

埃洛石纳米管的填充改性技术综述

赵普祥,冯悦,龙远辉,周友全,刘明贤*

(暨南大学化学与材料学院,广东 广州 511443)

摘要: 纳米管的填充改性技术是制备高性能复合材料和功能材料的重要手段,利用埃洛石纳米管(HNTs)腔内的限域效应可以控制纳米填充物的形态、尺寸以及物理化学性质,从而赋予其特定的功能。近年来,人们发现金属颗粒、高分子链和小分子有机物可以进入HNTs管腔,进而通过多种物理化学方法发展了HNTs的填充改性技术。在研究HNTs结构性质的基础上,全面总结了HNTs的管内填充技术,概述了比较成熟的金属及其氧化物等纳米粒子填充HNTs管的方法,其中填充的物质主要包括金属单质Ru、Au、Ag、金属氧化物 Fe_3O_4 和Cu-Ni合金等,对填充中用到的改性剂或表面活性剂的种类和性质也进行了介绍,为HNTs填充技术的应用开发工作提供参考。同时,指出了HNTs管内填充改性技术的未来发展方向,主要包括如何精确控制管内粒子成分、形貌、尺寸和填充比例,以及如何满足不同应用场所对更多种类的管内填充物的需求。

关键词: 埃洛石;管内填充;金属粒子;形貌;改性

中图分类号: TQ12

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)03-0485-10

引文格式: 赵普祥,冯悦,龙远辉,等. 埃洛石纳米管的填充改性技术综述[J]. 材料研究与应用,2022,16(3):485-494.

ZHAO Puxiang, FENG Yue, LONG Yuanhui, et al. Filling Technology of Halloysite Nanotubes[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3): 485-494.

1 背景介绍

纳米技术的一个重要研究领域就是纳米结构的调控和纳米组装,纳米材料内部空间的填充是一项有意义的挑战性的工作。人们一方面开发填充纳米材料的孔隙对纳米材料的本身性质和功能的影响,另一方面持续研究可填充的纳米材料,比如介孔二氧化硅、碳纳米管等具有内部空间的多孔材料。填充了金属、无机或有机小分子或高分子的纳米颗粒,在能源化工、生物医药、功能材料等领域具有重要的应用前景。近年来,埃洛石作为管状纳米材料受到了愈来愈多的重视。埃洛石纳米管(英文名为Halloysite Nanotubes简称HNTs),分子式为 $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$,是天然环

状的硅酸盐粘土类矿物。HNTs为细长管状结构,管内中空,长度约200—2000 nm、直径约50—70 nm、内径约10—20 nm^[1],其形态和晶体结构如图1所示。

由于HNTs具有较高的机械性能、吸附能力、稳定的水分散性,以及良好的生物相容性,使得HNTs在生物医学领域中表现出巨大的潜力,目前广泛地被应用于组织工程支架、伤口愈合敷料、药物输送和生物传感器中^[2-3]。同时,由于HNTs具有很强的止血能力,可以促进伤口的愈合,基于此功能研制的壳聚糖-HNTs复合海绵可用作皮肤伤口愈合材料^[2];另一方面,HNTs管内的限域空间,也使其在催化、吸附、药物传递、防腐、酶固定等领域中有着很重要的应用^[4-7]。尤其是在催化领域中,HNTs催化性能的好坏取决于催化剂粒径的大小,如Ru催化剂^[8-9];

收稿日期:2022-02-22

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52073121);广东省自然科学基金项目(2019A1515011509);广州市科技计划项目(202102010117);中央高校基本科研业务费专项资金项目(21622406)

作者简介:赵普祥(1997-),男,山东省潍坊市人,硕士研究生,主要研究方向为纳米生物材料,E-mail:389100288@qq.com。

通信作者:刘明贤(1982-),男,博士,教授,主要研究方向是纳米生物材料,E-mail:liumx@jnu.edu.cn。

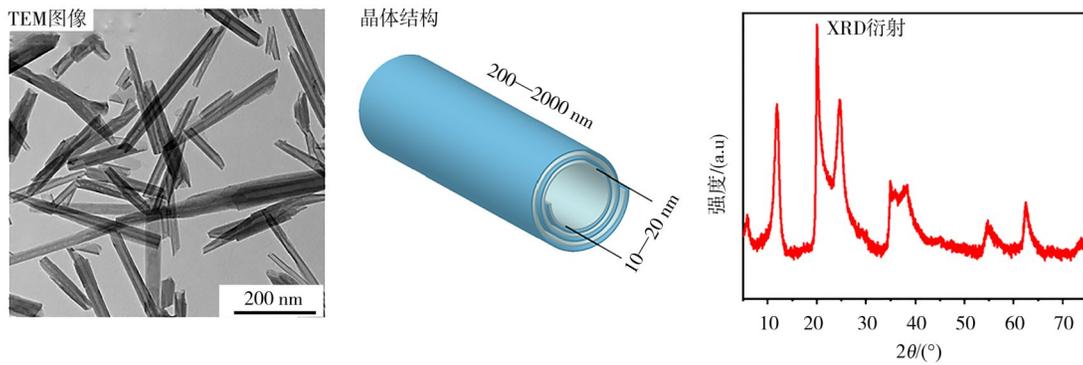


图1 HNTs的形态和晶体结构

Figure 1 Morphology and crystal structure of HNTsn

而HNTs的管腔可以限制粒子在其管内的生长,从而得到理想尺寸的纳米微粒。

HNTs管内管外的组成不同,其管腔内壁是由Al—OH基团组成,管外表面是由Si—O—Si基团组成。故此,HNTs的管腔内外分别带有正电荷和负电荷^[10]。由于同性电荷相互排斥,这就给金属阳离子进入管腔内带来一定的困难。近年来,越来越多的改性剂、表面修饰剂等被加入到HNTs管腔内,使其内表面的物理化学性质得到改变,从而使得各种阳离子进入到HNTs管内,制备出不同的HNTs复合材料并应用于各种领域中。本文重点介绍了几种金属颗粒及金属氧化物进入HNTs管腔中的方法。

2 不同金属纳米粒子的填充

2.1 Ru纳米粒子的填充

近年来,基于对Ru纳米粒子结构的研究有很多,尤其是在反应速率和选择性反应等方面^[11-15]。Ru在催化方面具有很强的活性,尤其是Ru基催化剂在氧化还原反应中的催化效果明显,如烃类加氢反应、燃料电池的甲醇氧化和水解生成氢的反应等^[16-18]。而Ru在许多反应中的活性取决于他的粒径,其中5—10 nm的Ru粒子具有相对更强的催化活性^[9-10],而HNTs管的限域空间可以很好的满足这一点,其管内空间会限制Ru粒子的长大,从而控制小颗粒Ru的产生,使之粒径能够局限在一定的范围内。

Stavitskaya^[19]等通过EDTA(乙二胺四乙酸)、尿素和丙酮咪有机试剂对HNTs进行表面改性,形成金属配体复合物,而后再将改性后的HNTs与RuCl₃分散于乙醇中,加入NaBH₄水溶液还原Ru³⁺。

反应结束后离心洗涤去除副产物,再将沉淀溶解到乙醇中,加入RuCl₃后重新超声分散,然后用NaBH₄对Ru配合物进行洗涤和还原,得到Ru质量分数为2%的HNTs@Ru。从TEM照片(图2)可以清晰地看到Ru颗粒在管内的分布,为了防止纳米颗粒在纳米管的外部形成,在合成过程完成后对样品进行多次清洗,去除游离的和外部生长的Ru;而通过粒径分布图(图2)可以看到,由此方法得到的管腔内粒径绝大部分在2—5 nm之间,根据改性剂的不同略微存在区别。

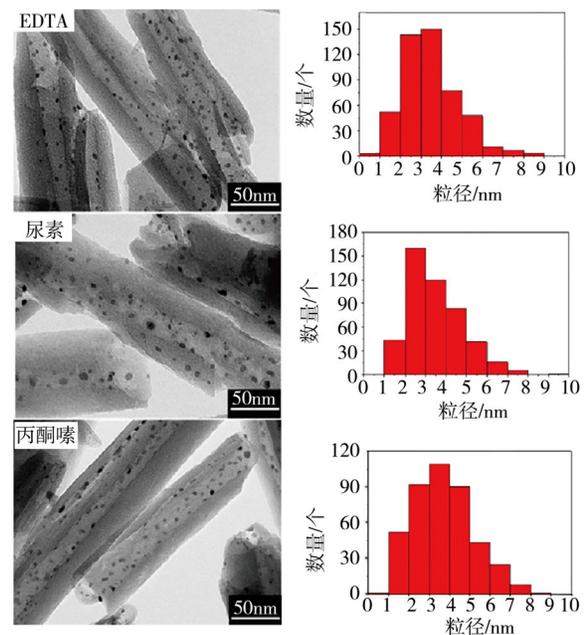
图2 HNTs改性样品的TEM图像和粒径分布^[19]

Figure 2 TEM images and particle size distributions of HNTs modified by different organic reagents

Vinokurov^[20]等也做了对 HNTs 内部填充 Ru 的研究,在 HNTs 中加载粒子的主要困难是其带正电荷的内表面产生静电排斥,限制了离子的加载,因此需要对 HNTs 的内表面进行改性处理。采用希夫碱络合法使 HNTs 管内产生希夫碱基配体,使之对外来离子的排斥减小甚至消除,辅助金属阳离子进入纳米管腔内,并且希夫碱基与金属离子结合后不会产生聚集现象。最终样品中 Ru 的粒度分布取决于希夫碱基的种类,他们可以与有机配体增强 Ru³⁺ 嵌层结合,制备改性 HNTs 材料,然后通过该材料制备 HNTs@Ru。首先将 HNTs 分散在水合肼或者尿素中,分别加入糠醛、水杨醛或丙酮,搅拌并加热至 80 °C 以形成希夫基底。然后将不同浓度的 RuCl₃ 乙醇溶液与其混合,搅拌该混合物并加热至 80 °C 进行反应。最后用硼氢化钠水溶液还原纳米管内部的 Ru³⁺,再用蒸馏水将 HNTs@Ru 复合材料离心洗涤后干燥。TEM 结果表明,金属 Ru 粒子均匀分布在

HNTs 管腔内部,且经低浓度 RuCl₃ 溶液制备出的样品中 Ru 粒子在管腔内分布更均匀,说明其有更好的核壳结构;EDX 结果表明,样品中存在强烈的 Ru 信号,且 RuCl₃ 溶液浓度越高制备得到的样品中 Ru 含量越高。

Glotov^[21]等提出了用不同链长的烷基三乙氧基硅烷修饰 HNTs 外表面,使之具有一定的疏水性,而由烷基形成的疏水性外壳阻止了 Ru³⁺ 吸附到纳米管的外表面,使其被迫进入亲水性的 HNTs 内腔。先将 HNTs 用过氧化氢煮沸,以去除其中的有机杂质,离心洗涤后将其溶于甲苯中,然后分别加入丙基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷,以对其外表面进行改性,得到疏水性的 HNTs。将改性后的 HNTs 与氯化钌溶液均匀混合,然后滴加硼氢化钠还原 Ru³⁺,最后经洗涤干燥后,得到样品 Ru@HNT,整个过程如图 3 所示。

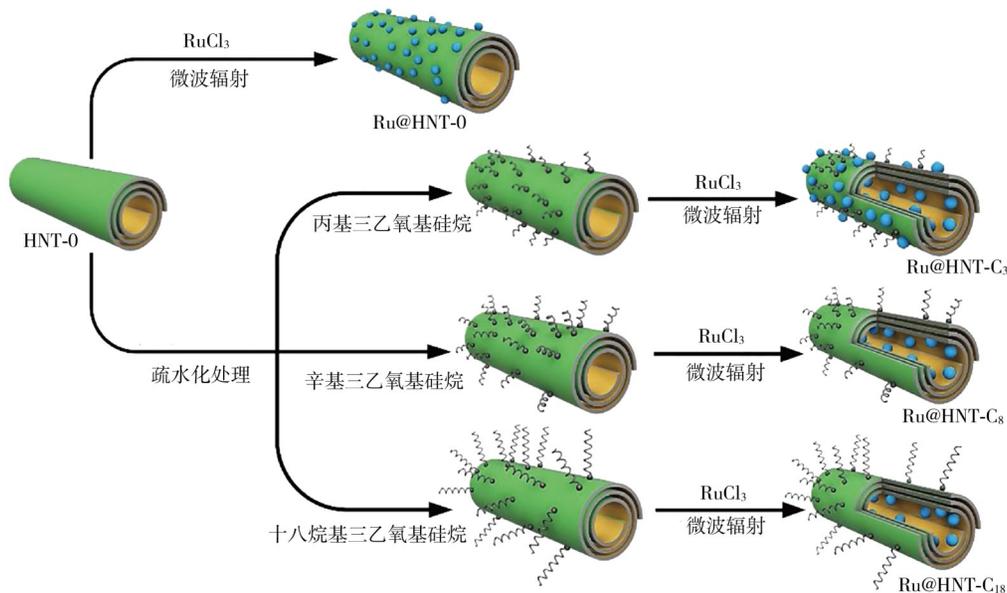


图 3 不同条件下的 Ru@HNT 合成示意图^[21]

Figure 3 Schematic illustration of synthetic Ru@HNT under different conditions

经不同链长硅烷改性后的 HNTs 的疏水性不同,链长越长,其疏水性越好,反之链长越短,其疏水性相对就越差。同时,HNTs 外表面硅烷的存在也会影响其管腔内 Ru 粒子的粒径大小。TEM 结果显示:没有经过表面疏水改性处理的样品 Ru@HNT-0,其 Ru 粒子是分布在 HNTs 的管外,且粒径多在 2 nm 以下;而经过疏水改性的样品与 Ru@HNT-0 相比,Ru 粒子主要存在于管腔内,其平均粒径增加了 3—5 nm。Ru@HNT-C₃ 与 Ru@HNT-C₈ 样品中 Ru 粒子的粒径分布非常相似,其平均为 3.4—3.7

nm。而用十八烷基三乙氧基硅烷改性后的 Ru@HNT-C₁₈ 样品中 Ru 粒子粒径更大,平均为 4.8 nm。

综上所述,使用有机试剂改性 HNTs、络合剂连接 HNTs 内壁和阳离子、硅烷对 HNTs 进行疏水改性的方法,均能够有效地将 Ru 粒子填充进 HNTs 的管腔内部,虽然改性方式不同,但最终目的都是迫使带有正电荷的 Ru³⁺ 进入到带有正电性的 HNTs 管内,从而达到管内填充的效果。比较而言,硅烷改性 HNTs 的操作更为简便,但该方式更侧重于在物理

层面上获得填充 Ru 粒子的 HNTs, 而对 HNTs 内壁进行接枝有机配体而得到的复合材料无疑更为稳定。

2.2 Ag、Au 纳米粒子的填充

Ag 纳米颗粒具有独特的物理化学及生物特性, 从而在抗菌、催化、光学和生物等方面引起了广泛的关注。此外, Ag 纳米颗粒在室内污染物甲醛的催化反应中也具有较高的催化活性, 这增加了其在催化方面的潜在应用^[22-25]。故此, Ag 粒子在纳米管中的填充研究也得到了材料科研人员的广泛关注。

Ouyang^[26]等通过简单的浸渍方法, 实现了将 Ag 纳米粒子选择性加载在 HNTs 管腔内外, 并提出可以通过该方法来实现 HNTs 管内表面的选择性加载。首先用酸溶剂预处理 HNTs 管状物, 以扩大管内表面的缺陷, 然后浸泡金属源, 通过腔内的有机基与内表面缺陷协调使金属离子进入腔内, 最后加热分解金属源, 得到金属或金属氧化物装饰的纳米管。为了扩大 HNTs 管腔的直径, 促进金属离子的吸附, 先将 HNTs 浸入硫酸中并在 60 °C 下搅拌, 然后过滤洗涤以去除所有浸出的 Al^{3+} 离子, 经干燥后获得膨胀的 HNTs 样品。为了进行 Ag 离子的填入, 先将硝酸银和醋酸银分别溶解在蒸馏水中, 在超声作用下将改性 HNTs 分散到 Ag 溶液中, 通过抽真空使 Ag^+ 注入 HNTs 腔中, 经洗涤并干燥后, 在 400 °C 加热下形成金属 Ag 粒子, 所形成的 Ag 粒子不仅存在纳米管的管腔内还存在于管腔外, 尤其是硝酸银为原料所制备的样品 (图 4)。根据硝酸根离子与醋酸根离子对 HNTs 表面的作用不同, 最终产生的复合材料中 Ag 粒子生长的位置也不同, 这是由于硝酸盐和醋酸盐的两个阴离子自由基 (NO_3^- 和 CH_3COO^-) 的物理化学性质、电负性和极性均有很大的不同, 这可能会引起表面位点的选择性粘附或配位不同。

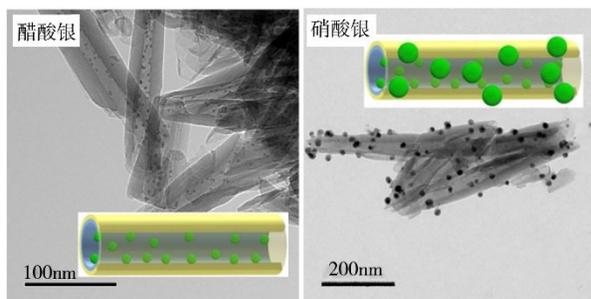


图 4 醋酸银和硝酸银为原料制备出的 Ag 粒子改性 HNTs 样品 TEM 图像^[26]

Figure 4 TEM images of Ag modified HNTs prepared in silver acetate and silver nitrate solutions

另外, 虽然目前已经报道了一些在纳米管内部形成贵金属的合成方法, 但他们的制造路线通常很缓慢, 步骤繁琐, 且需要高温条件和特殊仪器^[27-30]。Wiley^[31]等研究出了一种快速、高产的低温合成 HNTs 管内生长金属粒子的方法。用乙醇/甲苯、油酸、油胺表面活性剂和抗坏血酸还原剂与 $HAuCl_4$ 结合, 通过加热, 导致靶向纳米结构的生长, 从而合成 HNTs@Au, 该过程如图 5 所示。首先将 HNTs 和 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, 以及乙醇和甲苯溶剂、少量的油酸 (OAc) 和油胺 (OAm) 表面活性剂加入烧杯中进行混合, 一边搅拌一边将该混合物加热至 55 °C, 然后往混合物中加入 10 mg 的抗坏血酸还原剂, 观察到溶液的颜色迅速从浅黄色转变为黄色, 再转变为深紫色溶液, 表示有 Au 粒子生成, 为了去除游离在 HNTs 管外的 Au 粒子, 将其分散在甲苯溶液中离心洗涤多次, 干燥后得到样品。结果表明, HNTs 管腔中的 AuNPs (Au 纳米颗粒) 直径在 6.5—7.5 nm 之间, 颗粒与颗粒间的空隙约为 2.5 nm (图 6)。

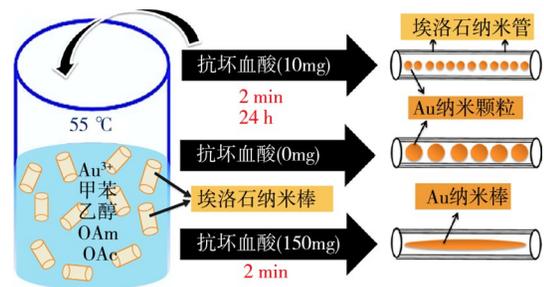


图 5 不同反应条件下 AuNPs/NRs 在 HNTs 管内的原位生长示意图^[31]

Figure 5 Schematic diagram of in-situ growth of AuNPs/NRs inside HNTs under different reaction conditions

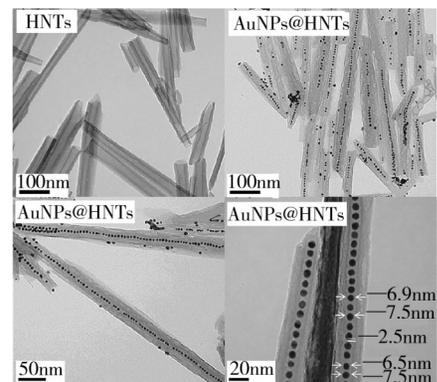


图 6 HNTs 及不同倍率下 AuNPs@HNTs (抗坏血酸用量为 10 mg) 的 TEM 图^[31]

Figure 6 TEM images of HNTs and AuNPs@HNTs (ascorbic acid dosage of 10 mg) at different magnifications

为了探索表面活性剂的用量,实验中将溶剂的量增加了4倍,表面活性剂和还原剂的量保持不变,待反应12 h后发现,HNTs管内的Au粒子粒径增大,直径在8.5—9.5 nm之间,同时颗粒间距也增加到4 nm以上且可以观察到有明显的颗粒聚集现象。当不加入还原剂抗坏血酸,其他条件不变的情况下,反应24 h后发现,获得的Au粒子的粒径更大;当抗坏血酸的加入量达到150 mg时,颗粒与颗粒之间的间距缩小,直到两两相连,形成AuNR,即Au纳米棒。由于Au纳米颗粒具有独特的尺寸、优异的生物相容性和良好的光稳定性,从而被应用于癌症的光热治疗领域中。Liu^[32]等首先采用了一种纯化HNTs的方法^[33]提纯HNTs,然后通过上述方法合成了HNTs管腔内部填充金纳米棒(GNRs)的Au-HNTs,再将化疗药物DOX和牛血清白蛋白(BSA)通过物理吸附法吸附在HNTs的表面,最后用乙醇触发Au-HNT-DOX@BSA复合物的聚集形成,这是一种快速、高效、方便的合成方法。为了增强乳腺癌细胞对Au-HNT-DOX@BSA的特异性摄取,叶酸(FA)作为一种靶向配体结合到Au-HNT-DOX@BSA表面,形成Au-HNT-DOX@BSA-FA,最后将所设计的化疗和光热治疗平台用于协同治疗乳腺癌。

综上所述,两种方法,均是通过改变HNTs的管腔内壁表面化学环境,来使Au、Ag离子进入到管内,进而通过还原剂的作用使之产生Au、Ag纳米颗粒或纳米棒。经油酸、油胺改性方法得到的复合材料颗粒较大,填充效果较明显。而酸蚀刻改性后制备的复合材料中,Ag粒子的颗粒小且少,排布不规

则,填充量相对较少,但酸蚀刻的改性方法简单易行,适宜于批量生产。

2.3 合金纳米粒子的填充

随着时代发展,汽柴油发动机的汽车数量的大量增加,低成本且高性能的汽车排气催化剂变得非常重要^[34-36]。目前尾气处理所采用的催化剂多为铂、铂族金属合金(PGM)等,其成本昂贵,而过渡金属Cu、Ni纳米合金可以很好的替代PGM基催化剂,因为他们对一些气体反应具有良好的催化活性,比如有机分子的部分氧化,甲醇水汽重整和费托反应合成气体等^[37-42]。

Ariga^[43]等用柠檬酸钠(CA)做载体,使Cu和Ni进入到HNTs的管内。在pH值为6—7的水溶液中,带负电荷的柠檬酸离子与 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 相互作用,作为阳离子传递配体,选择性地将 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 分散到带正电荷的 AlO_x 内部。首先将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在乙醇和超纯水的混合溶液中,再加入 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液,获得均匀的蓝色溶液。然后加入HNTs,通过循环抽真空来实现镍盐和铜盐的加载,在80 °C下用联氨处理,将阳离子转化为所需的Cu-Ni粒子。最后经洗涤、干燥,在300 °C氩气环境下退火3 h,形成合金纳米颗粒。加入柠檬酸盐处理过的HNTs与Cu、Ni复合后粒子生长在管内,而没有添加柠檬酸盐的情况下Cu-Ni粒子只在HNTs管外形成,因为金属阳离子只吸附在带负电荷的硅氧化物外表面(图7)。Cu、Ni的EDS信号同样也能证明Cu、Ni粒子只分布在纳米管内部,而Si、O、Al粒子分布在样品的整个区域(图8)。

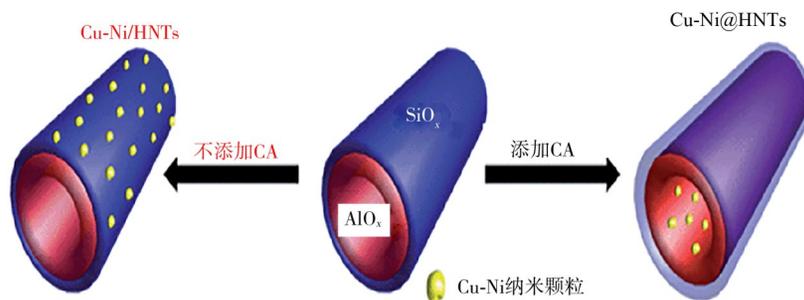


图7 添加或不添加柠檬酸钠(CA)的情况下Cu-Ni粒子在HNTs上选择性生长示意图^[43]

Figure 7 Schematic illustration of the selective dispersion of Cu-Ni NPs over HNTs in the absence or presence of citrate (CA)

综上所述,Cu-Ni合金通过配体辅助后金属阳离子可还原沉积在HNTs内部,也证明了天然的HNTs具备管内负载金属粒子的能力,并且使其具

有良好的催化性能。目前,在向HNTs管内填充合金方面的研究相对较少,这也是当前以及今后HNTs改性和利用的一个重要研究方向。

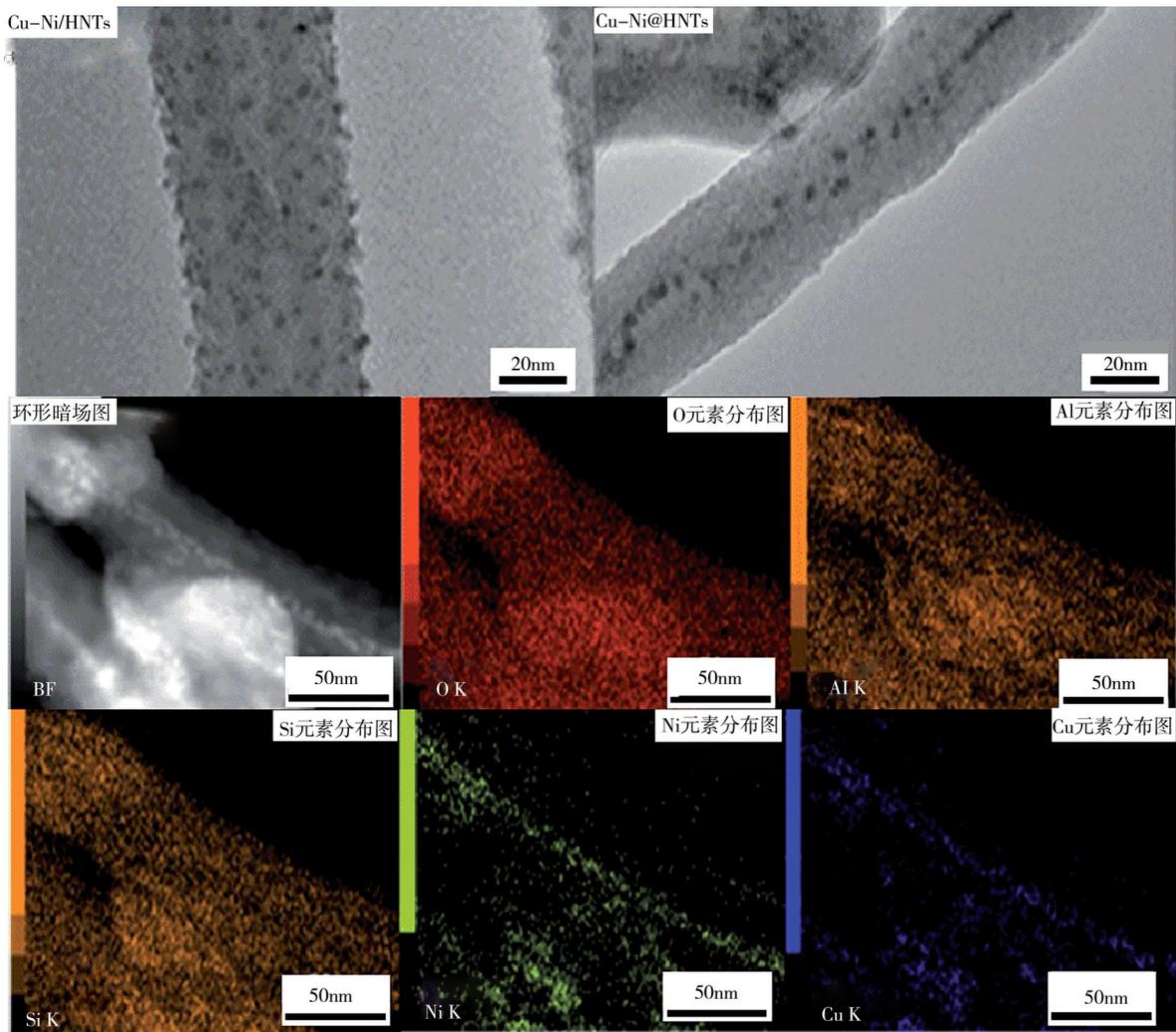


图8 Cu-Ni/HNTs和Cu-Ni@HNTs的TEM图像、Cu-Ni@HNTs的环形暗场图像及对应的元素分布图^[43]

Figure 8 TEM images of Cu-Ni/HNTs and Cu-Ni@HNTs, annular-dark field image of Cu-Ni@HNTs and corresponding elemental-mapping images

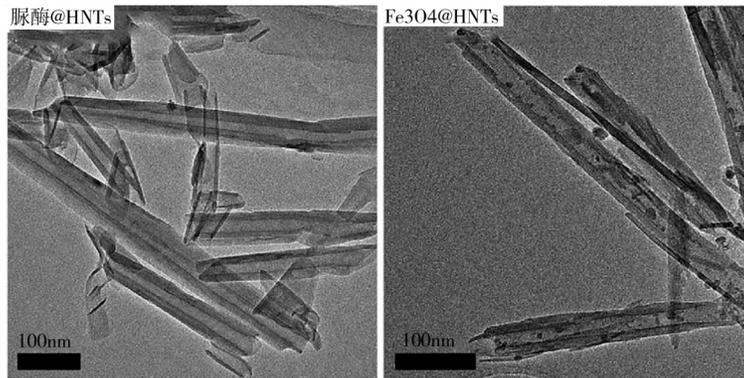
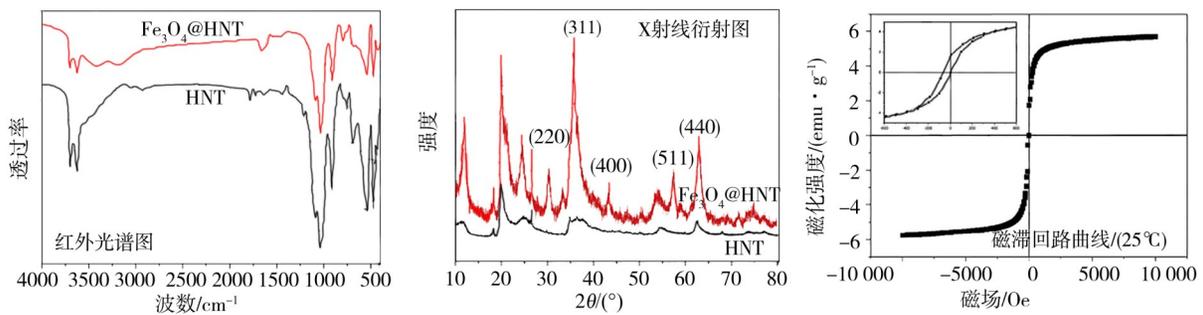
2.4 金属氧化物纳米粒子的填充

HNTs作为吸附剂,可吸收阳离子染料和重金属 $\text{Cr}^{[44-45]}$ 。同时,也可以作为光催化剂的载体,与二氧化钛纳米颗粒复合,分解二甲基蓝色染料、氮氧化物气体、甲苯、甲醇和乙酸^[46]。 Fe_3O_4 粒子又具有强磁性,则在HNTs中引入 Fe_3O_4 粒子就能够使这些吸附剂或光催化剂很容易通过磁分离进行回收。然而, Fe_3O_4 通常生长在HNTs的外表面^[47],明显影响了吸附剂或光催化剂的固定。Ma^[48]等将带负电荷的脲酶通过抽真空装入带正电荷的HNTs腔内,脲酶催化尿素水解,产生氨基甲酸酯和氨水,氨基甲酸酯进一步自发水解为氨水和碳酸分子。因此,在HNTs管腔内形成了碱性环境。当 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 从HNTs外部扩散进入管腔内部后, Fe_3O_4 纳米颗粒在

HNTs腔内形成,从而达到了在HNTs管内填充 Fe_3O_4 纳米颗粒的目的。

图9为脲酶@HNTs和 Fe_3O_4 @HNTs的TEM图。从图9可见,HNTs的形状为纳米管装,其表面光滑,管腔直径约为10—20 nm的中空管腔,而经尿素处理后 Fe_3O_4 的粒子均进入了HNTs的管腔内部,而没有附着在管外。HNTs和 Fe_3O_4 @HNTs的红外光谱及XRD谱图见图10。结果进一步表明:在HNTs的管腔中成功填充了 Fe_3O_4 纳米颗粒;HNTs中的 Fe_3O_4 粒子表现出超顺磁粒子的典型特征,具有小的滞后环和低矫顽力。

EDTA作为表面改性剂不仅可以用于Ru粒子的植入,在 Fe_2O_3 @HNTs中也可以作为络合剂将HNTs内壁Al与外来的Fe连接起来。Jana^[49]等通

图 9 脲酶@HNTs和Fe₃O₄@HNTs的TEM图片^[48]Figure 9 TEM micrographs for urease@HNTs and Fe₃O₄@HNT图 10 Fe₃O₄@HNTs 的表征^[48]Figure 10 Characterizations of Fe₃O₄@HNT

过抽真空的方法使用EDTA对HNTs内壁进行修饰,而后加入到FeCl₃溶液中,由于EDTA选择性地与管内Al表面结合,从而促进Fe在HNTs管内的吸附。随后在400℃的空气中煅烧,在HNTs的管腔内形成纳米级Fe₂O₃。实验结果显示,HNTs的管腔被Fe₂O₃纳米棒填满,而纳米棒的尺寸完全取决于HNTs的长度和内径。对管内固定的Fe₂O₃纳米棒进行EDS元素分析,也得到了明显的Fe元素信号。该复合材料具有良好的光催化活性,可以在阳光下降解有机染料。

Yuan^[50]等通过NaOH刻蚀HNTs管腔进而使得CeO₂在管内生成,利用其选择性吸附功能用于污水处理;Wan^[51]等采用简单的抽真空方法将AgNO₃加载到HNTs管腔内,再用NaOH还原成Ag₂O,用于吸附水中的I⁻。另外,zhang^[52]等用Mn(AC)₂溶液浸渍HNTs后,滴加KMnO₄溶液使MnO₂在HNTs的外表面实现了原位生长,用于工业中加氢反应的催化。Mishra^[53]等人通过用硅烷-甲苯溶液对HNTs进行改性,实现了在HNTs表面负载TiO₂,用作光催化剂。但是由于一些技术上的困难和某些离子独特的物理化学性质,而MnO₂、TiO₂等

多数金属氧化物都没有能够进入到HNTs的管腔内,这是今后要研究的难题之一。

3 结语

金属单质及合金、金属氧化物可以进入到HNTs管腔中实现表面改性和功能复合,不同纳米粒子填充的方法也不相同。Au、Ag这类贵金属,通过油酸、油胺表面活性剂,就可以使其离子成功的进入到管内;而Cu-Ni合金进入管内,则需要柠檬酸钠作为载体;同样,使用CA为载体,氧化铁却难以在管内形成,其只能依靠EDTA的络合作用来完成管内生长的这一过程。上述提到的填充改性方法,根据不同的目标物质会有不同的效果,其中核心技术是克服管内正电环境及与阳离子的相互排斥作用,从而实现管内填充的目的。

埃洛石纳米管腔填充技术的发展给纳米领域的研究拓展了空间。一方面,可以实现HNTs管内管外的双重负载,提升其利用价值;另一方面,可以控制管内粒子的形态大小,充分发挥其限域空间的作用,得到理想尺寸的纳米粒子。近年来,关于HNTs

管腔内壁改性方法的研究不断突破,有大量的合成方法实现HNTs管内填充不同的纳米粒子,生产出各种各样的功能纳米材料。从使用硫酸、盐酸等来腐蚀纳米管内壁,到使用EDTA、尿素来使纳米管内壁形成离子配位体,这些方法都可以生产出以前所不能实现的材料,同时这些方法对一些没有填充成功或者未曾尝试填充的粒子具有很好的指导作用,为以后该领域的科学研究建立了理论基础。

目前,在HNTs管腔的填充技术仍然存在一些未能攻破的难关,比如填充精度的把握、填充粒子形貌的控制,同时也无法达到百分百填充率。面对这些问题,填充技术仍然有很大的发展空间及潜在应用,这将是未来HNTs填充技术研究的一个大方向。这些难题的攻克,必将使得HNTs在管内外装载、控制管内粒子释放、制备纳米元器件等方面大放异彩,推动未来材料领域的发展。

参考文献:

- [1] LIU M, FAKHRULLIN R, NOVIKOV A, et al. Tubule nanoclay-organic heterostructures for biomedical applications [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2019, 19 (4):1800419.
- [2] LIU M, SHEN Y, AO P, et al. The improvement of hemostatic and wound healing property of chitosan by halloysite nanotubes[J]. *RSC Adv*, 2014, 45 (4):23540-23553.
- [3] MASSARO M, CAVALLARO G, COLLETTI C G, et al. Chemical modification of halloysite nanotubes for controlled loading and release [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 21 (6):3415-3433.
- [4] ABDULLAYEV E, PRICE R, SHCHUKIN D, et al. Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 7 (1):1437-1443.
- [5] DAS S, GHOSH C, JANA S. Moisture induced isotopic carbon dioxide trapping from ambient air [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 20 (4):7632-7640.
- [6] DAS S, JANA S. A facile approach to fabricate halloysite/metal nanocomposites with preformed and in situ synthesized metal nanoparticles: A comparative study of their enhanced catalytic activity [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(19):8906-8916.
- [7] WANG R, JIANG G, DING Y, et al. Photocatalytic activity of heterostructures based on TiO₂ and halloysite nanotubes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 10 (3):4154-4158.
- [8] XIAO C X, CAI Z P, WANG T, et al. Aqueous-phase fischer-tropsch synthesis with a ruthenium nanocluster catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(4):746-749.
- [9] IGLESIA E, SOLED S L, FIATO R A. Fischer-tropsch synthesis on cobalt and ruthenium: Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity [J]. *Journal of Catalysis*, 1992, 137 (1):212-224.
- [10] LVOV Y M, SHCHUKIN D G, MÖHWALD H, et al. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents [J]. *ACS Nano*, 2008, 5 (2):814-820.
- [11] CATTANEO S, NASLHAJIAN H, SOMODI F, et al. Ruthenium on carbonaceous materials for the selective hydrogenation of HMF [J]. *Molecules*, 2018; 23(8):2007.
- [12] DRAGUTAN I, DRAGUTAN V, DEMONCEAU A. Special issue on ruthenium complexes: In [J]. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2017 (z):255.
- [13] KHADZHIEV S N. Nanoheterogeneous catalysis: Definition, state, and research prospects (review) [J]. *Petroleum Chemistry*, 2016, 56(6):465-479.
- [14] BULLER S, STRUNK J. Nanostructure in energy conversion [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25 (2):171-190.
- [15] ZAERA F. Shape - controlled nanostructures in heterogeneous catalysis [J]. *Chem Sus Chem*, 2013, 10 (6):1797-1820.
- [16] CAO N, LUO W, CHENG G. One-step synthesis of graphene supported Ru nanoparticles as efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38(27):11964-11972.
- [17] KARAKHANOV E, MAXIMOV A, ZOLOTUKHINA A, et al. Dendrimer-stabilized Ru nanoparticles immobilized in organo-silica materials for hydrogenation of phenols [J]. *Catalysts*, 2017, 7(3):86.
- [18] KUSADA K, KOBAYASHI H, YAMAMOTO T, et al. Discovery of the Face-centered cubic ruthenium nanoparticles: Facile size-controlled synthesis using the chemical reduction method [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(15):5493-5496.
- [19] STAVITSKAYA A, MAZUROVA K, KOTELEV M, et al. Ruthenium-loaded halloysite nanotubes as mesocatalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Molecules*, 2020, 25(8):1764.
- [20] VINOKUROV V A, STAVITSKAYA A V,

- CHUDAKOV Y A, et al. Core-shell nanoarchitecture: Schiff-base assisted synthesis of ruthenium in clay nanotubes [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2018, 90(5):825-832.
- [21] GLOTOV A, NOVIKOV A, STAVITSKAYA A, et al. Nanoreactors based on hydrophobized tubular aluminosilicates decorated with ruthenium: Highly active and stable catalysts for aromatics hydrogenation [J]. *Catalysis Today*, 2020, 378(15):33-42.
- [22] DURÁN N, SILVEIRA C P, DURÁN M, et al. Silver nanoparticle protein corona and toxicity: a mini-review [J]. *Journal of nanobiotechnology*, 2015, 13(1):1-17.
- [23] PRADHAN N, PAL A, PAL T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 196(2-3):247-257.
- [24] DE S, HIGGINS T M, LYONS P E, et al. Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios [J]. *ACS nano*, 2009, 7(3):1767-1774.
- [25] ZHANG J, LI Y, ZHANG Y, et al. Effect of support on the activity of Ag-based catalysts for formaldehyde oxidation [J]. *Scientific reports*, 2015, 5(1):1-10.
- [26] OUYANG J, GUO B, FU L, et al. Radical guided selective loading of silver nanoparticles at interior lumen and out surface of halloysite nanotubes [J]. *Materials & Design*, 2016, 110:169-178.
- [27] ABDULLAYEV E, SAKAKIBARA K, OKAMOTO K, et al. Natural tubule clay template synthesis of silver nanorods for antibacterial composite coating [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2011, 10(3):4040-4046.
- [28] AJAYAN P M, LIJIMA S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1993, 361:333-334.
- [29] QIANG F, GISELA W, SU D S. Selective filling of carbon nanotubes with metals by selective washing [J]. *New carbon materials*, 2008, 23(1):17-20.
- [30] UGARTE D, CHATELAIN A, DE HEER W. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes [J]. *Science*, 1996, 274:1897-1899.
- [31] ROSTAMZADEH T, ISLAM KHAN M S, RICKE K, et al. Rapid and controlled in situ growth of noble metal nanostructures within halloysite clay nanotubes [J]. *Langmuir*, 2017, 33:13051-13059.
- [32] ZHANG J, LUO X, WU Y P, et al. Rod in tube: A novel nanoplatform for highly effective chemophotothermal combination therapy toward breast cancer [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(4):3690-3703.
- [33] LIU M, GUO B, ZOU Q, et al. Interactions between halloysite nanotubes and 2, 5-bis (2-benzoxazolyl) thiophene and their effects on reinforcement of polypropylene/halloysite nanocomposites [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(20):205709.
- [34] WANG W, MCCOOL G, KAPUR N, et al. Mixed-phase oxide catalyst based on Mn-mullite (Sm, Gd) Mn_2O_5 for NO oxidation in diesel exhaust [J]. *Science*, 2012, 337:832-835.
- [35] WORCH D, SUPRUN W, GLÄSER R. Supported transition metal-oxide catalysts for HC-SCR $DeNO_x$ with propene [J]. *Catalysis Today*, 2011, 176(1):309-313.
- [36] KIM C H, QI G, DAHLBERG K, et al. Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating NO_x in simulated diesel exhaust [J]. *Science*, 2010, 327:1624-1627.
- [37] HUANG T J, JHAO S Y. Ni-Cu/samarium-doped ceria catalysts for steam reforming of methane in the presence of carbon dioxide [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 302(2):325-332.
- [38] ASEDEGBEGA-NIETO E, BACHILLER-BAEZA B, GUERRERO-RUIZ A, et al. Modification of catalytic properties over carbon supported Ru-Cu and Ni-Cu bimetallics: I. Functional selectivities in citral and cinnamaldehyde hydrogenation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 300(2):120-129.
- [39] DE ROGATIS L, MONTINI T, LORENZUT B, et al. Ni_xCu_y/Al_2O_3 based catalysts for hydrogen production [J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 4(1):501-509.
- [40] LIPSHUTZ B H, NIHAN D M, VINOGRADOVA E, et al. Copper+nickel-in-charcoal (Cu-Ni/C): A bimetallic, heterogeneous catalyst for cross-couplings [J]. *Organic letters*, 2008, 19(10):4279.
- [41] LI P, LIU J, NAG N, et al. In situ preparation of Ni-Cu/ TiO_2 bimetallic catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 262(1):73-82.
- [42] YIN A, WEN C, GUO X, et al. Influence of Ni species on the structural evolution of Cu/ SiO_2 catalyst for the chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 280(1):77-88.
- [43] SANCHEZ-BALLESTER N M, RAMESH G V, TANABE T, et al. Activated interiors of clay nanotubes for agglomeration-tolerant automotive exhaust remediation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 12(3):6614-6619.
- [44] ZHAO M, LIU P. Adsorption behavior of methylene

- blue on halloysite nanotubes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 112(1-3): 419-424.
- [45] LUO P, ZHAO Y, ZHANG B, et al. Study on the adsorption of neutral red from aqueous solution onto halloysite nanotubes[J]. *Water research*, 2010, 44(5): 1489-1497.
- [46] DU Y, ZHENG P. Adsorption and photodegradation of methylene blue on TiO₂-halloysite adsorbents [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31(11): 2051-2056.
- [47] XIE Y, QIAN D, WU D, et al. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2): 959-963.
- [48] ZHENG P, DU Y, MA X. Selective fabrication of iron oxide particles in halloysite lumen [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 151: 14-17.
- [49] DAS S, JANA S. A tubular nanoreactor directing the formation of in situ iron oxide nanorods with superior photocatalytic activity [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(3): 596-603.
- [50] SONG Y, YUAN P, DU P, et al. A novel halloysite-CeO_x nanohybrid for efficient arsenic removal [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 186: 105450.
- [51] YU W, WAN Q, TAN D, et al. Removal of iodide from water using halloysite/Ag₂O composites as efficient adsorbent [J]. *Applied Clay Science*, 2021, 213: 106241.
- [52] ZHANG X, WANG P, WU X, et al. Application of MnO_x/HNTs catalysts in low-temperature NO reduction with NH₃ [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 83: 18-21.
- [53] MISHRA G, MUKHOPADHYAY M. TiO₂ decorated functionalized halloysite nanotubes (TiO₂@HNTs) and photocatalytic PVC membranes synthesis, characterization and its application in water treatment[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 4345.

Filling Technology of Halloysite Nanotubes

ZHAO Puxiang, FENG Yue, LONG Yuanhui, ZHOU Youquan, LIU Mingxian*
(College of Chemistry and Materials Science, Jinan University, Guangzhou 511443, China).

Abstract: Nanotube filling modification technology is an important means to prepare high-performance composite materials and functional materials. The space limiting effect of the halloysite nanotubes (HNTs) lumen can control the morphology, size and physicochemical properties of nanoparticles, thereby giving them specific functions. In recent years, it has been discovered that metal particles, polymer chains and small molecular organics can enter the lumen of HNTs, and the filling modification technology of HNTs has been developed through a variety of physical and chemical methods. On the basis of many years' researches on the structural properties of HNTs, this review paper comprehensively summarizes the tube filling technology of HNTs, and outlines the methods of filling tubes with metals, metal oxides, and alloys. Filled nanoparticles include pure metals, such as Ru, Au, Ag, metal oxides, such as Fe₃O₄ and metal alloy, such as Cu-Ni, etc. The types and properties of modifiers or surfactants used in filling are also introduced. The purpose of this paper is to provide some insights for the application and development of HNTs filling technology, and development direction of HNTs filling modification technology was also discussed. The future development of HNTs filling modification technology may include how to control the particle morphology, size and filling ratio and how to develop more types of nanoparticles according to the needs of different applications.

Keywords: halloysite; tube filling; metal particles; morphology; modification

(学术编辑: 孙文)