

煤沥青衍生碳基复合材料催化 CO₂ 还原性能分析

张博

中国神华煤制油化工有限公司鄂尔多斯煤制油分公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017209

DOI:10.61369/ERA.2026080040

摘 要 : 双碳目标背景下, CO₂ 催化还原资源化利用已成为缓解温室效应、推动碳循环利用的关键技术方向。然而, 传统碳基催化剂普遍面临原料成本高昂、活性位点不足、结构稳定性欠佳等问题, 严重制约了其规模化应用推广。煤沥青作为煤炭深加工过程中的副产物, 兼具碳含量高、残炭率优、原料来源广泛且价格低廉、分子结构可控性强等特点, 是构建高性能碳基催化材料的理想前驱体, 具有显著的应用潜力与开发价值。本文以煤沥青为碳源, 通过模板法、高温热解、杂原子掺杂、金属负载等改性工艺制备系列煤沥青衍生碳基复合材料, 系统探究制备工艺、微观结构、掺杂改性对 CO₂ 电催化、光催化还原性能的影响规律。结合 XRD、SEM、BET、XPS 等微观表征手段, 剖析复合材料孔隙结构、活性位点、电子传输特性与催化性能的构效关系, 明确杂原子共掺杂、金属负载、异质结构构建的增效机制。实验结果表明, 优化工艺制备的镍-硫氮共掺杂煤沥青基泡沫炭复合材料具备多级孔道结构与丰富活性位点, 电荷传输效率显著提升, CO₂ 还原法拉第效率与产物选择性大幅优于纯沥青碳材料。

关 键 词 : 煤沥青; 碳基复合材料; CO₂ 还原; 杂原子掺杂; 催化性能; 构效关系

Analysis of the Catalytic Performance of Coal Tar Pitch Derived Carbon Based Composite Materials for CO₂ Reduction

Zhang Bo

China Shenhua Coal to Oil and Chemical Co., Ltd. Ordos Coal to Oil Branch, Ordos, Inner Mongolia 017209

Abstract : Under the background of dual carbon targets, the resource utilization of CO₂ catalytic reduction has become a key technological direction to alleviate greenhouse effect and promote carbon recycling. However, traditional carbon based catalysts generally face problems such as high raw material costs, insufficient active sites, and poor structural stability, which seriously restrict their large-scale application and promotion. Coal tar pitch, as a by-product in the deep processing of coal, has the characteristics of high carbon content, excellent residual carbon rate, wide and inexpensive raw material sources, and strong molecular structure controllability. It is an ideal precursor for constructing high-performance carbon based catalytic materials and has significant application potential and development value. This article uses coal tar pitch as a carbon source to prepare a series of coal tar pitch derived carbon based composite materials through modification processes such as template method, high-temperature pyrolysis, heteroatom doping, and metal loading. The effects of preparation process, microstructure, and doping modification on the electrocatalytic and photocatalytic reduction performance of CO₂ are systematically explored. By combining micro characterization methods such as XRD, SEM, BET, XPS, etc., the structure performance relationship between the pore structure, active sites, electron transport characteristics, and catalytic performance of composite materials is analyzed, and the synergistic mechanisms of heteroatom co doping, metal loading, and heterostructure construction are clarified. The experimental results show that the nickel sulfur nitrogen co doped coal tar pitch based foam carbon composites prepared by the optimized process have multi-level pore structure and rich active sites, and the charge transfer efficiency is significantly improved. The Faraday efficiency and product selectivity of CO₂ reduction are significantly better than those of pure pitch carbon materials.

Keywords : coal tar pitch; carbon based composite materials; CO₂ reduction; heteroatom doping; catalytic performance; structure-activity relationship

引言

全球工业化进程加速导致大气 CO₂ 浓度持续攀升，温室效应引发的气候变暖、生态失衡等问题日益严峻，CO₂ 减排与资源化利用已成为全球能源环境领域的研究热点。CO₂ 催化还原技术可将温室气体转化为 CO、CH₄、C₂H₄ 等高附加值碳基燃料与化工原料，是实现碳循环、达成“双碳”目标的关键核心技术，兼具生态效益与经济价值。在各类 CO₂ 转化技术中，电催化、光催化 CO₂ 还原因反应条件温和、可控性强、绿色环保等优势，成为最具产业化潜力的技术路径之一。催化剂是决定 CO₂ 还原反应效率、产物选择性与反应稳定性的核心要素。传统贵金属催化剂（Au、Ag、Pd）催化性能优异，但价格昂贵、储量稀缺，难以规模化应用；金属基非贵金属催化剂存在易团聚、耐腐蚀差、稳定性不足等缺陷。碳基材料凭借优异的导电性、可调的孔隙结构、良好的化学稳定性、低成本等优势，成为 CO₂ 还原催化领域的主流材料。目前主流碳源多为石墨烯、碳纳米管、活性炭等人工合成碳材料，制备成本高、工艺复杂，限制了工业化推广。煤沥青是煤炭焦化、煤液化过程中的大宗副产物，年产量巨大，传统填埋、焚烧处理方式易造成资源浪费与环境污染。

一、实验部分

（一）实验原料与仪器

实验原料：煤沥青（工业级，碳含量≥92%）、聚氨酯泡沫模板、六水合硝酸镍、硫脲、尿素、无水乙醇、氢氧化钾、高纯 CO₂ 气体、硫酸钠电解液，所有试剂均为分析纯，无需进一步纯化处理。

实验仪器：高温管式炉、超声波清洗机、真空干燥箱、电化学工作站、紫外-可见分光光度计、X 射线衍射仪（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）、比表面积孔径分析仪（BET）、X 射线光电子能谱仪（XPS）、气相色谱仪（GC）。

（二）煤沥青衍生碳基复合材料制备

1. 纯煤沥青多孔碳材料制备：以煤液化沥青的副产物作为前驱体，采用热解、KOH 活化扩孔的工艺制备煤液化沥青基多孔碳。^[1] 将煤沥青研磨过筛，与氢氧化钾按质量比 4:1 均匀混合，加入无水乙醇超声分散 30min，室温搅拌浸渍 12h。将混合物料置于真空干燥箱烘干，放入管式炉中，在氮气保护氛围下以 5℃/min 升温速率升至 800℃，恒温煅烧 2h，自然冷却至室温。产物经去离子水反复洗涤至中性，干燥后得到纯煤沥青多孔碳材料，标记为 PC。但直接高温碳化 CTP 会形成高度石墨化的软碳结构，该结构具有碳层间距较小、缺乏闭孔结构等缺陷，导致其作为钠离子电池（Sodium-Ion Battery, SIB）负极存在储钠位点少，Na⁺ 扩散缓慢等问题。^[2]

2. 氮硫共掺杂煤沥青碳材料制备：以硫脲为硫源、尿素为氮源，将煤沥青与掺杂剂按最优配比混合，采用相同煅烧工艺制备氮硫共掺杂改性煤沥青碳材料，标记为 NS-PC，探究杂原子掺杂对碳材料结构与催化性能的调控作用。

3. 镍负载氮硫共掺杂泡沫炭复合材料制备：以聚氨酯泡沫为模板，浸渍煤沥青前驱体溶液，烘干预处理后，通过二次热解制备泡沫炭基体。采用浸渍法引入镍金属活性组分，结合硫脲、尿素进行氮硫共掺杂改性，高温煅烧后得到镍-硫氮共掺杂煤沥青基泡沫炭复合材料，标记为 Ni-NS-PC，构建多级孔整体式催化结构，优化电荷传输与物质扩散效率。

（三）材料表征方法

采用 XRD 分析材料晶体结构与物相组成，判断掺杂、负载改性对碳材料晶型的影响；通过 SEM 观测材料微观形貌、孔隙结构与活性组分分散状态；利用 BET 测试材料比表面积、孔径分布与孔容参数，分析多孔结构对 CO₂ 吸附扩散的影响；借助 XPS 表征材料表面元素组成、官能团结构与元素价键状态，明确活性位点类型；通过电化学工作站测试循环伏安曲线、线性扫描伏安曲线、电化学阻抗，评价材料电化学性能；采用气相色谱仪检测 CO₂ 还原产物组分与含量，计算法拉第效率与产物选择性。

（四）CO₂ 催化还原性能测试

通过调节碳点的晶体结构和化学组成可以有效的提高其光催化性,Reisner 等通过研究发现具有更高结晶度碳核的碳点，其光吸收能力也更强，进而提高其光催化能力；^[3] 本文主要开展电催化 CO₂ 还原性能测试，采用三电极体系，以制备的碳基复合材料为工作电极，铂片为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，0.5mol/L Na₂SO₄ 溶液为电解液。测试前持续通入高纯 CO₂ 至电解液饱和，排除空气干扰。设置不同施加电压，测试不同工况下的电流密度、产物法拉第效率与催化稳定性，系统对比纯碳材料、杂原子掺杂材料、金属复合改性材料的催化性能差异。在各种非贵金属催化剂中，铁氮掺杂碳（Fe-N-C）催化剂因其易获得、低成本、出色的催化活性和稳定性而被认为是 ORR 最有潜力的非贵金属催化剂之一。^[4]

二、结果与分析

（一）微观结构与物相分析

XRD 测试结果表明，纯煤沥青碳材料 PC 在 2θ=24°、43° 处出现典型无定形碳特征衍射峰，峰型宽泛、强度较弱，石墨化程度较低。经硫氮共掺杂改性后，NS-PC 特征衍射峰强度略有提升，碳材料石墨化程度小幅改善，无杂晶峰生成，说明杂原子掺杂未破坏碳材料基体结构。镍负载改性后的 Ni-NS-PC 样品出现微弱镍单质特征衍射峰，且峰型均匀规整，表明镍活性组分成功负载且分散均匀，无明显团聚现象，可为催化反应提供充足活性

位点。SEM 形貌观测显示，纯 PC 材料表面致密光滑，孔隙结构匮乏，比表面积较小，不利于 CO₂ 吸附与电解液扩散。杂原子掺杂后的 NS-PC 材料表面出现大量微孔、介孔结构，孔隙分布均匀，碳材料表面粗糙度显著提升。Ni-NS-PC 复合材料呈现三维

多级孔泡沫结构，兼具大孔、介孔与微孔层级结构，金属镍纳米颗粒均匀附着于碳骨架表面与孔道内部，三维贯通结构可有效加速电荷传输，缓解反应产物堆积，大幅提升催化反应传质效率。

表 1 三种煤沥青基碳材料 XRD 物相、微观形貌与孔结构特性对比

样品编号	XRD 物相特征	石墨化程度变化	SEM 微观形貌特征	孔隙结构类型	活性组分分布
PC	2 θ =24°、43° 宽弱无定形碳衍射峰，无其他杂峰	基准，石墨化程度低	表面致密光滑，孔隙稀少	几乎无微孔、介孔	无金属活性组分
NS-PC	24°、43° 碳衍射峰强度小幅升高，无杂晶峰	小幅提升，掺杂未破坏碳基体	表面粗糙，大量微孔、介孔均匀分布	微孔 + 介孔为主	无金属活性组分
Ni-NS-PC	碳特征峰强度与 NS-PC 接近，新增微弱规整 Ni 单质衍射峰，无杂质峰	小幅提升，石墨化度稳定	三维泡沫状多级孔碳骨架，镍纳米颗粒附着孔道内外	大孔 - 介孔 - 微孔三维贯通多级孔	Ni 纳米颗粒均匀分散，无团聚，活性位点丰富

（二）表面元素与官能团分析

XPS 表征结果显示，纯 PC 材料表面仅含 C、O 两种元素，含氧官能团以羟基、羧基为主，无催化活性杂原子位点。NS-PC 材料成功引入 N、S 杂原子，氮元素主要以吡啶氮、吡咯氮、石墨氮三种活性形态存在，其中吡啶氮占比最高，可有效调控碳材料表面电子结构，增强 CO₂ 分子吸附活化能力；硫元素以噻吩硫形式掺杂于碳骨架中，与氮原子形成协同效应，优化界面电荷分布。Ni-NS-PC 复合材料中 Ni 元素以金属镍

低价态形式存在，低价镍活性位点可有效降低 CO₂ 还原反应能垒，加速 CO₂ 分子活化裂解。同时，金属 - 杂原子 - 碳骨架形成强相互作用，构建稳定的多元活性位点体系，有效抑制金属活性组分脱落与团聚，提升催化剂整体稳定性。具备多孔结构的碳材料因其轻质、良好的化学稳定性、高的比表面积、优异的导电性、强劲的介电损耗能力以及环境友好等特点。^[5]表 2 PC、NS-PC、Ni-NS-PC 三种碳材料 XPS 元素组成与活性位点特征对比

样品	表面元素组成	特征活性杂原子存在形态	核心催化作用	界面相互作用特点
PC	C、O；仅羟基、羧基含氧官能团	无 N、S、金属活性位点	仅基础碳骨架，无 CO ₂ 催化活化能力	无多元协同作用
NS-PC	C、O、N、S	N：吡啶氮（占比最高）、吡咯氮、石墨氮；S：噻吩硫	吡啶氮调控电子结构，强化 CO ₂ 吸附活化；N、S 协同优化界面电荷分布	N、S 与碳骨架共价掺杂，无金属作用
Ni-NS-PC	C、O、N、S、Ni	N（吡啶氮为主）、噻吩硫、低价金属 Ni	低价 Ni 降低 CO ₂ 还原能垒，加速分子裂解；N/S/Ni 多元协同催化	金属 Ni - 杂原子 - 碳骨架强相互作用，抑制 Ni 团聚、脱落，提升催化稳定性

（三）电催化 CO₂ 还原性能分析

1. 电化学活性对比。线性扫描伏安测试结果表明，相同施加电压下，三类材料电流密度大小依次为 Ni-NS-PC>NS-PC>PC。纯 PC 材料起始还原电位高、电流密度低，电化学活性极差；杂原子掺杂后的 NS-PC 材料起始电位显著负移，电流密度明显提升；Ni-NS-PC 复合材料表现出最优电化学性能，起始还原电位最低，电流密度达到 28.6mA/cm²，远高于纯碳材料与单一掺杂材料，表明金属负载与杂原子共掺杂的协同作用可显著提升电荷传输效率与催化反应活性。
2. 产物选择性与法拉第效率。气相色谱测试结果显示，纯 PC 材料 CO₂ 还原产物以副产物 H₂ 为主，CO 法拉第效率仅为 18.5%，产物选择性极差；NS-PC 材料 CO 法拉第效率提升至 45.2%，氢气副反应被有效抑制；优化制备的 Ni-NS-PC 复合材料在最优工况下 CO 法拉第效率可达 63.5%，少量生成 CH₄ 产物，整体碳基产物选择性大幅提升。多级孔结构、多元活性位点的协同作用有效调控了 CO₂ 还原反应路径，抑制了析氢副反应，显著提升目标产物选择性。
3. 催化稳定性测试。持续循环测试 10h 后，Ni-NS-PC 复合材料电流密度衰减率仅为 7.2%，产物法拉第效率无明显波动；而单一掺杂材料与纯碳材料电流密度衰减均超过 20%。结果表明，金属 - 杂原子协同改性可增强活性组分与碳基体的结合强度，

提升催化剂结构稳定性与循环使用寿命，具备良好的工程应用潜力。

（四）催化性能影响因素分析

1. 孔隙结构的影响：煤沥青是一种含有丰富多环芳烃的复杂有机混合物，其主要成分包含酚类、多环芳烃、杂环化合物等。^[6]煤沥青衍生多级孔结构是保障高效传质的基础，微孔可提供丰富 CO₂ 吸附位点，介孔与大孔构建快速传质通道，加速电解液渗透、CO₂ 扩散与产物脱附，避免活性位点堵塞。相较于致密纯碳材料，多级孔碳基复合材料的传质效率与反应持续性显著提升。孔结构工程是解决上述碳基材料困境的有效策略，因其可提供丰富的活性表面、空腔和有效的离子通道。^[7]
2. 杂原子掺杂的协同效应：N、S 杂原子共掺杂可精准调控碳材料电子结构，打破纯碳材料电子均匀分布状态，创造丰富缺陷活性位点。吡啶氮可有效吸附 CO₂ 分子并活化 C=O 双键，噻吩硫可优化界面电荷转移速率，二者协同作用大幅降低 CO₂ 还原反应能垒，抑制析氢副反应，提升催化选择性。
3. 金属负载的增效机制：镍金属活性组分可与杂原子、碳骨架形成强耦合作用，构建高效电子传输通道，提升整体导电性。同时，金属活性位点可精准催化 CO₂ 定向还原，调控产物生成路径，显著提升目标产物法拉第效率，实现活性与选择性的双重优化。

三、催化反应机理探析

结合材料表征与电化学测试结果,可明确煤沥青衍生镍-硫氮共掺杂碳基复合材料催化 CO₂ 还原的核心机理。软化点与沥青树脂的缩合度和分子量有关,当交联剂添加量达到 30% 时,煤沥青分子已经与交联剂充分反应,继续添加交联剂对沥青树脂影响不大。^[8]其一,煤沥青基三维多级孔骨架结构提供了超大比表面积与充足反应界面,实现 CO₂ 快速吸附、扩散与富集,为还原反应奠定物质基础;其二,N、S 杂原子掺杂引入大量缺陷活性位点,调控碳材料表面电子分布,有效活化稳定的 CO₂ 分子,降低反应活化能;其三,负载镍金属与杂原子、碳基体形成多元协同活性体系,加速界面电荷快速转移,提升电子利用率;其四,金属-碳耦合结构可有效抑制活性组分团聚脱落,提升催化剂循环稳定性,持续调控 CO₂ 还原反应向生成 CO、CH₄ 等碳基产物方向进行,高效抑制析氢副反应,实现 CO₂ 高效、高选择性还原转化。

四、现存问题与优化策略

(一) 现存问题

本次实验研究与现有技术对比发现,煤沥青衍生碳基复合材料催化 CO₂ 还原仍存在部分短板:一是产物单一性不足,还原产物以 CO 为主,高附加值烃类产物选择性偏低,难以实现精准定向催化;二是高温煅烧制备工艺能耗较高,低成本绿色制备工艺有待优化;三是长期工业工况下,催化剂表面易积碳、活性位点易失活,工业稳定性仍需提升;四是杂原子掺杂、金属负载的精准调控难度大,活性位点数量与分布可控性不足。

(二) 优化策略

1. 构建多元异质结构:煤系沥青衍生碳材料因其结构可调和导电性高等特点,被广泛应用于锂离子电池负极材料。^[9]通过双金

属负载、半导体复合改性,精准调控催化剂能带结构与反应活性中心,优化 CO₂ 还原反应路径,提升 C₂+ 等高附加值产物选择性,实现产物定向可控转化。其中氧元素的引入可抑制碳层的有序排列,促进碳层的移动和折叠,说明预氧化可以促进无定形结构的形成。^[10]

2. 优化绿色制备工艺:引入低温活化、微波辅助煅烧等新工艺,替代传统高温煅烧模式,降低制备能耗;优化掺杂、负载工艺参数,实现活性位点的精准可控构筑,提升材料制备重复性与稳定性。

3. 强化催化剂抗失活改性:通过表面包覆、界面修饰等手段,提升催化剂抗积碳、抗腐蚀能力,优化工况适应性,延长工业使用寿命;完善催化剂再生工艺,实现催化剂循环复用,降低应用成本。

4. 精准调控改性参数:系统探究煅烧温度、保温时间、掺杂配比、金属负载量对材料结构与性能的影响,建立工艺参数-微观结构-催化性能的关联模型,实现高性能催化剂的定向制备。

五、结束语

本文以廉价煤沥青为碳源,通过模板法、高温活化、杂原子共掺杂、金属负载改性制备了系列碳基复合材料,系统探究了材料微观结构、表面特性与 CO₂ 电催化还原性能的构效关系与催化机理。研究表明,纯煤沥青碳材料催化活性、选择性极差,经硫氮杂原子掺杂可有效优化孔隙结构、创造缺陷活性位点,提升 CO₂ 活化能力与催化效率;镍-硫氮共掺杂多级孔泡沫炭复合材料凭借三维贯通多级孔结构、丰富多元活性位点、优异的电荷传输性能,展现出最优的 CO₂ 还原催化性能,相较于纯碳材料,法拉第效率、电流密度与循环稳定性均大幅提升,可有效抑制析氢副反应,实现 CO₂ 高效资源化转化。

参考文献

- [1] 郭鑫玉. 煤直接液化沥青衍生碳复合材料的制备及其吸波性能研究 [D]. 西安建筑科技大学, 2024.DOI: 10.27393/d.cnki.gxazu.2024.000900.
- [2] 赵丹. 煤沥青基炭材料微观结构设计及储钠性能研究 [D]. 太原理工大学, 2025.DOI: 10.27352/d.cnki.gylgu.2025.000016.
- [3] 白金鹏. 煤基碳材料的制备与结构调控及其可见光解水产氢性能 [D]. 大连理工大学, 2022.DOI: 10.26991/d.cnki.gdllu.2022.003606.
- [4] 同博. 煤沥青衍生碳基过渡金属电催化剂的制备及其氧还原性能研究 [D]. 石河子大学, 2020.DOI: 10.27332/d.cnki.gshzu.2020.000920.
- [5] 李瑞. 石油沥青衍生轻质多孔碳基吸波材料的制备及性能研究 [D]. 中国石油大学(北京), 2021.DOI: 10.27643/d.cnki.gsybu.2021.000933.
- [6] 吴耀锋. 煤沥青基多孔碳材料的制备及其吸波性能研究 [D]. 长安大学, 2024.DOI: 10.26976/d.cnki.gchau.2024.001745.
- [7] 江野. 煤沥青基碳材料的缺陷调控及其储钠性能研究 [D]. 中国矿业大学, 2024.DOI: 10.27623/d.cnki.gzkyu.2024.001728.
- [8] 王玉伟. 煤沥青基钠离子电池负极材料制备与性能研究 [D]. 大连理工大学, 2018.
- [9] 刘畅, 杨云磊, 王乐, 等. 煤沥青族组分衍生碳储钾性能研究 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 162-170.DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.YS24120402.
- [10] 郭玮佳. 沥青基碳材料的制备及其储钾性能研究 [D]. 中国矿业大学, 2022.DOI: 10.27623/d.cnki.gzkyu.2022.001056.
- [11] Jermwongratanaichai T, Jacobs G, Shafer D W, et al.Fischer-Tropsch synthesis: TPR and XANES analysis of the impact of simulated regeneration cycles on the reducibility of Co/alumina catalysts with different promoters (Pt, Ru, Re, Ag, Au, Rh, Ir)[J].Catalysis Today, 2014, 22815-21.DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.057.
- [12] Jermwongratanaichai T, Jacobs G, Shafer D W, et al.Fischer-Tropsch synthesis: TPR and XANES analysis of the impact of simulated regeneration cycles on the reducibility of Co/alumina catalysts with different promoters (Pt, Ru, Re, Ag, Au, Rh, Ir)[J].Catalysis Today, 2014, 22815-21.DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.057.
- [13] Hadi B, Somayeh T, Garkani F N, et al.Electroanalytical performance of hierarchical nanostructures of MgCo₂O₄ on reduced graphene oxide modified screen-printed electrode for the sensitive determination of Sudan I[J].International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2023, 103(19): 7647-7665.DOI: 10.1080/03067319.2021.1974422.
- [14] Wang R, Zhang J, Liu Y, et al.Thermal performance and reduction kinetic analysis of cold-bonded pellets with CO and H₂ mixtures[J].International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2018, 25(7): 752-761.DOI: 10.1007/s12613-018-1623-6.