氮掺杂碳包覆金属催化剂的制备及其在多相催化反应中的应用

王嘉, 李福伟*

中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000

*通讯作者, E-mail: fuweili@licp.cas.cn

收稿日期: 2018-09-19; 接受日期: 2018-11-06; 网络版发表日期: 2018-12-10

国家优秀青年科学基金(编号: 21522309)、国家自然科学基金(编号: 21802149)和中国博士后科学基金(编号: 2017M623280)资助项目

摘要 由于高的比表面积、可调的孔隙结构以及易于修饰的表面化学性质, 纳米碳材料作为催化剂和催化剂载体(碳基催化剂)被广泛地应用于多相催化领域. 新型的金属和氮共修饰的碳材料(M-N-C)作为非均相催化剂在许多反应(如加氢/氢转移、加氢脱氧、氧化反应)中表现出了优异的催化性能. 从结构上讲, M-N-C催化剂可以分为负载型催化剂(M/CN)、金属单原子分散型催化剂(M_{SAC}/CN)和包覆型催化剂($M@CN$). 本文围绕本课题组近些年取得的研究进展, 重点介绍了 $M@CN$ 催化剂的结构、性质、制备方法及其在催化反应(包括加氢、氢转移、氧化)中的应用, 为从分子层面设计新型的非均相催化剂提供了思路借鉴, 并对未来的研究方向和发展趋势进行了展望.

关键词 多相催化, 加氢, 氧化, 碳包覆, 碳基非贵金属催化剂

1 引言

多相催化在现代催化化学中具有非常重要的意义, 几乎80%以上的催化过程都是通过多相催化来实现的^[1], 其中碳基催化剂(直接作为催化剂和作为活性组分的载体)被广泛地应用于各种催化反应中^[2]. 近年来, 随着纳米碳合成方法与技术的发展, 各种具有独特物理化学性质的纳米碳材料被不断地合成出来, 为开发出具有优异特性的碳基多相催化剂提供了广阔的发展空间^[3]. 除了碳材料本身的一些特殊性质外, 非金属杂原子(如N、B、P、S等)的引入也可以进一步改善碳材料本身的理化性质, 进而影响其催化性能, 拓宽其应

用^[4]. 在这些引入的杂原子中, 杂原子氮的研究最为广泛和深入. 总体而言, 氮原子的引入可以提高碳材料表面的碱性、改善碳材料的电子性质以及增强碳载体与金属活性组分之间的相互作用, 极大地改善碳基催化剂的催化性能^[5]. 因此, 氮掺杂的纳米碳材料直接作为催化剂在氧化、脱氢和电催化等催化反应中有着非常广泛的研究^[6], 而与金属组分复合形成金属-氮-碳材料(M-N-C)后, 其催化性能得到了进一步提升, 并将碳基催化剂的应用延伸到加氢领域^[7]. 如图1所示, M-N-C催化剂从结构上可以分为负载型催化剂(M/CN)、金属单原子分散型催化剂(M_{SAC}/CN)和包覆型催化剂($M@CN$).

引用格式: Wang J, Li F. Synthesis of a N-doped carbon coating metal catalyst and its application in the heterogeneously catalytic reaction. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1587–1602, doi: 10.1360/N032018-00211

图1 M-N-C催化剂的分类(网络版彩图)
Figure 1 The type of M-N-C catalyst (color online).

在三种M-N-C催化剂中,已经有相关综述对M/CN和 M_{SAC}/CN 进行了总结和展望^[2a,8],目前还没有综述论述 $M@CN$ 催化剂的结构、性质、制备方法及其在催化反应中的应用. 本文结合本课题组在 $M@CN$ 催化剂制备与应用中所取得的研究进展,重点对此进行阐述,为未来新型的非均相催化剂的设计和开发提供一定的理论借鉴和实践探索.

2 $M@CN$ 的结构和性质

2.1 几何结构

将含氮纳米碳材料包覆在金属纳米颗粒表面,可形成“金属内核-表面碳层”的类洋葱结构($M@CN$),图2为 $M@CN$ 的结构示意图^[9,10]. 这些碳层可以是完美的类石墨烯结构^[11],也可以是具有缺陷的碳纳米层^[12];包覆结构可以不依附于载体^[13],也可以负载于载体表面^[14]. 从形貌上看,可以是管状^[15],也可以是类球状^[16],碳层的厚度可以是少层的,也可以是多层的,这取决于合成方法.

2.2 电子性质

在这种包覆结构中,电子通常会从金属转移到碳层,因此碳层具有较多的电子,而金属则呈缺电子状态^[11]. 弯曲的石墨烯片构成的壳状结构或管腔可以改变包裹在其内部的金属纳米粒子的特性. 实验和理论计算都表明包覆在内部的金属和表面的碳层之间存在的电子相互作用可能会改变反应物分子的吸附活化模式甚至反应的路径,进而影响催化剂的性能^[17]. 杂原子氮的引入,不仅能够进一步改善碳层的电子性质^[9],

图2 (a) $M@CN$ 的几何结构示意图; (b) 氮掺杂碳纳米管的电子性质^[9]; (c) 氮掺杂碳包覆金属结构的电子性质^[10] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Illustration of geometric of $M@CN$. (b) LUMO/HOMO (top) and charge distribution of (5,5)-12.9 CNT and NCNT (down) ^[9]. (c) Projected DOS of the p orbitals of C atoms bonded to Fe_4 in $Fe_4@SWNT$ and $Fe_4@N-SWNT$ compared with that in pure SWNT ^[10] (color online).

而且还能提高其碱性^[18],增加其在极性溶剂中的分散度,改变底物在催化剂表面的吸附能力^[19]. 同时,氮原子的引入还有助于金属颗粒的分散,增加其与载体之间的相互作用,在这一方面本课题组^[20]也进行了比较深入的研究.

由于碳层的存在,空间上使得金属颗粒相互隔开,可以防止其在反应过程中流失和团聚,保证了催化剂具有较好的稳定性^[21]. 如果所包覆的金属纳米颗粒具有磁性,则整个包覆结构也具有磁性,反应结束后催化剂很容易再回收利用^[22]. 在一些反应中,底物分子中含有氮、硫等杂原子(如喹啉、甲基吡啶等),这些杂原子与金属具有较强的配位能力,容易使金属催化剂失活,而碳层的存在可以减弱或消除这种影响^[23].

3 $M@CN$ 的制备方法

催化剂的催化性能与其制备方法存在非常紧密的联系,如金属前驱体类型、含氮的碳前驱体性质以及合成过程(聚合条件、焙烧温度等),这些因素对活性组分的分散度、粒径分布、化学状态、形貌、金属-载体相互作用等性质有很大的影响. 经过近几十年的

发展, 负载型催化剂(M/CN)的制备方法已经比较成熟, 已有多种方法可以实现对其结构和性能的有效调控, 如浸渍法、沉积-沉淀法、静电吸附法、原子层沉积法、多元醇还原法等^[24]. 单原子分散型催化剂(M_{SAC}/CN)从提出概念到现在广泛应用于催化领域中, 从最初的极低负载量到现在负载量可以达到近20%, 其制备方法得到了迅速的发展^[25]. 包覆型催化剂在近些年得到了快速发展, 既得益于纳米碳材料制备技术的发展, 也借鉴了M/CN催化剂的制备方法. $M@CN$ 的合成方法可以分为两大类(表1): (1) 一步热解法; (2) 后包覆法. 前者根据前驱体的合成过程, 可以分为: (a) 金属和氮前驱体与碳载体混合后焙烧; (b) 金属前驱体、氮前驱体和碳前驱体预聚合后焙烧; (c) 形成具有特定结构的金属-氮-碳配合物后再进行焙烧.

3.1 一步热解法

一步热解法是通过将氮源、碳源和金属源的前驱体经过混合或先聚合的过程, 形成混合物或具有一定结构的配合物, 再在非氧化性气氛下进行焙烧来合成 $M@CN$ 催化剂. 在焙烧过程中, 金属前驱体部分或完全分解为金属或金属氧化物颗粒, 同时碳和氮前驱体经历聚合和分解的过程形成含氮的碳材料. 在进一步焙烧过程中, 碳可以将金属氧化物还原为金属.

3.1.1 在碳材料或氧化物载体上一步引入金属和氮

通过直接热解金属盐前驱体、含氮前驱体和碳载体或氧化物载体, 可以制备出氮掺杂碳包覆金属或金属氧化物结构的催化剂. Beller等^[26b-26j]将邻菲罗啉、

金属盐前驱体和活性炭或氧化铝混合在一起通过高温热解过程制备出了一系列氮掺杂碳包覆金属或金属氧化物的包覆型催化剂. Zhou等^[26a]将氧化石墨烯加入含有 Co^{2+} 的双氰胺水溶液中, 形成 Co^{2+} -DCDA-GO的混合物, 经过两步高温焙烧得到氮掺杂的石墨烯负载氮掺杂碳包覆金属钴的催化剂.

离子液体也是一种很好的碳、氮前驱体, 本课题组^[30]将离子液体($[MCNIm][N(CN)_2]$)和铁盐($[FeN][NTF_2]$)引入到SBA-15的介孔孔道中, 然后经过碳化和移除SBA-15模板后得到了氮掺杂碳包覆氧化铁催化剂.

这种方法得到的产物中, 还存在一部分裸露的金属颗粒, 所以需要使用酸溶液除去这些可溶性的金属颗粒才能得到包覆型的催化剂. 从透射电子显微镜的结果可以看出, 碳层所包覆的内核可以是金属态, 也可以是氧化物, 此外碳层的厚度从几纳米到十几纳米变化不等^[26b].

3.1.2 一步原位引入金属、氮、碳

相比于前一种方法, 更为简单的方法是直接焙烧金属前驱体、含氮前驱体和碳前驱体的混合物. 最近, 本课题组^[31]通过直接焙烧硝酸钴、葡萄糖和三聚氰胺的混合物成功合成了氮掺杂石墨烯包覆的金属Co ($Co@NGS$)和氮掺杂碳管包覆的金属Co ($Co@NCNT$). 如图3所示, 整个过程可以分为四个步骤: (1) 三聚氰胺、葡萄糖和Co离子的预聚合过程; (2) 低温聚合($600^{\circ}C$)形成碳和 $g-C_3N_4$ 的混合物, 同时金属前驱体分解为金属氧化物嵌入到上述混合物中; (3) 进一步升

表 1 $M@CN$ 的合成方法

Table 1 The synthesis method of $M@CN$ catalyst

制备方法	前驱体	过程	优点	缺点	文献
一步热解法	金属前驱体、氮前驱体、碳载体	金属前驱体和氮前驱体与碳载体直接混合后焙烧	金属与氮同时引入	制备过程需要消耗较大的含氮前驱体焙烧后金属颗粒尺寸不易控制; 可形成还原态和氧化态; 金属颗粒或裸露或被含氮碳层包覆或形成单原子;	[14,26]
	金属前驱体、氮前驱体、碳前驱体	金属前驱体、氮前驱体和碳前驱体混合后再进行焙烧	避免碳载体的预合成过程		[21,27]
	金属有机骨架配合物	形成具有特定结构的金属-有机配合物后再进行焙烧	从原子层面使金属离子均匀分散在有机含氮配体中	金属-有机配合物的制备过程差异以及焙烧前驱体分解过程的复杂性, 制备产物结构可能存在单原子分散、碳包覆金属、负载型氧化物; MOF焙烧后的产物收率很低	[12,28]
后包覆法	—	金属负载型催化剂制备-包覆盖含氮的碳前驱体-焙烧	金属负载方法多样, 颗粒尺寸、分布、化学状态容易控制; 包覆过程容易控制	合成步骤繁冗	[16,29]

图3 一步法热解金属前驱体和碳氮前驱体合成氮掺杂碳包覆金属型催化剂^[31b] (网络版彩图)

Figure 3 Illustration of the procedure for the synthesis of the Co@NGS-T samples^[31b] (color online).

高温焙烧, 碳和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的混合物转化为含氮的碳材料包覆于金属氧化物表面, 同时高温下发生碳热还原反应, 金属氧化物被碳还原为金属颗粒; (4) 使用酸刻蚀掉裸露的金属颗粒, 最终形成含氮碳材料包覆金属Co的纳米结构。

Wang等^[21,27d]将金属盐、葡萄糖盐酸盐和三聚氰胺通过机械研磨过程物理混合在一起, 然后经高温焙烧过程制备出了氮掺杂碳包覆金属/金属氧化物的催化剂。M@CN纳米结构的形貌和催化性能与前驱体(碳源和金属盐种类)、升温速率、加热过程等因素有很大关系。在金属盐、葡萄糖盐酸盐和三聚氰胺的混合体系中, 使用醋酸钴时, 得到了片状结构, 而使用硝酸钴时, 产物中大部分为管状。我们前期的工作表明^[31], 增加金属前驱体的用量, 产物的形貌由片状转变为管状。Asefa等^[27b]以双氰胺和 CoCl_2 为前驱体, 将其混合后经 700°C 热解, 得到了氮掺杂碳纳米管包覆金属钴的催化剂。将Fe源和Ni源加入到三聚氰胺-草酸的混合溶液中, 在室温下搅拌12 h, 然后经过洗涤过滤干燥以及焙烧得到了氮掺杂碳部分包覆的FeNi双金属催化剂^[27h]。

除了氮掺杂碳包覆非贵金属外, 氮掺杂碳包覆贵金属型催化剂也可以通过这种方法得到。Hou等^[27g]通过直接裂解葡萄糖、三聚氰胺和 RuCl_3 的混合物得到了Ru颗粒尺寸分布均匀($2.5 \pm 1.0 \text{ nm}$)的少层氮掺杂碳包覆型催化剂(Ru@G-CS) (图4)。Wang等^[27i]通过直接裂解壳聚糖和 RuCl_3 的混合物也得到了Ru颗粒尺寸分布非常均匀的氮掺杂碳包覆催化剂(Ru@CN-800)。然而, 使用 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 作为金属源时, 只得到了没有被碳层包覆的负载型催化剂 Rh/N-C ^[27j]。

图4 一步法热解贵金属前驱体(钌)和碳氮前驱体合成氮掺杂碳包覆贵金属催化剂, (a-e) 高分辨透射电子显微镜, (c) 结构示意图, (f) Ru颗粒表面碳层数目统计^[27g] (网络版彩图)

Figure 4 HRTEM images (a-e), schematic illustration of the structure (c) and the number (f) of graphene layers over Ru NPs synthesized via calcination of RuCl_3 , glucose and melamine^[27g] (color online).

使用苯胺作为碳氮前驱体, Guo等^[32]通过先聚合再焙烧的方法制备出了 $\text{Pt@CN}_x/\text{CNT}$ 。在这些过程中, 酸处理过程是必要的, 以除去裸露的金属颗粒, 这也表明包覆过程中总有一部分金属没有被完全包覆, 酸处理过程不仅增加了合成步骤, 而且也造成金属元素的浪费。

3.1.3 具有特定结构的金属-氮-碳配合物作为前驱体

EDTA与金属具有很强的络合能力, 利用这一点, 可以预先形成EDTA与金属的络合物, 将其碳化后得到相应的M@CN。Deng等^[11]以 $\text{Na}_4\text{EDTA-CoNi}$ 的混合物为前驱体, 经先水热聚合再焙烧的过程得到了氮掺杂碳包覆CoNi合金的催化剂。由于存在没有完全包覆的金属合金颗粒, 所以焙烧后的样品仍需要经过酸洗处理, 以除去裸露的金属颗粒, 这种方法还可以拓展到单一金属元素形成的内核^[33]。

Corma等^[12]以 Na_2EDTA 和硝酸钴为前驱体, 并加入氢氧化钠, 通过先水热聚合再焙烧的方法得到了含缺陷的碳层包覆单一金属Co的催化剂, 与Deng等不同的是, Corma等得到的纳米结构中表面碳层含有缺陷, 这一点可以从HRTEM照片中观察到, 而且将该催化剂浸泡在酸性溶液中, 可以看到产生明显的气泡, 表明 H^+ 穿过碳层缺陷与金属内核发生了反应。

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)

是一类由周期性排列的金属离子/金属团簇中心与有机配体链接体通过配位作用形成的具有晶态结构的孔配位聚合物, 其本身的结构具有很强的可调性. 通过高温焙烧处理, 可以将MOFs转化为相应的碳基纳米材料^[34]. Li等^[28d~28f]以MOFs为前驱体, 通过直接热解过程制备出了一系列氮掺杂碳包覆金属型催化剂, 这些包覆型催化剂中金属颗粒被较厚的碳层包覆(图5), 且颗粒尺寸较大(10~20 nm). 以MOFs为前驱体的制备过程还存在产率很低的问题, 包括合成MOFs本身的收率以及焙烧后得到的碳基材料产率. 此外, 将MOFs结构直接在惰性气氛下焙烧, 由于其分解过程的复杂性, 有时能够得到单原子分散性催化剂^[35], 此处不再赘述. 目前还不清楚究竟什么原因会导致出现这种产物结构的复杂性, 需要进一步的研究. 本课题组制备出了结构明确的钯配位的氮杂环卡宾聚合物(P-Pd-NHC), 将其在高温下碳化后得到了Pd-N-C催化剂, 但是从TEM的结果看, 这种催化剂中金属均匀分散在碳载体表面, 形成了负载型结构, 而不是包覆型催化剂^[20a]. 由此可知, 一步焙烧法得到的催化剂其结构具有不确定性, 可以是包覆型, 也可以是负载型.

以上三种类型, 实际上均是通过先形成较稳定的金属-氮-碳混合物或配合物, 再经过预聚合和高温焙烧得到相应的M@CN纳米结构, 因此, 可以将金属、氮和碳同时引入到M@CN纳米结构中, 合成过程简单. 然而, (1) 该过程很难对最终产物中的颗粒尺寸、碳层厚度、碳层是否含有缺陷等性质进行有效控制; (2) 得到的碳层表面可能还存在MN_x (氮配位的金属) 结构; (3) 焙烧后的样品通常需要进过酸处理除去裸露的金属才能得到包覆型结构; (4) 一步焙烧后还可能得到负载型催化剂^[36]; (5) 采用与Beller等类似的过程,

图5 (a) 热解MOF结构合成氮掺杂碳包覆金属催化剂; (b) 高分辨透射电子显微镜照片^[28c] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic illustration of the process used for the synthesis of Ni@CN catalyst via carbonization of MOF structure. (b) High-resolution TEM image of a Ni particle coated with carbon layer^[28c] (color online).

Zhang等^[37]得到了单原子分散型催化剂. 因此, 由于前驱体类型的差异和焙烧过程中聚合物分解的复杂性, 焙烧后金属颗粒尺寸不易控制, 金属的状态可形成金属态, 也可能形成氧化态, 金属颗粒或裸露或被含氮碳层包覆或形成单原子, 这种结构的多样性, 导致确定反应过程中的活性位非常困难.

3.2 后包覆法

为了对碳层厚度、金属颗粒尺寸及金属的化学状态进行有效调控, 研究人员在负载金属型催化剂的制备方法基础上, 开发出了后包覆的方法来合成M@CN催化剂. 简单地讲, 该过程首先需要制备出金属负载型催化剂, 然后通过高温气相沉积或预聚合含氮的碳前驱体-再焙烧的手段在催化剂表面进行碳层包覆(图6).

Ding等^[29a]先通过浸渍法制备出了氧化铝负载的镍催化剂, 然后通过溶液聚合的方法将碳氮前驱体的聚合物包覆在催化剂表面, 经过焙烧后得到了氮掺杂碳包覆金属镍的催化剂(CN/Ni/Al₂O₃), 通过调节四氯化碳和乙二胺的用量, 可以调控所包覆碳层的厚度.

图6 后包覆法合成氮掺杂碳包覆金属型催化剂过程示意图(网络版彩图)

Figure 6 Illustration of synthesis for M@CN catalyst via post-coating method (color online).

Fei等^[16]首先将 CoCl_2 、氧化石墨烯(GO)和氨水通过水热过程制备出了石墨烯负载的氧化钴催化剂(CoO-G), 然后以甲烷为碳源、氨气为氮源通过高温气相沉积过程制备出了石墨烯负载的氮掺杂碳包覆金属钴的复合型催化剂(N-Co@G). Deng等^[13]以SBA-15为模板, 首先将金属浸渍于SBA-15的孔道中, 然后再以乙腈为前驱体, 在高温下将乙腈分解为碳氮源并沉积到浸渍了金属的SBA-15模板上, 最后除去模板得到少层氮掺杂碳材料包覆单金属或合金的催化剂. 在该过程中, 无法避免在SBA-15的孔道外壁也浸渍上金属, 因此经高温气相沉积过程后得到的产物中含有一定量的氮掺杂碳纳米管. 此外, 介孔二氧化硅(如SBA-15)虽然是一种应用非常广泛的硬模板, 但是需要使用氢氟酸或者氢氧化钠来去除, 这个过程可能将F元素或者Na元素引入到最终的产物中.

除了采用物理手段(孔道限域)来改变气相沉积过程中碳层的厚度以外, 近年来在催化剂制备过程中迅速发展起来的原子层沉积技术(ALD)在精确调控催化剂结构(膜厚度、颗粒尺寸等)方面表现出了非常大的优势. 本课题组^[38]采用ALD技术将具有一定缺陷的碳层成功地包覆在碳纳米管负载镍催化剂的表面, 而且通过改变操作参数可以控制镍表面的碳层厚度(3.3~22.5 nm). 虽然在制备结构明确的模型催化剂方面, ALD技术非常实用, 但是样品制备量小的缺陷限制了其在大规模制备催化剂方面的应用.

后包覆法具有较强的可控性, 该过程将金属沉积与碳层包覆分成两个步骤, 前者可以对颗粒尺寸和化学状态进行有效调控, 后者则可以通过改变实验条件(碳氮前驱体的用量或浓度、反应时间、焙烧温度和气氛等)实现对碳层厚度和石墨化程度及缺陷的调控. 此外, 相比于高温气相沉积过程, 溶液聚合的包覆手段更能避免金属颗粒的长大, 因为该过程是先将聚合物包覆在颗粒表面, 之后在焙烧的过程中金属颗粒表面的聚合物可以阻止/减弱金属颗粒的聚集.

除了前述的两大类方法外, 研究人员也采用电弧放电法制备出了碳或氮掺杂碳包覆金属型催化剂^[39], 如图7所示. 在电弧放电室中, 阳极采用铁棒(直径为6 mm, 长为120 mm), 阴极采用直径为8 mm的石墨棒. 在制备过程中, 先抽真空至5 Pa, 再充入 CH_4 和He (2:1摩尔比)至0.08 MPa. 在放电过程中, 保持电流为80 A, 并调节阴阳极之间的距离为2 mm. 当放电时间为

图7 电弧放电法制备M@CN催化剂过程的示意图^[39b] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic illustration for the arc-discharge method ^[39b] (color online).

55 mm时, 阳极消耗70 mm, 此时放电结束. 将从壁上刮下的黑色粉末收集, 并使用盐酸洗涤后得到碳包覆的金属铁. 在放电室中充入 CH_4 和He的同时, 充入 NH_3 , 即可制备出氮掺杂碳包覆金属铁的催化剂. 更换阳极材料为镍, 同样的过程即可得到氮掺杂碳包覆的金属镍催化剂.

4 M@CN在热催化反应中的应用

由于结构和电子性质的特殊性, 包覆型催化剂在加氢/氢转移、脱氢和氧化(偶联)反应中都有一定的应用. 事实上, 包覆型催化剂很早就有电催化过程中有广泛的应用, 此处不再赘述, 可以查阅相关文献^[40]. 与氮掺杂碳负载金属型催化剂相比, 包覆型催化剂具有明显的优越性: (1) 金属颗粒表面的碳层可以阻碍或减缓高温下金属颗粒的团聚长大; (2) 可防止在酸性催化体系中颗粒的流失; (3) 部分底物含有可以毒化金属颗粒的官能团, 而表层包覆碳层后可以使催化剂中的金属颗粒避免与底物直接接触.

4.1 加氢/氢转移反应

4.1.1 加氢反应

碳材料在催化反应中有很广泛的应用, 如脱氢反应、氧化反应、电催化过程等. 对其进行杂原子改性后, 不仅可以拓宽对底物的吸附范围, 而且能够调控其电子性质, 因而表现出更优异的催化性能^[2e,3a,4a]. 通常, 氢气的吸附解离需要在金属或者具有类贵金属性质的碳化物、硫化物等的表面进行^[41], 而碳材料被认为是很难解离氢气分子的(如氢气在单壁碳纳米管表

面的吸附非常弱, 几乎不会解离^[42]). 然而, 将碳材料包覆在金属表面, 碳层的电子性质会发生显著的变化^[39b], 这种变化可以显著降低氢气分子在碳层表面的活化能^[21,43].

Beller等^[26c]发现含氮碳层包覆的 Fe_2O_3 (Fe-phen/C)具有非常好的硝基化合物的加氢活性, 并将催化剂的活性位归结为 FeN_x 结构. 此后本课题组^[26b,26d]采用类似的方法制备出了含氮碳层包覆的氧化钴(cobalt oxide-nitrogen/carbon)催化剂, 其在硝基化合物和含氮杂环化合物的加氢反应中都表现出了优异的催化性能. Corma等^[12]使用表面含有缺陷的碳层包覆的金属钴作为催化剂, 在硝基苯乙烯的选择性加氢反应中表现出了非常好的加氢活性和 $-\text{NO}_2$ 加氢的选择性, 而且 $\text{C}=\text{C}$ 双键不会被加氢. H_2 - D_2 交换实验表明 H_2 通过缺陷处进入到内部, 并在金属表面活化解离, 而优异的 $-\text{NO}_2$ 加氢性能则来源于 $-\text{NO}_2$ 在催化剂表面的优先吸附. 由于催化剂结构中碳层表面存在缺陷(“孔道”), 因此氢气分子能够“穿过”碳层在金属表面解离活化, 因而该催化剂活性位结构比较明确(金属Co, 图8(a)). 此外, 碳层的存在可以减缓金属钴被空气氧化的速度以及增加对硝基化合物的吸附能力.

Ding等^[29a]将含氮碳材料包覆于金属镍表面($\text{CN}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), 并将其应用于含有酸性基团的硝基化合物的加氢过程. 相比于没有碳包覆的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 包覆含氮碳层(CN)后, 催化剂的在 $\text{pH}=2$ 的条件下仍能表现出非常好的加氢活性. 根据XPS、 H_2 - D_2 交换、核磁等实验, 我们认为在这种包覆结构中, 金属镍将电子传递给其表面的含氮碳层, 从而使其能够吸附解离氢气分子. 在这个反应中, CN和 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是没有活性的, 而包覆CN后, 活性显著提升, 这进一步证实了金属内核对表面碳层的电子调控作用, 使氢气分子能够在碳层表面吸附活化(图8(b)). 此外, 这种催化剂在乙炔加氢反应中也表现出了非常高的乙烯选择性, 而未包覆的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 则表现出了较差的乙烯选择性^[44]. Wang等^[21]将氮掺杂的碳纳米管包覆的金属钴催化剂应用于硝基苯加氢反应, 该催化剂不仅具有优异的催化活性, 而且具有较好的循环使用性能. 杂原子氮和金属钴的引入能够提高表面碳层的电子密度, 从而降低了碳对氢气分子的解离能, 且由于碳层的保护作用, 可以减少金属组分的流失, 保证催化剂具有较好的使用稳定性.

$\text{M}@\text{CN}$ 结构在费托合成过程中也表现出了较好

图8 (a) 表面含有缺陷的 $\text{Co}@\text{C}$ 催化剂催化对硝基苯乙烯选择性加氢反应示意图(H_2 分子通过缺陷“穿过”碳层在金属表面吸附活化)^[12]; (b) $\text{CN}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化硝基苯加氢反应过程示意图(H_2 分子不能“穿过”碳层, 而在碳层外表面吸附活化, 碳层能够保护金属可以防止其被酸性溶液蚀掉)^[29a] (网络版彩图)

Figure 8 (a) The illustration of possible reaction process for the selective hydrogenation of 3-nitrostyrene on $\text{Co}@\text{C}$ catalyst with coverage of defective carbon layers (H_2 could “permeate” carbon layer and be activated on the surface of metal) [12]. (b) Schematic illustration of the nitrobenzene hydrogenation on the $\text{CN}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst (H_2 could not “permeate” carbon layer and could be activated on the carbon layer. Besides, carbon layer can protect underlying metal from acid etching) [29a] (color online).

的催化性能^[39,45]. Huang等^[39a]利用电弧放电法制备出了多层石墨烯包裹的 γ -Fe颗粒($\text{Fe}@\text{G}$), 由于碳层的保护, $\text{Fe}@\text{G}$ 可以抵抗酸的腐蚀和空气的氧化. 这种催化剂具有较好的使用稳定性(40 h内 CO 的转化率保持在 $\sim 75\%$)和 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 及 C_5^+ 的收率. 催化活性可能来源于金属Fe对表面碳层的电子调控作用(Fe将电子传递到碳), 碳层表面增强的电子密度有助于氢气的吸附解离. 他们也利用同样的方法合成了 $\text{FeNi}_3@\text{CN}$ 催化剂, 并将其应用在 CO_2 加氢合成 CO 的过程中, CO_2 的转化率在200 h内没有明显的下降^[39b].

含氮碳材料包覆的贵金属催化剂($\text{Ru}@\text{G-CS}$)^[27g]能够在较温和的条件下实现苯酚类物质的选择性加氢. 例如, 在 20°C 、1 MPa H_2 的条件下, 该催化剂能够在反应6 h后, 将2-甲基苯酚完全转化为2-甲基环己醇. 对于含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键的不饱和化合物(如糠醛和5-羟基糠醛), 该催化剂可以选择性地将 $\text{C}=\text{O}$ 双键脱除, 得到2-甲基呋喃和2,5-二甲基呋喃.

4.1.2 氢转移反应

氢转移过程是另一种重要的加氢反应, 可以避免使用氢气所存在的潜在危险(氢气的可燃性、需要高温高压过程等). 通常使用的氢转移试剂包括异丙醇、甲酸铵、 PhSiH_3 、水合肼等^[46].

Li等^[28f]通过焙烧M-MOF得到了一系列氮掺杂碳包覆金属催化剂 $\text{M}@\text{CN}$ (其中 $\text{M}=\text{Cu}$ 、 Co 、 Ni 及其合金), 并将其应用在使用异丙醇(*i*-PrOH)作为氢源的苯甲腈加氢反应中, 表现出了较好的催化活性. 他们还发现, 异丙醇的用量对产物的选择性有明显的影响. 在该过程中, 杂原子氮的引入改善了催化剂的碱性, 既可以阻止胺的聚合, 也可以促进反应过程的进行.

甲酸也是一种环境友好的氢源, 既可以分解产生氢气, 也可以将氢直接转移到底物的不饱和和官能团中. Xia等^[27f]通过一步热解葡萄糖、三聚氰胺和氯化钴的混合物得到了氮掺杂碳包覆金属钴的催化剂($\text{Co}@\text{NC}$). 以甲酸为氢转移试剂, 该催化剂可以使香草醛转化为2-甲氧基-5-甲基苯酚(MMP), 即发生了醛基的加氢脱氧过程, 而没有发生醛到醇的加氢过程. 由于使用的甲酸具有酸性, 所以这种包覆型结构可以防止金属组分的流失, 保持其良好的催化活性.

4.2 氧化反应

选择性氧化是合成醇、环氧化物、醛、酮和酸等化合物和有机中间体的一类非常重要的反应, 在现代精细化工领域中扮演着非常重要的角色. 通常, 在醇的选择性氧化过程中加入额外的碱(如氢氧化钠、碳酸钠)来促进 $-\text{OH}$ 中 $\text{O}-\text{H}$ 键的断裂进而加快反应的进行^[47]. 此外, 碱的存在还能够减弱/移除有机酸在催化剂表面的吸附^[48]. 但是, 碱的存在不仅能够导致使 $\text{C}-\text{C}$ 键容易断裂的过氧化物的形成, 使主产物选择性降低, 而且使反应过程复杂化并产生对环境有害的废液. 因此, 探索在无碱或低碱条件下的新型绿色催化体系非常必要. 已有的理论计算和实验结果^[18]表明, 杂原子氮的引入能够改善碳材料的碱性, 使得纳米碳材料具有一定的碱性, 这就为“无碱”条件下的氧化反应提供了可能性.

Li等^[28c]将MOF衍生的氮掺杂碳包覆的Co基催化剂应用于醇的选择性氧化反应中, 这种催化剂能够在无碱条件下将苯乙醇及其衍生物较好地转化为相应的

醛(110°C , 1 bar空气, 48 h, 水作溶剂), 而对于直链醇、环己醇、苯甲醇及其衍生物则需要更长的反应时间(60~96 h). HRTEM结果显示, 金属Co被含氮的碳层紧紧包裹, 由此可以推测出醇的氧化过程发生在碳层表面. 氮的引入不仅提高了碱性, 有利于醇的脱氢过程, 而且能够促进金属的锚定, 阻止其团聚长大. Beller等^[26c]使用氮掺杂碳包覆的 Co_3O_4 催化剂($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}@\text{C}$), 在只使用0.2当量碳酸钠的条件下, 能够将苯甲醇和甲醇氧化偶联为苯甲酸甲酯(60°C , 1 bar O_2 , 24 h). 该催化剂具有较好的催化性能和使用稳定性, 而且能够催化多种底物发生氧化偶联过程, 尤其是在使用 K_3PO_4 作为碱的条件下, 还能够使得苯甲醇发生自身氧化偶联过程. 虽然该催化体系需要的碱量比较少, 但是碱的加入仍然是不可缺少的. Jiang等^[49]利用ZIF-67为前驱体, 通过碳化得到了氮掺杂碳包覆的金属钴催化剂($\text{Co-CoO}@\text{N-doped carbon}$), 这种催化剂也能在低碱(0.2当量的 K_2CO_3)的条件下使苯甲醇和甲醇氧化偶联为苯甲酸甲酯(80°C , 1 bar O_2 , 24 h). Li等^[50]通过焙烧MOF与 C_3N_4 的混合物得到了氮掺杂碳包覆金属钴($\text{Co}@\text{NC}$)的催化剂, 该催化剂能够在不加入碱的情况下将苯甲醇和甲醇氧化偶联为苯甲酸甲酯(60°C , 1 bar O_2 , 12 h). 他们指出, 由于Mott-Schottky效应的存在, 金属钴将电子传递到了表面碳层, 缺电子的Co不仅容易抓取底物中的氢, 且其对氧气分子具有较好的活化能力使得金属钴很容易再生.

除了能够催化醇的选择氧化/酯化过程, $\text{M}@\text{CN}$ 还能够有效地催化 $\text{C}-\text{H}$ 键的活化转化. MOF衍生的氮掺杂碳包覆的Ni基催化剂在叔丁基过氧化氢(TBHP)作为氧化剂的条件下能够活化乙苯分子中的侧链 $\text{sp}^3\text{C}-\text{H}$ 键, 其他碳氢化合物如二苯基甲烷、环辛烷、环己烷、四氢化萘等分子中的 $\text{sp}^3\text{C}-\text{H}$ 键亦能够被活化氧化形成相应的含氧化合物^[28e]. 在氧气作为氧化剂的条件下, Liu等^[27e]证实氮掺杂碳纳米管包覆的金属Co催化剂能够催化乙苯转化为相应的苯乙酮(0.8 MPa O_2 , 120°C , 5 h). 相比于碳纳米管催化剂^[51], 该催化体系的反应条件显然要温和得多. 碳纳米管包覆的金属铁催化剂, 在氧气作为氧化剂的条件下, 可以将环己烷催化氧化为己二酸^[52]. 此外, 这种包覆型催化剂还能催化烯烃的环氧化^[26c]、苯甲醇氨氧化及^[26h]四氢喹啉脱氢和喹啉的氧化脱氢过程^[31b,53].

4.3 活性位的确认

通常能够解离氢气分子的多为金属、碳化物、硫化物等催化剂, 而纳米碳材料或氮掺杂的纳米碳材料很难活化氢气分子. 在氧化反应中, 若氧气作为氧化剂, 在较高的温度和压力下, 碳材料可以活化氧气分子^[51]; 而在使用其他氧化剂如TBHP或双氧水的情况下, 碳材料可以在较低的温度下将底物催化氧化为相应的含氧化合物^[52].

对于包覆型催化剂, 存在两种可能的情况: (1) 由于金属对表面碳层电子性质的调控, 使得碳层电子密度升高, 氮原子的引入能够进一步提高碳层的电子密度, 因此, M@CN催化剂能够活化氢气分子. 理论计算^[21]表明完美的石墨烯(GP)对氢气的解离能高达1.85 eV, 而将其包覆在金属Co的表面后, Co⁰@GP对氢气的解离能下降到0.6 eV, 其原因是金属Co可以将电子转移到GP使得GP表面具有较高的电子密度. 将杂原子氮引入到表面GP后, Co⁰@NGP对氢气的解离能

下降到0.4 eV. Yermakov等^[43]通过理论计算也证明对于碳包覆的镍催化剂(Ni@C), 金属镍和存在于碳层表面的5-7-7-5元环(Stone-Wales缺陷)使得H₂分子能够在碳层处吸附解离, 而对于完美的石墨烯则没有这种现象, 这说明如果碳层表面没有可以让H₂分子“穿过”的孔道, 那么碳层表面的Stone-Wales缺陷以及引入的金属有助于降低碳层对H₂分子的活化能. (2) 金属颗粒表面包覆的碳层存在缺陷, 氢气或氧气分子可以“穿过”碳层在金属表面被解离, 解离后的活性物种再“穿过”碳层溢流至外表面.

表2列出了文献中报道的M@CN催化剂在氧化和还原反应中的可能的活性位结构. Ding等^[29a]认为氢气分子可以在碳层表面活化, 主要是因为被碳层包覆的金属镍将电子转移到了碳层表面, 增加了碳层的电子密度(实验上检测到了电子从金属镍转移到了碳层), 使碳层能够解离氢气分子. 将催化剂经过水热处理后, 其活性没有下降, 表明碳层能够很好地保护内部的金属, 而且酸性条件下(pH=2~4)该催化剂仍有良好的催

表2 M@CN在加氢和氧化反应中的活性位认识

Table 2 Understanding active sites in M@CN catalysts for hydrogenation and oxidation reaction

反应类型	反应	反应条件				官能团	活性位结构	参考文献
		温度	压力	反应时间	其他			
加氢反应	硝基苯加氢	120℃	1 MPa H ₂	2 h	pH=2~4	-NO ₂ 加氢	表层碳活化氢气	[29a]
	乙炔选择性加氢	300~650 K	0.46 kPa C ₂ H ₂ , 8.75 kPa C ₂ H ₄ , 9.2 kPa H ₂			-C≡C-加氢	表层碳活化氢气	[44]
	硝基苯加氢	110℃	3 MPa H ₂	2.5 h		-NO ₂ 加氢	表层碳活化氢气	[21]
	硝基苯加氢	120℃	50 bar H ₂	15 h		-NO ₂ 加氢	FeN _x	[26e]
	硝基苯乙烯选择性加氢	120~140℃	7~10 bar H ₂	5~15 h		-NO ₂ 被加氢形成-NH ₂ , 而-C=C-不加氢	被包覆的金属	[12]
	喹啉加氢	110~140℃	3 MPa H ₂	3~15 h		杂环中-C=C-加氢	被包覆的金属	[27d]
	喹啉加氢	140℃	4 MPa H ₂	12~24 h		杂环中-C=C-加氢	被包覆的金属	[31b]
氧化反应	CO+H ₂	553 K	0.64 MPa CO, 1.28 MPa H ₂ , 0.08 MPa Ar	40 h		CO加氢	表层碳活化氢气	[39]
	苯乙醇氧化	100℃	1 bar 空气	24 h	base-free	-OH被氧化为C=O	氮和金属钴的协同作用	[28c]
	苯甲醇氧化酯化	60℃	1 bar O ₂	1 h	base-free	-OH被氧化酯化为酯	被包覆的缺电子的钴	[50]
	苯甲醇氧化酯化	80℃	1 bar O ₂	24 h	K ₂ CO ₃ (0.2 eqv.)	-OH被氧化酯化为酯	含氮多孔碳包覆的表面 部分氧化的金属钴	[49]
	乙苯氧化	120℃	0.8 MPa O ₂	5 h		C-H键被氧化为C=O	金属钴为活性位, 氮有利于金属钴的分散	[27e]
	喹啉氧化脱氢	100℃	0.1 MPa air	12 h		杂环中C-H键的氧化脱氢	碳层表面活化氧气分子	[53]
	喹啉氧化脱氢	80℃	0.1 MPa O ₂	6 h	K ₂ CO ₃ (1 eqv.)	杂环中C-H键的氧化脱氢	碳层表面活化氧气分子	[31b]

化性能和循环性能, 说明 H^+ 不能穿过碳层去刻蚀金属, 而且氢气分子是在碳表面解离活化的. 结合理论计算, 他们提出碳层表面的吡啶氮最可能是吸附并活化氢气的活性位, 而包裹的金属镍能够降低吡啶氮对氢气分子的吸附能^[44]. 氮掺杂的碳纳米管包覆的金属钴催化剂在硝基苯还原中所表现的优异的催化性能说明没有金属修饰的碳材料是没有加氢活性的, 金属钴和氮的引入共同提高了表层碳的电子密度, 从而使其能够活化氢气分子^[21]. 同样是在硝基苯还原反应中, Beller等^[26c]则认为氮掺杂碳层包覆的氧化铁(Fe-phen/C-800)的催化活性则来源于 FeN_x , 而Zhang等^[55]认为 CoN_x 与包覆在金属钴表面的碳层之间的协同作用对反应起了非常重要的作用, 但是他们都没有明确指出 MN_x 所存在的位置, 究竟是在碳层的外表面还是在氮与金属配位的金属-碳界面处. 此外, 因为氮配位的金属(MN_x)本身就能表现出较好的催化性能^[56], 所以在M@CN催化剂中, 需要考虑碳层表面是否存在 MN_x 结构. 对于碳层表面存在缺陷的M@CN催化剂, Corma等^[12]的研究结果认为氢气分子可以通过碳层表面的缺陷在金属表面解离活化, 然后再穿过碳层溢流在外表面使得吸附的底物被加氢.

在氧化反应中, M@CN的活性结构通常被认为是氮和金属或氧化物之间的协同催化作用. Jiang等^[49]认为在含氮多孔碳包覆的表面部分氧化的金属钴催化剂中, 反应物和氧气可以通过含氮碳层的多孔结构在金属表面反应, 然后通过多孔结构扩散至催化剂外表面, 金属表面包覆的碳层可以阻止金属颗粒的团聚. 在乙苯氧化反应中, Liu等^[27e]认为氮掺杂的碳纳米管包覆的金属钴催化剂的活性位是金属钴, 氮的引入能够有效地分散金属颗粒. Li等^[50]认为在含氮碳层包覆的金属钴催化剂结构中, 金属与含氮碳层之间存在着显著的电子转移过程, 这使得所包覆的金属钴呈现缺电子状态, 增强了其对氧气分子的活化能力. 使用盐酸处理后的催化剂其催化活性几乎为零, ICP测试表明酸处理后金属Co损失约53%, 反应物和氧气可以透过较薄的碳层进入到金属和碳的界面. 而被较厚的碳层包覆的金属钴是没有活性的. 相反, 在喹啉的氧化脱氢过程中, Beller等^[53]认为包覆在 Fe_xO_y 表面的含氮碳层能够将吸附的 O_2 还原为 $\bullet O_2^-$, 进而完成底物的氧化脱氢过程, 在该催化剂中, 碳层的厚度有1.5~2.7 nm. 事实上, 氮掺杂的纳米碳材料^[56,57]在以TBHP为氧化剂的

条件下也能够活化 sp^3C-H 键并将其氧化为相应的含氧化合物, 该过程中氮的引入了活化了其周围的碳原子, 使其能够活化TBHP形成活性的过氧物种. 而在较高的温度和氧分压下, 碳纳米管可以活化氧气分子, 进而使乙苯转化为相应的含氧化合物^[51].

为了揭示氮掺杂碳包覆金属催化剂在氧化/加氢反应过程中的活性位, 本课题组^[31b]通过一步焙烧的方法制备出氮掺杂石墨烯壳包覆的金属钴催化剂, 并系统地研究了其在四氢喹啉的氧化脱氢过程和喹啉的加氢过程中的催化行为. 首先, 通过HRTEM表征确认了金属颗粒被含氮石墨烯壳紧密地包覆, 而且该石墨烯壳不存在多孔结构. 其次, 我们发现这种催化剂在这两个“相反”过程中的活性位是不同的. 在氧化脱氢过程中, SCN^- 毒化后的Co@NGS (氮掺杂碳包覆的金属钴)虽然活性有所下降, 但是仍然具有较高的活性, 而 SCN^- 毒化后的NGS (氮掺杂碳)的催化性能并没有明显的下降, 因此包覆在金属Co表面的氮掺杂碳壳是氧化反应中的活性位, 金属Co和N的引入能够调节碳壳的电子性质, 提高其电子密度, 进而能够更有效地活化氧气分子. 吸附氧气分子前后的催化剂的红外光谱也证实了吸附的氧气在碳表面发生了解离. 在加氢过程中, NGS (氮掺杂碳)本身不具有加氢活性, 而 SCN^- 毒化后的Co@NGS几乎失去了催化活性, 因此被碳壳包覆的金属Co是反应过程的活性位, 表面的碳层能够保护金属防止其团聚和流失. 这虽然在一定程度上阐释了M@CN催化剂在加氢和氧化反应中的活性位起源, 但是仍存在问题: 氢气分子是如何“穿过”碳层在金属表面活化的, 活化后的活性氢原子是如何溢流至碳层表面并使底物分子被加氢的; 如果碳层表面存在缺陷, 那么氧气分子为何没有“穿过”碳层而在金属表面被活化.

Yu等^[52]认为不能简单地将活性位归结于某一个位点, 如碳、氮或金属, 而氮和金属的引入能够显著改变碳的电子性质, 反映这一变化的参数可以使用功函数来表示^[58]. 在环己烷选择氧化过程中, 环己烷氧化的速率与功函数成反比, 也就是说, 功函数越大, 反应的速率就越小. 这种构效关系表明如果电子越容易从催化剂表面传递, 那么环己烷的氧化过程也就越快. 反应过程中在催化剂表面形成CNT-环己基过氧化氢自由基超分子化合物(CNT-cyclohexoyl hydroperoxide-radical super-molecular complex)是反应最为重要的一步.

因此, 由于包覆结构的复杂性, 目前对于其在加氢和氧化反应中的活性位认识还存在比较大的争议. 图9显示了几种可能的活性中心, 包括金属-氮的配位结构(MN_x)、掺杂的杂原子氮、碳的边缘或缺陷、与碳包覆金属结构. (1) 若碳层表面没有缺陷或者孔道, 则氢气和氧气会在电子密度增强的碳表面解离, 因为对于完美的石墨层而言, 这些小分子无法“穿过”碳层进入到金属表面^[17]; (2) 若碳层表面存在孔道(多孔碳包覆的金属催化剂), 则氢气或氧气需要穿过碳层在金属表面解离然后再溢流至碳层外表面; (3) 一步法合成的包覆材料中, 对碳层表面是否存在 MN_x 结构的讨论较少, 但是其本身也具有较好的催化活性; (4) 氮掺杂碳材料在氧化反应中也具有较好的催化活性, 因此, 在 $M@CN$ 的碳层表面, 这种掺杂原子对氧化反应的贡献也需要考虑. 对于 $M@CN$ 催化剂, 无论哪一种情况(尤其是在加氢反应中), 金属都起了很重要的作用——与碳层之间的电子相互作用, 改变了金属和碳层的电子密度, 进而提高了催化剂对氢气和氧气分子的活化能力. 此外, 理论上讲^[11], 这种电子传递作用会随着碳层厚度的增加而减弱(当碳层厚度大于3层时, 最外层碳的电子密度已经不受金属的影响了), 但是在实验上发现即使碳层厚度大于5 nm时, 催化剂仍然表现出较好的催化氧化性能^[28c]. 因此, 碳层所起到的作用除了保

护金属, 防止其泄漏、减缓其氧化等, 在催化过程中也能作为活性位点.

5 金属(M)与氮掺杂碳层(CN)之间的相互作用研究

从前面的叙述中可以看出, $M@CN$ 在氧化和加氢反应中表现出的良好的催化性能, 与其特殊的包覆结构有很大的关系. 这种特殊的结构赋予了M或CN新的电子状态, 使得M或CN能够更容易吸附/活化底物分子. 目前已报道的文献没有单独研究M与CN之间的相互作用, 大多是在研究催化剂构效关系过程中, 通过XPS (包括价带谱)、程序升温脱附、理论计算等手段来理解M与CN之间的相互作用对其性能的影响^[11,17,21,29a,43,44,50].

目前普遍认为电子是从M转移到包覆的CN, 导致M呈缺电子状态, 而CN呈富电子状态. Li等^[50]通过XPS检测到了金属Co 2p峰(~780 eV)和N 1s峰(~398.7 eV)的化学位移, 且随着氮含量的增加, Co 2p向更高的结合能方向移动, 证明了Co与CN之间的电子相互作用. 导致这种电子相互作用的主要原因是金属Co与氮掺杂碳(CN)之间的功函数不同, 电子从功函数低的Co转移到功函数相对较高的CN. 基于此, 他们提出了Mott-Schottky模型, 如图10所示. Ding等^[29a]在这方面做了较为系统的表征. 如图11所示, 与CN/ Al_2O_3 的价带值(1.54 eV)相比, CN/Ni/ Al_2O_3 的价带值下降为0.51 eV, 而且, Ni 2p XPS的两个峰归属为 $Ni^{\delta+}$, 表明Ni与CN之间存在相互作用. 这种相互作用的结果就是电子从Ni转移到CN, 使得CN富电子, 进而能够活化 H_2 分子. H_2/D_2 程序升温吸脱附实验表明在CN/Ni/ Al_2O_3 表面出现了HD物种, 证明了 H_2 能够在CN/Ni/ Al_2O_3 表面解离. H_2 处理后的CN/Ni/ Al_2O_3 , 其FTIR谱图中在3050~3790 cm^{-1} 出现了较宽的峰(N-H), 说明氮原子是 H_2 吸附解离的位点.

在理论计算方面, Deng等^[11]计算了CoNi@C的电子势, 结果表明靠近CoNi一侧的碳具有更低的电势, 而催化剂表面能够稳定 H^* 的原因可归功于电子密度增加的碳层. 此外氮原子的引入能够进一步降低 H^* 的吸附自由能, 说明金属与氮能够协同地促进 H^* 在碳壳表面的吸附. 他们通过计算还发现, CoNi的电子传递作用与包覆碳层的厚度有关. 当碳层厚度大于3时, 这

图9 $M@CN$ 催化剂在加氢和氧化反应中可能的活性位(网络版彩图)

Figure 9 Possible active sites in $M@CN$ catalyst for hydrogenation and oxidation reaction (color online).

图 10 (a) Co@NC的Mott-Schottky模型示意图; (b) Co@NC-x的N 1s精细谱; (c) Co@NC-x的Co 2p 精细谱^[50] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Schematic illustration of Mott-Schottky-type contact of Co@NC; (b) N 1s and (c) Co 2p XPS spectra of Co@NC-x ^[50] (color online).

图 11 (a) CN/Ni/Al₂O₃和CN/Al₂O₃的价带谱; (b) H-D交换实验^[29a] (网络版彩图)

Figure 11 (a) The valence band spectra of CN/Ni/Al₂O₃ and CN/Al₂O₃; (b) H-D exchange profiles of the samples ^[29a] (color online).

种传递作用就非常弱了(图12)。

为了理解H₂在M@CN表面的解离过程, Wang等^[21]构建了石墨烯、石墨烯包覆金属钴和氮掺杂石墨烯包覆金属钴三种模型, 并计算出了H₂分子在这三种模型表面的解离能, 结果表明H₂在Co@NGP表面具有最低的H₂解离能, 这也说明金属改变了包覆在其表

图 12 在包覆1~3层石墨烯后CoNi合金电子密度的分布图^[11] (网络版彩图)

Figure 12 Redistribution of the electron densities after the CoNi clusters have covered by one to three layers of graphene ^[11] (color online).

面碳层的电子性质, 使其能够解离H₂, 而氮的引入能够进一步促进H₂的解离过程. Ding等^[44]通过DFT计算了吡啶氮、石墨氮和吡咯氮的费米能级和DOS(态密度), 发现吡啶氮可能是最合适的H₂解离位点. 他们还进一步建立了9种不同的模型, 计算了金属镍对三种不同类型氮物种解离H₂能力的影响. 与石墨氮相比, 吡啶氮和吡咯氮都容易吸附H₂, 然而吸附在吡咯氮处的H₂具有很高的解离能, 因此, 他们认为吡啶氮是H₂分子在M@CN催化剂表面的吸附解离活性位. Yermakov等^[43]通过理论计算发现, 对于没有氮掺杂的碳包覆镍催化剂(Ni@C), 存在于碳层表面的Stone-Wales缺陷处的碳原子也能够解离H₂分子.

除了上述提到的情况外, Fu等^[17]总结了包覆在金属表面的石墨烯等二维材料的物理化学性质, 发现金属与石墨烯之间的二维区域可以形成一个二维纳米反应器, 这些纳米反应器的“限域效应”有利于催化反应的发生. 当然, H₂、CO、H₂O等分子只能借助二维材料的缺陷进入到这些空间.

6 总结与展望

碳包覆金属催化剂近些年来在催化领域中发挥着越来越重要的作用, 受到了越来越多的研究人员的青睐和重视. 本文主要介绍了碳包覆金属催化剂的结构、性质、制备方法及其在氧化、还原反应中的应用, 关键点如下.

(1) 包覆在碳层内部的金属能够增加表层碳的电子密度, 而氮的引入能够进一步增强碳层的电子密度.

(2) 有多种合成途径可以得到这种包覆型催化剂,

通常的一步合成过程在焙烧之后还需要进行酸处理过程以除去裸露的金属颗粒, 不仅增加了合成步骤, 而且降低了金属的利用率; 目前能够有效调控M@CN结构(如碳层厚度, 金属颗粒尺寸等)的方法是后包覆法, 相关的研究还需要深入地进行。

(3) 这种包覆型催化剂能够有效地活化氧气或氢气分子, 极大地扩展碳基催化剂在催化反应中的应用, 尤其是在加氢反应中的应用。

研究人员在发展新颖的、简单的碳包覆金属催化剂合成方法以及拓展其在催化反应中的应用方面取得了很大的进展, 我们认为目前还存在一些问题需要进一步研究。

(1) 发展有效的合成方法以避免酸处理过程, 从而提高金属的利用效率。

(2) 如何有效控制碳层的厚度. 理论研究表明金属与碳层之间的电子传递效率与碳层的厚度密切相关, 碳层越厚, 金属与碳层之间电子的传递过程就越弱. 但是实验发现, 即使被较厚的碳层包覆的金属颗粒, 也具有较好的催化活性. 基于前述讨论, 我们认为有两种方式可能实现对碳层厚度的控制: i) 后包覆法, 除了已报道的乙二胺和四氯化碳聚合法, 还可以选择其他前驱体如苯胺、吡咯、三聚氰胺-甲醛等, 先使其在金属表面聚合, 然后通过程序升温的手段使金属表面的聚合物逐步分解, 并形成含氮的碳层. ii) 对于一步热解法, 程序升温的条件(温度、气氛、升温速率等)非常重要, 首先需要制备出结构明确的聚合物, 然后采用程序升温-逐步焙烧的手段对其碳化过程进行细致的调控, 有

可能实现含氮碳层在金属表面均匀的包覆。

(3) 同样的合成法既能够得到碳包覆金属结构, 也能够得到单原子负载型结构, 因此需要理解碳包覆金属结构的形成过程。

(4) 在HRTEM下观察到的“完整的”石墨层是否存在缺陷(如5-7-7-5元环), 这一点对于理解氢气和氧气是在碳层表面解离, 还是“穿过”碳层在金属表面解离非常重要。

(5) 目前M@CN催化剂在氧化和还原(加氢)反应中都有一定的应用, 但是催化剂活性位结构仍然不明确. 对于碳层表面存在多孔结构的包覆型催化剂而言, 可以明确其活性位结构是被包覆的金属, 碳层与金属之间的电子传递作用增加了金属对小分子氧气和氢气的活化能力; 对于碳层不存在多孔结构的包覆型催化剂, 碳层表面和被包覆的金属都被认为是可能的活性位, 得到不同结论的主要原因是氧气或氢气能否“穿过”碳层进入到金属表面. 因此, 需要从以下4个方面做进一步探索: i) 制备出结构明确的包覆型结构; ii) 确认碳层是否含有多孔结构, 是否存在缺陷(如5-7-7-5元环、八元环等)以及是否存在 MN_x , 这样就能单地去研究M@CN催化剂的活性起源; iii) 建立合适的理论模型, 从理论计算的角度去理解氧气或氢气在M@CN催化剂表面的吸附解离过程; iv) 建立动力学模型, 对动力学参数(如活化能、反应级数等)与催化剂结构和性质(缺陷、氮掺杂、包覆、功函数等)进行合理关联, 找到反应的构效关系, 进一步理解催化剂活性位的本质。

致谢 感谢黄瑞博士参与本文的讨论和后期的修改。

参考文献

- Schlögl R. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3465–3520
- (a) Wildgoose GG, Banks CE, Compton RG. *Small*, 2006, 2: 182–193; (b) Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. *Chem Rev*, 2006, 106: 1105–1136; (c) Dreyer DR, Bielawski CW. *Chem Sci*, 2011, 2: 1233–1240; (d) Auer E, Freund A, Pietsch J, Tacke T. *Appl Catal A-General*, 1998, 173: 259–271; (e) Su DS, Perathoner S, Centi G. *Chem Rev*, 2013, 113: 5782–5816; (f) Pham-Huu C, Ledoux MJ. *Top Catal*, 2006, 40: 49–63
- (a) Centi G, Perathoner S, Su DS. *Catal Surv Asia*, 2014, 18: 149–163; (b) Xiong H, Jewell LL, Coville NJ. *ACS Catal*, 2015, 5: 2640–2658
- (a) Kong XK, Chen CL, Chen QW. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 2841–2857; (b) Duan J, Chen S, Jaroniec M, Qiao SZ. *ACS Catal*, 2015, 5: 5207–5234; (c) Paraknowitsch JP, Thomas A. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2839–2855
- (a) Chan LH, Hong KH, Xiao DQ, Lin TC, Lai SH, Hsieh WJ, Shih HC. *Phys Rev B*, 2004, 70: 125408–125415; (b) Czerw R, Terrones M, Charlier JC, Blase X, Foley B, Kamalakaran R, Grobert N, Terrones H, Tekleab D, Ajayan PM, Blau W, Rühle M, Carroll DL. *Nano Lett*, 2001, 1: 457–460; (c) Ewels CP, Glerup M. *J Nanosci Nanotech*, 2005, 5: 1345–1363; (d) Maldonado S, Morin S, Stevenson KJ. *Carbon*, 2006, 44:

- 1429–1437; (e) Wang H, Maiyalagan T, Wang X. *ACS Catal*, 2012, 2: 781–794; (f) Li Z, Yang X, Tsumori N, Liu Z, Himeda Y, Autrey T, Xu Q. *ACS Catal*, 2017, 7: 2720–2724; (g) Liu B, Yao H, Song W, Jin L, Mosa IM, Rusling JF, Suib SL, He J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4718–4721; (h) Bi QY, Lin JD, Liu YM, He HY, Huang FQ, Cao Y. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11849–11853; (i) Wang GH, Cao Z, Gu D, Pfänder N, Swertz AC, Spliethoff B, Bongard HJ, Weidenthaler C, Schmidt W, Rinaldi R, Schüth F. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8850–8855; (j) Li MM, Deng J, Lan YK, Wang Y. *Chem Select*, 2017, 2: 8486–8492
- 6 (a) Lin R, Kaiser SK, Hauert R, Pérez-Ramírez J. *ACS Catal*, 2018, 8: 1114–1121; (b) Tian GL, Zhang Q, Zhang B, Jin YG, Huang JQ, Su DS, Wei F. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5956–5961; (c) Wang J, Liu H, Diao J, Gu X, Wang H, Rong J, Zong B, Su DS. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2305–2313; (d) Gao Y, Hu G, Zhong J, Shi Z, Zhu Y, Su DS, Wang J, Bao X, Ma D. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2109–2113; (e) Jin X, Balasubramanian VV, Selvan ST, Sawant DP, Chari MA, Lu GQ, Vinu A. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7884–7887; (f) Li XH, Chen JS, Wang X, Sun J, Antonietti M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8074–8077
- 7 (a) Cao Y, Mao S, Li M, Chen Y, Wang Y. *ACS Catal*, 2017, 7: 8090–8112; (b) Li M, Xu F, Li H, Wang Y. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 3670–3693
- 8 (a) Bayatsarmadi B, Zheng Y, Vasileff A, Qiao SZ. *Small*, 2017, 13: 1700191–1700210; (b) Campelo JM, Luna D, Luque R, Marinas JM, Romero AA. *ChemSusChem*, 2009, 2: 18–45
- 9 Hu X, Wu Y, Li H, Zhang Z. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 9603–9607
- 10 Deng D, Yu L, Chen X, Wang G, Jin L, Pan X, Deng J, Sun G, Bao X. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 371–375
- 11 Deng J, Ren P, Deng D, Bao X. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2100–2104
- 12 Liu L, Concepción P, Corma A. *J Catal*, 2016, 340: 1–9
- 13 Cui X, Ren P, Deng D, Deng J, Bao X. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 123–129
- 14 Wang J, Wang G, Miao S, Li J, Bao X. *Faraday Discuss*, 2014, 176: 135–151
- 15 Zou X, Huang X, Goswami A, Silva R, Sathe BR, Mikmeková E, Asefa T. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4372–4376
- 16 Fei H, Yang Y, Peng Z, Ruan G, Zhong Q, Li L, Samuel ELG, Tour JM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 8083–8087
- 17 Fu Q, Bao X. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 1842–1874
- 18 (a) Li B, Sun XY, Su D. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 6691–6694; (b) Jin X, Balasubramanian VV, Selvan ST, Sawant DP, Chari MA, Lu GQ, Vinu A. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7884–7887
- 19 Xu X, Li Y, Gong Y, Zhang P, Li H, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16987–16990
- 20 (a) Li Z, Liu J, Huang Z, Yang Y, Xia C, Li F. *ACS Catal*, 2013, 3: 839–845; (b) Li Z, Liu J, Xia C, Li F. *ACS Catal*, 2013, 3: 2440–2448
- 21 Wei Z, Wang J, Mao S, Su D, Jin H, Wang Y, Xu F, Li H, Wang Y. *ACS Catal*, 2015, 5: 4783–4789
- 22 Li JL, Meng Y, Wang J, Li FW. *J Mol Catal (China)*, 2017, 31: 419–427
- 23 (a) Mao H, Peng S, Yu H, Chen J, Zhao S, Huo F. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 5847–5851; (b) Erokhin AV, Lokteva ES, Yermakov AY, Boukhvalov DW, Maslakov KI, Golubina EV, Uimin MA. *Carbon*, 2014, 74: 291–301
- 24 (a) Aksoylu AE, Freitas MMA, Figueiredo JL. *Appl Catal A-General*, 2000, 192: 29–42; (b) Zhang L, Liu H, Huang X, Sun X, Jiang Z, Schlögl R, Su D. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 15823–15826; (c) Zhang L, Wen G, Liu H, Wang N, Su DS. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2600–2606; (d) Lei Y, Lee S, Low KB, Marshall CL, Elam JW. *ACS Catal*, 2016, 6: 3457–3460; (e) Shi W, Zhang B, Lin Y, Wang Q, Zhang Q, Su DS. *ACS Catal*, 2016, 6: 7844–7854
- 25 (a) Qiao B, Wang A, Yang X, Allard LF, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T. *Nat Chem*, 2011, 3: 634–641; (b) Cheng Y, Zhao S, Johannessen B, Veder JP, Saunders M, Rowles MR, Cheng M, Liu C, Chisholm MF, De Marco R, Cheng HM, Yang SZ, Jiang SP. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706287–1706294
- 26 (a) Zhou W, Zhou J, Zhou Y, Lu J, Zhou K, Yang L, Tang Z, Li L, Chen S. *Chem Mater*, 2015, 27: 2026–2032; (b) Chen F, Surkus AE, He L, Pohl MM, Radnik J, Topf C, Junge K, Beller M. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11718–11724; (c) Banerjee D, Jagadeesh RV, Junge K, Pohl MM, Radnik J, Bruckner A, Beller M. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4359–4363; (d) Westerhaus FA, Jagadeesh RV, Wienhöfer G, Pohl MM, Radnik J, Surkus AE, Rabeah J, Junge K, Junge H, Nielsen M, Brückner A, Beller M. *Nat Chem*, 2013, 5: 537–543; (e) Jagadeesh RV, Surkus AE, Junge H, Pohl MM, Radnik J, Rabeah J, Huan H, Schünemann V, Brückner A, Beller M. *Science*, 2013, 342: 1073–1076; (f) Pisiewicz S, Stemmler T, Surkus AE, Junge K, Beller M. *ChemCatChem*, 2015, 7: 62–64; (g) Stemmler T, Surkus AE, Pohl MM, Junge K, Beller M. *ChemSusChem*, 2014, 7: 3012–3016; (h) Jagadeesh RV, Junge H, Beller M. *Nat Commun*, 2014, 5: 4123–4130; (i) Formenti D, Topf C, Junge K, Ragaini F, Beller M. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 4473–4477

- 27 (a) Shi JJ, Wang YY, Du WC, Hou ZY. *Carbon*, 2016, 99: 303–337; (b) Zou XX, Huang XX, Goswami A, Silva R, Sathe BR, Mikmekova E, Asefa T. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4372–4376; (c) Dai XP, Li ZZ, Ma YD, Liu MZ, Du KL, Su HX, Zhuo HY, Yu L, YSun H, Zhang X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 6439–6448; (d) Wei ZZ, Chen YQ, Wang J, Su DF, Tang MH, Mao SJ, Wang Y. *ACS Catal*, 2016, 6: 5816–5822; (e) Lin X, Nie Z, Zhang L, Mei S, Chen Y, Zhang B, Zhu R, Liu Z. *Green Chem*, 2017, 19: 2164–2173; (f) Yang H, Nie R, Xia W, Yu X, Jin D, Lu X, Zhou D, Xia Q. *Green Chem*, 2017, 19: 5714–5722; (g) Shi J, Zhao M, Wang Y, Fu J, Lu X, Hou Z. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5842–5848; (h) Kong X, Fang Z, Bao X, Wang Z, Mao S, Wang Y. *J Catal*, 2018, 367: 139–149; (i) Cao Y, Zhao B, Bao X, Wang Y. *ACS Catal*, 2018, 8: 7077–7085; (j) Cao Y, Tang M, Li M, Deng J, Xu F, Xie L, Wang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 9894–9902
- 28 (a) Yang Y, Lun Z, Xia G, Zheng F, He M, Chen Q. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3563–3571; (b) Hu L, Zhang R, Wei L, Zhang F, Chen Q. *Nanoscale*, 2015, 7: 450–454; (c) Bai C, Li A, Yao X, Liu H, Li Y. *Green Chem*, 2016, 18: 1061–1069; (d) Long J, Shen K, Chen L, Li Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10254–10262; (e) Zhou Y, Long J, Li Y. *Chin J Catal*, 2016, 37: 955–962; (f) Long J, Shen K, Li Y. *ACS Catal*, 2016, 7: 275–284
- 29 (a) Fu T, Wang M, Cai W, Cui Y, Gao F, Peng L, Chen W, Ding W. *ACS Catal*, 2014, 4: 2536–2543; (b) Chung DY, Jun SW, Yoon G, Kwon SG, Shin DY, Seo P, Yoo JM, Shin H, Chung YH, Kim H, Mun BS, Lee KS, Lee NS, Yoo SJ, Lim DH, Kang K, Sung YE, Hyeon T. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15478–15485
- 30 Li Z, Li G, Jiang L, Li J, Sun G, Xia C, Li F. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1494–1498
- 31 (a) Li J, Liu G, Shi L, Xing Q, Li F. *Green Chem*, 2017, 19: 5782–5788; (b) Li J, Liu G, Long X, Gao G, Wu J, Li F. *J Catal*, 2017, 355: 53–62
- 32 Guo L, Jiang WJ, Zhang Y, Hu JS, Wei ZD, Wan LJ. *ACS Catal*, 2015, 5: 2903–2909
- 33 Kramer S, Mielby J, Buss K, Kasama T, Kegnaes S. *ChemCatChem*, 2017, 9: 2930–2934
- 34 Xuan CJ, Wang J, Zhu J, Wang DL. *Acta Phys-Chim Sin*, 2017, 33: 149–164
- 35 (a) Xiao M, Zhu J, Ma L, Jin Z, Ge J, Deng X, Hou Y, He Q, Li J, Jia Q, Mukerjee S, Yang R, Jiang Z, Su D, Liu C, Xing W. *ACS Catal*, 2018, 8: 2824–2832; (b) Yan C, Li H, Ye Y, Wu H, Cai F, Si R, Xiao J, Miao S, Xie S, Yang F, Li Y, Wang G, Bao X. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1204–1210
- 36 Yang Y, Gao G, Zhang X, Li F. *ACS Catal*, 2014, 4: 1419–1425
- 37 Zhang L, Wang A, Wang W, Huang Y, Liu X, Miao S, Liu J, Zhang T. *ACS Catal*, 2015, 5: 6563–6572
- 38 Gao G, Sun P, Li Y, Wang F, Zhao Z, Qin Y, Li F. *ACS Catal*, 2017, 7: 4927–4935
- 39 (a) Wang C, Zhai P, Zhang Z, Zhou Y, Ju J, Shi Z, Ma D, Han RPS, Huang F. *Part Part Syst Charact*, 2015, 32: 29–34; (b) Bi Q, Wang X, Gu F, Du X, Bao H, Yin G, Liu J, Huang F. *ChemSusChem*, 2017, 10: 3044–3048
- 40 Wang J, Xu F, Jin H, Chen Y, Wang Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605838–1605873
- 41 (a) Ardakani SJ, Liu X, Smith KJ. *Appl Catal A-General*, 2007, 324: 9–19; (b) Liu G, Robertson AW, Li MMJ, Kuo WCH, Darby MT, Muhieddine MH, Lin YC, Suenaga K, Stamatakis M, Warner JH, Tsang SCE. *Nat Chem*, 2017, 9: 810–816
- 42 Dag S, Ozturk Y, Ciraci S, Yildirim T. *Phys Rev B*, 2005, 72: 155404–155412
- 43 Yermakov AY, Boukhvalov DW, Uimin MA, Lokteva ES, Erokhin AV, Schegoleva NN. *ChemPhysChem*, 2013, 14: 381–385
- 44 Fu T, Wang T, Sun H, Xu Y, Dong Z, Guo X, Peng L, Zhu Y, Chen Z, Ding W. *Sci China Chem*, 2018, 61: 1014–1019
- 45 Qin H, Kang S, Wang Y, Liu H, Ni Z, Huang Y, Li Y, Li X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 1240–1247
- 46 (a) Kulkarni AS, Jayaram RV. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, 223: 107–110; (b) Junge K, Wendt B, Shaikh N, Beller M. *Chem Commun*, 2010, 46: 1769–1771; (c) Lou XB, He L, Qian Y, Liu YM, Cao Y, Fan KN. *Adv Synth Catal*, 2011, 353: 281–286; (d) Wang J, Zhang Y, Diao J, Zhang J, Liu H, Su D. *Chin J Catal*, 2018, 39: 79–87; (e) Wienhofer G, Sorribes I, Boddien A, Westerhaus F, Junge K, Junge H, Llugar R, Beller M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12875–12879
- 47 Yu J, Luan Y, Qi Y, Hou J, Dong W, Yang M, Wang G. *RSC Adv*, 2014, 4: 55028–55035
- 48 (a) Hermans S, Devillers M. *Appl Catal A-General*, 2002, 235: 253–264; (b) Parmeggiani C, Cardona F. *Green Chem*, 2012, 14: 547–556
- 49 Zhou YX, Chen YZ, Cao L, Lu J, Jiang HL. *Chem Commun*, 2015, 51: 8292–8295
- 50 Su H, Zhang KX, Zhang B, Wang HH, Yu QY, Li XH, Antonietti M, Chen JS. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 811–818
- 51 Luo J, Peng F, Yu H, Wang H, Zheng W. *ChemCatChem*, 2013, 5: 1578–1586
- 52 Yang X, Yu H, Peng F, Wang H. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1213–1217
- 53 Cui X, Li Y, Bachmann S, Scalone M, Surkus AE, Junge K, Topf C, Beller M. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10652–10658
- 54 Wang J, Liu H, Gu X, Wang H, Su DS. *Chem Commun*, 2014, 50: 9182–9184

- 55 Sun X, Olivos-Suarez AI, Osadchii D, Romero MJV, Kapteijn F, Gascon J. *J Catal*, 2018, 357: 20–28
- 56 Gao Y, Hu G, Zhong J, Shi Z, Zhu Y, Su DS, Wang J, Bao X, Ma D. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2109–2113
- 57 Zhang F, Zhao C, Chen S, Li H, Yang H, Zhang XM. *J Catal*, 2017, 348: 212–222
- 58 Cao Y, Yu H, Tan J, Peng F, Wang H, Li J, Zheng W, Wong NB. *Carbon*, 2013, 57: 433–442

Synthesis of a N-doped carbon coating metal catalyst and its application in the heterogeneously catalytic reaction

Jia Wang, Fuwei Li*

State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics (LICP), Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

*Corresponding author (email: fuweili@licp.cas.cn)

Abstract: Nanocarbon material as catalyst and catalyst support (carbon-based catalyst) has been widely used in heterogeneously catalytic fields, due to its high surface area, tunable porous structure and easily modified surface chemical property. Metal and nitrogen co-modified carbon material (M-N-C) as heterogeneous catalyst exhibits excellent catalytic performance in the hydrogenation/transfer hydrogenation, hydrodeoxygenation and oxidative reaction. From the structure of M-N-C catalyst perspective, it contains carbon supported catalyst (M/CN), single atom catalyst supported on carbon (M_{SAC}/CN) and nitrogen-doped carbon coating metal catalyst ($M@CN$). In this feature article, we focus on the introduction for the structure, property, synthesis methods of $M@CN$ catalyst and its application in the heterogeneous reaction (hydrogenation, transfer hydrogenation, oxidation) around the achievement of our group, in order to provide ideas for the design of new heterogeneous catalysts.

Keywords: heterogeneous catalysis, hydrogenation, oxidation, carbon coating, carbon-based non-precious metal catalyst

doi: [10.1360/N032018-00211](https://doi.org/10.1360/N032018-00211)