

贵金属纳米粒子/碳纳米管复合材料的研究进展

李爱坤, 谢 明, 张吉明, 杨有才, 魏 宽, 李再久

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 贵金属纳米粒子/碳纳米管复合材料具有优异的电、磁、光及催化性能, 在多相催化、燃料电池、化学/生物传感器、抗菌材料和复合材料等领域有潜在的应用。综述了贵金属纳米粒子/碳纳米管的性能特点和国内外的研究现状, 并深入分析了化学镀、电化学沉积和物理技术等制备贵金属纳米粒子包覆碳纳米管中的应用。表面包覆了高分散纳米贵金属粒子的碳纳米管有望应用在能源、环境和生物化学领域。

关键词: 复合材料; 贵金属; 碳纳米管; 纳米粒子; 化学镀; 电化学沉积

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)03-0087-08

Advances in Precious Metal Nanoparticles/Carbon Nanotubes Nanocomposite

LI Aikun, XIE Ming, ZHANG Jiming, YANG Youcai, WEI Kuan, LI Zaijiu

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The precious metal nanoparticles/carbon nanotubes (NPs/CNTs) nanocomposites possess excellent electrical, magnetic, optical, and catalytic properties, and can be applied in heterogeneous catalysis, fuel cells, chemo/biosensors, antibacterial materials and composite materials. The characteristics and research status of precious metal NPs/CNTs were summarized. The precious metal NPs/CNTs can be synthesized by electroless and electrochemical deposition and some physical methods. The precious metal NPs/CNTs nanocomposites are expected to be applied in the fields of energy, environment and biochemistry, et al.

Key words: composite; precious metal; carbon nanotubes (CNTs); nanoparticles (NPs); electroless plating; electrochemical deposition

自从 1991 年日本 NEC 公司的 Iijima S 首次利用电子显微镜观察到碳纳米管^[1], 碳纳米管由于具有优异的力学、电学、热学及储氢性能被广泛研究和应用。纳米粒子(NPs)具有传统固体材料不具有的许多特殊性质如表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。贵金属(Au、Ag、Pt、Pd、Ru 及其合金)纳米粒子也具有以上独特的效应, 导致贵金属纳米颗粒的磁、电、光、热、超导性等

和宏观金属材料性质有显著的差异, 现已发现贵金属纳米粒子在 1~10 nm 之间具有新的电子及催化性能^[2]。由于贵金属 NPs 具有独特的电、磁、光和催化性能, 因此结合纳米碳管(CNTs)的独特性能, 将贵金属 NPs 与 CNTs 复合形成贵金属 NPs/CNTs 的复合材料同时具有贵金属纳米粒子和 CNTs 的优异性能, 广泛应用于催化剂、燃料电池、化学/生物传感器、生物抗菌以及复合材料等领域。

收稿日期: 2014-10-31

基金项目: NSFC-云南联合基金项目(u1302272)、云南省科技厅重大项目(KKSB201451004)、国家重点实验室开放课题(SKL-SPM-201522)。

第一作者: 李爱坤, 男, 助理工程师, 研究方向: 新型贵金属材料的研究开发。E-mail: liaikun2006@163.com

1 碳纳米管功能化

由于 CNTs 具有很高的长径比, 侧壁光滑且高度极化, 因此 CNTs 之间存在较强的范德华力作用, CNTs 极易卷曲团聚在一起, 不易分散开, 严重影响 CNTs 的应用。另外 CNTs 表面缺陷少、缺乏活性基团, 未经表面修饰的 CNTs 通常缺乏足够的表面功能基团来锚定贵金属前驱体离子或者贵金属纳米粒子, 所以贵金属纳米粒子在 CNTs 表面通常分散性较差而且颗粒尺寸较大。为了改善 CNTs 的分散性以及 CNTs 表面引入更多的表面官能团, 在使用前需对 CNTs 进行功能化处理。按照功能基团分子与碳纳米管之间结合性质的不同, CNTs 表面功能化方法可分为 2 类: ① CNTs 表面共价键修饰; ② CNTs 表面非共价键修饰。

1.1 碳纳米管共价键修饰

CNTs 是由一个石墨层或多个同轴石墨层组成的管状结构, 完美无缺陷的 CNTs 由 sp^2 杂化碳原子构成, 管的两端为半个富勒烯结构, 如图 1 所示。

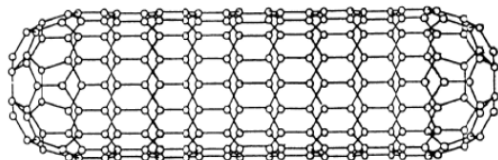


图 1 碳纳米管原子排列结构示意图^[3]

Fig.1 The atomic arrangement structure schematic diagram of CNTs^[3]

CNTs 共价键修饰是通过改变碳原子的 sp^2 构型或破坏碳管外的 π 电子共轭体系, 利用化学方法在 CNTs 表面的缺陷碳原子上共价接上功能基团, 如 $-OH$ 、 $-COOH$ 等, 以增加其水溶性, 然后再进一步接枝有机化合物就可以增加其油溶性。最常用的方法是用 HNO_3 或 $HNO_3-H_2SO_4$ 的混酸对 CNTs 表面进行侵蚀性氧化处理^[4], 在 CNTs 表面获得 $-OH$ 和 $-COOH$ 等官能团, 这些官能团是贵金属(Pt、Pd、Ru、Au、Ag 等)纳米粒子在 CNTs 上的成核位点。此外, 近年来大量文献还报道了 CNTs 侧壁共价功能化方法, 如 CNTs 的氟化与脱氟、Bingle 反应、Diels-Alder 加成反应、臭氧化反应和亲核加成等反应^[5-9], 通过这些方法可以在 CNTs 侧壁上嫁接上 $-NH_2$ 、烷基、芳香基以及聚合物等官能团。CNTs

共价键功能化为 CNTs 的分散、组装及表面反应提供了可能, 为制备具有特定功能的 CNTs 及其复合材料打下基础。如陈建慧等^[10]以氨基化的 CNTs 为基体, 利用界面聚合法在 CNTs 表面共价接枝聚苯胺, 然后再负载 Pt 颗粒, 结果显示共价接枝聚苯胺的 CNTs 作为载体可以提高催化剂的抗 CO 中毒性能, 氨基化的 CNTs 共价接枝聚苯胺有效提高了催化剂的稳定性和寿命。

1.2 碳纳米管非共价键修饰

非共价键修饰 CNTs 主要利用超分子方法修饰或非共价相互作用, 包括各种无机和有机分子通过 $\pi-\pi$ 堆叠、疏水作用、范德华力或静电作用力等物理吸附在 CNTs 管壁上。与共价键修饰相比, 非共价键修饰对 CNTs 的管壁结构和碳原子的构型没有任何破坏和改变, 完整保持了碳管的本征结构及 CNTs 的电子、机械性能。近年来对 CNTs 的非共价键修饰有了长足的发展, 已成功实现了聚合物包覆、表面活性剂、小芳香分子、大环共轭体系以及 DNA、多肽等生物分子的非共价键修饰 CNTs^[11-13]。Ou 等人^[14]利用碳纳米管和苯甲胺间的 $\pi-\pi$ 堆积非共价键方式相互作用制备了苯甲胺修饰的多壁碳纳米管, Au 纳米粒子前驱体和苯甲胺的氨基之间的相互作用在 CNTs 表面获得了粒径为 2~4 nm 的 Au 纳米粒子。 $\pi-\pi$ 非共价键功能化实验操作简单容易, 不会破坏 CNTs 的结构, 保留了原有 CNTs 优良性能。在 CNTs 表面包覆聚合物, 其表面会产生高密度的官能团, 这些官能团可以分散和固定贵金属纳米粒子, 从而实现贵金属纳米粒子的高分散性和小粒径。

2 贵金属 NPs/CNTs 复合材料的制备方法

由于贵金属资源匮乏, 价格昂贵, 为了降低成本和进一步提高贵金属 NPs/CNTs 的性能, 人们希望在 CNTs 表面获得具有高分散性和小粒径的贵金属纳米粒子。自从 1994 年 Planeix 等^[16]首次报道关于贵金属 NPs/CNTs 纳米复合物的合成和应用以来, 吸引了众多研究者对贵金属 NPs/CNTs 纳米复合材料的研究。大量文献报道了贵金属 NPs/CNTs 纳米复合材料的合成方法, 这些方法大体上可以分为 3 类^[17]: 化学镀(Electroless Deposition)、电化学沉积(Electrochemical Deposition)和物理方法(Physical Methods)。

2.1 化学镀

化学镀是在无外加电流的情况下借助合适的还

原剂,使镀液中金属离子还原成金属,并沉积到材料上的过程。对 CNTs 而言,只有当金属离子的氧化还原电势比 CNTs 高时,金属离子才能与 CNTs 发生氧化还原反应转化为金属纳米粒子负载在 CNTs 表面。Choi^[18]等认为金属离子 Au 或 Pt 和 CNTs 之间可以直接发生氧化还原反应,当单壁碳纳米管(SWCNTs)浸没在含有 HAuCl_4 或 Na_2PtCl_4 的溶液中时, Au 或 Pt 纳米粒子就可以高选择性地自发沉积到 SWCNTs 表面。傅小波等^[19]以表面修饰的 CNTs 为载体,氯铂酸为前驱体,通过采用溶液还原法制备得到高度均匀、负载量高于 20%、粒径约为 2~3 nm 的 Pt 负载催化剂,该催化剂表现出较好

的甲醇电催化氧化活性。刘锋等^[20]以巯基羧酸为保护剂, NaBH_4 为还原剂,用有机两相法制备了表面功能化的粒径 < 5 nm 的贵金属纳米粒子。

但是有些金属离子的氧化还原电势比 CNTs 低(如 Ag^+),不能通过直接还原在 CNTs 表面化学镀(Ag 纳米粒子)。对于绝大多数化学镀来说,尤其是在较惰性的材料表面化学镀,通常在化学镀前都要经过一系列前处理,包括酸化、敏化、活化等。CNTs 经酸化后表面会出现一些羧基、羟基等活性基团,经敏化、活化处理后,形成金属靶活性中心,进而利用合适的还原剂在 CNTs 表面化学镀 Ag 纳米粒子,如图 2 所示。

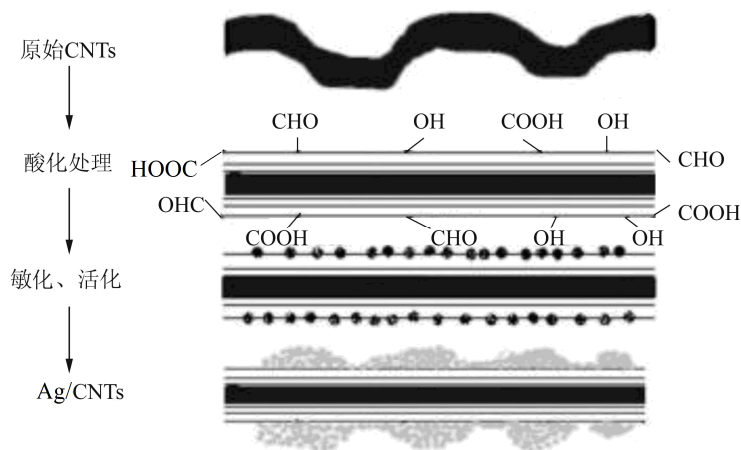


图2 Ag/CNTs 制备示意图

Fig.2 Schematic representation of the procedure for preparing Ag/CNTs nanohybrids

为了克服 Ag^+ 等氧化还原电势低的金属不能直接在 CNTs 表面直接化学镀的缺点, Qu 等^[21]提出了一种名为“基底增强化学镀(SEED)”的方法,该方法将 CNTs 固定在具有比要沉积的金属离子氧化还原电势更低的金属基体上, Au、Pt、Pd 和其它一些比 CNTs 氧化还原电势低的金属(如 Cu 和 Ag 等)的纳米粒子就都可以自发沉积到 CNTs 表面(如图 3 所示),在这个过程中 CNTs 并非还原剂,而只是作为金属纳米粒子从金属盐中沉积出来的阴极和载体。

2.2 电化学沉积

电化学沉积是指金属或合金或金属化合物在电场作用下从其化合物水溶液、非水溶液或熔盐中在电极表面沉积出来的电化学过程。电化学沉积方法合成贵金属 NPs/CNTs 纳米复合物通常通过电化学还原贵金属化合物(HAuCl_4 、 H_2PtCl_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 等)到含有 CNTs 的电极表面。该方法中 CNTs 不直

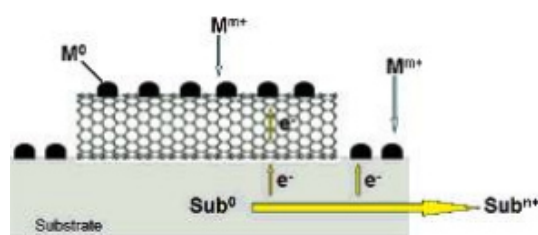


图3 CNTs 上基底增强化学镀(SEED)金属粒子示意图^[21]

Fig.3 Schematic illustration of Substrate-Enhanced electroless deposition of metal nanoparticle on CNTs^[21]

接与贵金属盐发生氧化还原反应,而是仅作为分子导线和贵金属纳米粒子的载体。其中贵金属纳米粒子的粒径大小以及在 CNTs 表面的分布状况可以通过改变电解液中贵金属盐的浓度和电化学沉积参数(沉积电位、沉积电流、沉积时间等)来控制。

He 等^[22]运用恒电位法在直接生长于石墨电极

上的 CNTs 表面上沉积平均粒径为 60~80 nm 的 Pt 和 PtRu 纳米粒子, 首先通过电化学氧化的方法对 CNTs 进行前处理, 然后在含有一定浓度 H_2PtCl_4 或者 H_2PtCl_4 和 RuCl_3 的 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中, 在 -0.25 V 的恒定电位下沉积一定时间, 制得的 Pt(PtRu)/CNTs 催化剂对甲醇氧化有较好的电催化活性。Quinn 等^[23]利用电化学沉积方法合成了 Au(Pt, Pd)/SWCNTs 催化剂, 并且进一步证明贵金属纳米粒子的粒径大小和在碳纳米管表面的覆盖度可以通过调节沉积电位、沉积时间和电解液中贵金属盐浓度来控制。

为了使贵金属 NPs 更易成核需要更负的沉积电位, 而较多的沉积电荷则不利于阻止贵金属 NPs 的长大, 这使得电化学沉积方法在 CNTs 上合成具有高分散性和小粒径的贵金属纳米粒子仍然存在巨大的挑战。为解决这一问题, Tsai 等^[24]尝试在含有乙二醇的 H_2SO_4 水溶液中运用电化学沉积方法制备 Pt(PtRu)/CNTs 纳米复合催化剂, 此方法中乙二醇不仅可以加速 Pt 和 Ru 前驱体的脱氯过程, 促进 Pt(PtRu)纳米粒子的形成, 而且可以作为一种稳定剂来阻止 Pt(PtRu)纳米粒子在电化学沉积过程中团聚长大, 从而在 CNTs 表面制备出具有高分散性和小粒径(Pt 4.5~9.5 nm 和 PtRu 4.8~5.2 nm)的 Pt(PtRu)纳米粒子。

2.3 物理方法

用于制备贵金属 NPs/CNTs 纳米复合材料的物理方法, 包括溅射沉积、离子和电子束辐射沉积、气相蒸发沉积等, 其优势在于可以有效调控贵金属纳米粒子的尺寸、形貌和在碳纳米管表面的分散性。

溅射沉积方法通过选择适当的阴极金属、控制电流和沉积时间, 能够在 CNTs 表面沉积有均一粒径的贵金属纳米粒子。Soin 等^[25]通过磁控溅射方法在垂直排列的 CNTs 表面获得均匀分散的粒径介于 3~5 nm 的 Pt 纳米粒子。Wang 等^[26]用 γ 射线辐射的方法将粒径仅为 2.5~4.0 nm 的 Pt 纳米粒子均匀地沉积在 CNTs 表面, 制得的 Pt/CNTs 纳米复合催化剂作为质子交换膜燃料电池(PEMFCs)阴极材料表现出良好的电催化性能。Mackiewicz 等^[27]通过电子束辐射法将粒径介于 1~3 nm 之间的 Pd 纳米粒子均匀地分散在 CNTs 表面, 制得的 Pd/CNTs 纳米复合物展现出良好的甲醇电催化氧化性能。Gingery 等^[28]通过热蒸发沉积方法制备了 Au/MWCNTs 纳米复合物, 而且 Au 纳米粒子的粒径可以在 4~150 nm 之间调节。

综上所述, 化学镀是一种方便、容易实现的制备贵金属 NPs/CNTs 纳米复合材料的方法。电化学沉积方法合成的贵金属 NPs/CNTs 纳米复合材料具有贵金属 NPs 纯度高、与 CNTs 结合紧密、合成速度快等优点, 它能够有效控制金属纳米粒子的成核和生长, 但是利用电化学沉积方法合成的贵金属 NPs/CNTs 复合材料通常贵金属 NPs 都具有较大的颗粒尺寸(从几十到几百纳米), 要获得小尺寸的贵金属 NPs 需进一步改进, 另外电化学沉积较化学镀制备过程复杂, 成本较高。相比较而言, 物理方法在均匀还原和成核方面更具有优势, 可在 CNTs 表面合成具有高分散性和小粒径的贵金属 NPs, 尽管许多贵金属 NPs/CNTs 纳米复合材料可以通过物理方法成功地制备出来, 但是物理方法需要特殊的贵重仪器、工艺复杂, 不利于大规模生产。

3 CNTs 在贵金属中的应用

碳纳米管由于具有很大的比表面积和长径比, 是非常理想的纳米载体, 将零维的贵金属 NPs 修饰到碳纳米管的表面可以获得性能优越的功能性纳米复合材料。利用碳纳米管作金属银催化剂的载体, 可使活性金属的前驱体得到充分的分散, 不仅能够提高贵金属的利用率, 防止金属粒子烧结, 而且由于碳纳米管与活性金属间的强相互作用, 极大地促进了金属催化剂的活性、选择性和稳定性。

3.1 多相催化剂

CNTs 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。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。与传统催化材料相比, CNTs 具有可调控的纳米管腔结构、大的长径比和边界效应, 处于管内的气体或液体有着完全不同的物理性能。

在多相催化所用的载体中, CNTs 因具有独特的性质, 如耐酸性、有优良的孔结构、表面积大、吸附力强及可控的表面化学性质等受到人们的关注。自 1994 年 Planeix 等^[16]用 Ru/MWCNTs 纳米复合物作为肉桂醛加氢反应催化剂进行多相催化以来, 很多人合成了贵金属 NPs/CNTs 纳米复合材料作为催化剂应用于各种反应。研究表明贵金属 NPs 和 CNTs 之间存在相互作用, 这种相互作用可以改变贵金属纳米粒子晶距间隔和电子密度, 大大增强

了催化剂的催化活性。另外, 在多相反应中有机物分子可以通过范德华力有效吸附在 CNTs 表面, 有利于催化活性物质和反应物有效接触, 提高催化剂的催化效率。

3.2 燃料电池电催化剂

在氢氧燃料电池中, 氢电极的催化剂主要是 Pt、Pd 等贵金属, 并以碳为载体。由于这种催化剂价格昂贵, 必须研究出高分散性、低载量的催化剂, 才能降低成本, 满足实际需要。目前的燃料电池技术因受制于其催化剂成本及其耐用性问题而迟迟无法实现大规模应用。

CNTs 具有极大的比表面积, 可以吸附大小适合其内径的任意分子的特点, 故 CNTs 被认为是一种良好的催化剂载体, 人们对 CNTs 表面进行修饰功能化获得分散性高和粒径范围小的贵金属纳米粒子或者通过制备核壳结构来降低贵金属的用量, 另外将贵金属负载在 CNTs 上还可以发挥两者的优异性能, 这些将使燃料电池的大规模应用成为可能。研究表明 CNTs 是一种优良的质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 催化剂载体, 与炭黑负载的 Pt 含量(质量分数, 下同)为 29% 的催化剂相比, 用 Pt 负载量为 12% 的 Pt/CNTs 作催化剂的电池输出电压提高了 10%, 能量密度更是其 2 倍^[27]。CNTs 是一种结构独特、比表面积合适、电阻低、稳定性和机械强度好的新型碳纳米材料, 以它为载体的阳极或阴极催化剂的电催化性能一般都要优于以传统炭黑为载体的催化剂。美国戴顿大学的 Gong 等^[29]通过研究发现氮掺杂的 CNTs 将有可能替代燃料电池中价格昂贵的铂催化剂, 这一发现将有可能降低燃料电池的成本, 对燃料电池的应用具有重要的影响。

3.3 化学/生物传感器

化学/生物传感器在环境监测、化工过程控制以及农业和生物医学等领域中有着重要的应用。近年来, 贵金属 NPs/CNTs 复合材料被广泛应用于化学/生物传感器等的研究^[30-33]。贵金属 NPs/CNTs 复合物作为气体传感器对许多有毒或可燃性气体, 如 H_2 、 CH_4 、 H_2S 和 CO_2 等都显示出很高的灵敏度。Mubeen 等^[34]合成了 Au/SWCNTs 复合物, 能在室温条件下检测空气中的 H_2S , 其最低检测限达到 3×10^{-9} 。并且该传感器是可逆的, 能通过增加偏置电压来降低传感器恢复所需的时间。

贵金属 NPs/CNTs 复合材料也可以作为电化学生物传感器^[35-37]对检测一些生物分子, 如葡萄糖、过氧化氢、核苷酸分子、多巴胺、肾上腺素、抗坏

血酸和细胞色素 C 等表现出良好的活性。赵越等^[38]用改进的全电化学三步法制备三维金纳米团簇/多壁碳纳米管, 并用 Nafion 膜进行涂布固定做成电极, 三维金纳米团簇/多壁碳纳米管具有金纳米核团簇而成的特殊圆丘状三维结构, 电化学活性表面积比均匀分散的 Au/MWCNTs 提高了一个数量级, 可有效提高血红蛋白(Hb)在电极表面的负载量。对电极的生物电催化性质进行研究结果显示, 其在 Hb 溶液中显示了良好的电催化活性和稳定性, 其特殊的结构和优越的性能对 Hb 的直接电化学研究具有积极的促进作用, 能准确高效地检测 Hb 及相关生物活性物质。此外, Tang 等^[39]将 Pt 纳米粒子直接电化学沉积在直接生长于石墨电极上的 CNTs 表面, 并将所得的 Pt/CNT/graphite 电极作为固定葡萄糖氧化酶的基体。制得的酶电极具有特殊的三维结构和优良的电催化活性, 对检测葡萄糖展现出优良的性能, 具有大检测范围、快速响应、大响应电流密度、高灵敏度和良好的稳定性等优点。

3.4 生物抗菌材料

银很早就被作为抗菌材料, 而纳米银其粒径非常小, 有很大的比表面积, 能够达到几百倍于普通银的抗菌效果。纳米银由于纳米尺寸的原因, 其表面电子具有特殊性质, 纳米银与细菌的巯基形成的配位体, 更加提高了其抗菌效果。因而纳米银具有很强的杀菌抗菌活性, 被认为是一种新型抗菌剂, 与传统无菌杀菌剂相比, 抗菌效果更加优异, 也无传统杀菌剂具备的耐药性。在抗生素细菌耐药现象越来越得到人们注意的背景下, 细菌耐药性日益严重, 纳米银在消毒杀菌领域的研究和应用越来越受到了广泛的关注。另外, 将纳米银引用到涂料中可以有效抑制和杀灭环境中的有害病菌, 从而达到清洁环境的目的。因此, 研究和应用纳米银杀菌性能对保护人类健康、改善生活环境具有重要意义。

研究表明纳米银不稳定、易团聚, 纳米银的分散性和粒径对抗菌能力有明显的影响, 同时降低纳米银的流失速率具有重要意义。因此, 选择合适的载体负载纳米银至关重要。

Akasaka 等^[40]利用 SEM 首次发现 AgNPs/CNTs 有良好的杀菌能力, 杀菌效果在多壁碳纳米管直径为 30 nm 时非常高。Liu^[41]利用离子束辅助沉积方法, 将一层均匀的银沉积在热解碳外表面的碳管上, 具有良好的杀菌作用, 并且通过标准琼脂稀释方法加以验证, 在医学领域展现出广泛的应用前景。

3.5 复合材料

CNTs 的网状结构是由 C-C 之间 sp^2 杂化形成的共价键, 而 sp^2 杂化中 s 轨道成分比较大, 因此该共价键是自然界最强的化学键。CNTs 的抗拉强度达到 50~200 GPa, 是钢的 100 倍, 密度却只有钢的 1/6; CNTs 的弹性模量与金刚石的相匹配, 高达 1.8 TPa 左右, 约为钢的 5 倍。CNTs 具有很大的长径比, 被称为“超级纤维”, 是一种非常优异的复合材料增强体。CNTs 是目前可制备出的具有最高比强度的材料, 若以其他工程材料为基体与碳纳米管制成复合材料, 可使复合材料表现出良好的强度、弹性、抗疲劳性及各向同性, 给复合材料的性能带来极大的改善。

近年来碳纳米管增强金属基复合材料吸引了国内外的研究, 主要难点是改善 CNTs 与基体的润湿性以及解决 CNTs 在基体中的分散性, 而 CNTs 表面化学镀银是一种很好的解决办法。有报道在碳纳米管外化学镀银^[42], 只在其外面镀上一层不连续的银微粒, 通过改进在对碳纳米管进行预处理的基础上, 在一定温度和 pH 下施镀以减慢反应速度, 表面镀覆效果有所改善。凤仪等^[43]在碳纳米管表面镀银, 发现碳纳米管经化学镀银处理后可以改善碳纳米管在金属基体中的分散性, 提高复合材料的界面结合力和复合材料的硬度、导电性、抗弯强度。

宋海洋等^[44]用分子动力学方法对纳米单晶金和 CNTs/Au 复合材料在拉伸下的力学行为进行了模拟研究。计算结果表明, 平行嵌入碳纳米管的 CNTs/Au 复合材料的杨氏模量比纳米单晶金的杨氏模量大很多, 但是垂直嵌入碳纳米管的 CNTs/Au 复合材料的杨氏模量比金的杨氏模量稍低, 且垂直嵌入碳纳米管的 CNTs/Au 复合材料的屈服应力和屈服应变明显低于纳米单晶金的屈服应力和应变。

4 结语

贵金属 NPs/CNTs 复合材料综合了贵金属 NPs 和 CNTs 优异的电、磁、光及催化性能, 是一种新型的极具潜力的材料, 被广泛应用于多相催化、燃料电池、化学/生物传感器、抗菌材料和复合材料等领域, 研究和制备贵金属 NPs/CNTs 复合材料对解决能源、环境问题等具有重要的意义。本文综述了 CNTs 的功能化, 贵金属 NPs/CNTs 复合材料的制备方法以及应用领域。CNTs 功能化是制备贵金属 NPs/CNTs 复合材料的基础, 获得高分散和小粒径

的贵金属 NPs 直接影响到材料的性能。尽管近些年来对贵金属 NPs/CNTs 复合材料的研究众多, 但是对于贵金属 NPs 在 CNTs 上的分散和粒径控制等还面临巨大挑战, 其产业化应用还有很长的路要走, 因此制备贵金属 NPs/CNTs 复合材料仍将是今后的研究热点。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Cozzoli P D, Pellegrino T, Manna L. Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures[J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(11): 1195-1208.
- [3] Popov V N. Carbon nanotubes: properties and application [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2004, 43: 61-102.
- [4] Xu H, Zeng L P, Xing S J, et al. Microwave-radiated synthesis of gold nanoparticles/carbon nanotubes composites and its application to voltammetric detection of trace mercury(II)[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(12): 1839-1843.
- [5] Boul P J, Liu J, Mickelson E T, et al. Reversible sidewall functionalization of buckytubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 310(3): 367-372.
- [6] Coleman K S, Bailey S R, Fogden S, et al. Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Bingel reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(29): 8722-8723.
- [7] Hayden H, Gun'Ko Y K, Perova T S. Chemical modification of multi-walled carbon nanotubes using a tetrazine derivative[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 435(1): 84-89.
- [8] Wunderlich D, Hauke F, Hirsch A. Preferred functionalization of metallic and small-diameter single-walled carbon nanotubes by nucleophilic addition of organolithium and magnesium compounds followed by reoxidation[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2008, 14(5): 1607-1614.
- [9] Roubeau O, Lucas A, Penicaud A, et al. Covalent functionalization of carbon nanotubes through organo-metallic reduction and electrophilic attack[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 7(10): 3509-3513.

- [10] 陈建慧, 佟浩, 高珍珍, 等. 聚苯胺共价接枝碳纳米管负载 Pt 催化剂的制备及对甲醇电催化性能的研究[J]. 化学学报, 2013, 71(12): 1647-1655.
- Chen Jianhui, Tong Hao, Gao Zhenzhen, et al. Preparation of polyaniline covalently grafted carbon nanotubes supported Pt catalysts and its electrocatalytic performance for methanol[J]. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(12): 1647-1655.
- [11] Britz D A, Khlobystov A N. Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes[J]. Chemical Society Reviews, 2006, 37(38): 637-659.
- [12] Mittal, Vikas. Carbon Nanotubes Surface Modifications: An Overview[M]// Fillers Wiley-VCH. Surface Modification of Nanotube. Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011: 1-23.
- [13] Hsin Y L, Hwang K C, Yeh C T. Poly(vinylpyrrolidone)-modified graphite carbon nanofibers as promising supports for PtRu catalysts in direct methanol fuel cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(32): 9999-10010.
- [14] Ou Y Y, Huang M H. High-density assembly of gold nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes using 1-pyrenemethylamine as interlinker[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(5): 2031-2036.
- [15] Cheng F, Adronov A. Noncovalent functionalization and solubilization of carbon nanotubes by using a conjugated Zn-porphyrin polymer[J]. Chemistry-A European Journal, 2006, 12(19): 5053-5059.
- [16] Planeix J M, Coustel N, Coq B, et al. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(17): 7935-7936.
- [17] 吴伯华. 贵金属纳米粒子/碳纳米管纳米复合物的制备及其电催化反应[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- Wu Bohua. Nobel Metal Nanoparticles/Carbon Nanotubes Nanohybrids: Synthesis and Application in Electrocatalysis [D]. ChangSha: Hunan Normal University, 2011.
- [18] Choi H C, Shim M, Bangsaruntip S, et al. Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(31): 9058-9059.
- [19] 傅小波, 余皓, 彭峰, 等. 碳纳米管负载高分散 Pt 纳米颗粒的制备及表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(6): 1148-1154.
- Fu Xiaobo, Yu Hao, Peng Feng, et al. Preparation and characterization of highly dispersed platinum nanoparticles supported on carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(6): 1148-1154.
- [20] 刘锋, 顾永万, 胡晋铨, 等. 有机两相法制备巯基羧酸修饰的小尺寸贵金属纳米粒子[J]. 贵金属, 2014, 35(3): 1-5.
- Liu Feng, Gu Yongwan, Hu Jinquan, et al. Two phase preparation of small size of precious metal nanoparticles modified with mercapto carboxylic acid[J]. Precious Metals, 2014, 35(3): 1-5.
- [21] Qu L, Dai L. Substrate-enhanced electroless deposition of metal nanoparticles on carbon nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(31): 10806-10807.
- [22] He Z, Chen J, Liu D, et al. Electrodeposition of Pt-Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(10): 1764-1770.
- [23] Quinn B, Dekker C, Lemay S. Electrodeposition of noble metal nanoparticles on carbon nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(17): 6146-6147.
- [24] Tsai M, Yeh T, Tsai C. Electrodeposition of platinum-ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloths for methanol oxidation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 109(2/3): 422-428.
- [25] Soin N, Roy S S, Karlsson L, et al. Sputter deposition of highly dispersed platinum nanoparticles on carbon nanotube arrays for fuel cell electrode material[J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(5/6): 595-598.
- [26] Wang H D, Sun X Q, Ye Y, et al. Radiation induced synthesis of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 839-842.
- [27] Mackiewicz N, Surendran G, Remita H, et al. Supramolecular self-assembly of amphiphiles on carbon nanotubes: A versatile strategy for the construction of CNT/metal nanohybrids, application to electrocatalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(26): 8110-8111.
- [28] Gingery D, Bühlmann P. Formation of gold nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes by thermal evaporation [J]. Carbon, 2008, 46(14): 1966-1972.
- [29] Gong K, Du F, Xia Z. et al. Nitrogen-doped carbon

- nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. *Science*, 2009, 323(5915): 760-764.
- [30] Anles-Sobrido M, Correa-Duarte M A, Carregal-Romero S, et al. Highly catalytic single-crystal dendritic Pt nanostructures supported on carbon nanotubes[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(8): 1531-1535.
- [31] Chu X, Wu B, Xiao C, et al. A new amperometric glucose biosensor based on platinum nanoparticles/ polymerized ionic liquid-carbon nanotubes nanocomposites[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(8): 2848-2852.
- [32] Mojdeh Elyasia, Mohammad A Khalilzadehb, Hassan Karimi-Maleh. High sensitive voltammetric sensor based on Pt/CNTs nanocomposite modified ionic liquid carbon paste electrode for determination of Sudan I in food samples[J]. *Food Chemistry*, 2013, 4(141): 4311-4317.
- [33] Xiang C L, Zou Y J, Sun L X, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of cytochrome c immobilized on gold nanoparticles-chitosan-carbon nanotubes-modified electrode[J]. *Talanta*, 2007, 74(2): 206-211.
- [34] Mubeen S, Zhang T, Chartuprayoon N, et al. Sensitive detection of H_2S using gold nanoparticle decorated single-walled carbon nanotubes[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(1): 250-257.
- [35] Hrapovic S, Majid E, Liu Y, et al. Metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(15): 5504-5512.
- [36] Ragupathya D, Gopalan A I, Lee K P. Electrocatalytic oxidation and determination of ascorbic acid in the presence of dopamine at multiwalled carbon nanotube-silica network-gold nanoparticles based nanohybrid modified electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 143(2): 696-703.
- [37] Xiang C L, Zou Y J, Sun L X, et al. Direct electron transfer of cytochrome c and its biosensor based on gold nanoparticles/room temperature ionic liquid/carbon nanotubes composite film[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(1): 38-41.
- [38] 赵越, 洪波, 范楼珍. 三维金纳米团簇/多壁碳纳米管-Nafion 膜修饰电极的电化学制备及血红蛋白的直接电化学[J]. *化学学报*, 2013, 71(2): 239-245.
- Zhao Yue, Hong Bo, Fan Louzhen. Electrodeposition of gold nanoparticle clusters on multi-wall carbon nanotubes and the direct electrochemistry of hemoglobin[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71(2): 239-245.
- [39] Tang H, Chen J, Yao S, et al. Amperometric glucose biosensor based on adsorption of glucose oxidase at platinum nanoparticle-modified carbon nanotube electrode[J]. *Analytical Biochemistry*, 2004, 331(1): 89-97.
- [40] Akasaka T, Watari F. Capture of bacteria by flexible carbon nanotubes[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(2): 607-612.
- [41] Liu T, Tang H, Cai H, et al. A study on bactericidal properties of Ag coated carbon nanotubes[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, 264(2): 282-286.
- [42] 陈小华, 张高明, 李宏健, 等. 碳纳米管的化学镀银及 SEM 研究[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 1999, 26(6): 14-17.
- Chen Xiaohua, Zhang Gaoming, Li Hongjian, et al. Preparation of coating of carbon nanotube with silver and SEM study[J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences Edition*, 1999, 26(6): 14-17.
- [43] 凤仪, 袁海龙, 张敏, 等. 碳纳米管表面镀银对碳纳米管-银复合材料性能的影响[J]. *中国机械工程*, 2005, 16(10): 924-927.
- Feng Yi, Yuan Hualong, Zhang Min, et al. Influence of electroless plating of CNTs with silver on the properties of CNTs-Ag composites[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. 2005, 16(10): 924-927.
- [44] 宋海洋, 查新未. 碳纳米管/金复合材料拉伸力学性能的分子动力学模拟[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(7): 1217-1220.
- Song Haiyang, Zha Xinwei. Molecular dynamics simulation of tensile mechanical property of carbon nanotube-embedded gold composites[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2008, 37(7): 1217-1220.