

氮化硼纳米管的制备、活化及高分子复合材料

周胜军

指导教师 郑兰荪教授 谢素原教授

厦门大学

厦门大学博硕士学位论文摘要库

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19120051403050

UDC _____

廈門大學

博士学位论文

氮化硼纳米管的制备、活化及其高分子复合材料

Preparation, Activation and Polymer Composites of Boron Nitride Nanotubes

周胜军

指导教师姓名: 郑兰荪 教授

谢素原 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2008年11月

论文答辩日期: 2008年11月

学位授予日期: 2008年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2008年 月



Preparation, Activation and Polymer Composites of Boron Nitride Nanotubes

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Sheng-Jun Zhou

Supervised by

Prof. Lan-Sun Zheng & Su-Yuan Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

Nov, 2008

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 氮化硼纳米管的结构	2
1.3 氮化硼纳米管的合成	4
1.3.1 电弧放电法	4
1.3.2 激光蒸发(或烧蚀)法	5
1.3.3 电弧熔融法	5
1.3.4 机械球磨法	6
1.3.5 碳纳米管取代反应法	7
1.3.6 化学气相沉积法	8
1.3.6.1 前驱体高温热解法	9
1.3.6.2 金属硼化物的固-气相反应	9
1.3.6.3 与金属氧化物的高温化学反应	10
1.3.7 其他方法	11
1.4 氮化硼纳米管的掺杂、填充和功能化	11
1.4.1 掺杂	11
1.4.2 填充	12
1.4.2.1 簇合物填充	12
1.4.2.2 金属丝填充	12
1.4.3 功能化	13
1.4.3.1 共价功能化	13
1.4.3.2 π - π 相互作用功能化	14
1.4.3.3 其它相互作用类型的功能化	14

1.4.3.4 纳米离子的功能化	14
1.5 氮化硼纳米管的物理性质	15
1.5.1 热稳定性	15
1.5.2 热传导	15
1.5.3 电学性质	16
1.5.4 机械力学性能	17
1.6 氮化硼纳米管的应用	18
1.6.1 氮化硼纳米管复合材料	18
1.6.2 氮化硼纳米管增强玻璃和陶瓷	19
1.6.3 储氢性能	20
1.6.4 纳米电子绝缘体	21
1.7 本论文的选题依据和研究内容	21
参考文献	23
第二章 氮化硼纳米管的制备与表征	31
2.1 前言	31
2.2 实验部分	32
2.2.1 化学试剂	32
2.2.2 实验装置	32
2.2.3 样品合成	33
2.2.4 仪器表征	33
2.3 结果与讨论	34
2.3.1 碳纳米管的表征	34
2.3.1.1 扫描电镜和透射电镜分析	34
2.3.1.2 热重分析	35
2.3.2 氮化硼纳米管的表征	35

2.3.2.1 X-射线粉末衍射	35
2.3.2.2 热重分析	35
2.3.2.3 红外光谱分析	36
2.3.2.4 光电子能谱分析	37
2.3.2.5 扫描电镜和透射电镜分析	38
2.3.3 实验条件对氮化硼纳米管合成的影响	39
2.3.3.1 反应物摩尔比对氮化硼纳米管的影响	40
2.3.3.2 反应温度对氮化硼纳米管的影响	41
2.3.3.3 反应时间对氮化硼纳米管的影响	42
2.3.3.4 氨气流量对氮化硼纳米管的影响	43
2.3.3.5 反应物所放置的位置	44
2.3.4 氮化硼纳米管的生长机制	45
2.4 小结	47
参考文献	48
第三章 氮化硼纳米管的活化	51
3.1 前言	51
3.2 实验部分	52
3.2.1 化学试剂	52
3.2.2 样品合成	52
3.2.3 仪器表征	54
3.3 结果与讨论	54
3.3.1 活性氮化硼纳米管的表征	54
3.3.2 活性氮化硼纳米管与羟基、氨基和羧基类化合物反应产物的表 征	60
3.3.2.1 红外光谱分析	60
3.3.2.2 光电子能谱分析	61

3.3.2.3 热重分析	63
3.4 小结	64
参考文献	65
第四章 氮化硼纳米管复合材料的制备、表征与性能研究	69
4.1 前言	69
4.2 氮化硼纳米管与高分子的反应	70
4.2.1 实验部分	70
4.2.1.1 化学试剂	70
4.2.1.2 样品合成	70
4.2.1.3 仪器表征	70
4.2.2 结果与讨论	71
4.3 氮化硼纳米管/聚乙烯醇复合材料的制备及其性能研究	72
4.3.1 实验部分	72
4.3.1.1 化学试剂	72
4.3.1.2 材料制备	72
4.3.1.3 仪器表征	73
4.3.2 结果与讨论	74
4.3.2.1 氮化硼纳米管/聚乙烯醇复合材料样品形貌	74
4.3.2.2 氮化硼纳米管在聚乙烯醇复合材料中的均匀分散	74
4.3.2.3 复合材料的热重测试结果分析	75
4.3.2.4 复合材料的 DSC 测试结果分析	76
4.3.2.5 复合材料的力学性能研究	77
4.3.3 氮化硼纳米管增强聚乙烯醇复合材料的机理探讨	79
4.4 氮化硼纳米管/羟丙基甲基纤维素复合材料的制备及性能研	

究.....	79
4.4.1 实验部分.....	79
4.4.1.1 材料制备.....	79
4.4.1.2 仪器表征.....	80
4.4.2 结果与讨论.....	80
4.4.2.1 氮化硼纳米管/羟丙基甲基纤维素复合材料样品形貌.....	80
4.4.2.2 氮化硼纳米管在羟丙基甲基纤维素复合材料中的均匀分散.....	81
4.4.2.3 复合材料的热重测试结果分析.....	82
4.4.2.4 复合材料的力学性能研究.....	82
4.4.2.5 氮化硼纳米管增强羟丙基甲基纤维素复合材料的机理探讨.....	84
4.5 小结.....	84
参考文献.....	86
第五章 富勒烯及其富勒烯碎片的合成与表征.....	89
5.1 前言.....	89
5.1.1 富勒烯 C ₂₀ 分子的合成.....	90
5.1.2 富勒烯 C ₆₀ 分子的合成.....	90
5.1.3 富勒烯碎片的合成.....	91
5.2 碗状化合物 C ₂₁ H ₁₂ 的合成.....	93
5.2.1 实验部分.....	93
5.2.1.1 化学试剂.....	93
5.2.1.2 样品合成.....	93
5.2.1.3 仪器表征.....	94
5.2.2 结构表征.....	94
5.2.2.1 化合物 1 的结构表征.....	94
5.2.2.2 化合物 2 的结构表征.....	96
5.2.3 小结.....	97

5.3 笼状化合物 C₂₄Cl₁₂ 的合成	98
5.3.1 实验部分.....	98
5.3.1.1 化学试剂.....	98
5.3.1.2 样品合成.....	99
5.3.1.3 仪器表征.....	100
5.3.2 结构表征.....	101
5.3.2.1 化合物 1 的结构表征.....	101
5.3.2.2 化合物 2 的结构表征.....	101
5.3.2.3 化合物 3 的结构表征.....	104
5.3.2.4 化合物 4 的结构表征.....	104
5.3.2.5 化合物 6 的结构表征.....	104
5.3.3 结果与讨论.....	104
5.3.4 小结.....	107
5.4 C₅₀Cl₁₀ 的晶体结构	107
5.4.1 实验部分.....	107
5.4.1.1 化学试剂.....	107
5.4.1.2 样品合成.....	108
5.4.1.3 仪器表征.....	108
5.4.2 结果与讨论.....	108
5.4.3 小结.....	111
参考文献.....	112
致谢.....	117
附录一.....	118
附录二	120

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Structure of BNNTs	2
1.3 Synthesis of BNNTs	4
1.3.1 Arc discharge.....	4
1.3.2 Laser ablation.....	5
1.3.3 Arc melting.....	5
1.3.4 Ball milling.....	6
1.3.5 Template-confined growth.....	7
1.3.6 Chemical vapor deposition.....	8
1.3.6.1 Pyrolysis of precursor at high temperature.....	9
1.3.6.2 Solid-gas phase reaction with metal boride.....	9
1.3.6.3 Reaction with metal oxide at high temperature.....	10
1.3.7 Other methods.....	11
1.4 Doped, filled and functionalized BNNTs	11
1.4.1 Dopping.....	11
1.4.2 Filling.....	12
1.4.2.1 Cluster filling.....	12
1.4.2.2 Wire filling.....	12
1.4.3 Functionalization.....	13
1.4.3.1 Covalent functionalization.....	13
1.4.3.2 Functionalization via π - π interaction.....	14

1.4.2.3 Functionalization via other interaction	14
1.4.3.4 Nanoparticle functionalization	14
1.5 Physical properties of BNNTs	15
1.5.1 Thermal stability	15
1.5.2 Thermal conductivity	15
1.5.3 Electrical properties	16
1.5.4 Mechanical properties	17
1.6 Application of BNNTs	18
1.6.1 BNNTs polymer composites	18
1.6.2 BNNTs-loaded glasses and ceramis	19
1.6.3 Gas adsorption	20
1.6.4 Electrical nano-insulators	21
1.7 Research purpose and plan	21
References	23
Chapter II Synthesis and characterization of BNNTs	31
2.1 Introduction	31
2.2 Experimental section	32
2.2.1 Chemicals	32
2.2.2 Experimental instruments	32
2.2.3 Synthesis	33
2.2.4 Characterization	33
2.3 Results and discussion	34
2.3.1 Characterization of CNTs	34
2.3.1.1 SEM and TEM	34
2.3.1.2 TGA	35

2.3.2 Characterization of BNNTs.....	35
2.3.2.1 XRD.....	35
2.3.2.2 TGA.....	35
2.3.2.3 FT-IR.....	36
2.3.2.4 XPS.....	37
2.3.2.5 SEM and TEM.....	38
2.3.3 Influence of experimental conditions.....	39
2.3.3.1 Influence of reactants ratio.....	40
2.3.3.2 Influence of temperature.....	41
2.3.3.3 Influence of time.....	42
2.3.3.4 Influence of ammonia flow.....	43
2.3.2.5 Influence of reactants position.....	44
2.3.4 Growth mechanism of BNNTs.....	45
2.4 Conclusions.....	47
References.....	48
Chapter IV Activation of BNNTs.....	51
3.1 Introduction.....	51
3.2 Experimental section.....	52
3.2.1 Chemicals	52
3.2.2 Synthesis	52
3.2.3 Characterization	54
3.3 Results and discussion.....	54
3.3.1 Characterization of activated BNNTs.....	54
3.3.2 Characterization of products from activated BNNTs reacting with alcohols, amines and carboxylic acids.....	60
3.3.2.1 FT-IR.....	60

3.3.2.2 XPS	61
3.3.2.3 TGA	63
3.4 Conclusions	64
References	65
Chapter IV Fabrication, characterization and properties	
research of BNNTs-polymer composites	69
4.1 Introduction	69
4.2 Reaction between activated BNNTs and polymers	69
4.2.1 Experimental section	70
4.2.1.1 Chemicals	70
4.2.1.2 Synthesis	70
4.2.1.3 Characterization	70
4.2.2 Results and discussion	71
4.3 Fabrication, characterization and properties research of	
BNNTs-PVA composites	72
4.3.1 Experimental section	72
4.3.1.1 Chemicals	72
4.3.1.2 Synthesis	72
4.3.1.3 Characterization	73
4.3.2 Results and discussion	74
4.3.2.1 Photos of samples	74
4.3.2.2 SEM and TEM	74
4.3.2.3 TGA	75
4.3.2.4 DSC	76
4.3.2.5 Mechanical properties	77

4.3.3	Reforcing mechanism of PVA nanocomposites	79
4.4	Fabrication, characterization and properties research of BNNTs-HPMC composites	79
4.4.1	Experimental section	79
4.4.1.1	Synthesis	79
4.4.1.2	Characterization	80
4.4.2	Results and discussion	80
4.4.2.1	Photos of samples	80
4.4.2.2	SEM and TEM	81
4.4.2.3	TGA	82
4.4.2.4	Mechanical properties	82
4.4.3	Reforcing mechanism of HPMC nanocomposites	84
4.5	Conclusions	84
	References	86
Chapter V	Synthesis and characterizatuion of fullerene and fullerene fragments	89
5.1	Introduction	89
5.1.1	Synthesis of C ₂₀	90
5.1.2	Synthesis of C ₆₀	90
5.1.3	Syntheses of fullerene fragments	91
5.2	Synthesis of bowl-shaped molecule C₂₁H₁₂	93
5.2.1	Experimental section	93
5.2.1.1	Chemicals	93
5.2.1.2	Synthesis	93
5.2.1.3	Characterization	94

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库