

碳纳米管限域效应及其催化应用研究进展

杨红晓^{1 2} 张爱民²

(1. 南京大学化学化工学院, 江苏 南京 210093)

(2. 南京师范大学分析测试中心, 江苏 南京 210046)

[摘要] 由于碳纳米管(CNTs)独特的结构和性质,使其具备作为催化剂载体的优异条件.通过选择合适的途径将催化剂组装在碳纳米管内部,利用碳纳米管管腔对催化剂性能的调变作用,达到提高催化活性的目的,成为近年来碳纳米管在催化领域研究的热点.结合近年来碳纳米管限域效应研究的成果,介绍了常用的碳纳米管填充方法;概括了碳纳米管对管内填充物氧化还原性、结构相变,以及电学性质的影响等;总结了限域在碳纳米管内的催化反应,并对这一领域今后的研究方向进行了展望.

[关键词] 碳纳米管 填充 限域效应 催化应用

[中图分类号] O621; TB383 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2011)04-0064-08

Confinement in Carbon Nanotubes and Its Catalytic Application

Yang Hongxiao^{1 2} Zhang Aimin¹

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2. Analysis & Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) are considered to be a promising catalyst support and/or promoter due to their unique properties and special nano-structures. Many studies have shown the improved activity and/or product selectivity in catalytic reaction using CNTs as supports to disperse catalyst inside or outside of it. Especially, the well-defined nanochannels of CNTs draw more attention to investigate the confinement effect of the active phase on the catalytic activity and selectivity. In this minireview, the different strategies for the preparation of such confined nanocatalyst, and the changes of their redox property, phase transition, electronic property as well as the catalytic property that could be expected from the resultant confinement effects are presented, with the aim of highlighting their potential use in catalysis.

Key words: carbon nanotubes, filling, confinement, catalytic application

碳纳米管是由石墨烯片层卷曲形成的具有规整纳米级管腔结构的碳材料.卷曲过程造成了石墨结构中大 π 键的畸变,电子由碳纳米管的凹面向凸面转移^[1,2],在碳纳米管内外形成一个表观电势差,导致碳纳米管呈现出有别于其他传统碳材料的独特的物理化学特性.碳纳米管的发现为研究物质在纳米限域空间中的结构与性质提供了理想的模板.

Pederson等^[3]通过理论计算提出,开口碳纳米管可作为可极化的“分子吸管”将极性分子吸入碳纳米管的内部空腔. Iijima等将沉积了铅颗粒的碳纳米管在空气中加热,发现碳纳米管的端口被打开,熔融的含铅化合物在毛细作用下进入碳纳米管内,并在管腔内固化形成纳米线,首次在实验上实现了碳纳米管的填充^[4].此后,研究者分别将小分子物质^[5]、金属化合物^[6]、离子液体^[7]、富勒烯^[8],以及过渡金属等^[9,10]填充在碳纳米管的管腔中,研究限域空间内的物理化学性质以及催化性能等.碳纳米管独特的纳米级管腔为纳米催化剂和催化反应提供特定的几何限域环境,其独特的电子结构对管内外物质的电子转移特性有调制作用^[11,12],因而开辟了一个纳米限域研究的广阔空间.

收稿日期: 2011-05-25.

基金项目: 国家自然科学基金(21073087).

通讯联系人: 张爱民 教授, 博士生导师, 研究方向: 催化化学. E-mail: zhangam@nju.edu.cn

1 碳纳米管的填充方法

结构完整的碳纳米管的端部是富勒烯半球结构,在填充碳纳米管之前,首先需要使碳纳米管开口。碳纳米管的开口和填充技术在碳纳米管被发现后不久就被研究者所关注^[13,14]。由于碳纳米管端部的曲率较大,其化学性质比管壁更加活泼,用氧化剂(如硝酸、氧气等)可以将碳纳米管的端部氧化除去。另外,原始碳纳米管长度一般在微米级,利用机械球磨的方法将碳纳米管打断、开口^[15],为碳纳米管的填充提供条件。根据填充物状态的不同,可以将填充的方法分为气相法和液相法。除了先合成碳纳米管再进行填充的方法以外,还可以在合成碳纳米管的过程中原位填充。

1.1 原位填充法

在采用电弧法和化学气相沉积法制备碳纳米管的过程中,经常见到包裹在碳纳米管腔道及壳层中的金属催化剂或化合物。Loiseau等采用电弧放电法在生长碳管的同时将Se、S、Sb、Ge等纳米线填充在碳管内部^[16]。Shih等采用离子微波技术促进气化沉积作用,将钽纳米线生长在碳管内部^[17]。Terrones等以Co为催化剂采用气相沉积法制备碳纳米管的过程中,Co在碳纳米管内冷凝结晶,形成碳管内填充Co金属簇样品^[9]。Shi课题组采用化学气相沉积法,将单晶Ni纳米线填充在多壁碳纳米管内^[10],这一过程中Ni的填充与碳纳米管的生长同时进行。一般来说,原位填充法可以填充多种熔点较高、表面张力较大的金属,但原位填充法获得的填充产率比较低,在填充过程中一些金属碳化物或金属粒子^[18,19]会被组装到碳纳米管壳层中。

1.2 气相填充法

气相法是在气相中进行高温反应的一种方法。即在一定的压力、温度下将碳纳米管与填充物混合,通过加热使填充物气化并进入碳纳米管内部。Kiang等把金属Bi插入到复合电极中,在He气中同C和Co一起蒸发,在高温气相反应中将金属Bi填入碳纳米管中^[20]。Iijima课题组利用气相法将富勒烯填充在碳管内部^[21]。此外,研究者还利用气相填充法将二茂铁^[22]、ZrCl₃^[23]、Se^[24]、RexOy^[25]等物质填充在碳管内部。

气相法的优点是反应中只需要能与碳纳米管反应的气体即可,不需要更多的试剂,对环境没有污染,体系也未引入其他物质;缺点是碳纳米管开口率低,需要500~1000℃的高温,很难控制适宜的反应时间和温度,而且有无定形碳堆积在管腔中,不易填充。

1.3 液相填充法

液相法是通过使填充物熔化或者将填充物溶解在液体中进行填充。金属卤化物和氧化物等盐类的填充常采用填充物熔化的方法。此方法是将填充物与碳纳米管混合、研磨,使二者充分接触,再将温度升高到填充物的熔点以上,熔化之后的填充物在毛细作用下进入碳纳米管内部。Sloan研究组^[26,27]用熔融法将KI、AgI及Sb₂O₃等卤化物和氧化物填充在碳纳米管管腔内。

对于以分散颗粒状组装在碳纳米管内部的金属粒子,通常用溶液法进行填充。首先将填充物溶解在合适的溶剂中,将碳纳米管分散在上述溶液中,通过浸泡或加热回流等手段使溶剂和填充物共同进入碳纳米管内部。根据Dujardin等^[28]的实验结果,表面张力在100~200 mN/m以下的填充物能与碳纳米管浸润并填充进入碳纳米管内部。

Tsang等^[29]利用液相浸渍技术成功地将NiO和UO_{2+x}填充在碳纳米管内部。Wu等^[30]将粒径为5 nm左右的Fe-Ni合金纳米颗粒组装在内径约5 nm的碳纳米管内部。Ma等^[31]利用液相浸渍法以及经典的热处理技术将5 nm左右的Pt纳米颗粒组装在内径为100 nm的碳纳米管内部。Tessonier等^[32]用液相法将Pd粒子有效地组装在碳纳米管内部。Jorge等的研究^[33]表明,当金属被组装在内径为1.5 nm的双壁碳纳米管内部后,金属呈纳米线状,该课题组在此基础上合成了a-Fe纳米线。此外,超声处理和外力搅拌经常被用做辅助手段以促进毛细作用的发生。从目前研究来看,对于内径小于10 nm的碳纳米管内组装效率普遍较低^[34];对于大管径碳纳米管,范德华力明显强于管腔的毛细作用,因此大管径碳纳米管内的组装相对容易进行^[35]。为了得到高纯度的碳纳米管内组装样品,研究者通过选择有效的处理技术将附着在管壁外的催化剂颗粒除去^[36-38]。Tessonier等根据不同有机溶液和碳纳米管表面之间不同的液-固表界面能发展了一种有效的可以将Ni纳米颗粒人为可控的组装在碳纳米管外部和内部的方法^[39]。Tessonier等的另

一项工作^[40]显示:碳纳米管的组装很大程度上受碳纳米管表面官能团的影响,在富含羰基官能团的碳纳米管外壁,Fe以平均5nm的颗粒尺寸附着其上,但在没有官能化的碳纳米管内壁,Fe则以20~60nm的颗粒尺寸存在。

2 碳纳米管内物质的性质

碳纳米管的结构缺陷、曲率表面、独特的管腔结构以及电传导性能等均不同于活性炭和石墨载体,这些性能直接影响着金属和碳纳米管的相互作用。碳纳米管的曲率表面不仅影响着金属在其上的吸附扩散^[41,42],同时还影响着金属在其上的结合位^[43,44],进而影响其化学反应性能。

2.1 氧化还原性

Bao等采用化学修饰并辅之于超声波技术^[45,46],将铁及其氧化物纳米粒子填充在碳纳米管内,研究碳纳米管管腔对金属及其氧化物氧化还原性能的调变作用。结果表明,组装在内径为4~8nm的多壁碳纳米管孔道内的 Fe_2O_3 纳米粒子还原为金属铁的温度比位于外壁的粒子降低了近200℃,并且随着所采用的碳纳米管内径的减小,其还原温度同步下降。这一过程中,由于载体碳纳米管的作用,导致铁催化剂的自发还原。然而,相同条件下,金属铁被氧化为铁氧化物的特性也受到碳纳米管明显的调制作用,管内金属铁的氧化反应活化能升高了4kJ/mol左右,这意味着置于碳纳米管内金属铁的氧化速率将会减缓。Cheng等的工作^[47]是将 Fe_3O_4 组装在碳纳米管内部,发现其还原温度明显低于和碳纳米管机械混合 Fe_3O_4 样品。Zhang等利用等体积浸渍法^[48]将NiO组装在碳纳米管内部,发现在氢气氛下其还原温度较碳纳米管外负载NiO明显降低,样品的 H_2 -TPR还原曲线如图1^[48]所示。过渡金属在碳纳米管内被改变的氧化还原性能被研究者归结为:碳纳米管管壁的弯曲,碳纳米管内外的电子云分布不同,管内处于相对缺电子的状态,碳纳米管内壁的电子云与金属之间的相互作用使得填充金属的氧化还原性质发生了改变。

2.2 结构相变

Wu等的研究^[49]显示:室温下的离子液体[bmim][PF₆]被填充在碳纳米管内部后发生结构相变,变成了熔点高于200℃的稳定多晶体,其DSC扫描曲线如图2^[49]所示,作者认为这种相变过程是由于碳纳米管尺度效应对填充物性质的影响。

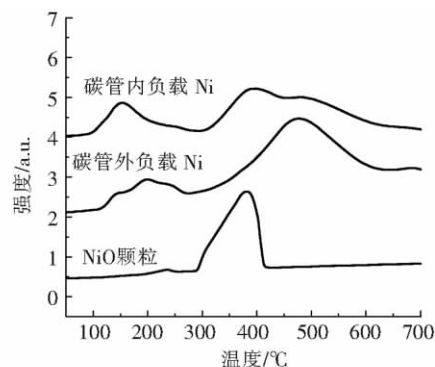


图1 碳管内、外负载NiO样品及NiO颗粒的 H_2 -TPR曲线
Fig.1 H_2 -TPR profiles of Ni-filled-CNTs, Ni-deposited-CNTs and bulk NiO

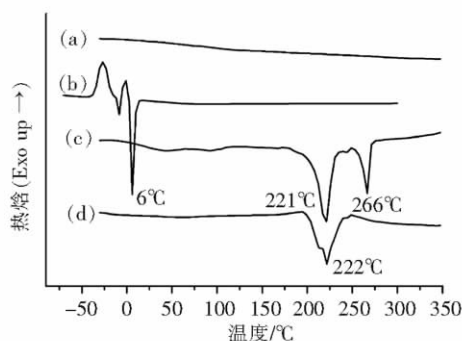


图2 DSC扫描曲线:(a)碳纳米管;(b) [bmim][PF₆]离子液体;(c) 碳纳米管内填充[bmim][PF₆]离子液体;(d) 碳纳米管内填充1:1的[bmim][PF₆]离子液体和甲醇

Fig.2 DSC heating curves for MWNTs (a); [bmim][PF₆] (b); IL@MWNTs (c); and IL/MeOH@MWNTs (d) at a scan rate of 10°C/min

2.3 电学性能

Li等的工作^[50]是将二茂铁填充在碳纳米管内,由于二茂铁和碳纳米管之间电荷转移,使得碳纳米管及碳管内二茂铁的电学性质均明显改变。Wang等的研究发现^[51], MnO_2 填充在碳纳米管内部后,其电化学性能改变和碳管外负载 MnO_2 相比,碳管内 MnO_2 的电容性明显增强,如图3^[51]所示碳纳米管负载 MnO_2 样品的循环伏安曲线。

此外,Die等^[52]将金属卤化物组装在单壁碳纳米管内部,研究其热稳定性和氧化性能,发现其氧化活化能降低、热稳定性下降。由此可知,碳纳米管管腔的限制作用明显地改变了管内填充物质的物理化学性质。

3 碳纳米管的限域效应

3.1 限域反应机理研究

基于化学反应的碰撞理论,明显减小的反应空间,以及反应物、产物与碳纳米管内壁独特的相互作用等都会影响化学反应的进行. Santis 等通过理论计算^[53]得知,反应空间限制对化学反应的影响远远高于材料吸附等化学作用所带来的影响,当化学反应限制在小尺寸孔径内时,反应动力学明显改变,反应速度可以呈数量级的跳跃. Lu 等利用 DFT 理论计算限域在碳纳米管内 $D + H_2 = HD + H$ 反应机理^[54],发现当反应限域在碳纳米管内部后,影响反应进行的屏障明显减小,并且随着碳纳米管管径的减小,管内反应物的反应性能增强. Halls 等的研究^[55]发现,由于碳纳米管内部电荷的极化,可以使极性物质在碳纳米管内稳定存在. 水及 Au 纳米粒子在锯齿形碳纳米管内的扩散速度比在扶手型碳纳米管慢^[56-57]. 作者认为是由于碳纳米管内部拓扑势能对水的扩散作用,以及碳纳米管表面褶皱对 Au 纳米粒子表面滑移的影响所致;水在碳纳米管内填充的热力学和动力学条件依赖于碳纳米管管壁和水的相互吸附作用,并且明显地受碳纳米管长度的影响. Li-jima 等^[58]通过 DFT 计算得知,碳纳米管内部的受限空间直接影响着分子和碳纳米管凹面之间共价键的形成. Srinivasan 等^[59-60]根据光化学效应原理,通过照相发射光的强度致使碳纳米管局部高温,单壁碳纳米管内的 H_2O 分子分裂而溢出 H_2 和 O_2 . 以上研究表明,受反应空间和碳纳米管独特电学性质的影响,限域在碳纳米管腔道中的化学反应表现出明显不同于宏观反应的特性.

3.2 碳纳米管内的催化反应

由于碳纳米管内负载催化剂制备上的难题,目前对其催化机理以及应用的研究相对较少. 但从现有的报道来看,限域在碳纳米管内的催化反应表现出明显提高的催化活性或选择性.

3.2.1 合成气反应

Bao 课题组^[61]将 Rh-Mn 纳米粒子组装到碳纳米管道内,用作合成气转化制备乙醇的催化剂. 作者提出了如图 4^[61]所示的碳纳米管内催化反应模型,他们认为碳纳米管管腔的缺电子特性改变了催化剂活性组分的还原性能,促进了一氧化碳分子在部分还原态 Rh-Mn 物种上的吸附和解离,催化生成碳二含氧化合物(主要为乙醇)的产率明显高于直接负载在相同碳纳米管外壁的催化剂. 他们将这类复合催化剂上所表现出的独特催化性能归结为碳纳米管和金属纳米粒子体系的“协同限域效应”所致.

3.2.2 Fischer-Tropsch

限域在碳纳米管内的 Fe 催化剂被应用于 Fischer-Tropsch 反应^[62],表现出比碳纳米管外负载 Fe 催化剂以及活性炭负载 Fe 催化剂明显提高的活性. 这是由于碳纳米管对限域其中的过渡金属氧化还原性能的改变,导致管内有更多 FeC_3 的生成,而 FeC_3 是催化 Fischer-Tropsch 的活性组分. Dalai 等^[63]将 Fe_2O_3 分别负载在碳纳米管内腔和外壁,发现碳纳米管内 Fe_2O_3 的还原温度明显降低,在费托合成中表现出比管外负载样品高的催化活性. 作者认为

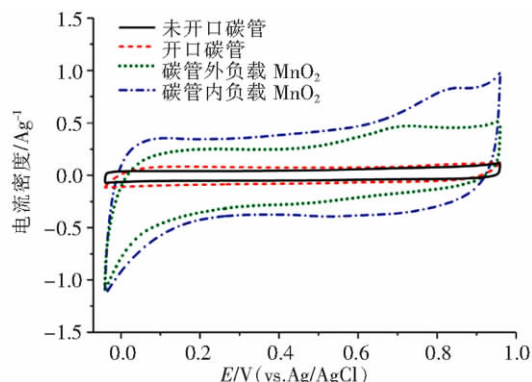


图3 样品在 1 M Na_2SO_4 中循环伏安曲线:实线为未开口的空碳管,虚线为开口空碳管,点线为碳管外负载 MnO_2 样品,虚-点线为碳管内负载 MnO_2 样品

Fig3 Cyclic Voltammetry curves of blank closed CNTs (solid line), blank open CNTs (dashed line), MnO_2 -out-CNT (dotted line) and MnO_2 -in-CNT (dash dotted line) at scan rate 2 mV s^{-1} in 1 M Na_2SO_4

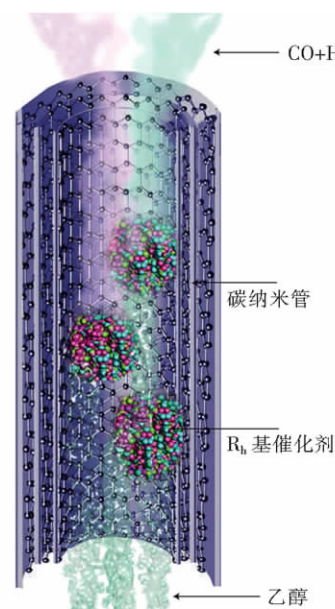


图4 碳纳米管内负载 Rh 基催化剂催化合成气生成乙醇的反应示意图

Fig4 Schematic diagram showing ethanol production from syngas inside Rh-loaded carbon nanotubes

管内催化剂不易烧结团聚是促使其保持高的稳定活性的主要原因. Trepanier 等^[64]在碳纳米管上负载 Co 基双金属催化剂, 当 Co 的负载量为 15% 时, 大部分的催化剂颗粒均匀地分散在碳纳米管内部; 当 Co 的负载量增加到 30% 时, 催化剂颗粒的长大, 碳纳米管外附着的催化剂颗粒明显增多, 样品的还原温度降低. 在 Co 负载量从 15% 增加到 30% 的过程中, CO 转化率从 48% 提高到 86%, C_{5+} 选择性提高. 另外, Ru 的加入改善了 Co 的分散性, 催化剂颗粒尺寸变小.

3.2.3 加氢反应

Tessonnier 课题组将粒径为 4~6 nm 的 Pd 纳米颗粒组装到碳纳米管的内部^[32], 由于其独特的载体-金属相互作用、没有微孔存在以及表面含氧官能团等因素, 碳纳米管内负载催化剂在肉桂醛选择性加氢反应表现出优异的 C=C 加氢选择性和明显提高的催化活性. Zhang 等将 Pd 金属簇组装在碳纳米管内部^[65], 应用于液相苯加氢反应. 碳纳米管内负载 Pd 催化剂形貌及苯加氢性能如图 5^[65]所示. 得益于碳纳米管独特的形貌结构、足够的反应空间及产物解析的空间, 使得其催化活性明显优于负载在活性炭、分子筛等其他传统载体上的催化剂. Zhang 等的另一项工作^[48]中, 将 Ni 催化剂分别负载在碳纳米管内腔和外壁, 碳纳米管内负载催化剂在气相苯加氢反应中显示出优异的催化性能. 图 6^[48]为碳纳米管内负载 Ni 催化剂形貌及作者提出的碳纳米管内苯加氢反应模型. 作者认为碳纳米管内 Ni 催化剂的高活性是由于缺陷碳纳米管的限域效应所致, 主要包括: 金属和碳纳米管间的强相互作用、碳纳米管内催化剂增强的还原性、碳纳米管内高的反应物浓度, 以及管壁上结构空缺导致的扩散阻力降低等. Ma 等^[31]分别将 Pt 催化剂沉积到碳纳米管的内、外表面, 碳纳米管内 Pt 纳米颗粒显示出优异 C=O 的加氢选择性. 作者发现, 由于碳纳米管内外表面性质(官能团数量以及金属和载体间相互作用)的不同, 所制备的两种催化剂的粒径大小存在差异, 碳纳米管内 Pt 催化剂颗粒尺寸在 5 nm 左右, 碳纳米管外催化剂颗粒尺寸分布在 2~5 nm. Serp 研究组^[66]将 2 nm 左右的 Pt-Ru 催化剂负载在内径为 40 nm 的碳纳米管内部, 在肉桂醛加氢反应中表现出比管外负载催化剂高的催化活性和选择性. 碳纳米管及碳纳米纤维负载 Rh 复合催化剂被用于环己烯、香芹酮的加氢反应^[67], 显示出比匀相催化明显提高的催化活性, 作者将其高活性归结为金属络合物在碳纳米管内的限域效应.

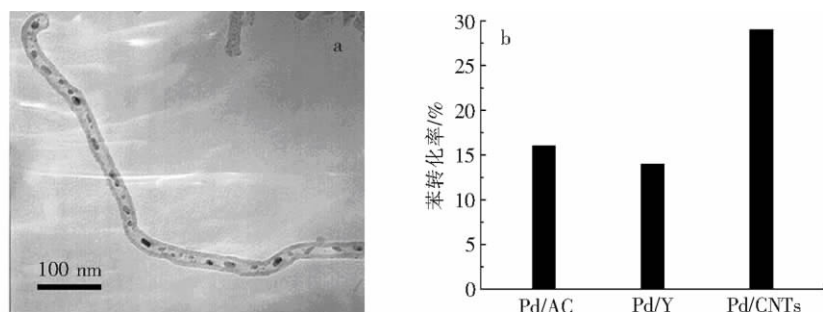


图 5 (a)碳纳米管内负载 Pd 催化剂形貌; (b)活性炭、Y 沸石、碳纳米管分别负载 Pd 催化剂的苯加氢催化性能

Fig5 (a)TEM morphology of Pd cluster inside CNTs; (b) conversion of benzene hydrogenation on Pd supported on activated carbon, Y-type zeolite and CNTs respectively

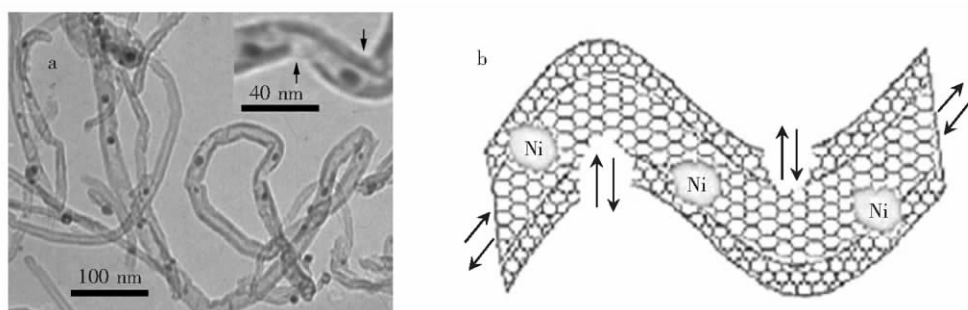


图 6 (a)碳纳米管内负载 Ni 催化剂形貌; (b)碳纳米管内苯加氢反应模型示意图

Fig6 (a) TEM morphology of Ni inside CNTs; (b) schematic diagram for the catalytic hydrogenation of benzene over Ni inside CNTs catalyst

3.2.4 NH_3 分解反应

Su 等^[68]将颗粒尺寸约 14 nm 的 Fe-Co 复合催化剂负载在内径为 20~50 nm 的碳纳米管内部,应用于 NH_3 分解反应,其催化活性是管外相同颗粒尺寸催化剂的 2 倍.由于碳纳米管的限域作用,管内催化剂的热稳定性增强、团聚现象减弱,这是导致碳管内负载催化剂高催化活性的主要原因.

3.2.5 选择性氧化

Nhut 等^[69]将碳纳米管负载 Ni 催化剂应用于 H_2S 选择性氧化反应中.由于碳纳米管大的比表面、独特的形貌结构以及管内限域效应,碳纳米管内催化剂显示出比传统的颗粒型催化剂高的催化活性.此外碳纳米管内、外表面结构的差异,使管内氧化形成的硫被传输到管外,避免了管内催化剂被液态硫钝化的可能. Nhut 等的另一项工作^[70]是将 SiC 基催化剂应用于 H_2S 选择性氧化生成硫的反应,由于碳纳米管的限域效应,碳纳米管内局部压力改变,促进了反应的进行. Yuan 等^[71]将 5% 的 Ru 催化剂分别负载在碳纳米管内部和外部,碳纳米管内负载 Ru 催化剂在 CO 氧化反应中显示出比碳纳米管外催化剂高的催化活性.作者认为,碳纳米管管腔内增加的反应物浓度,以及碳纳米管内 Ru 催化剂在限域环境内增加的反应活性位是导致催化剂活性提高的主要原因.

4 总结与展望

综上所述,碳纳米管的限域效应提供了一种在不改变催化剂组成的情况下,利用碳纳米管的管腔结构,达到调控负载催化剂性能,进而提高催化效率的有效途径.可以预言:随着相关交叉学科的发展,碳纳米管在催化中的作用将会变得越来越重要,从分子水平上对碳纳米管内负载催化剂进行设计变得更加现实可行.

[参考文献]

- [1] Haddon R C. Chemistry of the fullerenes—the manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules [J]. Science, 1993, 261(5128): 1 545-1 550.
- [2] Ugarte D, Chatelain A, de Heer W A. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes [J]. Science, 1996, 274 (5294): 1 897-1 899.
- [3] Pederson M R, Broughton J Q. Nanocapillarity in fullerene tubules [J]. Phys Rev Lett, 1992, 69(18): 2 689-2 692.
- [4] Ajayan P M, Iijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes [J]. Nature, 1993, 361(6410): 333-334.
- [5] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, et al. Capillarity and wetting of carbon nanotubes [J]. Science, 1994, 265(5180): 1 850-1 852.
- [6] Sloan J, Hammer J, Zwiefka-Sibley M, et al. The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs) [J]. Chem Commun, 1998(3): 347-348.
- [7] Smith B W, Monthieux M, Luzzi D E. Encapsulated C60 in carbon nanotubes [J]. Nature, 1998, 396(6709): 323-324.
- [8] Burtiaux B, Claye A, Smoth B W, et al. Abundance of encapsulated C60 in single-wall carbon nanotubes [J]. Chem Phys Lett, 1999, 310(1/2): 21-24.
- [9] Terrones M, Grobert N, Zhang J P, et al. Preparation of aligned carbon nanotubes catalyzed by laser-etched cobalt thin films [J]. Chem Phys Lett, 1998, 285(5/6): 299-305.
- [10] Guan L H, Shi Z J, Li H J, et al. Super-long continuous Ni nanowires encapsulated in carbon nanotubes [J]. Chem Commun, 2004(17): 1 988-1 989.
- [11] Pan X L, Bao X H. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes [J]. Chem Commun, 2008(47): 6 271-6 281.
- [12] Serp P, Castillejos E. Catalysis in carbon nanotubes [J]. Chem Cat Chem, 2010, 2(1): 41-47.
- [13] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes [J]. Nature, 1994, 372(6502): 159-162.
- [14] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, et al. Capillarity and wetting of carbon nanotubes [J]. Science, 1994, 265(5180): 1 850-1 852.
- [15] Sun Y F, Zhang A M, Yin Y, et al. The investigation of adsorptive performance on modified multi-walled carbon nanotubes by mechanical ball milling [J]. Mater Chem Phys, 2007, 101(1): 30-34.
- [16] Loiseau A, Pascard H. Synthesis of long carbon nanotubes filled with Se, S, Sb and Ge by the arc method [J]. Chem Phys Lett, 1996, 256(3): 246-252.
- [17] Chan L H, Hong K H, Lai S H, et al. The formation and characterization of palladium nanowires in growing carbon nano-

- tubes using microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 423(1): 27-32.
- [18] Ruoff R S, Lorents D C, Chan B, et al. Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles[J]. *Science*, 1993, 259(5093): 346-348.
- [19] Seraphin S, Zhou D, Jiao J, et al. Yttrium carbide in nanotubes[J]. *Nature*, 1993, 362(6420): 503-505.
- [20] Kiang C H, Choi J S, Tran T T. Molecular nanowires of 1 nm diameter from capillary filling of single-walled carbon nanotubes[J]. *Phys Chem B*, 1999, 103(35): 7449-7451.
- [21] Hirahara K, Suenaga K, Bandow S, et al. One-dimensional metallofullerenes crystal generated inside single-walled carbon nanotube[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(25): 5384-5387.
- [22] Guan L H, Shi Z J, Li M X, et al. Ferrocene-filled single-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2005, 43(13): 2780-2785.
- [23] Brown G, Bailey S R, Sloan J, et al. Electron beam induced in situ clusterisation of 1D $ZrCl_4$ chains within single walled carbon nanotubes[J]. *Chem Commun*, 2001(9): 845-846.
- [24] Chancolon J, Archaimbault F, Pineau A, et al. Filling of carbon nanotubes with selenium by vapor phase process[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2006, 6(1): 82-86.
- [25] Costa P, Sloan J, Rutherford T, et al. Encapsulation of Re_xO_y clusters within single-walled carbon nanotubes and their in tubulo reduction and sintering to Re metal[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(26): 6579-6582.
- [26] Sloan J, Kirkland A I, Hutchison J L, et al. Structural characterization of atomically regulated nanocrystals formed within single-walled carbon nanotubes using electron microscopy[J]. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1054-1062.
- [27] Sloan J, Luzzi D E, Kirkland A I, et al. Imaging and characterization of molecules and one-dimensional crystals formed within carbon nanotubes[J]. *MRS Bull*, 2004, 29(4): 265-271.
- [28] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, et al. Capillarity and wetting of carbon nanotubes[J]. *Science*, 1994, 265(5180): 1850-1852.
- [29] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1994, 372(6502): 159-162.
- [30] Wu H Q, Wei X W, Shao M W, et al. Preparation of Fe-Ni alloy nanoparticles inside carbon nanotubes via wet chemistry[J]. *J Mater Chem*, 2002, 12(6): 1919-1921.
- [31] Ma H, Wang L, Chen L, et al. Pt nanoparticles deposited over carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *Catal Commun*, 2007, 8(3): 452-456.
- [32] Tessonier J P, Pesant L, Ehret G, et al. Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde[J]. *Appl Catal A Gen*, 2005, 288(1/2): 203-210.
- [33] Jorge J, Flahaut E, Gonzalez J F, et al. Preparation and characterization of a Fe nanowires located inside double wall carbon nanotubes[J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 457(4/6): 347-351.
- [34] Wang C, Guo S, Pan X, et al. Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18(47): 5782-5786.
- [35] Ersen O, Werckmann J, Houll M, et al. 3D electron microscopy study of metal particles inside multiwalled carbon nanotubes[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(7): 1898-1907.
- [36] Fu Q, Weinberg G, Su D S. Selective filling of carbon nanotubes with metals by selective washing[J]. *New Carbon Mater*, 2008, 23(1): 17-20.
- [37] Capobianchi A, Foglia S, Imperatori P, et al. Controlled filling and external cleaning of multi-wall carbon nanotubes using a wet chemical method[J]. *Carbon*, 2007, 45(11): 2205-2208.
- [38] Jain D, Wilhelm R. An easy way to produce α -iron filled multiwalled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2007, 45(3): 602-606.
- [39] Tessonier J P, Ersen O, Weinberg G, et al. Selective deposition of metal nanoparticles inside or outside multiwalled carbon nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(8): 2081-2089.
- [40] Tessonier J P, Rosenthal D, Girgsdies F, et al. Influence of the graphitisation of hollow carbon nanofibers on their functionalisation and subsequent filling with metal nanoparticles[J]. *Chem Commun*, 2009(46): 7158-7160.
- [41] Wu M C, Li C L, Hu C K, et al. Curvature effect on the surface diffusion of silver adatoms on carbon nanotubes: Deposition experiments and numerical simulations[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(12): 125424-1-125424-8.
- [42] Shu D J, Gong X G. Curvature effect on surface diffusion: the nanotube[J]. *J Chem Phys*, 2001, 114(24): 10922-10926.
- [43] Menon M, Andriotis A N, Froudakis G E. Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 320(5/6): 425-434.
- [44] Chen G, Kawazoe Y. Interaction between a single Pt atom and a carbon nanotube studied by density functional theory[J]. *Phys Rev B*, 2006, 73(12): 125410-1-125410-6.
- [45] Chen W, Pan X, Willinger M G, et al. Facile autoreduction of iron oxide/carbon nanotube encapsulates[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(10): 3136-3137.

- [46] Chen W , Pan X , Bao X. Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes [J]. *J Am Chem Soc* ,2007 ,129(23) : 7 421-7 426.
- [47] Cao F , Zhong K , Gao A , et al. Reducing reaction of Fe_3O_4 in nanoscopic reactors of a-CNTs [J]. *J Phys Chem B* ,2007 ,111(7) : 1 724-1 728.
- [48] Yang H X , Song S Q , Rao R C , et al. Enhanced catalytic activity of benzene hydrogenation over nickel confined in carbon nanotubes [J]. *J Mol Catal A Chem* ,2010 ,323(1/2) : 33-39.
- [49] Chen S M , Wu G Z , Sha M L , et al. Transition of ionic liquid [bmim] [PF₆] from liquid to high-melting-point crystal when confined in multiwalled carbon nanotubes [J]. *J Am Chem Soc* ,2007 ,129(9) : 2 416-2 417.
- [50] Li Y F , Hatakeyama R , Kaneko T , et al. Synthesis and electronic properties of ferrocene-filled double-walled carbon nanotubes [J]. *Nano Technol* ,2006 ,17(17) : 4 143-4 147.
- [51] Chen W , Fan Z L , Gu L , et al. Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes [J]. *Chem Commun* ,2010(46) : 3 905-3 907.
- [52] Bendall J S , Llie A , Welland M E , et al. Thermal stability and reactivity of metal halide filled single-walled carbon nanotubes [J]. *J Phys Chem B* ,2006 ,110(13) : 6 569-6 573.
- [53] Santiso E E , Kostov M K , George A M , et al. Confinement effects on chemical reactions-toward an integrated rational catalyst design [J]. *Appl Surf Sci* ,2007 ,253(13) : 5 570-5 579.
- [54] Lu T , Goldfield E M. Chemical reactivity within carbon nanotubes: a quantum mechanical study of the $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$ reaction [J]. *J Phys Chem C* ,2008 ,112(7) : 2 654-2 659.
- [55] Halls M D , Schlegel H B. Chemistry inside carbon nanotubes: the menshutkin $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction [J]. *J Phys Chem B* ,2002 ,106(8) : 1 921-1 925.
- [56] Liu Y C , Shen J W , Gubbins K E , et al. Diffusion dynamics of water controlled by topology of potential energy surface inside carbon nanotubes [J]. *Phys Rev B* ,2008 ,77(12) : 125438 - 1-125438 - 7.
- [57] Son H , Samsonidze G G , Kong J , et al. Strain and friction induced by van der Waals interaction in individual single walled carbon nanotubes [J]. *Appl Phys Lett* ,2007 ,90(25) : 253 113-253 115.
- [58] Yumura T , Kertesz M , Iijima S. Confinement effects on site-preferences for cycloadditions into carbon nanotubes [J]. *Chem Phys Lett* ,2007 ,444(1/3) : 155-160.
- [59] Guo D Z , Zhang G M , Zhang Z X , et al. Visible-light-induced water-splitting in channels of carbon nanotubes [J]. *J Phys Chem B* ,2006 ,110(4) : 1 571-1 575.
- [60] Srinivasan C. Generation of hydrogen by splitting of water confined in carbon nanotubes with a camera flash [J]. *Curr Sci* ,2006 ,90(6) : 756-757.
- [61] Pan X , Fan Z , Chen W , et al. Enhanced ethanol production inside carbon nanotube reactors containing catalytic particles [J]. *Nature Mater* ,2007 ,6(7) : 507-511.
- [62] Chen W , Fan Z , Pan X , et al. Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes [J]. *J Am Chem Soc* ,2008 ,130: 9 414-9 419.
- [63] Malek A R M , Tavassoli A , Soltan J , et al. Iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer-Tropsch synthesis: effect of catalytic site position [J]. *Appl Catal A Gen* ,2009 ,367(3) : 47-52.
- [64] Trépanier M , Tavasoli A , Dalai A K , et al. Co , Ru and K loadings effects on the activity and selectivity of carbon nanotubes supported cobalt catalyst in Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Appl Catal A Gen* ,2009 ,353(2) : 193-202.
- [65] Zhang A M , Dong J L , Xu Q H , et al. Palladium cluster filled in inner of carbon nanotubes and their catalytic properties in liquid phase benzene hydrogenation [J]. *Catal Today* ,2004 ,93-95: 347-352.
- [66] Castillejos E , Debouttine P J , Roiban L , et al. An efficient strategy to drive nanoparticles into carbon nanotubes and the remarkable confinement effect on their catalytic activity [J]. *Angew Chem* ,2009 ,121(14) : 2 567-2 571.
- [67] Lemus-Yegres L J , Román-Martínez M C , Salinas-Martínez de Lecea C. Hybrid catalysts based on carbon nanotubes and nanofibres [J]. *J Nanosci Nanotechnol* ,2009 ,9(10) : 6 034-6 041.
- [68] Zhang J , Müller J O , Zheng W , et al. Individual Fe-Co alloy nanoparticles on carbon nanotubes: structural and catalytic properties [J]. *Nano Lett* ,2008 ,8(9) : 2 738-2 743.
- [69] Nhut J M , Vieira R , Pesant L , et al. Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures [J]. *Catal Today* ,2002 ,76(1) : 11-32.
- [70] Nhut J M , Pesant L , Tessonnier J P , et al. Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and as nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis [J]. *Appl Catal A Gen* ,2003 ,254(2) : 345-363.
- [71] Li B D , Wang C , Yi G Q , et al. Enhanced performance of Ru nanoparticles confined in carbon nanotubes for CO preferential oxidation in a H_2 -rich stream [J]. *Catal Today* ,2011 ,164(1) : 74-79.

[责任编辑: 顾晓天]