文章编号：1001-3555(2019)01-0090-12

非共价键功能化石墨烯/碳纳米管负载型金属配合物催化剂及催化反应中的应用

汪兵洋[1,2]，郑治文[1,2]，赵　康[1,2]，杨　磊[1*]，刘建华[1*]，夏春谷[1]
(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室，甘肃 兰州 730000；
2. 中国科学院大学，北京 100000)

摘要：碳材料(石墨烯、碳纳米管)具有超大的比表面积、高机械强度、化学稳定性、环境友好等特点，使得其作为一类新型非均相催化剂的优良载体，固载的金属配合物催化剂在许多催化反应中得到了广泛的应用. 由于弱相互作用(π-π 键、氢键、静电)功能化可以有效的保护碳材料的完整性，从而更好地发挥碳材料本身的优异性能. 通过改变温度、溶液极性、外场力来调控非共价键功能化碳材料催化剂在催化反应中载体与催化剂的吸附与分离，使其具有均相催化剂优良的催化活性和多相催化剂的可回收性. 综述了近些年来非共价键功能化石墨烯和碳纳米管固载的金属配合物催化剂在催化反应中的研究进展.

关键词：石墨烯；碳纳米管；金属配合物；非共价键；催化
中图分类号：O643.32　　**文献标志码**：A

近年来随着绿色化学和可持续化学发展的推动，开发经济和环保的催化体系是当今催化领域发展面临的最主要问题. 金属配合物催化剂具有较高的催化活性和选择性，但是具有难分离、循环使用性和分散性能差、活性组分易流失、成本较高等缺点. 鉴于此，将金属配合物催化剂固载到固体材料上的研究越来越吸引科研人员的兴趣[1-5]. 常见的固体材料载体如分子筛、二氧化硅、氧化铝等已被广泛的应用，但是在一些方面存在不足，如表面可修饰性、导电性、分散性等. 在常见的固体材料载体不足方面，石墨烯和碳纳米管作为一种拥有独特结构和优异性能的新型催化材料载体具有一定的优势并成为现阶段热点研究领域(图 1).

碳纳米管，又叫巴基管，作为一维纳米材料，具有质量轻、许多优异的理化学性能. 碳纳米管可以认为是由石墨烯片绕中心按一定角度卷曲而成的无缝、中空纳米管，可以根据石墨烯片的层数可分为：单壁碳纳米管(Single-walled Carbon nanotubes，SWCNTs)和多壁碳纳米管(Multi-walled Carbon nanotub，MWCNTs)[6-7].

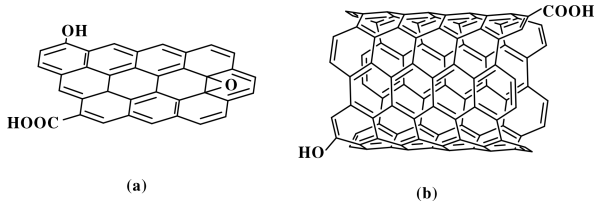

图 1 石墨烯 (a) 和碳纳米管 (b)
Fig.1 A possible structure of Graphene (a) and Carbon nanotubes (b)

石墨烯是一种单层二维呈蜂窝状的晶格结构的固体纳米材料，其理论热导率可达 5000 W/(m·K)，强度达 130 GPa 和载流子迁移率达 15 000 cm^2/(V·S)，可应用于化学、生物医学、传感器、高性能组件等众多方面，巨大而广泛的应用前景使之成为全球瞩目的新型战略性材料. 石墨烯衍生物包括氧化石墨烯(graphene oxide，GO)、还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide，RGO)[8-10].

石墨烯和碳纳米管作为催化剂载体的共性：1)具有长程有序的 π 键电子结构使其具有“非共价键功能化性”、强的吸附作用和易于与催化活性中心

收稿日期：2018-01-15；**修回日期**：2018-01-29.
基金项目：国家自然科学基金项目(No. 21673260；21373248)，中国科学院“西部之光”—“西部青年学者”项目 A 类(The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21673260；21373248). CAS “Light of West China” Program A).
作者简介：汪兵洋(1992-)，男，E-mail：wangbingyang@licp.cas.cn (Wang Bing-yang(1992-)，Male，Master's degree. Tel：0931-4968058；E-mail：1812986205@qq.com).
* 通讯联系人，E-mail：lyang@licp.cas.cn，jhliu@licp.cas.cn

产生特殊的协同效应；2)有效的调控金属的催化中心的反应活性；3)具有较高比表面积，易于分散和稳定催化活性位点；4)具有优良的导电能力，使其有效的提高电催化和光催化效率；5)结构中含有大量的亲水基团(羧基、羟基等)以及未被氧化的苯环或共轭苯环，使其呈现出特殊的亲水-疏水两亲性能，结构的“两亲性”影响其在反应体系中的分散情况及反应的传质. 基于石墨烯和碳纳米管作为一种拥有独特性能催化材料载体的特点，科学家们发展了两种功能化石墨烯和碳纳米管的方法：共价键功能化和非共价键功能化. 共价键功能化利用碳纳米管和石墨烯含有的大量的羟基、羧基、环氧基等含活性官能团与其活性分子之间进行化学反应[11-12]，主要包括羧基酰胺化反应、环氧基开环反应、碳金属化反应等，来实现功能化石墨烯固载材料. 非共价键功能化，即通过氧化石墨烯与有机小分子之间的非共价键的相互作用(如 π-π 相互作用，氢键作用，离子键、静电相互作用)来实现功能化. 陈松丛等[13]已经综述了共价键功能化碳材料在催化反应中的应用，我们主要综述非共价键功能化碳材料及在催化反应中的应用.

1 非共价功能化及可逆效应

相比共价键功能化，非共价键功能化因其对石墨烯/碳纳米管结构的破坏性最小，可以更好地保持发挥石墨烯/碳纳米管本身的优异性能而备受研究者的重视[14]. 石墨烯或者碳纳米管的碳原子主要以 sp^2杂化形式存在，形成了一个高度离域的 π 体系，利用其与有机小分子之间的非共价键的相互作用来实现功能化碳材料. 该方法的优点是不会扰乱石墨烯/碳纳米管表面离域的共轭 π 电子结构，而且可以提高石墨烯/碳纳米管与其它材料的相容性和尽可能保留石墨烯/碳纳米管独特的各项性能. 非共价键结合的功能化改性分为四类：π-π 键相互作用[15-16]、氢键作用[17-18]、离子键作用[19]以及静电作用[20]. 碳材料载体与金属配合物都具有的共轭结构，采用边面堆积或中心偏离的平行堆积形成共轭作用[2-1]. 目前主要是通过 π-π 键相互作用对碳材料改性，利用含大 π 共轭体系取代金属配合物催化剂吸附到石墨烯/碳纳米管的表面，形成固载型催化材料. 例如，芘及其衍生物可与石墨烯/碳纳米管之间通过 π 电子堆积作用形成强的范德华力，这是比较常见的非共价功能化石墨烯/碳纳米管物质之一，有利于其在水或其它有机溶剂中稳定. 其它具有 π 电子结构的物质也被广泛应用于石墨烯/碳纳米管的非共价修饰中，主要是蒽及其衍生物、联吡啶、酞菁、聚丙烯酸酯等(图 2).

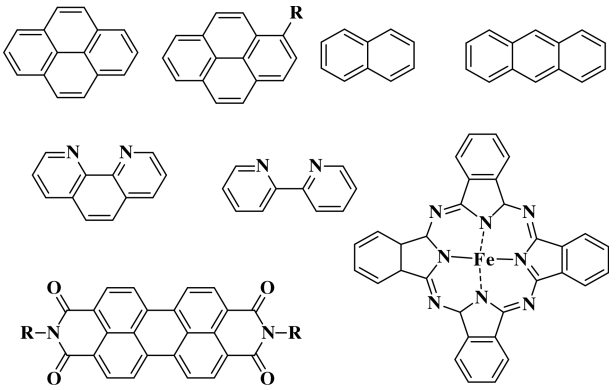

图 2 部分负载在石墨烯和碳纳米管的多环芳烃分子及其衍生物

Fig.2 Some polyaromatic molecules that have been immobilized on the surface of chemically derived graphenes and carbon nanotubes

这种非共价键负载的催化剂大部分都具有可逆效应，也称回旋镖效应(boomerang effect)[22]. 由于催化剂通过非共价效应负载在石墨烯/碳纳米管上，这些作用力极易受到温度，溶液极性，外场力等影响. 在反应的过程中，催化剂活性部位会与石墨烯发生暂时性的分离，使得催化活性位点与反应物充分接触，从而提高催化效率，反应结束后，催化剂与载体重新结合，达到催化剂可以循环利用的效果.

2 石墨烯负载型

石墨烯是一种具有 sp^2结构的碳材料，具有较高的比表面积、良好的化学稳定性、本身具有一定的催化作用，使其成为理想的催化载体材料. 非共价键功能化石墨烯固载含有钯、铱、钌、铑等金属配合物，应用于偶联、加氢、烯烃复分解等反应，表现出优异的催化活性和循环使用性.

2.1 含芘及其衍生物

芘(Py)及其衍生物具有 π 电子共轭体系，可以与石墨烯进行 π-π 共轭作用. 氧化石墨烯负载含芘的有机小分子催化剂是现阶段最为主要的非共价键功能化石墨烯的一种.

最近，Sabater 等[23-24]通过 π-π 共轭作用，制备出系列还原氧化石墨烯负载离子液体功能化的

Pd、Ru 等金属卡宾配合物催化剂：*r*GO-Py-M、(M=Pd 或 Ru)，在 Hydrodefluorination、烯烃加氢反应、醇脱氢反应和氟代芳烃反应中表现出良好的催化活性，同时具备很好的可重复使用性(图 3).

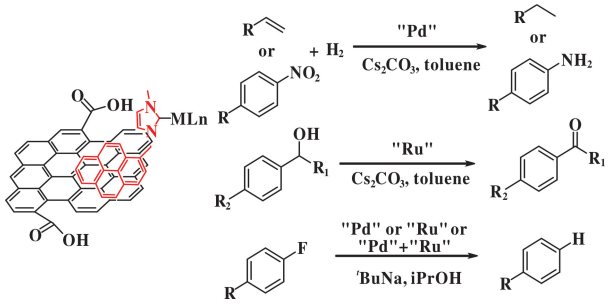

图 3 GO-Py-M 的可能结构和催化反应[23-24]

Fig.3 A possible structure of GO-Py-M and catalytic reaction[23-24]

Kim 课题组[25]用芘取代的咪唑类离子液体(PILs)，然后通过其 π-π 共轭作用负载氧化石墨烯上，制备出催化剂：GO-Py-OMs，应用于碱金属氟化物(MFs)的双分子亲核取代反应(图4).该催化剂明显促进碱金属氟化物的反应，主要原因是咪唑盐的活性部位发生的相转移效应以及 MFs 和芘的阳离子-π 效应，降低了碱金属与氟之间的静电效应. 催化剂负载在氧化石墨烯上，使得该催化剂可以循环多次使用. 氧化石墨烯、芘基团、咪唑盐三部分共同促进反应发生，起到很好的协调作用.

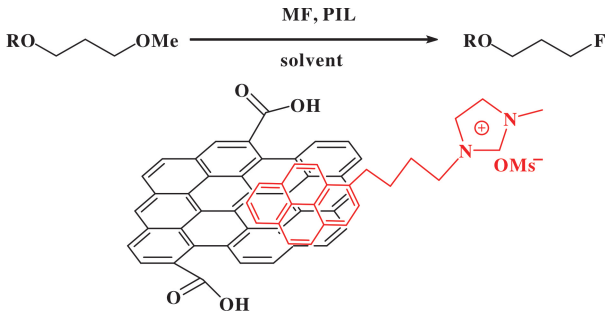

图 4 GO-Py-OMs 的可能结构和催化反应[25]

Fig.4 A possible structure of GO-Py-OMs and catalytic reaction[25]

Schulz 课题组[26]合成出 3 种芘取代的钌配合物催化剂：C1、C2、C3(图5)，该催化剂含有氮杂环配体、苯亚甲基醚配体，通过进一步与氧化石墨烯反应，将 C1、C2、C3 固载 GO 表面，制备出固载催化剂：GO-C1、GO-C2、GO-C3. 在催化烯烃复分解反应时，研究人员发现 GO-C2 催化剂效果最好. 与 GO-C1、GO-C2 催化剂相比，含有两个芘 C3 催化剂循环利用性较差，对此研究人员提出了一些解

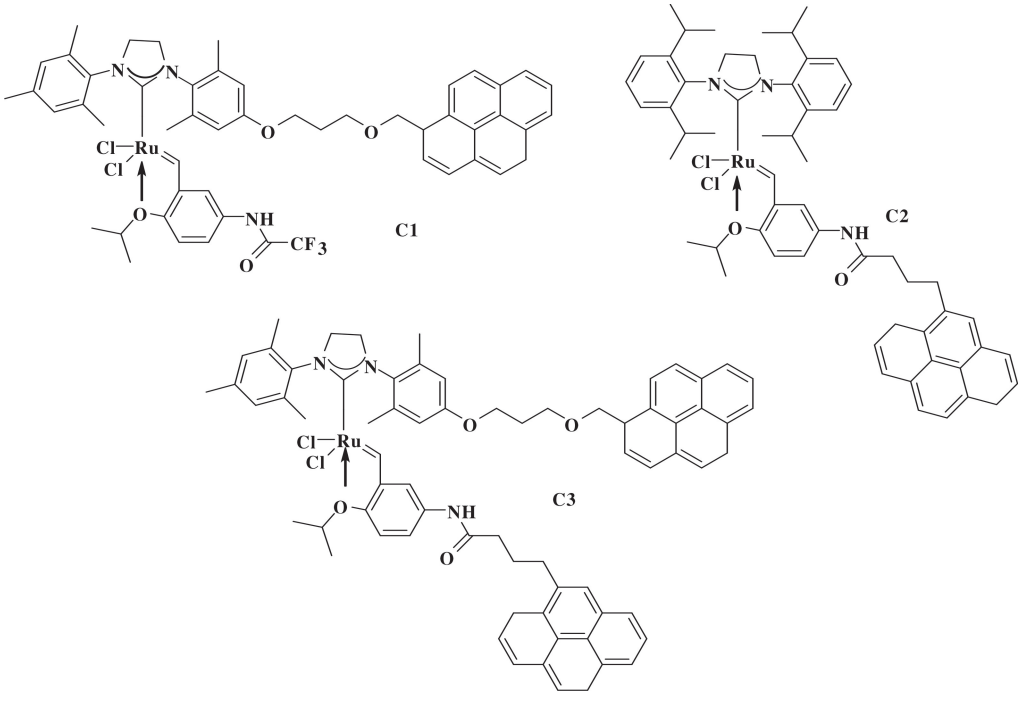

图 5 芘标记的 3 种钌催化剂[26]

Fig.5 Three ruthenium catalysts substituted by pyrene[26]

释，双芘带来的空间位阻对催化剂的活化和有效的可逆效应产生不利的影响. GO-C2 催化剂对底物适应性更强，包括二烯和烯炔关环复分解反应. 在该 C2 催化剂进行循环性实验时，研究人员发现催化剂前 4 次都表现出较高的催化效果，第 5 次转化率明显降低，对于其原因有待进一步研究和发现.

Peris 等[27-28]通过 π-π 共轭作用，制备出系列还原氧化石墨烯负载的铑、铱金属卡宾配合物催化剂：*r*GO-Py-M，(M=Rh 或 Ir)，在偶联反应、硅氢化反应和氢转移反应中表现出良好的活性和选择性，同时具备很好的可重复使用性(图 6). 在催化这些反应时，他们发现双芘取代的*r*GO-Py-M都比

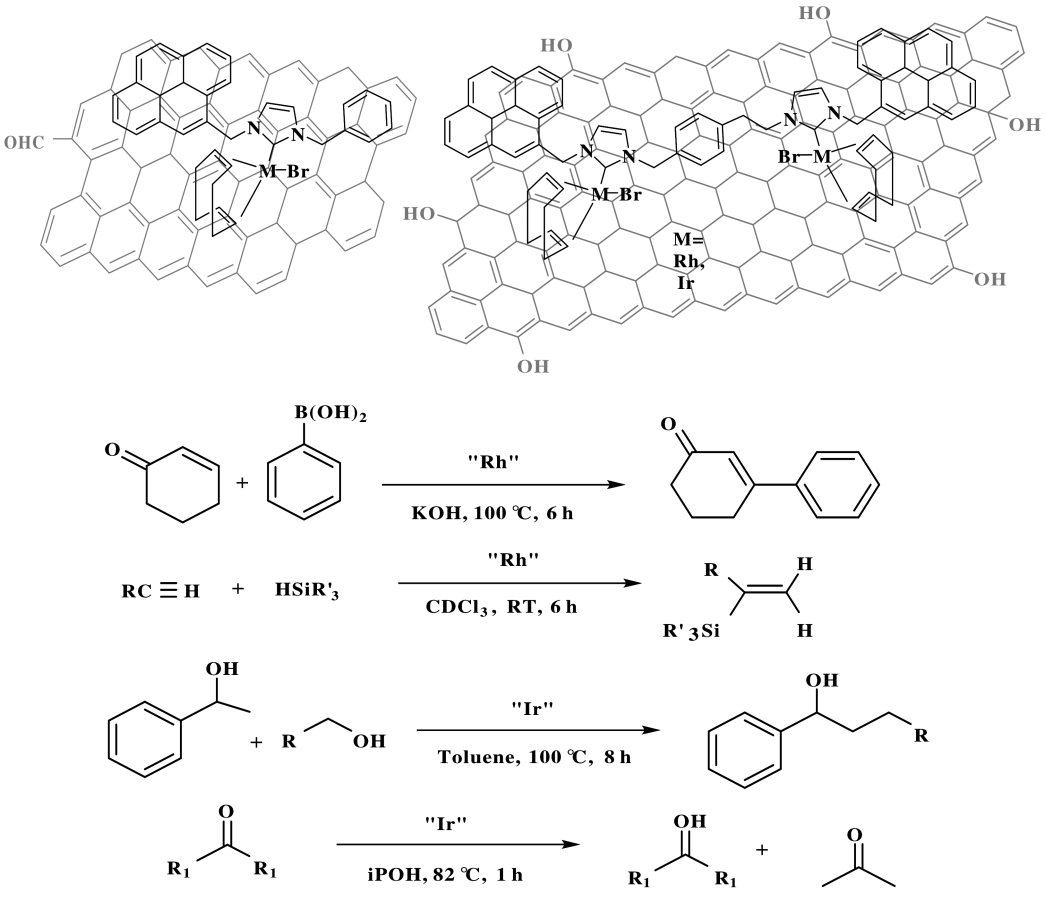

图 6 芘取代的氮杂环卡宾 Rh 催化剂可能结构和催化反应[27-28]

Fig.6 A possible structure of pyrene-substituted azacyclic carbene Rh catalyst and catalytic reaction[27-28]

单芘取代的催化剂表现出更加优异的活性和立体选择性. 在 *r*GO-Py-Ir 催化 1-苯乙醇和伯醇的烷基化反应时，他们发现单芘取代的 *r*GO-Py-Ir 催化剂只能循环使用 3 次且 Ir 的使用前后流失比较多，而双芘取代的 *r*GO-Py-Ir 催化剂循环使用高达 12 次且基本无 Ir 的流失. 他们推测还原氧化石墨烯不仅能够提高催化反应的活性和选择性，而且使催化剂能够循环使用.

芘取代的功能化离子液体催化剂中的芘具有很强的磁性. Reiser 课题组[29]利用芘的磁性与钴(Co)结合，然后芘之间强的 π-π 共轭作用包覆钴. 该催化剂具有很好的可逆非共价性能，但是易受到溶液温度、极性的影响. 催化剂在催化卤代芳香烃氢酯基反应中具有很强的催化活性，重复利用 10 次前后，活性无明显变化.

2.2 酞菁、菲、芘及其衍生物

酞菁、菲、芘及其衍生物和芘及其衍生物一样，具有 π 电子共轭体系，可以与石墨烯进行 π-π 共轭作用，不同点是苯环的数量不同，导致 π-π 共轭作用、π-阳离子作用强弱不同，产生的协同效果也不一样.

氧气还原反应(ORR)的催化剂一般是用贵金属. 由于其成本太高，限制了其工业化生产. 研究人员发现了铁酞菁催化剂，其具有低成本、高效和稳

定性. 2013 年, Jiang 等[30]成功将铁酞菁负载在石墨烯(G)上, 制备出催化剂(G-FePc)(图 7). 从

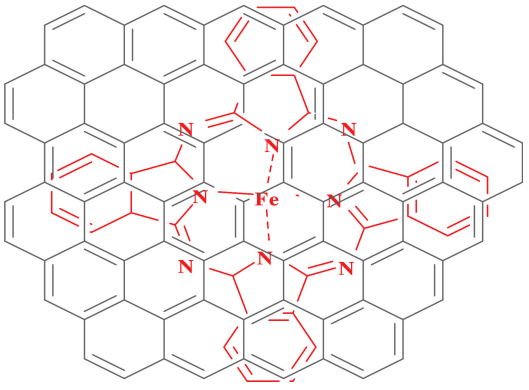

图 7 G-FePc 的可能结构[30]

Fig.7 A possible structure of G-FePc[30]

G-FePc 的投射扫描电镜(SEM)可以看出, FePc 通过 π-π 相互作用均匀地负载在石墨烯上, 分散效果比较好. 热重分析结果, 可以得出 G-FePc 比 FePc 热稳定性明显增强. 由于 π-π 相互作用增强了 FePc 与石墨烯之间的作用力, 使其热稳定性提高. G-FePc催化氧气还原反应. 通过与传统的催化剂 Pt/C 相比, 该催化剂具有降低甲醇渗透、优良的抗 CO 中毒以及很高的热稳定性的优点.

2013 年, Lee 课题组[31]成功制备出氧化石墨烯负载邻二氮菲配位的铑催化剂: GO-Rh(图 8).

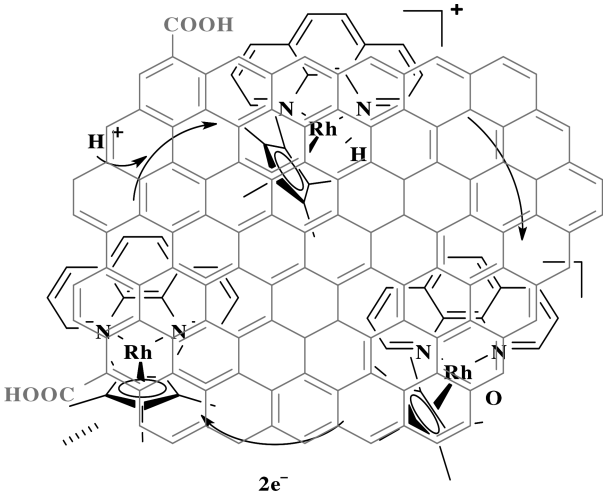

图 8 GO-Rh 的可能结构[31]

Fig.8 A possible structure of GO-Rh[31]

邻二氮菲配位的 Rh 催化剂是通过 π-π 键相互作用和 π-阳离子固定在氧化石墨烯上, 该催化剂能够高效催化 α-酮戊二酸合成 L-谷氨酸且有效循环使用 10 次以上.

Duan 等[32]合成一种氧化石墨烯负载的血红素催化剂: Hemin-*r*GO, 应用于甲苯氧化和邻苯三酚氧化反应, 表现出比均相催化剂更加优异的活性和选择性(图 9). 他们认为氧化石墨烯不仅可以阻止血红素聚合, 形成活泼物种, 而且可以阻断底物进攻卟啉分子的一侧, 从而提高催化效率和选择性.

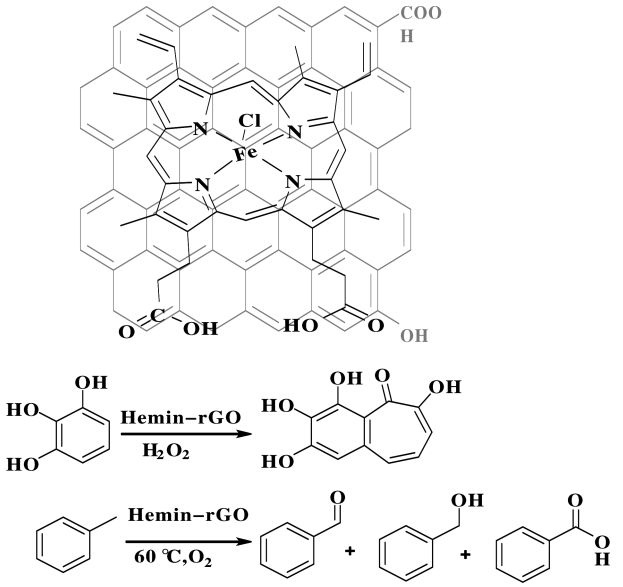

图 9 Hemin-GO 的可能结构和催化反应[32]

Fig.9 A possible structure of Hemin-GO and catalytic reaction[32]

黄冠等[33-34]为模拟细胞色素 P-450 酶催化活性空腔, 提高昂贵金属卟啉的催化使用效率, 通过 π-π 非共价键以及配位作用制得氧化石墨烯固载四(对-羧基苯基)锰卟啉和四(对-硝基苯基)钴卟啉的仿生催化材料, 并分别运用于催化甲苯制备苯甲醛和氧化乙苯的性能研究. 固载型四(对-羧基苯基)锰卟啉催化甲苯制备苯甲醛和苯甲醇, 固载型四(对-硝基苯基)钴卟啉催化乙苯制备苯乙醇、苯乙酮. 研究结果表明, 在较优条件下, 用两种催化材料都表现出较高的催化活性和循环使用性, 四(对-羧基苯基)锰卟啉的催化材料催化氧气氧化甲苯可以重复使用 4 次和四(对-硝基苯基)钴卟啉的催化材料催化氧化乙苯可以重复使用 8 次. 这种 π-π 叠加相互作用对钴/锰卟啉的固载既提高了钴/锰卟啉催化中心的活性, 又成功地克服了金属卟啉难

以回收的缺点，为高效、经济和环保地制备产品创造了有利条件.

2014 年，李树文等[35]利用两步简单的有机合成方法合成一种新型、由苝连接的两边含有咪唑环的离子液体(PDIL)(图 10). 这种液体不仅具备了咪唑类离子液体本身的“水溶性好、导电性强”等优

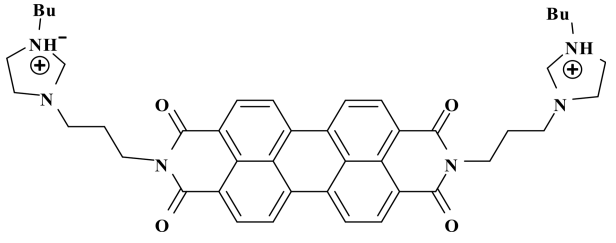

图 10 PDIL 示意图[35]

Fig.10 Schematic diagram of PDIL[35]

势，而且含有一个大的共轭结构，因此可以通过 π-π 非共价的方式负载在石墨烯上. 研究人员将苝的衍生物负载在石墨烯上，最后加入氯金酸的水溶液，形成负载型纳米金催化剂. 该催化剂应用于催化对硝基苯酚制备对氨基苯酚，5 次循环重复利用后，转化率保持在 93%. 3，4，9，10-苝四甲酸二酐与石墨烯的强 π-π 作用使得该催化剂具有强的稳定性.

David 等[36]将不同多芳基有机物(五氟苯基、蒽和苝)取代的氮杂环卡宾钌配合物基团固定在还原态氧化石墨烯的表面上，即催化剂：PhF-Ru-*r*GO、Ant-F-Ru-*r*GO 和 Pyr-Ru-*r*GO，研究其催化醇氧化合成羧酸反应(图 11). 实验表明，催化剂可以循环使用 10 次以上，没有明显活性降低，碳质材料降低钌络合物的流失，从而提高催化剂的活性和寿命.

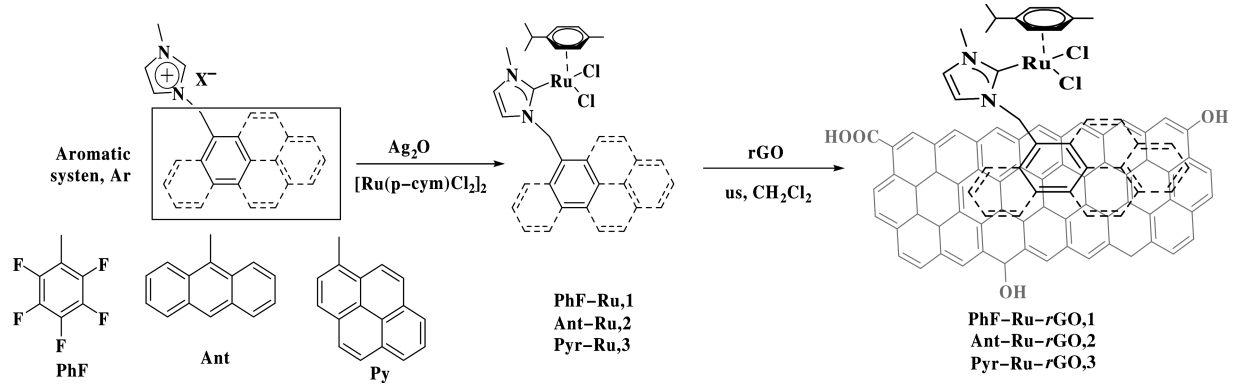

图 11 制备催化剂 PhF-Ru-*r*GO 、Ant-F-Ru-*r*GO 和 Pyr-Ru-*r*GO 示意图[36]

Fig.11 Schematic representation of the preparation of catalyst of PhF-Ru-*r*GO、Ant-F-Ru-*r*GO and Pyr-Ru-*r*GO[36]

由于石墨烯具有很高的比表面积和电子迁移率，可以有效地降低电子-空穴对的重新结合率，因此石墨烯是一种良好的光催化剂载体. 苏州大学王小梅等[37]用卟啉(TPPH)非共价键修饰氧化石墨烯，然后将金属 Pt 负载其上面，即成功制备出复合光催化剂 GO-TPPH-Pt. 通过其催化水制氢气反应，研究其光催化效果. 实验结果发现，该复合材料具有很好的催化效果. 主要原因有：1)增强了吸收作用，由于石墨烯具有大 π 环结构，可以与 TPPH 通过 π-π 作用来增强对反应物的吸收，有利于与活性组分充分接触；2)电子分离与传递，TPPH 与氧化石墨烯之间的 π-π 键加快了电子的传递与分离，同时石墨烯是一个很好的电子受体；3)协调作用，石墨烯、TPPH 和 Pt 功能促进反应发生.

2.3 大分子类(聚合物、DNA)

近年来聚合物/石墨烯纳米复合材料的研究备受关注，而石墨烯在聚合物中的分散及其界面作用是构筑高性能聚合物复合材料的关键.

李建军等[38-39]用聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)通过非共价键功能化石墨烯，修饰后的石墨烯分别为 PDDA-G、PSS-G. PDDA-G 具有很好的溶解性、高的导电性、良好的生物相容性和优异的电催化性能. 研究人员分别利用 PSS-G 与 Ag 和 PDDA-G 与碲化镉量子点(CdTe QDs)之间的静电作用，合成了石墨烯与纳米银的复合材料(AgNPs-PSS-G)和石墨烯与碲化镉量子点纳米复合材料(CdTe-PDDA-G). 通过滴涂法制备基于 AgNPs-PSS-G 和 CdTe-PDDA-G 的电化学传感器，该传感器对芦丁、槲皮素和葛根素具有优异的电催化性能和较高的选择性. Wen 等[40]用适配体来功能化石墨烯，适配体中的核苷酸碱基上有芳环，它与石墨烯之间形成强的共轭作用，所以能够

提高石墨烯修饰电极的选择性. 这种材料制备的传感器对 ATP 具有良好的电催化性能. Zhang 等[41]将聚丙烯酸酯作为还原剂和稳定剂, 并通过 π-π 共轭和静电作用非共价键功能化在石墨烯表面. 聚丙烯酸酯的加入使还原氧化石墨烯稳定地分散在水中, 更重要的是, 聚丙烯酸酯"胶状"分子的加入有助于 Pt 或 Pd 纳米粒子与石墨烯的原位聚合, 制得的 Pt 或 Pd/石墨烯复合材料, 被证明是一种有前景的可用于甲酸氧化制备氢气的电催化剂.

3 碳纳米管负载型

碳纳米管具有纳米级官腔结构、表面能吸附、填充颗粒、化学稳定性好等优点, 可作为良好的催化剂载体[42-44]. 非共价键功能化碳纳米管负载金属配合物在催化反应中表现出优异的催化活性和循环使用性, 成为近年来研究的一个热点课题.

刘桂艳等[45]将一种茚取代的卡宾钌烯烃复分解反应催化剂固载到 SWNTs 的侧壁上, 用固载后的钌配合物催化剂对不同取代类型的烯烃进行了催化活性测试, 都表现出较高催化活性与选择性(图 12). 这种催化剂可以循环使用 6 次. 同时, 这种 π-π 堆积作用很大程度上受溶剂和温度的影响, 因此, 开发了一种可以通过反应温度和溶剂(例如丙酮)调控的固载回收模式.

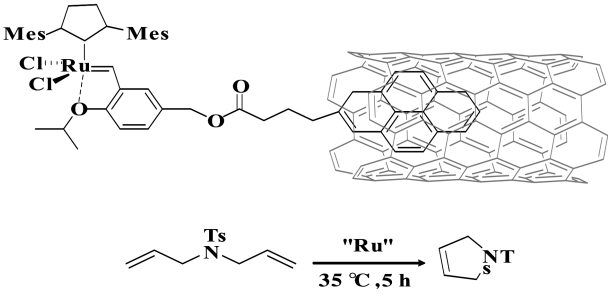

图 12 SWNTs 固载茚取代的钌卡宾催化剂的可能结构和催化反应[45]

Fig.12 A possible structures of SWNTs supported pyrene sbustituted Ruthenium carbene catalysts and catalytic reaction[45]

2012 年, Peter 课题组[46]将双茚取代的离子液体功能化钯催化剂负载在 SWNTs 表面(图 13), 应用于在 Suzuki 和 Heck 反应且表现出较高的催化活性. 他们通过温度、溶液的极性和流速调控茚与 SWNTs 之间的 π-π 堆积作用, 实现 SWNTs 可以对催化剂进行"捕获"和"释放". SWNTs对催化剂"释放", 即催化剂从 SWNTs 碳纳米管上脱附, 形成均相催化剂, 有利于提高催化剂活性. SWNTs 对催化剂"捕获", 即催化剂吸附在 SWNTs 碳纳米管上, 形成固载型催化剂, 实现催化剂循环使用.

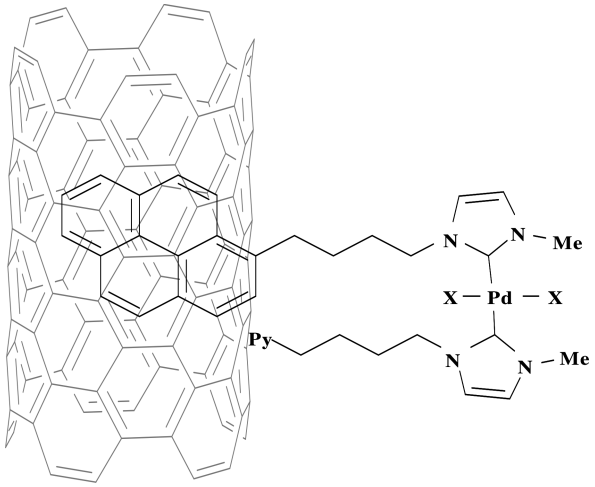

图 13 SWNTs 固载茚取代的卡宾钯催化剂的可能结构[46]

Fig.13 A possible structures of SWNTs supported pyrene sbustituted carbene Palladium catalysts[46]

周其林课题组[47]制备出一种含手性磷配体的铑催化剂, 然后通过 π-π 堆积作用固载在 SWNTs 表面上, 应用于催化不对称氢化反应, 对比均相铑催化剂, 该固载催化剂活性更好, 同时这也是首例手性磷配体的铑催化剂通过非共价键固载在碳纳米管上(图 14). 通过改变反应后溶液的极性将催化剂析出, 实现催化剂循环使用. 该固载催化剂能够循环使用 9 次且无明显活性降低.

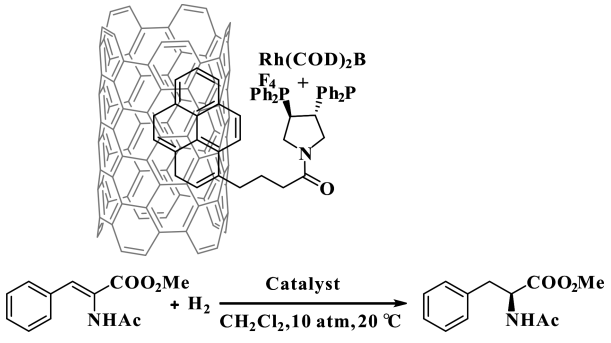

图 14 SWNTs 固载含磷配体的铑催化剂的可能结构和催化不对称氢化反应[47]

Fig.14 A possible structures of SWNTs supported Rhodium catalyst with phosphorus ligands and its catalytic asymmetric hydrogenation[47]

刘环等[48]将茚取代环金属铱催化剂固载到

MWCNTs 上. 该固载过程的最优条件是溶剂为四氢呋喃和水($V_{四氢呋喃}$ ∶ $V_{水}$ = 1 ∶ 2)，载体 MWCNTs 的外径小于 8 nm. 研究发现，由于水相促进金属配合物的固载效率，使得该催化剂固载效率高达 98%. 研究人员以吲哚啉的脱氢反应为模型，探索固载型催化剂催化活性和稳定性(图 15). 实验发现，所制备固载型环金属铱催化剂稳定性较好，能够顺利回收及循环使用 7 次以上.

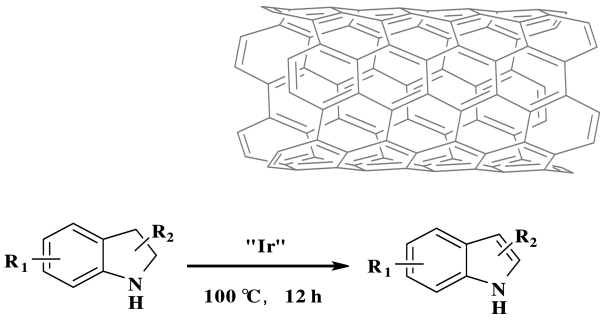

图 15 MWNTs 固载芘取代的铱催化剂的可能结构和催化反应[48]

Fig.15 A possible structures of MWNTs supported pyrene sbustituted cyclic Iridium complex catalyst and catalytic reaction[48]

Sophie 等[49]合成了一种金配合物催化剂，并将其固载在 MWCNTs 上(图 16)，在烯炔和炔丙基碳酸酯的环化反应中表现出优异的催化性能和选择性，并且可以实现催化剂循环利用. 他们发现，这种 π-π 共轭作用受到溶液极性和温度的调控.

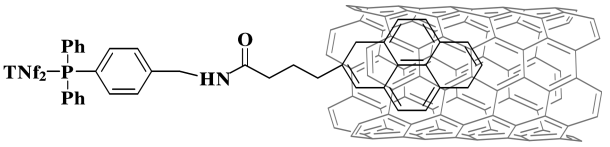

图 16 MWNTs 固载芘取代的金催化剂的可能结构[49]

Fig.16 A possible structures of MWNTs supported pyrene sbustituted gold catalysts[49]

孙立成等[50]通过 π-π 堆积作用成功的将芘取代钌配合物负载到导电性很好的 MWCNTs 电极上，得到 Ru/MWCNTs/ITO 阳极，应用于电催化水氧化反应，表现出较好的催化活性和稳定性(图 17). Ru/MWCNTs/ITO 阳极进行了 SEM 和 EDX 标准和分析，MWCNTs/ITO 电极的多孔性的特点为催化剂的吸附提供了优越的条件. 与其它方法修饰的阳极相比，通过 π-π 堆积作用修饰的阳极不仅制备简便，而且对工作时电解液的酸碱性无严格要求，为

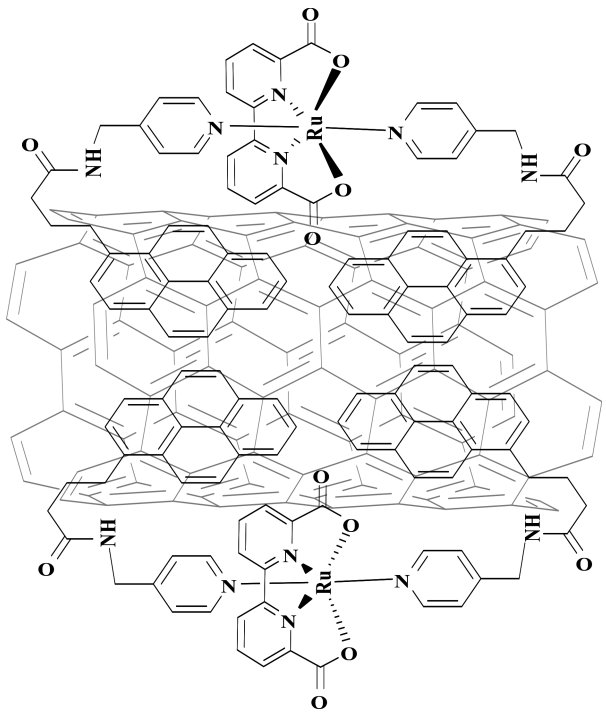

图 17 MWNTs 固载芘取代的钌催化剂的可能结构[50]

Fig.17 A possible structures of MWNTs supported pyrene sbustituted Ruthenium catalysts[50]

金属配合物催化剂在阳极上的修饰开辟了一条新的领域. Phong 等[51]利用碳纳米管固载的 4 个芘取代镍配合物沉积到电极上，用于电催化析氢反应(图 18). 该催化剂优点有强抗 CO 中毒，高活性，无贵

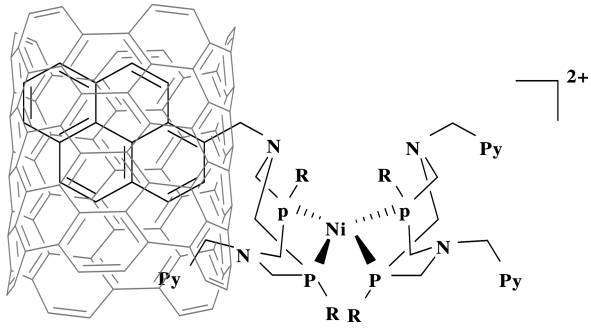

图 18 MWNTs 固载芘取代的镍催化剂的可能结构[51]

Fig.18 A possible structures of MWNTs supported pyrene sbustituted nickel catalysts[51]

金属，稳定性好. Peng 等[52]同样将碳纳米管固载的芘取代铱配合物沉积到电极上，用于电催化 CO_2形成甲酸. 他们发现将铱配合物吸附在碳纳米管的表面，不仅增加了催化剂在反应体系的分散度，而且增大了 CO_2在电解液溶液的溶解度(图 19).

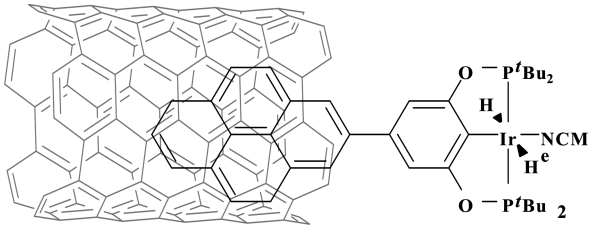

图 19 MWNTs 固载芘取代的铱催化剂的可能结构[52]

Fig.19 A possible structures of MWNTs supported pyrene sbustituted iridium catalysts[52]

孙文华等[53]制备出单芘和双芘取代铁配合物催化剂，然后将其固载 MWCNTs 上，应用于乙烯聚合反应(图 20). 他们发现将铁配合物负载 MWCNTs 表面增加了催化剂在反应体系的分散性，从而提高了催化剂的活性.

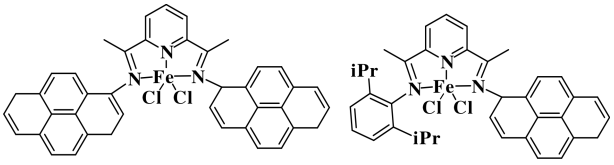

图 20 芘取代的铁催化剂[53]

Fig.20 Pyrene sbustituted iron catalysts[53]

Goff 等[54]制备出碳纳米管负载芘取代的钌配合物，在电化学反应中，表现出优异的性能，取得良好的效果. Cosnier 等[55]采用碳纳米管和还原氧化石墨烯负载芘取代的锇配合物，应用于生物电催化反应，均表现出较好的催化效果. Goldsmith 等[56]合成出非共价键功能化碳纳米管固载芘取代的钴配合物，应用于氧化还原活性探针. 最近，以碳纳米管负载的金属配合物作为催化材料越来越多地应用于催化反应、生物传感器、电化学等领域[57-59].

4 总结与展望

有关功能化石墨烯及碳纳米管负载金属配合物催化剂的研究比较多，概括性的介绍主要研究方面. 固载金属种类、弱相互作用力、有机小分子 π 体系等方面的研究，特别是通过温度、溶液极性、外场力调控催化剂在均相和非均相之间的可逆效应，取得了较大进展. 从目前非共价键功能化石墨烯及碳纳米管固载金属配合物催化剂的研究现状考虑，我们认为以下几点问题是迫切需要解决的：(1)载体与金属配合物共同催化本质的研究尚处于初步探索阶段，对载体和金属配合物如何协调共同功能催化反应的机理有待进一步研究；(2)载体与金属配合物之间的共轭作用的研究不够深入，缺乏系统性的理论和数值分析等方面的支持，需要进一步加大这方面研究；(3)将非共价键功能化与共价键功能化的方法结合起来，取长补短，发挥各自的优势和特点.

通过不断总结前人的经验和学习研究成果，有助于发展新型、绿色、高效的功能化石墨烯和碳纳米管负载金属配合物催化剂，并在各国研究学者的共同努力下，石墨烯及碳纳米管负载金属配合物催化剂在催化应用上必将获得更大突破，同时也将面临更多的发展机遇和挑战.

参考文献：

[1] Guibal E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: A review [J]. *Prog Polym Sci*, 2005, **30**(1): 71-109.

[2] Kang S, Ryu J, Kim J, *et al.* ZSM-5 supported cobalt catalyst for the direct production of gasoline range hydrocarbons by fischer-tropsch synthesis [J]. *Catal Lett*, 2011, **141**(10): 1464-1471.

[3] Munirasu S, Aggarwal R, Baskaran D. Highly efficient recyclable hydrated-clay supported catalytic system for atom transfer radical polymerization [J]. *Chem Commun*, 2009, **2009**(30): 4518-4520.

[4] Twigg M V, Spencer M S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions [J]. *Appl Catal A*, 2001, **212**(1): 161-174.

[5] Yang H, Fang Z, Fu X Y, *et al.* A novel glass fiber-supported platinum catalyst for self-healing polymer composites: Structure and reactivity [J]. *Chin J Catal*, 2007, **28**(11): 947-952.

[6] Eatemadi A, Daraee H, Karimkhanloo H, *et al.* Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications [J]. *Nano Res Lett*, 2014, **9**(1): 393-393.

[7] Tasis D, Tagmatarchis N, Prato M, *et al.* Chemistry of carbon nanotubes [J]. *Chem Rev*, 2003, **106**(3): 1105-1136.

[8] Fan Yan-ru(范彦如), Zhao Zong-bin(赵宗彬), Wan Wu-bo(万武波), *et al.* Research progress of non-covalent functionalization and applications of graphene (石墨烯非共价键功能化及应用研究进展) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2011, **30**(07): 1509-1520.

[9] Guex L G, Sacchi B, Peuvot K F, *et al.* Experimental review: Chemical reduction of graphene oxide (GO) to re-

duced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry [J]. *Nanoscale*, 2017, **9**(27): 9562-9571.

[10] Konios D, Stylianakis M M, Stratakis E, *et al.* Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide [J]. *J Coll Inter Sci*, 2014, **430**: 108-112.

[11] Zhang W H, He P P, Wu S, *et al.* Graphene oxide grafted hydroxyl-functionalized ionic liquid: A highly efficient catalyst for cycloaddition of CO_2 with epoxides [J]. *Appl Catal A*, 2016, **509**: 111-117.

[12] Zhu J, Gu Y K, Wu J, *et al.* Aqueous grafting ionic liquid on graphene oxide for CO_2 cycloaddition [J]. *Catal Lett*, 2017, **147**(2): 335-344.

[13] Chen Song-cong(陈松丛), Han Feng (韩 峰), Liu Jian-hua(刘建华), *et al.* Progress in catalysis of ionic liquid covalently functionalized graphene oxide supported catalysts (离子液体共价键功能化氧化石墨烯负载催化材料催化反应研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(4): 382-396.

[14] Zhang Wen-zhi(张文治), Jian Zeng-yun(坚增运), Wang Su-min(王素敏), *et al.* Reserarch progresson noncovalent functionalization of carbon nanotubes (非共价键法改性碳纳米管的研究进展) [J]. *Chin Polym Bull (China)* (高分子通报), 2014, **2014**(6): 6-15.

[15] Song S, Wan C, Zhang Y. Non-covalent functionalization of graphene oxide by pyrene-block copolymers for enhancing physical properties of poly (methyl methacrylate) [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(97): 79947-79955.

[16] Zhang Y, Mori T, Niu L, *et al.* Non-covalent doping of graphitic carbon nitride polymer with graphene: controlled electronic structure and enhanced optoelectronic conversion [J]. *Ener Environ Sci*, 2011, **4**(11): 4517-4521.

[17] Yang X, Zhang X, Liu Z, *et al.* High-efficiency loadingand controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(45): 17554-17558.

[18] Patil A J, Vickery J L, Mann S, *et al.* Aqueous stabilization and self-assembly of graphene sheets into layered bio-nanocomposites using DNA [J]. *Adv Mater*, 2009, **21**(31): 3159-3164.

[19] Chang H, Wang G, Zheng Z, *et al.* A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode [J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**(17): 2893-2902.

[20] Wu Q, Xu Y, Shi G, *et al.* Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 1963-1970.

[21] Qian Yue-yue(钱悦月), Zhang Shu-peng(张树鹏), Gao Juan-juan(高娟娟), *et al.* Fabrication of graphene-based nanomaterials by non-covalent functionalization and their applications (石墨烯非共价功能化及其应用) [J]. *Chem Bull (China)* (化学通报), 2015, **78**(6): 497-504.

[22] Crescenzo A D, Ettorre V, Fontana A, *et al.* Non-covalent and reversible functionalization of carbon nanotubes [J]. *Beilstein J Nanotechnol*, 2014, **5**(1): 1675-1690.

[23] Sabater S, Mata J A, Peris E. Catalyst enhancement and recyclability by immobilization of metal complexes onto graphene surface by noncovalent interactions [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(6): 2038-2047.

[24] Sabater S, Mata J A, Peris E. Immobilization of pyrene-tagged palladium and ruthenium complexes onto reduced graphene oxide: An efficient and highly recyclable catalyst for hydrodefluorination [J]. *Organometallics*, 2015, **34**(7): 1186-1190.

[25] Taher A, Lee K C, Kim D W, *et al.* Pyrene-tagged ionic liquids: Separable organic catalysts for SN_2 fluorination [J]. *Org Lett*, 2017, **19**(13): 3342-3345.

[26] Nasrallah H, Germain S, Schulz E, *et al.* Non covalent immobilization of pyrene-tagged ruthenium complexes onto graphene surfaces for recycling in olefin metathesis reactions [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, **425**: 136-146.

[27] Peris E, Ruizbotella S. Immobilization of pyrene-adorned n-heterocyclic carbene complexes of rhodium(I) on reduced graphene oxide and study of their catalytic activity [J]. Chemcatchem, 2018, **10**(8): 1874-1881.

[28] Ruizbotella S, Peris E. Unveiling the importance of -stacking in borrowing-hydrogen processes catalysed by iridium complexes with pyrene tags [J]. *Chem Eur J*, 2015, **21**(43): 15263-15271.

[29] Wittmann S, Schatz A, Reiser O, *et al.* Cover Picture: A recyclable nanoparticle-supported palladium catalyst for the hydroxycarbonylation of aryl halides in water [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2010, **49**(10): 1697-1697.

[30] Jiang Y, Lu Y, Chen, W, *et al.* Enhanced catalytic performance of pt-free iron phthalocyanine by graphene support for efficient oxygen reduction reaction [J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(6): 1263-1271.

[31] Lee J S, Lee S H, Kim J, *et al.* Graphene-Rh-complex hydrogels for boosting redox biocatalysis [J]. *J Mater Chem*, 2013, **1**(4): 1040-1044.

[32] Xue T, Jiang S, Qu Y, *et al.* Graphene-supported hemin as a highly active biomimetic oxidation catalyst[J]. *An-*

gew Chem Inter Ed, 2012, **51**(16): 3822-3825.

[33] Yuan Ru-xun(原汝迅), Huang Guan(黄 冠), Yan Chao(晏 超), *et al.* Catalytic oxidation of methylbenzene over graphene oxide immobilized manganese tetra (*p*-carboxylphenyl) porphyrin (氧化石墨烯固载四(对-羧基苯基)锰卟啉催化氧化甲苯) [J]. *J Guangxi Univer (Nat Sci Ed)* (广西大学学报), 2018, **43**(02): 752-762.

[34] Yan Chao(晏 超), Huang Guan(黄 冠), Gao Yu-gui (高钰贵), *et al.* The performance of catalytic oxidize ethylbenzene over cobalt tetra (*p*-nitrophenyl) porphyrin supported on graphene oxide (氧化石墨烯固载四(*p*-硝基苯基)钴卟啉催化氧化乙苯的性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(2): 163-173.

[35] Li S, Guo S, Ma J, *et al.* Enhancing catalytic performance of Au catalysts by noncovalent functionalized graphene using functional ionic liquids [J]. *J Hazard Mater*, 2014, **270**: 11-17.

[36] Venturaespinosa D, Vicent C, Baya M, *et al.* Ruthenium molecular complexes immobilized on graphene as active catalysts for the synthesis of carboxylic acids from alcohol dehydrogenation [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(22): 8024-8035.

[37] Zhu M, Li Z, Xiao B, *et al.* Surfactant assistance in improvement of photocatalytic hydrogen production with the porphyrin noncovalently functionalized graphene nanocomposite [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, **5**(5): 1732-1740.

[38] Miao D D, Li J J, Yang R, *et al.* Supersensitive electrochemical sensor for the fast determination of rutin in pharmaceuticals and biological samples based on poly (diallyldimethylammonium chloride) - functionalized graphene [J]. *J Electro Chem*, 2014, **732**: 17-24.

[39] Yang R, Miao D D, Liang Y M, *et al.* Ultrasensitive electrochemical sensor based on CdTe quantum dots-decorated poly (diallyldimethylammonium chloride)-functionalized graphene nanocomposite modified glassy carbon electrode for the determination of puerarin in biological samples [J]. *Electrochim Acta*, 2015, **173**: 839-846.

[40] Wen W, Bao T, Yang J, *et al.* A novel amperometric adenosine triphosphate biosensor by immobilizing graphene/dual-labeled aptamers complex onto poly (*o*-phenylenediamine) modified electrode [J]. *Sens Actuators B*, 2014, **191**: 695-702.

[41] Zhang S, Shao Y, Liao H, *et al.* Polyelectrolyte-induced reduction of exfoliated graphite oxide: A facile route to synthesis of soluble graphene nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(3): 1785-1791.

[42] Li Y, Wang S, Wei J, *et al.* Lead adsorption on carbon nanotubes [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, **357**(34): 263-266.

[43] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, *et al.* Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2001, **39**(4): 507-514.

[44] Yang Q, Hou P, Bai S, *et al.* Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, **345**(1): 18-24.

[45] Liu G, Wu B, Zhang J, *et al.* Controlled reversible immobilization of ru carbene on single-walled carbon nanotubes: A new strategy for green catalytic systems based on a solvent effect on π-π interaction [J]. *Inor Chem*, 2009, **48**(6): 2383-2390.

[46] Suzuki Y, Laurino P, Seeberger P H, *et al.* A capture-and-release catalytic flow system [J]. *Helv Chim Acta*, 2012, **95**(12): 2578-2588.

[47] Xing L, Xie J, Chen Y, *et al.* Simply modified chiral diphosphine: Catalyst recycling via non-covalent absorption on carbon nanotubes [J]. *Adv Synth Catal*, 2008, **350**: 1013-1016.

[48] Liu H, Chen J G, Wang C, *et al.* Immobilization of cyclometalated iridium complex onto multiwalled carbon nanotubes for dehydrogenation of indolines in aqueous solution [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, **56**(40): 11413-11421.

[49] Vriamont C, Devillers M, Riant O, *et al.* Catalysis with gold complexes immobilised on carbon nanotubes by π-π stacking interactions: Heterogeneous catalysis versus the boomerang effect [J]. *Chem Eur J*, 2013, **19**(36): 12009-12017.

[50] Li F, Zhang B, Li X, *et al.* Highly efficient oxidation of water by a molecular catalyst immobilized on carbon nanotubes [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2011, **50**(51): 12276-12279.

[51] Tran P D, Goff A L, Heidkamp J, *et al.* Noncovalent modification of carbon nanotubes with pyrene-functionalized nickel complexes: Carbon monoxide tolerant catalysts for hydrogen evolution and uptake [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2011, **50**(6): 1371-1374.

[52] Kang P, Zhang S, Meyer T J, *et al.* Rapid selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate by an iridium pincer catalyst immobilized on carbon nanotube electrodes [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2014, **53**(33): 8709-8713.

[53] Zhang L, Zhang W, Serp P, *et al.* Ethylene polymeriza-

tion catalyzed by pyrene-tagged iron complexes: The positive effect of π-conjugation and immobilization on multi-walled carbon nanotubes [J]. *Chemcatchem*, 2014, **6**(5): 1310-1316.

[54] Ding S N, Shan D, Cosnier S, *et al*. Single-walled carbon nanotubes noncovalently functionalized by ruthenium (II) complex tagged with pyrene: Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence properties [J]. *Chem Eur J*, 2012, **18**(37): 11564-11568.

[55] Goff A L, Reuillard B, Cosnier S. A pyrene-substituted tris(bipyridine)osmium(II) complex as a versatile redox probe for characterizing and functionalizing carbon nanotube- and graphene-based electrodes [J]. *Langmuir*, 2013, **29**(27): 8736-8742.

[56] Mcqueen E W, Goldsmith J I. Electrochemical analysis of single-walled carbon nanotubes functionalized with pyrene-pendant transition metal complexes [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(48): 17554-17556.

[57] Goff A L, Moggia F, Debou N, *et al*. Facile and tunable functionalization of carbon nanotube electrodes with ferrocene by covalent coupling and π-stacking interactions and their relevance to glucose bio-sensing [J]. *J Electroanal Chem*, 2010, **641**(1): 57-63.

[58] Kharisov B I, Kharissova O V. Coordination and organometallic compounds in the functionalization of carbon nanotubes [J]. *J Coord Chem*, 2014, **67**(3): 3769-3808.

[59] Li C H, Ng A M C, Chan W K. Ruthenium complex containing block copolymer for the enhancement of carbon nanotube photoconductivity [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, **4**(1): 74-80.

Application of Non-covalent Functionalized Graphene/Carbon Nanotubes Supported Metal Complex Catalyst in Catalytic Reaction

WANG Bing-yang[1,2], ZHENG Zhi-wen[1,2], ZHAO Kang[1,2], YANG Lei[1*], LIU Jian-hua[1*], XIA Chun-gu[1]

(1. *Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou* 730000, *China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100000, *China*)

Abstract: Carbon materials (graphene and carbon nanotubes) are characterized by large specific surface area, high mechanical strength, chemical stability and environmental friendliness, which make them excellent supports for a new type of heterogeneous catalysts. The supported metal complexes catalysts have been widely used in many catalytic reactions. the functionalization of weak interaction (π-π interaction, hydrogen interaction, electrostatic interaction) can effectively protect the integrity of carbon materials, so as to better play the excellent performance of carbon materials themselves. By changing temperature, solution polarity and external field force, the adsorption and separation of support and catalyst of non-covalent functionalized carbon material catalyst in catalytic reaction can be regulated, so that it has excellent catalytic activity of homogeneous catalyst and recyclability of heterogeneous catalyst. Recent advances in non-covalent functionalized graphene and carbon nanotubes supported metal complex catalysts for catalytic reactions were reviewed.

Key words: graphene; carbon nanotubes; metal complexes; non-covalent bonds; catalysis