单壁碳纳米管内腔中的分子行为

张则尧^{1,2,3,4†}, 夏陈马雅^{1†}, 吕敏^{1,3,4}, 李维红¹, 张奇涵¹, 李彦^{1*}

1. 北京分子科学国家研究中心; 纳米器件物理与化学教育部重点实验室; 稀土材料化学及应用国家重点实验室; 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

2. 北京大学工学院, 北京 100871

3. 北京大学深圳研究院, 深圳 518057

4. 深港产学研基地, 深圳 518057

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: yanli@pku.edu.cn

收稿日期: 2021-08-30; 接受日期: 2021-09-15; 网络版发表日期: 2021-11-23

国家科技重大专项(编号: 2016YFA0201904)、国家自然科学基金(编号: 21631002, 22120102004)、深圳市科技计划项目(编号: JCYJ20170817113121505)、深圳市海外高层次人才创新创业专项资金(编号: KQTD20180411143400981)和北京分子科学国家研究中心(BNLMS-CXTD-202001)资助项目

摘要 单壁碳纳米管可以作为纳米尺度的分子容器装填多种分子。结合高分辨透射电子显微镜的原位表征技术, 将分子装填进入单壁碳纳米管的内腔中为在原子尺度研究分子的结构和化学性质提供了一种有效的策略。碳纳米管内腔的限域效应往往会驱使装填分子形成一些与体相中完全不同的全新结构, 同时也经常会对化学反应的路径产生显著影响。碳纳米管还可以充当模板, 影响内腔中化学反应的产物结构。本综述总结了装填分子在碳纳米管内腔中形成的独特结构、碳纳米管内腔中分子的化学反应研究以及装填分子与碳纳米管内壁之间的化学反应。

关键词 碳纳米管, 分子装填, 限域效应, 原位表征

1 引言

自1998年Smith等^[1]在透射电子显微镜中偶然发现了碳纳米管内部可以装填C₆₀分子以后, 碳纳米管内部装填物质的结构、相态以及化学反应性等特性受到了研究者的广泛关注^[2-5]。单壁碳纳米管具有一维中空管状结构, 典型直径在0.4~3.0 nm, 与常规分子尺寸匹配。单壁碳纳米管十分适合充当纳米尺度的分子容器, 并为在分子层次研究物质的物理、化学性质提供了机

会。sp²杂化的碳原子形成的大 π 共轭体系为单壁碳纳米管带来了优异的热稳定性和机械强度。碳纳米管的内壁具有较低的反应活性, 因此即便对于一些较高活性的分子或中间产物而言, 也不会与其内壁发生反应。更重要的是, 单壁碳纳米管的管壁仅由一层碳原子组成, 因此在高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscope, HRTEM)下研究者可以直接“观察”单壁碳纳米管内部的分子在实空间内、纳米尺度上的变化。这些特点使得单壁碳纳米管作为

引用格式: Zhang Z, Xia C, Lyu M, Li W, Zhang Q, Li Y. Molecular behavior confined within single-walled carbon nanotubes. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 409-420, doi: [10.1360/SSC-2021-0194](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0194)

纳米尺度的分子容器有着十分独特而突出的优势。

向碳纳米管内腔装填分子的过程主要包括以下三个步骤。第一步是打开碳纳米管的末端。一般来说, 制备得到的碳纳米管的末端是富勒烯半球结构。为了便于分子进入其内腔, 需要首先打开碳纳米管的末端。由于碳纳米管末端的曲率较大, 其化学反应活性比其管壁处高, 因此可以通过在空气或氧气气氛中 300~400℃ 的温度下进行灼烧, 或者在酸性溶液中进行处理等方式将末端处氧化, 实现开口。第二步是让待填的物质进入碳纳米管内腔。根据待装填物质的蒸气压、熔点、沸点、溶解度、分解温度、表面张力等性质, 可通过气相升华法、熔融法、溶液法等方法, 令待装填物质进入碳纳米管内部。第三步是除去外壁吸附的物质。一般来说, 在碳纳米管内腔中的分子相比吸附在外壁上的分子更为稳定, 因此采用合适的溶剂进行冲洗, 或者在较低的温度退火等方式, 就可以在不影响碳纳米管内腔中分子的情况下除去外壁吸附分子。

目前, 研究者已经实现了富勒烯衍生物、无机非金属单质、金属有机化合物、金属团簇等多种有机或无机分子在碳纳米管内腔中的装填。由于碳纳米管的纳米限域效应, 这些装填物质呈现出了许多新颖的结构^[6]、相态变化^[7,8]、导电性^[9,10]、光学性质^[11]。在热量或高能电子束的作用下, 碳纳米管内腔中的填充分子还可以发生反应。针对这些化学反应的原位表征, 可以为分子的化学性质及其限域空间内的反应特性研究提供宝贵的信息。这些化学反应同样受到碳纳米管内腔的纳米限域效应影响。此外, 碳纳米管的内腔还可以在有些反应过程中发挥模板作用, 影响反应产物的结构和特性。在极少数情况下, 当向碳纳米管内引入活性很高的物质时, 碳纳米管的内壁也可能发生化学反应。这进一步扩大了碳纳米管内腔中化学反应研究对象的范围, 并且为碳纳米管的可控修饰提供了新的可能性。

近年来, 相关领域发表了一系列重要的综述文章, 着重讨论了主客体相互作用在复杂化学体系中对于分子行为的调控^[3], 处于限域空间中的催化剂独特的催化化学行为^[4], 纳米分子容器内的化学反应热力学、动力学特点^[5], 基于碳纳米管的一维范德华异质结构^[12]等问题。在这篇综述文章中, 我们着眼于单壁碳纳米管作为一种独特的纳米尺度分子容器的研究工

作。碳纳米管的纳米限域效应可以驱使装填分子形成十分独特的全新结构, 同时也会显著影响内腔中化学反应的路径和产物的结构。碳纳米管的内壁也展现出了独特的化学反应特性。本文首先介绍了单壁碳纳米管作为纳米尺度容器填充分子的研究工作。随后, 本文分别介绍了针对碳纳米管内腔分子化学反应的研究和装填分子与碳纳米管内壁之间的化学反应研究。最后, 本文讨论了这一领域目前面临的挑战与机遇。

2 单壁碳纳米管作为纳米尺度的分子容器

碳纳米管内腔可以作为一维的分子容器, 装填多种物质。独特的一维限域效应会在这种一维纳米尺度的中空结构中产生, 迫使内腔中的物质形成不同于其体相材料的一维排列结构。这创造出了新结构出现的可能性。因此, 以碳纳米管作为纳米尺度容器, 研究填充物质的独特结构, 是大量关于碳纳米管内腔装填的研究工作的重点。研究者已进行了广泛的装填尝试, 在碳纳米管内得到了纳米豆荚(nano-peapods)、纳米棒(nanorods)、纳米线(nanowires)、纳米晶(nanocrystals)等结构。

由于与碳纳米管之间有着很强的 π - π 堆积作用, 富勒烯类分子以及其他有机芳香分子被广泛应用于碳纳米管内腔的装填研究中^[13~16]。在碳纳米管内, 富勒烯类分子可以按一定距离有序排列, 形成十分稳定的 nano-peapods 结构(图1a)。碳纳米管的直径会直接影响富勒烯类分子的堆积形式。随着碳纳米管直径变大, 富勒烯分子的堆积状态会从一维的直链^[17]转变成紧密堆积的双链螺旋^[18], 再转变为二维层状堆积^[18]。在装填有机芳香小分子时, 碳纳米管的直径也会对其分子排列产生类似的影响。在不同直径的碳纳米管中, 六苯并苯分子会依次呈现出单层、双层和柱状堆积(nanorods)的结构(图1b)^[19]。

因为由原子组成的原子链(或原子纳米线)有着很高的能量, 因此非常不稳定。而碳纳米管纳米尺度内腔的限域效应则可以起到稳定这种原子链结构的作用, 为原子纳米线的制备创造可能。目前, 研究者已经成功地在碳纳米管内腔中制备出碘^[20~23]、硫^[9,24]、磷^[25,26]、砷^[10]、碲^[27,28]、碳^[29,30]等多种元素的原子纳米线。在 HRTEM 中, 研究者在碳纳米管内观察到了由碘原子组成的、链数可控的螺旋型纳米线。作为容器

图 1 (a) 富勒烯类分子碳纳米管内腔形成纳米豆荚结构^[17,18]; (b) 有机六苯并苯分子(coronene)在碳纳米管内腔形成纳米棒结构^[19] (网络版彩图)

Figure 1 (a) The nanopod structures of fullerene-like molecules formed in the inner cavity of carbon nanotubes ^[17,18]. (b) Coronene nanorod structures formed in the inner cavity of carbon nanotubes ^[19] (color online).

的碳纳米管的直径决定了其中碘原子链的数量和结构(图2)^[23]。金属Gd和金属Re在碳纳米管中也可以形成原子链,但主要是以四条原子链的形式存在,而并未观察到链数更少的结构^[31,32]。这可能是其较高的表面能所致。碳的单原子链可以以多炔烃的形式出现,在体相中最长为44个碳原子^[33]。在碳纳米管内腔中,碳原子链的长度可以增长至6000多个碳原子^[30]。碳纳米管内部的超长碳原子链展现出了非常独特的声子特征^[34]。更有趣的是,其电子结构和声子结构都会受到碳纳米管管径的显著影响^[35-37]。最近,研究者在碳纳

图 2 碘单质在不同直径碳纳米管内腔中形成的纳米线^[23] (网络版彩图)

Figure 2 Elemental iodine nanowires formed in the cavities of carbon nanotubes of different diameters ^[23] (color online).

米管内腔中还制备出了一些二元组分的纳米原子线^[38,39]。例如,在小于1 nm的碳纳米管中,SnTe可以呈现zigzag原子链和双原子单直链两种结构^[38]。

在单壁碳纳米管内,以金属卤化物^[40]、硫化化合物^[8,41,42]、金属氧化物^[43]为代表的无机化合物可以形成一维纳米晶(nanocrystals)结构。这些纳米晶体受到碳纳米管内部空腔尺寸限制效应的影响,在轴向上通常只有两三个原子,因此可以形成在常温常压下难以存在、具有独特配位性质的晶体结构^[44-46],甚至是一些在体相中得不到的新结构^[39]、新物相^[47]。例如,在碳纳米管内,KI可形成与体相具有完全不同的配位结构的一维晶体,并且其配位情况会随着碳纳米管直径的改变而变化(图3)^[44,45]。KI在1.4 nm的碳纳米管内会形成2×2的原子层排布结构,其中K和I是4:4配位的,而在更大的1.6 nm的碳纳米管中,KI纳米晶会形成截

图3 KI在不同直径的碳纳米管内腔中形成的纳米晶体结构^[44,45] (网络版彩图)

Figure 3 Nanocrystalline structures of KI formed in the cavities of carbon nanotubes of different diameters^[44,45] (color online).

面为 3×3 的原子层排布结构,并在纳米晶的中心、面和边缘分别形成6:6、5:5、4:4的配位结构.这与体相KI晶体中6:6的配位结构完全不同.在1.4 nm的碳纳米管中,AgI纳米晶会呈现出一一般在高压条件下才会出

现的六角堆积结构^[46].

水分子在碳纳米管内腔中会展现出非常独特而复杂的行为.在碳纳米管的限域作用下,0 K附近的冰至少可以展现出9种不同的准一维晶态结构,其结构以及熔点受到碳纳米管管径的显著影响^[48].复杂氢键网络中的偶极相互作用是决定其晶态结构的关键因素^[49].分子动力学模拟研究认为,在一些特定的条件下,碳纳米管中的水甚至可以表现出一种从未观测到的介于固体和液体之间的“超临界”状态^[50].

在碳纳米管内腔中还可以形成非化学计量比的纳米晶体.例如,在直径小至1.2 nm的碳纳米管内,PbTe会形成沿体相PbTe晶体的(110)方向、横截面为 3×3 的一维纳米晶体结构,并且这种晶格堆积是非化学计量的,对应于 Pb_4Tb_5 ^[47].在碳纳米管内,还可以得到新纳米晶相.随着碳纳米管的直径从0.7 nm增加到1.3 nm,SnSe纳米晶体依次呈现线性单链、之字形、 2×1 螺旋原子链的结构.当直径进一步增大到1.3~1.4 nm时,SnSe会在碳纳米管内形成类似MoSe纳米晶形式的结构.这一结构是此前从未报道过的^[39].

此外,在碳纳米管的内腔中,水分子以及氢气、氮气、甲烷等多种气体分子会表现出非常独特的输运性质.水分子在碳纳米管内腔的输运速度比常规液体力学的连续体模型预测的速度高出三个数量级以上^[51,52],气体分子在其中的输运速度比克努森扩散模型预测的速度要高一个数量级以上^[52].这样独特的输运特性可能是碳纳米管内壁对分子几乎不产生摩擦作用以及分子在其中形成独特的排列结构所致.

3 单壁碳纳米管内腔中的化学反应

除了研究碳纳米管作为纳米尺度容器对装填物质结构的影响,碳纳米管还可以作为一种结构独特的化学反应容器,是研究纳米尺度空间内化学反应的绝佳场所.

单壁碳纳米管作为化学反应容器具有以下特点.

(1) 具有很高的热稳定性(在真空中可达2800℃,在空气中可达700℃)和很强的机械稳定性,因此可以在剧烈的条件下进行化学反应,而不会损害碳纳米管自身的结构.

(2) 化学反应活性相对较为惰性,因此不易与所研究的反应物发生反应.由于p轨道的扭曲,碳纳米管中

sp^2 杂化碳晶格的曲率导致碳纳米管凹形内表面的反应活性比凸形外表面的反应活性更弱^[53]。这进一步降低了装填在碳纳米管内腔中的分子与碳纳米管的内壁发生反应的可能性。

(3) 碳纳米管的管壁避免了内腔中的分子与外界的联系, 提供了相对无干扰的环境。

(4) 研究表明, 当TEM的加速电压低于86 kV时, 碳纳米管在高能电子束作用下仍可保持结构的完整性。这使得研究者可以利用HRTEM直接“观察”纳米尺度空间内的化学反应。

富勒烯类结构的碳笼分子与碳纳米管之间存在很强的 π - π 堆积作用。同时, 富勒烯的碳笼上可以修饰多种有机官能团, 因此具有丰富的化学反应活性。研究者对富勒烯类分子在碳纳米管内腔中的有机化学反应开展了一系列研究。在碳纳米管内腔中, 富勒烯类分子可以以单壁碳纳米管为模板形成一维排列结构, 并在800℃以上或高能电子束辐照下发生化学反应, 生成多种一维结构产物, 如球形链状聚合物(polymer@SWNT)^[54,55]、小单壁碳纳米管(SWNT@SWNT)^[56]、石墨烯纳米带(GNR@SWNT)^[57]等(图4)。在这类反应中, 尽管碳纳米管自身不参与反应, 但它会对产物的结构产生显著的影响。

以碳纳米管作为模板, 在其内腔中合成新的碳纳米管, 是碳纳米管内腔中的化学反应研究中一类受到广泛研究的反应。富勒烯衍生物、多环芳烃、金属有机化合物等多种有机分子在高温或者电子束作用下, 均可在碳纳米管内腔发生聚合反应, 生成新的碳纳米管, 并且新生成的内管可以通过超声等方式与外管分离^[56,58,59](图5a)。这为可控制备单壁碳纳米管提供了一

个新策略。

研究发现, 不同前体分子在碳纳米管内腔中形成内管的反应过程不尽相同(图5b, c)。例如, 富勒烯、蒽、并五苯等分子在形成碳纳米管之前, 会首先形成变形的富勒烯聚合状态(对应图5b的1过程)。如图5d所示, 装填在单壁碳纳米管内腔的富勒烯类分子, 在加热至1000℃以上或高能电子束作用下, 会逐步与附近的富勒烯类分子聚合, 经过二聚体、三聚体、链状结构等一系列中间结构, 逐渐变化形成完整的碳纳米管^[58]。茈四羧酸二酐(perylenetetracarboxylic dianhydride, PTCDA)在形成碳纳米管内管时, 会经过形成石墨烯纳米带这一中间过程(图5e)。随后, 这些螺旋扭曲的单层或双层石墨烯纳米带经过连续退火, 会进一步聚合形成内管(如图5b的2过程)^[59]。金属有机化合物, 如二茂铁、乙酰丙酮铂等, 可通过气相方法进入碳纳米管内腔, 并在高温下反应得到双壁管。研究者提出, 有机金属化合物反应生长内管是一类催化反应, 与上述富勒烯或者多环芳香分子的反应机理不同(图5c)。如图5f所示, 在600℃加热下, 碳纳米管内腔中的二茂铁可以发生反应形成内管。HRTEM表征中可以清楚看到, 此时碳纳米管内腔中存在铁碳化合物 Fe_3C 的结构。他们认为, 二茂铁首先分解形成了 Fe_3C , 然后 Fe_3C 催化了内管的生长形成过程^[60]。

Khlobystov等^[57]在碳纳米管内腔装填了含硫官能团修饰的富勒烯衍生物, 然后在电子束或者高温条件下使其发生化学反应, 得到边缘结构为硫原子的石墨烯纳米带(S-terminated graphene nanoribbon, S-GNR), 如图6a所示。他们发现, 采用多种不同结构、不同元素组成分子前体时, 都可以在上述引发条件下反应得到

图4 在高温或电子束作用下, 富勒烯分子可以在碳纳米管内腔中反应生成多种一维结构^[57]

Figure 4 Under the action of high temperature or electron beam, fullerene molecules can react in the inner cavity of carbon nanotubes to form a variety of one-dimensional structures^[57].

图 5 (a) 各类分子在模板碳纳米管内腔中合成新碳纳米管的示意图^[59]; (b) 富勒烯以及一系列多环芳烃在碳纳米管内腔中经过两种不同反应途径生成新管^[59]; (c) 二茂铁等金属有机化合物在碳纳米管内腔中反应制备CNTs的过程示意图^[60]; (d) 富勒烯在碳纳米管内腔中经过变形的富勒烯聚合状态后形成内管^[58]; (e) 多环芳烃PTCDA分子在一系列温度下都可在碳纳米管内腔中形成新管, 并且经历石墨烯纳米带螺旋的中间过程^[59]; (f) 二茂铁在碳纳米管内腔形成 Fe_3C 并催化生成新碳纳米管^[60] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic diagram of the synthesis of new carbon nanotubes by various molecules in the inner cavity of template carbon nanotubes [59]. (b) Fullerenes and a series of polycyclic aromatic hydrocarbons in the inner cavity of carbon nanotubes through two different reaction pathways to form new carbon nanotubes tube [59]. (c) A schematic diagram of the process of preparing CNTs by the reaction of metal-organic compounds such as ferrocene in the inner cavity of carbon nanotubes [60]. (d) Fullerene undergoes a deformed fullerene polymerization in the inner cavity of the carbon nanotube to form an inner tube [58]. (e) Polycyclic aromatic hydrocarbon PTCDA molecules can form new tubes in the inner cavity of carbon nanotubes at a range of temperatures, and undergo the intermediate process of graphene nanoribbon helix [59]. (f) Ferrocene forms Fe_3C in the inner cavity of carbon nanotubes and catalyzes the production of new carbon nanotubes [60] (color online).

类似的S-GNR. 他们认为, 这是由于S-GNR的形成需要高能电子束或高温的作用, 较为剧烈, 因此前体分子在这种剧烈条件下可能会首先分解产生 C_2 碎片和原子硫, 然后再反应形成纳米带. 但是, 他们无法通过HRTEM观测直接验证S-GNR的形成机制.

碳纳米管的直径会影响其内腔中的化学反应情况^[61]. 例如, 有机分子在直径为1~2 nm的碳纳米管中可以反应形成S-GNR, 但是在这个直径范围之外的碳纳米管中, 就无法发生反应. 此外, 在碳纳米管内腔中, 分子的堆积方式和分子间的相对取向也会影响反应产物的结构. 例如, 在碳纳米管内腔中, 多环芳烃六苯并

苯(coronene)和苉(perylene)在较低的温度(如500℃)下可以分别发生低聚化反应, 形成氢终止的石墨烯纳米带(H-GNR). 但HRTEM表征中可以看到, 这两种反应物产生的H-GNR具有不同的边缘结构(图6b)^[62]. 这可能是由于多环芳烃前体分子在碳纳米管内腔的存在结构不同所致.

除了有机化学反应, 在碳纳米管内腔中还可以发生无机化学反应, 生成非化学计量或具有多晶型结构等特殊性质的无机纳米材料. 单壁碳纳米管的一维空腔作为纳米尺度限域的反应容器, 为无机纳米材料的多步精密合成提供了新的可能性. Botos等^[63]首先报道

图 6 (a) 在碳纳米管内腔中, 多种不同的反应前体分子均可以反应得到结构类似的S-GNR^[57]; (b) 在碳纳米管内, 不同的多环芳烃会反应形成具有不同边缘结构的H-GNR^[62] (网络版彩图)

Figure 6 (a) In the inner cavity of carbon nanotubes, different reactants can react to obtain S-GNR with the same structure^[57]. (b) In carbon nanotubes, the different polycyclic aromatic hydrocarbons form H-GNR with different edge structures^[62] (color online).

了碳纳米管内腔中的多步无机反应. 他们通过逐步添加反应物, 使得一系列化学反应在碳纳米管内腔中按顺序发生, 实现了无机纳米材料的精密合成(图7). 在第一步中, 碳纳米管向碘分子(I_2)提供电子, 使它们转化为碘负离子(I^-). 随后, 金属六羰基化合物($M(CO)_6$, $M = Mo$ 或 W)被引入碳纳米管内腔中. 此时, I^- 进一步与金属羰基化合物反应, 产生阴离子团簇 $[M_6I_{14}]^{2-}$. 生成的团簇尺寸和组成严格由碳纳米管内腔尺寸大小决定. 球差校正的高分辨透射电子显微镜(AC-HRTEM)表征中可以看到, 纳米团簇 $[M_6I_{14}]^{2-}$ 中的原子呈现完美的八面体几何排列, 并可以在碳纳米管内进一步发生化学反应. 这些纳米团簇聚合形成新的物相碘化钼 $[Mo_6I_{12}]_n$, 或者与通入的硫化氢进行反应, 产生二硫化钼/二硫化钨 $[MS_2]_n$ 纳米带. HRTEM和对应的拉曼光谱表征显示, 碳纳米管和其内腔中反应物分子之间的电子转移, 对于稳定阴离子金属碘化物纳米团簇以及团簇转化成金属二硫化物纳米带的过程是必不可少的. 这一反应过程揭示了碳纳米管可以在化学反应过程中充当电子储存库的特性. 类似地, 碳纳米管可以向装填

图 7 在碳纳米管内腔中发生的多步无机反应^[63] (网络版彩图)

Figure 7 Multi-step inorganic reactions occurring in the inner cavity of carbon nanotubes^[63] (color online).

在内腔中的二氯化汞($HgCl_2$)转移电子, 使其转化为二氯化二汞(Hg_2Cl_2)^[64].

4 单壁碳纳米管内壁与填充分子的反应

除了填充物质自身发生的反应, 在一定条件下, 碳纳米管也可以作为反应物, 与填充物质发生化学反应. 这进一步扩大了在碳纳米管内腔中化学反应研究的范围. 虽然单壁碳纳米管的管壁只有一层原子, 但是其对外部空间和内部空间所展现出的化学反应性质可能有所不同. 分子在碳纳米管的外部空间与管壁的反应, 目前一般称为碳纳米管的表面修饰或外壁反应, 而分子在碳纳米管内部空腔与管壁的反应一般称为碳纳米管的内壁反应或内壁修饰.

一般认为, 当电子束能量低于86 kV时, 其对单壁碳纳米管的辐照不会将碳原子敲出, 因此碳纳米管在这样的电子束辐照下仍然能保持结构完整而不产生缺陷^[65,66]. 单壁碳纳米管外表面可以进行多种功能化修饰^[67-72]. 碳纳米管的曲率导致其碳原子p轨道取向的

图 8 (a) 前驱体结构以及其在碳纳米管内腔中装填的结构示意图; (b) TEM图显示Re原子和富勒烯分离, 以单原子形式存在; (c) 单原子Re催化碳纳米管内壁反应生成胞状结构^[73]

Figure 8 (a) The structure of the precursor and its filling in the inner cavity of the carbon nanotube; (b) the TEM image shows the separation of Re atoms and fullerenes, which exist in the form of single atoms; (c) the single-atom Re catalyzed the reaction of carbon nanotubes inner wall to form a cellular structure ^[73].

扭转, 因此碳纳米管凹形的内表面的反应活性比凸形外表面反应活性更弱^[53]. 碳纳米管内壁直接作为反应物参与化学反应, 往往需要在某些极端的反应条件下, 或者是在填充分子具有很高反应活性的情况下才能发生.

例如, 金属原子具有极高的催化反应活性. 碳纳米管和金属原子之间的金属-碳键会扰乱碳原子的价态, 从而降低其碳碳键断裂所需的能量 E_d , 并使单壁碳纳米管具有更强的反应活性. Chamberlain等^[73]通过在碳纳米管内腔装填有机金属富勒烯铼(Re)配合物, 观测到碳纳米管内壁的反应(图8). 从AC-HRTEM中可以看到, 在电子束作用下, Re从富勒烯中脱离, 以单原子的形式存在于碳纳米管内腔中. 当其与碳纳米管管壁接触时, 具有高催化活性的Re原子会充当催化剂, 催化碳纳米管管壁与富勒烯反应, 在碳纳米管内表面形成一个突起的胞状结构. 结合AC-HRTEM的直接观察和理论建模, 他们认为纳米突起的形成可以分为三个阶段:

图 9 在80 kV电子束照射下装填在SWNT内腔的W (a), Re (b), Os (c)金属原子纳米团簇与碳纳米管内壁反应的随时间变化情况^[74]

Figure 9 The reaction of (a) W, (b) Re, and (c) Os metal atom nanoclusters with the inner wall of carbon nanotubes over time under the irradiation of 80 kV electron beams in the inner cavity of SWNT ^[74].

段: (1) 金属催化下, 碳纳米管侧壁变形和破裂; (2) 快速形成具有开放边缘的亚稳态不对称纳米突起; (3) 缓慢的对称化过程, 最终形成稳定的封闭纳米突起.

不同金属对C-C键的活化能力不同, 因此和内壁的反应情况也不同. Zoberbier等^[74]利用AC-HRTEM研究了三种过渡金属钨、铼、钽与碳纳米管内壁反应的活性差异. 他们通过装填金属前驱体并加热, 使得三种

金属相应的羰基配合物在内腔中分解, 并产生20~60个原子的金属纳米团簇。不同于单个金属原子的情况, 由于团簇与碳纳米管有更大接触, 因此会与碳纳米管内壁反应形成一个不断延伸的缺陷。AC-HRTEM显示, 在初期, 金属团簇只是物理吸附在碳纳米管的内壁表面。在金属和碳纳米管内壁之间存在大小为0.3~0.4 nm的明显的范德华空隙。同时金属原子簇可以在碳纳米管内腔快速平移、旋转。这表明该阶段中金属团簇与碳纳米管之间没有共价键合(图9)。然而, 在电子束的电压增加到80 kV时, 这三种金属原子团簇与碳纳米管的管壁之间表现出不同的相互作用情况。W原子簇在整个过程中基本保持不变, 和管壁仍处于物理吸附; Re和管壁的距离变近, 并且在碳纳米管表面引入缺陷位点, 但并未破坏碳纳米管的整体结构; 而Os原子簇强烈地黏附于碳纳米管, 并使管壁变形, 之后Os簇原子似乎插入到了碳空位处, 并在其周围不断引入缺陷, 最后将碳纳米管截断。

目前对于碳纳米管内壁反应的研究仍仅限于少数几个金属原子或原子团簇在碳纳米管内腔的装填^[73~77], 并且对碳纳米管结构的破坏较大。一方面, 这是由于目前碳纳米管内腔的装填通常通过高温熔融法或气相法。这样的装填条件导致许多高反应活性的分子不能稳定存在, 因而限制了对碳纳米管惰性内壁的反应活性探究。另一方面, HRTEM作为主要表征方法, 成像过程中电子束的照射也会导致高反应活性的分子难以存在。因此, 对碳纳米管的内壁的化学修饰仍是一个巨大的挑战。

5 总结与展望

单壁碳纳米管作为纳米尺度容器的独特性质吸引着研究者在这一领域不断地深入挖掘。装填分子形成的新结构、新相态与新的化学反应层出不穷。研究的重点也从以碳纳米管作为单纯的分子容器, 转向碳纳米管的模板作用对装填分子结构的影响和其纳米限域效应对装填结构和反应特性的影响上来。基于HRTEM的原子尺度原位表征技术揭示了碳纳米管内腔中许多新的化学反应路径, 低电压、球差校正的HRTEM技术更是为研究分子的化学特性提供了新的可能性。

关于这一领域接下来的研究重点, 我们认为, 首先是电子束与装填分子之间的相互作用对其反应特性的影响。在HRTEM表征过程中, 碳纳米管内腔中的化学反应总是暴露在电子束的辐照之下。理解电子束对反应过程的影响, 有助于揭示装填分子的本征特性, 进而加深对化学反应历程的认识。HRTEM成像表征可以有效地观测到原子位置的变化, 但是难以获得原子的价态和成键情况等信息。最近, 电子单色器(monochromator)技术的发展有力地推动了电子能量损失谱学技术(electron energy loss spectroscopy, EELS)的发展^[78,79], 这使得在TEM中直接获取纳米尺寸空间分辨率下的材料电子结构信息^[80]甚至声子结构信息^[81,82]成为可能。这一技术有望成为表征碳纳米管内腔装填分子及化学反应的有力手段。同时, 将HRTEM表征与其他谱学技术表征结合, 从更多维度获得关于碳纳米管内装填分子的信息, 可以更好地理解这些化学反应的过程。

参考文献

- Smith BW, Monthieux M, Luzzi DE. *Nature*, 1998, 396: 323–324
- Koblentz TS, Wassenaar J, Reek JNH. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 247–262
- Zarra S, Wood DM, Roberts DA, Nitschke JR. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 419–432
- Yang F, Deng D, Pan X, Fu Q, Bao X. *Natl Sci Rev*, 2015, 2: 183–201
- Miners SA, Rance GA, Khlobystov AN. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 4727–4746
- Senga R, Komsa HP, Liu Z, Hirose-Takai K, Krashennnikov AV, Suenaga K. *Nat Mater*, 2014, 13: 1050–1054
- Agrawal KV, Shimizu S, Drahushuk LW, Kilcoyne D, Strano MS. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 267–273
- Giusca CE, Stolojan V, Sloan J, Börrnert F, Shiozawa H, Sader K, Rummeli MH, Büchner B, Silva SRP. *Nano Lett*, 2013, 13: 4020–4027
- Fujimori T, Morelos-Gómez A, Zhu Z, Muramatsu H, Futamura R, Urita K, Terrones M, Hayashi T, Endo M, Young Hong S, Chul Choi Y, Tománek D, Kaneko K. *Nat Commun*, 2013, 4: 2162
- Hart M, Chen J, Michaelides A, Sella A, Shaffer MSP, Salzmann CG. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11649–11653
- Spencer JH, Nesbitt JM, Trewitt H, Kashtiban RJ, Bell G, Ivanov VG, Faulques E, Sloan J, Smith DC. *ACS Nano*, 2014, 8: 9044–9052

- 12 Cambré S, Liu M, Levshov D, Otsuka K, Maruyama S, Xiang R. *Small*, 2021, 17: 2102585
- 13 Khlobystov AN, Britz DA, Wang J, O'Neil SA, Poliakoff M, Briggs GAD. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2852
- 14 Nakanishi R, Satoh J, Katoh K, Zhang H, Breedlove BK, Nishijima M, Nakanishi Y, Omachi H, Shinohara H, Yamashita M. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10955–10959
- 15 Ran K, Mi X, Shi ZJ, Chen Q, Shi YF, Zuo JM. *Curr Alzheimer Reson*, 2012, 50: 5450–5457
- 16 van Bezouw S, Arias DH, Ihly R, Cambré S, Ferguson AJ, Campo J, Johnson JC, Defillet J, Wenseleers W, Blackburn JL. *ACS Nano*, 2018, 12: 6881–6894
- 17 Zhang J, Zhou F, Miyata Y, Kitaura R, Su H, Shinohara H. *RSC Adv*, 2013, 3: 16954
- 18 Warner JH, Wilson M. *ACS Nano*, 2010, 4: 4011–4016
- 19 Tange M, Okazaki T, Liu Z, Suenaga K, Iijima S. *Nanoscale*, 2016, 8: 7834–7839
- 20 Chorro M, Kané G, Alvarez L, Cambedouzou J, Paineau E, Rossberg A, Kociak M, Aznar R, Pascarelli S, Launois P, Bantignies JL. *Curr Alzheimer Reson*, 2013, 52: 100–108
- 21 Kato N, Ishii Y, Yoshida Y, Sakamoto Y, Matsushita K, Takahashi M, Date R, Kawasaki S. *ACS Omega*, 2019, 4: 2547–2553
- 22 Wang Z, Wang L, Shi Z, Lu J, Gu Z, Gao Z. *Chem Commun*, 2008, 29: 3429
- 23 Guan L, Suenaga K, Shi Z, Gu Z, Iijima S. *Nano Lett*, 2007, 7: 1532–1535
- 24 Li G, Fu C, Oviedo MB, Chen M, Tian X, Bekyarova E, Itkis ME, Wong BM, Guo J, Haddon RC. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 40–43
- 25 Hart M, White ER, Chen J, McGilvery CM, Pickard CJ, Michaelides A, Sella A, Shaffer MSP, Salzmann CG. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8144–8148
- 26 Hart M, Chen J, Michaelides A, Sella A, Shaffer MSP, Salzmann CG. *Inorg Chem*, 2019, 58: 15216–15224
- 27 Medeiros PVC, Marks S, Wynn JM, Vasylenko A, Ramasse QM, Quigley D, Sloan J, Morris AJ. *ACS Nano*, 2017, 11: 6178–6185
- 28 Qin JK, Liao PY, Si M, Gao S, Qiu G, Jian J, Wang Q, Zhang SQ, Huang S, Charnas A, Wang Y, Kim MJ, Wu W, Xu X, Wang HY, Yang L, Khin Yap Y, Ye PD. *Nat Electron*, 2020, 3: 141–147
- 29 Zhao X, Ando Y, Liu Y, Jinno M, Suzuki T. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 187401
- 30 Shi L, Rohringer P, Suenaga K, Niimi Y, Kotakoski J, Meyer JC, Peterlik H, Wanko M, Cahangirov S, Rubio A, Lapin ZJ, Novotny L, Ayala P, Pichler T. *Nat Mater*, 2016, 15: 634–639
- 31 Kitaura R, Imazu N, Kobayashi K, Shinohara H. *Nano Lett*, 2007, 8: 693–699
- 32 Zhang F, Ren P, Pan X, Liu J, Li M, Bao X. *Chem Mater*, 2015, 27: 1569–1573
- 33 Chalifoux WA, Tykwinski RR. *Nat Chem*, 2010, 2: 967–971
- 34 Tschannen CD, Gordeev G, Reich S, Shi L, Pichler T, Frimmer M, Novotny L, Heeg S. *Nano Lett*, 2020, 20: 6750–6755
- 35 Shi L, Rohringer P, Wanko M, Rubio A, Waßerroth S, Reich S, Cambré S, Wenseleers W, Ayala P, Pichler T. *Phys Rev Mater*, 2017, 1: 075601
- 36 Heeg S, Shi L, Poulidakos LV, Pichler T, Novotny L. *Nano Lett*, 2018, 18: 5426–5431
- 37 Heeg S, Shi L, Pichler T, Novotny L. *Curr Alzheimer Reson*, 2018, 139: 581–585
- 38 Vasylenko A, Marks S, Wynn JM, Medeiros PVC, Ramasse QM, Morris AJ, Sloan J, Quigley D. *ACS Nano*, 2018, 12: 6023–6031
- 39 Slade CA, Sanchez AM, Sloan J. *Nano Lett*, 2019, 19: 2979–2984
- 40 Nie C, Galibert AM, Soula B, Flahaut E, Sloan J, Monthieux M. *Curr Alzheimer Reson*, 2016, 110: 48–50
- 41 Nagata M, Shukla S, Nakanishi Y, Liu Z, Lin YC, Shiga T, Nakamura Y, Koyama T, Kishida H, Inoue T, Kanda N, Ohno S, Sakagawa Y, Suenaga K, Shinohara H. *Nano Lett*, 2019, 19: 4845–4851
- 42 Kanda N, Nakanishi Y, Liu D, Liu Z, Inoue T, Miyata Y, Tománek D, Shinohara H. *Nanoscale*, 2020, 12: 17185–17190
- 43 Corio P, Santos AP, Santos PS, Temperini MLA, Brar VW, Pimenta MA, Dresselhaus MS. *Chem Phys Lett*, 2004, 383: 475–480
- 44 Meyer RR, Sloan J, Dunin-Borkowski RE, Kirkland AI, Novotny MC, Bailey SR, Hutchison JL, Green MLH. *Science*, 2000, 289: 1324–1326
- 45 Sloan J, Novotny MC, Bailey SR, Brown G, Xu C, Williams VC, Friedrichs S, Flahaut E, Callender RL, York APE, Coleman KS, Green MLH, Dunin-Borkowski RE, Hutchison JL. *Chem Phys Lett*, 2000, 329: 61–65
- 46 Eliseev AA, Yashina LV, Brzhezinskaya MM, Chernysheva MV, Kharlamova MV, Verbitsky NI, Lukashin AV, Kiselev NA, Kumskov AS, Zakalyuhin RM, Hutchison JL, Freitag B, Vinogradov AS. *Curr Alzheimer Reson*, 2010, 48: 2708–2721
- 47 Eliseev AA, Falaleev NS, Verbitskiy NI, Volykhov AA, Yashina LV, Kumskov AS, Zhigalina VG, Vasiliev AL, Lukashin AV, Sloan J, Kiselev NA. *Nano Lett*, 2017, 17: 805–810

- 48 Takaiwa D, Hatano I, Koga K, Tanaka H. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 39–43
- 49 Köfinger J, Hummer G, Dellago C. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 13218–13222
- 50 Mochizuki K, Koga K. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 8221–8226
- 51 Majumder M, Chopra N, Andrews R, Hinds BJ. *Nature*, 2005, 438: 44
- 52 Holt JK, Gyu Park H, Wang Y, Stadermann M, Artyukhin AB, Grigoropoulos CP, Noy A, Bakajin O. *Science*, 2006, 312: 1034–1037
- 53 Chen Z, Thiel W, Hirsch A. *ChemPhysChem*, 2003, 4: 93–97
- 54 Koshino M, Niimi Y, Nakamura E, Kataura H, Okazaki T, Suenaga K, Iijima S. *Nat Chem*, 2010, 2: 117–124
- 55 Okada S, Kowashi S, Schweighauser L, Yamanouchi K, Harano K, Nakamura E. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18281–18287
- 56 Zhang J, Miyata Y, Kitaura R, Shinohara H. *Nanoscale*, 2011, 3: 4190–4194
- 57 Chuvilin A, Bichoutskaia E, Gimenez-Lopez MC, Chamberlain TW, Rance GA, Kuganathan N, Biskupek J, Kaiser U, Khlobystov AN. *Nat Mater*, 2011, 10: 687–692
- 58 Pfeiffer R, Holzweber M, Peterlik H, Kuzmany H, Liu Z, Suenaga K, Kataura H. *Nano Lett*, 2007, 7: 2428–2434
- 59 Lim HE, Miyata Y, Kitaura R, Nishimura Y, Nishimoto Y, Irle S, Warner JH, Kataura H, Shinohara H. *Nat Commun*, 2013, 4: 2548
- 60 Shiozawa H, Pichler T, Grüneis A, Pfeiffer R, Kuzmany H, Liu Z, Suenaga K, Kataura H. *Adv Mater*, 2008, 20: 1443–1449
- 61 Chamberlain TW, Biskupek J, Rance GA, Chuvilin A, Alexander TJ, Bichoutskaia E, Kaiser U, Khlobystov AN. *ACS Nano*, 2012, 6: 3943–3953
- 62 Talyzin AV, Anoshkin IV, Krashennnikov AV, Nieminen RM, Nasibulin AG, Jiang H, Kauppinen EI. *Nano Lett*, 2011, 11: 4352–4356
- 63 Botos A, Biskupek J, Chamberlain TW, Rance GA, Stoppiello CT, Sloan J, Liu Z, Suenaga K, Kaiser U, Khlobystov AN. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8175–8183
- 64 Fedoseeva YV, Orekhov AS, Chekhova GN, Koroteev VO, Kanygin MA, Senkovskiy BV, Chuvilin A, Pontiroli D, Riccò M, Bulusheva LG, Okotrub AV. *ACS Nano*, 2017, 11: 8643–8649
- 65 Skowron ST, Chamberlain TW, Biskupek J, Kaiser U, Besley E, Khlobystov AN. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1797–1807
- 66 Egerton RF, Li P, Malac M. *Micron*, 2004, 35: 399–409
- 67 Wang Y, Liu D, Zhang H, Wang J, Du R, Li TT, Qian J, Hu Y, Huang S. *Nano Lett*, 2020, 20: 496–501
- 68 Powell LR, Kim M, Wang YH. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12533–12540
- 69 Senga R, Pichler T, Yomogida Y, Tanaka T, Kataura H, Suenaga K. *Nano Lett*, 2018, 18: 3920–3925
- 70 Ghosh S, Bachilo SM, Simonette RA, Beckingham KM, Weisman RB. *Science*, 2010, 330: 1656–1659
- 71 Hartmann NF, Velizhanin KA, Haroz EH, Kim M, Ma X, Wang YH, Htoon H, Doorn SK. *ACS Nano*, 2016, 10: 8355–8365
- 72 He X, Hartmann NF, Ma X, Kim Y, Ihly R, Blackburn JL, Gao W, Kono J, Yomogida Y, Hirano A, Tanaka T, Kataura H, Htoon H, Doorn SK. *Nat Photon*, 2017, 11: 577–582
- 73 Chamberlain TW, Meyer JC, Biskupek J, Leschner J, Santana A, Besley NA, Bichoutskaia E, Kaiser U, Khlobystov AN. *Nat Chem*, 2011, 3: 732–737
- 74 Zoberbier T, Chamberlain TW, Biskupek J, Kuganathan N, Eyhusen S, Bichoutskaia E, Kaiser U, Khlobystov AN. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3073–3079
- 75 Cao K, Zoberbier T, Biskupek J, Botos A, McSweeney RL, Kurtoglu A, Stoppiello CT, Markevich AV, Besley E, Chamberlain TW, Kaiser U, Khlobystov AN. *Nat Commun*, 2018, 9: 3382
- 76 Cao K, Chamberlain TW, Biskupek J, Zoberbier T, Kaiser U, Khlobystov AN. *Nano Lett*, 2018, 18: 6334–6339
- 77 Sinitisa AS, Chamberlain TW, Zoberbier T, Lebedeva IV, Popov AM, Knizhnik AA, McSweeney RL, Biskupek J, Kaiser U, Khlobystov AN. *Nano Lett*, 2017, 17: 1082–1089
- 78 Krivanek OL, Lovejoy TC, Dellby N, Aoki T, Carpenter RW, Rez P, Soignard E, Zhu J, Batson PE, Lagos MJ, Egerton RF, Crozier PA. *Nature*, 2014, 514: 209–212
- 79 Morishita S, Mukai M, Suenaga K, Sawada H. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 153004
- 80 Hage FS, Hardcastle TP, Scott AJ, Brydson R, Ramasse QM. *Phys Rev B*, 2017, 95: 195411
- 81 Hachtel JA, Huang J, Popovs I, Jansone-Popova S, Keum JK, Jakowski J, Lovejoy TC, Dellby N, Krivanek OL, Idrobo JC. *Science*, 2019, 363: 525–528
- 82 Qi R, Li N, Du J, Shi R, Huang Y, Yang X, Liu L, Xu Z, Dai Q, Yu D, Gao P. *Nat Commun*, 2021, 12: 1179

Molecular behavior confined within single-walled carbon nanotubes

Zeyao Zhang^{1,2,3,4†}, Chenmaya Xia^{1†}, Min Lyu^{1,3,4}, Weihong Li¹, Qihan Zhang¹, Yan Li^{1*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Science, MOE Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

² College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

³ Peking University Shenzhen Institute, Shenzhen 518057, China

⁴ PKU-HKUST ShenZhen-HongKong Institution, Shenzhen 518057, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author (email: yanli@pku.edu.cn)

Abstract: Single-walled carbon nanotubes can be used as nano-scale molecular containers to encapsulate a variety of molecules. Combined with the *in-situ* high-resolution transmission electron microscopy, molecules encapsulation of single-walled carbon nanotubes provides a powerful strategy for studying the structure and chemical properties of molecules at the atomic scale. The confinement effect of the inner cavity of carbon nanotubes often drives the encapsulated molecules to form new structures that are completely different from those in the bulk phase. At the same time, it also often has a significant impact on the pathways of chemical reactions. Carbon nanotubes can also act as a template, affecting the structure of the product of the chemical reaction in the inner cavity. In this review, we summarized the unique structure formed by the encapsulated molecules in single-walled carbon nanotubes, the research on the chemical reactions of the encapsulated molecules, and the chemical reactions between the encapsulated molecules and the inner walls of the carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotube, molecule encapsulation, confinement, *in situ* characterization

doi: [10.1360/SSC-2021-0194](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0194)