

文章编号:1674-2869(2011)08-0014-07

氮化硼纳米管的表面修饰与应用

赵国伟¹, 钱琼丽¹, 张来平¹, 李 婕¹, 王吉林¹, 潘新叶¹, 谷云乐^{1,2*}

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学纳米材料与新型陶瓷研究中心, 湖北 武汉 430074)

摘 要:介绍了氮化硼纳米管的提纯与修饰及应用进展,阐述了包括物理法和化学法提纯和修饰氮化硼纳米管的方法,并对修饰后氮化硼纳米管的应用研究进行了总结,展望了氮化硼纳米管的应用和发展前景。

关键词:氮化硼纳米管; 修饰; 提纯; 应用

中图分类号:O613.8⁺1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.004

0 前 言

氮化硼纳米管(BNNTs)的研究是随碳纳米管的研究而兴起的。近 15 年以来,国际上对氮化硼纳米管的研究已从合成、表征和性质的研究^[1-4]逐渐向氮化硼纳米管元素掺杂和修饰等方向发展^[5-7]。研究重心的转移,主要基于两方面的重要进展,其一是氮化硼纳米管制备技术的进步,在实验室里可获得毫克至克级以上的氮化硼纳米管^[8-10];其二是氮化硼纳米管提纯和修饰研究的进步^[11]。

氮化硼纳米管具有优异的机械性能,极强的耐热和抗氧化性能,它还具比碳纳米管更优异的而不管径和手性影响的稳定宽禁带半导体特性,所有这些性能使得氮化硼纳米管可用于制作工作在高温高压等苛刻条件下器件或者材料^[7,12-13]。但是氮化硼纳米管极其难溶于有机溶剂和水的,几乎不溶于所有的酸、碱和溶剂,因其分散性和溶解性能不好严重限制了它的应用。氮化硼纳米管是一类具有重要应用前景的先进材料,而实现其广泛应用的前提是能有效地对其进行化学和电学等性能进行调变。通过修饰和处理,氮化硼纳米管在复合材料、功能材料、传感器、生物医学和海水淡化等方面展现出诱人的应用前景^[14-15]。以下介绍了近年来氮化硼纳米管在修饰和功能化方面的最新研究进展,并对其修饰和应用研究进行了展望。

1 氮化硼纳米管表面修饰

氮化硼纳米管表面修饰的目的是弥补其自身性质缺陷对其广泛应用的限制,扩展其应用的范围。BNNTs 本身既不溶于水也不溶于其他有机溶剂,但经修饰后的 BNNTs 会变得可溶,可以很好的分散于其他溶剂和高分子基体中,从而可以发挥 BNNTs 的优良性质^[14]或用于改善材料的应用性能^[16]。

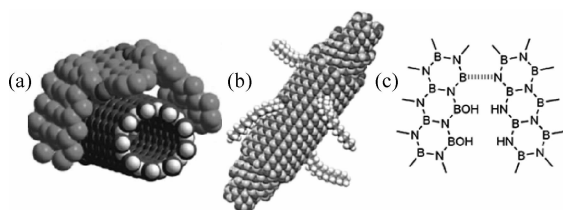


图 1 非共价包裹修饰(a)和共价接枝与剥离修饰(b~c)^[17-18,27]

Fig. 1 Non-covalent wrapping functionalization (a); covalent grafting and peeling functionalizations (b, c) ^[17-18, 27]

1.1 表面修饰原理

按照不同的机理,BNNTs 表面修饰分为非共价修饰和共价修饰。现有的非共价修饰主要涉及物理包裹(如图 1a 所示),包括利用有机表面活性剂与 BNNTs 的亲合力包裹,以及共轭高分子与 BNNTs 的 $\pi-\pi$ 作用包裹。共价修饰的机理主要涉及接枝和剥离(如图 1b 和 1c 所示),其一是利用 BNNTs 表面残留的或经一定的方法增加的氨基与带有特定官能团(如羧基)的有机物反应进行接

收稿日期:2011-05-06

基金项目:湖北省教育厅科学研究计划重大项目;湖北省教育厅高校产学研合作资助项目

作者简介:赵国伟(1986-),男,湖北黄冈人,硕士研究生。研究方向:氮化硼纳米管的制备、修饰及功能化研究。

指导老师:谷云乐,男,教授,博士,博士生导师。研究方向:无机纳米材料的制备与功能化研究。*通信联系人

枝;其二是利用 BNNTs 中硼原子的缺电子特性使得 BNNTs 具有类似于刘易斯酸的性质与刘易斯碱反应进行接枝;第三种方法是极性溶剂二甲基亚砷来弱化 BNNTs 的 B—N 键使多壁 BNNTs 水解剥离,产物 Y 字型交叉的 BNNTs 表面生成活性的—B—OH 和=NH 基团。

1.2 非共价修饰

在利用表面活性剂有机分子进行 BNNTs 表面修饰研究中,Y. Chen 等^[19]采用阴离子表面活性剂油酸胺水溶液,按每 1 mL 表面活性剂加入 4 mg 左右 BNNTs 的比例混合,经超声波分散 3 h,依靠表面活性剂羧酸阴离子对 BNNTs 表面 N 原子的亲和作用,实现表面包覆,获得稳定悬浮的 BNNT 溶液。在利用—非共价作用修饰 BNNTs 研究中,Golberg 等^[12,20]利用 BNNTs 与含双键或苯环的共轭有机物之间—作用实现 BNNTs 包裹,借助于包裹 BNNTs 与非管状 BN 重量和形状上的差别,成功地分离了 BNNTs 和非管状氮化硼,实现了形状选择性分离提纯。具体方法是在氯仿中将 BNNTs 与聚间亚苯亚乙烯衍生物(PmPV)或对甲基苯磺酸(PTAS)共轭高分子混合,是高分子链卷绕 BNNTs,借助于高分子链的溶解性,使 BNNTs 可分别易溶于氯仿和水,从而实现在不同介质中分散或提纯 BNNTs。Ciofani G 等^[21]用乙二醇-壳聚糖溶液和磷酸盐缓冲溶剂来分散 BNNTs,将 10 mg BNNTs 加入到 10 mL 0.1% 的乙二醇-壳聚糖溶液中,经超声制得非共价键的包裹的 BNNTs 稳定溶液,这种乙二醇-壳聚糖 BNNTs 溶液稳定好,可以放置数周而不沉淀,并且可制备成浓度更高的 BNNTs 溶液。

1.3 共价修饰

Golberg 等^[22]利用 BNNTs 上残留的氨基与十八烷基酰氯发生化学化反应,使 BNNTs 接枝长链烷基,修饰后的产物溶于很多有机溶剂中,如氯仿、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、丙酮、甲苯、乙醇等。Sun 等^[13]将 BNNTs 与末端基为氨基的聚乙二醇(PEG)在 100℃ 和氮气保护下反应 3 天,PEG 一端的氨基与 BNNTs 表面的 B 原子的发生离子反应,制备带末端基为氨基的短链高分子接枝的 BNNTs,产物变得可溶于水或有机溶剂。

Zettl A 等^[23]采用氨气等离子体辐射法处理 BNNTs 增加其表面氨基密度,产物极易分散于氯仿。他们还将这种等离子体辐射法处理的 BNNTs 与短链有机物 3-巯基丙酸反应^[24],制得短链酰胺键共价接枝的 BNNTs,产物中巯基用于金纳米粒

子在 BNNTs 表面的共价自组装,用来调整 BNNTs 的带隙结构,可用制作单电子晶体管、生物传感器、等离子体波导管或者新型复合材料、催化剂材料等。

另外由于 BNNTs 中的硼元素是缺电子原子,相当于刘易斯酸,因而有人利用 BNNTs 具刘易斯酸的性质,利用刘易斯酸碱反应原理对 BNNTs 进行表面修饰。比如,Rao 等^[25]采用烷基胺或烷基膦类刘易斯碱化合物来溶解和功能化修饰 BNNTs,产物易溶于烃类溶剂,如苯和甲苯,该法可很好的除去 BNNTs 中的 CNTs 杂质。Maguer^[26]利用 3-奎宁环烃表面活性剂的叔胺基中氮原子(刘易斯碱)与 BNNTs 中的缺电子原子硼原子(刘易斯酸)的亲和性,依据刘易斯酸-碱反应机理使 BNNTs 修饰特定取代基团的奎宁环烃,修饰后 BNNTs 可溶于有机溶剂或水中。

此外,利用极性溶剂二甲基亚砷(DMSO)的亲核和亲电环加成作用可以弱化 BNNTs 表面 B—N 键能,使其表面 BN 分子层水解剥离。Huang Q 等^[27]利用 DMSO 与 BNNTs 的环加成反应来弱化 B—N 键,使得 BNNTs 表面的部分 B—N 键水解断裂,使表面部分 BN 分子层剥离,剥离的 BN 分子层会嵌在 BNNTs 上呈现 Y 字型交叉结构的 BNNTs。DMSO 分子中的 O、S 分别对于 BNNTs 中 B、N 原子发生亲核和亲电作用,使 B—N 的 $2p\pi$ 电子极化和活化,再分别与水中的 OH^- 、 H^+ 反应,B—N 键水解形成—B—OH 和=NH 基团。Zhi C Y 等^[28]用双氧水处理氮化硼纳米管,使氮化硼纳米管外壁上 B 原子接枝上一OH 基团、N 原子接上一HN 基团,经过这种可溶性修饰之后产物可用于进一步功能化修饰和应用。

2 氮化硼纳米管的分离与提纯

氮化硼纳米管的分离与提纯是其广泛应用的前提,由于 BNNTs 材料通常含有各种杂质、在水和非水介质中较难分散,阻碍了其在很多方面的应用。

BNNTs 粗产品中所含杂质依据制备方法的不同差异很大,但总体上说,主要包含以下几类:残余反应物、副产物、催化剂(多为金属或含金属成份的化合物)^[29-30]、非管状氮化硼(如片状、颗粒、笼状氮化硼)等。以我们研究组合成的 BNNTs 为例^[31-34],产物中主要杂质为残余反应物、副产物何催化剂。一般杂质可以通过酸洗或碱洗,离心过滤和氧化等常规除去。但非管状氮化硼较难除去。

此前有报道通过局部氧化除去非管状氮化硼的方法^[16],但是该法不仅会增加 BNNTs 结构缺陷,分离效率也很有限。

通过 BNNTs 表面修饰实现其分离提纯的研究已有很多报道,一种是聚合物包覆法。Zhi C Y 等^[35-36]首先用包裹的方法来分散 BNNTs,他们将 BNNTs 加入到 PmPV 和氯仿的混合溶液中,经超声制得 PmPV 包裹的 BNNTs 溶液;随后又用这种方法来提纯 BNNTs,他们将上述分散的 BNNTs 溶液再经离心和氧化除去了 BNNTs 中最难除去的不溶 BN 颗粒和纤维,从而提纯了 BNNTs;Singaravelu V 等^[17]将 BNNTs 与 PPE 在氯仿中混合,经超声溶解后进行离心提纯,结果发现有 PPE 存在的条件下,1 mg 的 BNNTs 可以溶于 3 mL 的氯仿;最近,Gao Z 等^[37]用缩氨酸包覆与超声相结合的方法在水溶液中成功地将 BNNTs 从原材料中分离了出来。

再一种方法为增溶过滤法,即利用表面活性剂来增加 BNNTs 的溶解能力,Vieira S M 等^[38]用该法提纯了电弧放电法制得的多壁 BNNTs;随后 Yu J 等^[39]报道了用油酸氨表面活性剂使多壁 BNNTs 分散在水中从而形成 BNNTs 溶液,经超声、离心后,除去 BN 颗粒、薄片等杂质,氧化提纯 BNNTs。

3 修饰后氮化硼纳米管应用于新型复合材料

BN 纳米管经修饰后改进了其与有机或其他无机物的相容性和分散性,可用于有机或无机陶瓷材料的强韧化、力学光学、导热性和加工性能等改性。

BNNTs 修饰在复合材料中的应用,用于聚合物材料的强韧化改性,如“聚苯乙烯(PS)共价接枝 BN 纳米管”、“聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共价接枝 BN 纳米管”和“聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包覆 BN 纳米管”等 BNNTs-聚合物复合材料,这些材料的光学、机械性能均有很大的改善^[40]。

为改善力学光学、耐热性能、加工性能和机械性能,Sun 等,利用氨端基低聚物聚乙烯醇(PEG)与 BNNTs 发生离子反应,使 BNNTs 接枝上 PEG 链,使产物分散性和力学光学等性能都变好。Tetao T 等^[41]首先用焦儿茶酸(catechin)处理 BNNTs,然后分别与 PVF 和 PVA 制成复合薄膜,发现填充质量分数仅 1% BNNTs 的 PVF 热导系数就提高了约 160%;填充仅质量分数 3%

BNNTs 的 PVA 热导系数提高达 270%,比未经修饰的 BNNTs 更能显著提高复合薄膜的耐热性能。Terao T 等^[42]通过静电纺丝和热压技术将 BNNTs 和聚乙烯醇(PVA)制成薄膜,发现 BN 纳米管可以显著的增强聚乙烯醇薄膜的耐热性能。聚苯胺是典型的导电高分子,但其加工性能不好,Zhi C Y 等^[43]将聚苯胺和 BNNTs 在 N,N-二甲基甲酰胺中经混合和离心制得自组装薄膜,解决了上述加工性问题 Zhi C Y 等^[28]用双氧水处理 BNNTs,产物比未经修饰的 BNNTs 更能显著地提高聚碳酸酯(PC)和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的弹性系数和屈服强度,如加入质量分数 1% 的 BNNTs 的 PC 和 PVB 的弹性系数增加了约 10%~20% (例如,PC,13.6%;PVB,25.0%),添加经修饰后 BNNTs 的 PC 和 PVB 的弹性系数分别增加了 31.8% 和 36.5%。

修饰后 BNNTs 在无机复合材料中的应用也有报道。早在 2003 年,就有用 SnO₂ 包裹功能化 BNNTs 的报道^[44]。Zettl A 等^{[6] 23}先用等离子体法处理的 BNNTs,然后分别与硫醇和短链硫端基有机物反应,获得短支链接枝的 BNNTs,在修饰后的 BNNTs 表面自组装金、SnO₂、ZnO、Ga₂O₃ 和 Fe₃O₄ 等金属、氧化物半导体和磁性纳米粒子,产物可用于制作电子器件,如单电子晶体管、生物传感器、等离子体导波管等 Zhi C Y 等^[45]在 Zettl A 的基础上改进了实验方法,用 BNNTs、蒸馏水、SnCl₂ 和质量分数为 38% 的盐酸制得 BNNTs 包裹和封装 SnO₂ 的纳米复合材料,用于制作气敏传感器和光学器件。Golberg 等^[46]利用湿化学法也制得了 Au 和 Fe₃O₄ 纳米粒子修饰的 BNNTs,他们还利用 BNNTs 上残留氨基与十八烷基酰氯反应,使 BNNTs 接枝上长链烷基,接枝后的 BNNTs 能带隙发生变化,该法可以用于调整 BNNTs 的电子结构和能带隙,制备满足需要的电子器件^[22]。Golberg 等^[47]用 NH₄F 和 MgCl₂ 与 BNNTs 反应制得 F 原子掺杂的 BNNTs,用于调整 BNNTs 的电子性能。此外,Wang W L 等^[20]在水溶液体系中,利用共轭有机物 PTAS 作为修饰分子,通过非共价 $\pi-\pi$ 相互作用首次成功制得了羧基功能化的 BNNTs,为实现 BN 纳米管在化学与生物传感器以及纳米复合材料等方面的应用开辟了一条新途径。该工作更有意义的一个结果是,在对甲基苯磺酸(PTAS)修饰 BNNTs 的基础上,成功发现了一种对 BNNTs 进行碳元素掺杂的新方法。经控制碳掺杂后 BNNTs 的电学性质发生了显著改变,与纯 BNNTs 的绝缘体行为不同,B-C-N 纳米管层

表现出典型的 p-型半导体行为.

4 修饰后氮化硼纳米管在生物医学领域中的应用

BNNTs 具有独特的物理和化学性质,在医学领域也具有潜在的应用.研究表明 BNNTs 是无毒性的,具有较好的生物相容性,有望在细胞疗法、靶向治疗、药物和基因传递新型纳米载体、纳米生物传感器、生物分离、分子成像,癌症治疗和生物探针等得到广泛应用.

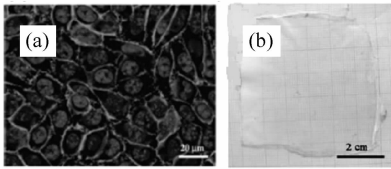


图 2 BNNTs 具有良好的生物相容性(a)和修饰后的 BNNTs 用于生物医学材料(b)^[34,43]

Fig.2 BNNTs display excellent biocompatibility (a) and modified BNNTs used as Biomedical Materials (b) ^[34,43]

Chen X 等^[48]发现 BNNTs 是天然的非细胞毒性材料,具有很好的生物相容性,能够传递 DNA 低聚体到细胞表面,可用作生物探针和生物材料. Zhi C Y 等^[49]等发现蛋白质与 BNNTs 有天然的亲和力,蛋白质可以直接固定到 BNNTs,不需要另外添加偶联剂,目前正研究将其用于制作新型生物传感器.另外 Ciofani G 等^[50-54]用乙二醇-壳聚糖物理法包裹制得高浓度的 BNNTs 溶液,并用不同浓度的这种 BNNTs 溶液与人类成神经细胞瘤进行细胞毒性实验,也发现 BNNTs 与 CNTs 不同,BNNTs 对生物细胞是无毒性并具有很好的生物相容性.他们还首先研究了基于水悬浮液聚醚酰亚胺的 BNNTs 涂层(PEI-BNNTs)中人体成神经细胞瘤细胞系细胞活性,在体外实验中获得了令人满意的细胞活力.另外他们还用 BNNTs 作为硼原子载体,克服了硼中子俘获疗法(Boron neutron capture therapy)中瘤细胞选择困难的问题,并增强了 BNCT 对瘤细胞的选择性和烧蚀疗效,从而发现了 BNNTs 在恶性脑肿瘤治疗中具有潜在的临床应用价值;还发现 BNNTs 不影响神经母细胞瘤细胞株生存、新陈代谢,复制等功能;此外,Agarwal 等^[55]研究并制备了含 BNNTs 比例为 0%、2%和 5%的用于整形外科支架的复合材料,发现添加了质量分数 5% BNNTs 的聚己酸内酯(PLC)与未添加 BNNTs 的 PLC 相比,弹性系数增加了 1 370%,抗张强度增加了 109%,延展性增加了 240%,这种复合材料的弹性模量、抗

张强度和延展性都得到了较大提高,这表明 BNNTs 可用于整形外科复合材料的优化改性;随后他们还用造骨细胞和巨噬细胞分别与 BNNTs 一起培养,发现 BNNTs 对造骨细胞和巨噬细胞的新陈代谢没有影响,对 Runx2 基因(控制造骨细胞分化)表达还有促进作用,说明 BNNTs 是生物无毒性的,确实可用于整形外科手术材料性能优化.

5 其他方面的应用

氢气作为一种洁净的可再生能源备受世人瞩目,然而在氢气的利用过程中,安全存储和运输一直是研究的重点. Ma R 等^[56]对 BNNTs 储氢性能的研究结果表明,在室温下,当压力逐渐增至 10MPa 时,BNNTs 的储氢量相应增加,多壁和竹节状 BNNTs 的储氢分别为 1.8% 和 2.6%,并推断约有 70% 的氢为化学吸附,30% 为物理吸附. Tang C 等^[57]发现,有缺陷的 BNNTs 室温下的储氢量能够达到 4.2%,比 CNTs 更适于作为储氢材料.

BNNTs 除了具有独特的理化性质外,在海水淡化方面也具有潜在的应用前景.这是由于 BNNTs 具有能够选择性透过离子的能力,直径不同,对阴离子或阳离子选择性不同. Hilder T A 等实验发现 BNNTs 具有优良的离子选择性能力,当纳米管半径增加到 0.414 nm 时纳米管变为阳离子选择,在 0.552 nm 时则变为阴离子选择;他们还从理论上发现了一个用 BNNTs 来进行海水淡化的方法,这种方法使脱盐过程比传统方法快几倍.^[58]

6 结 语

本研究主要综述了 BNNTs 修饰的原理、研究现状以及修饰后 BNNTs 在分离提纯、新型复合材料、生物医学领域以及储氢、海水淡化等领域上的应用.

现有的修饰方法主要包括物理和化学法,在修饰方面已经取得一定的成果但研究大部分还仍然处于理论和实验室研究水平,离 BNNTs 广泛应用还具有相当大的距离,今后的修饰研究依然会以现有的研究方法为重点并将进一步扩展.

修饰后的 BNNTs 在新型复合材料、生物医用材料以及储氢、海水淡化等领域的应用研究也取得了一定的研究成果,随着 BNNTs 制备和修饰技术的进一步发展,修饰后 BNNTs 的应用领域将会越来越广,并会受到人们的广泛关注,这也将大大促进批量制备高纯度的 BNNTs 及其分散、提纯

和修饰以及广泛应用。

参考文献:

- [1] Chen Y, Chadderton L T, Gerald J F, et al. A solid-state process for formation of boron nitride nanotubes[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74: 2960-2962.
- [2] Tang C, Bando Y, Sato T, et al. A novel precursor for the synthesis of pure boron nitride nanotubes[J]. Chemical Communication, 2002, 12:1290-1291.
- [3] Zhi C, Bando Y, Tan C C, et al. Specific heat capacity and density of multi-walled boron nitride nanotubes by chemical vapor deposition[J]. Solid State Communications, 2005, 135:67-70.
- [4] Chen Z G, Zou J, Li F, et al. Growth of Magnetic Yard - Glass Shaped Boron Nitride Nanotubes with Periodic Iron Nanoparticles [J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17:3371-3376.
- [5] Huang Q, Bando Y, Xu X, et al. Enhancing superplasticity of engineering ceramics by introducing BN nanotubes [J]. Nanotechnology, 2007, 18: 485706.
- [6] Sainsbury T, Ikuno T, Okawa D, et al. Self-assembly of gold nanoparticles at the surface of amine - and thiol - functionalized boron nitride nanotubes [J]. Phys Chem C, 2007, 111:12992-12999.
- [7] Pal S, Vivekchand S R C, Govindaraj A, et al. Functionalization and solubilization of BN nanotubes by interaction with Lewis bases[J]. Mater Chem, 2007, 17:450-452.
- [8] Smith M W, Jordan K C, Park C, et al. Very long single-and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method [J]. Nanotechnology, 2009, 20:505604.
- [9] Golberg D, Zhi C, Costa PM, et al. Boron Nitride Nanotubes: Recent Breakthroughs and Challenges [J]. ChemInform Abstract, 2009, 40(23):1.
- [10] Golberg D, Bando Y, Tang C, et al. Boron nitride nano-tubes [J]. Advanced Materials, 2007, 19 (18):2413-2432.
- [11] Wang J, Lee C, Yap Y. Recent advancements in boron nitride nanotubes[J]. Nanoscale, 2010, 2: 2028-2034.
- [12] Zhi C, Bando Y, et al. Morphology-controlled synthesis of ZnO nano-structures by a simple round-to-round metal vapor deposition route[J]. Phys Chem B, 2006, 110:1525-1528.
- [13] Xie S Y, Wang W, Fernando K A S, et al. Solubilization of boron nitride nanotubes [J]. Chem Commun, 2005, 3670-3672.
- [14] Golberg D, Bando Y, Huang Y, et al. Boron nitride nanotubes and nanosheets[J]. ACS Nano, 2010 (4):2979-2993.
- [15] Zhi C, Bando Y, Tang C, et al. Boron nitride nanotubes[J]. Materials Science and Engineering R: Reports, 2010, 70:92-111.
- [16] Chen H, Chen Y, Yu J, et al. Purification of boron nitride nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 425:315-319.
- [17] Velayudham S, Lee C, Xie M, et al. Noncovalent Functionalization of Boron Nitride Nanotubes with Poly(p-phenylene-ethynylene)s and Polythiophene [J]. ACS Applied Material & Interfaces, 2010(2): 104-110.
- [18] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, et al. Boron nitride nanotubes: functionalization and composites[J]. Mater Chem, 2008, 18: 3900-3908.
- [20] Yu J, Chen Y, Cheng B M. Dispersion of boron nitride nanotubes in aqueous solution with the help of ionic surfactants [J]. Solid State Communications, 2009, 149:763-766.
- [21] Wang W L, Bando Y, Zhi C Y, et al. Aqueous Noncovalent Functionalization and Controlled Near-Surface Carbon Doping of Multi - walled Boron Nitride Nanotubes [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 8144-8145.
- [22] Ciofani G, Danti S, et al. Assessing cytotoxicity of boron nitride nanotubes: Interference with the MTT assay [J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2010, 394:405-411.
- [23] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, et al. Electronic structure of boron nitride cone-shaped nanostructures[J]. Physical Review B, 2005, 44: 7932-7935.
- [24] Ikuno T, Sainsbury T, Okawa D, et al. Amine-functionalized boron nitride nanotubes [J]. Solid State Communications, 2007, 142: 643-646.
- [25] Sainsbury T, Ikuno T, Okawa D, et al. Self-assembly of gold nanoparticles at the surface of amine-and thiol-functionalized boron nitride nanotubes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 12992-12999.
- [26] Pal S, Vivekchand S R C, Govindaraj A, et al. Functionalization and solubilization of BN nanotubes by interaction with Lewis bases[J]. J Mater Chem, 2007, 17: 450-452.
- [27] Maguer A, Leroy E, Bresson L, et al. A versatile strategy for the functionalization of boron nitride nanotubes [J]. J Mater Chem, 2009, 19: 1271-1275.

- [28] Huang Q, Bando Y, Zhi C, et al. Chemical peeling and branching of boron nitride nanotubes in dimethyl sulfoxide[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2006, 45:2044-2047.
- [29] Zhi C Y, Bando Y, Terao T, et al. Chemically activated boron nitride nanotubes Chem[J]. *Asian J*, 2009, 4:1536-1540.
- [30] 谷云乐, 王吉林. 一种氮化硼纳米管粗产物的提纯与回收工艺:中国, CN101580235 [P]. 2009-11-18.
- [31] 谷云乐, 王吉林. 氮化硼纳米管提纯工艺废液中金属离子的分离和回收工艺:中国, CN101575149 [P]. 2009-11-11.
- [32] 谷云乐, 潘新叶, 王吉林. 一种氮化硼纳米管的制备方法:中国, CN101513995[P]. 2009-08-26.
- [33] 谷云乐, 王吉林. 一种无机含硼前驱体退火制备氮化硼纳米管的方法:中国, CN101580236 [P]. 2009-11-18.
- [34] 谷云乐, 王吉林, 潘新叶. 一种氮化硼纳米管的制备方法:中国, CN101786884A[P]. 2010-07-28.
- [35] Qian Q, Wang J, Gu Y, et al. Convenient synthesis of Fe-filled boron nitride nanotubes by SHS method[J]. *Materials Letters*, 2010, 65:866-868.
- [36] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, et al. Fluorination and electrical conductivity of BN nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:15996-15997.
- [37] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, et al. Self-organized hierarchical ZnS/SiO₂ nanowire heterostructures [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2006, 110:1525-1528.
- [38] Gao Z, Zhi C, Bando Y, et al. Recent Advances in Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132:4976-4977.
- [39] Vieira S M, Carroll D L. Purification of Boron Nitride Multiwalled Nanotubes [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007(7):3318-3322.
- [40] Yu J, Chen Y, Cheng B M. Dispersion of boron nitride nanotubes in aqueous solution with the help of ionic surfactants [J]. *Solid State Communications*, 2009, 149:763-766.
- [41] Zhi C, Bando Y, Tang C C, et al. Structural peculiarities of in situ deformation of a multi-walled BN nanotube inside a high-resolution analytical transmission electron microscope [J]. *Acta materialia*, 2007, 111:1230-1233.
- [42] Terao T, Bando Y, Mitome M, et al. Thermal conductivity improvement of polymer films by catechin-modified boron nitride nanotubes [PJ]. *J Phys Chem C*, 2009, 113:13605-13609.
- [43] Takeshi T, Zhi C Y, Yoshio Bando, et al. Alignment of Boron Nitride Nanotubes in Polymeric Composite Films for Thermal Conductivity Improvement[J]. *J Phys. Chem C*, 2010, 114:4340-4344.
- [44] Zhi C, Bando Y, Tang C, et al. Covalent functionalization: Towards soluble multiwalled boron nitride nanotubes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44, 7929-7932.
- [45] Han W Q, Zettl A. Functionalized boron nitride nanotubes with a stannic oxide coating: A novel chemical route to full coverage[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125:2062-2063.
- [46] Zhi C, Bando Y, Tang C, et al. SnO₂ nanoparticle-functionalized boron nitride nanotubes [J]. *J Physical Chemistry B*, 2006, 110:8548-8550.
- [47] Zhi C, Bando Y, Shen G, et al. Boron nitride nanotubes: nanoparticles functionalization and junction fabrication [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2007, 7:530-534.
- [48] Tang C, Bando Y, Huang Y, et al. Fluorination and electrical conductivity of BN nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:6552-6553.
- [49] Chen X, Wu P, Rousseas M, et al. Boron nitride nanotubes are noncytotoxic and can be functionalized for interaction with proteins and cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:890-891.
- [50] Zhi C, Bando Y, Tang C, et al. Perfectly dissolved boron nitride nanotubes due to polymer wrapping [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:17144-17145.
- [51] Ciofani G, Raffa V, Menciasci A, et al. Cytocompatibility, interactions, and uptake of polyethyleneimine-coated boron nitride nanotubes by living cells: Confirmation of their potential for biomedical applications [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2008, 101:850-858.
- [52] Ciofani G, Raffa V, Menicassi A, et al. Preparation of boron nitride nanotubes aqueous dispersions for biological applications[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2008(8):6223-6231.
- [53] Ciofani G, Raffa V, Menicassi A, et al. Folate Functionalized Boron Nitride Nanotubes and their Selective Uptake by Glioblastoma Multiforme Cells: Implications for their Use as Boron Carriers in Clinical Boron Neutron Capture Therapy [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2009(4):113-121.
- [54] Ciofani G, Raffa V, Menciasci A, et al. Boron nitride nanotubes: an innovative tool for nanomedicine[J]. *Nano Today*, 2009(4):8-10.
- [55] Gianni G, Serena D, Alessandro D D, et al.

Assessing cytotoxicity of boron nitride nanotubes: Interference with the MTT assay[J]. Biochemical Biophysical Research Communications, 2010, 394: 405-411.

[56] Lahiri D, Rouzaud F, Richard T, et al. Boron nitride nanotube reinforced polylactide-polycaprolactone copolymer composite: Mechanical properties and cytocompatibility with osteoblasts and macrophages in vitro [J]. Acta Biomaterialia, 2010(6): 3524-3533.

[57] Ma R, Bando Y, Zhu H, et al. Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 7672-7673.

[58] Tang C, Bando Y, Ding X, et al. Catalyzed collapse and enhanced hydrogen storage of BN nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 14550-14551.

[59] Hilder T A, Gordon D. Salt rejection and water transport through boron nitride nanotubes [J]. Small, 2009(5):2183-2190.

Recent progress on purification and modification of boron nitride nanotubes and their subsequent applications

ZHAO Guo -wei¹, QIAN Qiong -li¹, ZHANG Lai -¹, LI Jie¹,
WANG Ji -ling¹, PAN Xin -ye¹, GU Yun -le^{1, 2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Nano and Ceramic Materials Research Center, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Recent progress on the purification and modification of boron nitride nanotubes and their subsequent applications is overall reviewed. This review offers a briefly description of the physical and chemical purification and modification methods of boron nitride nanotubes and their subsequent applications. The physical purification and modification methods are chiefly based on the non-covalent wrapping mechanism. The chemical purification and modification methods are mainly based on the covalent grafting and peeling mechanisms. The progress of separation and purification of boron nitride nanotubes (BNNTs) and their application applied on new composite materials, biomedical materials and other fields are highlighted. The prospects for their application and future development are also outlined.

Key words: boron nitride nanotubes; modification; purification; application

本文编辑:张瑞