

固定化金属卟啉载体材料的研究进展

邹彬*, 韦诗宇, 陈学珊, 夏姣姣, 霍书豪
(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 综述了近年来各种材料作为金属卟啉载体的研究现状, 分析了固定化金属卟啉发展的研究趋势, 并对金属卟啉固定化载体发展前景做出展望。

关键词: 金属卟啉; 模拟酶; 固定化; 载体材料; 复合材料

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0057-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.04.013

Research progress of the carriers for immobilized metalloporphyrin

ZOU Bin*, WEI Shi-yu, CHEN Xue-shan, XIA Jiao-jiao, HUO Shu-hao
(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The progress of the carriers for immobilized metalloporphyrin are summerarized. The development trends of immobilized metalloporphyrin are analyzed. The prospects of the carriers are also proposed.

Key words: metalloporphyrin; mimic enzyme; immobilization; carriers; composite material

P450 酶是一种在生物体内催化分子氧与内源底物反应的氧化酶。金属卟啉作为 P-450 酶的活性中心, 能够单独模拟细胞色素 P450 酶, 因此成为一类重要的仿生催化剂。金属卟啉能够在温和条件下活化分子氧, 高效率、高选择性、环境友好地促进饱和烷烃和芳香烃羟基化以及烯烃环氧化反应的进行^[1]。目前我国已有将金属卟啉模拟酶成功用于环己烷工业化氧化的案例^[2]。华南理工大学纪红兵教授研究表明, 金属卟啉是催化苯甲醇及苯甲醛氧化的高效催化剂, 在室温下与氧气反应转化率和选择性均超过 95%。但游离的金属卟啉在反应过程中容易氧化分解、自聚合而失活, 并且金属卟啉难以从反应系统中回收, 增加了金属卟啉大规模工业化应用的难度。针对上述问题, 近年来科学家们将金属卟啉通过不同方法负载在不同材料表面已经取得了一系列的成果。作为固定化金属卟啉的一部分, 载体材料的结构和性能对固定化金属卟啉的性能有很大的影响, 如载体的比表面积、孔径分布、孔容、拓扑结构、表面性质、稳定性等都会影响金属卟啉所处的微环境, 从而改变金属卟啉的催化特性, 因此载体的选择十分重要^[3]。目前, 金属卟啉固定化载体主要分为有机载体[苯乙烯聚合物、金属有机多孔框架化合物(MOFs)等]和无机载体(无定型 SiO₂、天然沸石、分子筛、活性炭等)2 大类, 本文中

综述了近年来固定化金属卟啉载体材料的研究进展。

1 无机材料固定化金属卟啉

无机材料具有易回收再生、稳定性好且表面性质易调控等优势, 通常有较大的比表面积(1 000 m²/g)、有序的纳米孔道结构、较大的孔容(1.0 m³/g)、较窄的孔径分布、良好的热稳定性和化学稳定性等特性, 更为重要的是表面富含活性羟基, 可方便地对其进行表面修饰, 改变材料特性。因此, 无机多孔材料在金属卟啉的固定化中有着得天独厚的优势, 是当前金属卟啉固定化研究的热点。

1.1 天然硅铝酸盐多孔材料

虽然人工合成多孔无机材料有纯度高、孔径均一等诸多优点, 但是由于大量天然硅铝酸盐的矿床处于地表附近, 容易开采, 其价格远比人工合成无机材料低, 因而在需求量大、质量要求不高的情况下广泛使用。金属卟啉固定在黏土矿物上可以作为环境友好型非均相催化剂在环境腐殖质中控制酚醛分子。Nuzzo 等^[4]将锰卟啉固定在高岭石和蒙脱石黏土矿物上, 合成了 2 种新颖的多相仿生催化剂。通过过氧化氢氧化儿茶酚(腐植苯酚)进行活性测定, 结果发现, 固定化金属卟啉氧化速率是均相锰卟啉的 4 倍。并且至少 2 个连续的反应周期后固定化锰

收稿日期: 2015-09-16; 修回日期: 2016-02-04

基金项目: 江苏大学高级人才科研启动基金(14jdg014); 国家自然科学基金青年项目(21406093); 江苏省自然科学基金青年项目(BK20140529); 国家博士后一等资助(2014M550271); 江苏省高校自然科学研究面上项目(14KJB530001); 南京工业大学国家重点实验室开放课题(KL13-10)

作者简介: 邹彬(1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为生物质催化与转化, 通讯联系人, 0511-88780201, binzou2009@ujs.edu.cn。

吡啶仍有活性。研究证明,黏土矿物对金属吡啶的固定化提高了金属锰吡啶催化效率,并且有利于催化剂回收和再利用。Zhou 等^[5]将阳离子内消旋锰吡啶固定到蒙脱石的中间层获得固定化的金属吡啶,应用于烯烃高效催化氧化,结果发现,锰吡啶在烯烃环境条件下氧化表现出优异的活性和选择性,环氧化物收率达到 90%。该催化剂连续重复使用 5 次后无显著的活性损失。

1.2 分子筛固定化金属吡啶

人工合成沸石(分子筛)相对天然沸石具有产品质量好、形貌孔径可控、容易实现工业化等优点。Lovo 等^[6]将金属吡啶固定到 NaY 分子筛上作为催化剂。他们将锰(Ⅲ)和铁(Ⅲ)吡啶浸渍和封装到 NaY 分子筛上形成固定化金属吡啶。用于(Z)-环辛烯、环己烷等物质催化氧化。环氧化(Z)-环辛烯收率高达 100%,研究结果表明,固定到 NaY 分子筛的阳离子金属吡啶是非常好的 P450 氧化酶的仿生模型。Khalili 等^[7]将 3 种金属吡啶锰、铁和钴吡啶固定在 MCM-48 孔道中设计成非均相催化剂。通过 X 射线衍射、ICP、紫外可见光谱、FT-IR、N₂ 吸附-脱附和 SEM 表征发现,金属吡啶固定化及反应后介孔分子筛 MCM-48 的架构得到保留并且没有任何改变,重复使用后没有显著催化活性丧失。Rayati 等^[8]将锰吡啶固定在 MCM-41 上催化烯烃与叔丁基氢过氧化物(TBHP)、四丁基高碘(TBAP)和过硫酸氢钾的氧化。研究结果显示,环辛烯氧化过程中使用 TBHP 非均相催化剂具有最好的催化性能结果。在 TBHP 存在的条件下,尽管吡啶配位体的周围没有吸电子基团,催化剂回收和再利用(至少 4 次)没有显著的催化效率损失。

1.3 无定形二氧化硅固定化金属吡啶

采用溶胶-凝胶法制备的无定型纳米二氧化硅,往往表面及孔道内存在羟基和吸附水,具有粒径小、比表面积大、纯度高、分散性能好及稳定性高等特点,广泛用于金属吡啶载体固定化领域。Castro 等^[9]将铁(Ⅲ)和锰(Ⅲ)吡啶固定到材料层状双氢氧化物(LDH)和二氧化硅上,研究表明,金属吡啶能为(Z)-环辛烯氧化提供良好的催化转换。与均相催化剂相比,固定化金属吡啶催化活性略低,然而固定化金属吡啶催化剂至少能在 3 个使用周期内保留活性。Ferreira 等^[10]将锰(Ⅲ)离子插入游离碱吡啶(HP)获得锰过氧化物酶,然后使用二氧化硅作为载体固定化锰吡啶。在环辛烯、环己烯、环己烷和正庚烷氧化过程中呈现了优越的活性。Ucoski 等^[11]

通过在酸性和碱性介质中用溶胶-凝胶法得到二氧化硅固定金属吡啶,得到不同类型的金属铁吡啶和锰吡啶。这些新颖的固定化吡啶相比其他催化剂有更高的产率及成本更低。Cai 等^[12]使用 3 种不同孔道类型的二氧化硅微球固定 Mn(Ⅲ)吡啶,在温和条件下,对催化环己烷氧化的各种固定化仿生催化剂性能进行了详细的研究和比较。实验结果证实,这些二氧化硅微球的催化效率比游离锰(Ⅲ)吡啶类似物高得多,并且固定化不仅可以保护金属吡啶的氧化,还能促进分子氧的激活。

1.4 其他氢氧化物或氧化物

铝石($Al_2O_3 \cdot nH_2O$)是以三水铝石、一水硬铝石等含水氧化铝矿物为主,通常作为金属吡啶的固定化载体使用。Huang 等^[13]采用薄水铝石支持的氟化铁吡啶催化氧化环己烷,结果获得了高产率的环己酮,推断可能由于铁吡啶与吸电子氟原子之间的相互作用形成了有利于环己烷氧化的微环境。Machado 等^[14]首次研究了在氢氧化锌硝酸(ZHN),一种层状氢氧化物盐上的铁(Ⅲ)吡啶的固定化。以亚砷酰苯为氧供体的情况下,固定化铁吡啶对环辛烯、环己烷和正庚烷转化表现出了优秀的氧化活性。Castro 等^[15]合成了一种包含硝酸根阴离子及改性剂的镁铝层状双氢氧化物作为金属吡啶载体。在环己烷的氧化反应中对催化活性进行评价,催化活性比原粉镁铝层状双氢氧化物固定化金属吡啶高 5 倍。Granados-Oliveros 等^[16]通过在水乳型溶液对吸附在二氧化钛表面的不同金属中心[铁(Ⅲ),铜(Ⅱ),锌(Ⅱ)]吡啶的光催化活性进行了研究,结果没有发现光催化活性。然而,当在溶液中加入过氧化氢时,采用 Cu(Ⅱ)吡啶作为光敏剂,得到最大的光催化活性(在射线 1 h 后降解 82%)。

1.5 碳纳米材料

Kargar 等^[17]将四(对-氨基苯基)吡啶锰(Ⅲ)氯化物固定在官能化多壁碳纳米管(MWCNTs)孔道内,利用超声作为辅助,使得反应时间显著降低,产率显著增加,而且该催化剂可以重复使用多次而无显著活性损失。Lee 等^[18]研究了金属吡啶碳纳米管模拟酶进行催化水解反应。催化过程可以通过控制纳米管的电荷状态和取代吡啶金属原子的价态研究不同的反应机理。Okunola 等^[19]将不同的锰、铁、钴吡啶固定在预先用吡咯苯甲酸稳定的多壁碳纳米管上。研究发现,在磷酸盐缓冲液中,锰的氧化态作为中心金属离子存在潜在优势,锰吡啶表现出最佳的活性和稳定性。

2 有机材料固定化金属卟啉

2.1 聚苯乙烯作为载体

聚苯乙烯聚合物载体由于易制备、成本低及易控制聚合物形貌等优点,具有很大的工业化前景,因此成为研究的热点。Gao 等^[20]发现了一种新的卟啉和金属卟啉固定到聚合物载体上的方法,成功地实现了在聚苯乙烯微球上同时合成和固定苯基卟啉,在乙苯转化为苯乙酮的催化氧化反应中催化剂表现出了很好的催化活性。细胞色素 P450 氧合功能显著的问题是由于不活动的 μ -氧代二聚物的形成导致其失活。Zachar 等^[21]通过改变中心金属离子、卟啉环的取代和催化剂载体模仿细胞色素 P450 潜在的抗失活性能,对固体载体物上阳离子的类型和卟啉环修饰的影响进行了研究,最终发现最活跃的催化剂是固定在氨基聚苯乙烯的铁卟啉和锰卟啉。

2.2 其他有机载体

Shigetatsu 等^[22]将制备好的铁卟啉催化剂附着到 Dowex -22 阴离子交换树脂上。2,6-二溴苯酚 100% 降解的基础上评价载体的稳定性,研究发现,载体催化剂的重复使用性差,归因于 2,6-二溴苯酚和溴化副产物紧紧地吸附到活性位点附近的催化剂上,从而导致载体催化剂失活。Aggarwal 等^[23]发现金属卟啉负载的有机纳米颗粒可以作为烯烃和其他烃的选择性氧化通用催化剂。有机纳米粒子的催化活性相比于溶剂化金属卟啉的是缓慢的。然而有机纳米粒子催化体系促进了一个更加绿色的反应,反应介质约 89% 是水以及空气中分子氧代替人造氧化剂。催化系统避免了使用常用的卤化溶剂,并且出乎意料的是有机纳米颗粒固定化金属卟啉具有相对优秀的催化活性,并未受到自氧化降解及卟啉自聚的影响。

3 复合材料作为载体

3.1 多孔金属有机骨架化合物(MOFs)

MOFs 是由无机金属中心与有机配体通过自组装形成的一类具有周期性网络结构的多孔材料,兼有无机材料的刚性和有机材料的柔性特征。Zhao 等^[24]将金属卟啉固定到多孔有机金属骨架上使之成为高效异构仿生催化剂。结果表明,卟啉的活性和稳定性显著提高,金属卟啉固定到 MOFs 材料的孔隙面上,有效防止金属卟啉自我氧化,更有利于惰性基质分子如环己烷的激活。另外,由于大分子不

能轻易地进入卟啉框架的细孔内的活性位点,这些多孔材料表现出对基底的尺寸选择性催化性能。Jahan 等^[25]合成了石墨烯-金属卟啉有机框架,研究发现,吡啶官能化的石墨烯改变了铁-卟啉在多孔金属有机框架中的结晶,增加了孔隙率,并提高了铁卟啉的电荷传输速率。Alkordi 等^[26]研究了将超大腔体类沸石金属有机框架(ZMOFs)作为金属卟啉的载体,结果表明,固定在 ZMOFs 上的锰金属卟啉显示了对环己烷氧化的催化活性,比所报道的类似的异构系统有更高的流动量,该系统可以回收高达 11 个周期,比过去报道的催化剂显示了更长的寿命。Feng 等^[27]研究了锆和铅-卟啉金属有机框架(MOFs)。结果发现,在催化环己烷氧化过程中,对等结构的锆和铅 MOFs 材料表现出高比表面积、大气体吸收量以及优越的选择性。

3.2 其他复合材料载体

Guo 等^[28]将金属卟啉固定在 $\text{CeO}_2 @ \text{SiO}_2$ 核壳纳米粒子上用于催化二苯基甲烷氧化。结果表明,该催化剂具有核-壳结构的正规的纳米颗粒(约 400 nm),金属卟啉通过酰胺键固定在 $\text{CeO}_2 @ \text{SiO}_2$ 核-壳纳米颗粒上。此外,这些新开发的催化剂用于 di-Ph 甲烷无溶剂选择性氧化,表现出优异的催化活性、选择性和稳定性。而且,这些催化剂可重复使用 6 次而其催化活性无显著丧失,所用的催化剂与新鲜的催化剂相比保持几乎相同的物态性质。有机无机杂化材料是在无机结构网络中掺入有机功能分子或聚合物实现材料的功能化,具有较高的稳定性,既具有高分子材料的柔韧性、可调性等优点,又有无机材料高硬度机械性能,是当前金属卟啉固定化载体的主要研究方向。Shen 等^[29]使用 Fe_3O_4 作为硬模板通过酰胺键将锰卟啉固定在混合型纳米复合材料微球体上。通过 N_2 吸附-脱附等温线、透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射、UV 和可见光谱(UV-可见光)确定该催化剂的特征。结果表明,该混合纳米复合微球的平均直径是 450 nm,即使 Fe_3O_4 离开二氧化硅载体微孔后,金属卟啉催化剂仍然保持活性。Santos 等^[30]将铁卟啉共价固定在带有氨基功能化二氧化硅磁赤铁矿/二氧化硅磁性微球上,此催化体系证明对烃氧化是有效和具有选择性的,可产生高产品产率,苯乙烯(89%)、环辛烯(71%)和柠檬烯(86%)。该催化剂可以通过施加外部磁场易于回收和反应后洗涤。催化剂用于柠檬烯氧化的重复实验表明,在连续 10 次反应后催化剂的活性保持在 90% 以上。

4 展望

综上所述,无机载体最大的特点是易回收再生、机械性能好、表面性质易调控。有机载体材料种类繁多,结构和表面都有很大的可变性。而复合材料作为载体,既具有高分子材料的柔韧性、可调性等优点,又有无机材料高硬度机械性能,具有很大的发展潜力。对载体材料表面及结构进行改造,最终使得固定化金属卟啉的催化条件更加温和、活性更高及稳定性更好是固定化金属卟啉研究的趋势。固定化金属卟啉载体研究重点在于设计出不同功能的载体表面微环境,最终能够取代细胞色素 P450 酶蛋白为金属卟啉提供的天然疏水微环境,使得金属卟啉表现最佳的催化活性。

参考文献

- [1] Hajimohammadi M, Safari N, Mofakham H, *et al.* A new and efficient aerobic oxidation of aldehydes to carboxylic acids with single oxygen in the presence of porphyrin sensitizers and visible light [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51: 4061 – 4065.
- [2] Guo X, Shen D, Li Y, *et al.* Immobilization of metalloporphyrin on organosilicon microsphere mixed with ceria as a new catalyst for oxidation of cyclohexane [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 351: 174 – 178.
- [3] Zhao S, Chen Y, Liu Z. Immobilization of metalloporphyrin on a silica shell with bimetallic oxide core for ethylbenzene oxidation [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5: 33299 – 33305.
- [4] Nuzzo A, Piccolo A. Enhanced catechol oxidation by heterogeneous biomimetic catalysts immobilized on clay minerals [J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2013, 371: 8 – 14.
- [5] Zhou X, Ji H. Manganese porphyrin immobilized on montmorillonite: A highly efficient and reusable catalyst for the aerobic epoxidation of olefins under ambient conditions [J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2012, 16: 1032 – 1039.
- [6] Lovo L, Skrobot F, Azzellini G, *et al.* Cationic metalloporphyrins immobilized in faujasite zeolites as a cytochrome P-450 mimic [J]. *Modern Research Catalysis*, 2013, 2: 47 – 55.
- [7] Khalili N, Rahimi R, Rabbani M. Immobilized metalloporphyrins in mesoporous MCM-48 as efficient and selective heterogeneous catalysts for oxidation of cyclohexene [J]. *Monatshefte Fur Chemie*, 2013, 144: 597 – 603.
- [8] Rayati S, Zakavi S, Jafarzadeh P, *et al.* Manganese meso-tetra-4-carboxyphenylporphyrin immobilized on MCM-41 as catalyst for oxidation of olefins with different oxygen donors in stoichiometric conditions [J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2012, 16: 260 – 266.
- [9] Castro K, Bail A, Groszewicz P, *et al.* Glycol metalloporphyrin derivatives in solution or immobilized on LDH and silica: Synthesis, characterization and catalytic features in oxidation reactions [J]. *Catalysis Science Technology*, 2014, 4: 129 – 141.
- [10] Ferreira G, Castro, Machado G, *et al.* Manganese porphyrin in solution and heterogenized in different materials mediates oxidation of hydrocarbons by iodosylbenzene [J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2013, 378: 263 – 272.
- [11] Ucoski G, Castro K, Ciuffi K, *et al.* Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2011, 404: 120 – 128.
- [12] Cai J, Huang J, Yu J, *et al.* Manganese porphyrins immobilized on silica microspheres as biomimetic catalysts hydroxylating cyclohexane with molecular oxygen [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2011, 58: 698 – 704.
- [13] Huang G, Luo Z, Hu Y, *et al.* Preparation and characterization of iron tetra (pentafluorophenyl)-porphyrin (TPFPP Fe) supported on boehmite (BM) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 195: 165 – 172.
- [14] Machado G, Wypych F, Nakagaki S, *et al.* Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 274: 130 – 141.
- [15] Castro K, Bail A, Groszewicz P, *et al.* New oxidation catalysts based on iron (III) porphyrins immobilized on Mg-Al layered double hydroxides modified with triethanolamine [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2010, 386: 51 – 59.
- [16] Granados-Oliveros G, Paez-Mozo E, Ortega F, *et al.* Degradation of atrazine using metalloporphyrins supported on TiO₂ under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B*, 2009, 89: 448 – 454.
- [17] Kargar H, Majid M, Valiollah T, *et al.* Multi-walled carbon nanotube supported manganese (III) porphyrin: An efficient and reusable catalyst for oxidation of 2-imidazolines with sodium periodate [J]. *Transition Metal Chemistry*, 2013, 38: 1 – 5.
- [18] Lee D, Kanai Y. Biomimetic carbon nanotube for catalytic CO₂ hydrolysis: First-principles investigation on the role of oxidation state and metal substitution in porphyrin [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3: 1369 – 1373.
- [19] Okunola A, Kowalewska B, Bron M, *et al.* Electrocatalytic reduction of oxygen at electropolymerized films of metalloporphyrins deposited onto multi-walled carbon nanotubes [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 1954 – 1960.
- [20] Gao B, Zhang G, Li Y, *et al.* Synchronously synthesizing and immobilizing porphyrins on crosslinked polystyrene microspheres and preliminary study on catalytic activity of supported metalloporphyrins [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 20: 1183 – 1189.
- [21] Zachar P, Petkova G, Sykora D, *et al.* Selective oxygenation of α -olefins by means of metalloporphyrin catalysts mimicking cytochrome P-450 [J]. *Collect Czech Chemical Communications*, 2011, 76: 1163 – 1175.

定性。郑丽等^[9]、卢少微等^[10]研究了聚合物基复合材料中碳纳米管传感的应用,利用碳纳米管传感网络来监测结构应变损伤。碳纳米纸可以解决碳纳米管与树脂共混时的难分散、碳纳米管涂层纤维的协同变形和碳纳米线的全结构监测等问题,为碳纳米管传感工程化应用提供了条件。张晓星等^[11]提出了一种分子筛掺杂碳纳米管制备气敏传感器的方法,研究了不同掺杂比例的传感器对体积分数为 10^{-4} 的 SO_2 气体的气敏响应特性,并对反应机理进行了初步探讨。结果表明,复合材料传感器具有良好的重复性和稳定性,多次重复试验表明,传感器电阻变化率保持稳定,最终为实现 SF_6 气体绝缘设备中 SO_2 气体的在线监测奠定了试验基础。

1.2 电化学方面的应用

大量研究表明,碳纳米管具有超高的导电性以及显著的机敏性,低掺量的碳纳米管就可以显著改善复合材料的导电性,并赋予材料一定的智能特性^[12]。为了得到性能优异的电极材料,一些课题组利用化学修饰电极(CME)设计了许多掺杂碳纳米管的复合材料应用于电极材料,不同的修饰方法使电极产生不同的变化,其应用价值非常巨大。

刘荣军等^[13]使用 MWCNTs 和 Nafion 溶液制备了 MWCNTs-Nafion 膜修饰的铂电极。研究结果表明,MWCNTs-Nafion 膜修饰的电极对铁氰化钾有显著的电化学增强作用,由于多壁碳纳米管的比表面积大,利用其与 Nafion 修饰的电极能增强电子传输效率,使测定的峰电流增大,从而提高灵敏度,有助于检测低浓度物质。闫瑞等^[14]以 TiO_2 纳米颗粒为

前体,采用碱性水热法制备出钛酸盐纳米管(TNTs)与 MWCNTs 的复合纳米材料(MWCNTs-TNT),结果表明, TiO_2 纳米颗粒完全转化为钛酸盐纳米管并且很好地与 MWCNTs 结合在一起,引入 MWCNTs 可改善钛酸盐纳米材料的导电性以及电化学性能。刘立虎等^[15]利用水热法合成的锂离子电池电极材料亚锰酸锂 LiMnO_2 ($o\text{-LiMnO}_2$) 中添加 CNTs 制备碳纳米管改性的 $o\text{-LiMnO}_2$ ($o\text{-LiMnO}_2/\text{CNTs}$) 复合材料。结果表明,反应体系中添加 CNTs 形成复合材料可降低 $o\text{-LiMnO}_2$ 颗粒粒径,提高导电率。

刘小艳等^[16]为改善水泥基复合材料的导电性,通过添加一定掺量的碳纳米管,制备了碳纳米管/水泥基复合材料。采用四电极伏安法和扫描电子显微镜测试复合材料的导电性和力敏特性。试验结果表明,试件的电阻相对变化率以及力敏灵敏度随碳纳米管掺量的增加而增大,显示出良好的力敏特性。

1.3 光催化领域的应用

近年来,由于大气中二氧化碳浓度的不断上升,温室效应不断加剧,因此,如何将大气中的 CO_2 转变为可用资源成为了研究的热点,将 CO_2 光催化转换成碳氢化合物燃料是 CO_2 资源综合利用的有效形式。由于碳纳米管具有优良的导电特性以及具有改善金属氧化物催化活性的作用,因此碳纳米管复合材料被证明是一种有效的提高光催化性能的材料之一^[17]。许多课题组基于对光催化材料的研究,开发出了许多碳纳米管复合材料的光催化剂。

李莉香等^[18]利用化学原位聚合法制备聚吡咯包覆碳纳米管,然后以硫酸亚铁铵盐为铁前驱体制

(上接第 60 页)

- [22] Shigetatsu S, Fukushima M, Nagao S. Oxidative degradation of 2,6-dibromophenol using anion-exchange resin supported supramolecular catalysts of iron(III)-5,10,15,20-tetrakis(*p*-hydroxyphenyl)porphyrin bound to humic acid prepared via formaldehyde and urea-formaldehyde polycondensation[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2010, 45:1536-1542.
- [23] Aggarwal A, Singh S, Drain C. Nanoaggregates of Mn(III) tetra-*p*-fluorophenylporphyrin: A greener approach for allylic oxidation of olefins[J]. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2011, 15:1258-1264.
- [24] Zhao M, Ou S, Wu C. Porous metal-organic frameworks for heterogeneous biomimetic catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47:1199-1207.
- [25] Jahan M, Bao Q, Loh K. Electrocatalytically active graphene-Porphyrin MOF composite for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134:6707-6713.
- [26] Alkordi M, Liu Y, Larsen R, et al. Zeolite-like metal-organic frame-

works as platforms for applications: On metalloporphyrin-based catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130:12639-12641.

- [27] Feng D, Jiang H, Chen Y, et al. Metal-organic frameworks based on previously unknown Zr_8/Hf_8 cubic clusters[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52:12661-12667.
- [28] Guo X, Li Y, Shen D, et al. Metalloporphyrins immobilized on core-shell $\text{CeO}_2 @ \text{SiO}_2$ nanoparticles prepared by a double-coating method for oxidation of diphenyl methane[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2012, 413/414:30-35.
- [29] Shen D, Ji L, Liu Z, et al. Ethylbenzene oxidation over hybrid metalloporphyrin@silica nanocomposite microspheres[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2013, 379:15-20.
- [30] Santos J, Faria A, Amorim P, et al. Iron(III) porphyrin covalently supported onto magnetic amino-functionalized nanospheres as catalyst for hydrocarbon and herbicide oxidations[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012, 23:1411-1420. ■