

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЛИСТОВ НИТРИДА БОРА ЖИДКОФАЗНОЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ: ВЫБОР ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ

Н. С. Романов^{1,2,*}, Е. М. Богомолова¹, Е. А. Данилов¹

¹Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

*e-mail: 533west484@gmail.com

Аннотация. В данной работе было исследовано влияние 28 различных дисперсионных сред на эффективность жидкофазной ультразвуковой эксфолиации гексагонального нитрида бора для получения наноллистов нитрида бора. На основе данных о коэффициенте поглощения полученных суспензий были определены параметры растворимости Хансена для наноллистов нитрида бора. Определено оптимальное содержание этанола в системе вода–этанол, и изучено влияние состава дисперсионной среды, продолжительности эксфолиации и исходной концентрации гексагонального нитрида бора на эффективность ультразвуковой эксфолиации и структурные характеристики получаемых наноллистов. Использование водно-спиртовой смеси с содержанием этанола 33.3 и 66.7 об. % при исходной концентрации нитрида бора 10 г/л позволило достичь выхода наноллистов 8 и 10% соответственно при латеральных размерах частиц 630–680 нм и толщине не более 25 нм. Описаны условия получения суспензии с очень высокой концентрацией наноллистов нитрида бора 3.3 г/л. За счет высокого выхода и высокой анизотропности полученных наночастиц (25 и более) разработанный процесс может быть успешно использован для изготовления наполнителей и добавок в композиционных материалах, суспензий для печатных и пленочных технологий.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора, ультразвуковая эксфолиация, наноллисты нитрида бора, параметры растворимости Хансена, термодинамика эксфолиации

Финансирование. Работа выполнена за счет средств бюджета организации. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Ссылка для цитирования: Романов Н.С., Богомолова Е.М., Данилов Е.А. Получение наноллистов нитрида бора жидкофазной ультразвуковой обработкой: выбор дисперсионной среды. *Коллоидный журнал / Colloid journal*. 2026. Т. 88. № 1. С. 83–100. <https://doi.org/10.31851/S0023291226010069>

Поступила в редакцию 25.08.2025

После доработки 09.09.2025

Принята к публикации 11.09.2025

BORON NITRIDE NANOSHEETS VIA LIQUID-PHASE ULTRASONIC TREATMENT: DISPERSION MEDIUM SELECTION

N. S. Romanov^{1,2,*}, E. M. Bogomolova¹, E. A. Danilov¹

¹Research Institute for Graphite-Based Structural Materials “NIIgrazit”, Moscow, Russia

²Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*e-mail: 533west484@gmail.com

Abstract. In this work, effect of 28 different dispersion media on the efficiency of liquid-phase ultrasonic exfoliation of hexagonal boron nitride was investigated. Based on the light absorption coefficient data of the suspensions, Hansen solubility parameters for boron nitride nanosheets were calculated. Optimal ethanol content in the water/ethanol system was determined. Effect of the dispersion medium composition, exfoliation time and initial concentration of hexagonal boron nitride on the efficiency of ultrasonic exfoliation and structural characteristics of the obtained nanosheets was analyzed. Utilization of water/ethanol mixture with an ethanol content of 33.3 and 66.7 vol. % at initial boron nitride concentration of 10 g/L made it possible to achieve nanosheets yield of 8 and 10%, respectively, with lateral sizes 630–680 nm and thickness below 25 nm. In addition, process for manufacturing suspensions with very high concentration of boron nitride nanosheets of 3.3 g/L was described. Due to the high yield and high aspect ratio (25 and more) of the nanosheets, the process can be successfully used for preparation of fillers and additives for composite materials, as well as suspensions for printing and film technologies.

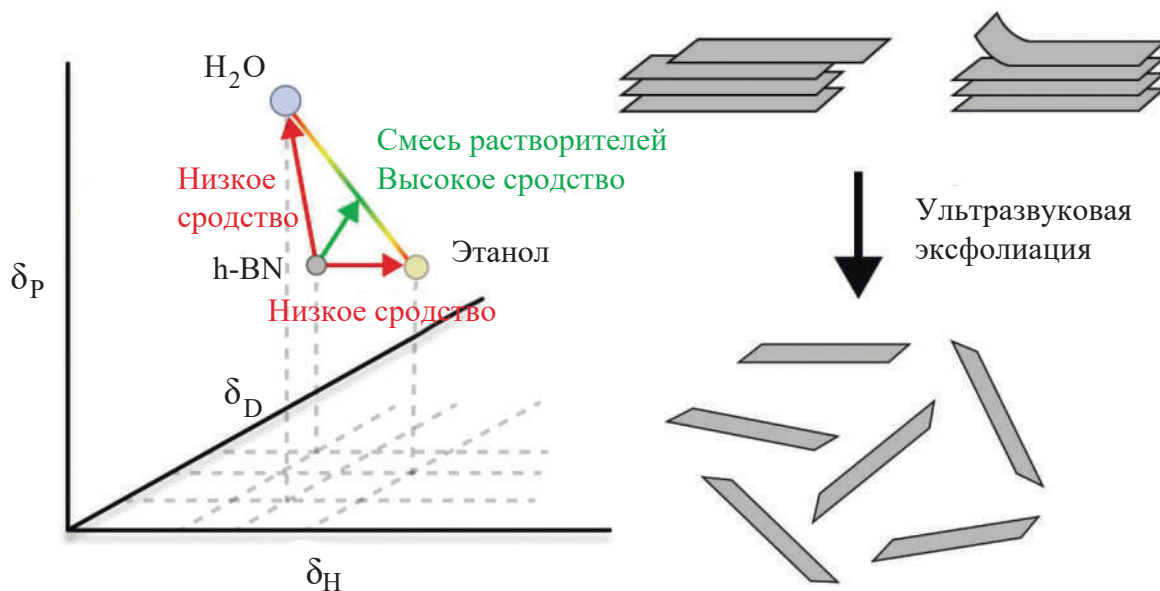
Keywords: hexagonal boron nitride, ultrasonic exfoliation, boron nitride nanosheets, Hansen solubility parameters, thermodynamics of exfoliation

Funding. The work was carried out at the expense of the organization's budget. No additional grants have been received to conduct or direct this particular study.

Conflict of interests. The authors of this work declare that they have no conflicts of interest.

For Citation: Romanov N.S., Bogomolova E.M., Danilov E.A. Boron Nitride Nanosheets Via Liquid-phase Ultrasonic Treatment: Dispersion Medium Selection. *Kolloidnyy Zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(1):83–100. (In Russ.) <https://doi.org/10.31851/S0023291226010069>

Received August 25, 2025
Revised September 09, 2025
Accepted September 11, 2025



ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно исследуются и развиваются новые методы синтеза 2D-материалов, что связано с тем, что по сравнению с традиционными частицами они могут обладать комплексом уникальных электронных, оптических, механических и теплофизических свойств. Среди всего многообразия 2D-материалов одними из самых перспективных являются нанолиты нитрида бора (ННБ) [1–3] за счет своих высоких диэлектрических характеристик, механической прочности, химической и термической стабильности, а также высокого значения теплопроводности (более 300 Вт/м·К) [3–6]. Благодаря своим свойствам ННБ рассматриваются как перспективный материал для фотоэлектрохимии [7], производства высоковольтных изоляторов [8], высокотеплопроводных материалов [4, 6, 8, 9] и т.д. [10, 11]. Особенно важным при получении данных классов материалов является регулирование анизотропии их свойств, что может достигаться за счет укладки частиц или направленного изменения их формы [12–14]. Однако использование ННБ в настоящее время ограничивается отсутствием эффективных и масштабируемых технологий получения.

В литературе описано множество методов синтеза ННБ, включая химическое осаждение из газовой фазы, гидротермальный синтез, измельчение в шаровой мельнице, химическую и электрохимическую эксфолиацию, ультразвуковую эксфолиацию и др. [3, 15–24]. Среди всех методов наиболее перспективным представляется ультразвуковая жидкофазная эксфолиация, которая отличается простотой аппаратного исполнения, универсальностью, масштабируемостью и возможностью получения 2D-материалов с низкой

дефектностью за счет отсутствия стадий химического воздействия (интеркаляции, окисления) [25–27].

Метод ультразвуковой эксфолиации основан на обработке суспензий слоистых кристаллов ультразвуком. При этом, поскольку частицы дисперсной фазы состоят из кристаллов, в которых прочность (энергия) связи между отдельными слоями примерно на порядок ниже по сравнению с прочностью межатомных связей в слое, преимущественным процессом при ультразвуковой обработке (помимо разрушения по протяженным дефектам и границам кристаллитов) является расслаивание (эксфолиация), сопровождающаяся повышением анизотричности частиц за счет понижения среднего числа слоев. Одним из важнейших факторов, влияющих на выход и качество получаемых ННБ при ультразвуковой эксфолиации, является выбор дисперсионной среды (ДС). Пригодная для проведения процесса ДС должна удовлетворять нескольким критериям: 1) способствовать эффективной эксфолиации с высоким выходом 2D-материала; 2) стабилизировать поверхность полученных после эксфолиации частиц; 3) обладать малой токсичностью и по возможности невысокой температурой кипения, чтобы обеспечить в последующем изготовление пленок. На сегодняшний момент в литературе не описано обобщающих представлений, объясняющих механизм жидкофазной УЗ-эксфолиации, однако большинство исследователей выбирают термодинамический подход на основе представлений о минимизации энергии Гиббса смешения частиц и ДС [28].

Для эффективной эксфолиации необходимо, чтобы энергия Гиббса смешения была отрицательной. Энергии Гиббса смешения по определению [29]:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпия смешения, Дж; T – температура, К; $\Delta S_{\text{см}}$ – энтропия смешения, Дж/К. Энтропийный фактор всегда способствует растворению, т.е. $\Delta S_{\text{см}} > 0$. Однако при смешении жидкости с 2D-материалом величины энтропии смешения зачастую недостаточно для преодоления энтальпийного фактора и обеспечения самопроизвольности процесса эксфолиации. Для обеспечения эффективной эксфолиации необходимо минимизировать энтальпийный фактор, который в конденсированных системах в основном определяется межмолекулярным взаимодействием компонентов. Таким образом, одними из основных параметров, определяющими энтальпийный фактор, являются поверхностная энергия слоистого кристалла и поверхностное натяжение ДС – они должны иметь близкое значение, что должно привести к минимуму $\Delta H_{\text{см}}$ [28]. В случае эксфолиации графита с получением малослойных частиц описан успешный опыт применения воды и поверхностно-активных веществ [30], *N*-метил-2-пирролидона, этилен- и диэтиленгликоля [31, 32]. Для случая h-BN Коулман и др. (Coleman et al.) [33] показали, что эффективная эксфолиация с высоким выходом и высокой стабильностью получаемой суспензии может быть получена в *N*-метил-2-пирролидоне и диметилформамиде за счет близких значений поверхностных энергий.

Однако, как показывают литературные данные, совпадение поверхностных энергий не гарантирует эффективной реализации эксфолиации, так как некоторые ДС, подходящие с точки зрения близости поверхностной энергии со слоистым кристаллом, не способствуют образованию устойчивых суспензий с высоким выходом [26, 34].

Для более точного выбора ДС используются параметры растворимости Хансена (Hansen solubility parameters, HSP), которые учитывают основные типы взаимодействий, а именно дисперсионные (δ_D), полярные (δ_P) и водородные (δ_H).

Компонента, связанная с дисперсионными силами, δ_D , определяет атомные неполярные взаимодействия между мгновенным и наведенным диполями (силы Лондона), полярная компонента, δ_P , определяет межмолекулярные взаимодействия между двумя постоянными диполями, а компонента, связанная с водородными связями, δ_H , определяет межмолекулярное взаимодействие посредством водородных связей [35]. Использование этих трех параметров позволяет заметно облегчить их применение (по сравнению с другими параметрами [36–38]), обеспечивая хорошую предсказательную способность и согласованность с экспериментальными данными [35]. Согласно данной теории, оптимизация ДС заключается в подборе ДС, обеспечивающей минимальное значение радиуса сферы в пространстве HSP, R_a , вычисляемого по формуле:

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D,1} - \delta_{D,2})^2 + (\delta_{P,1} - \delta_{P,2})^2 + (\delta_{H,1} - \delta_{H,2})^2}, \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 относятся к отдельным компонентам бинарной системы. Минимальное значение данного радиуса отвечает наименьшей разности плотностей энергии когезии по основным типам взаимодействий между поверхностью частиц и молекулами ДС. Например, эксфолиация графена в 40 жидкостях показала, что при совпадении HSP ДС и графита удается получить устойчивые суспензии с высоким выходом [39–41]. Помимо графена, были исследованы возможности теории HSP для других слоистых материалов – h-BN, MoS₂, WS₂ [26]. Результаты работ подчеркивают необходимость оптимизации различных взаимодействий для увеличения эффективности эксфолиации. Помимо чистых жидкостей, теория HSP успешно предсказывает эффективность смесей жидкостей в качестве ДС в приближении аддитивности:

$$\delta_{\text{см}} = \sum_i \varphi_i \delta_i. \quad (3)$$

Так, Жоу и др. (Zhou et al.) [41] использовали HSP для определения оптимальной концентрации этанола в системе этанол–вода для эксфолиации MoS₂, WS₂ и h-BN. Максимум выхода 2D-материала наблюдался для концентраций с минимальным значением радиуса растворимости (45, 35 и 55 об. % для MoS₂, WS₂ и h-BN соответственно).

В ходе данной работы были изготовлены суспензии ННБ на основе 28 жидкостей и определены эффективные ДС для проведения ультразвуковой жидкофазной эксфолиации, а также вычислены HSP для ННБ. На основе полученных данных было рассчитано оптимальное содержание этанола в системе этанол–вода, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными, и изучено влияние различных параметров (продолжительность, начальная концентрация h-BN и состав ДС) на эффективность ультразвуковой эксфолиации. Описана структура полученных частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

N,N-диметилацетамид (ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2636-113-44493179-08), кислота уксусная (х.ч. ледяная, «ЭКОС-1», Россия, ГОСТ 61-75), бутилацетат (ч., «Реактив», Россия, ГОСТ 22300-76), толуол (ч.а., «Компонент-Реактив», Россия, ГОСТ 5789-78), тетрагидрофуран (ос.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2631-125-44493179-08), *o*-ксилол (ч.д.а., «Компонент-Реактив», Россия, СТП ТУ КОМП 2-081-08), ацетилацетон (ч., «ЭКОС-1», Россия, ГОСТ 10259-78), циклогексан (ч.а., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2631-029-44493179-99), диметилформамид (х.ч., ООО «Альдоса», Россия, ГОСТ 20289-73), углерод четыреххлористый (х.ч., «ЭКОС-1», Россия, ГОСТ 20288-74), диметилсульфоксид (х.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2635-114-44493179-08), ацетонитрил (х.ч., «Химмед», Россия,

ТУ 20.14.43-005-62112778-2020), *N*-ацетилкапролактан (ООО «Химбиотех», Россия), этиленгликоль (ос.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2632–143-44493179-11), *n*-гексан (х.ч., «Компонент-Реактив», Россия, СТП ТУ СОМР 2-008-06), ацетон (х.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2633-018-44493179-98), 2-метоксиэтанол (99.5%, «Leap Chem Co, LTD», Китай), 1,2-дихлорэтан (ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2631-085-44493179-2002), *N*-метил-2-пирролидон (ч.а., «Компонент-Реактив», Россия, СТП ТУ КОМП 2-208-10), 2-бутанон (х.ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2633-084-44493179-02), дибутилфталат (ООО «Русэкохим», Россия), дихлорметан (ч., «ЭКОС-1», Россия, ТУ 2631-019-44493179-98), вода (дистиллированная в лаборатории), этанол (ч., Россия, ГОСТ 5964-93), 1-бутанол (99.9%, «VWR International», Франция), этилацетат (99.5%, «Sigma-Aldrich», Франция), 1-пентанол (99.9%, «Pallav», Индия, ISO 9001-2015), диэтиленгликоль (99%, «Acros», Нидерланды).

Получение ННБ и определение HSP

Для установления эффективных ДС для проведения жидкофазной ультразвуковой эксфолиации определяли HSP *h*-BN (АО «УНИХИМ с ОЗ», ТУ 2112-003-49534204-2002). Для этого проводили ультразвуковую эксфолиацию в 28 различных жидкостях в течение 1 ч с последующим центрифугированием суспензии при скорости вращения 5000 об/мин. В силу того, что вязкости исследованных ДС значительно отличаются — для каждой жидкости была определена приведенная продолжительность эксфолиации по формуле [42]:

$$t_{ц} = \frac{2\eta_p}{1.2}, \quad (4)$$

где η_p — вязкость данной ДС, 1,2 (мПа·с) и 2 (мин) — вязкость этанола и время центрифугирования калибровочной суспензии на основе этанола соответственно. Далее для всех центрифугированных суспензий ННБ были измерены спектры поглощения. Коэффициенты поглощения при 600 нм были использованы для вычисления HSP по формуле:

$$\delta_i = \frac{\sum_p A_p \delta_{i,p}}{\sum_p A_p}, \quad (5)$$

где A_p — средний по трем различным сериям экспериментов коэффициент поглощения суспензии при 600 нм в данной ДС; $\delta_{i,p}$ — значения HSP для конкретной жидкости; i — индекс, отвечающий дисперсионной (D), полярной (P) и водородной (H) составляющей HSP соответственно.

ННБ для исследования оптимальных параметров эксфолиации в водно-спиртовых смесях были получены обработкой *h*-BN ультразвуком в ультразвуковой ванне UZV-1514.2 (ООО «Новотех-ЭКО», РФ) на частоте ≈ 28 кГц. В пластиковый контейнер в 50 мл этанола,

воды или их смеси помещали 0.25–2.5 г (5–50 мг/мл) *h*-BN и механически перемешивали. Далее суспензии обрабатывали ультразвуком в течение заданного времени (0.25–30 ч) и затем центрифугировали при скорости вращения 3000 об/мин в течение 10 мин для удаления неэксфолированных частиц. Скорость и время центрифугирования были подобраны так, чтобы в течение длительного времени (≈ 3 сут.) не наблюдалось заметного осаждения дисперсной фазы. После центрифугирования отбирали фугат в количестве 2/3–3/4 от первоначального объема загрузки суспензии, который затем отстаивался в течение 24 ч для осаждения случайно собранного осадка после центрифугирования. Полученную суспензию далее направляли на характеризацию. Для определения коэффициента экстинкции полученные суспензии высушивали в сушильном шкафу при 100°C и редицергировали для построения концентрационной кривой.

Выбор оптимальной продолжительности эксфолиации для образцов *h*-BN в этаноле при концентрации частиц 10 г/л осуществляли в тех же условиях.

Характеризация ННБ

Измерение латеральных размеров частиц *h*-BN и ННБ проводили на приборе для определения размеров частиц комбинированным методом лазерной дифракции и анализа изображений на приборе Microtrac SYNC (Microtrac Flex, США) с использованием встроенного программного обеспечения.

Для изучения морфологии поверхности и определения толщины полученных ННБ применяли просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Titan 80–300 (FEI, Нидерланды) при ускоряющем напряжении 200 кВ, а также атомно-силовой микроскоп (АСМ, Bruker Dimension Icon, США) в полуконтактном режиме PeakForce при построчной частоте сканирования 1 Гц. Использовались коммерческие кремниевые кантилеверы АСТА-SS (AppNano, США) с радиусом закругления <5 нм, жесткостью ~ 50 Н/м и резонансной частотой 300 кГц. Для характеризации методом АСМ суспензию ННБ, предварительно обработав ультразвуком в течение 10 мин, наносили на поверхность свежесколотой слюды и оставляли сушиться при комнатной температуре на ночь. Рентгеновские дифрактограммы получали с помощью порошкового дифрактометра (Bruker D8 Advance, Германия) с шагом сканирования 0.02°, работающего на длине волны 0.154 нм (излучение Cu-K α) в диапазоне углов 2 θ 10–90°.

Измерение концентрации и выход ННБ в суспензии после эксфолиации и центрифугирования производили с помощью оптического спектрофотометра Cary 60 UV–Vis (Agilent Technologies, США) в диапазоне длин волн 190–1100 нм. Первым этапом измерения концентрации и выхода было приготвление суспензий из эксфолированных и центрифугированных частиц ННБ с различными концентрациями для построения зависимости оптической плотности (A/l) при длине волны

500 нм от концентрации ННБ (c). Тангенс наклона полученной прямой равен коэффициенту экстинкции (ϵ) суспензии. Далее концентрации получаемых суспензий высчитывались по закону Ламберта–Бугера–Бера:

$$c = \frac{A}{\epsilon l}. \quad (6)$$

Коэффициенты экстинкции для различных составов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты экстинкции для различных составов ДС

Состав	H ₂ O	H ₂ O/ C ₂ H ₅ OH 1/2	H ₂ O/ C ₂ H ₅ OH 2/1	C ₂ H ₅ OH
Коэффициент экстинкции, мл/мг·м	1448.4	2459.8	2955.0	1969.1

Выход ННБ после центрифугирования определялся по формуле:

$$\omega = \frac{c}{c_0}, \quad (7)$$

где ω — выход наночастиц; c_0 — начальная концентрация частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение HSP ННБ

Сравнение эффективности различных жидкостей для эксфолиации h-BN с точки зрения оптического поглощения центрифугированных суспензий приведены на рис. 1.

Видно, что h-BN склонен к образованию устойчивых суспензий после эксфолиации при диспергировании в жидкостях с азотсодержащими функциональными группами — из исследованных сред самыми эффективными для проведения эксфолиации h-BN являются *N*-метил-2-пирролидон и *N,N*-диметилацетамид, что находится в согласии с литературными данными [26, 43–46]. Можно заметить, что использование воды также приводит к образованию суспензий с высокой концентрацией ННБ (несмотря на большое различие в поверхностной энергии h-BN и поверхностного натяжения воды), что, однако, может быть связано с химическим взаимодействием (гидролизом, функционализацией) частиц h-BN в процессе эксфолиации [47, 48], а также низким значением молярного объема воды [35].

На основе полученных данных об эффективности диспергирования h-BN в различных жидкостях (кроме воды из-за трудностей, описанных в [35]) были построены зависимости коэффициентов поглощения

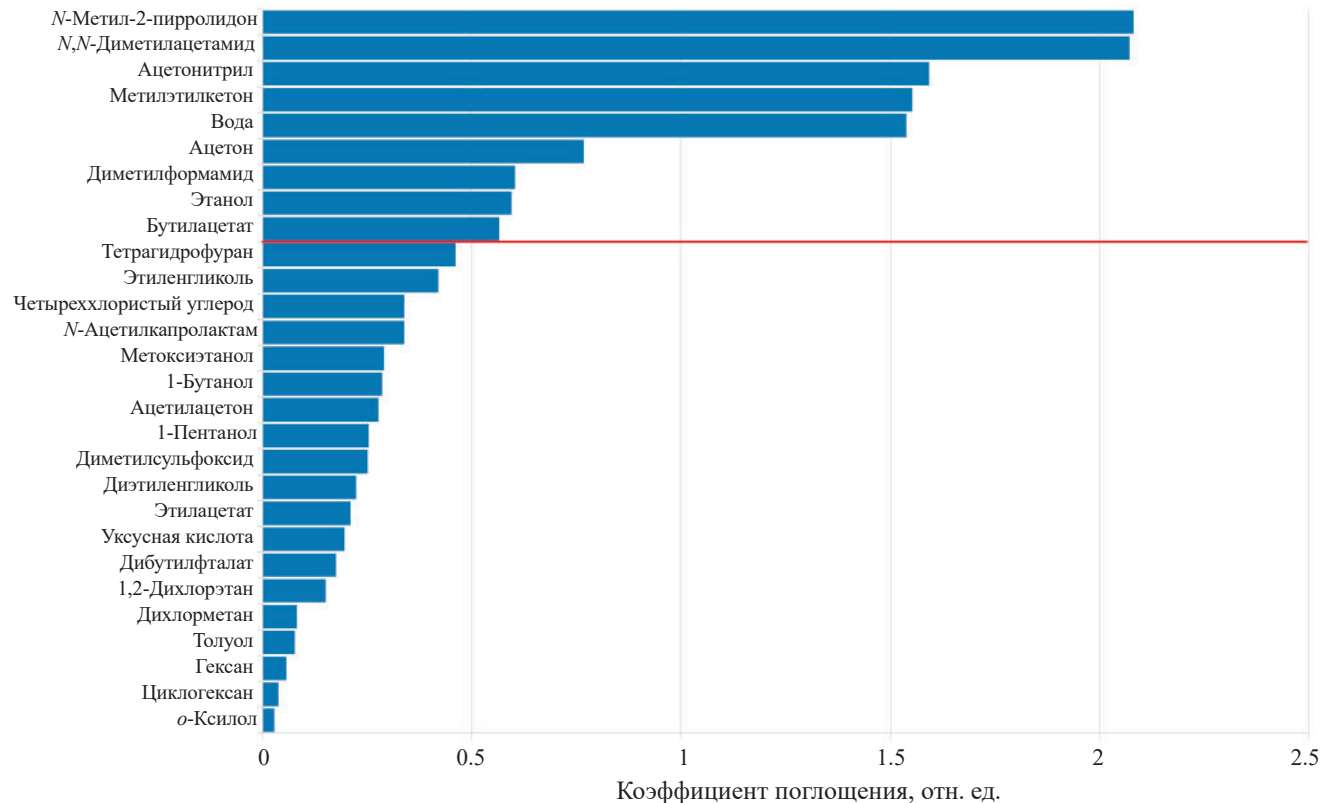


Рис. 1. Средний коэффициент поглощения суспензии ННБ на основе различных ДС (красная линия условно отделяет «хорошие» ДС от «плохих»)

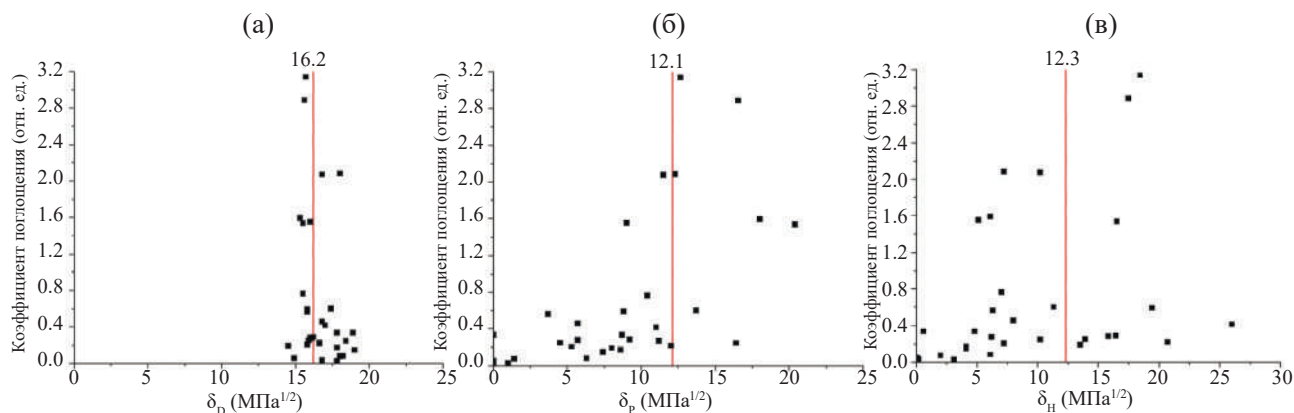


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения суспензии ННБ от HSP чистых ДС. Красные линии представляют собой расчетные значения HSP для ННБ

суспензий от HSP чистых жидкостей (рис. 2), а также определены HSP для ННБ, которые составили [$\delta_D=16.2$; $\delta_P=12.1$; $\delta_H=12.3$].

Полученные значения HSP для BN, а также описанные в литературе результаты, представлены в табл. 2, из данных которой видно, что значения δ_D находятся в довольно узком диапазоне для различных видов частиц h-BN и согласуются с полученными в данной работе значениями, в то время как δ_P и δ_H изменяются в широких пределах, что может быть связано с наличием на поверхности частиц h-BN функциональных групп различного происхождения или адсорбированных молекул различной природы.

Зная HSP слоистого кристалла, можно не только успешно предсказывать его диспергируемость в конкретной ДС, но также подбирать смеси жидкостей для проведения эксфолиации, используя радиус растворимости R_a с учетом формул (2), (3). Среди таких смешанных ДС особый интерес представляют смеси воды и этанола, так как они имеют низкую температуру кипения, низкую стоимость и малую токсичность. Для данной системы были построены зависимости R_a от содержания этанола в системе вода–этанол (рис. 3а) и зависимость коэффициента поглощения суспензий

ННБ от содержания этанола в системе вода–этанол (рис. 3б).

Из данных на рис. 3а видно, что оптимальным содержанием этанола в системе этанол–вода является 61 об. %. Для исследованных систем из рис. 3б наблюдается схожая с рис. 3а зависимость — максимальный коэффициент поглощения суспензий наблюдается при содержании этанола около 67 об. %. Однако для чистых воды и этанола (молярные объемы 18.0 и 58.5 мл/моль соответственно) наблюдается расхождение, которое может быть связано как с различными молярными объемами (при прочих равных условиях большую диспергирующую способность проявляют жидкости с более низким молярным объемом [35]), так и с возможным химическим взаимодействием ННБ и ДС в процессе эксфолиации в чистой воде [47, 48]. Таким образом, содержание этанола в системе вода–этанол порядка 67 об. % позволяет получать более высококонцентрированные суспензии ННБ по сравнению с чистыми водой и этанолом. Для дальнейшего исследования параметров, влияющих на эффективность эксфолиации, были выбраны концентрации этанола 33.3 и 66.7 об. %.

Таблица 2. Значения HSP для h-BN

Источник	δ_D , МПа ^{1/2}	δ_P , МПа ^{1/2}	δ_H , МПа ^{1/2}	Примечание
[29]	17–19	4–10	4–10	—
[43]	16.9–18.9	5.8–20.1	2.4–26.9	С учетом различных лигандов на поверхности h-BN
[44]	16.5–17.1	9.8–11.6	14.4–15.0	Значения для нанотрубок h-BN
[45]	16.8	10.7	9.0	Значения для нанотрубок h-BN
[46]	16.6	8.2	21.3	—
Настоящая работа	16.2	12.1	12.3	—

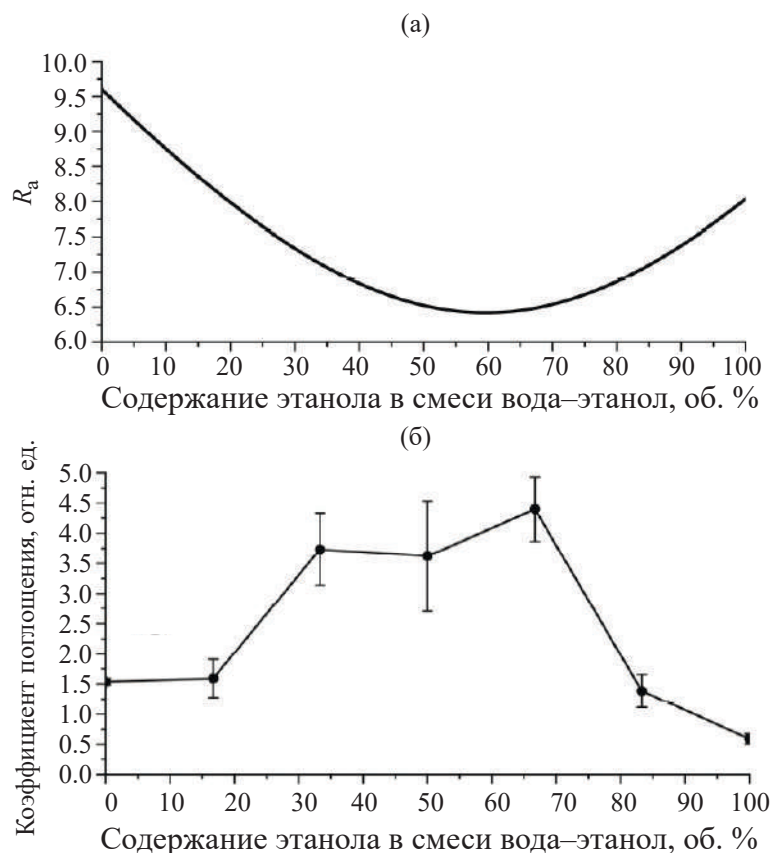


Рис. 3. Эксфолиация h-BN в смесях вода–этанол: (а) рассчитанные значения R_a для системы вода–этанол при различном содержании этанола (об. %); (б) зависимость коэффициента поглощения суспензий ННБ от содержания этанола в системе вода–этанол (эксперимент)

Определение оптимальных параметров эксфолиации h-BN

На рис. 4 приведено распределение частиц исходного h-BN по размерам. Видно, что распределение h-BN выражено бимодальное, большая часть частиц обладает размерами менее 50 мкм; в данном случае максимумы распределения приходятся на средние размеры 34 и 5.5 мкм.

Одним из важнейших параметров, влияющих на эффективность эксфолиации (концентрация суспензии эксфолированных частиц) и морфологию частиц (толщина, латеральные размеры) является продолжительность эксфолиации. На основе литературных данных был выбран диапазон оптимальной продолжительности эксфолиации со схожими параметрами – от 15 мин до 30 ч. Большая продолжительность эксфолиации, как правило, приводит к переизмельчению и накоплению дефектов в плоскости слоя 2D-материала. На рис. 5 представлена зависимость концентрации ННБ от времени эксфолиации. Видно, что после 16 ч концентрация ННБ выходит на плато и практически не растет с увеличением продолжительности

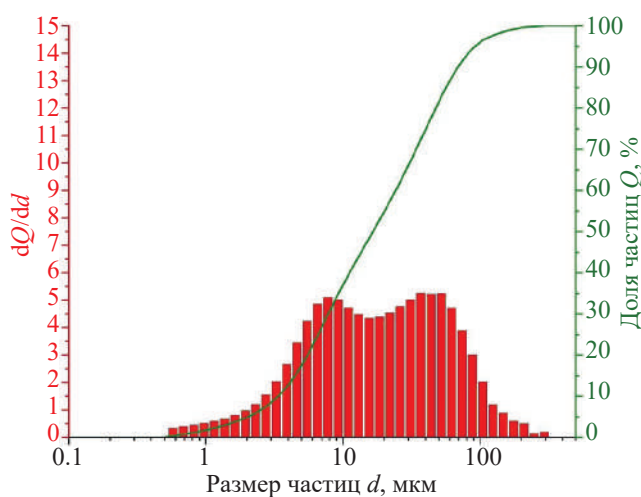


Рис. 4. Распределение частиц по размерам для исходного h-BN

эксфолиации, причем форма зависимости типична для ультразвуковой эксфолиации слоистых частиц [49].

Интересно, что распределение частиц ННБ в спиртовой среде мономодальное с одинаковым положением

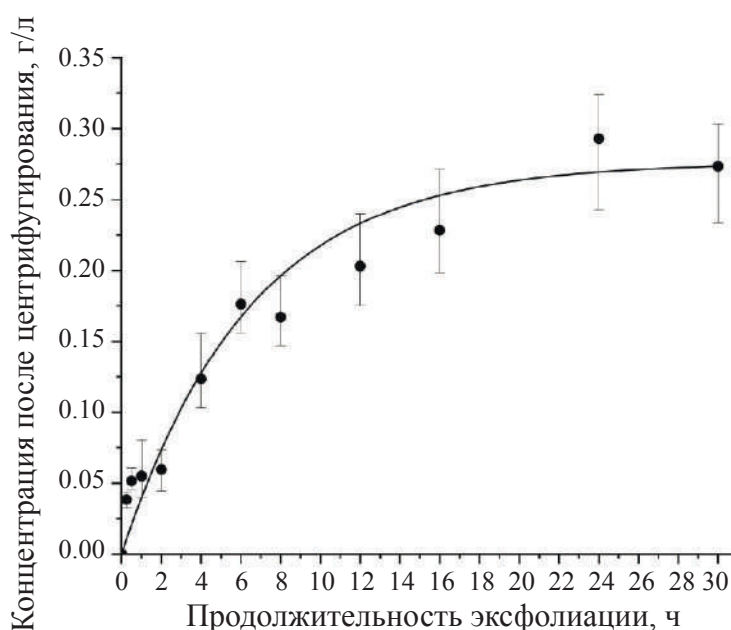


Рис. 5. Зависимость концентрации ННБ от продолжительности эксфолиации

основного пика для всех значений времени эксфолиации (рис. 6) со средним латеральным размером частиц 530 нм (максимальное отклонение от среднего значения не более 5%). Таким образом, измельчение h-BN в этаноле до латеральных размеров, соответствующих стабильным надкристаллитным образованиям, происходит в течение короткого времени после начала ультразвуковой обработки, и наращивание длительности проведения процесса сводится в основном к повышению выхода ННБ, т.е. именно эксфолиации частиц без заметного изменения латеральных размеров. Для дальнейшего изучения влияния природы ДС на эффективность эксфолиации была выбрана продолжительность эксфолиации 24 ч.

На рис. 7 показана зависимость латеральных размеров частиц при различных начальных концентрациях h-BN и содержаниях этанола в системе этанол–вода. Можно заметить, что в целом с увеличением начальной концентрации h-BN средний размер частиц снижается, что может быть объяснено увеличением вероятности столкновений частиц в процессе эксфолиации, приводящих к повышенной фрагментации и накоплению дефектов – явлению, в целом характерному для процессов высокоинтенсивного механического измельчения и описанному для случая ближайшего структурного аналога h-BN графита [50]. Для случая чистой воды фрагментация частиц еще более заметна, что может быть связано с химическим взаимодействием на поверхности частиц и существенным отличием поверхностной энергии воды и h-BN [51]. Стоит отметить, что доказательства химического взаимодействия поверхности h-BN и воды в процессе ультразвуковой

обработки приведены в работе [52], в которой авторами показано образование ковалентно связанных гидроксильных групп на поверхности h-BN после обработки. Аналогичная закономерность (образование большого количества мелких частиц при низкой стабильности суспензии) была описана для случая эксфолиации графита [30].

Исследование влияния начальной концентрации h-BN и состава ДС на концентрацию ННБ в фугате (рис. 8) показало, что повышение начальной концентрации h-BN предсказуемо приводит к увеличению концентрации ННБ в фугате. Так, при использовании смеси H_2O/C_2H_5OH 2/1 и концентрации h-BN 50 г/л удастся получить суспензию с концентрацией ННБ 3.3 г/л, что является очень высокой концентрацией ННБ, полученных в процессе ультразвуковой эксфолиации (одна из самых высоких концентраций ННБ, полученных без ПАВ, известных в литературе, составляет порядка 1.5 г/л в системе вода–моноэтанолламин) [53]. Сложный характер концентрационных зависимостей размеров частиц в литературе описан для случая графита [54] и, вероятно, связан с низкой вероятностью межчастичных столкновений при низких концентрациях дисперсной фазы [32]. С другой стороны, при высоких концентрациях может происходить интенсивное затухание ультразвуковых колебаний и снижение вероятности образования кавитационных пузырьков.

Наблюдаемый максимум концентрации ННБ при начальной концентрации h-BN 10 г/л для состава H_2O/C_2H_5OH 1/2 можно объяснить, рассмотрев уравнение:

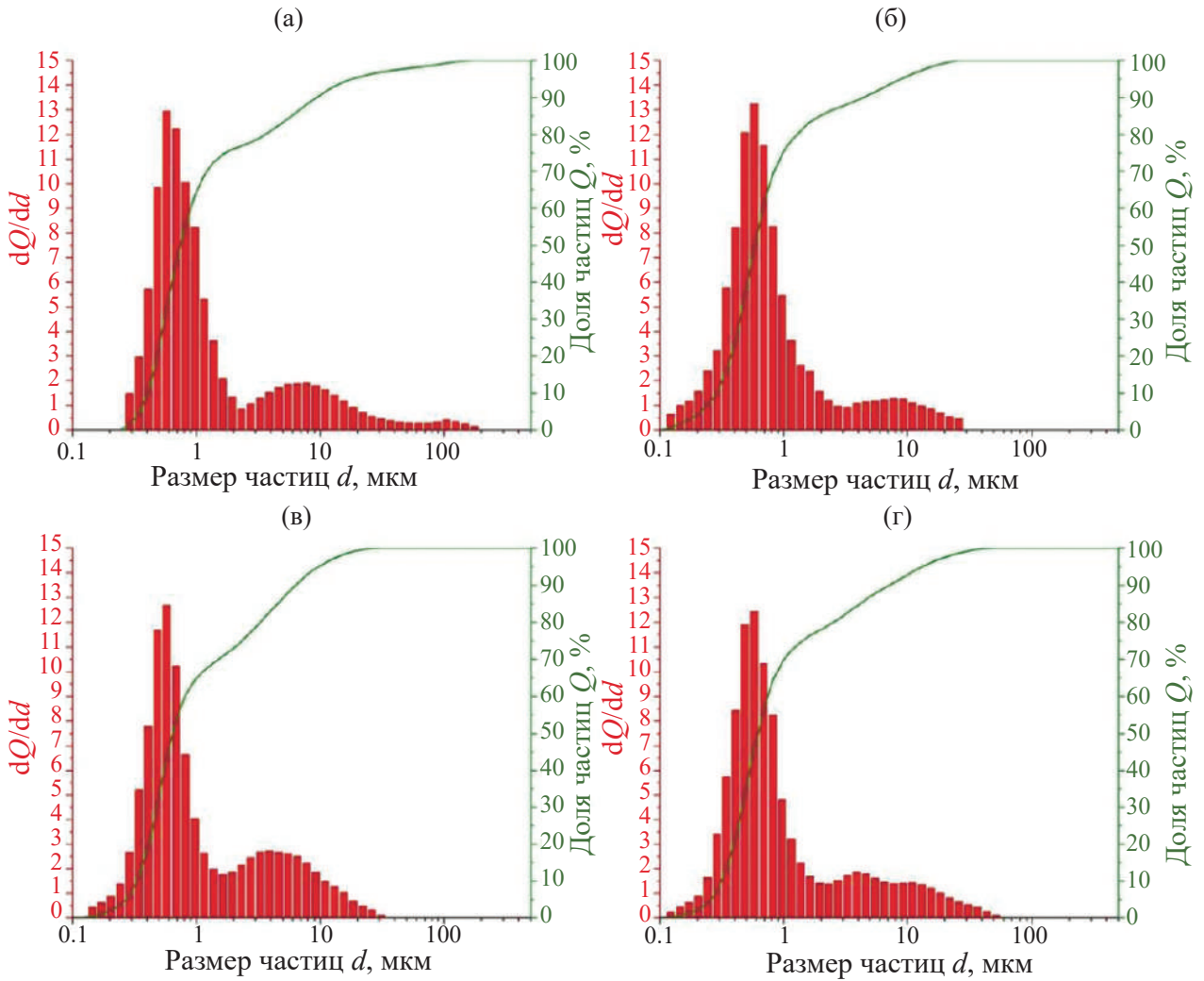


Рис. 6. Распределения частиц ННБ по размерам в процессе ультразвуковой обработки: (а) 2 ч; (б) 6 ч; (в) 16 ч; (г) 24 ч.

$$\Delta G_{\text{см}} \approx (\delta_A - \delta_B)^2 \varphi(1-\varphi) - T\Delta S_{\text{см}}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) видно, что при $\Delta S_{\text{см}} = f(\varphi \cdot f(\varphi))$ [55] наблюдается минимум $\Delta G_{\text{см}}$ при определенном значении φ , который, по всей видимости, для данного состава составляет ≈ 10 г/л, при этом положительный энтальпийный фактор вносит минимальный вклад в энергию Гиббса смешения по сравнению с отрицательным энтропийным. Учитывая формулу (8) и принимая во внимание отсутствие заметного изменения энтропии ДС в процессе эксфолиации, то есть

$$\Delta S_{\text{см}} = \varphi \frac{\Delta Q_{\text{BN}}}{T}, \quad (9)$$

где ΔQ_{BN} – теплота эксфолиации нитрида бора, получаем следующую формулу:

$$\Delta G_{\text{см}} \approx (\delta_A - \delta_B)^2 \varphi(1-\varphi) - \varphi \Delta Q_{\text{BN}}. \quad (10)$$

Зная примерное положение минимума энергии Гиббса смешения, по формуле (10) можно оценить значение теплоты эксфолиации для состава $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1/2 (24.53 кДж/г, которая согласуется с данными по межслоевой когезионной прочности h-BN, приведенными в [56] с учетом образования новой поверхности при диаметре частиц порядка 500 нм и толщине около 20 нм).

Из экспериментальных данных по относительному выходу ННБ (рис. 9) видно, что максимального выхода удается достичь при низких начальных концентрациях h-BN (не более 10 г/л), что, скорее всего, можно объяснить снижением эффективности эксфолиации за счет препятствования ими распространения кавитации и снижения удельной энергии ультразвуковых колебаний в расчете на одну частицу.

Таким образом, оптимальной начальной концентрацией h-BN является 10 г/л, так как при данных

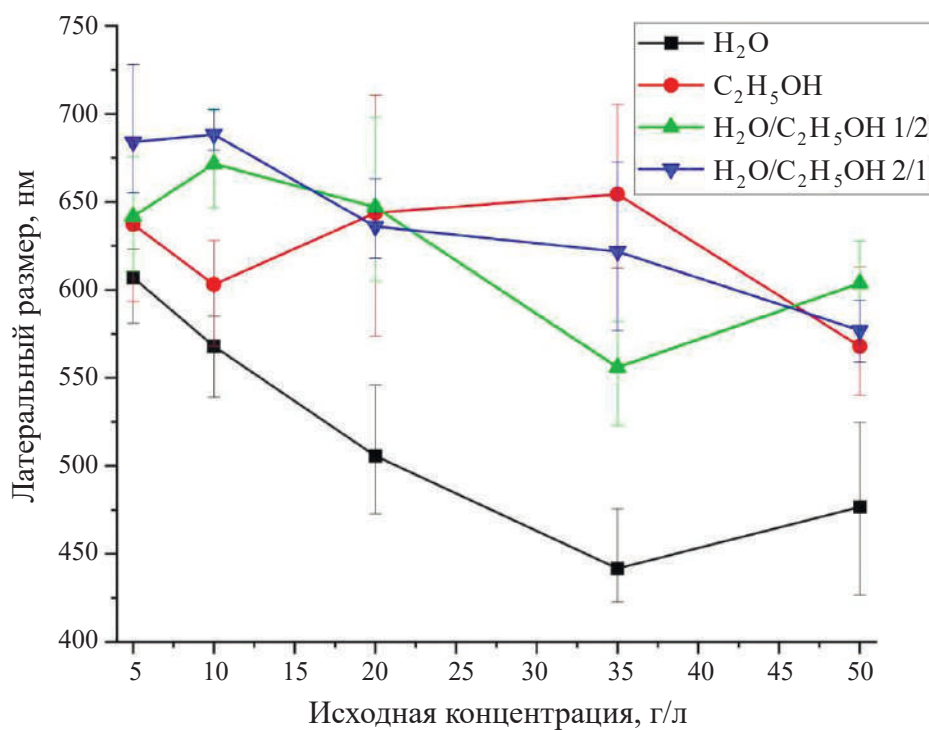


Рис. 7. Зависимость латеральных размеров ННБ от начальной концентрации h-BN при различных составах ДС (этанол–вода)

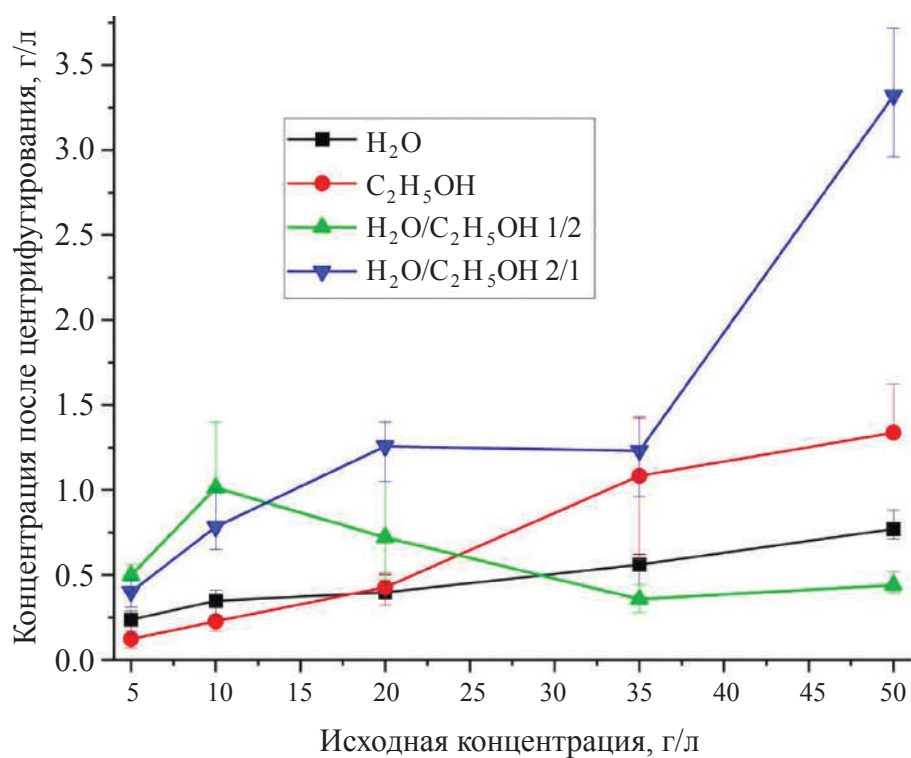


Рис. 8. Влияние начальной концентрации h-BN и состава ДС на концентрацию ННБ в фугате

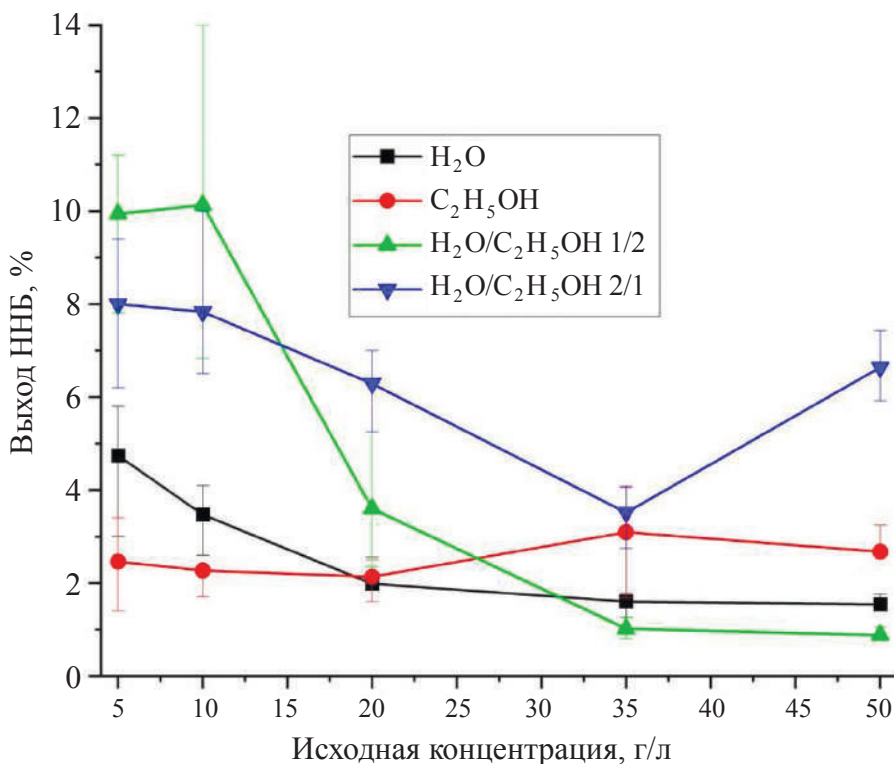


Рис. 9. Влияние начальной концентрации ИНБ и состава ДС на выход ННБ

условиях наблюдается наиболее высокие значения выхода (8–10%) и латеральных размеров частиц (≈ 680 нм) при достаточно высокой концентрации ННБ (0.8–1.0 г/л) в центрифугированной суспензии.

Структура ННБ

Для изучения морфологии поверхности и определения латеральных размеров ННБ использовали метод ПЭМ (рис. 10). Латеральные размеры полученных ННБ, по данным ПЭМ, составляют порядка 600 нм и менее. Эти значения являются типичными для ННБ, полученных методом ультразвуковой эксфолиации без применения ПАВ [26, 56], и согласуются с данными, полученными при измерении размера ННБ методом лазерной дифракции (рис. 6). Также можно заметить, что наличие второго пика на рис. 6 при размерах порядка 5 мкм является следствием агломерации частиц, так как на снимках ПЭМ не наблюдаются частицы с размерами более 1 мкм. Из данных на рис. 10 видно, что полученные ННБ обладают упорядоченной слоистой структурой. Как видно из снимков на рис. 10а и 10б, ННБ при осаждении в процессе пробоподготовки агломерируются. Однако расположение частиц ННБ говорит о том, что слои различных ННБ просто наложены друг на друга со сдвигом, а не соединены вандерваальсовой связью, т.е. процесс эксфолиации в данном случае как минимум частично необратим.

Также можно заметить, что ННБ прозрачны для пучка электронов, что может говорить о небольшой толщине полученных ННБ. Так, на рис. 10г видна частица толщиной около 15 нм. Значения толщины, в свою очередь, согласуются с данными исследования методом АСМ (рис. 11), которые показали, что большинство эксфолиированных ННБ имеют толщину менее 25 нм (не более 75 слоев).

Дополнительно для характеристики ННБ был применен метод рентгеноструктурного анализа (рис. 12). Видно, что после эксфолиации интенсивность основного пика (002) высокая, что свидетельствует о сохранении структуры в плоскости слоя, причем интенсивность пика для среды эксфолиации H₂O/C₂H₅OH 1/2 в ≈ 1.5 раза выше, чем для H₂O/C₂H₅OH 2/1, что может быть связано с повышенной фрагментацией частиц h-BN в последнем случае. Также на рентгенограмме не наблюдается смещения положения основного пика, что говорит о том, что межплоскостное расстояние не изменилось по сравнению с исходным h-BN. Более того, для эксфолиированных частиц наблюдается увеличение ширины на половине высоты пика, что может говорить об уменьшении размеров кристаллитов. Все вышеперечисленные факты говорят о том, что в процессе ультразвукового жидкофазного диспергирования происходит преимущественная эксфолиация слоистых частиц, а не измельчение и связанная с ним аморфизация за счет накопления дефектов [57].

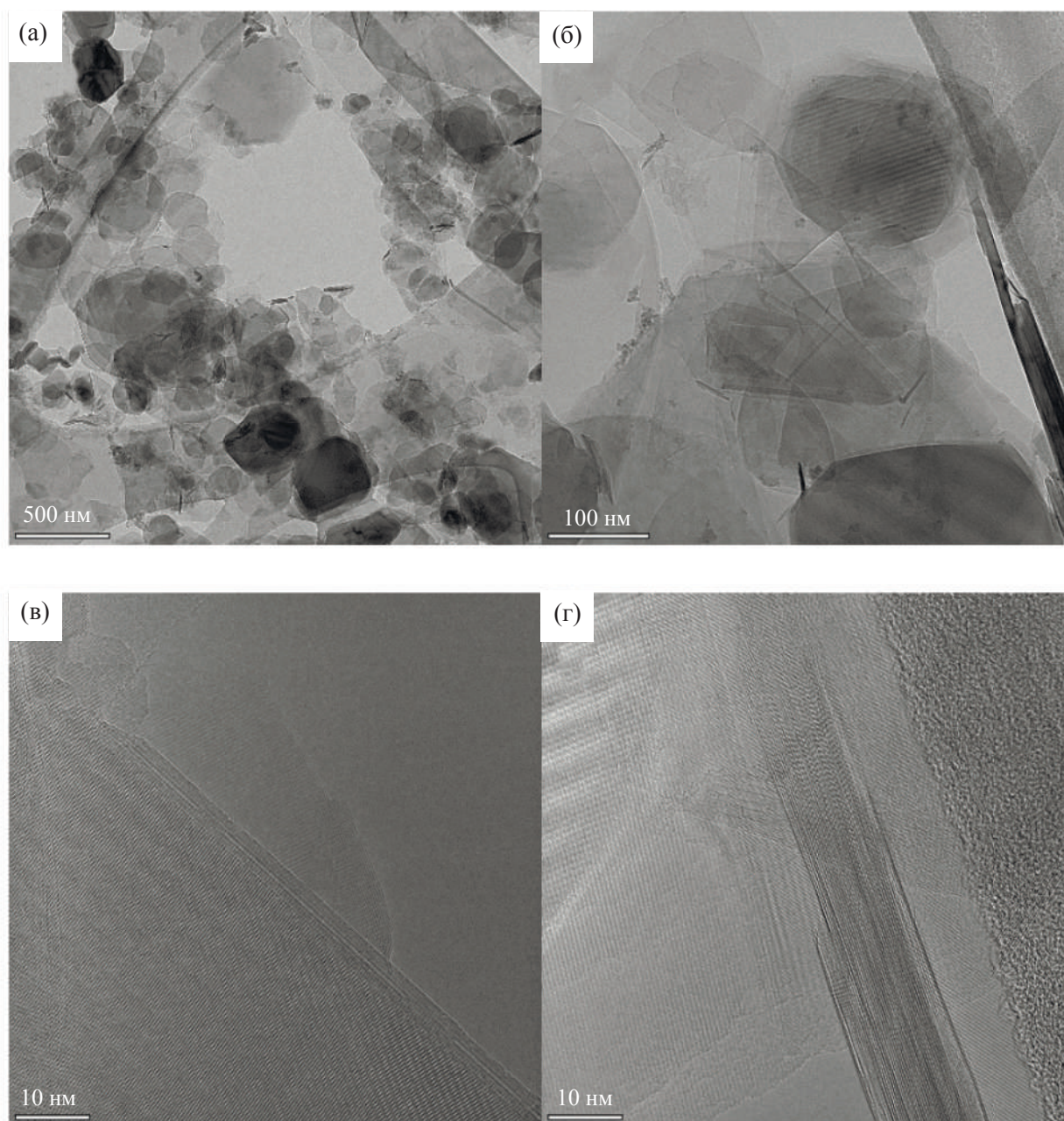


Рис. 10. ПЭМ-изображение ННБ в $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2/1: (а) общий вид; (б) общий вид; (в) крупный план ННБ; (г) боковая поверхность частицы ННБ.

Оценка высоты кристаллитов для h-BN (51 нм) и ННБ (36 нм), что отвечает числу слоев 153 и 108 соответственно и сходится с данными, полученными независимыми методами, подтверждает тезис о том, что при длительной ультразвуковой обработке h-BN на начальных этапах доминируют процессы измельчения (снижения латеральных размеров от 5.5 до 0.53 мкм, т.е. приблизительно в 10 раз) и затем снижения толщины частиц, т.е. собственно эксфолиации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы была проанализирована эффективность 28 различных чистых жидкостей для проведения ультразвуковой жидкофазной эксфолиации h-BN, среди которых самыми эффективными оказались *N*-метил-2-пирролидон и *N,N*-димилацетамид. Были вычислены HSP для ННБ, которые составили 16.2, 12.1 и 12.3. На основе полученных данных

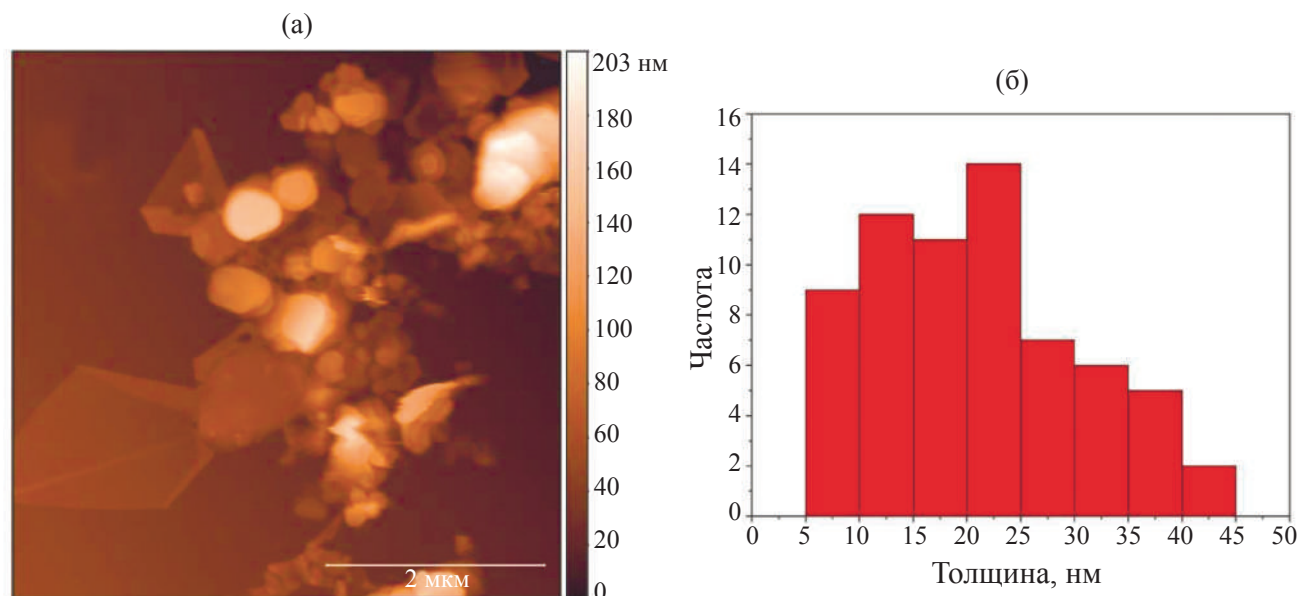


Рис. 11. Топография ННБ на поверхности слюды: (а) поле 5×5 мкм; (б) распределение частиц по толщинам

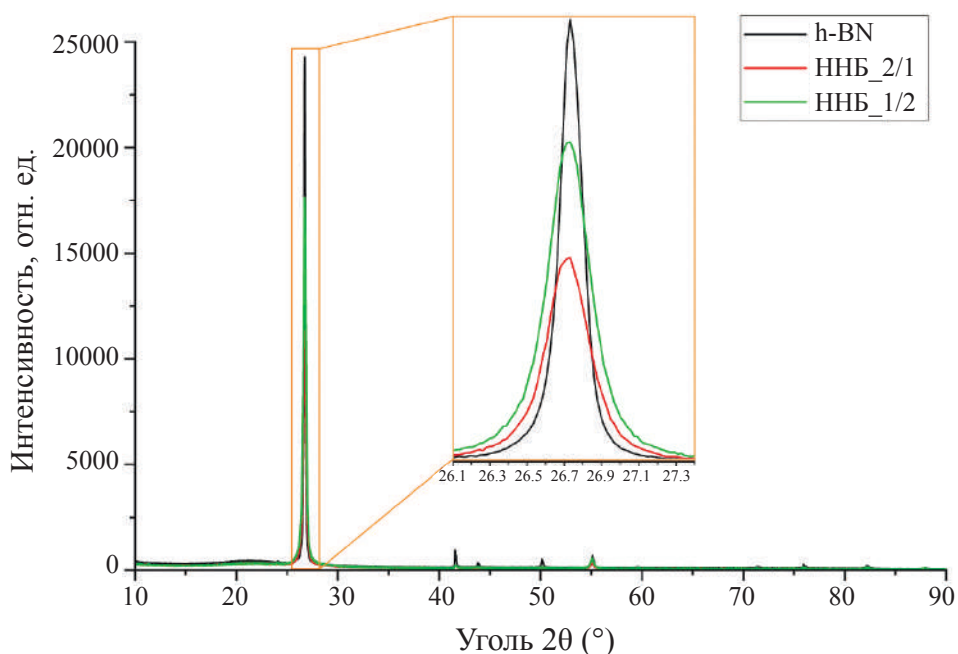


Рис. 12. Рентгеновская дифракционная картина h-BN (черная), ННБ в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2/1 (красная линия), ННБ в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1/2 (зеленая линия). На вставке показана рентгенограмма вблизи угла $2\theta = 26^\circ$

экспериментально и теоретически исследовано влияние состава смешанной ДС этанол–вода. Определено оптимальное содержание этанола в системе вода–этанол и изучено влияние различных параметров (продолжительность, начальная концентрация h-BN и состав ДС) на эффективность ультразвуковой

эксфолиации. Дана оценка теплоты смешения для данной дисперсной системы (около 24.53 кДж/г), которая находится в соответствии с данными по межслоевой когезионной прочности h-BN. Показано, что при ультразвуковом диспергировании h-BN в системе вода–этанол происходит преимущественно процесс

эксфолиации – при исходной концентрации h-BN 10 г/л удается получить ННБ с толщиной порядка 25 нм и менее, латеральными размерами 630–680 нм (аспектное отношение 25 и более) и выходом ННБ 8–10%. Малослойная структура полученных ННБ подтверждена методами ПЭМ, АСМ и порошковой рентгеновской дифракции. Предложенный процесс эксфолиации может быть успешно использован для получения ННБ и использования их в качестве наполнителя или добавки к наполнителю в композиционных материалах, печатных и пленочных технологиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dai W., Ren X., Yan Q., et al.* Ultralow interfacial thermal resistance of graphene thermal interface materials with surface metal liquefaction // *Nano-Micro Letters*. 2022. V. 15. P. 9.
<https://doi.org/10.1007/s40820-022-00979-2>
2. *Jiang Y., Song S., Mi M., et al.* Improved electrical and thermal conductivities of graphene–carbon nanotube composite film as an advanced thermal interface material // *Energies*. 2023. V. 16. № 3. P. 1378.
<https://doi.org/10.3390/en16031378>
3. *Guerra V., Chaoying W., McNally T.* Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers // *Progress in Materials Science*. 2019. V. 100. P. 170–186.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.10.002>
4. *Bagatella S., Cereti A., Manarini F., et al.* Thermally conductive and electrically insulating polymer-based composites heat sinks fabricated by fusion deposition modeling // *Polymers*. 2024. V. 16. № 3. P. 432.
<https://doi.org/10.3390/polym16030432>
5. *Zhang Y., Jun M., Ning W., et al.* Recent progress in the development of thermal interface materials: a review // *Physical chemistry chemical physics: PCCP*. 2021. V. 23. № 2. P. 753–776.
<https://doi.org/10.1039/D0CP05514J>
6. *Ma H., Bin G., Meiyu W., et al.* Strategies for enhancing thermal conductivity of polymer-based thermal interface materials: a review // *Journal of Materials Science*. 2020. V. 56. P. 1064–1086.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05279-x>
7. *Kawrani S., Nada A.A., Bekheet M.F., et al.* Enhancement of calcium copper titanium oxide photo-electrochemical performance using boron nitride nanosheets // *Chemical Engineering Journal*. 2020. V. 389. P. 124326.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124326>
8. *Zhang D.L., Zha J.W., Li C.Q., et al.* High thermal conductivity and excellent electrical insulation performance in double-percolated three-phase polymer nanocomposites // *Composite Science Technology*. 2017. V. 144. P. 36–42.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.02.022>
9. *Yuan Z., Haoqi M., Mohammed A.H., et al.* Development and challenges of thermal interface materials: A review // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2021. V. 306. № 11. P. 2100428.
<https://doi.org/10.1002/mame.202100428>
10. *Zhu Y.K., Zhu Y.J., Huang X.Y., et al.* High energy density polymer dielectrics interlayered by assembled boron nitride nanosheets // *Advanced Energy Materials*. 2019. V. 9. № 40. P. 1901826.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201903062>
11. *Kumar R., Sahoo S., Joanni E., et al.* A review on synthesis of graphene, h-BN and MoS₂ for energy storage applications: Recent progress and perspectives // *Nano Research*. 2019. V. 12. P. 2655–2694.
<https://doi.org/10.1007/s12274-019-2467-8>
12. *Danilov E.A., Romanov N.S., Gurova E.M., et al.* Temperature dependencies of thermal properties of dielectric polymer composite materials based on hexagonal boron nitride and phenol-formaldehyde resin // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2025. V. 16. № 5. P. 1313–1323.
<https://doi.org/10.1134/S2075113325701382>
13. *Романов Н.С., Данилов Е.А., Гурова Е.М., Гришухина Е.А., Самойлов В.М.* Теплофизические и диэлектрические свойства эластомерных пленок на основе силикона, наполненного гексагональным нитридом бора // *Материаловедение*. 2025. № 6. С. 31–40.
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2025-0-6-31-40>

14. *Самойлов В.М., Данилов Е.А., Каплан И.М., Лебедева М.В., Яштулов Н.А.* Теплопроводность полимерного композиционного материала на основе фенолформальдегидной смолы и нитрида бора // Известия вузов. Физика. 2022. Т. 65. № 1. С. 72–81.
<https://doi.org/10.17223/00213411/65/1/72>
15. *Rasul M.G., Kiziltas A., Arfaei B., et al.* 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials // npj 2D Materials and Applications. 2021. V. 5. P. 56.
<https://doi.org/10.1038/s41699-021-00231-2>
16. *Shanmugam V., Mensah R.A., Babu K., et al.* A review of the synthesis, properties, and applications of 2D materials // Particle & Particle Systems Characterization. 2022. V. 39. № 6. P. 2200031.
<https://doi.org/10.1002/ppsc.202200031>
17. *Akash S.G., Hameed T., Kumar J.P.* A mini review on two dimensional (2D) materials for energy storage applications // E3S Web of Conferences. 2024. V. 509. P. 03004.
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202450903004>
18. *Uddin M.M., Kabir M.H., Ali M.A., et al.* Graphene-like emerging 2D materials: recent progress, challenges and future outlook // RSC Advances. 2023. V. 13. № 47. P. 33336–33375.
<https://doi.org/10.1039/D3RA04456D>
19. *Yue X., Qi J., Cong M., et al.* Wet-chemical synthesis of elemental 2D materials. chemistry // An Asian Journal Chemistry. 2024. V. 19. № 9. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1002/asia.202301152>
20. *Li L.H., Chen Y., Behan G., et al.* Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. № 32 P. 11862–11866.
<https://doi.org/10.1039/C1JM11192B>
21. *Lin Y., Connell J.W.* Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene // Nanoscale. 2012. V. 4. № 22. P.6908–6939.
<https://doi.org/10.1039/C2NR32201C>
22. *Sahu D., Sutar H., Senapati P., et al.* Graphene, graphene-derivatives and composites: Fundamentals, synthesis approaches to applications // Journal of Composites Science. 2021. V. 5. № 7. P. 181.
<https://doi.org/10.3390/jcs5070181>
23. *Liu M., Zhang X., Wu W., et al.* One-step chemical exfoliation of graphite to ~100% few-layer graphene with high quality and large size at ambient temperature // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 355. P. 181–185.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.146>
24. *Kumbhakar P., Jayan J.S., Madhavikutty A.S., et al.* Prospective applications of two-dimensional materials beyond laboratory frontiers: A review // iScience. 2023. V. 26. № 5. P. 106671
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106671>
25. *Chen J., Wei H., Bao H., et al.* Mille-feuille inspired thermally conductive polymer nanocomposites with overlapping BN nanosheets for thermal management applications // ACS applied materials & interfaces. 2019. V. 11. № 34. P. 31402–31410.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b10810>
26. *Coleman J.* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials // Science. 2011. V. 331. № 6017. P. 568–571.
<https://doi.org/10.1126/science.1194975>
27. *Xue Y., Liu Q., He G., et al.* Excellent electrical conductivity of the exfoliated and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets // Nanoscale Research Letters. 2013. V. 8. № 1. P. 49.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-49>
28. *Chavalekvirat P., Hirunpinoyas W., Deshsorn K., et al.* Liquid phase exfoliation of 2D materials and its electrochemical applications in the data-driven future // Precision Chemistry. 2024. V. 2. № 7. P. 300–329.
<https://doi.org/10.1021/prechem.3c00119>
29. *Smith R.J., King P.J., Lotya M., et al.* Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions // Advanced Materials. 2011. V. 23. № 34. P. 3944–3948.
<https://doi.org/10.1002/adma.201102584>

30. *Самойлов В.М., Николаева А.В., Данилов Е.А., Ерпулева Г.А., Трофимова Н.Н., Абрамчук С.С., Понкратов К.В.* Получение водных суспензий графена под воздействием ультразвука в присутствии фторсодержащего ПАВ // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 137.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15010169>
31. *Danilov E.A., Samoilov V.M.* Influence of dispersion medium on thermodynamic parameters of natural graphite exfoliation for manufacturing graphene-based suspensions // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2023. V. 1. P. 21–29.
<https://doi.org/10.17277/jamt.2023.01.pp.021-029>
32. *Данилов Е.А., Самойлов В.М., Калякин Т.С., Шахназарова А.Б., Находнова А.В.* Свойства суспензий малослойных графеновых частиц, полученных прямой эксфолиацией природного графита в многоатомных спиртах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 4. С. 453–465.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10591>
33. *Coleman J.N.* Liquid exfoliation of defect-free graphene // Accounts of chemical research. 2013. V. 46. № 1. P. 14–22.
<https://doi.org/10.1021/ar300009f>
34. *Hernández Y., Nicolosi V., Lotya M., et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // Nature nanotechnology. 2008. V. 3. P. 563–568.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
35. *Hansen C.M.* Hansen solubility parameters: A user's handbook, second edition. CRC Press. 2007. P. 544.
<https://doi.org/10.1201/9781420006834>
36. *Barton A.F.* CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. Routledge. 1983. P. 768.
<https://doi.org/10.1201/9781315140575>
37. *Sorensen P.* Application of the acid/base concept: Describing the interaction between pigments, binders and solvents // Journal of Paint Technology. 1975. V. 47. P. 31–39.
38. *Karger B.L., Snyder L.R., Eon C.H.* Expanded solubility parameter treatment for classification and use of chromatographic solvents and adsorbents // Anal. Chem. 1978. V. 50. № 14. P. 2126–2136.
<https://doi.org/10.1021/ac50036a044>
39. *Shen J., He Y., Wu J., et al.* Liquid phase exfoliation of two-dimensional materials by directly probing and matching surface tension components // Nano letters. 2015. V. 15. № 8. P. 5449–5454.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01842>
40. *Hernández Y., Lotya M., Rickard D., et al.* Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery // Langmuir. 2010. V. 26. № 5. P. 3208–3213.
<https://doi.org/10.1021/la903188a>
41. *Zhou K., Mao N., Wang H., et al.* A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues // Angewandte Chemie. 2011. V. 50. № 46. P. 10839–10842.
<https://doi.org/10.1002/anie.201105364>
42. *Gilliam M.S., Yousaf A., Guo Y., et al.* Evaluating the exfoliation efficiency of quasi-2D metal diboride nanosheets using hansen solubility parameters // Langmuir. 2021. V. 37. № 3. P. 1194–1205.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03138>
43. *Inagaki Y., Murase M., Tanaka H., et al.* Enhancement of mechanical properties of high-thermal-conductivity composites comprising Boron Nitride and Poly(methyl methacrylate) resin through material design utilizing hansen solubility parameters // ACS Applied Materials & Interfaces. 2024. V. 16. № 20. P. 26653–26663.
<https://doi.org/10.1021/acsami.4c00626>
44. *Torres Castillo C.S., Bruel C., Tavares J.R.* Chemical affinity and dispersibility of boron nitride nanotubes // Nanoscale Advances. 2020. V. 2. № 6. P. 2497–2506.
<https://doi.org/10.1039/D0NA00136H>
45. *Tiano A.L., Gibbons L.J., Tsui M.N., et al.* Thermodynamic approach to boron nitride nanotube solubility and dispersion // Nanoscale. 2016. V. 8. № 7. P. 4348–4359.
<https://doi.org/10.1039/C5NR08259E>
46. *Chalmes N., Bourlinos A.B., Alsmail A.W., et al.* First synthesis of 2D materials by hypergolic reactions and evaluation of their dispersions for ink formulation: hexagonal boron nitride and fluorinated carbon nanosheets // Materials Research Express. 2024. V. 11. № 3. P. 035002.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad2d42>

47. *Kim J., Kwon S., et al.* Direct exfoliation and dispersion of two-dimensional materials in pure water via temperature control // *Nature Communications*. 2015. V. 6. P. 8294.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9294>
48. *Lin Y., Williams T.V., Xu T., et al.* Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: critical role of water // *Journal of Physical Chemistry*. 2011. V. 115. № 6. P. 2679–2685.
<https://doi.org/10.1021/jp110985w>
49. *Guardia L., Paredes J. I., Rozada R., et al.* Production of aqueous dispersions of inorganic graphene analogues by exfoliation and stabilization with non-ionic surfactants // *RSC Advances*. 2014. V. 4. № 27. P. 14115–14127.
<https://doi.org/10.1039/C4RA00212A>
50. *Самойлов В.М., Стрелецкий А.Н.* Влияние сверхтонкого измельчения на кристаллическую структуру и графитируемость углеродных наполнителей // *Химия твёрдого топлива*. 2004. Т. 38. № 2. С. 53–59.
51. *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 // *Nanomaterials*. 2020. V. 10 № 6. P. 1035.
<https://doi.org/10.3390/nano10061035>
52. *Lin Y.* Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: Critical role of water // *J. Phys. Chem.* 2011. V. 115. № 6. P. 2679–2685.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp110985w>
53. *Zhang B., Wu Q., Yu H., et al.* High-efficient liquid exfoliation of boron nitride nanosheets using aqueous solution of alkanolamine // *Nanoscale Research Letters*. 2017. V. 12. P. 596.
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-2366-4>
54. *Liang K., Yang W.* Influence of ternary hydroalcoholic solvent on direct exfoliation concentration of graphite // *AIP Advances*. 2018. V. 8. № 6. P. 065119.
<https://doi.org/10.1063/1.5031849>
55. *Kovtyukhova N.I., Peréa-López N., Terrones M., et al.* Atomically thin layers of graphene and hexagonal boron nitride made by solvent exfoliation of their phosphoric acid intercalation compounds // *ACS nano*. 2017. V. 11. № 7. P. 6746–6754.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01311>
56. *Zhang H.* Ultrathin two-dimensional nanomaterials // *ACS nano*. 2015. V. 9. № 10. P. 9451–9469.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05040>
57. *Cao L., Emami S., Lafdi K.* Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase // *Materials Express*. 2014. V. 4. № 2. P. 165–171.
<https://doi.org/10.1166/mex.2014.1155>