

碳纳米管预处理及其在催化材料中应用

华 丽, 胡长员, 李凤仪, 张荣斌
(南昌大学化学系, 江西 南昌 330047)

摘要 本文以碳纳米管作催化剂载体为出发点, 回顾了大管径尤其是大内径碳纳米管制备, 介绍了不同纯化处理工艺对碳纳米管性能的影响, 综述了制备、预处理等因素对碳纳米管复合材料和碳纳米管负载型催化剂性能的影响。

关键词 碳纳米管; 制备; 预处理; 催化材料

中图分类号 O613.71 **文献标识码** A

碳纳米管(CNTs)自被发现以来引起了人们的极大兴趣^[1], 它是类似于石墨的六边形网络所组成的管状物, 独特的纳米中空结构、封闭的拓扑构型使其具有大量特殊的优异性能, 如高强度、高弹性、耐热、耐腐蚀、传热和良好导电性等。这些特性使得碳纳米管在复合材料、储氢材料、场发射材料和催化剂材料等方面有着巨大的应用潜力。纳米中空结构使得它有可能作为一种纳米反应器^[2]。作为碳家族的新成员, 它有合适的孔径分布, 便于金属组分更好地分散^[3]。它独特而又稳定的结构及形貌, 尤其是表面性质, 能依据人们的需要进行不同方法的修饰, 使其适合作为新型催化剂载体^[4-6]。与传统催化材料相比, 碳纳米管具有可调控的纳米管腔结构、大的长径比和边界效应(confinement effect), 处于管内的气体或液体有着完全不同的物理性能。Gegotsi 及其合作者^[7]用高倍电镜(HRTEM)观察了水在内径为 10 ~ 80nm 多壁碳纳米管(NWCNTs)腔内的性能。并指出, 由于 CNTs 管壁对水的限制效应, 受热时使得水或气体迅速达到临界状态, 处于 CNTs 管腔内的催化剂颗粒具有良好的纳米尺寸、传质传热效应、不易团聚等特点而表现出优良的催化性能。

1 大管径碳纳米管的制备

碳纳米管表面呈疏水性, 对水的湿润性较小。尽管采用不同方法处理可对其表面进行修饰并引

入 COOH、-CO、-OH 等极性基团, 但仍然表现为较强的疏水性。用传统的制备方法很难将催化剂附着在碳纳米管的内表面, 绝大部分都负载在碳纳米管的外表面。要将催化剂载入碳纳米管管腔内, 一方面可以制备大管径的碳纳米管, 另一方面可以改进催化剂制备方法。目前制备大管径碳纳米管文献较少, 市场上销售的碳纳米管也都是内管径较小的。Ren ZF 等^[8]用射频磁溅射法(radio frequency magnetron sputtering)在石英舟上沉积一薄层 Ni, 然后用增强等离子热流体化学气相沉积法(plasma-enhanced hot filament CVD)生长碳纳米管, 开始 5 分钟只通 NH₃, 用等离子体蚀刻镍膜使其厚度小于 40nm, 再通入 C₂H₂ 能得到外径 100nm 长 20 μ m 的碳纳米管, HRTEM 观察到所得碳纳米管为薄壁中空结构。采用热沉积法^[9]将 Ni 沉积到石英舟上得到厚度为 8 ~ 50nm 的 Ni 膜, 用 N₂ 鼓泡法将乙二胺带入反应器, 1173K 反应 5 ~ 45 分钟得到外径为 80 ~ 120nm 的碳纳米管。用磁力溅射法^[10]在钛基上沉积厚度分别为 10、17、24、30、35nm 的 Ni、Fe、Co 薄膜, 然后将它们转移到 CVD 体系, 引入高纯 C₂H₂ 和 NH₃(v/v = 40 : 160), 反应在 10 ~ 20Torr 压力下进行 10 分钟, 可得到外径为 18 ~ 100nm 的碳纳米管^[9]。此外, 氧化铝模板法也能制备出较大孔径的碳纳米管, 但程序复杂步骤较多难以控制。以上综述可见, 一般均采用制备大管径碳纳米管以得到内径较大的碳纳米管。我们课题组^[11]以 Ni - Cu - Al 为催化

剂,用 Na_2CO_3 对催化剂进行局部中毒,利用 CVD 法成功制备出大孔径碳纳米管,内径一般在 20 ~ 40nm。在众多碳纳米管制备方法中,CVD 法具有设备简单容易操作,适合大规模合成碳纳米管,使得碳纳米管的成本得到有效降低,为碳纳米管的应用提供了坚实的基础。碳纳米管的管径与催化剂颗粒大小密切相关,目前还难以实现催化剂颗粒大小可控性制备,这无疑影响着管径可控性尤其是大内径碳纳米管的制备。

2 碳纳米管预处理

制备碳纳米管复合材料或在碳纳米管上负载催化剂活性组分,碳纳米管表面与材料前驱体间的有效键合作用至关重要。因此,碳纳米管表面须“干净”,没有无定形碳颗粒及催化剂颗粒。目前普遍使用的纯化方法是氧化法,如空气氧化、硝酸氧化、混酸氧化、双氧水氧化、高锰酸钾氧化等。此外,也可在高温上用 CO_2 或 H_2 处理。

表 1 不同介质处理对碳纳米管比表面积及孔容的影响^[14]

Table 1 Porosity and specific surface areas of as-grown and oxidized CNTs

Samples	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)
As-grown CNTs	122	0.28
H_2O_2 处理 CNTs	130	0.36
KMnO_4 处理 CNTs	128	0.32
HNO_3 处理 CNTs	154	0.58

氧化处理是对碳纳米管表面进行化学修饰的重要方法。一般来讲,氧化可使碳纳米管表面具有一定亲水性。如果选择性氧化内表面,则可使碳纳米管外表面为疏水性,内表面为亲水性。如取适量氧化铝模板法制备的碳纳米管,用 20% HNO_3 回流 6h,洗涤干燥后用 10mol/L NaOH 溶液于 423K 溶解模板铝即得到外表面疏水内表面亲水的碳纳米管。XPS 表征结果 HNO_3 处理后, -OH、-C-O-C、-COO- 等极性基团引入在碳纳米管表面^[12]。众所周知,表面活性剂有较好的润湿性,可提高碳纳米管在溶液中的分散性。将 50mgSWCNTs 与 200mLHF 酸或混酸(HF/HNO_3 、 $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 HCl/HNO_3)及表面活性剂 Triton-X 100 或 SDS(十二烷基硫酸钠)处理 5h,过滤,去离子水洗(内含 NaOH , pH 值为 12),甲醇洗,上述处理后碳纳米管损失率为 15%(HF)到 70%(HF/HNO_3)不等。表面活性剂在完全去除碳纳米管残

留催化剂过程中起重要作用,表面活性剂使 SWCNTs 在酸性溶液中分散更好。单独用 HF 处理不足以完全去除残留的催化剂颗粒,可能与 HF 缓慢腐蚀有关,若 HF 与氧化性酸共同使用,则效果明显。 HF/HNO_3 混酸,表面活性剂共同使用比只使用 HNO_3 在完全去除残存催化剂颗粒效果方面好的多。

理论计算表明小管径碳纳米管与 HF 相互作用较好,HF 处理有较好的润湿性,促进了混酸与残存催化剂接触腐蚀,这就解释了 HF/HNO_3 表面活性剂共同使用能完全去除残留催化剂^[13]。 H_2O_2 、 KMnO_4 也可用来纯化处理碳纳米管,表 1 为不同介质处理后碳纳米管比表面积及孔容数据。 HNO_3 处理不但能有效去除无定形碳、碳黑等杂质,而且在碳纳米管五元环及七元环缺陷结构处将碳纳米管支解成小的片断使其开管。用 H_2O_2 或 KMnO_4 处理只能部分开管,部分支解碳纳米管,因而 HNO_3 处理的碳纳米管比表面积及孔容都比较大。通过电位测定,可判定样品表面酸碱性,氧化处理后,碳纳米管表面酸性按 H_2O_2 、 KMnO_4 、 HNO_3 顺序增强^[14]。高温下碳可能是氧化剂也可能是还原剂,利用碳的这一特点可在高温下用 CO_2 或 H_2 纯化碳纳米管。在 1073K 用 CO_2 处理 2h,发生反应: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$,消耗 52% 碳纳米管,如此大的损耗可能是残留在碳纳米管中的 Ni 所催化所致,但 CO_2 处理不影响碳纳米管的结构分布。在 1073K 用 H_2 处理 2h,发生反应: $y/2\text{H}_2 + x\text{C} = \text{C}_x\text{H}_y$,损失 30% 碳纳米管,同样不影响孔结构分布^[15]。进一步提高 H_2 处理温度并结合 HCl 回流,可得到特殊用途的碳纳米管。MCWNTs 经 1173K 高温氢气处理以及 5mol/L 盐酸回流。结果表明,高温氢气处理可去除无定形碳和表面极性基团,使其比表面积和吸水率减小,同时可打开端口。高温氢气处理后,再用盐酸回流容易去除 MWCNTs 中单独用盐酸回流无法去除的 Ni。经过纯化的 MWCNTs 的吸水率远小于活性炭,比 Carbpac B 稍大,比表面积和 Carbpac B 相近。苯、正己烷、乙醇、丙酮四种化合物在纯化的 MWNTs 填充色谱柱上的脱附率和 Carbpac B 相同。由于管腔的存在,纯化的 MWNTs 对有机物的保留能力大于 Carbpac B,可作为气相色谱固定相和挥发性有机物的吸附剂^[16]。当然,对碳纳米管纯化时要考虑制备碳纳米管所用催化剂。一般

来讲,分子筛及氧化硅载体,用 HF 去除,氧化铝载体,用 NaOH 去除^[17]。氧化镁和碳酸钙作载体比氧化铝、氧化硅优越,一方面能抑制无定形碳和碳颗粒等副产物形成而高效选择性合成碳纳米管,另一方面金属粒子和载体都易溶于稀酸使碳纳米管易于纯化,减少纯化步骤^[18-20]。

KOH 化学活化是一种制备活性碳的有效方法^[21],它是通过 KOH 与碳发生化学还原反应而达到活化的目的,我们结合文献方法^[22-23]采用 KOH 对碳纳米管进行活化:1g 碳纳米管和 4gKOH 置于瓷坩埚中,加入 10mL 蒸馏水,333K 下磁力搅拌 5h,然后放入干燥箱中 383K 温度过夜干燥。将此干燥物移入瓷舟, N₂ 氛围下在管式反应炉中以 5K/min 程序升温至活化温度并恒定 1h,接着降到室温,用蒸馏水充分洗涤至 pH 值为 7 左右,干燥。TEM 表征发现^[24-25],在 773K 和 873K 温度活化后的碳纳米管管壁有少量缺陷产生,但是总体形貌不变,大部分仍然是以长管存在。而活化温度增到 973K 和 1073K 时,碳纳米管管长变短,内外径均变大,碳纳米管比表面积增大。

表 2 不同温度活化的碳纳米管的表面积^[24]

Table 2 The specific surface areas of CNTs treated at different temperatures

Temperature(K)	773	873	973	1073
S _{BET} (m ² /g)	135.8	146.1	262.6	282.9

3 碳纳米管催化材料

纯化过的碳纳米管表面“干净”且引入了极性基团,表现出一定的亲水性,利用不同的制备方法可获得碳纳米管复合材料或碳纳米管负载型催化剂(下文中未特别指明的碳纳米管都是指纯化过的)。碳纳米管于 Na₂[Co(OH)₄] 中超声波分散,利用化学还原法将 KBH₄ 缓慢滴加到上述溶液中,在碳纳米管表面获得良好的 Co-B 包覆层^[26]。此过程中金属的稳定沉积速度起关键作用,由 3BH₄⁻ + 2M²⁺ + 2H₂O = 2MB + BO₃⁻ + 2H⁺ + 7H₂ 反应式可知,还原反应使 Co²⁺ 浓度下降,产生的 H⁺ 使 pH 值下降。为了稳定 Co²⁺ 浓度、溶液 pH 值和 Co 的沉积速度,Co 源用 Na₂[Co(OH)₄] 比用 Co(OH)₂ 要好。XRD 检测 Co-B 为非晶态,ICP 测定其组成为 Co_{73.9}B_{26.1}。稀土氧化物在催化领域有重要作用,将稀土负载于碳纳米管上也获

得成功^[27]。先将碳纳米管用 HNO₃-H₂SO₄ 混酸煮沸处理,后将其分散于蒸馏水中,搅拌下逐滴加入 0.035g/LCeCl₃。再将 0.5wt% NaOH 滴入上述混合液直到 pH 值为 9,干燥后于 723K 空气焙烧得 Ce₂O₃/CNTs。电镜显示,Ce₂O₃ 颗粒在 CNTs 表面均匀分散,粒径为 6nm。用氧化性酸煮沸碳纳米管是形成 Ce₂O₃/CNTs 的关键,适当的化学氧化处理,能在碳纳米管表面引入 -OH、-COOH、-C=O 等基团,这些基团有利于碳纳米管在溶液中分散以及 Ce(OH)₃ 吸附在碳纳米管表面,焙烧后获得颗粒细小且分散良好的 Ce₂O₃/CNTs。

目前,采用不同方法能将活性组分定量均匀负载于碳纳米管上,但活性组分多位于碳纳米管的外表面,位于内表面的报道不多。液体在 MWCNTs 管中的性质与宏观体系的性质大为不同,其在管内流动受液体自身性质如粘度密度等影响,同时部分受液体和纳米的级管壁相互作用的影响。Jean-Mario Nhut 及其合作者^[28]选用内径为 20~60nm、比表面积为 10m²/g 介孔型无微孔碳纳米管作载体,用强酸介质 HNO₃-H₂SO₄ 处理,在碳纳米管表面形成 -COOH、-CSO₃H、-C=O 基团,增强其亲水性,以 Ni(NO₃)₂ 为前驱体采用浸渍法制备 NiO/CNTs,573 K 将 NiO 转变为 NiS₂。SEM 及 HRTEM 观察表明,NiS₂ 粒子在 MWNTs 管腔内分散良好,分布在外表面的很少,其平均粒径为 5~10nm。值得注意的是,管腔内 NiS₂ 粒子为长方形,而一般分布在传统载体上的催化剂颗粒呈圆形,这种形貌归因于热处理时管壁对 NiS₂ 的影响。由于金属和载体间的相互作用,低表面能的圆形颗粒转变为高表面能的长方形颗粒。将 NiS₂/CNTs、NiS₂/SiC 用于 H₂S 选择性氧化为 S。相同条件下,NiS₂/SiC 催化剂几小时内迅速失活,而 NiS₂/CNTs 催化剂显示了良好的活性,50h 后 H₂S 转化率仍有 98%,70h 后为 92%。碳纳米管的纳米尺寸效应使填充其内表面的催化剂有高的比表面积和载体的管腔结构效应使催化剂活性明显改善。MWCNTs 内外表面组成或性质差异和管子的毛细吸引力可以解释 NiS₂/CNTs 高脱硫能力依然不失活。Qian WZ^[29]等选用 Fe/Mo 比 20~30,金属量残留 10wt% 的碳纳米管不纯化直接用来催化裂解甲烷制备碳纳米管,高温区 1073~1123K 未见失活,碳纳米管生长是位于原碳纳米管顶端管腔内的 Fe、Mo 催化所致。用纯化碳纳米管负载相同量的 Fe、Mo 催化剂,甲烷催化裂解制

碳纳米管活性较差。作者认为 Fe、Mo 位于碳纳米管顶端,金属粒子受碳纳米管限制受管壁保护,高温时不容易烧结和长大,因而高温时仍有较小的直径热稳定性和高活性。同时,金属粒子与未纯化碳纳米管管壁间的作用不同于金属粒子与纯化碳纳米管外表面间的作用,这有助于前者的高活性。类似的报道还有,张爱民等^[30]用过渡金属 Co 为催化剂合成碳纳米管并对所得碳纳米管纯化处理。将纯化后的碳纳米管直接用于对二甲苯加氢及催化裂化,发现其具有很好的活性。究其原因是在碳纳米管管腔内有微量的 Co 以高分散形式存在,这种高分散的金属组分不易测出,却能显示出高活性,且不易结碳,不易失活。

我们课题组也将碳纳米管作为载体制备负载型非晶态合金催化剂,采用化学活化和酸处理两种方法预处理碳纳米管和未处理的碳纳米管比较,制备 NiB/CNTs 非晶态合金催化剂,以苯加氢为探针反应,考察两种预处理方法对催化剂性能的影响。结果表明^[24],两种预处理均对催化剂的性能有明显的改善,其活性远高于未经过预处理的 CNTs 做载体的催化剂。酸处理能增加碳纳米管表面亲水性基团(-OH, -COOH 等),使得活性 Ni 金属更易于往碳纳米管表面分散和沉积,从而提高催化剂的活性。KOH 化学活化通过高温下 KOH 与碳纳米管反应,增加碳纳米管表面缺陷,从而改善碳纳米管的疏水性,并大大提高催化剂的比表面积,使得活性 Ni 金属颗粒更易于在碳纳米管表面分散和沉积,从而提高了催化剂活性。我们还采用乙

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [2] Han WQ, Fan SS, Li QQ, et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube - confined reaction [J]. *Science*, 1997, 277: 1287-1289.
- [3] Ma R. Study on the properties and engineering applications of block - type carbon nanotubes. Beijing, China: Tsinghua University, Phd thesis [M], 2000.
- [4] Zhang Y, Zhang HB, Lin GD, et al. Preparation, characterization and catalytic hydroformylation properties of carbon nanotubes - supported Rh - phosphine catalyst [J]. *Appl Catal A general*, 1999, 187: 213-214.
- [5] Luo JZ, Gao LZ, Leng YL, et al. The decomposition of NO on CNTs and 1 wt% Rh/CNTs [J]. *Catal Lett*, 2000, 66: 91-97.
- [6] Steen EV, Prinsloo FF. Comparison of preparation methods for carbon nanotubes supported iron Fischer - Tropsch catalyst [J]. *Catal Today*, 2002, 71: 327-334.
- [7] Gogotsi Y, Naguib N, Libera J A. In situ chemical experiments in carbon nanotubes [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 365: 354-360.
- [8] Ren ZF, Huang ZP, Xu JW, et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass [J]. *Science*, 1998, 282: 1105-1107.
- [9] Zhang WD, Wen Y, Jiu WC, et al. Growth of Vertically aligned carbon - nanotubes array on large area of quartz plates by chemical vapor deposition [J]. *Appl Phys A*, 2002, 74: 419-422.
- [10] Huang ZP, Wang DZ, Wen JG, et al. Effect of nickel iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes [J].

二氨功能化处理碳纳米管用以负载镍硼非晶态合金,研究结果也发现镍硼颗粒在功能化处理的碳纳米管表面细化,有利于催化活性提高。此外我们用酸处理的碳纳米管负载钨硼非晶态合金,研究结果发现^[31],活性组分颗粒细化,负载量增加,有部分颗粒进入孔径,催化剂对苯加氢反应的活性也提高。可见碳纳米管的预处理使得它作为催化剂载体或助剂时对催化剂性能产生影响。

4 展望

碳纳米管具有诸多优良性能日益受到人们关注,国内外许多学者致力于其制备、纯化及应用。作为催化材料,已有不少文献见诸报道,但多集中于利用其外表面,对内表面的利用研究不多,这与它的疏水性以及难以制备大内径碳纳米管有关。要将催化剂载入碳纳米管的内表面,研究纳米尺寸效应对催化剂物理化学性能影响,将这种催化剂与传统催化剂对比,加深对纳米微观体系催化反应本质和机理的认识,必须努力实现碳纳米管内径的可控性制备,尤其是大内径碳纳米管的制备。鉴于氧化铝模板法制备的碳纳米管,先对其内表面处理,然后再将模板溶解获得内表面为亲水性外表面为疏水性的样品,如果能找到一种保护剂先将碳纳米管外表面保护起来,待其内表面处理,再将保护剂去除,则可能将催化剂载入碳纳米管内表面。

- Appl phys A* 2002 74 387 – 391.
- [11] Wei RZ ,Li FY ,Ju Y. Preparation of carbon nanotubes from methane on Ni/Cu/Al catalyst [J]. *Journal of Nature Gas Chemistry* 2005 14 1 73 – 176.
- [12] Kyotani Takashl ,NakaZakl Susumu ,Xu WH ,et al. Modification of the inner walls of carbon nanotubes by HNO₃ oxidation [J]. *Carbon* 2001 39 782 – 785.
- [13] Debjit Chattopadhyay ,Izabela Galeska ,Fotios papadimitrakopoulos. Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes [J]. *Carbon* ,2002 , 40 985 – 988.
- [14] Li YH ,Wang SG ,Luan ZK ,et al. Adsorption of cadmium (II)from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes [J]. *Carbon* 2003 41 1057 – 1062.
- [15] Hu YH ,Ruckenstein Eli. Pore size distribution of single – walled carbon nanotubes [J]. *Ind Eng Chem Res* , 2004 43 708 – 711.
- [16] 李权龙 ,袁东星 ,林庆梅. 多壁碳纳米管的纯化 [J]. *化学学报* 2003 61 931 – 936.
- [17] Hernadi K ,Konya Z ,Siska A ,et al. On the role of catalysts ,catalyst support and their interaction in synthesis of carbon nanotubes by CCVD [J]. *Materials Chemistry and Physis* 2002 77 536 – 541.
- [18] Hu PA ,Wang XB ,Liu YQ ,et al. Synthesis of single – walled carbon nanotubes using MgO as a catalyst support [J]. *Synthetic Metals* 2003 135 ~ 136 833 – 834.
- [19] Rohit Kumar Rana ,Yuri Koltypin ,Aharon Gedanken. Synthesis of carbon nanotubes from in situgenerated cobalt nanoparticles and carbon monoxide [J]. *Chemical Physics Letters* 2001 344 256 – 262.
- [20] Couteau E ,Herandi K ,Seo WJ ,et al. CVD synthesis of high – purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large – scale production [J]. *Chemical Physics Letters* 2003 378 9 – 17.
- [21] D Lozano – Castello ,M A Lillo – Ródenas ,D Cazorla – Amorós ,et al. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH [J]. *Carbon* , 2001 39 741 – 749.
- [22] Frakowiak E ,Delpeux S ,Jurewicz K ,et al. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation [J]. *Chem Phys Lett* 2002 361 35 – 41.
- [23] Jiang Q ,Qu MZ ,Zhang B L ,et al. Preparation of activated carbon nanotubes [J] . *Carbon* , 2002 , 40 : 2743. 2745.
- [24] 杨美华 ,张荣斌 ,李风仪. 碳纳米管预处理对 NiB/CNTs 非晶态合金催化剂性能的影响. 中国化学会第二十四届学术年会论文摘要集 [M] 2004 年 4 月 ,16 – 069.
- [25] 杨美华. 南昌大学硕士学位论文 [M] 2004.
- [26] Liu ZJ ,Xu ZD ,Yuan ZY ,et al. A simple method for coating carbon nanotubes with Co – B amorphous alloy [J]. *Materials Letters* 2003 57 1 339 – 1344.
- [27] Li YH ,Ding J ,Chen J F ,et al. Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes [J]. *Materials Research Bulletin* 2002 37 313 – 318.
- [28] Nhut Jean – Mario ,Pesant Laurie ,Tessonnier Jean – Philippe ,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 general* 2003 254 345 – 363.
- [29] Qian WZ ,Liu T ,Wei F ,et al. Carbon nanotubes containing iron and molybdenum particles as acatalyst for methane decomposition [J]. *Carbon* , 2003 , 41 : 846 – 848.
- [30] 张爱民 ,谢德 ,王仰东 ,等. Co/碳纳米管的催化裂化性能 [A] ,第十届全国催化学术会议 [C]. 2000 ,363 – 364.
- [31] Xu SX ,Li FY ,Wei RZ. Preparation of novel RuB amorphous alloy catalyst supported on carbon nanotubes [J]. *Letters to the editor/Carbon* 2005 43 861 – 864.

Pretreatment of carbon nanotubes and its application in catalytic materials

HUA li ,HU Chang – yuan ,LI Feng – yi ,ZHANG Rong – bin

(Department of chemistry of Nanchang University ,Nanchang 330047 ,China)

Abstract Methods of synthesis of big inner diameter – carbon nanotubes and the effects of different pretreatments of carbon nanotubes on its performance have been reviewed. At the same time ,the influence of preparation conditions on the activity of carbon nanotubes – based materials and carbon nanotubes – supported catalyst has also been introduced in this paper. The aim of this article is to deliver the information of putting catalyst into the inner cavity of carbon nanotubes.

Key words carbon nanotubes ,synthesis ,pretreatment ,catalytic materials

(责任编辑 刘科伟)

碳纳米管预处理及其在催化材料中应用

作者: [华丽](#), [胡长员](#), [李凤仪](#), [张荣斌](#), [HUA li](#), [HU Chang-yuan](#), [LI Feng-yi](#), [ZHANG Rong-bin](#)
作者单位: [南昌大学化学系, 江西, 南昌, 330047](#)
刊名: [化学研究与应用](#) 
英文刊名: [CHEMICAL RESEARCH AND APPLICATION](#)
年, 卷(期): 2006, 18(7)
被引用次数: 4次

参考文献(31条)

- [Iijima S Helical microtubes of graphitic carbon](#) 1991
- [Han WQ;Fan SS;Li QQ Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction](#)[外文期刊] 1997
- [Ma R Study on the properties and engineering applications of block-type carbon nanotubes](#) 2000
- [Zhang Y;Zhang HB;Lin GD Preparation, characterization and catalytic hydroformylation properties of carbon nanotubes-supported Rh-phosphine catalyst](#) 1999
- [Luo JZ;Gao LZ;Leng YL The decomposition of NO on CNTs and 1 wt%Rh/CNT s](#)[外文期刊] 2000(1/2)
- [Steen EV;Prinsloo FF Comparison of preparation methods for carbon nanotubes supported iron Fischer-Tropsch catalyst](#)[外文期刊] 2002
- [Gogotsi Y;Naguib N;Libera J A In situ chemical experiments in carbon nanotubes](#)[外文期刊] 2002(3-4)
- [Ren ZF;Huang ZP;Xu JW Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass](#) 1998
- [Zhang WD;Wen Y;Jiu WC Growth of Vertically aligned carbon-nanotubes array on large area of quartz plates by chemical vapor deposition](#)[外文期刊] 2002(3)
- [Huang ZP;Wang DZ;Wen JG Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes](#)[外文期刊] 2002(3)
- [Wei RZ;Li FY;Ju Y Preparation of carbon nanotubes from methane on Ni/Cu/Al catalyst](#)[期刊论文]-[Journal of Natural Gas Chemistry](#) 2005(3)
- [Kyotani Takashi;NakaZaki Susumu;Xu WH Modification of the inner walls of carbon nanotubes by HNO₃ oxidation](#)[外文期刊] 2001(5)
- [Debjit Chattopadhyay;Izabela Galeska Fotios papadimitrakopoulos Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes](#)[外文期刊] 2002(7)
- [Li YH;Wang SG;Luan ZK Adsorption of cadmium\(II\) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes](#) 2003
- [Hu YH;Ruckenstein Eli Pore size distribution of single-walled carbon nanotubes](#)[外文期刊] 2004(3)
- [李权龙;袁东星;林庆梅 多壁碳纳米管的纯化](#)[期刊论文]-[化学学报](#) 2003(6)
- [Hernadi K;Konya Z;Siska A On the role of catalysts, catalyst support and their interaction in synthesis of carbon nanotubes by CCVD](#)[外文期刊] 2002(2)
- [Hu PA;Wang XB;Liu YQ Synthesis of single-walled carbon nanotubes using MgO as a catalyst](#)

[support](#)[外文期刊] 2003(1/3)

19. [Rohit Kumar Rana;Yuri Koltypin;Aharon Gedanken](#) [Synthesis of carbon nanotubes from in situ generated cobalt nanoparticles and carbon monoxide](#)[外文期刊] 2001(3-4)
20. [Couteau E;Herandi K;Seo WJ](#) [CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production](#)[外文期刊] 2003(1-2)
21. [D Lozano-Castello;M A Lillo-Ródenas;D Cazorla-Amorós](#) [Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH](#)[外文期刊] 2001(5)
22. [Frakowiak E;Delpeux S;Jurewicz K](#) [Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation](#)[外文期刊] 2002(1-2)
23. [Jiang Q;Qu MZ;Zhang B L](#) [Preparation of activated carbon nanotubes](#)[外文期刊] 2002(14)
24. [杨美华;张荣斌;李凤仪](#) [碳纳米管预处理对NiB/CNTs 非晶态合金催化剂性能的影响](#) 2004
25. [杨美华](#) [查看详情](#) 2004
26. [Liu ZJ;Xu ZD;Yuan ZY](#) [A simple method for coating carbon nanotubes with Co-B amorphous alloy](#) [外文期刊] 2003
27. [Li YH;Ding J;Chen J F](#) [Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes](#)[外文期刊] 2002
28. [Nhut Jean-Mario;Pesant Laurie;Tessonier Jean-Philippe](#) [Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and as nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis](#) [外文期刊] 2003(2)
29. [Qian WZ;Liu T;Wei F](#) [Carbon nanotubes containing iron and molybdenum particles as a catalyst for methane decomposition](#)[外文期刊] 2003(4)
30. [张爱民;谢德;王仰东](#) [Co/碳纳米管的催化裂化性能](#)[会议论文] 2000
31. [Xu SX;Li FY;Wei RZ](#) [Preparation of novel RuB amorphous alloy catalyst supported on carbon nanotubes](#) 2005

本文读者也读过(3条)

1. [谢林. 许孟. 张云松. 李婷. 王仁国. 雷三忠. XIE Lin. XU Meng. ZHANG Yun-song. LI Ting. WANG Ren-guo. LEI San-zhong](#) [混酸预处理多壁碳纳米管吸附Cr³⁺性能的影响](#)[期刊论文]-[四川农业大学学报](#)2010, 28(2)
2. [刘华平. 程国安. 彭宣斌. 郑瑞廷. 赵勇. Liu Huaping. Cheng Guoan. Peng Yibin. ZHENG Ruiting. Zhao Yong](#) [碳纳米管负载Ni催化剂制备碳纳米管的研究](#)[期刊论文]-[北京师范大学学报\(自然科学版\)](#) 2005, 41(1)
3. [许爱忠. 中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室\(北京\). 中国矿业大学北京校区资源开发工程系\(北京\). 阳明书. 胡晓明. 江雷](#) [多壁碳纳米管的酸氧化处理](#)[会议论文]-2002

引证文献(4条)

1. [项丽](#) [应用纳米碳管固相萃取环境中有机污染物研究进展](#)[期刊论文]-[安徽农学通报](#) 2008(21)
2. [熊亮. 杨喜昆. 徐明丽](#) [Pt-Ni合金/多壁碳纳米管作为直接甲醇燃料电池阳极材料](#)[期刊论文]-[热加工工艺](#) 2012(16)
3. [张晓明. 王洪艳. 李俊锋](#) [改性MWNTs/纳米HA/PLA骨修复材料的制备](#)[期刊论文]-[吉林大学学报\(工学版\)](#)

2008(4)

4. [杜建平](#). [赵瑞花](#). [于峰](#). [陈树伟](#). [李瑞丰](#) [纳米碳颗粒在催化中的应用及前景](#) [期刊论文]-[材料导报](#) 2010(17)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxyjyyy200607003.aspx