文章编号:1674-2869(2024)06-0649-08

氮掺杂活性炭的制备及应用研究进展

黄玉娇,张汉泉*,余 洪,谢 蕾*
武汉工程大学资源与安全工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:活性炭物化性质稳定,孔结构发达,常用作吸附介质。随着工业技术的发展,通过改性活性炭的表面化学性质拓宽其应用领域成为研究热点。近年来,活性炭表面掺杂氮等杂原子的应用得到了广泛研究,通过简要论述氮掺杂活性炭的制备原理和方法,以及不同原料与制备方法对活性炭物理结构、表面化学性质的影响;详细分析了氮掺杂活性炭在储能、吸附以及催化氧化等领域的应用进展;最后对氮掺杂活性炭掺杂过程定向调控、应用机理等方面进行了展望,为后续氮掺杂活性炭的研究提供一定的理论参考。

关键词:活性炭;氮掺杂;储能;吸附;催化氧化;进展
中图分类号:TQ041+.8 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202205006

Research progress in preparation and application of nitrogen-doped activated carbon

HUANG Yujiao, *ZHANG Hanquan**, *YU Hong*, *XIE Lei**
School of Resource & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Activated carbon is commonly used as an adsorbing medium due to its stable physicochemical properties and well-developed pore structure. With the advancement of industrial technology, modifying the surface chemical properties of activated carbon to broaden its application scope has become a research focus. In recent years, the application of nitrogen-doped activated carbon has received extensive attention. This reriew briefly discusses the preparation principles and methods of nitrogen-doped activated carbon, as well as the impact of different raw materials and preparation methods on the physical structure and surface chemical properties of activated carbon. It also provides a detailed analysis of the application progress of nitrogen-doped activated carbon in the fields of energy storage, adsorption, and catalytic oxidation. The future research directions of nitrogen-doped activated carbon, such as directional regulation during the doping process and application mechanisms, are proposed, providing a theoretical reference for subsequent studies.

Keywords: activated carbon; nitrogen doping; energy storage; adsorption; catalytic oxidation; progress

活性炭性质稳定,原料来源广(沥青、煤、石油、生物质及人工合成的前驱体等),且具有发达的孔隙结构、巨大的比表面积,和较强的吸附能力。根据来源可将活性炭分为生物质活性炭、煤基活性炭以及合成活性炭等[1],主要应用在催化剂载体、电极材料以及吸附分离等领域。但原始制备的活性炭表面基团少、化学活性低、结构不完整,阻碍了活性炭的广泛应用,为了提升活性炭的应用潜力,采用改性活性炭的方式改善其表面化学活性。

收稿日期:2022-05-03
基金项目:湖北省教育厅科学技术研究项目(B2017055);武汉工程大学校长基金(XZJJ2020158);武汉工程大学第十二届研究生教育创新基金(CX2020356)
作者简介:黄玉娇,硕士研究生。Email: 2474871085@qq.com
***通信作者**:张汉泉,博士,教授。Email:springt@139.com
谢 蕾,博士研究生。E-mail: 598048617@qq.com
引文格式:黄玉娇,张汉泉,余洪,等. 氮掺杂活性炭的制备及应用研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(6):649-656.

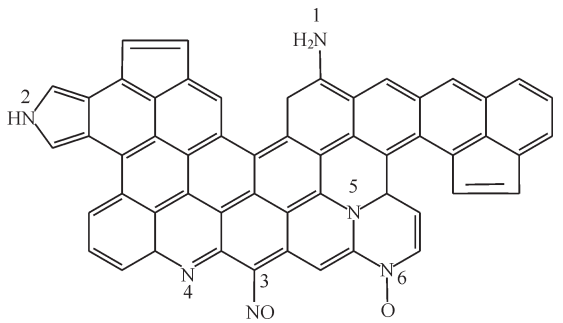
研究发现，杂原子（N、S、P、B等）的引入可以改变活性炭表面化学性质，形成表面官能团，增强活性炭的亲水极化位点，提高表面的有效利用率，从而得到更具适应性的材料[2-3]。因为N原子与C原子的直径相近，掺杂后不会对含碳内部结构造成明显的改变[4]，且氮源来源广，成本较低，对环境污染较小，产品具有独特的催化和吸附特性，因此氮掺杂活性炭在杂原子掺杂活性炭的研究中最为广泛[5]。而以N、S、P和B等杂原子掺杂为基础的双原子共掺杂也被证明在提高炭材料电化学性能方面存在显著的协同效应[6]。本文基于氮掺杂活性炭的研究进展，综述了近年来关于氮掺杂活性炭的制备方法以及在各个领域的应用，分析了氮掺杂活性炭的发展前景以及亟待解决的问题。

1 氮掺杂活性炭的制备

1.1 含氮炭材料的种类及性质

N与C在周期表中相邻，又具有相近的原子半径，比其他原子更容易取代碳基体中的碳原子，但对晶格结构的影响较小。N与C电负性差别较大且N具有较高的电子云密度，N取代C进入碳晶格中时，会增大材料的电导率。掺杂的N原子的孤对电子与C原子晶格的π键之间产生共轭作用，提高了可反应的官能团数量，增强了表面润湿性，从而改变炭材料的表面性质[7]。同时N原子进入碳骨架后，由于与C原子在原子半径、键长和配位能力上的差异，碳片层中石墨微晶平面层可能会产生位错、弯曲、离位等具有不成对电子的缺陷位，有利于提高电子传导以及化学吸附能力[8]。因此氮掺杂炭材料的性能与N原子的存在形态和数量相关[9-10]，通过采用不同的改性方法将N元素引入炭材料，可以改善材料的导电性、稳定性、化学活性以及表面酸碱性等，从而定向调控炭材料的应用方向。

根据炭材料中N元素含量可以将含氮炭材料分为氮化炭材料和氮掺杂炭材料。氮化碳（C_3N_4）是富氮炭材料，含氮量较高，主要以氮源为主体制备，N元素可以较大限度地进入C原子骨架中，形成有规律的结构排布。而氮掺杂炭材料中N原子数远低于C原子，并随机无规律嵌入C原子骨架中，不同掺杂方法和过程可以影响N原子在炭材料上的分布和性质，氮源的种类和数量以及煅烧温度等会影响含氮基团的形成。N原子所处的化学环境不同，掺杂后主要会产生结构氮和两种含氮基团。结构氮主要是N原子与C原子通过化学键合[11]，包括吡啶氮（*N*-6）、吡咯氮（*N*-5）、石墨氮和氮氧化物（*N*-X），可以提高电子传输能力，增强导电性[12-13]。化学氮主要是以含氮官能团的方式掺入N原子，包括氨基（—NH_2）、硝基（—NO_2）、亚硝基（—NO）和氰基（—CN）等，可提供赝电容，调节活性炭表面化学活性，改善湿润性。通过改变热处理的温度，可以控制N的存在形式，热处理温度在400~700 ℃时，主要产生芳香环结构外侧的官能团，包括酰胺、芳香胺和质子化的酰胺基团；当热处理温度>700 ℃时，主要以酰胺、芳香胺和质子化的酰胺基团为主[14]，氮掺杂后N原子的存在形式如图1所示。



注：1-胺；2-吡咯氮；3-硝基氮；4吡啶氮；5-石墨氮；6-氧化吡啶氮。

图1 N原子在炭材料中的键合形式[15]

Fig. 1 Bonding forms of N atoms in carbon materials

1.2 氮掺杂活性炭方法

掺氮炭材料的合成方法主要分为原位合成法和后处理法。

1.2.1 *原位合成法* 此方法采用含氮的化合物作为前驱体，或者在炭的前驱体中加入富氮物质，直接炭化、活化制备氮掺杂活性炭，可将N原子均匀地掺入炭材料的表面、骨架中，或固定在碳基体上[16-17]。原位合成法分为直接热解法、水热碳化法、模板法和化学气相沉积法等。

（1）直接热解法。

此方法是将含氮前驱体活化热解，再使用其产物制备含氮活性炭，或者活化热解的产物直接作为成品。常用的含氮前驱体主要为有机聚合物、金属有机框架化合物、生物质和离子液体等物质；活化剂包括CO_2、水蒸气等物理活化剂和KOH、KCO_3等化学活化剂。杨旋等[18]以杉木屑为原料，三聚氰胺固体废弃物（oxhydryl and amino triazine，OAT）为氮源，一步热解制备氮掺杂活性炭，当温度为900 ℃，OAT质量分数为15%时，氮掺杂活性炭的比表面积为1 324 $m^2 \cdot g^{-1}$，氮质量分数为3.5%。蔡宇燕等[19]将废弃药渣与KOH以质量比2∶1混合，在700 ℃下炭化活化制备氮掺杂分

级多孔炭，比表面积为1 269 $m^2 \cdot g^{-1}$，氮质量分数为5.3%，总孔容为0.79 $cm^3 \cdot g^{-1}$。

（2）水热炭化法。

此方法是一种以水为溶剂，在高温高压的条件下将含碳的前驱体炭化的制备方法，它的优点是温和、绿色环保、高效[20-21]，不使用有机溶剂，应用范围广，通常用于生物质原料制备氮掺杂活性炭[22]，缺点是产品的比表面积以及孔体积较小，导电性差。Liu等[23]将牡丹花粉作为富氮前驱体，采用水热法制备了多孔炭微球，在700 ℃下进行了炭化处理，分别采用硼氟化铵和氢氧化钾作为蚀刻剂和活化剂来改变材料的孔隙率，制得的氮掺杂多孔炭的比表面积为824.69 $m^2 \cdot g^{-1}$，氮质量分数为1.43%。

（3）模板法。

此方法是将制备氮负载多孔炭材料的前驱体引入适当的模板中，炭化后含氮前驱体转变为目标产物，再采用合适的方法将模板去除[24]，从而得到与模板孔道结构相反的多孔炭材料[25]。模板法的优点是可制备高比表面积材料，结构可控，缺点是制备过程复杂，不利于大规模应用。焦帅等[26]以NaCl和Na_2CO_3混合盐为模板，煤沥青为碳前体，K_2CO_3为活化剂，合成了氮掺杂分级多孔碳纳米片，比表面积为1 597 $m^2 \cdot g^{-1}$，氮质量分数为3.72%，孔容为1.05 $cm^3 \cdot g^{-1}$。

（4）化学气相沉积法。

此方法是把一种或者几种含有构成薄膜元素的化合物和基体一起与单质气体反应，通过利用气相化学反应在基体表面形成固态薄膜的方法。该方法优点是产品石墨化程度高，缺点是制备过程复杂，温度要求高，常用有毒性的NH_3，制备条件苛刻。Lei等[27]以$Fe(NO_3)_3$为浸渍剂，浸泡过的SBA-15为模板，吡啶为碳前驱体，采用化学气相沉积法制备了一系列由介孔碳（CMK-5）和碳纳米管组成的含氮碳复合材料，N与C原子质量分数最大比值为7.7%，制备的产物中有最大的比表面积1 311 $m^2 \cdot g^{-1}$和孔容1.90 $cm^3 \cdot g^{-1}$。CMK-5的介孔碳特性为电化学双层的形成提供了合适的孔径和高的比表面积，而在复合材料中加入碳纳米管大大降低了碳颗粒之间的接触电阻，从而获得了高速率的性能。

（5）其他方法。

水热法中以水作为介质得到的材料含碳量较少，需要二次碳化，离子热和熔融盐法碳化生物质原料可以提高含碳量。离子热是以离子液体为溶剂，直接进行加热，对反应环境的要求较低。Zhang等[28]用离子热炭化法将天然原料（葡萄糖、纤维素及麦芽糖等）转变成了杂原子掺杂的多孔碳材料，并且产率较高。熔融盐法的制备温度较高，生物质在其中能够充分碳化，不需要二次煅烧。Graglia等[29]将木质素在共融的$KCl/ZnCl_2$熔融盐中碳化处理，制备了氮掺杂的分级多孔碳。

1.2.2　*后处理法*　此方法是指将含氮物质与活性炭进行反应，含氮物质一般包括小分子类的氨气、尿素、单氰胺和双氰胺等以及聚合物类的三聚氰胺、聚苯胺和聚吡咯等。后处理法一般有两种方式：干法修饰和湿法修饰。

（1）干法修饰。

在含氮的气氛（氨气、尿素和三聚氰胺等）中直接对活性炭进行高温热处理，在其表面引入含氮基团。Li等[30]通过在NH_3气氛中加入几种化学活化试剂（KOH、K_2CO_3和KOH + K_2CO_3）对竹废料进行一步法改性，得到的活性炭具有较大的孔径，2.0~3.5 nm小中孔约占90%，有最大的比表面积2 417 $m^2 \cdot g^{-1}$，氮质量分数最高为3.89%，电流密度为1 $A \cdot g^{-1}$时，比电容最大为175 $F \cdot g^{-1}$，一步法中KOH + K_2CO_3活化为实现绿色生产工艺和改善孔隙结构提供更多的选择。Horikawa等[31]在间苯二酚-甲醛低温炭化过程中，采用NH_3-N_2混合气体高温处理制备了氮掺杂多孔碳，所制备的样品中氮原子数约占8%，包括N-6、吡啶N-5和N-Q。掺氮碳的吸水量大于未掺氮碳的吸水量，这可能是由于水团簇与氮掺杂表面之间的高亲和性，导致表面疏水性降低。

（2）湿法修饰。

将活性炭浸渍在含氮试剂的溶液中，通过浸渍发生化学反应，在活性炭表面引入氮元素。后处理法按改性条件也可分为温和条件下的修饰和高温下的修饰。秦晓伟等[32]采用硝酸和尿素联合对活性炭进行改性，制备了氮掺杂活性炭作为CH_4-CO_2重整反应的催化剂。改性活性炭中氮的质量分数最高为2.39%，催化活性和稳定性增强，吡啶氮比例提高，利于CO_2分子的吸附和活化，减少积炭，提升催化性能。

后处理法可以选择性修饰活性炭表面的活性基团，但是制备的氮掺杂活性炭的含氮量低，并且过程复杂，耗时较长，增加了操作成本，并且可能造成活性炭内部孔隙堵塞或者坍塌，降低活性炭比表面积。

2 氮掺杂活性炭的应用

氮掺杂活性炭表面引入富电子N元素，在局部产生了丰富电荷的活性位点[33]和碱性基团，扩展了活性炭在机械、催化、电子、光学、储能和半导体等方面的应用潜力，其在超级电容器、催化、吸附等领域的拓展应用得到了广泛关注。

2.1 吸 附

活性炭可应用于气体、重金属离子和有机污染物的吸附。研究表明[34]，氮掺杂碳材料中的N原子具有孤对电子，增强了碳材料的给电子能力，静电相互作用的增强以及表面官能团的配位，提高了对重金属和有机物的吸附能力、选择性和去除效率。此外，碳材料中掺杂N元素能够增加材料表面的导电性和反应活性，活性炭表面具有碱性官能团时，可增加其表面碱性，对SO_2、CO_2、NO_2等酸性气体的吸附效果也会增强。

氮掺杂活性炭捕集CO_2成为近年来的研究热点。氮掺杂活性具有的多微孔结构和表面碱性基团，对CO_2有强烈的吸附作用，在CO_2/N_2中表现出高的选择性。表1为氮掺杂活性炭在CO_2捕集中的应用研究。研究发现，当KOH与前驱体质量比为1.5，活化温度为600 ℃时，有最高的氮质量分数22.3%，氮掺杂活性炭有大量0.59 nm左右的超微孔，微孔体积为0.37 $cm^3 \cdot g^{-1}$，对CO_2有较大的吸附作用，在CO_2/N_2中也表现出显著的选择性。

2.2 超级电容器

该电容器在储能方面具有安全环保、储量大、可快速充放电、循环稳定性好等特点，可应用于电子产品、移动设备和激光武器等领域。其中，活性炭是最早应用于超级电容器的炭材料，氮掺杂可提高其在超级电容器中的应用性能。

氮掺杂过程的炭化和活化过程影响活性炭的孔隙结构以及含氮量，文献[4]用苯胺改性活性炭，当苯胺与活性炭质量比为6∶4，经700 ℃炭化后，氮掺杂活性炭有较大的比容量为182 $F \cdot g^{-1}$，含氮原子百分比为7.01%，内阻仅为1 Ω。

生物质价格低廉，绿色环保，种类多样，可再生，是制备碳基材料的优良原料[42]，生物质活性炭的制备和应用也逐渐受到重视。表2简述了不同基质活性炭采用各种氮源进行氮掺杂后，比电容及其物理结构等性质。

表1 氮掺杂活性炭在吸附CO_2上的应用

Tab. 1 Application of nitrogen-doped activated carbon in adsorption of CO_2

前驱体材料	氮源	含氮质量分数/%	CO_2吸附量/(mmol·g^{-1})	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	参考文献
碱金属碳酸盐	壳聚糖	3.15	4.90(100 kPa,25 ℃)	0.63	1 496.0	[36]
蟹壳	–	6.30	4.37(100 kPa,25 ℃)	0.50	1 196.0	[36]
间苯二酚和甲醛树脂	NH_3	7.17	2.10(130 kPa,50 ℃)	0.88	2 039.0	[37]
超交联聚合物	–	4.60	5.18(100 kPa,25 ℃) 6.74(100 kPa,0 ℃)	1.45	1 930.0	[38]
1-乙烯基咪唑和4-乙烯基吡啶	–	–	6.56(100 kPa,0 ℃)	0.60	1 191.0	[39]
沸石EMC-2	乙腈	4.70	6.92(100 kPa,0 ℃)	1.71	3 360.0	[40]

表2 氮掺杂活性炭在超级电容器中的应用

Tab. 2 Application of nitrogen-doped activated carbon in supercapacitors

前驱体材料	含氮源	氮质量分数/%	电解质	比电容/($F \cdot g^{-1}$)	参考文献
甘蔗渣	尿素	8.34	6 mol/L KOH	323(1 $A \cdot g^{-1}$)	[44]
间氨基苯酚	–	0.70	6 mol/L KOH	242.2(0.2 $A \cdot g^{-1}$) 114.0(40 $A \cdot g^{-1}$)	[45]
海带	NH_3	5.04	6 mol/L KOH	440(0.5 $A \cdot g^{-1}$) 180(150 $A \cdot g^{-1}$)	[46]
酚醛树脂	PVP	–	6 mol/L KOH	315(0.5 $A \cdot g^{-1}$)	[47]
葛根粉	三聚氰胺	4.16	6 mol/L KOH	250(0.5 $A \cdot g^{-1}$) 231(0.5 $A \cdot g^{-1}$)	[48]
虾壳	–	4.00	1 mol/L H_2SO_4 6 mol/L KOH	695(0.05 $A \cdot g^{-1}$) 288(5 $A \cdot g^{-1}$)	[49]

氮掺杂活性炭作为超级电容器的电极材料有如下优势[43]：一是N元素可以提供电子，增强电子传输能力，提高导电性；二是改善孔隙结构的湿润性，扩大电解液的浸润面积，增大比表面积的有效利用率，增加比电容；三是提供赝电容，增大能量密度。

2.3　催化氧化

引入N原子不仅可以提高活性炭的电化学性质，增加电导率，还可以增加活性炭表面碱性位点，包括布朗斯特碱性位点、路易斯碱性位点，这些碱性位点在催化反应中既可作为潜在的活性位点，又可与活性金属结合，增强金属在材料表面的吸附，促进作为催化剂的金属位点的活性[50]。氮掺杂活性炭的催化性能主要应用于催化物质分解、催化析氢和氧化还原反应催化剂等。

氮掺杂活性炭作为非金属催化剂，可以避免金属催化剂的污染。王宜望[51]以氨为氮源采用气相氧化改性活性炭，催化低浓度双氧水分解。结果表明氨改性活性炭表面吡咯型、吡啶型和季氮型氮有利于催化双氧水分解。

氮掺杂活性炭可提高金属在碳材料上的附着力，有利于金属离子在活性炭均匀分布[52]，从而增强其金属位点活性，有效提高其催化活性。Xu等[53]采用简单的浸渍法合成Ni/AC-N-*x*催化剂，催化乙炔选择性加氢反应。当反应温度为200 ℃，催化剂的最佳C_2H_2转化率可达96%，C_2H_4的选择性可达46%左右，为改性碳载镍基催化剂在高浓度乙炔加氢中的应用提供了一个简单的思路。

氮掺杂活性炭可以改善和提高燃料电池正极氧还原反应的起始电位、半波电位和转移电子数[54]，从而提升燃料电池的应用性能。Fu等[55]以天然蚕丝纤维为原料，通过简单的热处理和化学活化制备氮掺杂多孔活性炭，在碱性介质中对Ag/AgCl表现出优异的ORR催化性能和良好的ORR稳定性，半波电位为−0.13 V，起始电位为+0.03 V，与Pt/C催化剂相匹配，优于其他的生物质衍生无金属碳催化剂，这种催化能力归因于碳晶格中大量的电负性N原子，高比表面积和高孔隙率。其他的氮掺杂活性炭在催化领域的应用如表3所示。

同时，氮掺杂活性炭还可以应用于制备复合电磁波吸收材料，材料的吸收特性主要取决于吸收体的相对复介电常数、材料的磁导率以及与空气的阻抗匹配，由介电材料和磁性材料组成的微波吸收材料被认为是提高微波吸收性能的有效策略。

3　共掺杂活性炭的应用

除了应用较为广泛的N原子，常见的可掺杂的杂原子还包括S、P、B和O等，根据掺杂元素的种类可分为单原子掺杂和多原子掺杂，多原子掺杂可以更好提高含氮基团的协同效应和性能。

磷元素具有较强的供电子能力，可增加材料表面酸性。氮元素和磷元素进入碳骨架后可以改善电极材料与电解质界面的湿润性[62]，提高有效比表面积，增强吸附离子和储存电荷的能力，提升炭材料的电化学性质[63]。

表3　氮掺杂活性炭在催化中的应用

Tab. 3　Application of nitrogen-doped activated carbon in catalysis

前驱体材料	氮源	掺杂方式	应用	特征	参考文献
核桃壳、稻壳	氨水	氨水物理活化	催化快速热解制备烷基酚	烷基酚产率最高可达44.19 mg/g，选择性为34.6%，分别是相同热解温度下非催化热解的9.46和5.67倍	[56]
活性炭	氨气	高温胺化	催化甲酸脱氢	950 ℃胺化活性炭负载Pd[Pd粒径为(2.8±0.1) nm]在30 ℃时的TOF最高，为1 631 h^{-1}	[57]
商用活性炭	三聚氰胺	浸渍、聚合、热解	负载钴纳米颗粒催化4-硝基氯苯加氢	表现出较好的催化活性，且随着还原温度的升高而升高	[58]
活性炭	氰胺	浸渍、煅烧	负载醋酸锌催化剂	乙酸转化率增加50.2%，氮通过调节乙炔和乙酸的吸附强度提高乙酸锌催化剂的活性	[59]
商用活性炭	氨气	高温胺化	催化硝基苯催化苯乙炔与肼还原反应	硝基苯协助活性炭催化剂对苯乙炔吸附，使其同时还原为苯胺和苯乙烯	[60]
活性炭	1,10-菲咯啉-水合物	浸渍搅拌，热处理	负载Ru和Ni双金属催化木质素模型化合物的加氢反应	是一种高效、选择性、稳定的木质素模型化合物转化为苯酚、苯及其衍生物等芳香烃的催化剂，氮原子的引入有利于金属颗粒的稳定，提高了催化剂的耐久性	[61]

硫原子半径较大,化学活性高,不仅可以改善炭材料的石墨化程度,还可以在表面引入含硫基团,提高对特定物质的吸附能力和电化学性质。共掺杂与较大的比表面积和良好分级孔结构展现出优异的电化学性能,在1 A/g下比电容达500.1 F/g,优于聚丙烯酰胺凝胶基氮掺杂多孔碳,以及用干酪素为前驱体,硅溶胶为模板、KOH作为活化剂制备的氮掺杂多孔碳材料和氮掺杂多孔碳/聚二硫代二苯胺复合材料。

氮原子与过渡金属(Fe、Co)共掺杂的碳材料也具有较强的催化活性,分级多孔碳中的微孔和介孔通过表面的活性位点促进非均相反应进程,大孔减小药剂与活性位点的扩散距离,因此常被设计为高效的氧还原电催化剂,可取代昂贵的贵金属催化剂,应用于燃料电池和金属空气电池。

4 结 语

氮掺杂活性炭可采用原位合成法或后处理法制备,掺杂氮原子可分为结构氮和化学氮。引入N原子可增加活性炭表面布朗斯特碱性位点、路易斯碱性位点,改善材料表面活性,与其他杂原子共掺杂可以改善活性炭的电子传输能力,增强导电性,改善润湿性等物理特性。过渡金属与氮共掺杂多孔碳则具有较好的电催化活性,利用这些性质,氮掺杂活性炭可以广泛应用于超级电容器储能、催化氧化、燃料电池、CO_2捕集及其他气体吸附等领域。

虽然氮掺杂活性炭被广泛研究,但在制备工艺和应用机理方面还存在许多不足。在氮掺杂工艺流程方面:氮掺杂活性炭原料来源广泛,导致氮掺杂活性炭在结构和成分上产生差异,从而导致产品的性能差异;氮掺杂活性炭的制备过程繁琐、周期长,制备的产品受到周围环境的影响,难以实现产品性质的长期稳定;氮掺杂过程中,使用有害的化学试剂对环境造成影响。在应用机理研究方面:含氮基团虽可以改善材料的润湿性,降低欧姆电阻,但也会增加电子转移电阻,影响离子和电子的快速传输。

因此,后期可在提升氮掺杂活性炭表面化学性质均一性、掺杂过程简化、掺杂试剂绿色化等方面进行研究;同时,还需对特定含氮官能团掺杂的定向调控、掺杂过程中的协同效应以及氮掺杂活性炭的应用机理等进行深入研究。

参考文献

[1] 刘超. 氮掺杂多孔碳材料的合成及其应用研究[D]. 天津:天津大学,2014.

[2] 张德懿,雷龙艳,尚永花. 氮掺杂对碳材料性能的影响研究进展[J]. 化工进展,2016,35(3):831-836.

[3] 郝晓东. 基于生物质制备杂原子掺杂多孔碳材料及超级电容器性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2018.

[4] 王倩. MOFs基多孔炭材料的制备及其电化学性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2020.

[5] WOOD K N, O'HAYRE R, PYLYPENKO S. Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(4): 1212-1249.

[6] 孙利. 氮掺杂多孔炭的制备及其电化学性能[D]. 大连:大连理工大学,2014.

[7] 曹伟然,李玉龙,周颖,等. 硫掺杂炭材料的制备与应用[J]. 化工进展,2016,35(12):3727-3734.

[8] 乐丹. 氮掺杂沥青基多孔碳材料的结构调控与电化学性能研究[D]. 长沙:湖南大学,2019.

[9] 杨勇,王言,蓝国钧. 氮掺杂多孔炭材料的制备及在多相催化中的应用[J]. 化学通报,2016,79(10):905-913.

[10] HAN J, XU G, DING B. Porous nitrogen-doped hollow carbon spheres derived from polyaniline for high performance supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2:5352-5357.

[11] 刘云. 氮掺杂碳材料的制备及在超级电容器中的应用研究[D]. 无锡:江南大学,2019.

[12] ZHAO L, BACCILE N, GROSS S, et al. Sustainalbe nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives[J]. Carbon, 2010, 48: 3778-3787.

[13] FALCONS C, SEVILLA M, WHITE R J, et al. Renewable nitrogcn-doped hydrothermal carbons derived from microalgae[J]. ChemSusChem, 2012, 5: 1834-1840.

[14] 袁梦莹. 生物质基超级电容器电极材料的制备与性能研究[D]. 济南:齐鲁工业大学,2019.

[15] 魏庆玲. 生物质基电容炭的制备及其电化学性能研究[D]. 长春:吉林大学,2020.

[16] ZHANG X H, ZHAN H, YIN X L, et al. Release characteristic of NO_x precursors during the pyrolysis of nitrogen-rich biomass [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44 (12) : 1464-1472.

[17] YAN J, WEI T, QIAO W M, et al. A high-performance carbon derived from polyaniline for supercapacitors [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(10): 1279-1282.

[18] 杨旋,郑新宇,吕建华,等. 碱/尿素溶解体系制备氮掺杂活性炭及其电化学性能研究[J]. 林产化学与工业,2021,41(2):10-16.

[19] 蔡宇燕，吴春杰，周丹红，等. 高性能超级电容器用药渣基氮掺杂分级多孔炭的制备[J]. 山东化工，2021，50(1)：11-15.

[20] LIU B，ZHOU X H，CHEN H B，et al. Promising porous carbons derived from lotus seedpods with outstanding supercapacitance performance [J]. Electrochimica Acta，2016，208：55-63.

[21] WEI T Y，WEI X L，YONG G，et al. Large scale production of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon materials for supercapacitors [J]. Electrochimica Acta，2015，169：186-194.

[22] 唐诚贵. 氮掺杂多孔碳材料的制备及其在超级电容器中的应用[D]. 湘潭：湘潭大学，2017.

[23] LIU Y M，AN Z，WU M，et al. Peony pollen derived nitrogen-doped activated carbon for supercapacitor application[J]. Chinese Chemical Letters，2020，31(6)：1644-1647.

[24] 余正发，王旭珍，刘宁. N 掺杂多孔碳材料研究进展[J]. 化工进展，2013，32(4)：824-831.

[25] 翟作昭，许跃龙，任斌，等. 氮掺杂多孔炭材料的研究进展[J]. 炭素技术，2021，40(2)：6-11.

[26] 焦帅，杨磊，武婷婷，等. 混合盐模板法制备超级电容器用氮掺杂分级多孔碳纳米片[J]. 化工学报，2021，72(5)：2869-2877.

[27] LEI Z B，DAN B，ZHAO X S. Improving the electrocapacitive properties of mesoporous CMK-5 carbon with carbon nanotubes and nitrogen doping [J]. Microporous & Mesoporous Materials，2012，147(1)：86-93.

[28] ZHANG P F，GONG Y T，WEI Z Z，et al. Updating biomass into functional carbon material in ionothermal manner[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2014，6(15)：12515-12522.

[29] GRAGLIA M，PAMPEL J，HANTKE T，et al. Nitro lignin-derived nitrogen-doped carbon as an efficient and sustainable electrocatalyst for oxygen reduction [J]. ACS Nano，2016，10(4)：4364-4371.

[30] LI K X，CHEN W，YANG H P，et al. Mechanism of biomass activation and ammonia modification for nitrogen-doped porous carbon materials [J]. Bioresource Technology，2019，280：260-268.

[31] HORIKAWA T，SAKAO N，SEKIDA T，et al. Preparation of nitrogen-doped porous carbon by ammonia gas treatment and the effects of N-doping on water adsorption[J]. Carbon，2012，50(5)：1833-1842.

[32] 秦晓伟，张国杰，李晟，等. 非金属氮掺杂活性炭催化剂制备及其催化 CH_4-CO_2 重整反应[J]. 化工进展，2021，40(6)：3203-3214.

[33] 任猛. 含氮多孔炭材料的制备及其 CO_2 吸附和电化学性能研究[D]. 湘潭：湘潭大学，2019.

[34] 李云倩. 功能化多孔碳材料的制备及其应用研究[D]. 石家庄：河北科技大学，2017.

[35] FUJIKI J，YOGO K. The increased CO_2 adsorption performance of chitosan-derived activated carbons with nitrogen-doping[J]. Chemical Communications，2016，52(1)：186-189.

[36] CHEN T，DENG S B，WANG B，et al. CO_2 adsorption on crab shell derived activated carbons：contribution of micropores and -containing groups [J]. RSC Advances，2015，5(60)：48323-48330.

[37] CHEN L C，PENG P Y，LIN L F，et al. Facile preparation of nitrogen-doped activated carbon for carbon dioxide adsorption [J]. Aerosol and Air Quality Research，2014，14(3)：916-927.

[38] ALABADI A A，ABBOOD H A，DAWOOD A S，et al. Ultrahigh-CO_2 adsorption capacity and CO_2/N_2 selectivity by nitrogen-doped porous activated carbon monolith [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan，2020，93(3)：421-426.

[39] SHAO L S，LIU M Q，SANG Y F，et al. Nitrogen-doped ultrahigh microporous carbons derived from two nitrogen-containing post-cross-linked polymers for efficient CO_2 capture[J]. Journal of Chemical & Engineering Data，2020，65(4)：2238-2250.

[40] XIA Y，MOKAYA R，WALKER G S，et al. Superior CO_2 adsorption capacity on N-doped，high-surface-area，microporous carbons templated from zeolite[J]. Advanced Energy Materials，2011，1(4)：678-683.

[41] 李光耀. 氮掺杂活性炭制备及其超级电容器性能研究[D]. 鞍山：辽宁科技大学，2014.

[42] 禹兴海，罗齐良，潘剑，等. 一种生物炭基柔性固态超级电容器的制备及性能研究[J]. 化工学报，2019，70(9)：3590-3600.

[43] SUN F，GAO J H，PI X X，et al. High performance aqueous supercapacitor based on highly nitrogen-doped carbon nanospheres with unimodal mesoporosity[J]. Journal of Power Sources，2017，337：189-196.

[44] LIU J J，DENG Y F，LI X H，et al. Promising nitrogen-rich porous carbons derived from one-step calcium chloride activation of biomass-based waste for high performance supercapacitors [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2016，4(1)：177-187.

[45] ZHOU J，ZHANG Z S，XING W，et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon materials prepared from meta-aminophenol formaldehyde resin for supercapacitor with high rate performance [J]. Electrochimica Acta，2015，153：68-75.

[46] LI J, LIU K, GAO X, et al. Oxygen-and nitrogen-enriched 3D porous carbon for supercapacitors of high volumetric capacity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(44): 24622−24628.

[47] DU J, CHEN A B, ZHANG Y, et al. PVP-assisted preparation of nitrogen doped mesoporous carbon materials for supercapacitors[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 58: 197−204.

[48] HAN X L, JIANG H X, ZHOU Y, et al. A high performance nitrogen-doped porous activated carbon for supercapacitor derived from pueraria[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 744: 544−551.

[49] GAO F, QU J Y, ZHAO Z B, et al. Nitrogen-doped activated carbon derived from prawn shells for high-performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2016, 190: 1134−1141.

[50] 郭晓娜. 氮掺杂活性炭材料的制备及性能研究[D]. 贵阳:贵州大学,2016.

[51] 王宜望. 活性炭碱性的来源、增强及其催化双氧水分解的研究[D]. 南京: 南京林业大学,2015.

[52] 周磊,陶伟,崔耀,等. 铋/氮掺杂活性炭的制备及其催化还原对硝基苯酚的性能[J]. 化工技术与开发,2017,46(11):5−7,18.

[53] XU Z, ZHOU S Z, ZHU M Y. Ni catalyst supported on nitrogen-doped activated carbon for selective hydrogenation of acetylene with high concentration [J]. Catalysis Communications, 2021, 149: 106241.

[54] 张曼. 杂原子掺杂生物质活性炭材料的制备及其超级电容器和氧还原性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.

[55] FU P, ZHOU L H, SUN L H, et al. Nitrogen-doped porous activated carbon derived from cocoon silk as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. RSC Advances, 2017, 7(22): 13383−13389.

[56] MA S W, LI H, ZHANG G, et al. Catalytic fast pyrolysis of walnut shell for alkylphenols production with nitrogen-doped activated carbon catalyst [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15: 1−11.

[57] YAO M Q, LIANG W Y, CHEN H L, et al. Efficient hydrogen production from formic acid using nitrogen-doped activated carbon supported Pd [J]. Catalysis Letters, 2020, 150: 2377−2384.

[58] VILLORA-PICO' J J, CAMPELLO-GOMEZ I, SERRANO-RUIZ J C, et al. Hydrogenation of 4-nitrochlorobenzene catalysed by cobalt nanoparticles supported on nitrogen-doped activated carbon [J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11 (11): 3845−3854.

[59] WU X Y, HE P J, WANG X G, et al. Zinc acetate supported on N-doped activated carbon as catalysts for acetylene acetoxylation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 172−177.

[60] FUJITA S, ASANO S, ARAI M. Nitrobenzene-assisted reduction of phenylacetylene with hydrazine over nitrogen-doped metal-free activated carbon catalyst: significance of interactions among substrates and catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 423: 181−184.

[61] HU Y H, JIANG G C, XU G Q, et al. Hydrogenolysis of lignin model compounds into aromatics with bimetallic Ru-Ni supported onto nitrogen-doped activated carbon catalyst [J]. Molecular Catalysis, 2018, 445: 316−326.

[62] 王琼. 基于碱脲体系掺杂活性炭的制备及其电化学性能研究[D]. 福州:福建农林大学,2021.

[63] 陈嘉炼. 硒、氮掺杂超高比表面积活性炭用于超级电容器的性能研究[D]. 福州:福建师范大学,2022.

本文编辑:张 瑞