

# 聚合物负载纳米材料及其在催化领域的应用

储诚灿 苏朝晖\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

**摘要** 纳米材料几何尺寸小、比表面积大, 具有广阔的应用前景。以聚合物负载纳米材料能抑制其聚集、提高稳定性, 更好地实现其功能。本文总结了聚合物负载纳米材料的制备方法, 探讨了这些复合材料在催化领域中的应用, 并对其发展趋势作了总结和展望。

**关键词** 聚合物; 纳米材料; 复合材料; 催化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2016)04-0379-12

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2016.04.150328

纳米材料是指三个维度中至少有一维介于1~100 nm的材料, 按维数可分为零维纳米材料(贵金属团簇、量子点、纳米粒子等)、一维纳米材料(纳米棒、纳米线、纳米管、纳米带、纳米星等)和二维纳米材料(多层膜和超薄膜等)。由于纳米材料几何尺寸小、比表面积大, 表面原子数、表面张力、表面能随粒径下降急剧增大, 表现出许多与传统材料不同的物理和化学性质<sup>[1]</sup>。研究表明, 纳米材料的熔点<sup>[2]</sup>、磁学<sup>[3]</sup>、光学性质<sup>[4]</sup>、电容性<sup>[5]</sup>、催化活性<sup>[6]</sup>等与本体材料相异, 在表面增强拉曼、传感器、生物成像、医药和催化等领域内展示出优良的应用前景<sup>[7-9]</sup>。

催化技术是建立现代工业和开发高技术的支柱。对于多相催化而言, 一方面纳米材料的比表面积大、配位高度不饱和而具有大量的高催化活性位点, 从而大大地提高了催化剂的活性和利用效率, 另一方面, 纳米材料的高度不饱和配位也使其在热力学上不稳定, 因而一般在液相制备纳米材料过程中需要加入油酸或油胺<sup>[10]</sup>等保护剂, 实际应用于光催化分解水、水净化等过程中需将其负载于蒙脱土<sup>[11]</sup>、碳纳米管<sup>[12]</sup>、金属有机框架<sup>[13]</sup>等载体中以抑制其聚集。另外, 小尺寸的纳米材料的分离、回收和重复利用也是实际应用中需要考虑的重要问题<sup>[14]</sup>。由此可见, 纳米材料的负载是有效实现其实际应用的关键。

聚合物具有密度轻、易加工、成本低廉等优点, 利用聚合物负载纳米材料, 不仅能有效地稳定纳米材料、抑制其聚集, 而且可能通过聚合物基体内残存的官能团调控纳米材料的催化等性质, 实现其与催化剂间的协同效应。因此, 发展聚合物高效负载纳米材料的方法具有重要的科学及实际意义。

## 1 负载化方法

### 1.1 共混法

共混法是最常用的制备复合材料的方法, 其特点是过程简单, 容易实现工业化。该方法将各种纳米材料与聚合物直接分散混合即可得到复合材料, 但其中的纳米粒子难以实现原生态纳米级的均匀分散, 因而给产品的稳定性带来新的问题。为此, 科研工作者们提出了不同的共混工艺。

**1.1.1 溶液法** 溶液法是指将聚合物溶解于溶剂中, 加入纳米材料混合使之均匀分散, 除去溶剂而得到复合材料。例如, Seifalian等<sup>[15]</sup>报道了一种制备导电笼型倍半硅氧烷-聚脲氨酯基己内酯/石墨烯(POSS-PLC/G)复合材料的简单方法, 如图1所示, 将石墨烯在二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂中超声3 h形成稳定的不同浓度的石墨烯分散液, 将其与POSS-PCL的DMAc溶液混合并超速离心5 h, 将获得的

2015-09-07 收稿, 2015-11-16 修回, 2015-12-10 接受

国家自然科学基金资助项目(21174145)

通讯联系人: 苏朝晖, 研究员; Tel: 0431-85262854; Fax: 0431-85262126; E-mail: zhshu@ciac.ac.cn; 研究方向: 高分子表面与界面、功能薄膜、微结构

POSS-PCL/石墨烯混合溶液浇铸在铝片上,加热除去溶剂,就形成了良好分散的 POSS-PCL/石墨烯薄膜,其中均匀分散的石墨烯使得 POSS-PCL 薄膜展现出优良的导电性能。

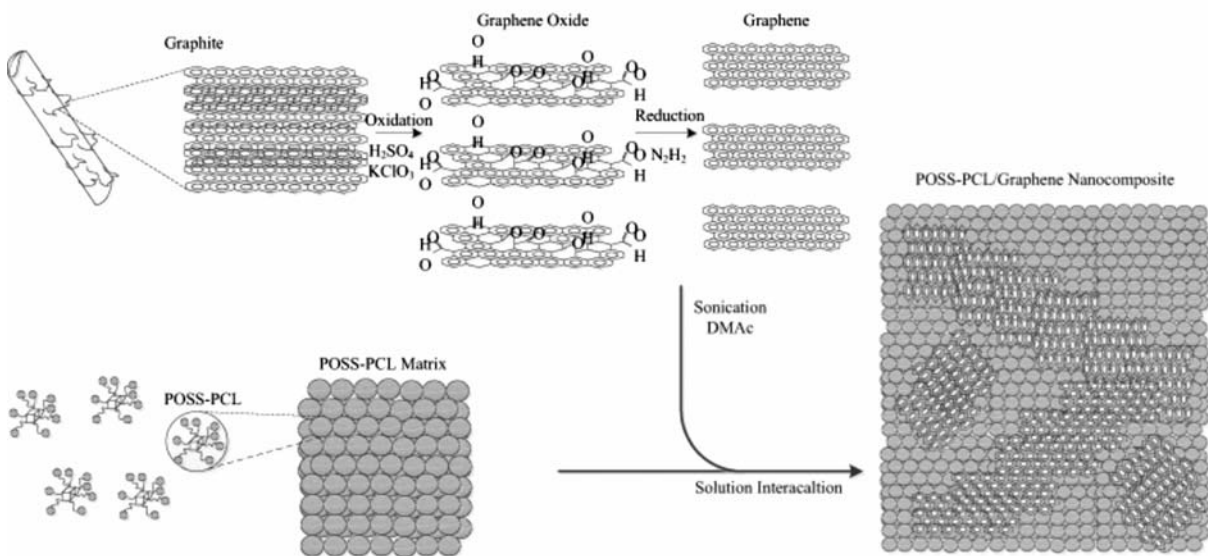


图 1 POSS/石墨烯纳米复合材料的制备<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of the POSS PCL/graphene nanocomposite preparation<sup>[15]</sup>

Rao 等<sup>[16]</sup>利用溶液共混铸膜构筑了 PVP·KIO<sub>4</sub> 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的聚合物电解质复合膜,并系统研究了该复合膜的结构,发现随着纳米 TiO<sub>2</sub> 量的增加或温度的升高,其导电性逐渐增强,认为在该复合膜内的导电物种主要是阳离子。这种含有 KIO<sub>4</sub> 的聚合物电解质复合膜在固体电池中有潜在的应用前景。

**1.1.2 乳液或悬浮共混法** 在不适宜溶液共混的情况下,乳液或悬浮共混成为一种替代方法,其本质内涵和溶液共混一样,只是所用的是聚合物乳液或悬浮液。早在 1996 年, Dufresne 等<sup>[17]</sup>就报道了一种新型的聚合物/有机纳米粒子复合材料的制备方法。他们将冷冻干燥的马铃薯淀粉和热塑性聚合物乳胶的水性悬浮液掺混,当马铃薯淀粉微晶的含量在 0% ~ 60% 之间且温度高于聚合物基体的转变温度时,马铃薯淀粉微晶就会产生良好的增强效果。Gonsalves 等<sup>[18]</sup>采用非水悬浮液的方法制备了 AlN/PI (聚酰亚胺)复合材料,其中的纳米级 AlN 均匀地分散于基体中,即使 AlN 的体积分数高达 60%,由于存在复合效果,仍能维持其热和力学性能。

**1.1.3 熔融共混法** 熔融共混法是将聚合物熔体与纳米粒子共混而形成复合材料的方法。Sorrentino 等<sup>[19]</sup>报道了熔融共混制备黏土-碳纳米管/聚乳酸(PLA)纳米杂化薄膜的方法,并探讨了光老化对其力学、热和电性能的影响。他们首先将聚合物 PLA 和黏土-碳纳米管在真空烘箱中干燥,然后在配备有回转螺杆和再循环池的微挤出机中熔融混合 15 min,其温度和螺杆速度分别为 180 °C 和 150 r/min,并通过 1 mm 厚的圆形口模挤出以确保填料的均匀分散,最后将挤出料热压模塑成为 (80 ± 5) μm 的薄膜。研究结果显示,相比于纯 PLA 该复合薄膜的光老化更缓慢。

## 1.2 原位聚合法

原位聚合法先使纳米材料在单体中均匀分散,再将单体原位聚合而得到纳米复合材料。目前这方面的工作已取得较好的结果,为其工业应用开创了广阔的前景。

早在 1997 年, Gray 等<sup>[20]</sup>采用原位聚合制备了含 2% SiO<sub>2</sub> 的溶致液晶纳米复合材料,先以溶致液晶单体与亲水性的正硅酸酯溶液(SiO<sub>2</sub>前体)自组装形成反相六方结构,以紫外光引发前者原位聚合形成有机交联网络,锁住六方结构,随后后者在高度取向区域内发生聚合反应,形成具有各向异性的纳米复合材料(图 2)。该复合材料具有优异的热稳定性,热分解温度高达 438 °C 以上。

Lee 等<sup>[21]</sup>采用分散度可控的界面聚合的方法制备了 CdS/PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)核壳纳米复合材料,过程如图 3 所示。首先将 CdS 分散于含有硝酸铈铵的乙醇溶液中,通过离子交换使得纳米粒子

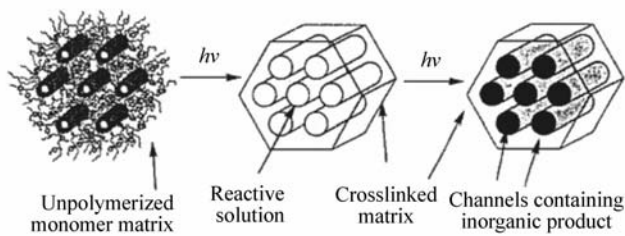


图2 高度取向的高分子/无机纳米复合材料的制备<sup>[20]</sup>

Fig. 2 Schematic illustration for the synthesis of highly ordered polymer-inorganic nanocomposites<sup>[20]</sup>

表面含有聚合反应所需的引发剂,然后将预处理后的 CdS 加入己烷中,再加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体,控制反应条件合成出 CdS/PMMA 核壳纳米复合材料。由于 PMMA 层有效地保护了其中的 CdS,使其在空气中难以被氧化,并且该纳米复合材料具有良好的透明性,因而在光催化等领域具有良好的应用潜力。

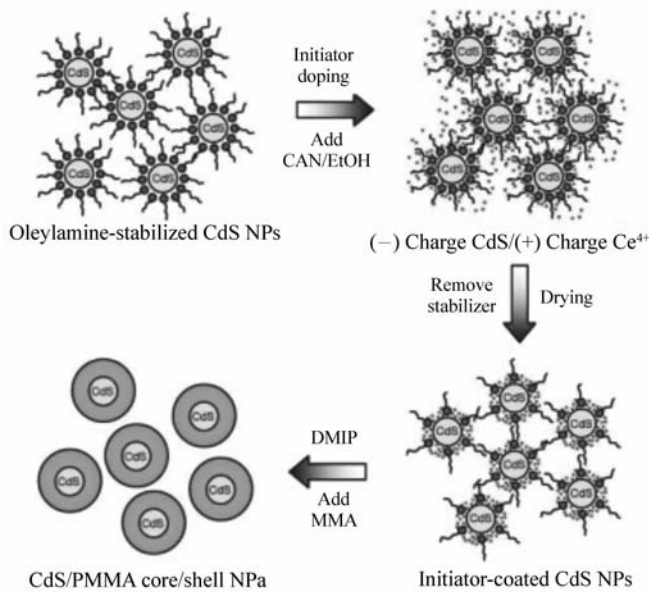


图3 CdS/PMMA 核壳纳米粒子的制备<sup>[21]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of the fabrication of CdS/PMMA core/shell nanoparticles<sup>[21]</sup>

1.3 原位合成法

原位合成法可看成是原位聚合法的“逆方法”,先制备聚合物基体,再在原位合成制备纳米粒子。适合该方法的聚合物材料必须具有能通过离子键、配位键等相互作用结合金属前驱体的极性基团,如叔胺基、羧基、羟基等,按照聚合物基体制备方法可分为聚合物分子网络复合法、Langmuir-Blodgett (LB) 膜法和层层自组合法。

1.3.1 聚合物分子网络复合法 聚合物分子网络是一类内部网络化的聚合物,包括离子交换树脂、乳胶和树枝状高分子等。由于其内部存在空腔,这些聚合物分子网络可以作为纳米反应器用于合成纳米粒子。例如,Fu 等<sup>[21]</sup>利用硫代乙酰胺(TAA)作为前驱体在 Nafion 膜内制备了分散均一且稳定的 CdS 纳米粒子,并系统研究了该复合薄膜的物理性质、化学稳定性及其在光催化领域内的应用。将Nafion膜浸泡于Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液中引入 Cd<sup>2+</sup> 离子,以水冲洗去除多余的离子后常温下放入 TAA 溶液中浸泡 20 min,在 70 ℃下搅拌 30 min 继续反应,即可得到 CdS/Nafion 复合薄膜。他们发现如此制备的复合膜具有良好的催化活性,且容易多次循环利用,将 CdS 固定于 Nafion 膜基体内有助于其光化学稳定性。

Kumacheva 等<sup>[22]</sup>报道了在 PMMA-PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸甲酯)乳胶微球内原位合成

Ag 及 CdS 等纳米粒子,并以此作为结构单元构筑具有周期性结构的新型纳米复合材料,其制备原理如图 4 所示。首先以乳液聚合方法制备了单分散的 PMMA-PMAA 乳胶粒子,用 KOH 处理使其离子化,接着通过离子交换引入  $\text{Ag}^+$  或  $\text{Cd}^{2+}$ ,再分别用  $\text{NaBH}_4$  或  $\text{Na}_2\text{S}$  处理即可在 PMMA-PMAA 乳胶粒子内原位生成纳米 Ag 或 CdS。该具有周期性结构的复合薄膜可用于光刺激响应性领域。

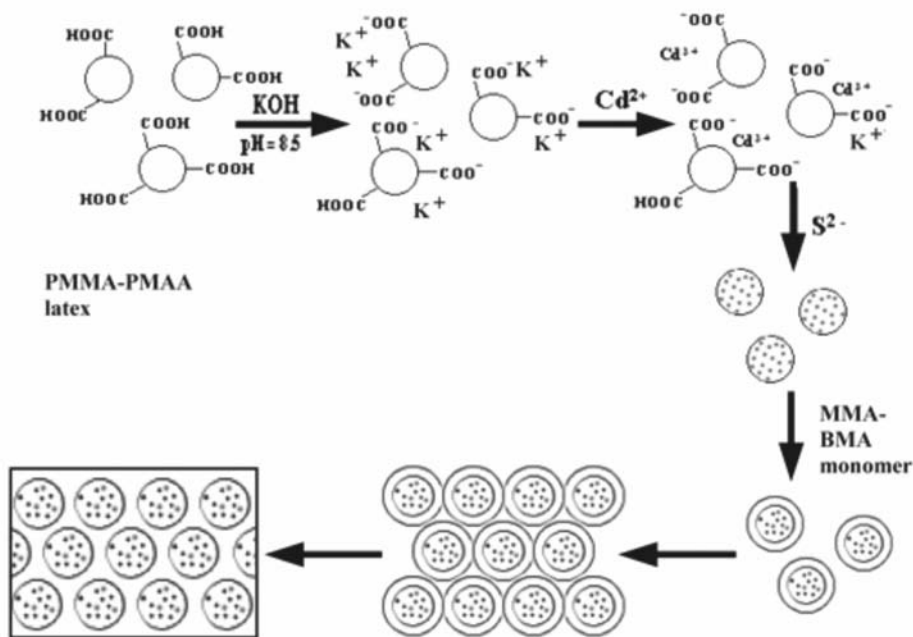


图 4 聚合物基周期性杂化体的制备<sup>[22]</sup>

Fig. 4 Schematic of the preparation of hybrid polymer-based material with periodic structure<sup>[22]</sup>

Crooks 等<sup>[23-25]</sup>以聚酰胺多代树枝状高分子为纳米反应器,以其中的叔胺通过配位作用与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Au}^{3+}$  等金属离子形成高分子金属配合物,然后用  $\text{NaBH}_4$  或  $\text{H}_2$  等还原剂还原即可在树枝状高分子内形成金属纳米粒子。此外,他们进一步发展该方法,制备了一系列具有特殊结构的 Au-Ag、Au-Pd、Pt-Pd 等双金属纳米粒子,其结构和组成可控可调(图 5)<sup>[26-28]</sup>。由树枝状高分子负载的这些金属粒子可在烯醇加氢等催化反应中作为催化剂。

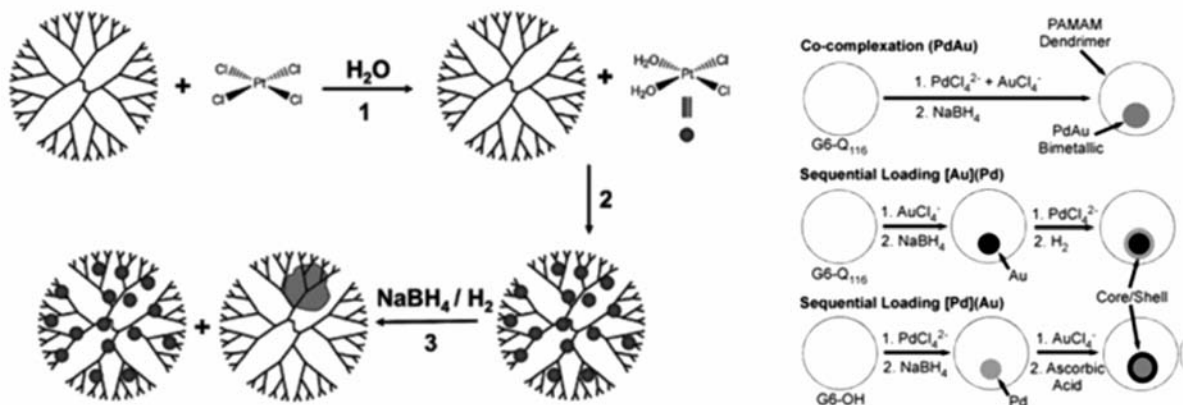


图 5 树枝状聚合物负载单金属和双金属纳米粒子的制备<sup>[27]</sup>

Fig. 5 Schematic illustration of the synthesis of dendrimer-encapsulated monometallic and bimetallic nanoparticles<sup>[27]</sup>

1.3.2 Langmuir-Blodgett 膜法 Langmuir-Blodgett 膜简称 LB 膜,是利用 Langmuir-Blodgett 技术制备的超薄膜。制备方法为将两端分别含有极性亲水端和非极性疏水端的两亲性分子溶于挥发性的有机溶剂中,然后铺展在稳定的空气/水界面上,待溶剂挥发后若沿着水平方向施加一定的压力,溶质分子便在水

面上形成排列紧密且稳定的单层或多层的分子膜<sup>[29]</sup>。由于该单分子膜一面含有极性基团,因而可采用晶体外延生长法在其表面制备有序均一的纳米粒子。Fendler 等<sup>[30-31]</sup>利用该方法成功实现了 CdS、PbS 和 PbSe 等半导体纳米粒子的外延生长。1996 年,Dhanabalan 等<sup>[32]</sup>将正二十酸或硬脂酸在 pH 值为 6 左右的镉盐溶液表面铺展,使得  $\text{Cd}^{2+}$  离子与脂肪酸发生离子交换,形成含镉的单层膜,再转移到基片上,形成脂肪酸镉多层膜,然后与  $\text{H}_2\text{S}$  气体反应,得到 CdS 纳米粒子与脂肪酸交替的 LB 膜,并且可以重复上述离子交换和与  $\text{H}_2\text{S}$  的反应而增加 CdS 纳米粒子的量,同时 CdS 纳米粒子与脂肪酸仍能保持良好的层状结构,具体过程如图 6 所示。

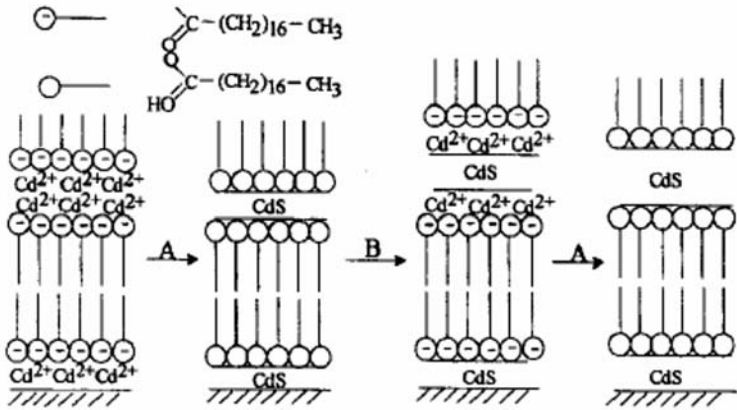


图 6 LB 膜负载 CdS 纳米粒子的制备<sup>[32]</sup>

Fig. 6 Schematic illustration of the synthesis of CdS nanoparticles within LB films<sup>[32]</sup>

1.3.2 层层自组装法 层层自组装法是以静电力作为成膜驱动力而形成稳定的多层有序膜的方法,其典型过程如图 7 所示<sup>[33]</sup>。该法具有过程简单、成膜物质丰富等优点,而且可通过控制组装溶液浓度、离子强度、pH 值等多种手段精确调控多层膜中抗衡离子的含量及分布<sup>[34-36]</sup>。

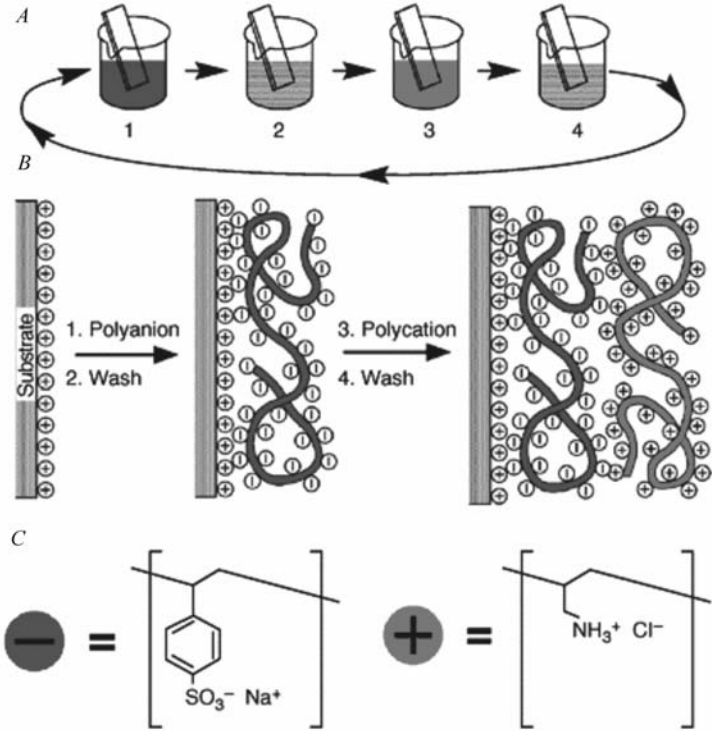


图 7 层层自组装示意图<sup>[33]</sup>

Fig. 7 Schematic representation of the layer-by-layer assembly process<sup>[33]</sup>

早在 1998 年,张希等<sup>[37-38]</sup>就报道了制备含有半导体纳米粒子的聚电解质多层膜的方法,利用 PSS( $\text{Cu}$ )<sub>1/2</sub> 或 PSS( $\text{Cd}$ )<sub>1/2</sub> 复合物与含有吡啶基团的聚 4-乙烯基吡啶(PVP) 构筑含有金属离子的多层膜,然后将该薄膜放置于  $\text{H}_2\text{S}$  气体氛围中,如图 8 所示。Rubner 等<sup>[39]</sup>在 PAH/PAA 等弱聚电解质多层膜体系中,通过调控溶液 pH 值使薄膜内存在一定量的羧基或铵基,从而可引入金属离子或络离子,如  $\text{Ag}^+$  和  $\text{AuCl}_4^-$ ,在还原剂的作用下原位形成 Ag 或 Au 纳米粒子,以及应用类似的方法原位合成 PbS 纳米粒子。

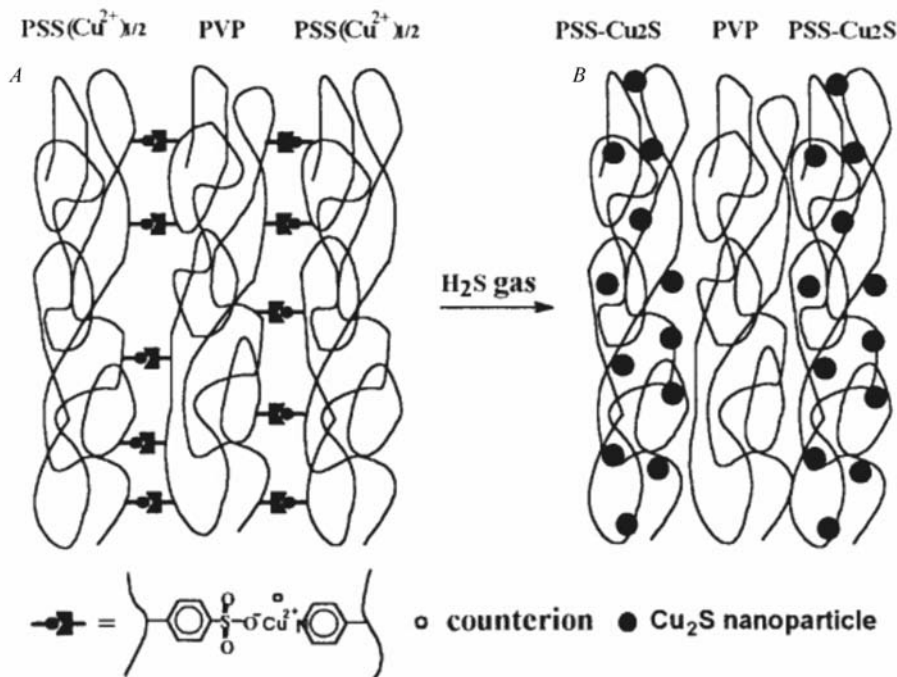


图 8 PSS( $\text{Cu}$ )<sub>1/2</sub>/PVP 多层膜(A)和 PSS-Cu<sub>2</sub>S 纳米粒子/PVP 的异质结构(B)<sup>[37]</sup>

Fig.8 Schematic illustration of the PSS( $\text{Cu}$ )<sub>1/2</sub>/PVP multilayered film(A) and the PSS-Cu<sub>2</sub>S nanoparticle/PVP heterostructure(B)<sup>[37]</sup>

咎兴杰等<sup>[40-42]</sup>指出,聚电解质多层膜中天然含有抗衡离子,并不需要调节 pH 值。他们用典型的强聚电解质聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)和聚磺化苯乙烯(PSS)构筑多层膜,直接利用其中存在的抗衡离子通过离子交换将  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{AuCl}_4^-$  和  $\text{PtCl}_6^{2-}$  等前驱体离子引入到多层膜中,然后通过  $\text{NaBH}_4$  原位还原生成了 Ag、Au、Pt 纳米粒子。张信等<sup>[41,43-44]</sup>发展了这一方法,制备了一系列具有特殊结构的 Au@Ag、Au@Pt 和空心的 Ag-Au 双金属纳米粒子,主要通过两种方法实现对双金属纳米粒子结构的控制。其一,首先利用强还原剂  $\text{NaBH}_4$  还原薄膜中的金属前驱体离子生成纳米晶核,然后使用弱还原剂抗坏血酸,确保后续还原的金属只在现有晶核的表面沉积,而不形成新的晶核,从而获得尺寸均一的核壳纳米粒子,

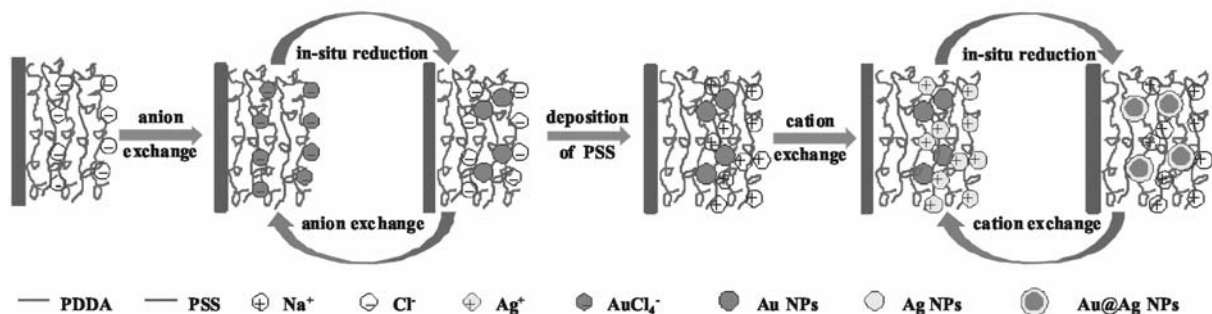


图 9 通过抗衡离子交换和原位还原在 PDDA/PSS 多层膜中制备 Au@Ag 双金属核壳纳米粒子的示意图

Fig.9 Schematic illustration of synthesis of Au@Ag bimetallic core-shell nanoparticles in PDDA/PSS multilayer film via counterion-exchange/in situ reduction

并且可通过改变核、壳相应的交换还原循环次数实现纳米粒子核的尺寸、壳的厚度及组成的调控(图9);其二,采用两步法(成核和生长)制备的Ag纳米粒子作为模板,通过置换反应合成了空心的Ag-Au双金属纳米粒子,其结构受反应动力学控制,反应时间较短得到空心结构,较长则形成坍塌的实心结构,而且其表面等离子共振峰随反应时间的延长而红移。这些工作建立了利用抗衡离子交换在聚电解质多层膜中负载纳米粒子的通用方法,为实现其功能化奠定了坚实的基础。

2 催化应用

2.1 化学催化

化学催化通常是指没有光或电参与或生成的催化反应,也是催化领域内最早开展研究的方向。由于其操作简便,在现代化学工业中得到了广泛的研究与应用。纳米粒子高比表面赋予其更多的催化活性位点以及表面电子结构的改变,因而科研工作者们期待其能在合成氨、合成甲醇、选择性加氢、选择性氧化醇以及环氧乙烷等催化反应中表现出优于传统催化剂的催化性能。

Bruening等<sup>[45]</sup>通过层层自组装法在氧化铝微球上将线性或枝化聚乙烯亚胺(PEI)-Pd<sup>2+</sup>复合物和聚丙烯酸(PAA)组装成多层膜,然后原位还原其中的Pd<sup>2+</sup>形成Pd纳米粒子,过程如图10所示。他们发现,聚电解质除了限制金属纳米粒子的聚集外,还通过限制接触活性位点赋予其催化选择性,对于小分子醇加氢反应,其基于尺寸的选择性高达24。相比于商业化的Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,聚电解质负载纳米粒子的催化体系可抑制烯丙醇和1-戊烯-3-乙醇氢化过程中的异构化。

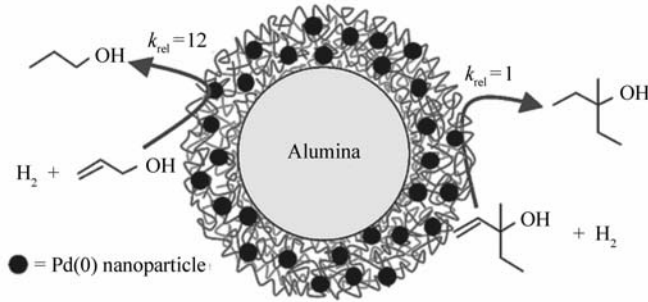


图10 聚电解质多层薄膜负载Pd纳米粒子选择性催化氢化<sup>[45]</sup>

Fig. 10 Selective hydrogenation by Pd nanoparticles embedded in polyelectrolyte multilayers<sup>[45]</sup>

储诚灿等<sup>[46]</sup>以静电层层自组装的薄膜为聚合物基体,利用薄膜内的抗衡离子同时引入AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>和

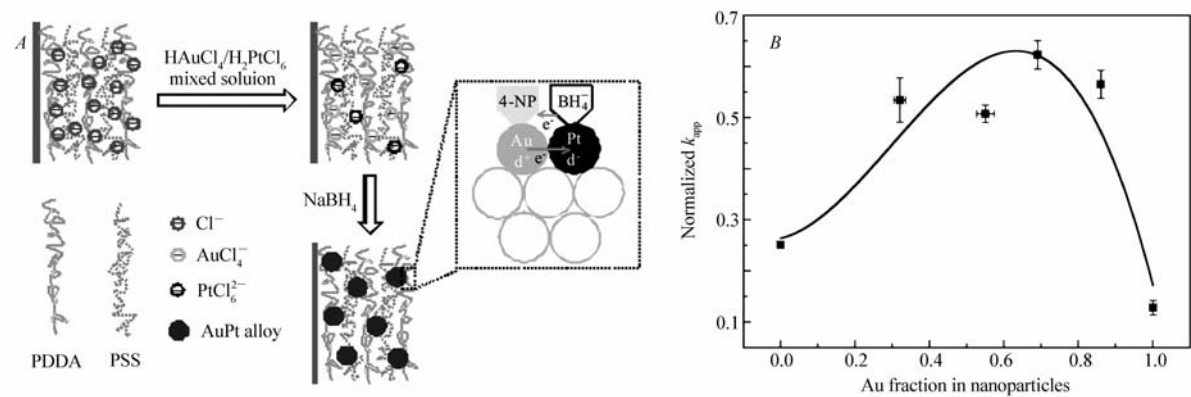


图11 聚电解质多层膜中制备AuPt合金纳米粒子及其协同催化示意图(A)和催化反应速率常数与合金纳米粒子组成的关系(B)<sup>[46]</sup>

Fig. 11 Schematic illustration of the in situ synthesis of AuPt alloy nanoparticles in the PEM and the synergistic effects between Au and Pt(A), and dependence of the normalized apparent rate constant  $k_{\text{app}}$  on the nanoparticle composition(B)<sup>[46]</sup>

$\text{PtCl}_6^{2-}$ , 发现在合适的动力学条件下多层膜基体可以抑制 Au 和 Pt 的相分离, 直接得到热力学不稳定的 AuPt 合金粒子, 且其组成在大范围内易于调控; 进一步研究发现, 相比于单金属纳米粒子, AuPt 合金对催化  $\text{NaBH}_4$  还原 4-硝基苯酚反应展现出了协同催化效应、具有更高的催化活性(图 11)。

Ballauff 等<sup>[47]</sup> 在苯乙烯微球表面接枝一层聚电解质 PDPA 刷子, 通过离子交换引入金属前驱体, 用  $\text{NaBH}_4$  还原即可得到 Au、Pt 和 AuPt 合金纳米粒子, 如图 12 所示。其中由于聚合物链的限制合成了不混溶性的、均一的固体溶液合金, 对醇转化为醛的催化氧化反应具有高活性, 展示出 AuPt 间的协同催化效应。由于反应条件温和, 该球形聚电解质刷稳定的合金纳米粒子对于醛的催化氧化具有选择性。

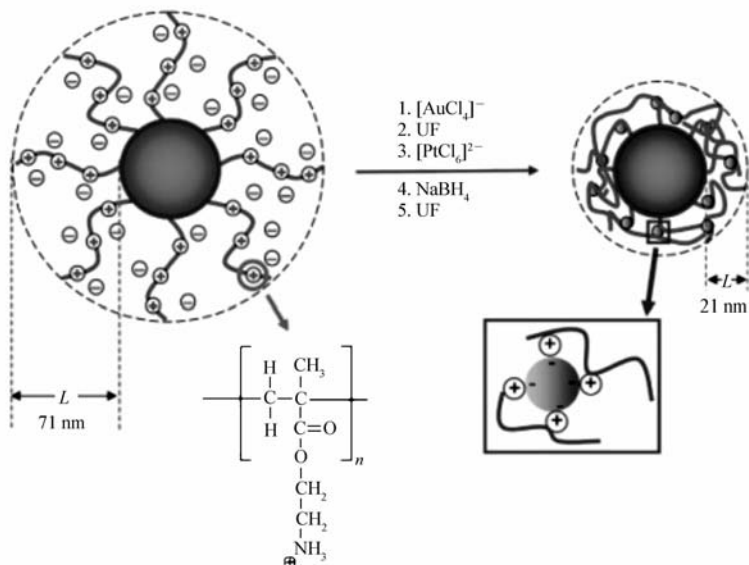


图 12 球形聚电解质刷子内制备 AuPt 合金纳米粒子<sup>[47]</sup>

Fig. 12 Synthesis of AuPt alloy nanoparticles in the spherical polyelectrolyte brushes<sup>[47]</sup>

Crooks 等<sup>[48]</sup> 在聚酰胺多代树枝状高分子纳米反应器内合成的 AuPt 合金纳米粒子, 展现出室温下催化 CO 氧化的高活性。他们认为该纳米粒子具有流动性结构, 因此, 在中等温度下, 强的配位作用将 Pt 拖拽到粒子的表层, 但这种内在的流动性将会由于载体的限制而降低并抑制粒子的聚集。由此可见, 小的 Au 纳米粒子的稳定性对于合金的催化活性至关重要, 而且低温催化活性可能是 Au 的催化作用, 但双金属的活性位点也起到了重要的作用。

## 2.2 电催化

电催化是使电极和电解质界面上的电荷转移反应加速的一种催化作用, 在电解水、燃料电池和金属-空气电池等能源转化和能源储存技术领域中有广阔的应用前景。由于催化反应过程中涉及到电子的传递与转移, 因而通常用聚吡咯<sup>[49]</sup>、聚苯胺<sup>[50]</sup>、聚乙撑二氧噻吩<sup>[51]</sup>和聚吡啶<sup>[52]</sup>等导电高分子作为纳米材料的载体。Yan 等<sup>[50]</sup> 采用溶液法制备了聚苯胺负载的 Pt 纳米粒子作为甲醇燃料电池阳极催化剂, 展现出比碳负载的 Pt 纳米粒子更高的催化活性及抗毒化能力, 这可能是由于聚合物基体和金属粒子间的协同作用引起的。

张信等<sup>[42]</sup> 利用离子交换和原位还原的方法将 Pt 纳米粒子均一地负载于聚电解质多层膜中, 并且可通过交换/还原次数提高薄膜负载量, 该复合膜相比于 Pt 黑对甲醇的电催化氧化表现出更优异的电催化活性、抗毒化能力和稳定性(图 13)。尽管该层层自组装薄膜本身不导电, 但负载 Pt 纳米粒子后, 由于纳米粒子间可在电化学势梯度下通过电荷跳跃而导电<sup>[53]</sup>。

## 2.3 光催化

所谓的光催化反应是指当半导体吸收大于或等于其带隙的光辐照时产生光生载流子—电子空穴对, 光生载流子随后发生分离, 形成电子和空穴并迁移到半导体的表面, 与表面吸附的物质发生氧化或还原反应。在这个过程中, 半导体即光催化剂, 也称为光触媒, 不参与化学反应, 只参与光诱导形成电子



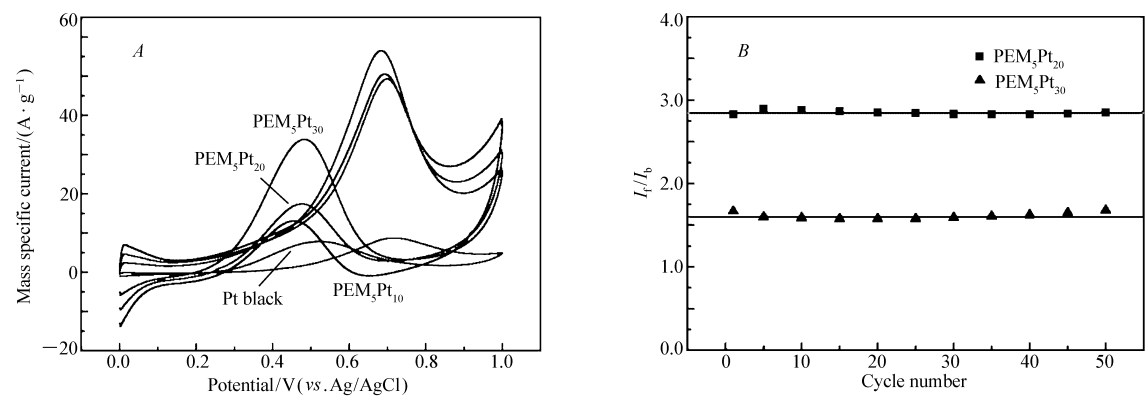


图 13 不同交换/还原次数制备的聚电解质多层膜负载的 Pt 纳米粒子催化甲醇氧化的循环伏安曲线(A) 及其正、反扫峰电流比与循环次数的关系(B)<sup>[42]</sup>  
Fig. 13 Mass-specific CV curves for PEM<sub>5</sub>Pt<sub>m</sub> (m = 10, 20, 30) and Pt black (A), and I<sub>t</sub>/I<sub>b</sub> for PEM<sub>5</sub>Pt<sub>20</sub> and PEM<sub>5</sub>Pt<sub>30</sub> as functions of the cycle number(B)<sup>[42]</sup>

空穴对过程及提供反应界面。光催化剂与常规催化剂的作用基本相同,只是需要在光辐照下才能产生催化作用。由于光催化剂可以实现直接利用太阳能,光催化技术成为当前的重要课题,并为精细化工<sup>[54]</sup>、开发可再生能源<sup>[55]</sup>和环境净化技术<sup>[56]</sup>提供了新的途径。

Zhang 等<sup>[57]</sup>采用溶液法制备再生纤维素薄膜,利用其中的羟基络合 Cd<sup>2+</sup>,然后用 Na<sub>2</sub>S 处理即可得到负载 CdS 纳米粒子的再生纤维素复合薄膜。研究表明,该复合薄膜具有高的可见光光催化产氢性能、长期光稳定性和便于回收等优点。Aroca 等<sup>[58]</sup>报道了聚电解质与 TiO<sub>2</sub> 粒子进行层层组装构筑复合薄膜,首先在基底上沉积聚烯丙胺,使得薄膜带正电荷,然后交替沉积 PSS 和 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,最后通过静电作用将水中的刚果红吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面,在紫外光照射下即可使其降解。Zhu 等<sup>[59]</sup>通过共混技术制备了聚乙撑二氧噻吩-TiO<sub>2</sub> 复合材料,紫外可见光漫反射光谱表明,可使 TiO<sub>2</sub> 的响应光谱扩大至可见光范围,在可见光或紫外光照射下,复合材料光催化降解甲基橙的效率均高于纯 TiO<sub>2</sub>,而且在紫外光条件下和可见光条件下降解甲基橙的机理是不同的。

3 结论和展望

聚合物由于能抑制纳米材料的聚集并影响纳米材料的催化性质,使其可作为理想的催化剂载体材料而被广泛研究,展现出独特的优势。尽管聚合物负载纳米材料的制备方法有了很大的发展,但是其在催化领域里的应用还处于初始阶段。由于多相催化的最大问题是传质,因而需要从材料的选择、制备工艺等方面优化聚合物载体的膜厚、孔隙率等结构参数,增强膜的选择渗透性,体现纳米催化剂与其载体间的协同催化效应,避免载体中的基团或离子毒化纳米催化剂。此外,对于具体实际体系,还要考虑到聚合物薄膜表面的亲疏水性、透明性和耐候性。随着科研工作者对聚合物负载纳米材料的深入研究,有望实现其在催化领域中更广泛的应用。

参 考 文 献

[1] Koch C C. Nanostructured Materials Processing, Properties and Potential Applications [M]. New York: Noyes Publications, 2002:3-5.  
[2] Shi F G. Size Dependent Thermal Vibrations and Melting in Nanocrystals[J]. J Mater Res, 1994, 9(5):1307-1313.  
[3] Gangopadhyay S, Hadjanyis G C. Magnetic Properties of Ultrafine Iron Particles[J]. Phys Rev B, 1992, 45(17):9778-9787.  
[4] Liz-Marzán L M, Giersig M, Mulvaney P. Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles[J]. Langmuir, 1996, 12(8):4329-4335.  
[5] Lee S W, Kim B S, Chen S, et al. Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical

- Application[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(2):671-679.
- [6] Abad A, Corma A, García H. Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism[J]. *Chem A Eur J*, 2008, **14**(1):212-222.
- [7] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L. Nanoalloys from Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles[J]. *Chem Rev*, 2008, **108**(3):846-910.
- [8] Wang D S, Li Y D. Bimetallic Nanocrystals Liquid-Phase Synthesis and Catalytic Applications[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(9):1044-1060.
- [9] Reddy L H, Arias J L, Nicolas J, *et al.* Magnetic Nanoparticles Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(11):5818-5878.
- [10] Wanjala B N, Luo J, Loukrakpam R, *et al.* Nanoscale Alloying, Phase-Segregation, and Core-Shell Evolution of Gold-Platinum Nanoparticles and Their Electrocatalytic Effect on Oxygen Reduction Reaction[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(14):4282-4294.
- [11] Voorn D J, Ming W, Herk A M. Polymer-Clay Nanocomposite Latex Particles by Inverse Pickering Emulsion Polymerization Stabilized with Hydrophobic Montmorillonite Platelets[J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(6):2137-2143.
- [12] Zhang P, Shao C L, Zhang Z Y, *et al.* *In situ* Assembly of Well-Dispersed Ag Nanoparticles (AgNPs) on Electrospun Carbon Nanofibers (CNFs) for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol[J]. *Nanoscale*, 2011, **3**(8):3357-3363.
- [13] Jiang H L, Akita T, Ishida T, *et al.* Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on Metal-Organic Framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(5):1304-1306.
- [14] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, *et al.* Nano-Photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(2):229-251.
- [15] Nezakati T, Tan A, Seifalian A M. Enhancing the Electrical Conductivity of a Hybrid POSS-PCL/Graphene Nanocomposite Polymer[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, **435**:145-155.
- [16] Ravia M, Kumar K K, Mohan V M, *et al.* Effect of Nano TiO<sub>2</sub> Filler on the Structural and Electrical Properties of PVP Based Polymer Electrolyte Films[J]. *Polym Test*, 2014, **33**:152-160.
- [17] Dufresne A, Cavaillé J Y, Helbert W. New Nanocomposite Materials Microcrystalline Starch Reinforced Thermoplastic[J]. *Macromolecules*, 1996, **29**(23):7624-7626.
- [18] Chen X H, Gonsalves K E. Synthesis and Properties of an Aluminum Nitride Polyimide Nanocomposite Prepared by a Nonaqueous Suspension Process[J]. *J Mater Res*, 1997, **12**(5):1274-1286.
- [19] Gorrasí G, Milone C, Piperopoulos E, *et al.* Hybrid Clay Mineral-Carbon Nanotube-PLA Nanocomposite Films. Preparation and Photodegradation Effect on their Mechanical, Thermal and Electrical Properties[J]. *Appl Clay Sci*, 2013, **71**:49-54.
- [20] Gray D H, Hu S L, Juang E, *et al.* Highly Ordered Polymer-Inorganic Nanocomposites *via* Monomer Self Assembly; *in situ* Condensation Approach[J]. *Adv Mater*, 1997, **9**(9):731-736.
- [21] Jang J, Kim S, Lee K J. Fabrication of CdS/PMMA Core/shell Nanoparticles by Dispersion Mediated Interfacial Polymerization[J]. *Chem Commun*, 2007, **26**:2689-2691.
- [22] Zhang J G, Coombs N, Kumacheva E. A New Approach to Hybrid Nanocomposite Materials with Periodic Structures[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(49):14512-14513.
- [23] Zhao M Q, Sun L, Crooks R M. Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**(19):4877-4878.
- [24] Knecht M R, Weir M G, Myers V S, *et al.* Synthesis and Characterization of Pt Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles Effect of the Template on Nanoparticle Formation[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(16):5218-5228.
- [25] Wilson O M, Knecht M R, Garcia-Martinez J C, *et al.* Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(14):4510-4511.
- [26] Wilson O M, Scott R W J, Garcia-Martinez J C, *et al.* Synthesis, Characterization, and Structure-Selective Extraction of 1 ~ 3 nm Diameter AuAg Dendrimer-Encapsulated Bimetallic Nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(3):1015-10249.
- [27] Scott R W J, Wilson O M, Oh S K, *et al.* Bimetallic Palladium-Gold Dendrimer-Encapsulated Catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(47):15583-155919.
- [28] Ye H C, Crooks R M. Effect of Elemental Composition of PtPd Bimetallic Nanoparticles Containing an Average of 180 Atoms on the Kinetics of the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(12):3627-3633.
- [29] Safronov V, Kudriavcev V V, Lebedeva G K, *et al.* Preparation of Langmuir-Blodgett Films of Three-Component Copolymers Containing Chromophore Groups[J]. *Mater Sci Eng C*, 1998, **5**(3/4):285-287.
- [30] Zhao X K, Fendler J H. Size Quantization in Semiconductor Particulate Films[J]. *J Phys Chem*, 1991, **95**(9):3716-3723.
- [31] Yang J P, Meldrum F C, Fendler J H. Epitaxial Growth of Size-Quantized Cadmium Sulfide Crystals under Arachidic Acid

- Monolayers[J]. *J Phys Chem*, 1995, **99**(15): 5500-5504.
- [32] Dhanabalan A, Kudrolli H, Major S S, *et al.* Structure of CdS Nanoparticles Containing Cadmium Arachidate LB Films[J]. *Solid State Commun*, 1996, **99**(11): 859-862.
- [33] Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites[J]. *Science*, 1997, **277**(5330): 1232-1237.
- [34] Zan X, Su Z H. Ion Dispositions in Polyelectrolyte Multilayer Films[J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(21): 8805-8812.
- [35] Lourenco J M C, Ribeiro P A, Rego A M B, *et al.* Counterions in Poly (allylamine hydrochloride) and Poly (styrene sulfonate) Layer-by-Layer Films[J]. *Langmuir*, 2004, **20**(19): 8103-8109.
- [36] Tanchak O M, Yager K G, Fritzsche H, *et al.* Ion Distribution in Multilayers of Weak Polyelectrolytes: A Neutron Reflectometry Study[J]. *J Chem Phys*, 2008, **129**(8): 084901-084910.
- [37] Xiong H M, Cheng M H, Zhou Z, *et al.* A New Approach to the Fabrication of a Self-Organizing Film of Heterostructured Polymer/Cu<sub>2</sub>S Nanoparticles[J]. *Adv Mater*, 1998, **10**(7): 527-532.
- [38] Xiong H M, Zhou Z, Wang Z Q, *et al.* A New Approach to Fabrication of a Self-Organizing Film of Heterostructured Polymer/CdS Nanoparticles[J]. *Supramol Sci*, 1998, **5**(6): 623-626.
- [39] Joly S, Kane R, Radzilowski L, *et al.* Multilayer Nanoreactors for Metallic and Semiconducting Particles[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(3): 1354-1359.
- [40] Zan X J, Su Z H. Incorporation of Nanoparticles into Polyelectrolyte Multilayers *via* Counterion Exchange and *in situ* Reduction[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(20): 12355-12360.
- [41] Zhang X, Su Z H. Polyelectrolyte-Multilayer-Supported Au@Ag Core-Shell Nanoparticles with High Catalytic Activity[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(33): 4574-4577.
- [42] Zhang X, Zan X J, Su Z H. Polyelectrolyte Multilayer Supported Pt Nanoparticles as Catalysts for Methanol Oxidation[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(44): 17783-17789.
- [43] ZHANG Xin, CHU Chengcan, HUANG Kaihua, *et al.* Preparation of Au@Pt Core-Shell Nanoparticles Using Polyelectrolyte Multilayers as Nanoreactors[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(12): 1433-1437 (in Chinese).
- 张信, 储诚灿, 黄凯华, 等. 以聚电解质多层膜为纳米反应器制备 Au@Pt 核壳纳米粒子[J]. *应用化学*, 2012, **29**(12): 1433-1437.
- [44] Zhang X, Zhang G Y, Zhang B D, *et al.* Synthesis of Hollow Ag-Au Bimetallic Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers[J]. *Langmuir*, 2013, **29**(22): 6722-6727.
- [45] Kidambi S, Dai J H, Jin L, *et al.* Selective Hydrogenation by Pd Nanoparticles Embedded in Polyelectrolyte Multilayers[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(9): 2658-2659.
- [46] Chu C, Su Z H. Facile Synthesis of AuPt Alloy Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers with Enhanced Catalytic Activity for Reduction of 4-Nitrophenol[J]. *Langmuir*, 2014, **30**(50): 15345-15350.
- [47] Schrunner M, Proch S, Mei Y, *et al.* Stable Bimetallic Gold-Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes: Synthesis, Characterization, and Application for the Oxidation of Alcohols[J]. *Adv Mater*, 2008, **20**(10): 1928-1933.
- [48] Lang H F, Maldonado S, Stevenson K J, *et al.* Synthesis and Characterization of Dendrimer Templated Supported Bimetallic Pt-Au Nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(40): 12949-12956.
- [49] Tian L, Qi Y J, Wang B. Electrochemical Preparation and Structural Characterization of Platinum Thin Film on a Polypyrrole Film Modified ITO Electrode[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, **333**(1): 249-253.
- [50] Chen Z W, Xu L B, Li W Z, *et al.* Polyaniline Nanofibre Supported Platinum Nanoelectrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells[J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(20): 5254-5259.
- [51] Drillet J F, Dittmeyer R, Jtner K. Activity and Long-Term Stability of PEDOT as Pt Catalyst Support for the DMFC Anode[J]. *J Appl Electrochem*, 2007, **37**(11): 1219-1226.
- [52] Nagashree K L, Raviraj N H, Ahmed M F. Carbon Paste Electrodes Modified by Pt and Pt Ni Microparticles Dispersed in Polyindole Film for Electrocatalytic Oxidation of Methanol[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**(8): 2629-2635.
- [53] Markarian M Z, Harakeh M E, Halaoui L I. Adsorption of Atomic Hydrogen at a Nanostructured Electrode of Polyacrylate-Capped Pt Nanoparticles in Polyelectrolyte[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(23): 11616-11621.
- [54] Shiraishi Y, Sakamoto H, Sugano Y, *et al.* PtCu Bimetallic Alloy Nanoparticles Supported on Anatase TiO<sub>2</sub> Highly Active Catalysts for Aerobic Oxidation Driven by Visible Light[J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(10): 9287-9297.
- [55] Tada H, Mitsui T, Kiyonaga T, *et al.* All-Solid-State Z-Scheme in CdS-Au-TiO<sub>2</sub> Three-Component Nanojunction System[J]. *Nat Mater*, 2006, **5**(10): 782-786.
- [56] Hu Y, Gao X H, Yu L, *et al.* Carbon-Coated CdS Petalous Nanostructures with Enhanced Photostability and Photocatalytic Activity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **125**(21): 5746-5749.
- [57] Ke D N, Liu S L, Dai K, *et al.* CdS/Regenerated Cellulose Nanocomposite Films for Highly Efficient Photocatalytic H<sub>2</sub>

Production under Visible Light Irradiation[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(36):16021-16026.

[58] Sansiviero M T C, Santos D S, Job A E, *et al.* Layer by Layer TiO<sub>2</sub> Thin Films and Photodegradation of Congo Red[J]. *J Photochem Photobiol A:Chem*, 2011, **220**(1):20-24.

[59] Zhu Y, Dan Y. Photocatalytic Activity of Poly(3-hexylthiophene)/Titanium Dioxide Composites for Degrading Methyl Orange[J]. *Sol Energy Mater Sol C*, 2010, **94**(10):1658-1664.

## Recent Progress in the Synthesis and Catalytic Application of Polymer-Supported Nanomaterials

CHU Chengcan, SU Zhaohui \*

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

**Abstract** Nanomaterials find extensive application in various fields due to their small sizes and large specific surface areas. Immobilization of nanoparticles on polymer supports can improve their dispersion and stability and thus improve their performance. This paper reviews the recent progress in the synthesis of polymer-supported nanomaterials and discusses the application of these materials in the catalysis field.

**Keywords** polymer; nanomaterials; composites; catalysis

Received 2015-09-07; Revised 2015-11-16; Accepted 2015-12-10

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21174145)

Corresponding author: SU Zhaohui, professor; Tel: 0431-85262854; Fax: 0431-85262126; E-mail: zhsu@ciac.ac.cn; Research interests: polymer surface and interface, functional thin films, polymer microstructure