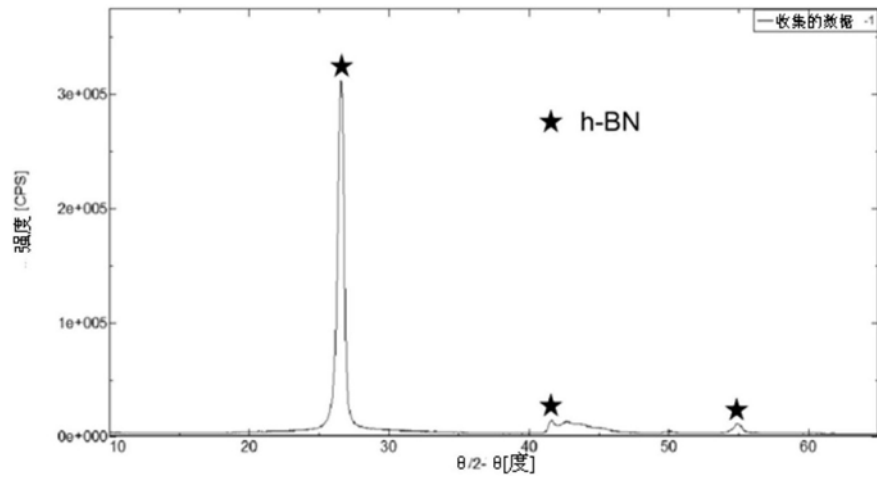


图1

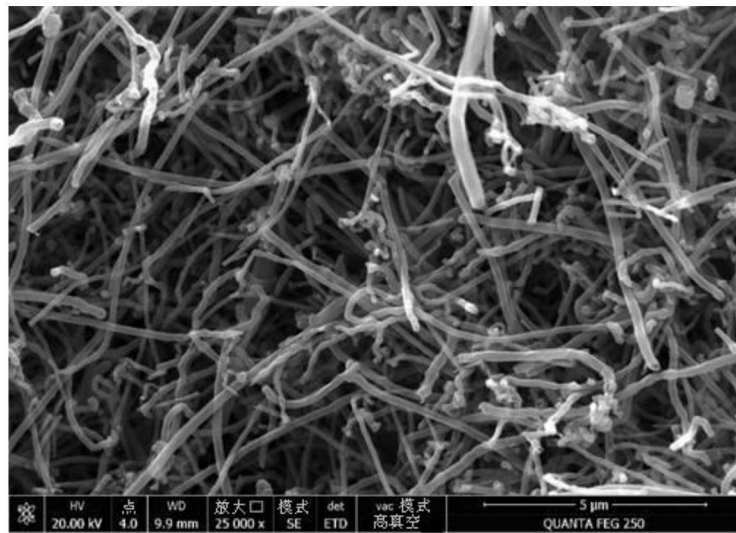


图2

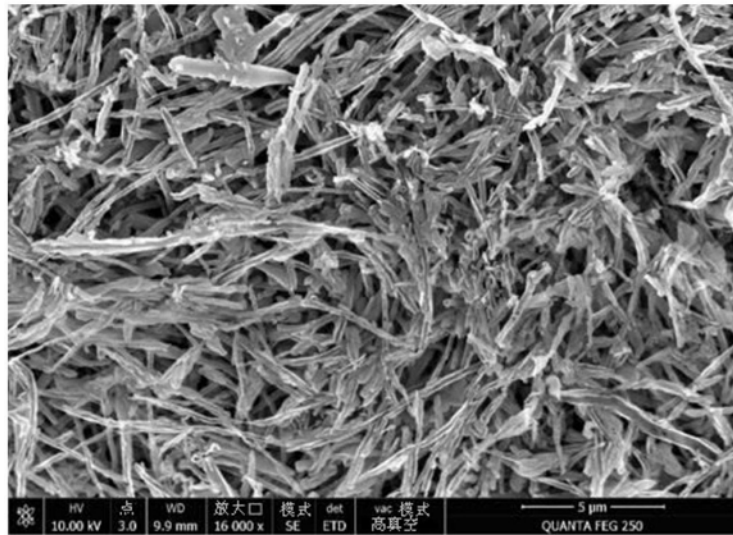


图3