文章编号：1001-3555(2016)03-0282-15

新型碳材料在催化领域中的应用及进展

倪　军*，罗小芳，詹　勇，林建新
（福州大学 化肥催化剂国家工程研究中心，福建 福州　350002）

摘要：碳材料以其优异的性能和独特的结构，已成为国内外研究的热点，在催化领域中常被用作催化剂和催化剂载体，有效提高了贵金属的利用效率. 同时，新型碳材料的兴起也不断吸引着人们的目光. 我们综述了普通活性炭、富勒烯、碳纳米管和石墨烯在工业催化反应中的一些应用情况，综述了它们作为催化剂和载体在催化反应中的实际应用和研究进展，最后展望了碳材料在催化领域中的未来发展前景.

关键词：碳材料；催化剂；载体；进展
中图分类号：O643　　**文献标志码：**A

1 碳材料

碳材料是一种多孔的炭质材料，其原料丰裕且安全性高，通常，碳材料基于其独特的化学性质常被用作工业催化剂和催化剂的载体，其负载催化剂的活性依赖于载体的物理结构、表面化学性质，碳材料的表面化学性质，尤其是表面氧复合物影响着炭作为吸附剂、催化剂和催化剂载体的应用，同样是炭催化剂具备活性和选择性[1-2]的重要影响因素. 近年来，新型碳材料(富勒烯、碳纳米管和石墨烯)的发现不断吸引着世界人们的目光. 有文献报道[3]，C60 的化学性质分为：C60 与金属的反应、C60 与自由基的反应、C60 的加成反应、聚合反应等，但是对富勒烯材料作为催化剂或催化剂载体的应用研究相对较少. 碳纳米管尽管性能比较好，但生产成本较昂贵，石墨烯由于其特殊的结构和优秀的物理性质，已经成为了材料科学和凝聚态物理学领域的热门研究对象[4].

另外，将光催化太阳能应用于分解水制氢、太阳能转化、储存和消除环境污染物等，来解决人们所面临的能源短缺和环境污染问题同样是人们研究的热点，也是一种有前途的可再生能源储存方法. 在过去的 40 年中，研究者们对各种无机和有机催化体系用作分解水光催化剂进行了广泛研究，然而，这些光催化剂中，仍然受到量子效率低、稳定性差的制约. 许多文献报道了[5-7]碳纳米管、石墨烯、碳量子点等与半导体(TiO_2、ZnO、CdS 等)复合材料的制备，并在光电转化和光催化性能方面做了论述. Liu 等[8]报告并设计了一种非金属碳纳米-氮化碳(C_3N_4)复合材料，已证实了其对光催化太阳能分解水具有较好的性能. 通过测量其量子效率说明其优异性能，当波长 $\lambda = 420\pm20$ nm 时，量子效率为 16%，$\lambda = 580\pm15$ nm 时，量子效率为 6.29%，$\lambda = 600\pm10$ nm 时，量子效率为 4.42%，最后确定太阳能转换效率为 2%. 该催化剂成本低、环境友好，并具有良好的稳定性. Zhao 等[9]采用简单的水热法，通过 MoS_2 的改性处理，制备了碳量子点(CQDs)/MoS_2 复合材料用于析氢还原催化剂. 可见光照射 30 min 后，CQDs/MoS_2 复合材料开始增大析氢反应活性，具有高电流密度和长期稳定性. 活性提高的原因归于光处理之后，具有较高的电荷转移效率，S^{4+} 含量的减少和 S_2^{2-} 及 S^{2-} 含量的增加.

由此可见，碳材料在人们生活中起着重要作用，而新型碳材料更是未来造福于人类不可或缺的材料. 我们综述了普通活性炭、富勒烯、碳纳米管及石墨烯材料在催化领域中的应用，进一步展望其发展前景.

收稿日期：2015-12-14；**修回日期：**2016-02-20.
基金项目：国家科技支撑计划(2007BAE08B02)、国家自然科学基金(21203028)、福建省自然科学基金(2013J01038)、中石油科技创新基金(2013D-5006-0506)(Technology Support Program of China (2007BAE08B02), National Natural Science Foundation of China(21203028), the Natural Science Foundation of Fujian Province (2013J01038), PetroChina Innovation Foundation (2013D-5006-0506)).
作者简介：倪军(1973-)，男，副研究员，研究方向：新型化肥催化材料，E-mail:nj@fzu.edu.cn(Ni Jun(1973-), male, associate professor. The research field: novel catalysis material of fertilizer, E-mail:nj@fzu.edu.cn).

表 1 碳材料的结构、性质及应用情况

Table 1 The structure, properties and application of carbon materials

Material	Activated carbon	Fullerene(C60)	Carbon nanotube	Graphene
Structure	Amorphous carbon material	Spherical cage structure	One dimensional hollow tubular structure	A two-dimensional honeycomb lattice of graphene
Properties	Developed pore structure, large specific surface area, strong selective adsorption capacity, good chemical stability, high mechanical strength	Solubility, magnetism, nonlinear optical properties, superconductivity, etc	Surface atomic ratio (approximately 50% of the total number of atoms), the strong interaction between the carrier and the metal grain	Excellent electrical conductivity, excellent thermal conductivity and mechanical properties, unique quantum tunneling effect, bipolar electric field effect
Preparing methos	Chemical activation method, physical activation method, chemical physical method, catalytic activation method, template method	Evaporation graphite method, benzene combustion method and explosion assisted gas phase deposition method,etc	Graphite arc method, laser evaporation method, chemical vapor deposition method, template method, condensed phase electrolytic method, etc.	Mechanical stripping method, graphite oxide reduction method, chemical vapor deposition method, electrochemical method, arc method, etc.
Application	Gas purification, gas separation, solution decolorization and purification, water treatment, catalyst and carrier, medical field	Applications in catalysts, optical materials, semiconductors, solar cells, lubricants, cosmetics, biological medicine, etc.	Fine chemical synthesis, processing and conversion of petrochemical products, fuel cell and energy conservation, etc.	Used in gas sensors, super capacitors, solar cells and other fields.

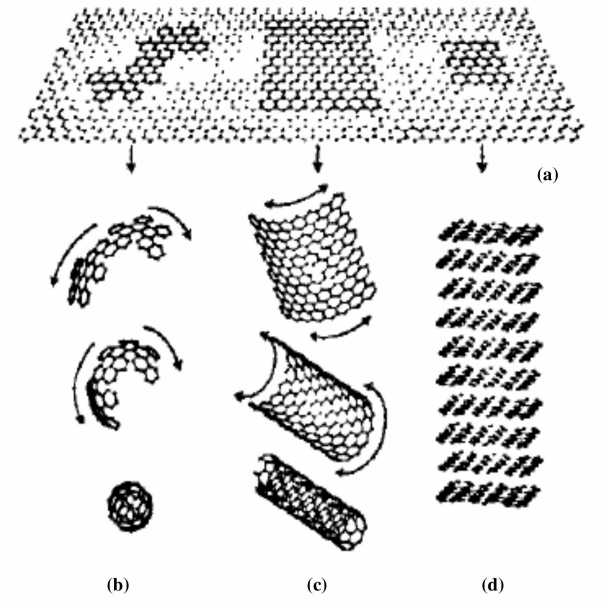


图 1 各种类型的碳材料

(a:石墨烯; b:富勒烯; c:碳纳米管; d:石墨)

Fig. 1 Carbon materials of various types

(a: graphene; b: fullerene; c: carbon nanotubes; d: graphite)

2 碳材料作为催化剂的应用

随着国民经济的发展和人民生活水平的提高，对碳材料的研究和应用越来越受到人们的重视. 很多碳载体催化剂已被商业化，尤其在精细化工行业中. 它与分子筛、氧化铝一样，常被用作催化剂和催化剂的载体等，具有经济、环保和表面化学性质易调变等优点.

2.1 催化氧化反应

近年来，由于工业化的不断发展，废水中有机污染物愈来愈复杂，其中，苯酚和酚类化合物是极为常见的，为了降解这些污染物，使用活性炭催化剂和湿空气氧化技术，取得了一定成效[10-11]. Cordero 等[12]将 AC 催化剂用于苯酚的湿法氧化反应中，与其它催化剂相比，在操作条件下 AC 催化剂表现出高活性和高稳定性，苯酚的转化率为 70%. Adapa 等[13]在 NO 的催化氧化反应中使用活性炭纤维(ACF)为催化剂，转化率与反应温度、进口 O_2 和 NO 浓度、ACF 的类型和制备方法有关，与

沥青和粘胶基 ACF 相比，酚醛树脂基 ACF 的氧化活性更好.

另外，对于新型碳纳米管材料在燃料电池中的应用越来越受到人们关注，Qi 等[14]发现基于碳纳米管的三维催化剂层结构，其对碳酰肼的催化氧化反应效果优于炭黑和多层石墨烯，用作阳极催化剂，能使碳酰肼阴离子交换膜燃料电池产生 77.5 $mWcm^{-2}$ 的峰值功率密度. 唐沛等[15]以热解氧化石墨烯材料为碳基底，分别使用有机氮源和无机氮源对其进行氮掺杂处理，制备了一系列氮掺杂石墨烯材料. 所制备的含氮石墨烯材料对乙苯选择性氧化制苯乙酮反应均表现出优良的催化活性. 其中，石墨氮的含量对于提高苯乙酮收率起到至关重要的作用. 此外，通过氧化剂控制活化的方法有效提升了氮掺杂石墨烯的催化活性.

2.2 催化氧化脱氢反应

氧化脱氢反应是一个放热过程，通常使用混合氧化物催化剂(如铁、钴的氧化物)，但是，这种催化剂的规模化应用受到了诸多限制，比如金属催化剂存在长期稳定性不佳、结构复杂、重金属离子二次污染等问题. 因此，当前迫切要求开发节能、清洁、高效的替代催化剂，尤其是非金属催化剂. Alkhazov 等[16]首次报道了乙苯氧化脱氢反应(ODE)中使用活性炭作为催化剂. 随后的研究报道也在试图将炭材料在 ODE 中的活性与织构特性建立联系，结果表面上的羰基/醌被证实为该反应的活性位，气相处理增加了 AC 表面的羰基/醌的数量，从而提高了 AC 催化剂的催化性能，并且催化活性和表面上羰基/醌官能团的浓度之间呈线性相关[17-19].

De Jesús Díaz Velásquez 等[20]分别用 N_2O，O_2 和 H_2 对 AC 氧化处理应用于异丁烷的氧化脱氢反应中，AC 表面上羰基/醌基的浓度较高时，对该反应的催化活性和选择性最好，此时异丁烯产率最高，这些结果表明催化剂的催化性能与氧化程度有关. Carrasco-Marín 等[21]用 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液处理 AC 作为乙醇脱氢的催化剂，该反应主要在 AC 外表面和部分内表面的酸性和碱性位上进行，反应中，表面活性位会与氢结合，降低 AC 的催化活性，然而，混合物中空气的存在可恢复这些活性位，从而增加脱氢活性.

2.3 催化氧还原反应

氮掺杂介孔炭含有多孔结构以及氮氧等杂原子，能提高其电催化性能、双电层电容与赝电容，在碱液中表现出显著的氧还原活性，以及良好的循环稳定性，因此，它可作为一种可再生、环保的双功能材料，应用于燃料电池和超级电容器领域. Liu 等[22]用 $ZnCl_2$ 活化制备了氮掺杂炭催化剂，各种形式的氮(吡啶型、石墨型)成了炭分子骨架的一部分，该催化剂具有高选择性、高氧化还原活性和长期稳定性. Watson 等[23]采用氨气处理 AC，增加了氮表面官能团，减少了氧表面官能团，增大了吸附能力，提高了氧化还原催化活性和选择性，在 MFC 中表现出较好的催化性能.

同时，新型碳材料也在电催化领域不断吸引着人们的目光，Li 等[24]采用一种简单且成本效益较好的方法制备了掺杂硫磺的碳纳米管，其结构与化学性质表明，在用于氧化还原反应的电催化剂时，表现出优异的催化活性、持久性和高选择性，在碱性燃料电池的应用中有广阔的应用前景. Chen 等[25]制备了氮掺杂碳纳米管用作燃料电池中氧化还原反应的电催化剂，发现以乙二胺为氮源的氮掺杂碳纳米管催化剂，氮含量较多，且具有较好的机械性能和热力学性能，成本较低，是取代铂基催化剂的一种潜在的材料.

Jafri 等[26]制备了氮掺杂石墨烯纳米片，并负载铂用于质子交换膜燃料电池氧还原反应的催化剂，该催化剂所产生的的最高功率密度高达 440 $mWcm^{-2}$，其优异性能归于电导率的提高以及碳与催化剂间的结合能的增强. 与氮掺杂相似，对石墨烯进行硼掺杂后，也是实现石墨烯功能化的一个途径[27]. 这两种材料在碱性条件下对氧气还原反应均有一定的催化活性，其中 N 掺杂石墨烯的催化性能要明显好于 B 掺杂石墨烯. 彭三等[28]以氧化石墨烯(GO)为原料、丙酮肟(DMKO)为还原剂和氮掺杂剂，采用化学还原法制备了不同氮掺杂含量的石墨烯(NG). 结果显示：DMKO 能有效地还原 GO，且通过调节 GO 与 DMKO 的质量比，可以得到不同还原效果的 NG，其氮含量范围为 4.40% ~ 5.89% 的电催化性能最佳，此外，石墨化-N 由于其较高的电子导电性倾向于产生较高的氧还原峰电流，而吡啶-N 较低的超电势倾向于产生较正的氧还原峰电位. 与商用 Pt/C 相比，该材料展现出了优异的抗 CH_3OH“跨界效应”的特性.

2.4 在其他反应中的应用

除上述一些反应外，碳材料还在烷基化反应、

醇的脱水反应、氢-氘交换反应、酯化反应等有所应用. 方鹏飞等[29]合成了 C60 乙醇胺衍生物与 Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}的配合物，以及 C60 乙二胺衍生物与 Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}的配合物，以双氧水氧化苯酚和 4-氨基安替吡啉生成醌型染料的反应作为探针，结果表明，此类配合物均具有较高的催化活性，回收再用性好. Rechnia 等[30]在活性炭催化剂的表面引入-SO_3H 基用于 2-甲基丁烯-2-烯与甲醇反应合成甲基叔戊基醚中，催化剂的高活性与表面引入大量的-SO_3H 基有关，该催化剂生产成本低、热稳定性高，因此改性的活性炭催化剂具有很大的发展潜能.

Lin 等[31]综述了近年来碳纳米管作为一种新型催化剂载体和助剂的研究进展，例如对合成气的加氢转化率、甲醇的分解和蒸汽重整制氢等发挥了较好的作用.

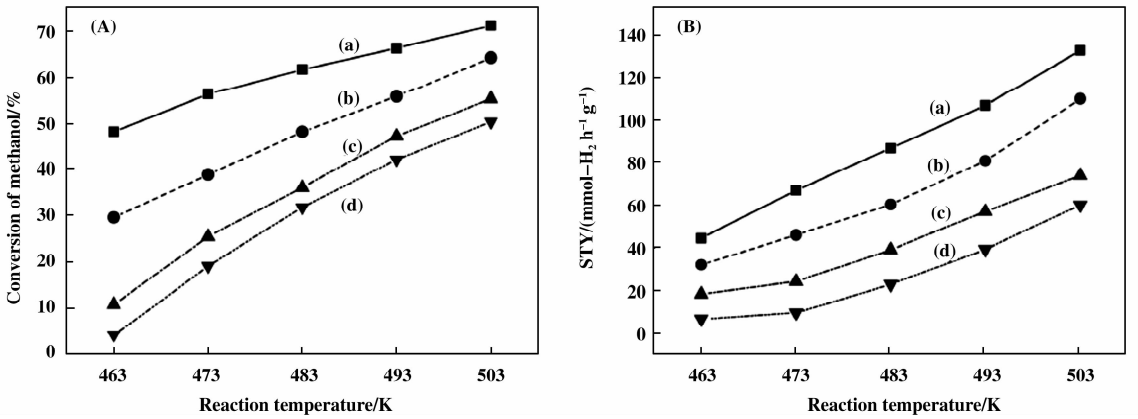


图 2 甲醇在各催化剂中的转化率(A)和 H_2-STY (B)值

Fig. 2 Conversion (A) and H_2-STY (B) of methanol decomposition over the catalysts.

(a) 27%($Cu_{10}Cr_1$)/CNTs; (b) 27%($Cu_{10}Cr_1$)/AC; (c)27%($Cu_{10}Cr_1$)/SiO_2; (d) 27%($Cu_{10}Cr_1$)/γ-Al_2O_3.

Reaction conditions: 0.1 MPa, CH_3OH/Ar=2∶1 (molar ratio), GHSV=3 600 mL $h^{-1}g^{-1}$ and T range of 463-503 K

碳纳米管作为助剂功能是通过在纳米级和微米级 sp^2- Cx 表面吸附/活化 H_2 实现的(通过氢溢流，适当降低碳纳米管材料的晶粒尺寸可以提高其分散性，从而提高其助剂的影响). 在这些催化剂中，碳纳米管的参与并不会使活化能发生很大变化，催化活性表面物种浓度的增加会使碳纳米管发挥其助剂作用，通过影响催化剂主要成分的化学状态或微观环境，对吸附活化氢气的催化性能有改善作用. 碳纳米管(H 型)的表面具有更多的悬挂键比碳纳米管(P 型)，这样的特性使得碳纳米管(H 型)具有更高的吸附和活化 H_2 的能力，从而显示更明显的促进效应.

由此可见，碳材料对多种反应都具有催化能力，主要是由于活性中心的存在. 碳材料作为催化剂的物理性质和化学性质，受原料的种类及制备条件的影响而呈现多样性，这是由于炭表面官能团的种类和数量、石墨状微晶的结晶化程度、大小及微晶相互间集合状态的不同以及表面的一些杂原子、化合物导致的.

3 碳材料用作催化剂载体

由于碳材料具有发达的孔隙结构，巨大的比表面积，优异的吸附性能，因此也常用作催化剂载体，它可以负载贵金属(如 Pt、Pd、Ru、Re、Ph 等)、硫化物(如 MnS、MoS_2、ZnS、等)、卤化物(碱土金属、氯化物等)和无机酸等，其中碳负载贵金属的应用较多，另外，碳载体可应用于强酸强碱的催化环境中，在此方面优于 Al_2O_3、SiO_2 等载体.

3.1 在氨合成反应中的应用

合成氨工业是化学工业的基础，是我国化学工业进步和发展的先驱力量，氨是工农业生产中广泛使用的无机化工产品，随着工农业生产的发展，氨的需求量还在增加. 而合成氨工业催化剂由第一代铁基催化剂发展到第二代钌基氨合成催化剂，并引起人们的广泛关注，炭通常被用作钌催化剂的载体. 高伟洁等[32]以乙腈为碳源和氮源，采用化学气相沉积法制备了氮掺杂的碳纳米管.

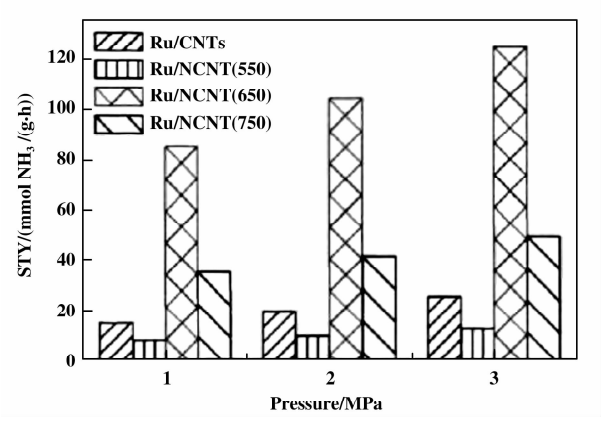


图 3 各 Ru/NCNT 催化剂上氨合成反应活性

Fig. 3 Comparison of Ru catalysts supported on NCNTs synthesized at different temperatures for NH_3 synthesis

与未掺杂碳纳米管相比，氮掺杂碳纳米管负载的 Ru 催化剂上催化合成氨反应活性增加，于 650 ℃制得的掺氮碳纳米管负载的 Ru 催化剂活性相对最高，这可能是由于载体中氮掺杂和管壁石墨化的综合作用所致. Wei 等[33]在钌基氨合成催化剂研究中发现，在同等条件下，以 C60 为载体比以氧化物为载体的钌基氨合成催化剂的活性高，而后又在 CNTs 负载的钾促进的钌基催化剂上获得更高的催化活性. 有研究表明[34]，与石墨、富勒烯、活性炭负载相同的钌基催化剂相比，CNTs 负载的钌基催化剂在氨合成反应中具有明显的优势. 钾促进的 CNTs 负载的钌基催化剂活性非常好，比其他 3 种载体负载的钌基催化剂催化活性高出 4 ~ 10 倍. 产生这种差异的原因可能是：(1) CNTs 具有较大的表面积，因而可以使金属得到较好的分散；(2) 这种载体独特的电子特性可以提高钾原子上电子向钌原子上转移的效率. 活性炭等载体表面有硫、氮、氧和氧化物等杂质，它们会消耗一部分促进剂，从而降低了催化剂的催化活性.

3.2 催化氧化反应

在醇类、苯酚类的氧化反应中，活性炭材料常被用作催化剂的载体，另外，随着工业的发展，水中的有机污染物越来越多，活性炭材料通过负载金属以氧化的方式降解水中的污染物，不仅降低了成本，而且能够取得较好的效果. Shukla 等[35]通过浸渍法制备了 Co/AC 催化剂，用于催化氧化水中污染物苯酚，该催化剂表现出很高的活性，并且 Co 浸出量非常少，经过几次再生循环后该催化剂仍然保持稳定的性能. 通过对碳材料的修饰、改性，可大幅度改进催化剂的催化性能，伍颖斯等[36]采用直接浸渍法、过氧化氢均相氧化沉积法和氨水催化水解法制备了石墨烯负载的铁、钴、镍金属氧化物纳米颗粒. 研究了 3 种沉积方法对颗粒尺寸分布的影响；用过氧化氢均相氧化沉淀法可制得粒径分布最均匀的纳米颗粒. 过氧化氢的氧化作用可使石墨烯表面的氧化基团含量最大化，为纳米颗粒提供了足够的吸附与成核点. 氨水加速了金属离子的水解与成核，导致纳米颗粒的粒径增大与不均.

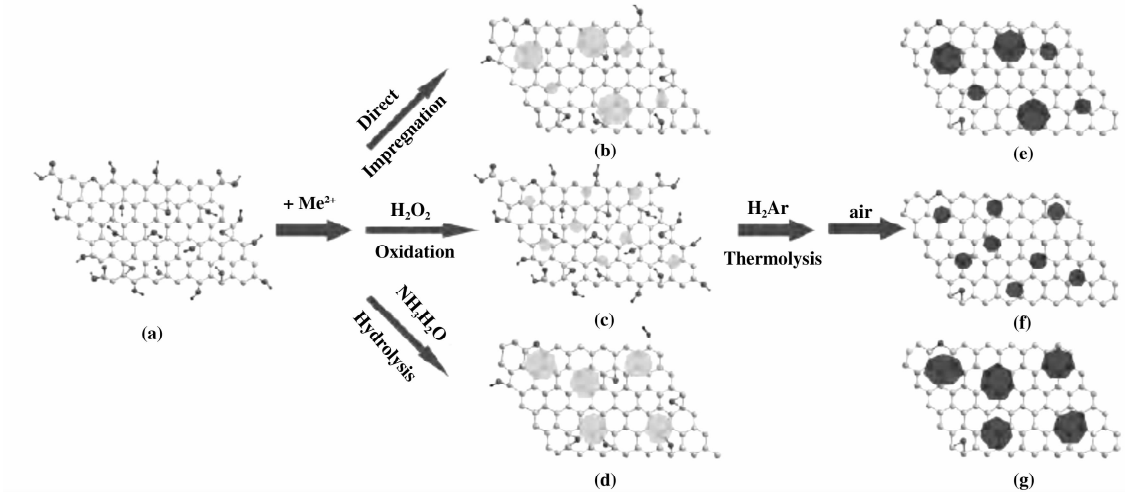


图 4 粒径可控的金属氧化物纳米粒子在氧化石墨烯中的生长示意图

Fig. 4 Schematic diagram of size-controllable metal oxide NPs grown on RGO

(a) GO; (b-d) $Me(OH)_x$/GO-I, HP, N; (e-g) MeO_x/RGO-I, HP, N. Gray balls: C atoms; red balls: O atoms; blue balls: H atoms. Light blue sheets: metal hydroxide precursors; blue particles: metal oxides. The disproportionate size of the NPs and the carbon hexagonal rings is designed for better readability.

以苯甲醇氧化为探针反应考察了催化剂的性能，催化剂的活性按以下顺序逐渐下降：过氧化氢辅助沉积法>直接浸渍法>氨水催化水解法，与纳米颗粒尺寸增长趋势一致. 纳米催化剂颗粒尺寸与其活性的良好关联性显示，发展石墨烯负载尺寸可控的纳米催化剂的方法具有重要意义.

王丽等[37]采用高温热解聚苯胺修饰的氧化石墨烯(PANI-GO)，得到了氮掺杂还原氧化石墨烯碳材料(N-RGO)，以其负载 Pt 制备了 Pt/N-RGO 纳米结构电催化剂. 结果表明：高温热解 PANI-GO 可同时实现 GO 的还原及其氮掺杂的过程，氮掺杂引起还原氧化石墨烯碳材料表面缺陷结构和导电性的增加；与相应的未掺杂氮样品 Pt/RGO 相比较，Pt/N-RGO 样品上 Pt 颗粒的分散更均匀，显示出更强的抗 CO 毒化能力和更高的甲醇电氧化催化活性及稳定性.

王媛等[38]以石墨烯纳米片(GNPs)和碳纳米管(CNTs)的混合物为载体，利用微波辅助多元醇还原法制备了具有特殊空间结构的 Pd/GNPs-CNTs 电催化剂. 结果表明，混合载体的使用改善了 Pd 粒子的分散性，对乙醇氧化呈现出更高的电催化活性和更好的稳定性. Mu 等[39]制备了高分散度的 Pt/CNT 催化剂，用作甲醇燃料电池的阳极催化剂，与商业 E-TEK 催化剂相比，其对甲醇的氧化具有更高的电催化活性，以及对毒性物种具有更好的抵抗能力.

3.3 催化脱氢反应

碳材料的高比表面、大比孔容积和大孔径，有利于活性金属组分的分散，其表面的含氧官能团、酸性位、碱性位对催化剂的催化反应性能起着至关重要的作用，并且不同的表面氧基团直接影响着金属粒子在载体上的分散，催化剂在反应中会表现出不同的活性[40]. Biniwale 等[41]制备了 20% Ni/AC 作为环己烷脱氢反应的催化剂，若添加 0.5% 的 Pt，析氢速率提高 1.5 倍，与 0.5% Pt/AC 催化剂相比，20% Ni-0.5% Pt 双金属催化剂的析氢速率提高了 60 倍，选择性有很大的提高. 丁彦等[42]对异丁烷催化脱氢进行了研究，助催化剂 K_2O、CuO 的引入，改进了 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂的活性和抗积炭性能，Cr_2O_3 在催化剂中处于高分散状态，另外，助剂 K_2O、CuO 的引入，调变催化剂表面的酸碱性来影响催化剂表面活性中心，从而提高了催化剂的活性和选择性.

胡云霞等[43]用化学镀镍法制备镀镍碳纳米管(Ni/CNTs)催化剂，镀液 pH 为 5.2 ~ 2.0 条件下制备的催化剂的镍颗粒较小且分散性较好，对环已烷脱氢具有良好的催化作用，脱氢生成苯和氢气的选择性可达 100%. 杜建平等[44]制备了纳米碳材料负载铂催化剂，考察了不同催化剂在环已烷脱氢反应中的催化性能以及温度对纳米碳颗粒负载铂催化剂活性的影响. 结果表明，孔状纳米碳颗粒(HCNP 和 MCNP)负载铂催化剂的活性高于碳纳米管(MWNT)和高比表面的活性炭(AC)负载铂催化剂，并且在低温条件下已经显示了较高的活性，尤其是中孔碳颗粒负载铂催化剂在环已烷脱氢反应中显示了好的活性和稳定性.

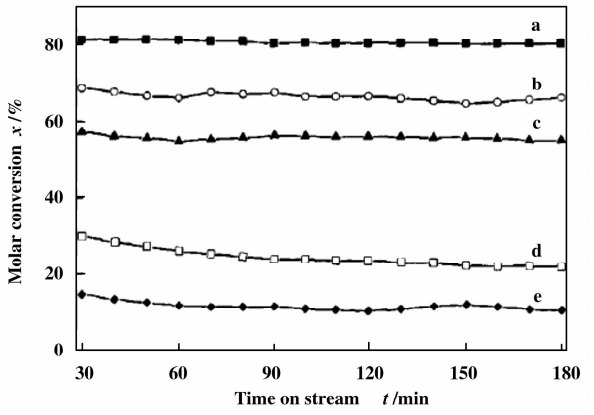


图 5 不同催化剂在 583 K 时的环已烷脱氢活性

Fig. 5 Catalytic activities of different catalysts in cyclohexane dehydrogenation at 583 K temperature

(a:Pt/HCNP, b:Pt/MCNP, c:Pt/AC, d:Pt/MWNT, e:Pt/CB)

3.4 催化还原反应

随着汽车数量的增加和科技的发展，NO_x 有害气体以及其他污染物的排放日趋增长，对环境以及人们的健康生活造成威胁，通过碳材料催化剂对这些污染物进行还原降解，进而减小它的危害程度成了人们关心的焦点. 另外，碳材料催化剂在燃料电池的发展中也有一定的作用. Castegnaro 等[45]将 Pd/AC 催化剂应用于 NO 还原反应中，结果该催化剂在 50 ~ 400 ℃内活性较高，在 300 ℃时，催化剂的失活速率最低，原因是 Pd/AC 催化剂参与了氧化还原机制，催化剂的活性位被 NO 氧化，被炭还原释放出 CO_2，进而提高对 NO 的吸附和离解，这一过程能够抑制 Pd/AC 催化剂的失活，提高还原活性.

Li 等[46]首次于水热条件下合成了 Au/石墨烯

水凝胶，由于石墨烯对对硝基苯酚(4-NP)的强吸附性能，使 Au 纳米颗粒附近拥有高浓度的 4-NP，以及较好的电子传递效应，使得其对 4-NP 的还原具有优异的催化性能. 马延文等[47]采用微波-乙二醇方法还原氧化石墨烯和 Pt(v)、Co(Ⅱ)粒子混合物，再经 300 ℃ H_2 还原，制备了石墨烯负载 Pt-Co 合金催化剂(Pt-Co/G). Pt-Co 合金的粒径为 3 ~ 8 nm，均匀分散在石墨烯片上，与单金属的 Pt/G 和商品化的 Pt/C 催化剂相比，所制合金化的 Pt-Co/G 催化剂对氧还原反应展现出高的催化活性和可比拟的稳定性，显示了其在燃料电池中的应用潜力.

吴惠等[48]采用氯化法制备石墨烯-无定型碳复合材料(GNS@ a-C)，并用作质子交换膜燃料电池(PEMFC)氧还原反应 Pt 催化剂的载体. 结果显示，所制 Pt/GNS@ a-C 催化剂与传统商业催化剂 Pt/C 相比，有较好的活性和较高的稳定性，与 Pt/C 的 33% 相比，前者有更好的电化学稳定性，显示它在 PEMFC 中将具有较好的应用潜力. 江莉龙等[49]采用浸渍法，分别制备了 Pt/Ba/Al_2O_3-CNTs 和 Pt/Ba/Al_2O_3 催化剂. 结果表明，在 SO_2 存在下的 NO_x 还原反应中，Pt/Ba/Al_2O_3-CNTs 比 Pt/Ba/Al_2O_3 具有更高的抗 SO_2 性能和再生性能.

3.5 催化加氢反应

为了提高炭材料的稳定性和催化活性，可对活性炭进行氧化处理，主要是引入表面氧官能团，表面酸性基团可降低炭的疏水性，使炭表面与溶液中的金属前体更容易接触[50]，提高金属微晶在 AC 表面上的分散，使载体炭表现出较高的催化加氢性能和较好的稳定性. Tu 等[51]选用 Pd-CeO_2/C 作为原油己内酰胺加氢净化的催化剂，Pd 与 CeO_2 之间存在着协同作用，CeO_2 的添加明显提高了 Pd 的分散和催化剂的氢吸附强度，原油己内酰胺通过氢化作用，得到高纯度、高质量的 ε-己内酰胺. Lordi 等[52]制备了单壁碳纳米管负载铂催化剂，用于 α，β-不饱和醛的选择性氢化反应中，表现出理想的催化活性，对其进一步优化将成为较有前景的一种催化剂.

石娟娟等[53]采用微波辐射法可在数分钟内将高度分散的 Pt_3Co 合金颗粒负载于还原氧化石墨烯表面上，表征结果发现，与传统的溶剂热法和浸渍法相比，微波法制备的催化剂中贵金属的利用率高，合金颗粒的分布均匀，组成可控，同时氧化石墨烯的再石墨化现象也得到有效地抑制. 采用微波法制备的 Pt_3Co/RGO-MW 催化剂在肉桂醛(CAL)加氢反应中具有较高的活性和产物选择性.

杨敬贺等[54]采用微波辅助加热还原法合成了钯/石墨烯(Pd/G)、钯/活性炭(Pd/AC)、钯/石墨(Pd/Graphite)和钯/二氧化硅(Pd/SiO_2)，将负载型钯催化剂用于苯醌加氢反应，结果显示，Pd/G 催化剂的活性最高，苯醌的转化率达到 99%，氢醌的选择性为 100%，研究工作表明，作为载体，石墨烯对钯催化剂的催化效果起着稳定和增强作用. 房永彬等[55]用浸渍-化学还原法制备了碳纳米管负载的 Pt-Sn-B 非晶态催化剂，将此催化剂用于 3 种氯代硝基苯的液相催化加氢反应，结果表明该催化剂具有较好的加氢性能和较高的抑制脱卤性能. 碳纳米管的特殊结构与表面金属的非晶性质是影响氯代硝基苯加氢性能的主要因素.

3.6 催化加氢脱氯脱硫反应

基于碳材料具有常规无法比拟的吸附性能，把活性炭用于脱除硫、氯具有广阔的应用前景，使用碳材料作为脱氯脱硫催化剂的载体，不仅可降低生产操作成本，并且不会由于炭的磨损或再生导致活性下降. Díaz 等[56]制备了 Pd/AC 和 Ru/AC 催化剂，这些催化剂在温和条件下表现出化学稳定性和机械稳定性，对脱除对氯苯酚的效果都很好，其中 Pd/AC 的活性最高，在长期实验中其活性仍然保持不变. 其中，在脱氯反应中，活性炭类催化剂之所以具有优良的催化性能，是因为在炭化过程中形成了碱性位，这些碱性位可有效地防止积炭. Xu 等[57]考察了 AC 表面化学性质对乙炔氢氯化反应的影响，使用浓硝酸溶液改性 AC 制备了 Au/AC 催化剂，结果表明，随着表面氧基团量的增加，尤其是酚、醚和羰基，能够稳定金属 Au 以及 Au^{3+} 离子，提高催化剂的活性和稳定性. Álvarez-Montero 等[58-59]将 Pt/AC 催化剂应用于氯代烷的加氢脱氯反应中，在低浓度、温度 150 ~ 250 ℃范围内，该催化剂具有较高的活性和稳定性，二氯乙烷和三氯乙烷的转化率达到 70% 和 100%，且该催化剂对结焦、烧结具有抵抗能力，对 HCl 和有机氯化物具有抗毒能力.

Farag 等[60]分析了 Co-Mo/C 催化 4,6-二甲基苯并噻吩的加氢脱硫反应中萘及 H_2S 的作用，在较高温度下脱硫活性急剧增加，初始原料中萘的存在抑制了该反应，H_2S 表现出双重性质，抑制脱硫反应，促进加氢反应.

董昆明等[61]以多壁碳纳米管(CNT)为载体制备了 Mo-Co/CNT，并将其用于噻吩 HDS 反应. 与 Mo-Co/γ-Al_2O_3 或 Mo-Co/AC 催化剂相比，一方面，Mo-Co/CNT 催化剂更易在较低温度下还原活化，并导致工作态催化剂表层活性 Mo 物种(Mo^{4+})在总 Mo 量中所占比例明显提高；另一方面，Mo-Co/CNT 催化剂对 H_2 具有更强的吸附和活化能力. 这两个因素对提高催化剂活性都有重要贡献.

3.7 催化加氢裂化反应

重质原油包含很多杂质，诸如沥青烯、硫磺、氮和重金属等，原油的高沸点馏分中浓度更高，高分子量的沥青烯的缩聚和重金属的沉积，导致催化剂焦化. 炭呈中性或弱碱性，研究发现，由于它的高比表面、孔径可调变、表面官能团、有能力吸附重金属以及可抵抗焦炭沉积，被用作加氢裂化的催化剂和载体[62].

Viet 等[63]在减压油渣的加氢裂化反应中，研究了不同的 AC 对转化率、结焦和油品分布的影响，与烟煤 AC 相比，石油沥青 AC 具有更高的活性、转化率和石脑油产率，添加 10% Fe_2O_3 可减少炭表面的结焦，提高轻馏分产率. 李传等[64]采用等体积浸渍法制备了一系列不同 Co/Mo 原子比的碳纳米管(CNT)负载 Co-Mo 催化剂，将该系列催化剂用于孤岛减压渣油加氢裂化反应，结果表明，Co-Mo/CNT 催化剂的催化效果略低于 Co-Mo/γ-Al_2O_3 催化剂，Co/Mo 原子比对 Co-Mo/CNT 催化剂的催化效果有较大的影响.

3.8 在光催化、能源环境催化中的应用

环境污染和能源短缺是当前人们面临的共同问题，利用太阳能光催化技术是解决这两大问题最理想的途径之一，其中，碳量子点[65]与 TiO_2 光催化技术[66]有着诱人的发展前景，被广泛应用在太阳能转化以及环境污染治理等领域. 温和条件下，高效、高选择性催化氧化烷烃是当前催化化学和化工生产的一个主要目标. 尽管环己烷氧化新催化剂的广泛发展，但是目前，商业制备过程中仍受到低转换、选择性差和过量生产的浪费. Liu 等[67]合成了金属纳米颗粒/碳量子点(CQDs)复合材料，用作环己烷绿色氧化的高效、高选择性光催化剂. 在常温可见光下，使用过氧化氢作为氧化剂，Au/CQDs 复合材料对环己烷氧化制备环己酮的转换效率达到 63.8%，选择性 99.9%.

由于金属纳米颗粒的表面等离子体共振光吸收

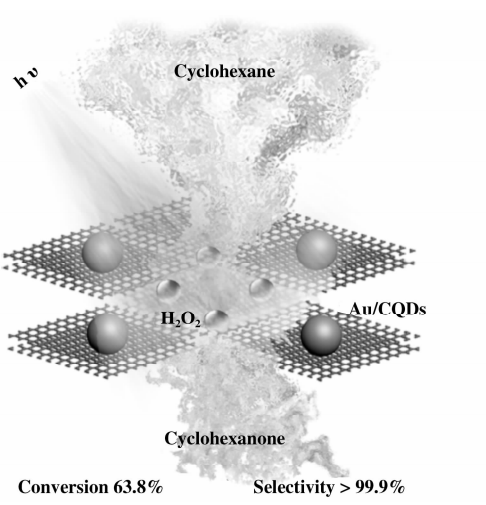


图 6 可见光下 Au/CQDs 复合材料催化剂对环己烷选择氧化示意图(H_2O_2 存在下)

Fig. 6 Au/CQDs Composites as a photocatalyst for selective oxidation of cyclohexane in the presence of H_2O_2 under visible light

增强，通过 H_2O_2 分解产生活性氧物种(HO·)，在可见光下，碳量子点和金纳米粒子之间的相互作用增强，最终导致产生高转化率和高选择性. 这提供了一条高性能的催化剂对绿色化学工业和生产工艺发展的有效途径. Liu 等[68]设计合成了碳氮化物(C_3N_4)和 Au 纳米粒子的复合材料，不添加任何氧化剂或助剂，在可见光下，该复合材料催化剂对环己烷催化氧化制备环己酮的反应中，表现出较好的性能，转换效率高达 10.54% 和 100% 的选择性.

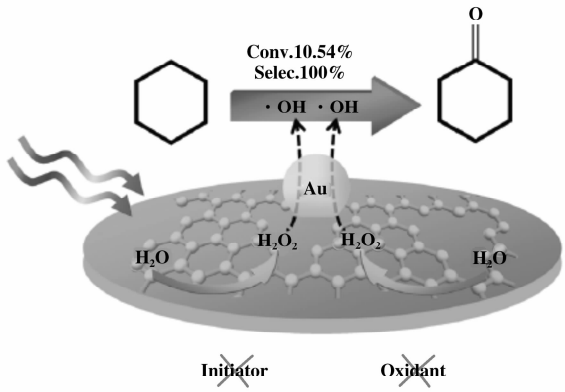


图 7 可见光下 C_3N_4/Au 催化剂对环己烷氧化反应机理

Fig. 7 Proposed reaction mechanism for visible-light driven oxidation of cyclohexane on C_3N_4/Au

整个反应过程呈现完全环境友好型，被描述为

“一种全绿的催化氧化反应”，而且，催化剂在反应体系中稳定，具有良好的可重复性. 这可使功能材料在能源和催化领域以及相关进程中呈现出新的进展和应用. Li 等[69]合成了碳量子点与 TiO_2 的复合材料作为光催化剂来降解染料，碳点吸收太阳光来激发 TiO_2 形成电子空穴对，电子空穴对和吸附的氧化剂、还原剂发生反应产生活性氧自由基，进而降解染料.

张晓艳等[70]利用石墨粉根据 Hummers 氧化法制得氧化石墨，并进一步还原得到石墨烯. 采用溶胶-凝胶法以钛酸四丁酯和石墨烯为起始材料制备了 TiO_2 和石墨烯的复合光催化材料. 研究了该复合材料在紫外-可见光的光催化分解水制氢活性. 结果表明，TiO_2/石墨烯复合材料的光催化分解水产氢速率为 8.6 μmol · h^{-1}，远大于同条件下商业 P25 的产氢速率(4.5 μmol · h^{-1})，光解水产氢活性提高了近 2 倍. Gao 等[71]通过超声磺化氧化石墨烯片(SG)和 TiO_2 球粒成功合成了 SG/TiO_2 复合材料，该复合物在较宽的 pH 范围内(pH = 3 ~ 11)具有较高的产氢效率，在中性时，SG/TiO_2 复合材料的最佳用量为 2%，产氢效率最高(约 260 μmol/h)，是纯 TiO_2 和 P25 的 11 倍. SG/TiO_2 的优良性能主要归于比表面积大、有效的光吸收能力和电荷分离效率高.

空气中 CO_2 含量的逐年增加加剧了地球的温室效应，对环境造成危害促使人们去探索控制、降低空气中 CO_2 含量的解决方法. Kumar 等[72]合成了一种新型的多相石墨烯负载钌配合物催化剂，用于可见光下 CO_2 光催化还原生成甲醇的反应中. 氧化石墨烯由于其禁带宽度较宽，在可见光中不会被激发. 钌配合物，因为它对可见光吸收较好，有利于钌大分子中的电子传递到氧化石墨烯的导带中.

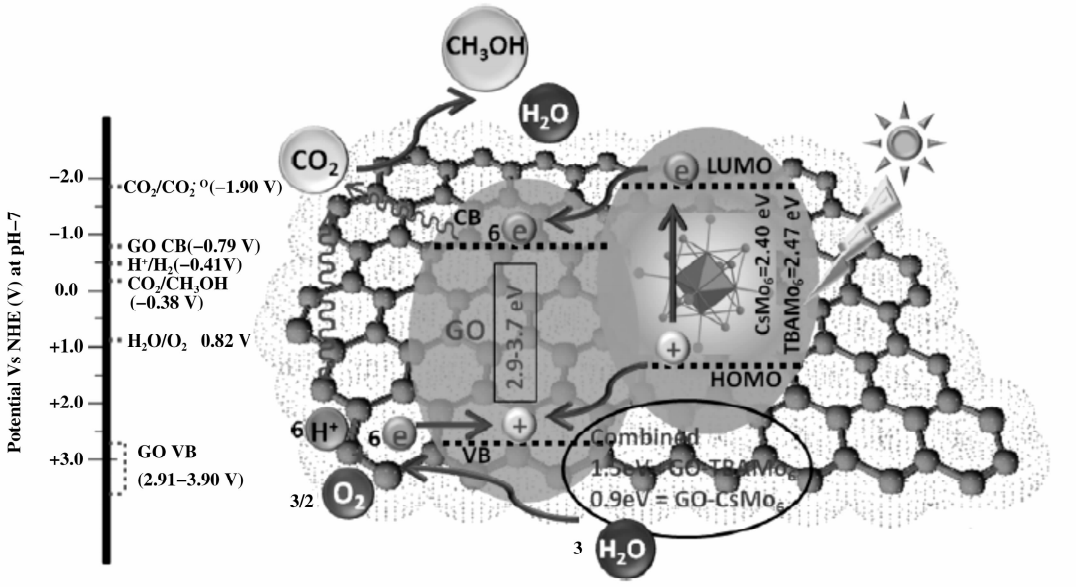


图 8 CO_2 光催化还原生成甲醇的反应机制

Fig. 8 Plausible mechanism of photoreduction of CO_2 into methanol catalyzed by GO-hexamolybdenum composite

(A color version of this figure can be viewed online)

经 48 h 的照射，使用氧化石墨烯负载钌配合物催化剂，甲醇的收率为 3 977.57±5.60 μmol g_{cat}^{-1}. 该收率比单独石墨烯更高(2 201.40±8.76 μmol g_{cat}^{-1}). 从所报道的结果看，对发展高效光催化剂来还原 CO_2 开辟了新的可能，并且也是一种可持续发展的路径. Ong 等[73]通过一种简便、环保的多元醇方法成功地合成了 Pt/CN 混合纳米结构，所用多元醇为乙二醇既作溶剂也作还原剂. 与纯 g-C_3N_4 相比，在常温常压、水蒸气的参与、可见光照射下，该催化剂对 CO_2 光催化还原生成甲烷的反应表现出较大改进，光辐射 10 h 后，2% Pt-g-C_3N_4 纳米复合材料催化所生成 CH_4 的产率最高(2.55 μmol g_{cat}^{-1}). 该优异的光催化活性归于，Pt 在 Pt/CN 中具有较低的费米能级，从而增强了可见光的吸收和由 g-C_3N_4 向 Pt 界面高效传递光生电子的能力. 研究表明，Pt 上丰富的电子密度通过多电子转移促进了 CO_2 的

光催化还原反应，这抑制了电子-空穴对的复合，从而提高了光催化反应.

汪青等[7]采用溶胶-凝胶法制备了多壁碳纳米管(MWCNTs)负载 ITO/MWCNTs-TiO_2/ITO 复合器件，以液相罗丹明 B(RhB)的可见光光催化降解为探针反应，评价 MWCNTs-TiO_2 复合薄膜的催化活性. 与空白 TiO_2 薄膜相比，MWCNTs-TiO_2 复合薄膜的可见光光催化降解 RhB 的速率提高了 3.2 倍.

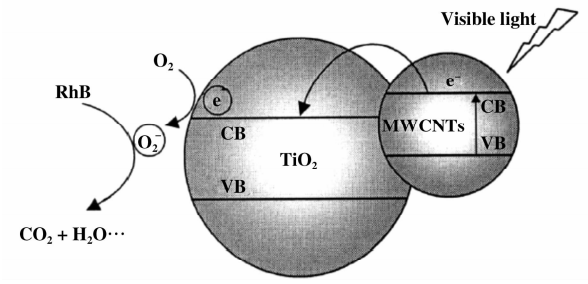


图 9 ITO/MWCNTs-TiO_2/ITO 复合器件可见光降解 RhB 机理

Fig. 9 Schematic illustiation of photocatalytic degradation of RhB mechanism over ITO/MWCNTs-TiO_2/ITO composite device under visible light irradiation

MWCNTs 并没有掺杂到 TiO_2 晶格中，而是起到了类似光敏剂的作用，可在可见光激发下将导带电子转移到 TiO_2 导带上，进而达到降解 RhB 有机物. 周薇等[8]采用超声-水热法在溴氧化铋(BiOBr)上负载不同含量氧化石墨来制备石墨烯-溴氧化铋(Gre-BiOBr)复合物. 在可见光照射下($\lambda \geqslant 420$ nm)，以罗丹明 B 和水杨酸作为降解底物，发现经过负载石墨烯后 BiOBr 的可见光活性有明显提高，且当负载质量比为 10% 时，Gre-BiOBr 复合物表现出最好的可见光活性，此时光降解 RhB 反应速率($k_{10\%\,Gre\text{-}BiOBr} = 0.046\ min^{-1}$)约为单纯 BiOBr($k_{BiOBr} = 0.02\ min^{-1}$)的两倍. 结合自由基捕获实验，发现该催化体系主要涉及超氧自由基(O_2^-)和空穴(h^+)的共同氧化作用，10% Gre-BiOBr 催化剂循环使用 5 次，仍保持着良好光催化活性，表明该催化剂稳定性较好.

3.9 在其他反应中的应用

碳材料作为载体还可以用于酯制造、醛醇制造、烯烃合成、烃类缩合、聚合、烷基化、异构化反应等. Deliy 等[74]研究了铂族金属催化剂在油酸甲酯的异构化反应中的催化性能，结果 Pd/C，Ru/C，Rh/C 催化剂表现出较高的活性，Pt/C 和 Ir/C 活性较小，这种差异源于 8 族金属表面对烯烃的吸附强度和吸附模式. 魏霞等[75]利用化学沉淀法制备磁性四氧化三铁/石墨烯(Fe_3O_4/GE)纳米复合材料，并将其与 H_2O_2 构成非均相 Fenton 体系用于催化降解水中微量的 17β-雌二醇(E2)，结果表明，Fe_3O_4/GE 纳米复合材料在无需外加光源的条件下能够有效催化降解 E2，Fe_3O_4/GE 具有便捷的磁分离特性和稳定的催化活性.

聂仁峰等[76]以廉价的尿素和氧化石墨烯(GO)为原料，在水热处理下得到氮杂石墨烯(NRGO). 再利用液相氢气还原法，在氮杂石墨烯表面负载纳米钯颗粒，制得氮杂石墨烯负载的钯催化剂(Pd/NRGO)，将其应用到 Suzuki 碳碳偶联反应中，表现出明显优于普通活性炭负载的 Pd 催化剂的催化活性，催化剂稳定性好，甚至还能催化难度更大的氯苯转化.

邓曹林等[77]采用高温回流法将石墨烯掺杂于 Al-MCM-41 介孔分子筛中，通过浸渍法制备了石墨烯改性 Al-MCM-41 介孔分子筛负载铁芬顿催化剂，石墨烯的掺杂能明显提高苯酚降解率和 COD 去除率，减少铁的溶出，拓宽 pH 范围，当 pH 值为 3 ~ 5，反应 90 min，COD 去除率达到 60% 以上. Hareesh 等[78]采用浸渍法制备了多壁碳纳米管(MWCNT)负载的 Cu_2O 和 CuI 催化剂，将催化剂用于催化芳醛与 2-氨基吡啶氧化酰胺化反应合成 N-(吡啶-2-基)苯酰胺类化合物，产物选择性为 100%，收率为 50% ~95%. CuI/MWCNT 催化剂上产物分离收率性能好于 Cu_2O/MWCNT，但后者的循环使用性能更好.

总之，碳材料优点诸多，负载的贵金属可通过碳载体的燃烧进行回收，并且碳材料摒弃了如硅、铝在强酸性和强碱性条件下溶解的弊端，碳材料的催化性质，可通过选取恰当的制备方法和表面改性处理，使得碳催化剂能够适应更多更复杂的工作环境，也进一步提高催化剂的催化性能和适应范围.

4 展望

碳材料在催化领域的研究工作中发展比较迅速，从零维的富勒烯，一维的碳纳米管，到二维的石墨烯不断被发现，新型碳材料越来越吸引世界人们的目光. 现今又不断开发出低成本、高强度、高稳定性的活性炭材料，无论作为催化剂还是载体，相信这些碳材料在催化领域中都有着广阔的应用前

景. 而科学技术和材料制备合成技术的进步，对碳材料的性能和应用提出了更高的要求，设计和制备结构可控的碳材料，使其具有优良的吸附性能或高效催化作用. 因此，普通活性炭、富勒烯、碳纳米管和石墨烯所具有的奇异结构和性能，必将在未来发挥其“主角”作用，引领中国科技继续向前迈进，并在各国研究学者的共同努力下，它们的研究和应用必将获得更大突破，同时也将面临更多的发展机遇和挑战.

参考文献：

[1] Zhou J L, Sui Z J, Zhu J, *et al*. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR [J]. *Carbon*, 2007, **45**(4): 785-796.

[2] Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis [J]. *Carbon*, 1998, **36**(3): 159-175.

[3] Han Xu(韩 旭), Li Shu-fen(李疏芬). Advances in catalytic function of fullerene materials(富勒烯材料的催化作用研究进展) [J]. *Pro Chem* (化学进展), 2006, **18**(6): 715-720.

[4] Wang Xin(汪 信), Xu Chao(徐 超). Graphene--a new carbon material (石墨烯——一种新型碳材料) [J]. *Science*(科学), 2010, **62**(3): 25-27.

[5] a. Yin Bo(因 博), Long Dong-hui(龙东辉), Xu Wei(徐 伟), *et al*. Preparation of TiO_2/platelet carbon nanofiber nanocomposites and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange (板式纳米碳纤维负载二氧化钛光催化复合材料的制备及降解甲基橙的研究)[J]. *J Mol Catal* (*China*) (分子催化), 2012, **26**(5): 442-448.

b. Ma Lin(马 琳), Kang Xiao-xue(康晓雪), Hu Shao-zheng(胡绍争), *et al*. Preparation of Fe-P Co-doped graphitic carbon nitride with enhanced isible-light photocatalytic activity(Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2015, **29**(4): 359-368.

c. Zhang Rong(张 蓉), Liu Lu(柳 璐), Ma Fei(马 飞), *et al*. Preparation and electrocatalytic activity of transition metal/nitrogendoped carboncatalysts for oxygen reduction reaction(过渡金属 /氮掺杂石墨催化剂的制备及电催化氧还原) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2014, **28**(6): 553-563.

[6] a. Wang Qing(汪 青), Shang Jing(尚 静), Zhao Feng-wei(赵凤伟), *et al*. Visible light photocatalytic degradation of rhodamine B over MWCNTs-TiO_2 composite device (多壁碳纳米管负载 TiO_2 复合器件可见光光催化降解 RhB) [J]. *J Mol Catal* (*China*) (分子催化), 2010, **24**(6): 537-541.

b. Yang Qin(杨 琴), Zhou Juan(周 娟), Yin Meng-yun(尹梦云), *et al*. Lysine-graphene oxide as a heterogeneous ligand applied in CuI-catalyzed C—N coupling reaction(赖氨酸修饰氧化石墨烯固体配体在 C—N 偶联 中的应用研究) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2016, **30**(2): 99-104.

c. Wang Qing-yun(王清云), Tong Yong-chun(佟永纯), Xu Xin-jian(徐新建), *et al*. The influence of the stone-wales defectin graphene on the platinum catalyzed dissociation of oxygen(石墨烯中的 Stone-wales 缺陷对铂原子催化解离氧分子的影响) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2016, **30**(1): 80-87.

[7] Zhou Wei(周 薇), Hu Xiao-long(胡晓龙), Zhao Xiao-rong(赵小蓉), *et al*. Preparation of graphene-BiOBr composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation (石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal* (*China*) (分子催化), 2014, **28**(4): 367-375.

[8] Liu Juan, Liu Yang, Liu Nai-yun, *et al*. ChemInform abstract: Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway [J]. *Science*, 2015, **347**(6225): 970-974.

[9] Zhao Shun-yan, Li Chuan-xi, Wang Li-ping, *et al*. Carbon quantum dots modified MoS_2 with visible-light-induced high hydrogen evolution catalytic ability[J]. *Carbon*, 2015, **99**: 599-606.

[10] Santos A, Yustos P, Rodriguez S, *et al*. Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media [J]. *Appl Catal B*, 2006, **65**(3/4): 269-281.

[11] Suarez-Ojeda M E, Stüber F, Fortuny A, *et al*. Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst [J]. *Appl Catal B*, 2005, **58**(1/2): 105-114.

[12] Cordero T, Rodríguez-Mirasol J, Bedia J, *et al*. Activated carbon as catalyst in wet oxidation of phenol: Effect of the oxidation reaction on the catalyst properties and stability [J]. *Appl Catal B*, 2008, **81**(1/2): 122-131.

[13] Adapa S, Gaur V, Verma N. Catalytic oxidation of NO by activated carbon fiber (ACF) [J]. *Chem Eng J*, 2006, **116**(1): 25-37.

[14] Qi J, Benipal N, Chadderdon D J, *et al*. Carbon nanotubes as catalysts for direct carbohydrazide fuel cells [J]. *Carbon*, 2015, **89**: 142-147.

[15] Tang P, Gao Y J, Yang J H, *et al*. Growth mechanism of N-doped graphene materials and their catalytic behavior in the selective oxidation of ethylbenzene [J]. *Chin J Catal*, 2014, (6): 922-928.

[16] Alkhazov T G, Lisovskii A E, Gulakhmedova T K. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over a charcoal catalyst [J]. *Rea Kinet Catal L*, 1979, **12**(2): 189-193.

[17] Cadus L E, Gorriz O F, Rivarola J B. Nature of active coke in the oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1990, **29**(7): 1143-1146.

[18] Kane M S, Kao L C, Mariwala R K, *et al*. Effect of porosity of carbogenic molecular sieve catalysts on ethylbenzene oxidative dehydrogenation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, **35**(10): 3319-3331.

[19] Pereira M F R, rfão J J M, Figueiredo J L. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. I. Influence of surface chemical groups[J]. *Appl Catal A*, 1999, **184**(1): 153-160.

[20] De Jesús Díaz Velásquez J, Suárez L M C, Figueiredo J L. Oxidative dehydrogenation of isobutane over activated carbon catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2006, **311**: 51-57.

[21] Carrasco-Marín F, Mueden A, Moreno-Castilla C. Surface-treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol [J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(46): 9239-9244.

[22] Liu X J, Zhou Y C, Zhou W J, *et al*. Biomass-derived nitrogen self-doped porous carbon as effective metal-free catalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(14): 6136-6142.

[23] Watson V J, Nieto Delgado C, Logan B E. Improvement of activated carbons as oxygen reduction catalysts in neutral solutions by ammonia gas treatment and their performance in microbial fuel cells [J]. *J Pow Sour*, 2013, **242**: 756-761.

[24] Li W Q, Yang D G, Chen H B, *et al*. Sulfur-doped carbon nanotubes as catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline medium [J]. *Electrochim Acta*, 2015, **165**: 191-197.

[25] Chen Z, Higgins D, Tao H S, *et al*. Highly active nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in fuel cell applications [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(49): 21008-21013.

[26] Jafri R I, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell [J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**(34): 7114-7117.

[27] Subrahmanyam K S, Panchakarla L S, Govindaraj A, *et al*. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 4257-4259.

[28] Peng San(彭 三), Guo Hui-lin(郭慧林), Kang Xiao-feng(亢晓峰), *et al*. Preparation of nitrogen-doped graphene and its eiectrocatalytic activity for oxygen reduction reaction(氮掺杂石墨烯的制备及其对氧还原反应的电催化性能)[J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2014, **30**(9): 1778-1786.

[29] Fang Peng-fei(方鹏飞), Wu Jing(吴 静), Xiong Ming(熊 鸣), *et al*. Preparation and study on the catalytic activity of fullerene-amine metal complexes (富勒烯胺金属配合物的制备及其催化性能研究) [J]. *J Wuhan Univ* (武汉大学学报), 2003, **49**(2): 175-178.

[30] Rechnia P, Malaika A, Kozłowski M. Synthesis of tertamyl methyl ether (TAME) over modified activated carbon catalysts [J]. *Fuel*, 2015, **154**: 338-345.

[31] Lin G-D, Liang X-L, Liu L-M, *et al*. Multi-walled carbon nanotubes as novel promoter of catalysts for certain hydrogenation and dehydrogenation reactions [J]. *Sci Chin Chem*, 2015, **58**(1): 47-59.

[32] Gao Wei-jie(高伟洁), Guo Shu-jing(郭淑静), Zhang Hong-bo(张洪波), *et al*. Enhanced ammonia synthesis activity of Ru supported on nitrogen-doped carbon nanotubes (氮掺杂碳纳米管对其负载的 Ru 催化剂上合成氨的促进作用)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**(8): 1418-1423.

[33] Wei G, Wang L H, Lin Y J, *et a*1. Novel ruthenium catalyst(K-Ru/C60/70)for ammonia synthesis[J]. *Chin Chem Lett*, 1999, **10**(5): 433-434.

[34] Yun C, Jing D-L, Hong B-C, *et al*. Novel Ru-K/carbon nanotubes catalyst for ammonia synthesis[J]. *Chin Chem Lett*, 2000, **11**(4): 373-374.

[35] Shukla P R, Wang Shao-bin, Sun Hong-qi, *et al*. Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution [J]. *Appl Catal B*, 2010, **100**(3/4): 529-534.

[36] Wu Y S, Yu H, Wang H J, *et al*. Controllable synthesis and catalytic performance of graphene-supported metal oxide nanoparticles [J]. *Chin J Catal*, 2014, (6): 952-959.

[37] Wang Li(王 丽), Ma Jun-hong(马俊红). Synthesis and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles on nitrogen-doped reduced graphene oxide for methanol oxidation (氮掺杂还原氧化石墨烯负载铂催化剂的制备及甲醇电氧化性能)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学

学报), 2014, (7): 1267-1273.

[38] Wang Yuan(王 媛), Chen Wei-ming(陈维民), Zhu Zhen-yu(朱振玉), *et al*. Preparation and performance for ethanol oxidation of nano-Pd/graphene nanoplatelets-carbon nanotubes (纳米 Pd/石墨烯-碳纳米管的制备及乙醇电氧化性能)[J]. *Chem Rea Eng Tec(China)* 化学反应工程与工艺, 2015, **31**(5): 430-435.

[39] Mu Y Y, Liang H P, Hu J S, *et al*. Controllable Pt nanoparticle deposition on carbon nanotubes as an anode catalyst for direct methanol fuel cells [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(47): 22212-22216.

[40] Li Xiao-yun(李晓芸), Ma Ding(马 丁), Bao Xin-he(包信和). Dispersion of Pt catalysts supported on activated carbon and their catalytic performance in methylcyclohexane dehydrogenation (不同活性炭上 Pt 催化剂的分散性及其在甲基环己烷脱氢反应中的催化性能)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2008, **29**(3): 259-263.

[41] Biniwale R, Kariya N, Ichikawa M. Dehydrogenation of cyclohexane over Ni based catalysts supported on activated carbon using spray-pulsed reactor and enhancement in activity by addition of a small amount of Pt [J]. *Catal Lett*, 2005, **105**(1/2): 83-87.

[42] Ding Yan (丁 彦), Pan Xia (潘 霞), Xue Jin-zhen (薛锦珍), *et al*. Performance of Cr_2O_3/γ-Al_2O_3 catalyst for isobutane dehydrogenation to isobutene (异丁烷催化脱氢制异丁烯 Cr_2O_3/Al_2O_3 体系催化剂)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1999, **13**(5): 373-377.

[43] Hu Yun-xia(胡云霞), An Yue(安 越), Cao Jing-wei(曹警伟), *et al*. Catalytic dehydrogenation of cyclohexane over carbon nanombes-supported elecroless nickel-plating catalysts (镀镍碳纳米管催化环己烷脱氢反应的研究)[J]. *J Chem Eng Chin Univer* (高校化学工程学报), 2010, **24**(3): 429-434.

[44] Du Jian-ping(杜建平), Song Chang(宋 昌), Song Jing-ling(宋金玲), *et al*. Cyclohexane dehydrogenation over the platinum catalysts supported on carbon nanomaterials (纳米碳材料负载铂催化剂在环己烷脱氢反应中的催化性能研究)[J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2009, **37**(4): 468-472.

[45] Castegnaro M V, Kilian A S, Baibich I M, *et al*. On the reactivity of carbon supported Pd nanoparticles during NO reduction: unraveling a metal-support redox interaction [J]. *Langmuir*, 2013, **29**(23): 7125-7133.

[46] Li J, Liu C Y, Liu Y. Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(17): 8426-8430.

[47] Ma Y W, Liu Z R, Wang B L, *et al*. Preparation of grapheme-supported Pt-Co nanoparticles and their use in oxygen reduction reactions [J]. *New Carbon Mater*, 2012, **27**(4): 250-257.

[48] Wu H, Peng T, Kou Z K, *et al*. Core-shell graphene@amorphous carbon compodites supported platinum catalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Chin J Catal*, 2015, (4): 490-495.

[49] Jiang L L, Wang Y L, Liu X, *et al*. Alumina-carbon nanotube supports for sulfur-resistant regenerable Pt-based catalysts in NOx reduction [J]. *Chin J Catal*, 2013, (12): 2271-2276.

[50] Aksoylu A E, Madalena M, Freitas A, *et al*. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts [J]. *Carbon*, 2001, **39**(2): 175-185.

[51] Tu C Y, Cheng S B. Ceria-modified palladium/activated carbon as a high-performance catalyst for crude caprolactam hydrogenation purification [J]. *ACS Sustain Chem & Eng*, 2014, **2**(4): 629-636.

[52] Lordi V, Yao Nan, Wei J. Method for supporting platinum on single-walled carbon nanotubes for a selective hydrogenation catalyst [J]. *Chem Mater*, 2001, **13**(3): 733-737.

[53] Shi J J, Nie R F, Zhang M Y, *et al*. Microwave-assisted fast fabrication of a nanosized Pt_3Co alloy on reduced graphene oxides [J]. *Chin J Catal*, 2014, (12): 2029-2037.

[54] Yang Jing-he(杨敬贺), Yu Qing-tao(郁清涛), Mao Li-qun(毛立群), *et al*. Pd/Graphene catalytic hydrogenation of benzoquinone to hydroquinone (钯/石墨烯催化苯醌加氢制备氢醌)[J]. *Chem Res*(化学研究), 2015, (5): 460-463.

[55] Fang Yong-bin(房永彬), Yan Xin-huan(严新焕), Sun Jun-qing(孙军庆), *et al*. Catalytic performance of Pt-Sn-B amorphous catalyst supported on carbon nanotubes for liquid-phase hydrogenation of chloronitrobenzene (碳纳米管负载 Pt-Sn-B 非晶态催化剂催化氯代硝基苯液相加氢反应的性能)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2005, **26**(3): 233-237.

[56] Díaz E, Casas J A, Mohedano F, *et al*. Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon-supported Pd and Rh catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, **48**(7): 3351-3358.

[57] Xu J H, Zhao J, Xu J T, *et al*. Influence of surface

chemistry of activated carbon on the activity of gold/activated carbon catalyst in acetylene hydrochlorination [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(37): 14272-14281.

[58] Álvarez-Montero M A, Gómez-Sainero L M, Mayoral A, *et al*. Hydrodechlorination of chloromethanes with a highly stable Pt on activated carbon catalyst [J]. *Chin J Catal*, 2011, **279**(2): 389-396.

[59] Álvarez-Montero M A, Gómez-Sainero L M, Martín-Martínez M, *et al*. Hydrodechlorination of chloromethanes with Pd on activated carbon catalysts for the treatment of residual gas streams [J]. *Appl Catal B*, 2010, **96**(1/2): 148-156.

[60] Farag H, Sakanishi K, Mochida I, *et al*. Kinetic analyses and Inhibition by naphthalene and H_2S in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over CoMo-based carbon catalyst [J]. *Energ Fuel*, 1999, **13**(2): 449-453.

[61] Dong Kun-ming(董昆明), Wu Xiao-man(武小满), Lin Guo-dong(林国栋), *et al*. Mo-Co catalyst supported on multiwalled carbon nanotubes for hydrodesulf urization of thiophene (碳纳米管负载/促进的 Mo-Co 加氢脱硫催化剂)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2005, **26**(7): 550-556.

[62] Fukuyama H, Terai S. Preparing and characterizing the active carbon produced by steam and carbon dioxide as a heavy oil hydrocracking catalyst support [J]. *Catal Today*, 2008, **130**(2/4): 382-388.

[63] Viet T T, Lee J H, Ma Fan-zhong, *et al*. Hydrocracking of petroleum vacuum residue with activated carbon and metal additives in a supercritical m-xylene solvent [J]. *Fuel*, 2013, **103**: 553-561.

[64] Li Chuan(李 传), Shi Bin(石 斌), Cui Min(崔 敏), *et al*. Application of Co-Mo/CNT catalyst in hydro-cracking of gudao vacuum residue (碳纳米管负载 Co-Mo 催化剂在孤岛减压渣油加氢裂化反应中的应用)[J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2007, **35**(4): 407-411.

[65] Mondal S, Das T, Ghosh P, *et al*. Exploring the interior of hollow fluorescent carbon nanoparticles [J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(8): 4260-4262.

[66] Ikezawa S, Homyara H, Kubota R, *et al*. Applications of TiO_2 film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma [J]. *Thin Sol Films*, 2001, **386**(2): 173-176.

[67] Liu Rui-hua, Huang Hui, Li Hai-tao, *et al*. Metal nanoparticle/carbon quantum dot composite as a photocatalyst for high-efficiency cyclohexane oxidation[J]. *Acs Catal*, 2013, **4**(1): 328-336.

[68] Liu Juan, Yang Yan-mei, Liu Nai-yun, *et al*. Total photocatalysis conversion from cyclohexane to cyclohexanone by C_3N_4/Au nanocomposites[J]. *Green Chem*, 2014, **16**(10): 4559-4565.

[69] Li H T, He X D, Kang Z H, *et al*. Water-soluble fluorescentcarbon quantum dots and photocatalyst design[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(26): 4430-4434.

[70] Zhang Xiao-yan(张晓艳), Li Hao-peng(李浩鹏), Cui Xiao-li(崔晓莉), *et al*. Preparation and photocatalytic activity for hydrogen evolution of TiO_2/graphene sheets composite (TiO_2/石墨烯复合材料的合成及光催化分解水产氢活性)[J]. *Chin J Inorg Chem* (无机化学学报), 2009, **25**(11): 1903-1907.

[71] Gao P, Sun D D. Hierarchical sulfonated graphene oxide-TiO_2 composites for highly efficient hydrogen production with a wide pH range[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **147**(7): 888-896.

[72] Kumar P, Sain B, Jain S L. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using a ruthenium trinuclear polyazine complex immobilized on graphene oxide under visible light irradiation [J]. *J Mater Chem A*. 2014, **2**(29): 11246-11253.

[73] Ong W J, Tan L L, Chai S P, *et al*. Heterojunction engineering of graphitic carbon nitride (g-C3N4) via Pt loading with improved daylight-induced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane[J]. *Dalton Trans*, 2015, **44**(2): 1249-1257.

[74] Deliy I V, Simakova I L, Ravasio N, *et al*. Catalytic behaviour of carbon supported platinum group metals in the hydrogenation and isomerization of methyl oleate [J]. *Appl Catal A*, 2009, **357**(2): 170-177.

[75] Wei Xia(魏 霞), Guo Yun-hong(郭云红), Zhao Quan-lin(赵泉林), *et al*. Catalytic degradation of 17β-estradiol in aqueous solution by magnetic Fe_3O_4/graphene nanocomposite(磁性 Fe_3O_4/石墨烯纳米复合材料催化降解水中 17β-雌二醇)[J]. *Chin J Environ Engineer* (环境工程学报), 2015, **9**(5): 2137-2143.

[76] Nie Ren-feng(聂仁峰), Jiang He-zhan(江和展), Lu Xin-huan(鲁新环), *et al*. Synthesis and application of N-doped reduced graphene oxides supported Pd in Suzuki-Miyaura coupling reaction (氮杂石墨烯负载钯的制备及其在 Suzuki 偶联反应中的应用)[J]. *J Hubei Univer* (湖北大学学报), 2015, **37**(6): 581-584.

[77] Deng Cao-lin(邓曹林), Wang Jing-gang(王京刚), Wang Ying(王 颖), *et al*. Fenton catalytic degradation of phenol by using iron-loaded graphene modified meso-

porous Al-MCM-41 catalyst(石墨烯改性 Al-MCM-41 介孔分子筛负载铁芬顿催化剂降解苯酚)[J]. *Environ Chem*(环境化学), 2015, (6): 1185-1192.

[78] Hareesh H N, Minchitha K U, Nagaraju N, *et al*. Catalytic role of Cu(I) species in Cu_2O/CuI supported on MWCNTs in the oxidative amidation of aryl aldehydes with 2-aminopyridines[J]. *Chin J Catal*, 2015, (11): 1825-1836.

Application and Progress of the Novel Activated Carbon in the Field of Catalysis

NI Jun*, LUO Xiao-fang, ZHAN Yong, LIN Jian-xin

(*National Research Center of Chemical Fertilizer Catalysts*, *Fuzhou University*, *Fuzhou* 350002, *China*)

Abstract: The carbon material with its excellent performance and unique structure, has become a hot research topic international. Its high specific surface and uniform pore size distribution can effectively improve the utilization efficiency of precious metals. At the same time, the rise of new carbon materials also attracted people's attention. Some applications of the general activated carbon, fullerene, carbon nanotubes and graphene in the industrial catalytic reactions are introduced in this paper. It reviewed the carbon material as a catalyst and support practical applications and research progress in catalysis. Finally, we comment the future advances of carbon material in catalysis.

Key words: carbon material; catalyst; carrier; progress