

文章编号: 1001-3555(2023)03-0293-12

氮、硼掺杂石墨烯活性位点及其在氧化反应中作用的研究进展

李善奇, 李双明*, 于三三*

(沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 随着绿色化学的逐渐推广, 碳材料作为最有前途的绿色无金属催化剂而备受关注. 通过对石墨烯引入杂原子进行化学掺杂是目前最常用于改良碳材料催化活性的有效方法. 从结构上看, 掺杂石墨烯内特定活性物种在催化过程中起到活性位点的作用, 且催化剂的催化活性随活性位点含量增加而增强. 其内部活性位点含量可通过改变制备方法中制备条件实现调控, 这有助于开发具有高催化活性的掺杂石墨烯催化剂. 我们综述了氮掺杂石墨烯和硼掺杂石墨烯内可作为活性位点的官能团, 提出制备方法对活性位点含量的影响, 并讨论了内部活性位点在氧化反应中的作用. 最后对未来研究方向提出了建议和展望, 为开发更高效掺杂石墨烯催化剂提供了思路.

关键词: 石墨烯; 氮掺杂; 硼掺杂; 催化性能; 氧化反应; 活性位点

中图分类号: O643.3; TQ032.4

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.03.009

绿色化学一直致力于开发高效、易回收、可回收的催化剂, 而碳材料作为一种符合绿色化学发展理念的新型催化剂备受关注. 其中, 石墨烯因其低成本和优秀的物理化学性质而受到越来越多关注, 并已作为吸附剂、催化剂和催化剂载体以及电极材料被广泛应用^[1-3]. 除控制石墨烯的形貌外, 化学掺杂也是一种石墨烯性能定制方法, 这种方法已在碳纳米管的掺杂实验中被证实, 且已被广泛应用^[4].

近年来, 氮和硼被认为是最好的掺杂元素, 因为氮和硼的原子半径接近碳原子, 导致原子间生成强共价键, 破坏主体碳骨架的电中性, 进一步提高化学性能^[5-6]. 与原始的石墨烯相比, 掺杂的石墨烯具有更优的电学性能和催化性能. 将杂原子引入石墨烯有可能通过改变石墨烯内电子密度来调整其电子特性和催化活性. Zhang 等^[7]利用密度泛函理论确定氧化反应可以自发地发生在氮掺杂石墨烯 (N-graphene, NG) 上, 具有高正自旋密度和高正原子电荷密度的中心就是 NG 上的活性催化位点. N 原子掺杂入石墨烯基体中可导致 3 种主要类型的 N 形式: 包括吡啶-N、吡咯-N 和直接取代石墨烯内部 C 原子结构的石墨-N^[8-10]. 其中, 在石墨-N 和吡啶-

N 上观察到相邻 C 原子的高不对称自旋和电荷密度, 表明了二者与催化活性存在相关性^[11-12]. Song 等^[13]在研究 NG 催化臭氧氧化过程中发现, 催化后吡啶-N 含量减少. 由于吡啶-N 中存在未配位电子, 因此吡啶-N 可以为臭氧氧化提供活性位点.

在石墨烯中引入硼原子, 六方 sp^2 碳框架中化学交换的硼用载流子提高空穴, 并改变带隙, 提高化学反应性. 在硼掺杂石墨烯 (B-graphene, BG) 中可观察到 3 种类型的硼物种: BC_3 、 BC_2O 和 BCO_2 ^[14]. 掺硼石墨烯中最活跃的位置在 B 原子上, 且 B 掺杂剂的添加会在石墨烯平面上形成一个活性区, 该活性区可以作为氧化反应的催化中心^[15]. Esrafilii 等^[16]在考察 BG 对 CO 氧化反应的催化活性过程中发现石墨烯内 B 原子可以为 O_2 和 CO 的吸附提供活性位点.

在对 NG、BG 内部结构分析的过程中发现, 特定的结构和原子在催化氧化反应过程中充当活性位点, 在促进反应进行、提高反应物转化率和产物选择性方面具有重要作用^[17-18]. 由于 NG 内的 N 物种和 BG 内的 B 物种等活性位点结构性质的差异, 因此不同制备方法制成的催化剂其内各活性物种含量

收稿日期: 2023-01-15; 修回日期: 2023-02-28.

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”科技创新领军人才项目 (XLYC2002001); 辽宁省自然科学基金面上项目 (2021-MS-255); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划 (RC210184)(Liaoning Province "Xingliao Talents Plan" scientific and technological innovation leading talents project(No.XLYC2002001); Natural Science Foundation of Liaoning Province(No. 2021-MS-255); Shenyang young and middle-aged scientific and technological innovation talent support program(No. RC210184)).

作者简介: 李善奇 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为醇/烃选择性氧化脱氢. E-mail: 1521147539@qq.com(Li Shan-qi(1998-), Male, master degree candidate, The research direction is selective oxidative dehydrogenation of alcohol/hydrocarbon. E-mail: 1521147539@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: lishuangming@syuct.edu.cn.E-mail: sssyu@syuct.edu.cn.

有所差异,而活性位点的含量严重影响催化剂的催化活性.我们对氮、硼掺杂石墨烯内可作为活性位点的官能团以及不同制备方法对活性位点含量的影响做出了总结和讨论,还对其内部活性位点在氧化反应中的作用进行了探讨,并对目前研究现状进行了总结,展望了未来的发展方向并提出了建议.

1 活性位点类型及结构

1.1 N 官能团

在众多研究中,氮原子的引入与石墨烯的不同键合构型(图 1)均以明显不同的方式改变材料的结构和电子构型.因此,石墨烯内的氮官能团至关重要.在元素周期表中,氮与碳相邻,两者原子半径相近,氮比碳多一个价电子,因此氮原子可以将活性中心带入到石墨烯中.然而,氮在石墨烯晶格中以 3 种不同的键合构型:吡啶-N、吡咯-N 和石墨-N 存在,也会以被吸附形式存在,如吸附的 N 和 NH_2 基团.

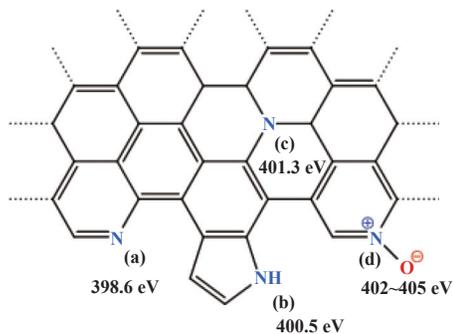


图 1 石墨碳中的氮物种类型以及每种类型的 XPS 结合能
(a) 吡啶 N; (b) 吡咯 N; (c) 石墨 N; (d) N-O^[21-22]

Fig.1 Nitrogen species types in graphitic carbon and binding energies of XPS of each type

(a) pyridine N; (b) pyrrole N; (c) graphite N; (d) N-O^[21-22]

氮掺杂后,当 N 原子取代石墨烯六角单元的 C 原子时,通常被称为取代 N 或石墨-N 官能团.要形成石墨-N 官能团,首先需要在石墨烯晶格中产生 C 原子空位,或者先前应该已经存在的空位^[19].然后通过氮前驱体分解产生的 N 原子应与空位附近的 C 原子形成键,然后修复六角形结构. Li 等^[20]在实验条件下进行了计算分子动力学模拟,以阐明 NG 中石墨-N 基团的形成动力学.他们模拟了在氨气气氛下 700~1 000 °C 范围内经过热处理掺杂石墨烯的过程,发现在石墨烯天然点缺陷中,只有具有特理想结构的单空位和双空位缺陷才能捕获含 N 基团,

以形成石墨-N 并修复石墨烯结构.

与石墨-N 取代内部 C 原子不同,吡啶-N 官能团是掺杂氮原子与石墨烯晶格的两个 sp^2 杂化 C 原子键合形成类似吡啶的六元结构^[21-22].在吡啶-N 构型中,氮原子的两个价电子与两个 C 原子形成 σ 键,一个价电子加入石墨烯的 π 键,剩下两个价电子作为孤电子对留在氮原子中^[23].从结构角度上看,吡啶-N 总是伴随着碳空位缺陷或在碳晶格边缘形成^[24].吡啶构型也可能存在 3 个 N 原子围绕 1 个空位,或者甚至 4 个 N 围绕一个 2 空位.

人们普遍认为,掺杂氮原子与石墨烯的不同键合构型以显著不同的方式改变了石墨烯的晶格结构和电子构型,因此,针对内部氮官能团的合成以及应用引起了研究学者的广泛关注.

1.2 硼官能团

硼是碳的相邻元素,只缺少一个价电子,非常适合石墨烯掺杂(图 2).与面外键合相比,面内取代掺杂(即 BC_3)是最稳定的.随着硼原子在碳晶格内形成 sp^2 杂化,平面石墨烯结构得以保留.然而相邻的 C 原子和缺电子的硼原子之间存在电荷极化^[25],并且在石墨烯内存在有一种四面体状 BC_4 单元的对称排列,其中所有的悬空键全部是饱和的^[26].在这种悬空结构中,从有缺陷的石墨烯开始,其中硼结合到晶格中,去除了进入石墨烯另一个位置的一个碳原子,这种特殊的四重配体构型扭曲了石墨烯的平面结构.

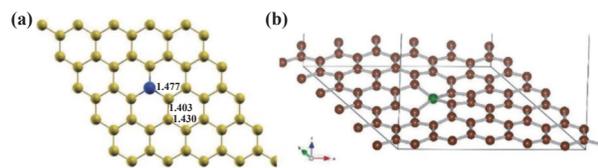


图 2 (a) B 的取代掺杂 (BC_3 构型); (b) 对称配置的二价态 B 原子 (BC_4 构型)^[25-26]

Fig.2 (a) Substitution doping of B (BC_3 configuration);

(b) symmetrically configured bivalent B atoms (BC_4 configuration)^[25-26]

与氮掺杂相比, B 掺杂具有更低的诱导应变能,均匀的取代 B 掺杂更容易实现.硼原子的掺杂位点不同,形成的官能团在稳定性、键长及改变材料电子结构等方面存在显著差异,因为掺杂原子的位置在调节带隙方面发挥了重要作用,这为调整设计石墨烯带隙的研究提供了依据.

2 不同制备方法的调控作用

目前, 制备 NG、BG 的方法主要有两类: 直接合成法 (主要包括化学气相沉积法和水热法等) 和后处理法 (主要包括热处理法、等离子处理法等)^[27]. 这两种掺杂过程都具有高温、复杂、耗时且性能较

差等缺点. 直接合成法有可能在整个材料中均匀掺杂, 但后处理法则可能会导致原子只在表面掺杂^[28]. 制备方法不仅可以改变催化剂的电子结构, 还可以通过改变一些参数来决定催化活性, 如: 活性组成和中心位点等 (见表 1, 表 2).

表 1 氮掺杂石墨烯在不同制备方法中掺杂量与活性位点含量

Table 1 Doping amount and active site content of nitrogen-doped graphene in different preparation methods

Catalyst	Preparation method	N content/%	Pyridine-N Content/%	Graphitic-N content/%	Ref
N-graphene	CVD	7.7	24.1	—	[21]
N-graphene	CVD	10	77	23	[34]
N-graphene	CVD	1.6	~100	0	[42]
N-graphene	Hydrothermal method	10.13	21.8	27.3	[43]
N-graphene	Hydrothermal method	9.69	Total 68.0		[44]
N-graphene	Thermal treatment	10.78	60.1	20.6	[45]
N-graphene	Thermal treatment	0.66	29.33	41.11	[46]
N-graphene	Plasma treatment	8.5	26.5	24.0	[47]
N-graphene	Plasma treatment	2.4	9.4	15.6	[48]
N-graphene	Arc discharge	3.43	46.4	29.2	[49]

表 2 硼掺杂石墨烯在不同制备方法中掺杂量与活性位点含量

Table 2 Doping amount and active site content of boron-doped graphene in different preparation methods

Catalyst	Preparation method	B content/%	C=O Content/%	BC ₃ content/%	Ref
B-graphene	Plasma treatment	1.400	—	33.30	[22]
B-graphene	CVD	4.300	—	67.80	[52]
B-graphene	Thermal treatment	0.014	60.80	—	[53]
B-graphene	Thermal treatment	0.059	68.50	—	[53]
B-graphene	Thermal treatment	1.610	4.28	0.71	[56]
B-graphene	Thermal treatment	2.900	5.04	1.67	[56]
B-graphene	Solvothermal method	0.200	1.29	—	[57]

2.1 氮掺杂

2.1.1 直接合成法

水热法提供了一种简单、快速、可拓展和经济的方法, 具有可控的形貌和表面功能性^[29]. 通常在低于 300 °C 下引入该方法, 可实现 NG 的 g 级生产. 而在水热过程中生成的 NG 中 N 物种主要是吡啶-N 和吡咯-N. Zheng 等^[30] 以氧化石墨烯为碳源, 尿素为氮源, 在 160 °C 下通过水热反应制备了氮掺杂石墨烯薄膜, 其中吡啶-N 和吡咯-N 含量分别为 38.7% 和 53.4%. 而为了更好地将氮掺杂碳材料投入到应用实践中, 许多学者致力于研究提高内部氮

官能团的方法. 通过不同浓度的过氧化氢对氧化石墨烯进行水热处理, 其中氧化石墨烯被化学蚀刻, 以产生更多的官能团、边缘位置和缺陷. Sun 等^[31] 利用不同浓度的过氧化氢对氧化石墨烯在 180 °C 下进行水热处理并随后在氨气下退火, 制备了可调整吡啶-N 含量、高比表面积的 NG. 当过氧化氢浓度从 0 高的 3% 时, 吡啶-N 含量从 1.0% 提高到 1.9% (原子数分数).

在水热法中加入化学蚀刻过程确实有利于石墨烯中吡啶-N 的形成, 而高吡啶-N 的 NG 表现出高催化活性、优秀的耐久性和高选择性, 因为它们显

著影响氧化反应的活性位点并能加快电子传输速率。

化学气相沉积法是生产碳材料的常规技术。在化学气相沉积过程中,通过控制氨流速以及氮源和碳源的原子比,可实现调控氮在石墨烯内的掺杂量以及掺杂形式。在 Luo^[32] 和 Wei^[33] 等的研究中分别利用乙烯 (C₂H₄) 和甲烷 (CH₄) 作为碳源,在氨气(同时作为氮源)气氛下实现了 N 可控掺杂,合成了纯吡啶-N 和纯石墨-N 掺杂石墨烯。当氨流量为 6 mL/min 时获得了最大的 N/C 原子比。但当氨流量过高时,由于高 N 自由基浓度下 C 对 N 的化学吸附的不稳定性也可导致 N 掺杂量降低。而如果 NH₃/CH₄ 比率从 1:1 降至 1:2 或 1:4 时, N 掺杂水平则从 8.9% 降至 3.2% 或 1.2%(原子数分数)。

通过控制氨流速以及氮源和碳源的原子比实现氮掺杂量的提高,更有利于生成吡啶-N 结构,这和石墨层的性质有很大关系。而石墨-N 的电子结构比吡啶-N 更多样,吡啶-N 特征在于 N 原子周围的 2 价性,因此与局部具有 N 原子的吡啶-N 相比,直接取代 C 原子的石墨-N 在曲率较小的石墨层内成为主要结构。Cho 等^[34] 通过热化学沉积法均匀合成了 N 掺杂石墨烯层,通过调节沉积条件达到了精细控制石墨烯厚度和氮含量的目的。在 10% 氮含量时,20 nm 厚且高度弯曲的石墨烯层中,吡啶结构占据主导。相比之下,50 nm 厚弯曲度较低的石墨烯层中大多数显示为石墨-N 结构。

碳源与氮源原子比、沉积条件、温度以及氨气流量都可对石墨烯内部掺杂量和掺杂形式造成影响。通过调控合成条件,使 N 更容易从试剂中分解出来并更好地掺杂进石墨烯晶格内。与水热法相比,化学气相沉积法调节内部官能团含量的手段多种多样且更精细。尽管两种方法均可生成高吡啶-N 含量的 NG,但水热法对于石墨-N 物种的调控仍需进一步研究。

2.1.2 后处理法

热处理法是指高温下将氧化石墨烯与氮源的混合物热解,在热退火条件下与石墨烯或氧化石墨烯等反应^[35],通过该方法生产的催化剂掺杂量通常相对较低。通过使用尿素作为氮源对石墨烯进行热退火,并改变退火的温度和时间,可以对石墨烯的电子和化学性质进行修饰。Bang 等^[36] 报告了一种通过延长反应时间来生成具有高活性中心氮掺杂多孔氧化石墨烯的方法。当掺杂反应时间从 1 增加到 10 h,

N 掺杂量从 4.78% 增加到 6.63% 时,研究中发现,增加 N 掺杂反应时间有利于石墨-N 的形成。由于 NG 的所有氮官能团都是从氮源前体类似物演变而来的,因此在热解之前调整前体内的相对氮形态可能会改变产物中的氮官能团。Mou 等^[37] 发现控制 NG 的预氧化温度可以改变其内部 N 掺杂量,总 N 含量随着预氧化温度的升高而增加。而随着预处理温度的升高,吡啶-N 的含量逐渐增加(从 24.0% 升高到 42.3%)。

吡咯和吡啶-N 总是位于石墨烯的边缘,与碳原子结合,形成五元环和六元环。石墨烯 N 取代石墨烯片内的碳原子,它可以在石墨烯框架的边缘或中心找到。在高温下,石墨-N 的热稳定性要优于吡啶-N 和吡咯-N。随着温度的升高, N 含量会因为高温逃逸效应而降低,而吡啶-N 和吡咯-N 转化为更稳定的石墨-N^[38]。Li 等^[39] 研究发现 600 °C 以下,吡啶-N 和吡咯-N 相对稳定。然而超过 800 °C 后石墨-N 开始出现,吡咯-N 开始消失。在 800~1 000 °C 之间,氮官能团主要是吡啶和石墨-N。

除了石墨烯外,氧化石墨烯也可用于在各种氮前驱体存在下通过热处理合成 NG。氮前驱体的选择以及前驱体内部氮基团的形式对 N 掺杂形式有很大影响。Lai 等^[40] 通过调整退火温度和选择合适的前驱体可以有效地控制 N 掺杂状态。高退火温度下,利用聚吡啶作为前驱体生产的 NG 中 84% 的 N 以吡咯-N 形式存在,表明聚吡啶中吡咯-N 的热稳定性强,不会在高温下转化为石墨-N。而对于在同样高热退火温度下利用聚苯胺制得的 NG 而言,吡啶-N 占主导地位,因此该方法相比于以聚吡咯为前驱体制成的催化剂具有更高的催化活性。而 Liang 通过实验发现^[41-42],经过氮气气氛下的热退火,NG 内部石墨-N 是主要成分。在低温下, N 原子优先取代碳层边缘的 C 原子,前体中的氮基团(如—NH₂, —C≡N, C—N=C 等)将以吡啶和吡咯-N 的形式存在。随着温度的提高,不稳定的吡咯-N 和吡啶-N 倾向于转化为高温下稳定的石墨-N^[43-46]。

尽管选用聚合物作为前驱体可以有效调控 N 基团的掺杂形式,但控制预氧化和后续退火温度影响 N 官能团更具有普遍规律(即高温下吡咯-N 会转化为更稳定的石墨-N)^[47-49]。但由于 N 含量会因高温逸散效应降低,因此通过调控合适的合成条件和前驱体对提高 N 掺杂量具有较高意义,这也有利于开发高催化活性的石墨烯催化剂。

2.2 硼掺杂

2.2.1 直接合成法

化学气相沉积法合成掺杂石墨烯与合成石墨烯差别不大,都是利用金属催化剂作为衬底,在高温下引入碳源(多为有机气体)与掺杂剂混合作为前驱体,前驱体在催化剂的作用下在衬底表面分离和重组^[50]。硼含量的差异是由硼掺杂过程中使用的各种反应物和反应条件(硼前体、温度、时间等)的不同造成的,不同反应物和反应条件导致了硼含量的变化。而催化剂内载流子迁移率也会随着硼浓度的增加而升高,使BG表现出更好的性能。Ngidi等^[51]通过化学气相沉积法利用不同浓度的硼酸酐前驱体研究前驱体B浓度对BG性质的影响。研究中发现,石墨烯内B掺杂量随前驱体浓度的增加而升高,然而B浓度的增加也可导致BG结构内无序和缺陷含量的增加。这些缺陷是石墨烯晶格内B掺杂和石墨剧烈氧化导致的,使得结构和化学性质发生变化。

通常利用化学气相沉积法合成的石墨烯晶格中可以观察到两个B原子的键合构型:“BC₄”和“BC₃”。其中BC₃是B取代了六方晶格中的C而形成的,而BC₄由于石墨烯内部存在过量的缺陷和边缘位置获得的。Wu等^[52]利用聚苯乙烯和硼酸通过CVD在Cu箔上合成硼掺杂的单层石墨烯。随着硼酸前驱体的增加,B含量从0.7%增加至4.3%,其中B结合构型包含67.8%的BC₃和32.2%BC₄。BC₄的结合伴随着石墨烯网格内部的缺陷和石墨烯片的功能边缘。

化学气相沉积法合成石墨烯可以增加石墨烯基体中缺陷的数量,这显著影响了B掺杂量的增加,但合成后BG内部电子传输速率有所减慢。化学气相沉积法的缺点在于金属催化剂前体内的杂质可能会对石墨烯掺杂过程有所影响,导致掺杂量及掺杂形式不能达到预期。因此降低金属杂质含量对于掺杂过程的抑制作用具有一定的研究意义。

2.2.2 后处理法

氧化石墨烯或还原氧化石墨烯在高温下的热退火可以有效地构建Csp²杂化网络,并在适合前驱体的存在下同时实现杂原子掺杂^[53]。在热退火过程中,随着温度的升高,可以向石墨烯中掺杂更多的硼原子。同时石墨烯中B带正电,B掺杂是典型的p型掺杂,BG费米能级与未掺杂石墨烯相比较低,因此,B—C键含量升高更有利于改善BG对氧化反应的催化活性^[54]。Zuo等^[55]控制不同生成温度下,硼掺杂水平和硼物种含量的变化。研究中发现,400℃以

下B掺杂量可忽略不计,而在600~800℃范围内,B含量从2%上升到3%。高温下B掺杂量升高是由石墨烯片上活性缺陷增加导致的,而高温更有利于催化剂内B—C键的形成。

B取代不同于N,B是一个缺电子原子,但B加入碳骨架中会产生额外的表面氧基团。影响氧官能团的主要原因是氧基团与氮源会在高温下发生反应或分解。氮官能团热稳定性差且不会对石墨烯的网络结构造成影响,而硼官能团不会因为高温而热解,并且BC₄构型会扭曲石墨烯的平面结构^[56-57]。另外,硼取代不仅提高了碳结构的稳定性,而且改变了电子特性,这源于硼的高电子吸收能力。N的电负性大于C,石墨-N可以给周围的碳原子提供电子,产生n型掺杂效应,而B缺电子的性质最终会导致p型掺杂效应。

目前利用后处理法调控BG内部官能团的研究较少,但是通过上述研究可以看出,与NG相同,也是利用内部官能团的热稳定性不同,通过调节温度达到控制官能团含量的目的。但是后处理法依然存在明显的缺点,其中包括非常高的温度以及额外的时间和步骤来实现有效的掺杂调控结果。

3 氧化反应中活性位点的作用

3.1 N物种

目前针对催化剂内部N物种作为活性位点的研究出现了两种不同的意见,在所有氮构型中,吡啶-N和石墨-N基团分别作为两种意见的活性位点引起了广大学者的研究,并且都提供了证据。

3.1.1 石墨-N

氮掺杂石墨烯催化剂的主要应用之一就是作用于氧化反应。氧化反应机制的第一主要步骤是氧在催化剂表面,特别是催化活性位点上的化学吸附。尽管目前许多研究小组针对内部氮官能团的研究发现,石墨-N和吡啶-N都是对氧化反应有效的催化中心,但相较于吡啶-N,石墨-N作为活性位点更具有说服力。

在掺杂石墨烯晶格中的3种氮物种表现出与活性结果良好的相关性,石墨sp²N物种被确定为好氧化反应的活性中心。Long等^[58]通过在NH₃气氛800~1000℃下对氧化石墨烯进行氮化制得3种不同温度的掺氮石墨烯,并应用于苯甲醇氧化制苯甲醛的过程(机理如图3所示)。在研究中观察到石墨-N原子含量与初始反应速率存在良好的线性

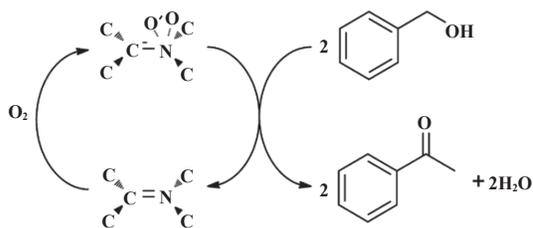


图 3 N 掺杂石墨烯纳米片上苯甲醇好氧化反应途径的研究^[58]

Fig.3 Study on the aerobic oxidation pathway of benzyl alcohol on N-doped graphene nanosheets^[58]

关系, 同样说明石墨-N 与好氧催化氧化密切相关, 而其他两种 N 物种无法与反应速率建立相关性. 分子氧在石墨-N 活性位点上的吸附和活化以形成 sp^2 N-O₂ 加合物过渡状态可能是关键步骤, 而活性氧表现出对伯醇的高化学反应性.

石墨-N 可以改变邻位 C 原子的电子结构, 增强了邻位 C 的化学反应性. 有学者发现, 催化剂中石墨-N 含量越高, 催化 C-H 键断裂的活性越高. 在随后的研究中分析了电子态密度 (DOS) 及氮和碳在不同位置的电荷. 邻位碳在费米能级附近的 DOS 要比远离氮的碳原子强很多, 也正是因此, 使得石墨烯材料结构类似于金属 d 带, 具有类似金属的催化性能^[59]. Wang 等^[60] 控制葡萄糖、氯化铁和尿素混合物的热解, 合成了高质量的纳米氮掺杂石墨烯催化剂. 与金属钴催化剂不同, 升高温度有利于刺激 NG 对苯酚的吸附和电子转移, 产生更多的活性自由基. 作者推测石墨-N 和吡啶-N 的综合效应决定苯酚降解效率, 而石墨-N 因其高电荷密度和自旋密度而占主导地位.

在目前已知的研究中, 针对石墨-N 在氧化反应中具有优秀催化活性作了进一步解释. 由于 N 比 C 原子多一个电子且 N 的电负性强于 C, 因此在石墨-N 中 N 带有相当大的负电荷, 而邻位碳上具有最大的补偿正电荷, 而间位和对位碳原子上的电荷接近于零. 在 Mulliken 电荷分布中可以看出: N 原子将 C 原子取代后, N 的 5 个价电子中的 4 个被放置在 σ 和 π 轨道上. 对于碳来说, 还有一个额外的电子, 其额外电荷主要在电负性更强的 N 原子上. 而 C 原子邻位到 3 个 N 原子比 C 原子邻位到 1 个 N 原子具有更高的电荷和自旋密度. 因此, 在乙苯氧化制苯乙酮反应中 (如图 4), 当掺杂量越高时, 可观察到对氧化反应的催化活性越高^[61]. Indrawirawan 等^[62] 以

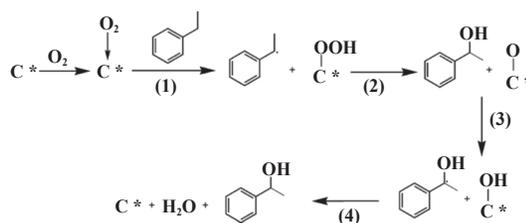


图 4 氮掺杂石墨烯氧化乙苯制苯乙酮的可能反应机理^[61]

Fig.4 Possible reaction mechanism of nitrogen-doped graphene oxidizing ethylbenzene to acetophenone^[61]

硝酸铵为氮前驱体, 在低温煅烧下同时进行还原和氮掺杂工艺制备氮掺杂还原氧化石墨烯. 该研究证实, 氮掺杂确实可以改变附近 C 原子的电子结构, 加速催化过程的电子转移速度, 而氮掺杂还原石墨烯则有助于电子转移过程同时还能促进活化过程.

石墨-N 不仅具有非常高的电荷和自旋密度, 并且石墨-N 对氧气的活化作用也使其在氧化反应中表现出优异催化性能. Bao 等^[63] 通过密度泛函理论 (DFT) 研究了石墨-N 在石墨烯簇中的位置与氧化反应初始步骤—O₂ 吸附之间的关系. 结果表明, 掺杂的石墨-N 原子位于石墨烯片顶边碳的相对位置, 石墨-N 在锯齿边缘掺杂, 这是最有利于 O₂ 吸附的结构. 在 Rizescu 的研究^[64] 中我们了解到, 石墨烯可以通过改变原子含量和缺陷密度在一定程度上控制催化性能, 因此经过氮掺杂后直接作为葡萄糖湿式氧化制琥珀酸的催化剂. 石墨-N 原子出现在石墨烯上最常见激活 O₂ 的活性位点中. 当反应发生在水相中, 由于吡啶-N 易于质子化, 石墨-N 的数量就会以消耗吡啶-N 为代价而增加. 结果表明, 在相同的反应温度下, NG 作为催化剂相比于 Ru 催化剂对葡萄糖的湿式氧化需要更长的时间才能转化完全, 且琥珀酸的选择性只是略低于 Ru 催化剂.

在上述研究中可以了解到, 众多学者似乎对石墨-N 作为氧化反应的活性中心更加确信. 石墨-N 在醇的好氧化中表现出优异的活性, 其针对羟基的转化和选择性生成酮和羧基均可达到超过 90% 的转化率和选择性. 因此, 调控 NG 内石墨-N 含量可以起到优化催化活性的目的. 而石墨-N 的明显特征是具有最高的电荷密度和自旋密度, 这对于在反应过程中加快电子转移和促进产生更多的活性自由基起到显著效果. 同时, 由于石墨-N 在石墨烯晶格中的位置使其对反应物和分子氧具有吸附作用, 这也促使石墨-N 可作为氧化反应的活性位点.

3.1.2 吡啶-N

关于石墨烯中氮官能团在氧化反应中的活化作用,除石墨-N外,一些学者也拿出了吡啶-N可作为活性位点的证据.尽管石墨-N具有高度的电荷和自旋密度,但在石墨烯中吡啶-N表现出比石墨-N更低的能量转移,吡啶-N具有较弱的结合能,因此在特定的缺陷位置吡啶-N的化学反应性确实高于石墨-N. Lin等^[65]通过密度泛函理论证实了吡啶-N中N σ^* 和N π^* 之间的能量分裂大于石墨-N中的能量分裂.能量分裂增加和N 1s态的降低最终有利于与过渡金属原子的d轨道杂化,提高了吡啶-N的化学反应性.

在吡啶-N中,孤对电子诱导N原子的局部负电荷,并在价带中提高费米能级的 π 轨道,费米能级和价带之间的距离低于费米能级和导带之间的距离^[50]. Luo等^[32]利用紫外光电子能谱研究了吡啶-N结构,指出吡啶-N有效地改变了石墨烯的价带结构,包括费米能级附近 π 态密度的增加和功函数的降低.

众所周知, O_2 可以吸附在路易斯碱性位点.而研究中发现吡啶-N在NG表面形成路易斯位点,因此吡啶-N产生的路易斯碱性位点被认为是氧化反应的活性位点. Wang等^[66]通过DFT计算得知,吡啶-N可以质子化, O_2 被邻位碳原子(相邻的碳原子通常位于边缘缺陷上)化学吸附还原成OOH自由基,最后变成C=O. Guo等^[67]使用设计的石墨烯模型催化剂表征氧化反应的活性位点,该位点由吡啶-N产生.二氧化碳吸附实验中,吡啶-N产生了路易斯碱性位点.而模型催化剂中吡啶-N的活性与NG粉末催化的活性相当.因此,N掺杂碳材料中的氧化反应活性位点是路易斯碱性仅次于吡啶-N的碳原子.

当NG作为金属催化剂载体时,含N基团防止内部石墨烯的聚集,提供了更多缺陷位置,以最大化暴露活性位点的数量,内部吡啶-N对金属催化剂的催化活性表现出明显的促进作用. Wei等^[68]采用水热法合成了具有大比表面积和丰富多孔结构的三维氮掺杂石墨烯,以氮掺杂石墨烯作为载体提高了贵金属催化剂对苯甲醇选择氧化制苯甲醛过程的催化性能.而未掺杂石墨烯时转化率和选择性效果不理想的原因可能是钯纳米颗粒在石墨烯表面发生了团聚现象,NG中钯纳米颗粒的粒径较小且均匀分散在石墨烯表面,吡啶-N中的C—N键有效促进了金属催化剂的分散并与金属催化剂强烈相互作用.

相较于石墨-N具有高电荷和自旋密度,吡啶-

N更倾向于通过降低石墨烯催化剂的带隙来达到增强催化活性的目的,同时可产生路易斯碱性位点,有利于 O_2 的吸附^[69-71]. 这为氮掺杂石墨烯催化剂的化学性质以及氧化反应机理提供了新的见解,有助于合成具有特定催化性质的石墨烯催化剂.

3.2 B物种

除NG外,BG也作为无金属催化剂被应用于有机合成反应中.硼掺杂的石墨烯也可以在石墨烯中引入局部高电荷密度,这有利于引入未成对电子导致局部高自旋密度,从而表现出对氧化反应的良好催化活性(见表3). Kong等^[56]在BG内部发现了与NG相似的构型,该构型具有对氧化反应中间体强烈的吸附作用,因此,BG也具有氧化反应催化活性.在对Mulliken自旋密度分布计算中,发现掺杂原子是高度自旋密度的来源.同时,掺B石墨烯与NG的Mulliken分布相同.

B原子的引入使石墨烯电子性质发生了剧烈变化,B不仅影响 π 电子的再分配,而且影响 σ 电子的再分配.对于 π 态,B取代了在原始石墨烯上均匀分布的 π 电子能量分布,演变为从B到C能量的逐渐降低.对于 σ 电子态,取代硼缩小了带隙^[72].而石墨烯中B掺杂量越高会导致空穴数量增加,使费米能级下降更多,带隙更小.

众所周知,较低的能隙表明具有较低的动力学稳定性和较高的化学活性.而B掺杂的 β 电子能隙与N原子掺杂 α 电子的能量间隙同样比原始石墨烯小得多. Krishnan等^[73]在研究中发现掺硼石墨烯内的B=C键比C=C键在CO氧化过程中更为活跃.与未掺杂石墨烯相比, O_2 和CO在BG上吸附更强烈,这是因为从B=C键向 O_2 和CO的电荷转移更多.通过对B掺杂石墨烯内B=C位上 O_2 的吸附和还原最小能量路径(MEP)的计算发现: O_2 在B=C位上的还原过程仅需克服非常小的活化能(0.04 eV),且CO在B=C位上的吸附过程不需要活化能,而在C=C位需要克服0.61 eV的高能量壁垒.

BG内的一部分优秀催化活性要归因于石墨烯内部的硼基团(BC_3)增强了 O_2 在催化剂上的化学吸附,并有效促进了活性位点C=O生成,从而增强BG对C—H键的活化能力. Song等^[74]分别采用了氨热处理法和溶液热法制备了氮、硼掺杂介孔碳材料(NMC、BMC),在丙烷直接脱氢制丙烯反应中,尽管NMC具有比BMC更大的比表面积和孔体积,但BMC内部醌C=O含量明显高于NMC,

表 3 掺杂石墨烯在催化氧化反应领域内的应用及活性位点含量

Catalyst	Active site content	Catalytic application	Conversion/%	Selectivity/%	Ref
B-graphene	4.75% C=C 1.18% BC ₃	Benzyl alcohol to benzaldehyde	16.0	98	[57]
NG-800	1.4% Pyridinic-N 0.57% Graphitic-N	Benzyl alcohol to benzaldehyde	8.0~10.7	100	[58]
NG-900	1.44% Pyridinic-N 1.02% Graphitic-N	Benzyl alcohol to benzaldehyde	6.2~8.9	100	[58]
NG-1000	0.65% Pyridinic-N 0.47% Graphitic-N	Benzyl alcohol to benzaldehyde	8.7~10.8	100	[58]
N-rGO-300	32.2% Pyridinic-N 13.8% Graphitic-N	Phenol degradation	95	—	[62]
N-graphene	28% Pyridinic-N 71% Graphitic-N	Glucose oxidation to succinic acid	100	60.8	[64]
NH ₂ -rGO(3.8)	25% Pyridinic-N 75% Graphitic-N	Glucose oxidation to succinic acid	100	67.9	[64]
N-graphene	50% Pyridinic-N 0% Graphitic-N	Ethylbenzene to acetophenone	23	88	[69]
N-graphene	51% Pyridinic-N 20% Graphitic-N	Ethylbenzene to acetophenone	99	85	[70]
N-graphene	44% Pyridinic-N 11.1% Graphitic-N	4-Nitrophenol to 4-Aminophenol	100	0	[71]
NMC	37.3% Pyridinic-N 20.9% Graphitic-N	Dehydrogenation of Propane	18.6	84.6	[74]
BMC	1.29% C=O 0.11% BC ₃	Dehydrogenation of Propane	33.9	~88	[74]

BMC 表现出最优异的催化活性. 造成 NMC 中氧含量低的原因可能是因为在热处理过程中高温导致含 O 基团分解或与氮源反应, 致使 NMC 中醌 C=O 官能团含量减少. 而硼掺杂增强了碳骨架内含 O 基团, 提高了丙烷脱氢的转化率.

Cheng 等^[57] 将硼原子掺杂的多层石墨烯应用于高效、高选择性地催化苯甲醇氧化脱氢制苯甲醛. 石墨烯中硼含量越高, 原料的转化率越高. 且 BG 对好氧氧化的催化活性也随着硼含量的增加而增加. 在所有制得的 BG 催化剂中全都可观察到 3 种类型的硼物种: BC₃、BC₂O 和 BCO₂, 其中 BC₃ 物种占主导地位. 苯甲醇的转化率与 C=O 含量之间的关系呈正线性关系, C=O 基团是氧化脱氢反应的活性位点. 而 BC₃ 含量越高时, C=O 的含量也随之增加. 说明当 BC₃ 和 C=O 同时存在时可使得苯甲醛具有高收率.

掺杂石墨烯催化剂表现出优于市售贵金属催化剂的催化性能, 具体表现在长期的稳定性和 CO 的耐受性, 且产物的产率也不逊色于贵金属催化剂. 引入硼原子同引入氮原子相似, 均可有效改善石墨烯

的催化活性, 且硼物种与氮物种都具有高电荷和自旋密度, 这对于加快反应过程中的电子转移具有显著影响. 无论是氮物种还是硼物种均可促进 O₂ 在催化剂表面的化学吸附. 不同的是, NG 中 O₂ 的化学吸附发生在氮官能团相邻的 3 个碳原子上且被还原成 OOH 自由基. 与 NG 相反, BG 中 O₂ 吸附在硼官能团本身上, 吸附状态下部分 π^* 电子通过硼原子转移到被吸附的 O₂ 分子上. BG 中总氧含量要普遍高于 NG, 特别是 C=O 基团, 降低了 C—H 键断裂的能量. 因此, BG 在催化烷烃、烯烃氧化方面要优于 NG.

就上述研究而言, 硼官能团的功能尚未完全开发. 尽管已经确定石墨烯内硼基团可以降低费米能级从而缩小带隙, 有利于促进催化活性, 但其他硼基团对催化活性或活性中心是否具有积极作用仍需进一步确认, 也需要进一步开发高效石墨烯催化剂.

4 结语

随着绿色化学理念的不断普及, 利用掺杂石墨烯来替代传统金属催化剂进行催化氧化反应, 是目

前减少能耗、减少环境污染的一种有效方法. 由于掺杂石墨烯内各官能团结构性性质差异(氮、硼掺杂石墨烯催化剂内部活性位点具有较强的热稳定性和对掺杂量较高的关联性), 可通过不断优化制备过程中的工艺条件—反应温度、反应时间和前驱体来调控催化剂内活性位点的含量, 使其催化活性达到所要求, 这有利于合成具有高催化活性的掺杂石墨烯催化剂. 无论是氮或硼物种在石墨烯内都表现出高电荷和自旋密度, 这对于加快反应过程中电子转移, 增强化学反应性具有明显的促进作用. 引入氮、硼原子均可改变石墨烯内电子能量分布, 从而降低费米能级、降低带隙, 这也使得氧化反应更容易发生.

目前, 氮、硼掺杂石墨烯内部官能团具体功能尚未完全明确, 接下来的研究工作可以考虑以下几点: 首先, 其内部是否有其他官能团可作为反应的活性位点; 其次, 内部官能团是否在反应过程中具有协同作用. 还应注意活性位点对催化剂的稳定性、可循环性等其他性质有无促进作用; 最后, 进一步研究氮、硼掺杂石墨烯结构性性质, 探索其内部结构功能和识别活性位点可作为未来掺杂石墨烯研究的重要研究方向.

参考文献:

- [1] a. Feng Y, Bin D, Zhang K, *et al.* One-step synthesis of nitrogen-doped graphene supported PdSn bimetallic catalysts for ethanol oxidation in alkaline media[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(23): 19314–19321.
b. Guan Yuan-hao(关元昊), Bai Jin(白金), Hu Shao-zheng(胡绍争), *et al.* The effect of electronic transitions on the N_2 photofixation ability of phosphorus doped $g-C_3N_4$ synthesized by microwave treatment(微波法合成磷掺杂石墨相氮化碳催化剂及 $n-\pi^*$ 电子跃迁对其光催化固氮性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(2): 180–189.
c. Tan Jing-jing(谭静静), Gao Kuan(高宽), Su Yi-hao(苏以豪), *et al.* Direct conversion of xylose to furfuryl alcohol over Ru/sulfonated graphene catalyst(Ru/磺化石墨烯催化木糖直接转化制备糠醇)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(2): 103–112.
- [2] a. Matsuyama H, Nakamura J. Size optimization of a N-doped graphene nanocluster for the oxygen reduction reaction[J]. *ACS Omega*, 2022, **7**(3): 3093–3098.
b. Wang Yu-ying(王玉莹), Chen Jian-biao(陈建彪), Zhang Xu-qiang(张旭强), *et al.* Effects of different linear diamines on the performance of photocatalysts for hydrogen production of sensitized graphene(不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(1): 1–7.
- [3] Wang Y X, Rinawati M, Zhan J D, *et al.* Boron-doped graphene quantum dots anchored to carbon nanotubes as noble metal-free electrocatalysts of uric acid for a wearable sweat sensor[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, **5**(8): 11100–11110.
- [4] Kaur M, Mehta S K, Kansal S K. Nitrogen doped graphene quantum dots: Efficient fluorescent chemosensor for the selective and sensitive detection of 2,4,6-trinitrophenol[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, **245**: 938–945.
- [5] Sun X, Ding Y, Zhang B, *et al.* New insights into the oxidative dehydrogenation of propane on borate-modified nanodiamond[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(44): 9145–9148.
- [6] Hao G P, Sahraie N R, Zhang Q, *et al.* Hydrophilic non-precious metal nitrogen-doped carbon electrocatalysts for enhanced efficiency in oxygen reduction reaction[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(97): 17285–17288.
- [7] Zhang L, Xia Z. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(22): 11170–11176.
- [8] Li S, Wang W, Liu X, *et al.* Nitrogen-doped graphene nanosheets as metal-free catalysts for dehydrogenation reaction of ethanol[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(16): 13450–13455.
- [9] Takeyasu K, Furukawa M, Shimoyama Y, *et al.* Role of pyridinic nitrogen in the mechanism of the oxygen reduction reaction on carbon electrocatalysts[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2021, **60**(10): 5121–5124.
- [10] Lemes G, Sebastián D, Pastor E, *et al.* N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction[J]. *J Power Sources*, 2019, **438**: 227036.
- [11] Deng D, Pan X, Yu L, *et al.* Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis[J]. *Chem Mater*, 2011, **23**(5): 1188–1193.
- [12] Kang J, Zhou L, Duan X, *et al.* Catalytic degradation of antibiotics by metal-free catalysis over nitrogen-doped graphene[J]. *Catal Today*, 2020, **357**: 341–349.
- [13] Song Z, Wang M, Wang Z, *et al.* Insights into heteroatom-doped graphene for catalytic ozonation: Active centers, reactive oxygen species evolution and

- catalytic mechanism[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, **53**(9): 5337–5348.
- [14] Shin Y, Park S. Production of B-doped reduced graphene oxide using wet-process in tetrahydrofuran[J]. *Carbon Lett*, 2021, **31**(5): 887–893.
- [15] Fan X, Zheng W T, Kuo J L. Oxygen reduction reaction on active sites of heteroatom-doped graphene[J]. *RSC Adv*, 2013, **3**(16): 5498–5505.
- [16] Esrafil M D, Mousavian P. Catalytic role of B atoms in CO oxidation on B-doped graphene[J]. *Chem Phys Lett*, 2021, **776**: 138714.
- [17] Roy N, Yasmin S, Ejaz A, *et al.* Influence of pyrrolic and pyridinic-N in the size and distribution behaviour of Pd nanoparticles and ORR mechanism[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **533**: 147500.
- [18] Singh S K, Takeyasu K, Nakamura J. Active sites and mechanism of oxygen reduction reaction electrocatalysis on nitrogen-doped carbon materials[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(13): 1804297.
- [19] Lazar P, Mach R, Otyepka M. Spectroscopic fingerprints of graphitic, pyrrolic, pyridinic and chemisorbed nitrogen in N-doped graphene[J]. *J Phys Chem C*, 2019, **123**(16): 10695–10702.
- [20] Li X F, Lian K Y, Liu L, *et al.* Unraveling the formation mechanism of graphitic nitrogen-doping in thermally treated graphene with ammonia[J]. *Sci Rep*, 2016, **6**: 23495.
- [21] Biddinger E J, Von Deak D, Ozkan U S. Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts[J]. *Top Catal*, 2009, **52**(11): 1566–1574.
- [22] Li S, Wang Z, Jiang H, *et al.* Plasma-induced highly efficient synthesis of boron doped reduced graphene oxide for supercapacitors[J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(73): 10988–10991.
- [23] Haile A S, Hansen H A, Yohannes W, *et al.* Pyridinic-type N-doped graphene on cobalt substrate as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in acidic solution in fuel cell[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, **12**(14): 3552–3559.
- [24] Usachov D Y, Fedorov A V, Vilkov O Y, *et al.* Synthesis and electronic structure of nitrogen-doped graphene[J]. *Phys Solid State*, 2013, **55**(6): 1325–1332.
- [25] Rani P, Jindal V K. Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms[J]. *RSC Adv*, 2013, **3**(3): 802–812.
- [26] Faccio R, Fernández-Werner L, Pardo H, *et al.* Electronic and structural distortions in graphene induced by carbon vacancies and boron doping[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(44): 18961–18971.
- [27] Deokar G, Jin J, Schwingenschlögl U, *et al.* Chemical vapor deposition-grown nitrogen-doped graphene 's synthesis, characterization and applications[J]. *NPJ 2D Mater Appl*, 2022, **6**(1): 14.
- [28] Liu H, Liu Y, Zhu D. Chemical doping of graphene[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(10): 3335–3345.
- [29] Feng L, Qin Z, Huang Y, *et al.* Boron-, sulfur- and phosphorus-doped graphene for environmental applications[J]. *Sci Total Environ*, 2020, **698**: 134239.
- [30] Zheng B, Wang J, Wang F B, *et al.* Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction[J]. *Electrochem Commun*, 2013, **28**: 24–26.
- [31] Sun J, Wang L, Song R, *et al.* Enhancing pyridinic nitrogen level in graphene to promote electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction[J]. *Nanotechnology*, 2016, **27**(5): 055404.
- [32] Luo Z, Lim S, Tian Z, *et al.* Pyridinic N doped graphene: Synthesis, electronic structure and electrocatalytic property[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(22): 8038–8044.
- [33] Wei D, Liu Y, Wang Y, *et al.* Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**(5): 1752–1758.
- [34] Cho Y J, Kim H S, Baik S Y, *et al.* Selective nitrogen-doping structure of nanosize graphitic layers[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(9): 3737–3744.
- [35] Lin Z, Waller G, Liu Y, *et al.* Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea, and its electrocatalytic activity toward the oxygen-reduction reaction[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, **2**(7): 884–888.
- [36] Bang G S, Shim G W, Shin G H, *et al.* Pyridinic-N-doped graphene paper from perforated graphene oxide for efficient oxygen reduction[J]. *ACS Omega*, 2018, **3**(5): 5522–5530.
- [37] Mou X, Ma J, Zheng S, *et al.* A General synthetic strategy toward highly doped pyridinic nitrogen-rich carbons[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, **31**(3): 2006076.
- [38] Yang F, Chi C, Wang C, *et al.* High graphite N content in nitrogen-doped graphene as an efficient metal-free catalyst for reduction of nitroarenes in water[J]. *Green Chem*, 2016, **18**(15): 4254–4262.
- [39] Li J, Zan W Y, Kang H, *et al.* Graphitic-N highly doped graphene-like carbon: A superior metal-free

- catalyst for efficient reduction of CO₂[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **298**: 120510.
- [40] Lai L, Potts J R, Zhan D, *et al.* Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Energ Environ Sci*, 2012, **5**(7): 7936–7942.
- [41] Liang P, Zhang C, Duan X, *et al.* N-doped graphene from metal-organic frameworks for catalytic oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid: N-functionality and mechanism[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, **5**(3): 2693–2701.
- [42] Nath U, Sarma M. Pyridinic dominance N-doped graphene: A potential material for SO₂ gas detection[J]. *J Phys Chem A*, 2023, **127**(5): 1112–1123.
- [43] Sun L, Wang L, Tian C, *et al.* Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage[J]. *RSC Adv*, 2012, **2**(10): 4498–4506.
- [44] Li Y, Yang J, Zhao N, *et al.* Facile fabrication of N-doped three-dimensional reduced graphene oxide as a superior electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2017, **534**: 30–39.
- [45] Zhang L S, Liang X Q, Song W G, *et al.* Identification of the nitrogen species on N-doped graphene layers and Pt/NG composite catalyst for direct methanol fuel cell[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, **12**(38): 12055–12059.
- [46] Wu X, Yu X, Lin Z, *et al.* Nitrogen doped graphitic carbon ribbons from cellulose as non noble metal catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2016, **41**(32): 14111–14122.
- [47] Shao Y, Zhang S, Engelhard M H, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**(35): 7491–7496.
- [48] Evlashin S A, Maksimov Y M, Dyakonov P V, *et al.* N-doped carbon nanowalls for power sources[J]. *Sci Rep*, 2019, **9**(1): 6716.
- [49] Pham T V, Kim J G, Jung J Y, *et al.* High areal capacitance of N-doped graphene synthesized by arc discharge[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, **29**(48): 1905511.
- [50] Chadha U, Sinha S, Jonna J, *et al.* Review-chemical structures and stability of carbon-doped graphene nano-materials and the growth temperature of carbon nano-materials grown by chemical vapor deposition for electrochemical catalysis reactions[J]. *ECS J Solid State Sc*, 2022, **11**(4): 041003.
- [51] Ngidi N P D, Ollengo M A, Nyamori V O. Tuning the properties of boron-doped reduced graphene oxide by altering the boron content[J]. *New J Chem*, 2020, **44**(39): 16864–16876.
- [52] Wu T, Shen H, Sun L, *et al.* Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid[J]. *New J Chem*, 2012, **36**(6): 1385–1391.
- [53] Wang L, Sofer Z, Símek P, *et al.* Boron-doped graphene: Scalable and tunable *p*-type carrier concentration doping[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(44): 23251–23257.
- [54] Park H X. Development of heteroatom-doped graphene and boron nitride catalysts for the application to CO hydrogenation and selective oxidation of methane[D]. *Seoul: Graduate School of Seoul National University (PhD thesis of Seoul University)*, 2018.
- [55] Zuo Z, Jiang Z, Manthiram A. Porous B-doped graphene inspired by fried-ice for supercapacitors and metal-free catalysts[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(43): 13476–13483.
- [56] Kong X, Chen Q, Sun Z. Enhanced oxygen reduction reactions in fuel cells on H-decorated and B-substituted graphene[J]. *ChemPhysChem*, 2013, **14**(3): 514–519.
- [57] Cheng W, Liu X, Li N, *et al.* Boron-doped graphene as a metal-free catalyst for gas-phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. *RSC Adv*, 2018, **8**(20): 11222–11229.
- [58] Long J, Xie X, Xu J, *et al.* Nitrogen-doped graphene nanosheets as metal-free catalysts for aerobic selective oxidation of benzylic alcohols[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(4): 622–631.
- [59] Gao Y, Hu G, Zhong J, *et al.* Nitrogen-doped sp²-hybridized carbon as a superior catalyst for selective oxidation[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2013, **52**(7): 2109–2113.
- [60] Wang C, Kang J, Sun H, *et al.* One-pot synthesis of N-doped graphene for metal-free advanced oxidation processes[J]. *Carbon*, 2016, **102**: 279–287.
- [61] Ricca C, Labat F, Russo N, *et al.* Oxidation of ethylbenzene to acetophenone with N-doped graphene: Insight from theory[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(23): 12275–12284.
- [62] Indrawirawan S, Sun H, Duan X, *et al.* Low temperature combustion synthesis of nitrogen-doped graphene for metal-free catalytic oxidation[J]. *J Mater Chem A*,

- 2015, **3**(7): 3432–3440.
- [63] Bao X, Nie X, Von Deak D, *et al.* A first-principles study of the role of quaternary-N doping on the oxygen reduction reaction activity and selectivity of graphene edge sites[J]. *Top Catal*, 2013, **56**(18): 1623–1633.
- [64] Rizescu C, Podolean I, Albero J, *et al.* N-Doped graphene as a metal-free catalyst for glucose oxidation to succinic acid[J]. *Green Chem*, 2017, **19**(8): 1999–2005.
- [65] Lin Y C, Teng P Y, Yeh C H, *et al.* Structural and chemical dynamics of pyridinic-nitrogen defects in graphene[J]. *Nano lett*, 2015, **15**(11): 7408–7413.
- [66] Wang T, Chen Z X, Chen Y G, *et al.* Identifying the active site of N-doped graphene for oxygen reduction by selective chemical modification[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, **3**(4): 986–991.
- [67] Guo D, Shibuya R, Akiba C, *et al.* Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. *Science*, 2016, **351**(6271): 361–365.
- [68] Wei Q, Liu T, Wang Y, *et al.* Three-dimensional N-doped graphene aerogel-supported Pd nanoparticles as efficient catalysts for solvent-free oxidation of benzyl alcohol[J]. *RSC Adv*, 2019, **9**(17): 9620–9628.
- [69] Dhakshinamoorthy A, Primo A, Concepcion P, *et al.* Doped graphene as a metal-free carbocatalyst for the selective aerobic oxidation of benzylic hydrocarbons, cyclooctane and styrene[J]. *Chem-Eur J*, 2013, **19**(23): 7547–7554.
- [70] Singh A K, Basavaraju K C, Sharma S, *et al.* Eco-efficient preparation of a N-doped graphene equivalent and its application to metal free selective oxidation reaction[J]. *Green Chem*, 2014, **16**(6): 3024–3030.
- [71] Kong X, Sun Z, Chen M, *et al.* Metal-free catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by N-doped graphene[J]. *Energ Environ Sci*, 2013, **6**(11): 3260–3266.
- [72] Liu J, Liang T, Tu R, *et al.* Redistribution of π and σ electrons in boron-doped graphene from DFT investigation[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **481**: 344–352.
- [73] Krishnan R, Wu S Y, Chen H T. Catalytic CO oxidation on B-doped and BN co-doped penta-graphene: A computational study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, **20**(41): 26414–26421.
- [74] Song Y, Liu G, Yuan Z Y. N-, P- and B-Doped mesoporous carbons for direct dehydrogenation of propane[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(97): 94636–94642.

Research Progress on Active Sites of Nitrogen and Boron Doped Graphene and Their Roles in Oxidation Reactions

LI Shan-qi, LI Shuang-ming*, YU San-san*

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: With the gradual popularization of green chemistry, carbon materials as the most promising green metal-free catalysts have attracted much attention. Chemical doping of graphene by introducing heteroatoms is the most commonly used method to improve the catalytic activity of carbon materials. From the perspective of structure, the active species with specific high charge and spin density in doped graphene act as the active sites in the catalytic process, and the catalytic activity of the catalyst is positively correlated with the content of the active sites. Moreover, the content of active sites in the preparation method can be adjusted by changing the preparation conditions, which is conducive to the development of doped graphene catalysts with high catalytic activity. In this paper, the functional groups that can be used as active sites in nitrogen-doped graphene and boron-doped graphene are reviewed, and the effects of preparation methods on the content of active sites are proposed, and the role of internal active sites in oxidation reactions is discussed. In the end, some suggestions and prospects for future research are given, which provide ideas for developing more efficient doping graphene catalysts.

Key words: graphene; nitrogen doping; boron doping; catalytic properties; oxidation reaction; activesite