非金属碳基纳米催化材料研究进展

王志勇, 蒲源, 王丹*, 陈建峰

北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

* 联系人, E-mail: wangdan@mail.buct.edu.cn

2018-08-15 收稿, 2018-08-29 修回, 2018-08-29 接受, 2018-09-21 网络版发表

国家自然科学基金(21620102007)资助

摘要 催化反应在石油与化学工业占有重要的地位, 而传统的金属基催化材料由于储量有限、稳定性差、环境污染等问题, 在工业上的大规模使用正受到多种限制性挑战. 近年来随着绿色化学和可持续化学发展的推动, 非金属碳基纳米催化材料及其应用研究引起了国内外广泛关注, 成为当前能源、材料、化工等领域的热点方向. 本文简要介绍了碳基纳米材料结构与催化的关系, 重点综述了近5年非金属碳基纳米催化材料设计与其在液相反应、气相反应和光电催化等反应中的应用基础研究进展, 并结合本课题组研究工作, 从反应工程学的角度对当前非金属碳基纳米催化的问题和未来前景作了展望.

关键词 绿色化工, 碳基纳米材料, 非金属催化

化学工业通过对自然资源进行一系列物理和化学转化, 实现各种功能和规格的化学产品的大规模生产, 奠定了现代文明的物质基础^[1]. 催化材料及应用是化学工业的关键核心技术, 是在化学过程中借助催化材料, 对化学反应进行选择、调控, 从而实现化学品的高质量生产^[2]. 据统计, 85%以上的现代化学产品制造需要在催化作用下进行. 从工业固氮合成氨到石油炼制以及聚合物合成, 催化材料都发挥着重要作用^[3-5]. 在光电解水制氢、氢氧燃料电池、高密度储能等新能源领域, 高性能低成本催化工艺的发明及工业化也是当前面临的重大挑战^[6-8]. 已有的研究表明, 以铂、钌、钯等贵金属基催化材料在许多化学反应中呈现出较高的催化效率, 但是该类催化材料资源有效、价格昂贵, 限制了其大规模商业化应用^[9-11]. 与贵金属基催化材料相比, 以过渡金属铁、钴、镍合金及化合物为代表的非贵金属催化材料, 在化工产品制造、石油炼制、制药、合成橡胶和塑料等工业过程中具有广泛的应用. 但目前看来, 很

多催化材料和工艺过程开发时, 人们对能耗和环保的考虑不全面, 催化过程存在能耗高、效率低、污染严重等问题^[12,13]. 21世纪以来, 能源短缺、环境污染等问题的日益突出, 绿色发展成为构建高质量现代化经济体系的必然要求^[14], 与能源、环境以及人类健康密切相关的化学工业面临重大变革的挑战, 对传统催化材料和工艺过程提出了新的要求.

随着绿色化学和可持续化学发展的推动, 非金属催化材料作为新型可持续催化剂的应用逐渐被人们认识和探索. 特别是, 非金属碳基纳米材料因其独特的结构、形貌和表界面性质, 在诸多化学反应过程中展示出优异的催化性能^[15]. 2008年, 德国研究人员^[16]发现表面改性的碳纳米管作为非金属催化材料在丁烷氧化脱氢反应中具有良好催化活性, 性能接近当时已知最好的金属氧化物基催化材料. 2009年, 美国研究人员^[17]报道了一类垂直排列的非金属含氮碳纳米管, 可以作为燃料电池的电极催化材料, 具有比商用铂基催化材料更好的电催化活性、稳定性和交

引用格式: 王志勇, 蒲源, 王丹, 等. 非金属碳基纳米催化材料研究进展. 科学通报, 2018, 63: 3517-3529

Wang Z Y, Pu Y, Wang D, et al. Recent advances in metal-free carbon-based nanocatalysts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3517-3529, doi: 10.1360/N972018-00809

叉效应耐受性. 这两项发表在*Science*的突破性工作, 引领了非金属碳基纳米催化材料的研究热潮, 非金属碳基纳米材料的应用拓展到氧化、加氢、卤化以及电催化等系列重要化学反应的催化过程, 表现出优异的活性, 体现出可替代金属基催化材料的巨大潜力^[18]. 此外, 从经济成本和环境保护方面考虑, 非金属碳基纳米材料因其资源储量丰富以及友好的环境相容性, 相比于金属基催化材料具有一定优势, 是研究和探索可持续性发展和绿色化学的重要方向.

近年来, 非金属碳基纳米催化材料及应用研究已成为材料、化学领域最活跃的热点方向之一. 国内外的研究工作主要集中在新型非金属碳基纳米材料的制备及其在新反应体系中的应用、催化活性的评价和比较、活性位点的识别以及催化过程机理的认识等方面. 虽然近些年也有关于无金属碳基材料用于催化反应的综述, 但大多针对某一类型反应进行详细分析. 例如, 中国科学院沈阳金属研究所苏党生课题组就纳米碳材料在催化氧化脱氢反应^[18]和液相催化反应^[15]中的应用分别做了归纳总结. 美国凯斯西储大学戴黎明课题组对碳基非金属材料的制备以及其在电催化反应中的应用进展进行了回顾^[19]. 本文结合本课题组前期的研究工作, 归纳概述了非金属碳基纳米材料结构与催化的关系, 结合具体例子重点综述了近5年非金属碳基纳米催化材料设计与其在液相反应、气相反应和光电催化等多种类型反应中的最新应用基础研究成果, 并从反应工程学的角度对当前非金属碳基纳米催化的问题和未来工程应用的前景作了探讨和展望.

1 碳基纳米材料的结构与性质

碳基纳米材料是指分散相尺度至少有一维小于 100 nm 的超微小碳材料, 主要包括零维纳米金刚石、富勒烯、一维碳纳米管、二维石墨烯以及三维结构的碳纳米材料等等(图1). 非金属碳基纳米催化材料与传统催化材料的区别是纳米碳本身即为催化剂, 而非人们普遍认知的酸碱催化中心或者金属基活性位^[19]. 碳基纳米材料一般由气相沉积、弧光放电等高温、剧烈的过程方法制备, 其结构中会含有大量的空穴位、缺陷和边界等^[20]. 尽管不同类型碳基纳米材料形貌、尺寸及空间结构有所区别, 但作为催化材料时, 其活性位点主要有以下3种类型(图2)^[21]: (1) 边缘原子和缺陷位, 碳基纳米材料通常由气相沉积、弧光放

图1 (网络版彩色)不同维度的碳基纳米材料

Figure 1 (Color online) Carbon based nanomaterials with different dimensions

图2 (网络版彩色)非金属碳基催化剂的活性位点示意图^[21]

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of active sites of metal free carbon based catalysts^[21]

电、化学强氧等高温、剧烈过程制备而成, 其结构含有大量的边界、空穴位和缺陷, 这些位置上的碳原子处于未饱和状态, 具有很高的催化活性, 可以活化氧分子、催化甲烷裂解等^[22]; (2) 碳材料表面的官能团, 通过在碳基纳米材料表面生成不同性质的官能团, 有偏酸性的、有偏碱性的, 不同的官能团可以作为不同催化反应的活性位点, 如较为常见的含氧官能团具有一定的弱酸性, 在酸碱反应和多类氧化反应中表现出较好的催化效果^[23]; (3) 取代碳原子进入 sp^2 晶格的掺杂原子, 一般来说在碳纳米材料结构中不同于碳原子的物种都可以视为杂原子, 杂原子的引入导致碳结构电子密度的分布变化, 例如碳原子的电

负性介于硼原子和氮原子之间,而当硼原子和氮原子掺入碳材料结构后,会引起电荷在碳原子和杂原子之间的转移,使得硼原子周围的碳原子带负电,氮原子周围的碳原子带正电,可以改变一些分子的吸附热和降低反应能垒,促进化学反应的进行^[24]。

2 非金属碳基纳米催化应用基础研究

非金属碳基催化工艺的发明及工业化应用,对节约金属资源、提高化工过程绿色度方面具有重要推动作用,是改革传统化工生产体系、推动绿色高质量发展的有效途径。在过去的十多年间,碳基纳米材料及其催化应用的研究进展迅速,特别是近5年来,相关研究论文发表数量增速显著(图3)。一些非金属碳基纳米催化材料已经在诸多重要化学反应过程表现出优异的活性,显示了替代传统金属基催化材料的巨大潜力,其主要应用领域可概括为以下3个方面。

2.1 工业液相反应催化

随着工业化进展的不断推进,废水及废料中有机污染物越来越复杂。Gu等人^[25]将还原的氧化石墨烯(rGO)用于有氧条件下氧化脱除燃料中含硫化物,发现羰基基团在氧化过程中起着至关重要的作用,同时基于电子顺磁共振分析,提出氧分子可以与邻近羰基的碳原子相互作用,形成吸附的超氧阴离子自由基,然后攻击相邻的硫中心阳离子自由基并生成最终产物砒。近年来,以苯酚为代表的有机物氧

化降解被广泛研究^[26]。澳大利亚科廷大学Wang等人^[27]以葡萄糖为碳前驱体,尿素为氮前体,六水合氯化铁作为模板和催化剂一步法制备了高氮掺杂石墨烯(NG),可高效催化过硫酸钠氧化苯酚,他们进一步通过电子顺磁共振表征技术对催化反应过程进行分析,结果表明在活化和氧化过程中均有硫酸自由基和羟基自由基生成,这些活性物质对苯酚的去除起着至关重要的作用。针对相同的反应体系,Li等人^[28]采用一种绿色、简便的石墨烯氧化物热处理方法,在静态空气中低温(350℃)合成了氮掺杂石墨烯催化材料,研究表明具有较大比表面积和适量含氧基团的还原氧化石墨烯比普通的氧化石墨烯具有更高的催化活性。同时由于诱导的结构缺陷(如边缘结构)和空穴位能使掺入的氮原子和碳骨架进行混合重建,因此温和的退火和掺杂工艺更利于催化氧化反应。美国罗格斯大学Patel等人^[29]以植酸为原材料,通过微波快速加热制备了磷掺杂的石墨碳(PG),这种磷掺杂碳基纳米材料可以用作苯基醇氧化反应的非金属催化过程,通过研究并建立p型碳材料的功函数、与p键结构的连接性及其与催化效率的关系,表明磷掺杂碳材料在需氧的氧化反应中具有比氮掺杂石墨烯更高的催化活性。Gupta等人^[30]将富含氮的碳纳米管(N-CNT)作为甘油氧化制备的催化材料,结合理论计算对催化反应机理进行分析,认定碳基质中的吡啶氮是该反应的活性位点,且甘油的氧化过程主要分两步,首先是吡啶基团被氧化为生成吡啶肟,随后氧化得到的吡啶肟和仲醇进行脱氢反应得到最终的产物二羟基丙酮。

芳香氨基化合物是一种重要的化工中间体,通常由芳香硝基化合物经过加氢还原过程制得^[31-33]。本课题组^[34]以低成本的石墨粉和硫粉为原材料,通过机械球磨法制备了硫修饰的石墨烯纳米片(SG),可作为非金属催化材料用于催化硼氢化钠还原对硝基苯酚(4-NP)制备对氨基苯酚的反应过程,结合密度泛函理论计算和催化反应动力学系列实验研究,提出了硫掺杂碳材料催化该反应的机理和过程路径(图4)。对硝基苯酚在硼氢化钠的作用下水解生成对硝基苯酚钠,随后硼氢化钠被催化剂分子吸附形成活性氢物种,这些活性氢物种与被吸附的硝基苯酚钠反应生成目标产物,最后产物分子从催化剂表面脱附。液相偶联反应在精细化工品合成中有广泛的应用^[35]。美国罗格斯大学Hu等人^[36]发现非金属石墨

图3 (网络版彩色)近十年碳基纳米材料及其催化应用相关的研究论文发表情况(数据来源: web of science)

Figure 3 (Color online) Publications about carbon based nanomaterials and their catalytic applications in recent ten years (data sources: web of science)

图4 (网络版彩色)SG液相催化对硝基苯还原反应过程示意图^[34]

Figure 4 (Color online) Mechanism of liquid phase catalytic reduction of nitrobenzene catalyzed by SG^[34]

烯材料(Gr)表面存在的极性物质和芳香族官能团可有效活化耦合分子,从而能在无过渡金属存在的情况下形成C-C键,用于催化芳香烷烃化制二芳基甲烷.北京大学Gao等人^[37]对苯C-H键的芳基化反应体系进行了研究,发现石墨烯氧化物(GO)片中的氧官能团和叔丁醇钾的加入对催化反应的进行起着关键作用.根据不同的模型选择以及理论计算,发现带负电荷的氧原子通过稳定和激活K⁺离子来促进了整体转化.同时,由于芳烃偶联化合物分子很容易被吸附,石墨烯的p电子系统也极大地促进了整个反应的进行.除了石墨烯基非金属材料,Shcherban等人^[38]最近报道了三聚氰胺衍生的石墨碳氮化物(g-C₃N₄)催化苯甲醛与氰乙酸乙酯Knoevenagel缩合反应.在70℃常压条件下,苯甲醛转化率达100%,目标产物乙基α-氰基肉豆蔻酸酯的收率可达51%.和石墨碳氮化物和氮掺杂碳的催化活性进行对比,结果表明三元氮含量的增加有效提高了苯甲醛转化率,但由于C₃N₄-TEOS碱性较高,造成乙基α-氰基肉豆蔻酸酯产物的选择性略有下降.

非金属碳基催化材料在多种反应体系中显示了独特的催化性能,越来越多的优秀研究成果表明非金属碳基纳米材料有望取代金属基催化剂,应用于氧化、加氢等反应过程.然而,目前的非金属碳基纳

米催化材料主要以超细粉体的形式使用,当用于液固相反应时,可能存在强烈的相间传质阻力.同时,由于碳基纳米粉体材料超轻的密度,不仅容易引起反应器的传质问题,也带来后继的分离压力,提高工业过程的成本.因此,在非金属碳基纳米催化材料及应用技术开发方面,深入的反应工程学研究 and 反应器创新设计是形成实用化技术的关键.本课题组^[39]前期研究发现使用镍泡沫的旋转泡沫反应器与金属丝网结构相比,可以将微观混合时间缩短30%,极大强化液固相传质.在此基础上,本课题组^[40]以具有三维宏观结构的泡沫镍为骨架,通过一步水热法制备了氮掺杂石墨烯包覆泡沫镍(NG/NF)的整体式碳基催化剂.如图5(a)和(b)所示,NG/NF可催化硝基苯还原制苯胺,在重复使用8次后,催化剂的活性仍能保持在85%以上.通过对反应动力学的实验研究发现,NG/NF催化硝基苯反应过程符合Langmuir-Hinshelwood(L-H)动力学模型,且模型误差小于10%(图5(c)).研究表明,构建三维结构化整体碳基催化材料能有效避免非金属碳基催化材料使用过程中催化材料的分离难题,为解决非金属碳基催化材料在液相催化反应过程中的实用化瓶颈提供了参考.表1归纳了近年来非金属碳基材料在液相催化反应中的应用基础研究结果.

图5 (网络版彩色)NG/NF催化剂. (a) NG/NF催化硝基苯还原; (b) 催化剂循环使用率; (c), (d) L-H模型示意图^[40]

Figure 5 (Color online) NG/NF catalyst. (a) UV/Vis spectra of the reaction solution during catalysis by NG/NF; (b) catalyst recycling performance; (c), (d) schematic diagram of L-H model^[40]

表1 非金属碳基材料在液相催化反应中的应用

Table 1 The application of metal free carbon based materials in liquid phase catalytic reactions

催化剂	反应体系	反应条件	催化效率	文献
rGO	二苯酰基硫胺素降解(DBT)	DBT 57.5 mg, 催化剂5 mg, 2 h, 140℃	DBT转化率65.3%	[25]
NG	过硫酸钠氧化苯酚	苯酚(20 ppm), 催化剂(0.2 g/L), 氧化剂(2.0 g/L)	90 min内苯酚完全分解	[27]
NG	过硫酸钠氧化苯酚	苯酚(20 ppm), 催化剂(0.4 g/L), 氧化剂(2.0 g/L)	60 min分解74.3%苯酚	[28]
PG	苯基醇氧化	80℃, 48 h, 200wt% PGc	转化率90.2%, 选择性96.3%	[29]
N-CNT	甘油氧化制二羟基丙酮	60℃, 6 h, 甘油/催化剂 = 5/1	转化率38.5%, 选择性84.3%	[30]
SG	对硝基苯酚还原	室温, 常压, 1 mg/mL催化剂	60 min内4-NP完全转化	[34]
Gr	二甲氧基苯偶联	200wt%石墨烯溶液, 100℃	收率可达98%	[36]
GO	苯的C-H键芳基化	碘苯甲醚0.096 g, 0.01 g催化剂, 120℃, 24 h	收率为87.6%	[37]
g-C ₃ N ₄	Knoevenagel缩合反应	100 mg催化剂, 70℃, 1 h	苯甲醛转化率100%, 收率51%	[38]
NG/NF	硝基苯还原	室温, 常压, 60 mg催化剂	30 min内硝基苯完全转化	[40]

2.2 工业气相催化反应

工业生产中的气相催化反应大多数都需要在高温高压下进行^[41], 多年来德国马普学会Fritz-Harber研究所、中国科学院沈阳金属研究所苏党生课题组^[42]围绕非金属碳基纳米催化材料在气相氧化脱氢反应体系的应用开展了系列研究. Diao等人^[43]将还原的多孔石墨烯(rPGO)作为乙苯氧化脱氢的非金属催化材料, 在400℃下反应30 h后, 乙苯的转化率可达65%, 且苯乙烯的选择性可达到93%. rPGO的特殊

结构可为缺陷处的含氧官能团提供更多的锚点, 缺陷边缘的未成对电子可以吸引并促进氧分子在氧化环境中的活化. 此外, rPGO超高的比表面积也可促进反应物的吸附和解吸过程, 能够防止乙苯的进一步氧化, 从而使得该催化剂具有高转化率和高选择性. Guo等人^[44]提出利用高分子聚合方法制备共轭多孔高分子材料(YPB-x)作为碳纳米催化材料模型, 从而进行催化反应机理及动力学研究. 原位化学滴定过程表明, 模型纳米碳材料催化乙苯氧化脱氢反

应的活性中心是其表面的酮羰基基团,且原位红外光谱结果表明碳材料催化烷烃氧化脱氢过程实际上依赖于其表面酮羰基-羟基对的氧化还原循环过程.最近,法国、中国、意大利等国科学家合作^[45],以纳米金刚石、宏观碳化硅泡沫为原材料,在低温液相的环境下制备了纳米金刚石负载富含氮的多孔碳包覆碳化硅的复合材料(ND@NMC/SiC),作为非金属催化材料用于催化乙苯氧化反应,研究发现含氮多孔碳相能够抑制催化反应过程中乙苯裂解从而减少副反应发生的关键来源. Yuan等人^[46]以高机械稳定结构的碳化硅泡沫为模板,在750℃下通过气相沉积法在碳化硅泡沫表面原位生长碳纳米管,这种三维宏观的碳纳米管/碳化硅复合材料(CNT/SiC)可用于催化丁二烯酮氧化脱氢制备丁二烯.

相较于气相氧化反应,碳基无金属材料作为气相还原反应催化剂的应用相对较少.这主要是由于加氢还原反应对氢气分子的活化要难于氧化反应中对氧气分子的活化^[47].2014年,西班牙Primo等人^[48]报道了氧化石墨烯、掺杂的石墨烯、还原后的氧化石墨烯等用于催化乙炔选择性加氢反应研究,通过优化催化剂的组成和反应温度的调控,发现还原的氧化石墨烯具有较高的催化活性和选择性.同时,杂原子的引入会显著地促进二聚体和低聚物的形成,从而影响材料的活性和选择性.此外,如果向反应混合气中添加一定量的CO₂,非金属催化材料的活性会明显提高;然而,如果添加呈现碱性的NH₃,活性则会下降.相关的研究表明,石墨烯上的受阻路易斯酸对是催化乙炔选择性加氢反应的活性位点.2016年,该研究团队^[49]的另一篇报道表明,石墨烯基非金属催化材料可用于硝基类化合物的气相加氢反应,活性位点同样是石墨烯分子上的受阻路易斯酸对,通过增加酸位点的密度和控制酸碱对的距离来制备具有更高催化活性的石墨烯材料.

气相反应中除了氧化反应和还原反应这两大类别外,乙炔氢氯化反应也被广泛研究,它是工业上塑料合成工艺中极为重要的反应^[50].目前该工艺使用最多的催化剂是汞基催化剂,随着绿色化工和可持续化工的发展,此工艺的无汞化及无金属化备受关注.2014年,中国科学院大连化学物理研究所潘秀莲和包信和课题组^[51]以碳化硅为基底,氨气和四氯化碳分别为氮源和碳源,原位制备了氮掺杂纳米碳包覆碳化硅复合材料(SiC@N-C),该材料具有优良的直接催化乙炔氢

氯化的性能.在传统氯化汞催化过程相同的进料空速条件下,该催化材料上乙炔的单程转化率为80%,氯乙烯的选择性为98%,经150 h实验,该非金属碳基纳米催化材料仍能保持良好的稳定性.针对相同的反应体系,新疆石河子大学朱明远课题组^[52]使用硼、氮共掺杂的石墨烯作为非金属催化材料,结果表明硼、氮共掺杂的碳基催化材料(B,N-G)比单独掺杂的材料(硼掺杂石墨烯和氮掺杂石墨烯)催化活性可提高大约95%.密度泛函理论计算和程序升温脱附结果表明,硼和氮掺杂的耦合效应能促进氯化氢在催化材料表面的吸附,这是乙炔氢氯化反应中控制总体反应速率的一个步骤.表2归纳了近年来非金属碳基材料在气相催化反应中的应用基础研究结果.

2.3 光电催化反应

通过光催化分解水产生氢气,可以实现将太阳能转换为化学能源,具有能耗低、过程简单的优点.相比于传统的金属基光催化材料,非金属光催化材料因组成简单、原料来源广泛、环境友好等特点,具有更为广阔的应用前景.2016年,苏州大学康振辉、李述汤、Lifshitz合作团队^[53]报道一种新型碳纳米点-氮化碳纳米复合非金属光催化材料(CDots-C₃N₄),该催化材料由碳和氮两种元素组成,具有价廉、资源丰富、无污染的优点,并且稳定性较高,催化活性200 d保持不变.它利用太阳能实现高效的完全分解水,与以往的光催化剂不同,整个光解水过程分为2个阶段:(1)氮化碳分解水生成过氧化氢和氢气;(2)碳纳米点将过氧化氢分解成水和氧气.利用该非金属光催化材料的太阳能到氢气的能量转换效率是2%,是目前同类催化剂的最高效率.从太阳能利用方面来看,理想的光催化材料不仅需要高效的太阳能-氢能转换,也应具备从紫外到近红外区域的宽光谱吸收.基于此,日本大阪大学Zhu等人^[54]制备了一种由黑磷和氮化碳纳米片组成的二元非金属光催化材料,并将其用于光催化制氢,在波长大于780 nm的近红外光照射条件下,该材料也能催化光解水产生氢气.

化石能源的大量消耗使温室气体如CO₂的排放量急剧增加,引起全球气候变暖等日益严峻的环境问题.CO₂的电催化还原以可再生的电能或富余核电等洁净电能为能源,在温和的反应条件下将CO₂一步转化为一氧化碳、甲酸、碳氢化合物和醇类等高附加值的燃料及化学品,同时实现CO₂的高效转化和洁净

表 2 非金属碳基材料在气相催化反应中的应用

Table 2 The application of metal free carbon based materials in gas phase catalytic reactions

催化剂	反应体系	反应条件	催化效率	文献
rPGO	乙苯氧化脱氢	气体体积流量 10 mL/min, 催化剂 50 mg, 30 h, 400℃	转化率65%, 选择性93%	[43]
ND@NMC/SiC	乙苯氧化脱氢	气体体积流量 30 mL/min, 催化剂 300 mg, 20 h, 600℃	转化率56.4%, 选择性96%	[45]
CNT/SiC	丁二烯酮脱氢制备丁二烯	气体体积流量 15 mL/min, 催化剂 180 mg, 20 h, 400℃	转化率30%, 收率21%	[44]
GO, rGO, NG	乙炔选择性加氢	$C_2H_2:C_2H_4:H_2=1:9:30$, 110℃, 7 mg 催化剂, GHSV=14.6 mL/(h g)	GO, 转化率22.5%, C4收率46.6%; rGO, 转化率87.5%, C4收率42.4%; NG, 转化率26.7%, C4收率11.5%	[48]
Gr	对硝基苯酚还原	反应底物0.134 mm, 催化剂20 mg, 24 h, 180℃	转化率8%, 选择性100%	[49]
SiC@N-C	乙炔氢氯化	$C_2H_2:HCl=1:1.15$, 200℃, 1.2 g 催化剂, GHSV = 0.8 mL/(min g)	转化率80%, 选择性98%, TOF: $5.63 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	[51]
B,N-G	乙炔氢氯化	$C_2H_2:HCl=1:1.15$, 150℃, 0.5 g 催化剂, GHSV=36 h ⁻¹	转化率94.87%, 选择性98%, TOF: $3.32 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	[52]

电能的有效存储,表现出极具潜力的应用前景,当前已成为相关领域的一个重要的研究热点^[55~57].中国科学院上海高等研究院Song等人^[58]利用圆柱形介孔掺杂氮碳的有序纳米孔道创造出局域高表面电子密度构型,实现了CO₂直接转化生成C₂含氧化合物乙醇.在-0.56 V的电势下,CO₂电还原生成乙醇的法拉第效率为77%,而生成另一还原产物CO的过程得到完全的抑制,乙醇在CO₂还原产物中的选择性高达100%.美国莱斯大学的Ajayan课题组^[59]报道了掺氮石墨烯量子点(NGQDs)作为CO₂还原的电催化剂,发现在低过电位下和高还原电流密度下NGQDs具有高催化活性.此外,NGQDs的形态是影响CO₂还原反应活性的重要因素.与N掺杂的GO(NRGO)相比,他们具有类似的N分布但不同的横向尺寸,而具有较小横向尺寸的NGQD显示出更快的动力学反应速率.这是由于在较小尺寸NGQDs的边缘容易形成更多的吡啶N.

在电化学催化的研究中,最常见的类型是氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR). ORR是氢氧燃料电池的阴极反应,同时也是制约燃料电池整体性能体现的关键反应^[60].常用的电催化材料以贵金属铂基材料为主,活性高但是存在资源稀缺、价格昂贵等问题^[61],已有研究表明,化学掺杂非金属碳基纳米材料是替代贵金属铂基催化材料的有力竞争对手.美国凯斯西储大学戴黎明课题组围绕非金属杂原子掺杂碳基纳米催化材料制备及其在电催化的应用取得了系列创新成果.早期,研究者便对杂原子掺

杂碳材料的电催化活性位点持有不同的观点.以氮掺杂的石墨烯为例,最为主要的有2种观点:戴黎明课题组^[62,63]的研究认为电催化活性中心是与掺杂氮原子相邻的碳原子;而有部分学者认为是催化活性位点来源于氮原子本身^[64,65].2016年,日本筑波大学的Guo等人^[66]以具有可控氮原子掺杂和 π 电子体系的高定向热解石墨为模型催化材料,模拟了可能发生竞争反应的活性位点.他们通过图案化衬底来控制吡啶氮的数量,并考察其催化活性,结果显示,这种非金属电催化材料的活性与吡啶氮相关.根据二氧化碳吸附实验,发现吡啶氮的存在使石墨排布结构上出现了路易斯碱性中心,且催化材料的氧还原活性位点是与掺杂氮原子相邻的具有路易斯碱性的碳原子,基于此提出了非金属氮掺杂碳材料催化ORR的反应路径,并确认了氮掺杂碳材料催化ORR的活性位点是吡啶型氮旁边具有Lewis碱性的碳原子.最近,中国科学院过程工程研究所王丹课题组和中国科学院化学研究所李玉良课题组^[67]报道了一种sp杂化氮掺杂的少层石墨炔,实现了全方位的高效ORR电催化性能.实验研究表明,sp-N掺杂的石墨炔在ORR测试中,其峰值电势、半波电势和电路密度具有优异的效果.在碱性条件下,其活性可媲美商业Pt/C,且动力学更快;在酸性条件下,活性较商业Pt/C略逊一筹,但是已经远超其他非金属材料.理论计算表明,sp-N比吡啶氮(pyri-N)和石墨氮(grap-N)具有更大的负电荷密度,从而导致相邻碳原子具有更

大的正电荷密度,最终加速催化剂表面的氧气吸附和电子传递,实现更高的催化活性.析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)是水电解反应的阳极反应,涉及电子转移的OER动力学速率非常缓慢,因此对催化剂活性的要求较高^[68-70].澳大利亚格里菲斯大学Jia等人^[71]通过高温处理原始单层石墨烯,得到了碳原子重构的缺陷石墨烯材料,将不同缺陷的催化剂分别进行电化学性能测试,结果表明缺陷可以改变石墨烯片层中缺陷处碳原子的电子态密度分布,从而形成了电催化活性位点,且不同类型的缺陷在不同的电化学反应中具有不同的反应能垒.最近新加坡国立大学Zhu等人^[72]制备了含氮石墨包覆炭黑催化材料(NCB(IL)).基于石墨壳层中含氮基团对OER活性位点的保护作用,该复合材料可明显改善纳米碳在酸性溶液中的OER性能以及回弹性.然而,不同类型的电催化活性受溶液酸碱性的影响较大,常用的ORR和OER催化剂在碱性条件下具有更高的活性,而用于析氢反应的催化剂往往在酸性条件下的性能更优越.因此,如何开发在同一pH的电解液中具有多功能催化效果的碳基无金属催化剂受到了极大的关注.本课题组与戴黎明课题组^[73]合作,以三聚氰胺、植酸和氧化石墨烯为原料,通过简单的无模板自组装法制备了氮和磷共掺杂的三维多孔碳网络(MPSA/GO),该材料可作为催化氧还原和析氢反应的无金属高效双功能催化剂.此外,采用热解MPSA/GO制备锌空气电池,发现其具有较高的峰值功率密度(310 W/g)和良好的耐用性. Hu和Dai^[74]开发了一种具有多组分活性中心的碳基非金属催化剂

(SHG),可用作高效的氧还原、析氧和析氢三功能的催化过程.这种新型的碳基非金属催化剂由N, S双掺杂的二维石墨片组成,并且在石墨片的表面构筑立体的孔道结构. N, S杂原子掺杂能改变碳骨架的电子结构和化学特征,产生丰富的电催化活性位点;片层表面的立体孔道结构不仅确保了高的电化学比表面积,而且有利于界面活性位点与电解液的接触以及反应物/生成物的传递和转移,从而确保了该催化剂的多功能和高活性.该碳基非金属催化材料在碱性条件下对氧还原、析氧和析氢反应均表现出很高的活性和持久的稳定性,其催化氧还原反应活性接近于商业碳负载铂催化材料,催化析氧反应的活性接近于商业RuO₂催化材料,催化析氢反应的活性也高于绝大多数的碳基催化材料和部分过渡金属基催化材料.该研究为使用廉价的非金属碳基催化材料取代贵金属催化材料在能源转化、能源存储、环境保护以及工业生产等领域的广泛应用开辟了一条新途径.近年来非金属碳基材料在电催化催化反应应用的典型结果如表3所示.

3 结论与展望

非金属碳基纳米催化是近年来纳米材料和催化领域的前沿方向.相较于传统的金属基催化材料,碳基非金属催化材料具有独特的优点,如低成本、高催化活性、化学结构易调控、易多功能化、耐酸碱、抗一氧化碳中毒等.此外,非金属参与的本质避免了在电化学过程中产生金属离子污染环境.因此,非金属催化工艺的发明及工业应用,对节约金属资源、提高

表 3 非金属碳基材料在电催化催化反应中的应用

Table 3 The application of metal free carbon based materials in electrocatalytic reactions

催化剂	特点	应用	催化效率	文献
N-掺杂CNTs	氮掺杂	ORR	>Pt/C	[17]
B-掺杂CNTs	硼掺杂	ORR	<Pt/C	[75]
N-掺杂石墨烯	氮掺杂	ORR	>Pt/C	[76]
S-掺杂石墨烯	硫掺杂	ORR	>Pt/C	[77]
I-掺杂石墨烯	碘掺杂	ORR	<Pt/C	[78]
N, P, F-石墨烯	多掺杂	ORR	>Pt/C	[79]
D-石墨烯	缺陷石墨烯	OER	~Ir/C	[71]
NCB(IL)	氮掺杂	OER	<Ir/C	[72]
MPSA/GO	氮磷双掺杂, 三维, 多功能	ORR/OER	~Pt/C	[73]
SHG	氮硫双掺杂, 三维, 多功能	ORR/OER	ORR, ~Pt/C; OER, ~RuO ₂	[74]

化工过程绿色度、推动可持续高质量发展具有重要意义。本文综述了近年来非金属碳基纳米催化材料设计制备及其在液相反应、气相反应和光电催化等反应中的最新研究成果,可以看到当前国内外的研究工作主要集中在新型非金属碳基纳米材料的制备及其在新反应体系中的应用、催化活性的评价和比较、活性位点的识别以及催化过程机理的认识等方面,取得了系列基础研究成果,奠定了碳纳米催化学科的理论基础,但相较于传统的金属基催化剂而言,目前虽然已经有学者提出了多种催化机制来解释无金属催化体系,但这些反应的机理仍然缺乏有效的实验验证方法。例如,文中归纳了部分碳纳米管用于催化碳氢化合物脱氢氧化反应的工作,但这类反应最常见的催化剂是金属氧化物催化剂,其中最具代表的是钼系化合物,研究者对于这种催化剂的研究已经有超过60年的历史,无论是从实验还是理论计算,对钼系化合物在催化氧化脱氢反应都有非常深入的了解。虽然本文也提到有学者设计实验验证了氮掺杂碳材料催化ORR反应的活性中心是具有路易斯碱性的碳原子,但在气、液相反应中,这类催化剂如何活化氧分子、氢气分子尚不得知,因此,目前还没有完善实验来验证催化机理,这也直接导致了非金属催化剂的活性普遍低于金属基催化剂活性。另外,碳基催化剂的物理稳定性相对较弱,不能满足工业反应器的高强度要求。虽然这些碳基纳米材料可以直接用作催化剂,但非金属催化剂和金属催化剂之间的催化效率仍然存在一定的差距。该领域的许多研究者试图通过杂原子掺杂或功能改性来提高碳催化剂的催化活性,然而随着内在碳材料缺陷的增加,催化剂的稳定性会降低,从而导致较低的回收利用率。同时针对非金属碳基纳米催化材料的反应工程学研究

较少。目前非金属碳基纳米催化材料主要以超细粉体的形式使用,从化工放大角度分析,碳纳米材料参与的催化反应多为非均相催化过程,其催化性能受催化剂分散性、流动性、混合传质等的影响较明显。常规反应器存在混合效果弱、混合盲区、相间传递效果差等问题,使现有碳纳米材料催化技术,在工业化过程开发中存在选择性和反应速率之间的矛盾。同时,传统反应器中催化过程还存在催化剂稳定性差、易团聚和循环利用率低等问题,不能充分发挥纳米催化剂的优势。因此,为实现无金属碳纳米材料催化反应体系工业规模的应用,研究开发适合于碳纳米材料催化反应过程的工业反应器及其配套工艺是形成实用化技术的关键。三维结构整体式催化剂可以有效地提高传热传质效率^[80,81],有望解决非金属碳基催化材料分离和过程传递效率低下的问题,简化工艺流程,避免催化剂的损失。碳化硅是一种理想的骨架材料,它具有高强度、高刚性、尺寸稳定性和优异的耐热性。本文也提到有学者制备了碳化硅衍生的碳纳米复合材料,首次用于无金属催化乙炔的氢氯化反应中。但是碳化硅/碳复合材料的制备工艺仍然十分复杂。此外,华南理工大学余皓团队^[82]以泡沫镍为三维骨架,制备了宏观碳纳米管包覆泡沫镍整体式催化剂,并将其同时作为传统搅拌釜反应器中的催化剂和搅拌桨。我们团队前期的大量研究表明,基于多孔泡沫结构的超重力旋转填料床反应器,在强化气-液、液-液、液-固等微观混合与传质方面具有显著优势,设计研制三维结构化非金属催化剂耦合超重力旋转填料床反应器碳纳米材料催化反应器,相关研究工作的开展,对于突破非金属碳基纳米催化材料在工业催化反应过程中的实用化瓶颈,将会提供有效的指导^[83-85]。

参考文献

- 1 Jin Y. Chemistry and Chemical Engineering: A Career of Discovery (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 2016 [金涌. 探索化学化工未来世界——值得为之付出一生. 北京: 清华大学出版社, 2016]
- 2 Georgakilas V, Perman J A, Tucek J, et al. Broad family of carbon nanoallotropes: Classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chem Rev*, 2015, 115: 4744–4822
- 3 Kitano T, Masuda K, Xu P, et al. Catalytic organic reactions in water toward sustainable society. *Chem Rev*, 2018, 118: 679–746
- 4 Huang X S, Zhao Y S, Lu G X, et al. Review of solvothermal synthesis of metal oxides, zeolites and noble metals based catalysts. *J Mol Catal*, 2017, 31: 287–298
- 5 Millar G J, Collins M. Industrial production of formaldehyde using polycrystalline silver catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 9247–9265
- 6 Ju M J, Jeon I Y, Hong M K, et al. Edge-selenated graphene nanoplatelets as durable metal-free catalysts for iodine reduction reaction in dye-sensitized solar cells. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501459

- 7 Wang H, Wang B, Bian Y, et al. Enhancing photocatalytic activity of graphitic carbon nitride by co-doping with P and C for efficient hydrogen generation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 21730–21737
- 8 Zhao Z, Wang Z, Wang D, et al. Preparation of 3D graphene/iron oxides aerogels based on high-gravity intensified reactive precipitation and their applications for photo-Fenton reaction. *Chem Eng Process*, 2018, 129: 77–83
- 9 Zhou K, Jia J, Li C, et al. Low content Au-based catalyst for hydrochlorination of C_2H_2 and its industrial scale-up for future PVC process. *Green Chem*, 2014, 17: 356–364
- 10 Sharma M, Jung N, Yoo S J. Toward high-performance Pt-based nanocatalysts for oxygen reduction reaction through organic-inorganic hybrid concepts. *Chem Mater*, 2017, 30: 2–24
- 11 Cho J, Jang I, Park H S, et al. Computational and experimental design of active and durable Ir-based nanoalloy for electrochemical oxygen reduction reaction. *Appl Catal B*, 2018, 235: 177–185
- 12 Ji D, Peng S, Safanama D, et al. Design 3D hierarchical architectures of carbon and highly active transition-metals (Fe, Co, Ni) as bi-functional oxygen catalysts for hybrid lithium-air batteries. *Chem Mater*, 2017, 29: 1665–1675
- 13 Hao J, Shi W. Transition metal (Mo, Fe, Co, and Ni)-based catalysts for electrochemical CO_2 reduction. *Chin J Catal*, 2018, 39: 1157–1166
- 14 Chen J F. Green chemical engineering for a better life. *Engineering*, 2017, 3: 279
- 15 Su D S, Wen G, Wu S, et al. Carbocatalysis in liquid-phase reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 936–964
- 16 Zhang J, Liu X, Blume R, et al. Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of *n*-butane. *Science*, 2008, 322: 73–77
- 17 Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 323: 760–764
- 18 Qi W, Yan P, Su D S. Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: Insights into the reaction mechanism and kinetics via *in situ* experimental methods. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 640–648
- 19 Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts. *Natl Rev Mater*, 2016, 1: 16064
- 20 Wang Z, Pu Y, Wang D, et al. Recent advances on metal-free grapheme-based catalysts for the production of industrial chemicals. *Front Chem Sci Eng*, 2018, doi: 10.1007/s11705-018-1722-y
- 21 Deng D, Novoselov K S, Qiang F, et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 218–230
- 22 Haag D R, Kung H H. Metal-free graphene based catalysts: A review. *Top Catal*, 2014, 57: 762–773
- 23 Ma B K, Wu S S, Dong Q, et al. Research progress of metal free graphene based catalyst (in Chinese). *New Chem Mater*, 2016, 6: 46–48 [马博凯, 伍水生, 董倩, 等. 非金属石墨烯催化剂研究进展. *化工新型材料*, 2016, 6: 46–48]
- 24 Li B, Su D S. Computational exploration on effects of heteroatom doping for nanostructured carbon catalysts (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 2014, 65: 2657–2667 [李波, 苏党生. 利用杂原子调控纳米碳材料催化剂催化能力的初步探索. *化工学报*, 2014, 65: 2657–2667]
- 25 Gu Q, Wen G, Ding Y, et al. Reduced graphene oxide: A metal-free catalyst for aerobic oxidative desulfurization. *Green Chem*, 2017, 19: 1175–1181
- 26 Indrawirawan S, Sun H, Duan X, et al. Low temperature combustion synthesis of nitrogen-doped graphene for metal-free catalytic oxidation. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3432–3440
- 27 Wang C, Kang J, Sun H, et al. One-pot synthesis of N-doped graphene for metal-free advanced oxidation processes. *Carbon*, 2016, 102: 279–287
- 28 Li D, Duan X, Sun H, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation. *Carbon*, 2017, 115: 649–658
- 29 Patel M A, Luo F, Khoshi M R, et al. P-doped porous carbon as metal free catalysts for selective aerobic oxidation with an unexpected mechanism. *ACS Nano*, 2016, 10: 2305–2315
- 30 Gupta N, Khavryuchenko O, Villa A, et al. Metal-free oxidation of glycerol over nitrogen-containing carbon nanotubes. *ChemSusChem*, 2017, 10: 3030–3034
- 31 Liu J, Yan X, Wang L, et al. Three-dimensional nitrogen-doped graphene foam as metal-free catalyst for the hydrogenation reduction of *p*-nitrophenol. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 497: 102–107
- 32 Du M, Liu Q, Huang C, et al. One-step synthesis of magnetically recyclable Co@BN core-shell nanocatalysts for catalytic reduction of nitroarenes. *RSC Adv*, 2017, 7: 35451–35459
- 33 Wu G, Liang X, Zhang L, et al. Fabrication of highly stable metal oxide hollow nanospheres and their catalytic activity toward 4-nitrophenol reduction. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 18207–18214
- 34 Wang Z, Su R, Wang D, et al. Sulfurized graphene as efficient metal-free catalysts for reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 13610–13617

- 35 Lan D H, Chen L, Au C T, et al. One-pot synthesized multi-functional graphene oxide as a water-tolerant and efficient metal-free heterogeneous catalyst for cycloaddition reaction. *Carbon*, 2015, 93: 22–31
- 36 Hu F, Patel M, Luo F, et al. Graphene-catalyzed direct friedel-crafts alkylation reactions: Mechanism, selectivity, and synthetic utility. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 14473–14480
- 37 Gao Y, Tang P, Zhou H, et al. Graphene oxide catalyzed C–H bond activation: The importance of oxygen functional groups for biaryl construction. *Angew Chem*, 2016, 128: 3176–3180
- 38 Shcherban N, Mäkiarvela P, Aho A, et al. Melamine-derived graphitic carbon nitride as a new effective metal-free catalyst for Knoevenagel condensation of benzaldehyde with ethylcyanoacetate. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 2928–2937
- 39 Chu G W, Song Y J, Zhang W J, et al. Micromixing efficiency enhancement in a rotating packed bed reactor with surface-modified nickel foam packing. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 1697–1702
- 40 Wang Z, Pu Y, Wang D, et al. 3D-foam-structured nitrogen-doped grapheme-Ni catalyst for highly efficient nitrobenzene reduction. *AIChE J*, 2018, 64: 1330–1338
- 41 Mohammadi O, Golestanzadeh M, Abdouss M. Recent advances in organic reactions catalyzed by graphene oxide and sulfonated graphene as heterogeneous nanocatalysts: A review. *New J Chem*, 2017, 41: 11471–11497
- 42 Su D S, Perathoner S, Centi G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts. *Chem Rev*, 2013, 113: 5782–5816
- 43 Diao J, Liu H, Wang J, et al. Porous grapheme-based material as an efficient metal free catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Chem Commun*, 2015, 51: 3423–3425
- 44 Guo X, Qi W, Liu W, et al. Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: Revealing the catalytic mechanism using model catalysts. *ACS Catal*, 2017, 7: 1424–1427
- 45 Ba H, Luo J, Liu Y, et al. Macroscopically shaped monolith of nanodiamonds@nitrogen-enriched mesoporous carbon decorated SiC as a superior metal-free catalyst for the styrene production. *Appl Catal B*, 2017, 200: 343–350
- 46 Yuan H, Sun Z, Liu H, et al. Immobilizing carbon nanotubes on SiC foam as a monolith catalyst for oxidative dehydrogenation reactions. *ChemCatChem*, 2013, 5: 1713–1717
- 47 Hu H, Xin J H, Hu H, et al. Metal-free grapheme-based catalyst—Insight into the catalytic activity: A short review. *Appl Catal A*, 2015, 492: 1–9
- 48 Primo A, Neatu F, Florea M, et al. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nat Commun*, 2014, 5: 5291
- 49 Trandafir M M, Florea M, Neatu F, et al. Graphene from alginate pyrolysis as a metal-free catalyst for hydrogenation of nitro compounds. *ChemSusChem*, 2016, 9: 1565–1569
- 50 Huang X, Yu F, Zhu M Y. Hydrochlorination of acetylene using expanded multilayered vermiculite (EML-VMT)-supported catalysts. *Chin Chem Lett*, 2015, 26: 1101–1104
- 51 Li X, Pan X, Yu L, et al. Silicon carbide-derived carbon nanocomposite as a substitute for mercury in the catalytic hydrochlorination of acetylene. *Nat Commun*, 2014, 5: 3688
- 52 Dai B, Chen K, Wang Y, et al. Boron and nitrogen doping in graphene for the catalysis of acetylene hydrochlorination. *ACS Catal*, 2015, 5: 2541–2547
- 53 Liu J, Liu Y, Liu N, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science*, 2015, 46: 970–974
- 54 Zhu M, Kim S, Mao L, et al. Metal-free photocatalyst for H₂ evolution in visible to near-infrared region: Black phosphorus/graphitic carbon nitride. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13234–13242
- 55 Sun Z, Ma T, Tao H, et al. Fundamentals and challenges of electrochemical CO₂ reduction using two-dimensional materials. *Chem*, 2017, 3: 560–587
- 56 Sun Z, Talreja N, Tao H, et al. Nanosheet catalysis of carbon dioxide photoreduction: Fundamentals and challenges. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 7610–7627
- 57 Duan X, Xu J, Wei Z, et al. Metal-free carbon materials for CO₂ electrochemical reduction. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701784
- 58 Song Y, Chen W, Zhao C, et al. Metal-free nitrogen-doped mesoporous carbon for electroreduction of CO₂ to ethanol. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 129: 10980–10984
- 59 Wu J, Ma S, Sun J, et al. A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates. *Nat Commun*, 2016, 7: 13869
- 60 Ma Y, Chen Y. Three-dimensional graphene networks: Synthesis, properties and applications. *Natl Sci Rev*, 2015, 2: 40–53
- 61 Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, et al. Active sites on grapheme-based materials as metal-free catalysts. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4501–4529

- 62 Han Q, Cheng Z, Gao J, et al. Mesh-on-mesh graphitic- C_3N_4 @graphene for highly efficient hydrogen evolution. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1606352
- 63 Zhang Y, Fan X, Jian J, et al. A general polymer-assisted strategy enables unexpected efficient metal-free oxygen-evolution catalysis on pure carbon nanotubes. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 2312–2317
- 64 Zhou K, Li B, Zhang Q, et al. The catalytic pathways of hydrohalogenation over metal-free nitrogen-doped carbon nanotubes. *ChemSusChem*, 2014, 7: 723–728
- 65 Li B, Su D. Theoretical studies on ethylene selectivity in the oxidative dehydrogenation reaction on undoped and doped nanostructured carbon catalysts. *Chemistry*, 2013, 8: 2605–2608
- 66 Guo D, Shibuya R, Akiba C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science*, 2016, 351: 361–365
- 67 Zhao Y, Wan J, Yao H, et al. Few-layer graphdiyne doped with sp-hybridized nitrogen atoms at acetylenic sites for oxygen reduction electrocatalysis. *Nat Chem*, 2018, doi: 10.1038/s41557-018-0100-1
- 68 Mahmood J, Feng L, Jung S M, et al. An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 441–446
- 69 Li F, Zhao X, Mahmood J, et al. Macroporous inverse opal-like Mo_xC with incorporated Mo vacancies for significantly enhanced hydrogen evolution. *ACS Nano*, 2017, 11: 7527–7533
- 70 Zhang J, Zhao Z, Xia Z, et al. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 444–452
- 71 Jia Y, Zhang L, Du A, et al. Defect graphene as a trifunctional catalyst for electrochemical reactions. *Adv Mater*, 2016, 28: 9532–9538
- 72 Zhu Y, Zhang T, Lee J Y. Nitrogenated graphite-encapsulated carbon black as a metal-free electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in acid. *ChemElectroChem*, 2018, 5: 583–588
- 73 Zhang J, Qu L, Shi G, et al. N, P-Codoped carbon networks as efficient metal-free bifunctional catalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. *Angew Chem*, 2016, 128: 2270–2274
- 74 Hu C, Dai L. Multifunctional carbon-based metal-free electrocatalysts for simultaneous oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604942
- 75 Yang L, Jiang S, Zhao Y, et al. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123, 31: 7270–7273
- 76 Qu L, Liu Y, Baek J B, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 2013, 4: 1321–1326
- 77 Jeon I Y, Zhang S, Zhang L, et al. Edge-selectively sulfurized graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction: The electron spin effect. *Adv Mater*, 2013, 25: 6138–6145
- 78 Yao Z, Nie H, Yang Z, et al. Catalyst-free synthesis of iodine-doped graphene via a facile thermal annealing process and its use for electrocatalytic oxygen reduction in an alkaline medium. *Chem Commun*, 2012, 48: 1027–1029
- 79 Zhang J, Dai L. Nitrogen, phosphorus, and fluorine tri-doped graphene as a multifunctional catalyst for self-powered electrochemical water splitting. *Angew Chem*, 2016, 128: 13490–13494
- 80 Li Y, Zhang Q, Chai R, et al. Ni- Al_2O_3 /Ni-foam catalyst with enhanced heat transfer for hydrogenation of CO_2 to methane. *AIChE J*, 2015, 61: 4323–4331
- 81 Nautiyal P, Boesl B, Agarwal A. The mechanics of energy dissipation in a three-dimensional graphene foam with macroporous architecture. *Carbon*, 2018, 132: 59–64
- 82 Mu C, Huang K, Cheng T, et al. Ni foams decorated with carbon nanotubes as catalytic stirrers for aerobic oxidation of cumene. *Chem Eng J*, 2016, 306: 806–815
- 83 Luo J, Chu G, Luo Y, et al. Regulating the micromixing efficiency of a novel helical tube reactor by premixing behavior optimization. *AIChE J*, 2017, 63: 2876–2887
- 84 Sang L, Luo Y, Chu G W, et al. Modeling and experimental studies of mass transfer in the cavity zone of a rotating packed bed. *Chem Eng Sci*, 2016, 170: 355–364
- 85 Chu G W, Fei J, Cai Y, et al. Removal of SO_2 with sodium sulfite solution in a rotating packed bed. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 2329–2335

Summary for “非金属碳基纳米催化材料研究进展”

Recent advances in metal-free carbon-based nanocatalysts

Zhiyong Wang, Yuan Pu, Dan Wang* & Jian-Feng Chen

College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding author, E-mail: wangdan@mail.buct.edu.cn

The catalytic reaction occupies an important position in the petroleum and chemical industry, and the traditional metal-based catalytic materials are hindered because of the limited reserves, poor stability, environmental pollution and so on. In recent years, with the promotion of green chemistry and sustainable chemical, metal-free carbon based nanomaterials and their applications in catalysts have attracted wide attention, and it has become a hot topic in the fields of energy, materials and chemical industry.

In this paper, the relationship between the structure and catalysis of carbon-based nanomaterials is briefly introduced. When metal free carbon based materials directly used as catalysts, their catalytic active sites are mainly contain three types. Firstly, edge atoms and defect sites, whose carbon atoms are unsaturated and have high catalytic activity, can activate oxygen molecules and catalyze methane cracking. Secondly, functional groups on the surface of carbon materials. Different functional groups can catalyze different reaction systems. The oxygen-containing functional groups, for example, have certain weak acidity and they generally possess excellent catalytic performance in the acid-base reaction and multiple oxidation reactions. Thirdly, heteroatoms that replace carbon atoms into sp^2 lattices will results in the changing of electron density distribution in carbon structure, which can promotion of chemical reactions by reducing the reaction energy barriers. The progress in the basic research on the application of metal-free carbon-based nanomaterials for the reaction of liquid phase, gas phase and photoelectricity in the last five years is reviewed. By *in situ* infrared characterization technique (*in situ* FTIR) and density functional theory (DFT) calculations, the catalytic mechanism catalyzed by carbon materials was studied and the result indicates that most of the catalytic reactions are surface reactions, whose reaction rate are greatly affected by the specific surface area. The merit and demerit including, but not limited to catalytic efficient and stability of powder catalyst and monolith catalyst are list. Specially, our study shows that the construction of three-dimensional structured monolithic carbon-based catalytic materials can effectively avoid the separation problem of powder metal free carbon-based catalytic materials, and provides a reference for solving the practical bottleneck of metal free carbon-based catalytic materials in liquid phase catalytic reaction.

In addition, based on the research basis of our group, the problems and future prospect of carbon-based nanomaterials are discussed from the aspect of the reaction engineering. Actually, there are few studies on the reaction engineering of metal free carbon based catalysts. At present, metal free carbon-based catalysts are mainly used in the form of ultra-fine powders. From the perspective of chemical magnification, carbon nanomaterials participate in catalytic reactions mostly in heterogeneous catalytic process, and their catalytic performance is obviously affected by catalyst dispersion, fluidity, mixed mass transfer and so on. Conventional reactors have some problems, such as weak mixing effect, blind zone of mixing, and poor inter-phase transfer effect, which lead to the contradiction between selectivity and reaction rate in the development of industrial catalytic technology of carbon nanomaterials. At the same time, there are still some problems in the traditional catalytic process, such as poor catalyst stability, easy agglomeration, and low recycling efficiency. Therefore, in order to realize the industrial scale application of metal free carbon nanomaterials catalytic reaction system, the research and development of industrial reactor suitable for the catalytic reaction process of carbon nanomaterials and its matching process is the key to form practical technology. Three-dimensional monolithic catalyst can effectively improve the efficiency of heat and mass transfer. It is expected to solve the problems of low efficiency of separation and process transfer of metal free carbon-based catalytic materials, simplify the process flow and avoid the loss of catalyst. Therefore, there is still a long way to go for the research and application of three-dimensional metal free carbon based catalysts in the future.

green chemical engineering, carbon-based nanomaterials, metal-free catalysts

doi: 10.1360/N972018-00809