

# 氮掺杂 CNT 催化剂的制备及 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝性能研究

韩洪轩, 烟 征\*

(沈阳航空航天大学能源与环境学院, 辽宁 沈阳 110136)

**摘要:**通过球磨-煅烧的方法对碳纳米管进行氮掺杂改性。分别以尿素、吡啶、三聚氰胺为氮源,在不同碳氮质量比以及煅烧温度下进行氮掺杂,结果表明,600℃为最佳的氮掺杂煅烧温度;以三聚氰胺为氮源、碳氮比为 1:0.5 时 NO 的转化率要高于其他氮源,350℃时转化率达到峰值。SEM、BET、XRD、FT-IR 和 XPS 等表征结果表明,氮掺入后主要以吡啶氮、吡咯氮和石墨氮的形态存在,同时在碳纳米管表面引入了含氮官能团,改变了碳原子和氮原子的电荷状态,为 SCR 反应提供了更多的活性位点。

**关键词:**氮掺杂改性;活性位点;吡啶氮;吡咯氮;石墨氮

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)07-0212-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.037

## Preparation of nitrogen doped CNT catalyst and testing points for NH<sub>3</sub>-SCR denitrification performance

HAN Hong-xuan, YAN Zheng\*

(School of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

**Abstract:** Carbon nanotubes are modified through nitrogen doping using a ball milling-calcination method. With urea, pyridine, and melamine as nitrogen source, respectively, nitrogen doping is carried out at different carbon to nitrogen ratios and calcination temperature. By comparing the original carbon nanotubes, it is found that the optimal nitrogen doping calcination temperature is 600°C. The conversion rate of NO over the carbon nanotubes with melamine as nitrogen source and under a carbon to nitrogen ratio of 1:0.5 is higher than that over the ones with other nitrogen sources. The conversion rate of NO reaches the peak at 350°C. Combined with the characterizations such as SEM, BET, XRD, FTIR, and XPS, it is demonstrated that nitrogen doping mainly exists in the forms of pyridine nitrogen, pyrrole nitrogen, and graphite nitrogen. Meanwhile, nitrogen-containing functional groups are added on the surface of carbon nanotubes, changing the charge state of carbon and nitrogen atoms, providing more active sites for the SCR reaction.

**Key words:** nitrogen doping modification; active site; pyridine nitrogen; pyrrole nitrogen; graphite nitrogen

氮氧化物对环境和人体有着极大地危害,其中二氧化氮(NO<sub>2</sub>)对人体呼吸和心血管系统有直接影响<sup>[1]</sup>。2020 年我国 NO<sub>x</sub> 排放依然超过 10<sup>7</sup> t,随着我国 NO<sub>x</sub> 排放问题的凸显,许多大中城市 PM<sub>2.5</sub> 中硝酸盐占比超过硫酸盐,使得控制 NO<sub>x</sub> 排放变得越来越迫切<sup>[2]</sup>。

普通碳材料具有高微孔率,会阻碍反应物对活性相的可及性并引起传质限制,但碳纳米管均匀分布的孔径以及活性相的高可及性,使其可以减少传质限制的介孔和大孔结构,可以通过杂原子掺杂改变惰性表面性能。由于单壁碳纳米管的微孔性会引起传质限制、成本高且难以大量生产,因此无法证明

其在催化试验中的使用合理性,所以采用多壁碳纳米管作为载体进行氮掺杂<sup>[3]</sup>。氮是众多掺杂剂中最大的掺杂剂之一,掺杂 N 可以在不破坏主体一级结构的情况下改变主体碳材料的性质,由于 C 和 N 原子的大小相似且主族相邻,引入 N 不会导致主体碳材料的晶格错配,更易形成化学键<sup>[4]</sup>,增加碳纳米管表面缺陷,为负载活性组分和吸附反应气体等提供更多活性位点,同时掺杂 N 原子可以改变 N 掺杂石墨碳的费米能级附近的局部密度态<sup>[5]</sup>,从而促进脱硝反应的进行。

笔者通过球磨煅烧的方法制备了一系列氮掺杂碳纳米管催化剂,参照原始碳纳米管的脱硝性能,考

收稿日期:2024-02-16;修回日期:2024-05-07

作者简介:韩洪轩(2002-),男,本科生,研究方向为新能源科学与工程,hanhxsau2024@163.com;烟征(1986-),女,博士,副教授,研究方向为空气污染控制工程,通讯联系人,yanzheng@sau.edu.cn。

察了不同氮源、碳氮比以及煅烧温度下制得的氮掺杂碳纳米管的 NO 转化率,筛选出最优的氮掺杂条件。表征分析了氮掺杂碳纳米管的形貌结构和氮掺杂构型等物理化学性质。

## 1 氮掺杂纳米管的制备

### 1.1 仪器与材料

催化剂制备所需实验材料及仪器分别如表 1、表 2 所示。

表 1 催化剂制备所需实验材料

药品名称	分子式	纯度	厂家
多碳纳米管	C	>98%	深圳市穗恒科技有限公司
尿素	H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub>	AR,99%	阿拉丁
三聚氰胺	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>	AR,99%	阿拉丁
吡啶	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	AR	麦克林
无水乙醇	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	AR	天津市富宇精细化工有限公司
氮气	N <sub>2</sub>	99.99%	沈阳顺泰特种气体有限公司
氨气	NH <sub>3</sub>	1%,N <sub>2</sub> 平衡	沈阳顺泰特种气体有限公司
一氧化氮	NO	99.99%	沈阳顺泰特种气体有限公司
氧气	O <sub>2</sub>	99.99%	沈阳顺泰特种气体有限公司

表 2 催化剂制备所需实验仪器

仪器名称	型号	厂家
行星式球磨机	F-P400	湖南弗卡斯实验仪器有限公司
真空箱式气氛炉	Kssl-1208	杭州卓驰仪器有限公司
SCR 催化反应装置	—	北京通盛利达科技有限公司
烟气分析仪	Testo Pro350	德图
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9053A	上海精宏实验设备有限公司

### 1.2 催化剂的脱硝性能

催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝实验装置如图 1 所示。将样品放入 i. d.25 mm 的石英管中,引入模拟烟气气体总流量为 200 mL/min,控制气体空速为 20 000 h<sup>-1</sup>。反应气体具体成分如下:669.64 mg/m<sup>3</sup> NO、379.46 mg/m<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>、5% O<sub>2</sub>,N<sub>2</sub> 用作平衡气体,并额外引入 800 mL/min N<sub>2</sub> 作为补充气体,以维持烟气分析仪进气口的气体流量为 1 L/min。根据空速取适量样品(0.15 g 左右)研磨至 60~80 目粉末,并向其中加入一定量的石英砂均匀混合。为防止堵塞管道,先在石英管中放置石英棉后加入样品。催化剂 SCR 催化反应测试温度在 100~400℃ 之间,待各反应温

度段保持 30 min 达到平衡状态后,用烟气分析仪对反应装置出口的 NO 浓度进行分析。

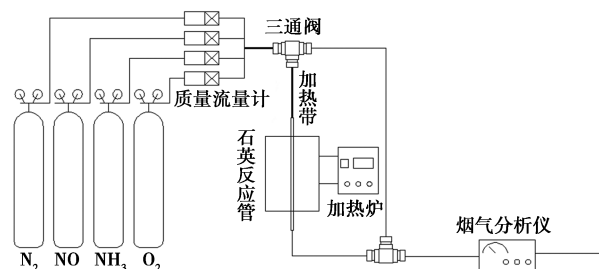


图 1 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝反应装置

NO 转化率为:

$$\text{NO 转化率} / \% = ([\text{NO}]_{\text{out}} / [\text{NO}]_{\text{in}}) \times 100\%$$

其中:[NO]<sub>in</sub>为 NO 的进口浓度;[NO]<sub>out</sub>为 NO 出口浓度。

### 1.3 催化剂的表征

利用 V-Sorb 2800 比表面积及孔径分析仪测定催化剂的比表面积、孔容、孔径。利用捷克 TESCAN MIRA LMS 型 SEM 及 EDS 进行催化剂测试。利用德国 Bruker D8 Advance 型 XRD 分析仪对催化剂进行 XRD 测试,铜靶,扫描范围为 5~90°,扫描速度为 10°/min。利用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 型 FT-IR 分析仪对催化剂进行测试。利用美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 XPS 分析仪进行 XPS 测试。利用美国 Micromeritics AutoChem II 2920 型氨气程序升温脱附反应仪(NH<sub>3</sub>-TPD)对催化剂进行测试。

### 1.4 样品的制备

采用机械球磨和氮气煅烧相结合的方法制备不同氮源、煅烧温度以及不同碳氮比的氮掺杂碳纳米管样品,结果如表 3、表 4 所示。

表 3 碳氮比 1:1 下不同煅烧温度样品的编号表

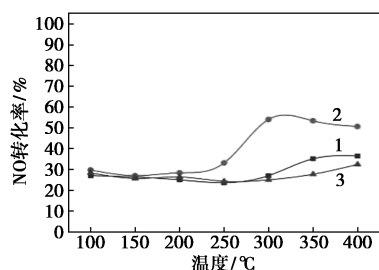
样品编号	样品信息
500℃ UNC	尿素为氮源 500℃ 下煅烧
600℃ UNC	尿素为氮源 600℃ 下煅烧
700℃ UNC	尿素为氮源 700℃ 下煅烧
500℃ PNC	吡啶为氮源 500℃ 下煅烧
600℃ PNC	吡啶为氮源 600℃ 下煅烧
700℃ PNC	吡啶为氮源 700℃ 下煅烧
500℃ MNC	三聚氰胺为氮源 500℃ 下煅烧
600℃ MNC	三聚氰胺为氮源 600℃ 下煅烧
700℃ MNC	三聚氰胺为氮源 700℃ 下煅烧

表 4 600℃下煅烧不同碳氮比样品的编号表

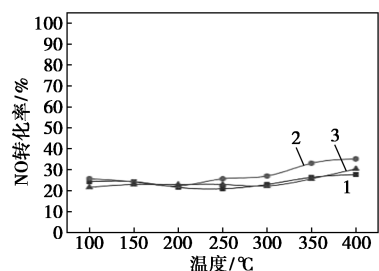
样品编号	样品信息
CNT	未经处理的原始碳纳米管
UNC <sub>0.25</sub>	尿素为氮源碳氮比 1:0.25
UNC <sub>0.5</sub>	尿素为氮源碳氮比 1:0.5
UNC <sub>0.75</sub>	尿素为氮源碳氮比 1:0.75
UNC <sub>1</sub>	尿素为氮源碳氮比 1:1
PNC <sub>0.25</sub>	吡啶为氮源碳氮比 1:0.25
PNC <sub>0.5</sub>	吡啶为氮源碳氮比 1:0.5
PNC <sub>0.75</sub>	吡啶为氮源碳氮比 1:0.75
PNC <sub>1</sub>	吡啶为氮源碳氮比 1:1
MNC <sub>0.25</sub>	三聚氰胺为氮源碳氮比 1:0.25
MNC <sub>0.5</sub>	三聚氰胺为氮源碳氮比 1:0.5
MNC <sub>0.75</sub>	三聚氰胺为氮源碳氮比 1:0.75
MNC <sub>1</sub>	三聚氰胺为氮源碳氮比 1:1

## 2 氮掺杂碳纳米管的 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝性能

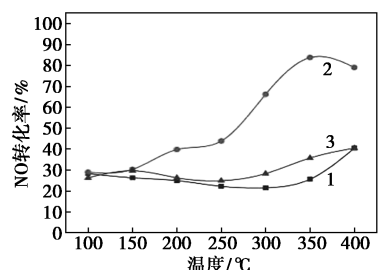
氮掺杂碳纳米管的 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝性能如图 2



(a) UNC



(b) PNC



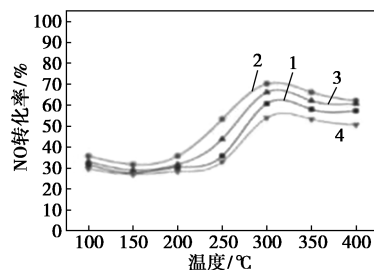
(c) MNC

1—500℃; 2—600℃; 3—700℃

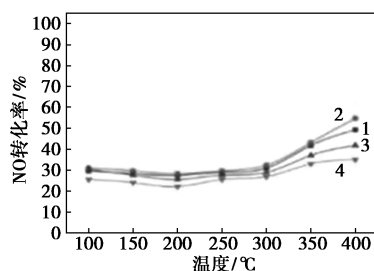
图 2 不同煅烧温度下碳氮比为 1:1 的 UNC、PNC 和 MNC 样品的 NO 转化率

所示。从图 2 中可以看出,当反应温度为 100~150℃时,煅烧温度对样品脱硝性能影响无明显变化。当反应温度大于 200℃时,600℃ UNC 和 600℃ MNC 的 NO 转化率明显高于 500℃ 和 700℃ 时的样品,相比之下 600℃ PNC 脱硝效果较好。因此,最佳的氮掺杂煅烧温度为 600℃。

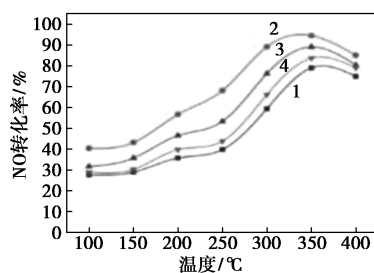
不同碳氮比的 UNC、PNC、MNC 及定量碳氮比的 NO 转化率如图 3 所示。



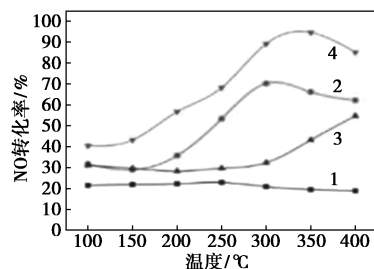
(a) UNC



(b) PNC



(c) CNT、MNC



(d) UNC、PNC、MNC

1—碳氮质量比为 1:0.25; 2—碳氮质量比为 1:0.5;  
3—碳氮质量比为 1:0.75; 4—碳氮质量比为 1:1

图 3 不同碳氮比的 UNC、PNC、MNC 及定量碳氮比的 NO 转化率

从图 3(a)中可以看出,UNC 在  $100 \sim 150^\circ\text{C}$  内 NO 转化率略微下降;在  $150 \sim 300^\circ\text{C}$  内转化率逐渐增加;温度超过  $300^\circ\text{C}$  后转化率呈下降趋势。当碳氮比为  $1:0.5$  时,NO 转化率效果最好。当温度为  $300^\circ\text{C}$  时,UNC<sub>0.5</sub> 的 NO 转化率最高可达 70%。

从图 3(b)中可以看出,PNC 在  $100 \sim 400^\circ\text{C}$  范围内, $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝性能并不理想,且碳氮比的改变对 PNC 的 SCR 脱硝性能影响不大,但相对而言 PNC<sub>0.5</sub> 的转化率最高。

从图 3(c)中可以看出,当碳氮比为  $1:0.25 \sim 1:0.5$  时,NO 转化率会随含氮量的增加而增加;当碳氮比为  $1:0.5$  时,MNC 的脱硝效果最优;当碳氮比超过  $1:0.5$  后,转化率反而会随着氮质量分数的增加而呈下降趋势,这种变化趋势与 UNC 和 PNC 相同。

从图 3(d)中可以看出,以三聚氰胺为氮源的 MCN<sub>0.5</sub> 表现出更为优异的脱硝性能,其在测试温度范围内脱硝效果远超 UNC<sub>0.5</sub> 和 PNC<sub>0.5</sub>,且在  $300 \sim 400^\circ\text{C}$  内,NO 转化率一直处于 85% 以上,当温度为  $350^\circ\text{C}$  时具有高达近 95% 的 NO 转化率,比 UNC<sub>0.5</sub> 高近 30%,比 PNC<sub>0.5</sub> 高 50% 多。相较于 CNT 在  $100 \sim 400^\circ\text{C}$  内一直维持在 20% 左右的转化率而言,UNC<sub>0.5</sub>、PNC<sub>0.5</sub> 和 MCN<sub>0.5</sub> 的 NO 转化效率在  $100 \sim 400^\circ\text{C}$  内均高于 CNT。在起始温度  $100^\circ\text{C}$  时氮掺杂碳纳米管的转化率较 CNT 提升了 10%~20%,在  $350^\circ\text{C}$  时提升了 20%~75%。说明氮掺杂促进了 NO 的转化,成功提升了碳纳米管的 SCR 脱硝性能。

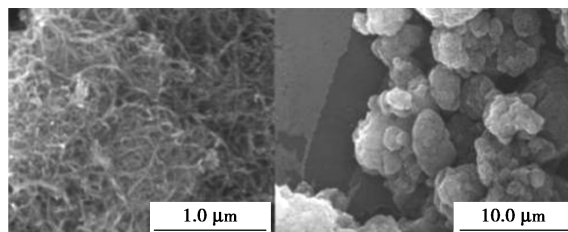
综上所述,氮掺杂可以促进碳纳米管上 NO 的转化,有利于 SCR 反应的进行。通过对比不同反应条件下氮掺杂碳纳米管样品的 NO 转化率发现,以三聚氰胺为氮源、煅烧温度为  $600^\circ\text{C}$ 、碳氮比为  $1:0.5$  的反应条件下所制得的氮掺杂碳纳米管最具  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝反应潜质。

### 3 氮掺杂对碳纳米管的理化性质的影响

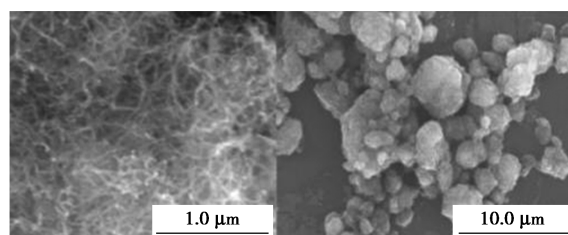
#### 3.1 形貌结构

样品的 SEM 图和 EDS 能谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,碳纳米管长度在微米级,且缠绕成团状形成大小不一的多孔结构。对比图 4(a)和图 4(b)发现,制备的 CNT 和 MNC<sub>0.5</sub> 催化剂为纳米级直径的小球形成的多孔粉体而非块体,其中 MNC<sub>0.5</sub> 催化剂中球体结构直径和分布更加均匀,蓬松多孔现象更为明显,由于活性点位更多,从而有利于 SCR 反应的进行。氮掺杂改性后碳纳米管相对松散,缠

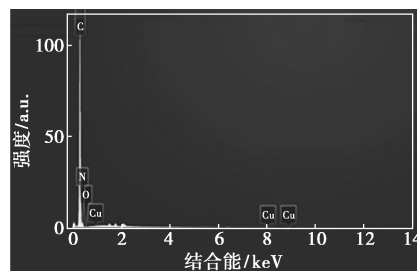
绕团聚现象得到改善,孔隙变大,这有利于碳纳米管与反应气体的接触以及活性组分的负载,从而有助于 SCR 反应。



(a) CNT 的 SEM 图



(b) MNC<sub>0.5</sub> 的 SEM 图



(c) MNC<sub>0.5</sub> 的 EDS 能谱图

图 4 样品的 SEM 图和 EDS 能谱图

从图 4(c)中可以看出,该样品中存在氮元素,且氮元素与碳元素的特征峰径向部分重合,且氮元素特征峰的强度相较于碳元素较弱,说明氮原子均匀分布在碳纳米管的晶格中形成 C—N 键或者氮化碳,而不是以  $\text{N}_2$  形式封存在碳纳米管的中空结构中,证明氮在其表面的成功掺入。

样品 CNT 和 MNC<sub>0.5</sub> 的吸脱附曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,吸脱附曲线属于第 VI 型,二者均显示出迟滞曲线的结构,由于毛细管凝聚作用使  $\text{N}_2$  分子在低于常压下冷凝填充了介孔孔道,说明其存在介孔结构<sup>[6]</sup>。通过 BET 方法的计算结果如表 5 所示。改性后碳纳米管的总孔体积略有下降,从  $1.75 \text{ cm}^3/\text{g}$  降至  $1.64 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径从初始的  $31 \text{ nm}$  增加至  $34.4 \text{ nm}$ 。孔径变化与 SEM 表征相同,氮掺杂使碳纳米管孔隙变大。由于介孔的孔径范围在  $2 \sim 50 \text{ nm}$  之间,因此二者都具有介孔结构,这与氮气吸脱附曲线结果一致。

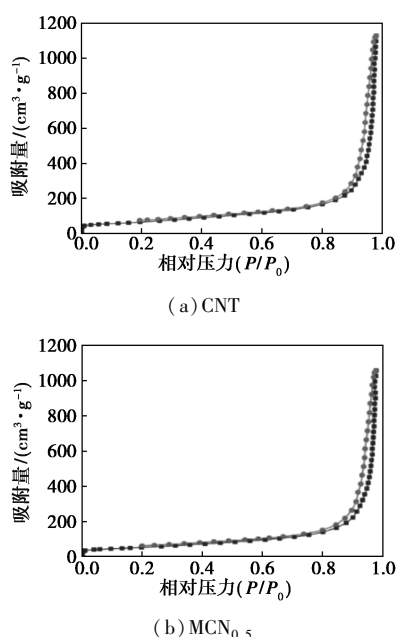


图 5 样品 CNT 和 MNC<sub>0.5</sub> 的氮气吸附-脱附等温曲线

表 5 样品 CNT 和 MNC<sub>0.5</sub> 的 BET 比表面积及孔隙分布

名称	BET 比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
CNT	225.80	1.75	31.00
MNC <sub>0.5</sub>	189.95	1.64	34.40

### 3.2 化学分析及氮元素的分布

香港浸会大学 Luo 等<sup>[7]</sup>发现 NO 转化率在 300℃ 时为 8% 并随温度的上升而增加, 当温度达到 500℃ 时, NO 的转化率达到 100%, 此时碳纳米管作为还原剂直接与 NO 反应。Zawadzki 等<sup>[8]</sup>研究发现, 碳材料无论是否预氧化, 400℃ 时均无需外加还原剂即可将 NO<sub>2</sub> 还原成 N<sub>2</sub>。表面氧对 NO<sub>2</sub> 的还原作用甚微, 但对 NO 的转化有利, 主要是在碳表面形成了 C-NO<sub>2</sub> 结构。样品 CNT 和 MNC<sub>0.5</sub> 的 XRD 谱图和 FT-IR 谱图如图 6 所示。

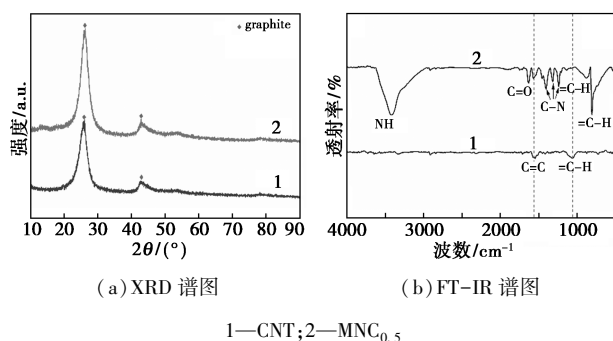


图 6 样品 CNT 和 MNC<sub>0.5</sub> 的 XRD 谱图和 FT-IR 谱图

从图 6(a) 中可以看出, 碳纳米管是由石墨烯卷曲形成的管状结构, 所以其主要含有石墨碳的特征峰。CNT 和 MNC<sub>0.5</sub> 均在  $2\theta \approx 26^\circ$  和  $2\theta \approx 43^\circ$  附近呈现出特征的石墨碳峰。材料的碳部分由 2H 相和 3R 相石墨组成, 其表征了石墨烯层的不同堆叠顺序。其中  $2\theta \approx 26^\circ$  附近的峰较为尖锐且强度极高, 该峰对应于 2H 相石墨 (002) 的特征衍射峰, 而  $2\theta \approx 43^\circ$  附近的弱峰对应于 3R 相石墨 (101) 的特征峰<sup>[9-10]</sup>。相较于原始碳纳米管, MNC<sub>0.5</sub> 的碳特征峰位置略微发生偏移, 且具有非对称性, 这是由于氮原子引入后碳纳米管发生晶格畸变导致的<sup>[11]</sup>, 证明了氮原子的成功掺入。

从图 6(b) 中可以看出, CNT 中  $1550\text{ cm}^{-1}$  和 MNC<sub>0.5</sub> 中  $1567\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰由碳骨架震动产生。其中峰发生偏移且伴随强度变化, 说明氮的掺杂使苯环上氢原子被取代, 苯环分子的中心对称性被破坏, C 原子周围电子云密度不相等, 碳骨架的 C=C 键伸缩振动频率发生变化, 强度增加。CNT 在  $1058\text{ cm}^{-1}$  处的峰属于 CH 键面内弯曲, 而由于氮掺杂在 MNC<sub>0.5</sub> 中未能观察到。MNC<sub>0.5</sub> 在  $807\text{ cm}^{-1}$  和  $880\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应于 =C-H 键的面外弯曲振动。MNC<sub>0.5</sub> 在  $1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  范围内存在多个峰, 分别位于  $1240$ 、 $1319\text{ cm}^{-1}$  和  $1407\text{ cm}^{-1}$ , 对应于 C-N 的伸缩振动。 $3418\text{ cm}^{-1}$  处 MNC<sub>0.5</sub> 也产生了 1 个新的峰, 对应于 NH 键的伸缩振动<sup>[12]</sup>。

样品 MNC<sub>0.5</sub> 的 XPS 谱图如图 7 所示。

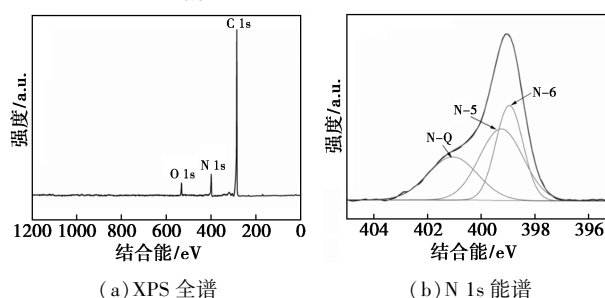


图 7 样品 MNC<sub>0.5</sub> 的 XPS 全谱和 N 1s 能谱

从图 7(a) 中可以看出, 与 MNC<sub>0.5</sub> 的 EDS 能谱表征结果一致, 证明氮的成功掺入。从图 7(b) 中可以看出, N 1s 分别在  $398.9$ 、 $399.2$ 、 $401\text{ eV}$  处存在 3 个拟合峰, 对应于 N 的存在形态为吡啶氮 (N-6)、吡咯氮 (N-5) 和石墨氮 (N-Q)<sup>[13]</sup>。其中吡啶氮和吡咯氮的质量分数较高, 相对质量分数分别为 3% 和 3.64%。吡啶氮产生结构缺陷密度的增加, 提供更多的催化活性位点, 从而增加碳纳米管的脱硝活性。

由于氮原子的电负性大于碳原子,密度泛函理论计算表明,掺氮碳管中氮原子表现出明显的负电性,而周围的碳原子显示正电性质即缺电子状态,并减小最高占有轨道和最低未占轨道之间的带隙能量,有利于增强表面反应活性。同时,氮与碳原子半径接近(共价半径分别为0.75 Å和0.77 Å),容易取代碳材料的部分碳原子进入晶格形成C—N键,从少量掺杂到大量进入碳骨架结构甚至形成CNX,掺氮量可达60%以上。氮元素进入炭材料结构后,可以产生局部结构缺陷,其比碳原子更多的价电子能够有效地改变其反应活性<sup>[14]</sup>。

#### 4 结论

利用球磨-煅烧法制备了一系列氮掺杂碳纳米管样品。其中以三聚氰胺为氮源、碳氮比为1:0.5、600℃氮气气氛下煅烧后制得的样品MNC<sub>0.5</sub>,在100~400℃的测试温度下表现出良好的脱硝活性,NO转化率远高于未经处理的原始碳纳米管。当温度达到350℃时MNC<sub>0.5</sub>的NO转化率可达95%。EDS、XRD、FT-IR和XPS等表征结果证明了氮的成功掺杂,并且氮主要以吡啶氮、吡咯氮和石墨氮的形态存在。氮的掺杂使碳纳米管缠绕团聚现象得到改善,平均孔径增大,有利于反应气体的接触,从而利于SCR反应的进行。此外,氮掺杂改变了碳纳米管表面的化学结构,增加了含氮官能团,为活性组分负载和SCR反应提供了更多活性位点。

#### 参考文献

- [1] Yuanyun G, Shuntian W, Chengxin Z, *et al.* Assessing the impact of urban form and urbanization process on tropospheric nitrogen dioxide pollution in the Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 336: 122436.
- [2] 单玉龙, 彭悦, 楚碧武, 等. 我国重点行业氮氧化物管控现状及减排策略[J]. *环境科学研究*, 2023, 36(3): 431-438.
- [3] Laura M Esteves, Hugo A Oliveira, Fabio B Passos, *et al.* Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 65: 1-12.
- [4] 马吉德·沙克尔, 阿里·阿斯加尔·萨德吉·加兹维尼, 塔伊布·沙哈利扎德, 等. 氮掺杂炭材料在锂离子电池负极的研究进展[J]. *新型炭材料(中英文)*, 2023, 38(2): 247-282.
- [5] Wei Q, Tong X, Zhang G, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions [J]. *Catalysts*, 2015, 5(3): 1574-1602.
- [6] Lilloja J, Kibena-Pöldsepp E, Sarapu A, *et al.* Transition-metal-and nitrogen-doped carbide-derived carbon/carbon nanotube composites as cathode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(4): 1920-1931.
- [7] Luo J, Gao L, Leung Y, *et al.* The decomposition of NO on CNTs and 1 wt% Rh/CNTs [J]. *Catalysis Letters*, 2000, 66(1): 91-97.
- [8] Zawadzki J, Wisniewski M, Skowronska K. Heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> and NO-O<sub>2</sub> on the surface of carbons [J]. *Carbon*, 2003, 41(2): 235-246.
- [9] 李瑜, 陈瑞雪. 氮掺杂还原氧化石墨烯/多壁碳纳米管负载Ag@C的制备及在电化学传感器检测甲硝唑的应用[J]. *化学试剂*, 2021, 43(6): 718-723.
- [10] 陈瑞达. 氮掺杂碳纳米管的制备和表面修饰及其在气体电催化反应中的应用[D]. 北京: 北京化工大学化学工程学院, 2019.
- [11] Xiong W, Wang Z, He S, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for nitrobenzene hydrogenation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118105.
- [12] Soares O, Rocha R P, Gonçalves A G, *et al.* Highly active N-doped carbon nanotubes prepared by an easy ball milling method for advanced oxidation processes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 192: 296-303.
- [13] 任翠涛, 胡颖智, 魏浩宇, 等. SO<sub>2</sub>存在条件下M/REY催化剂NH<sub>3</sub>选择性还原NO性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(10): 1241-1247.
- [14] 湛春林. 氧化和掺氮碳纳米管的制备、表征及丙烷氧化脱氢催化性能研究[D]. 广州: 华南理工大学化学与化工学院, 2013. ■

### 我国加氢站数量世界第一

我国在氢能领域的建设步伐不断加快,加氢站数量已位居世界第一。据氢能产业研究机构香橙会的最新数据显示,截至2024年6月底,中国建成加氢站426座,其中仅2024年上半年就新增了19座。

从地域分布来看,中国的加氢站建设呈现出多点开花的态势。广东省以68座加氢站数量高居榜首,紧随其后的山东、河北、江苏、湖北、浙江、山西、河南等7个省的加氢站数量均在20座以上。

此外,北京、上海、四川、安徽、辽宁、内蒙古、重庆等7个省市的加氢站数量均在10~20座。

中国在氢能领域的快速发展得益于国家层面的高度重视和政策支持。据了解,目前全国已有20多个省份发布了200余份氢能规划和指导意见。在国家 and 地方政府的鼓励下,国有企业、民营企业以及外资企业都对氢能产业的发展表现出了极大热情,长三角、粤港澳大湾区、环渤海等地区更是呈现出氢能产业的集群化发展态势。(中化新网)