# 掺氮碳基材料的性质及其在费托合成中的运用

来源：网络 作者：玄霄绝艳 更新时间：2024-01-10

*掺杂杂原子能够有效地改善碳材料的结构和性能，目前研究最为深入的有氮和硼掺杂的碳材料，以下是一篇关于掺氮碳基材料合成探讨的论文范文，欢迎阅读查看。 前言 能源作为社会发展的动力一直备受人们的密切关注。随着石油资源的日益枯竭，人类亟需寻找...*

掺杂杂原子能够有效地改善碳材料的结构和性能，目前研究最为深入的有氮和硼掺杂的碳材料，以下是一篇关于掺氮碳基材料合成探讨的论文范文，欢迎阅读查看。

前言

能源作为社会发展的动力一直备受人们的密切关注。随着石油资源的日益枯竭，人类亟需寻找一种解决石油替代品的方法，所以开发新的液体燃料生产技术已经迫在眉睫。在目前探索和研究的各种解决方法中，费托合成(Fischer-Tropsch synthesis,FTS)技术是一种有效的方法[1-4].因为费托合成可以以合成气(CO-H2)为原料，在催化剂的作用下合成出液体燃料和各种高附加值化工产品[5-8].负载型 Co 和 Fe 基催化剂是重要的费托合成催化剂，其载体的孔结构、形貌、表面酸碱性、机械强度等性质可显着影响金属活性组分的分散度、还原度、晶体结构、金属-载体间的相互作用[9-11],从而影响催化剂的反应活性、稳定性和产物分布。目前费托合成催化剂中常用的载体主要有 SiO2、Al2O3、TiO2、MgO、活性炭、硅藻土、蒙脱土、介孔分子筛等，其中主要是无机氧化物载体。然而氧化物载体存在一个普遍问题，即金属氧化物前体粒子与载体氧化物间存在较强的相互作用，形成难还原的化合物，不利于活性组分的有效利用。这种金属氧化物-载体间的相互作用决定了活性组分的还原度和分散度。

为了合理调控金属氧化物-载体间的相互作用，探寻新型载体对开发具有更高反应活性或产物选择性的负载型费托合成催化剂具有重要意义。

与上述载体相比，碳材料种类繁多(如碳纳米管、碳纳米纤维、介孔碳、碳球、石墨烯等)，这些碳材料具有独特的物理化学和电子性质。然而碳材料作为催化剂载体时却具有一定的局限性，主要原因是：①在碳载体上很难获得高分散的负载型催化剂;②需要使用酸或者碱溶液进行预处理使其表面存在功能性基团才能较有效地负载金属或者金属氧化物，但是这种处理方式引入了大量的缺陷，使得碳材料的机械性能和电子性质变弱，并且处理过程复杂，不利于环境保护[12-14].

掺杂杂原子能够有效地改善碳材料的结构和性能，目前研究最为深入的有氮和硼掺杂的碳材料[15-19].例如，将氮原子引入 sp2杂化结构中不仅能大幅改善碳材料的电子特性、表面碱性等物化性质[20-21],而且含氮基团可增加碳材料表面吸附金属粒子的活性位，并稳定金属纳米粒子，从而有利于获得高分散性金属负载型催化剂。掺氮介孔碳作为双功能材料用于燃料电池和超级电容器具有可再生性和环境友好的特点[22-23];掺氮碳材料在吸附和分离温室气体 CO2领域具有广泛的应用[24-25];Yue等[26]发现，掺氮碳纳米管不需要进行表面修饰处理即可很好地分散 Pt 纳米粒子，其所制备的 Pt/CNx催化剂在甲醇氧化中具有明显的催化活性。本文主要综述了掺氮碳基材料的合成、性能及在费托合成反应中的应用。

1、掺氮碳基材料的合成和性质

将氮原子掺杂进入碳材料主要可以通过两种方法：直接合成法和后处理法。直接合成法即原位掺杂，是指在合成碳材料的同时引入含有氮杂原子的前体，经过碳化处理后氮原子掺杂进入碳材料的骨架和表面，然后再通过高温热解法、化学气相沉积法、水热碳化法、溶剂热合成等方法制备[27-29].这种制备方法具有掺杂均匀、含氮量高且不易脱落等优点。后处理法则是用含氮的前体对已合成的碳材料进行后续处理(如在氨气、硝酸、尿素等中进行后处理)。这种方法具有很强的针对性、可控性和多样性，但是氮含量低且易脱落[30-31].通过上述方法所获得的掺氮碳基材料，其氮原子在碳阵列晶格中主要有以下 3 种键合类型：吡啶型氮(pyridinicN)、吡咯型氮(pyrrolic N)和石墨型氮(graphiticN)[32].其中吡啶型氮原子连接着碳晶型结构中的两个碳原子形成 sp2杂化结构，所以其孤对电子不参与共轭，能够将电子对提供给过渡金属元素(如金属钴拥有空轨道，可以作为电子受体)，从而将活性金属锚定在碳材料表面，对催化反应有较大的影响。相比较而言，石墨氮中的氮直接与 3 个碳原子相连。而吡咯氮的孤对电子能参与平面共轭体系，形成 sp3杂化结构，所以碱性较弱。因此，氮掺杂以后明显改变了碳材料的性质，在众多领域有着巨大的应用潜力(特别是在催化和燃料电池领域)[27,33-35],受到了研究者的广泛关注。

2、掺氮碳基材料在费托合成中的应用

铁和钴基催化剂是常用的费托合成催化剂，研究者对掺氮碳基材料在合成这两种催化剂中的应用进行了大量的研究，取得了丰富的成果。

2.1直接合成法

胡征课题组[36-37]在掺氮碳纳米管(NCNTs)的制备和材料性能方面开展了长期研究。他们利用氮的锚定作用将 Fe 纳米粒子高度分散在 NCNTs 表面，这种 Fe/NCNTs 催化剂在费托合成中呈现出高的低碳烯烃选择性、催化活性和稳定性。实验结果表明，氮的引入可以在 NCNTs 载体表面产生碱性位，从而增强 Fe/NCNTs 催化剂对 CO 的解离吸附，并抑制了低碳烯烃的二次加氢和生成甲烷;于此同时，掺氮调变了金属-载体间的相互作用，促进了催化剂的还原和铁的碳化，形成了更多催化活性位[36].

由于催化剂的制备方法对催化剂的结构和性能有重要影响，他们又考察了不同制备方法(等体积浸渍法、胶体法和沉积沉淀法)对 Fe/NCNTs 催化剂性能的影响。其结果表明，等体积浸渍法制备的Fe/NCNTs 催化剂分散性好、粒径小且分布窄、易还原和碳化，具有最好的低碳烯烃选择性、反应活性和稳定性[37].

Xiong 等[13]研究了掺氮碳球(N-CSs)负载型钴基催化剂。其 N-CSs 载体是通过化学气相沉积法经 900℃热解乙炔和氨气制备得到，氮的质量分数大约为 2%.他们所制备的 Co/N-CSs 催化剂的金属钴负载量为 2.3%,金属钴氧化物粒子平均粒径约为13nm.相比较而言，以普通碳球材料(CSs)为载体合成的 Co/CSs 催化剂即使负载量在 1.5%以下，得到的钴粒子尺寸仍然较大。同时，他们发现这种负载在掺氮碳球上的钴氧化物能够被碳材料自还原成金属钴。相比于催化剂在 H2中还原，自还原催化剂展现出更好的费托合成反应性能，并且经过自还原所获得的金属钴物种较为稳定，可能是因为金属钴粒子被捕获进入碳球表面的空穴中。

Chen 等[38]采用溶剂热法制备了掺氮石墨烯(NG)，再通过超声辅助浸渍法制备了铁负载量8%的 Fe/NG 催化剂，并将其应用于合成低碳烯烃的反应。他们发现使用这种掺氮的石墨烯为载体促进了 CO 转化;同时能有效地将电子传递给铁活性组分，从而有利于 CO 加氢反应。实验结果表明，Fe/NG 催化剂的低碳烯烃选择性约为 50%,明显优于炭黑等传统碳材料为载体制备的铁基催化剂的选择性。

Xiong 等[39]通过化学气相沉积法(CVD)和水热合成法制备了 3 种不同的掺氮碳球(N-CSs)材料，并以此为载体制备负载型铁基费托合成催化剂。

其中化学气相沉积法分别在水平炉和竖式炉中制备以获得具有不同物理化学性质的 N-CSs 材料。实验表明，通过 CVD 在竖式炉中制备的 N-CSver拥有最小的直径和最高的表面积，呈现出最多的缺陷位并拥有最高的含氮量;一般认为负载型铁基催化剂的反应性能与活性组分铁粒子的尺寸密切相关。同时，铁粒子尺寸又受到载体 N-CSs 氮含量、氮掺杂类型和缺陷位数量的影响。他们的研究结果表明，吡咯型和吡啶型氮原子在与铁原子的结合中扮演着重要角色，同时评价结果显示 Fe/NCSver所具有的较好的铁氧化物粒子分散性使其表现出最好的催化活性。

2.2 后合成法

Sun 及其合作者[40]使用后合成法在有序介孔碳(OMC)中以单氰胺为氮源掺杂氮制备掺氮有序介孔碳(NMC)材料，并以此为载体合成负载型钴基催化剂，结果表明吡啶型氮原子能够作为锚定点稳定钴物种。与 OMC 材料相比，NMC 负载的钴粒子分散均匀且规整。同时，适量的氮含量能够有效降低 CoOx物质的还原温度。这是因为 CoOx能够被NMC 载体自还原，但是当氮含量升高后会增加CoOx-载体间相互作用引起还原温度升高。在最佳反应条件下，中等量氮掺杂的 NMC 负载型钴催化剂的比活性是 OMC 负载型钴催化剂的 1.5 倍，同时 C5+烃类产物选择性并未下降。他们同时也研究了金属钴活性组分与载体 NMC 的界面相互作用对催化性能的影响，其结果表明氮掺杂后所形成的 sp2型氮原子能作为多相位点用于钴纳米粒子的生长，同时在界面处载体 NMC 能够把电子传递给钴氧化物粒子，这种界面处的相互作用影响了钴物种的分散度和还原度。在费托合成反应中，NMC 负载型Co 催化剂中的高分散钴物种使低碳烃类化合物选择性增加[41].

Xiong 等[42]研究了掺氮碳纳米管(NCNTs)负载型铁基催化剂对费托合成的影响。他们的研究结果表明，掺杂的氮原子可以作为电子授体促进 CO解离，从而提高费托合成反应活性。

Fu 等[43]使用经过酸处理的碳纳米管(CNTs)和掺氮碳纳米管(NCNTs)为载体制备负载型钴基催化剂，并研究了载体的微观结构对金属钴分散度和催化性能的影响。实验发现，负载在 NCNTs 上的金属钴粒子粒径更小且分布均匀。因此，该催化剂具有更高的 CO 转化率，并且产物中低碳烃类化合物分布更集中。

结 语

综上所述，氮掺杂是一种对碳材料进行改性修饰的有效途径，将氮引入碳骨架结构中后可明显影响碳材料的物理化学性质，所以掺氮碳基材料近年来发展迅速，尤其是在催化领域中更得到研究者的广泛关注。研究者对于氮掺杂类型、掺氮碳基材料的性质以及合成方法等做了大量的研究工作。由于其拥有与普通氧化物和碳材料所不同的独特结构和优异性能，掺氮碳基材料可作为载体用于制备负载型铁和钴基费托合成催化剂。催化剂中的氮原子并不是催化活性中心，只是作为供电子体影响着周围碳原子和负载的催化活性组分(如促进 CO 的解离)。同时，氮原子具有的锚定作用提高了活性组分的分散度和还原度，从而提高了费托合成反应的活性。在不同的氮键合类型中，吡啶型氮与费托合成反应活性密切相关。虽然掺氮碳基材料目前获得密切的关注，但是该材料的制备较为复杂和缺乏效率，并存在较多的问题。例如，对于氮掺杂的类型和分布的控制问题没有解决。这些问题限制了其在催化反应中的进一步应用，还有待于进一步深入的研究。

参 考 文 献

[1] Dry M E. The Fischer-Tropsch process：1950-202\_[J]. CatalysisToday,202\_,71(3-4)：227-241.

[2] 白尔铮。 费托合成燃料的经济性及发展前景[J]. 化工进展，202\_,23(4)：370-374.

[3] 王朗玲，魏枫。 中国能源安全问题的现状及对策[J]. 学习与探索，202\_(5)：174-175.

[4] 孙启文，吴建民，张宗森，等。 煤间接液化技术及其研究进展[J]. 化工进展，202\_,32(1)：1-12.

[5] Iglesia E. Design,synthesis,and use of cobalt-based Fischer-Tropschsynthesis catalysts[J]. Applied Catalysis A：General,1997,161：59-78.

[6] Khodakov A Y,Chu W,Fongarland P. Advances in the developmentof novel cobalt fischer-tropsch catalysts for synthesis of long-chainhydrocarbons and clean fuels[J]. Chem. Rev.,202\_,107：1692-1744.

[7] 杨学萍，董丽。 合成气直接制低碳烯烃技术进展与经济性分析[J].化工进展，202\_,31(8)：1726-1731.

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！