文章编号：1001-3555(2019)02-0190-10

石墨烯及其衍生物在催化领域的应用

李孟辉，袁鸣蔚，黄　佳，吴鸿杰，李进军，游志雄*
(武汉大学 资源与环境科学学院，武汉 湖北 430079)

摘要：石墨烯具有特殊的光、电、热和力学等特性，期待被广泛应用于不同领域中，成为新型基础材料. 然而，石墨烯完美的蜂巢结构、单一的元素组成，不利于其在催化领域的应用，通过掺杂改性可以对石墨烯的结构和性质进行调控，使其在燃料电池、光催化、电催化等领域表现出优异的性能. 我们综述了氧化石墨烯、还原石墨烯、掺杂石墨烯等改性石墨烯的合成、表征及其在催化领域的研究进展，并结合自己的研究提出展望.

关键字：石墨烯；催化；掺杂石墨烯
中图分类号：O643.32　　**文献标志码**：A

石墨烯是单层(或数层)的石墨晶体，具有独特的二维结构[1]和许多优良的物理性质. 单层石墨烯几乎是透明的(透光率为 97.7%)[2]，其理论比表面积高达 2630 m^2/g[3]，杨氏模量约为 1.0 TPa[4]，导热系数为 3000～5000 W/m/K[5]，载流子迁移率为 2×10^5 $cm^2/v/g$[6]，石墨烯还被发现具有量子霍尔效应[7]. 因此，石墨烯被尝试应用于：分离、催化、环境、记忆装置、晶体管、透明导电材料、光调节器、传感器、太阳电池、燃料电池、超级电容器、电池等众多领域[8-10].

2004 年，英国 Manchester 大学的 Geim 和 Novoselov 团队[11]首次报道了用胶带物理剥离石墨的方法，成功制得了只有单原子厚度的石墨烯. 单层石墨烯的理论二维结构是碳原子被紧密的包裹在蜂巢状的晶格结构中，每个 sp^2 杂化的碳原子与相邻的 3 个碳原子结合在一起形成 σ 键，剩余 P 轨道上的电子则共同形成离域共轭大 π 键，共轭 π 键轨道中的电子可以在二维晶体平面中自由移动[12].

石墨烯的高比表面积及其对某些分子的强吸附作用[13]使得它被广泛用于催化化学领域. 化学氧化还原法制备的石墨烯表面会残留一定数量的-OH 和-COOH等官能团，通过范德华力或静电作用将催化活性组分高分散地固定在其表面或插层中，所以石墨烯被认为是优秀的碳基催化剂载体[14]. 结构完整的石墨烯在作为催化剂或催化剂载体时，与活性组分或助剂之间不能形成较强的相互作用力，对于催化剂的稳定性和催化活性有很大的影响[15]. 实际应用中，通常需要对石墨烯进行改性或掺杂来进一步促进其与其他材料的复合，拓展其应用范围[16]. 目前，催化应用中常用的石墨烯主要包括氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、掺杂石墨烯等. 近年关于石墨烯在催化领域的应用有多篇英文综述发表，但多数侧重在氧还原(ORR)反应和水分解释氧(OER)反应等涉及能源转换的催化领域[17-26]. 我们综述了近年来石墨烯及其掺杂衍生物的合成、表征、以及在能源之外催化领域的应用等方面的研究进展.

1 石墨烯的合成和掺杂改性

1.1 石墨烯的合成

石墨烯的制备方法可以分为物理和化学两类：物理法包括机械或溶剂剥离；化学法包括气相沉积、氧化还原等[27-28]. 还可以简单的分为直接合成法和后处理法，直接合成法包括机械剥离石墨、化学气相沉积和碳化硅的取向生长；后处理法主要是氧化石墨的剥离还原[29-30].

目前最普遍的石墨烯合成方法是化学气相沉积法. 以甲烷、乙炔、甲醇、乙醇等含碳有机物作为前驱体，让其在过渡金属(镍[31]、铜[32]等)表面进行吸附、分解、化学沉积，得到高质量、大面积的石

收稿日期：2018-12-28；**修回日期**：2019-01-30.
基金项目：国家自然科学基金(21573163)(The National Natural Science Foundation of China (21573163)).
作者简介：李孟辉(1993-)，女，硕士，E-mail：596937496@qq.com(Li Meng-hui(1993-)，Female，Master，E-mail：596937496@qq.com).
* 通讯联系人，Tel：15827218192；E-mail：zyou@whu.edu.cn.

墨烯. 甲烷在 Ni 金属表面发生化学气相沉积形成石墨烯的可能机理为：含碳前驱体扩散吸附在金属镍表面；高温下碳前驱体分子在镍表面分解生成碳原子并溶解在镍体相中；当温度降低时溶解于镍体相中的碳原子会迁移到金属表面并形成石墨烯[33]. 另一个被广泛使用的合成石墨烯的方法是碳化硅的取向生长[34]，高温下碳化硅表层中的硅原子升华、解吸，留在表层的碳原子重新组合成键，取向生长成石墨烯.

机械剥离石墨和氧化石墨的剥离还原这两种方法相对比较简单且原料便宜，对实验条件要求也不高，在基础研究中被广泛使用[35-36]. 在催化领域发展得比较成熟的石墨烯合成方法是所谓的 Hummers 法[37]，因其原料是低成本的天然石墨，该法也被认为是目前最具工业化前景的大批量制备石墨烯的方法. 主要包括 3 个步骤(如图 1)：首先是对石墨进行化学氧化和插层，得到层间距被扩大的氧化石墨. Hummers法利用浓硫酸与高锰酸钾反应生成强

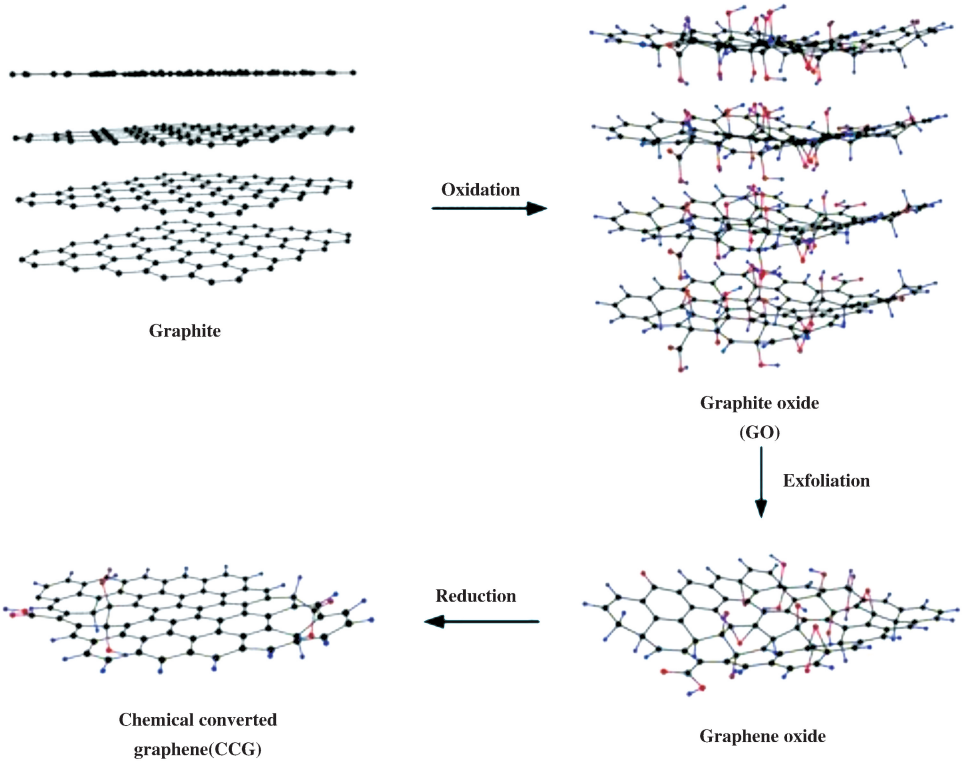

图 1 氧化还原法制备石墨烯示意图(授权转载于文献[38]，德国威利-弗拉格有限公司版权 2011)

Fig.1 Schematic representation of the preparation process of graphene via oxidation-reduction method

(Reprinted with permission from references [38], Copyright 2011, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim)

氧化剂高锰酸酐，在它的作用下石墨片层发生膨胀、剥离，部分 sp^2 杂化的苯环结构因氧化而被破坏，形成 sp^3 杂化的六元环，而且氧化石墨的共轭 π 键结构会因氧化而产生一些结构缺陷. 氧化石墨的表面和插层中间会形成多种含氧官能团：羟基、环氧基、羧基、羰基等，从而显著增强了其在水溶液中的溶解度和分散性. 其次利用机械剥离、化学剥离或者热处理等方式将氧化石墨剥离成氧化石墨烯. 最后将剥离得到的氧化石墨烯通过热的、化学的、水热或溶剂热的手段还原成石墨烯[38]. 氧化石墨烯表面的含氧官能团被还原后，如果表面没有负载催化剂等阻碍其重新团聚的立体阻碍存在，剥离的石墨烯会在范德华力的作用下重新形成团聚，导致其比表面积急剧降低[39]. 但是无论选用什么还原方法，总有一些含氧官能团和结构缺陷残留在还原氧化石墨烯(*r*GO)层状架构中. 这些结构缺陷和还原后残留的含氧官能团会改变制备的还原氧化石墨烯的导电性、载流子的移动性、能带结构、表面粗糙度及疏水性等[40]、从而影响其与催化活性位点或吸附质分子之间的相互作用. 我们可以利用还原氧化石墨烯的这种特征来对催化剂进行调控和设计.

在用 Hummers 法制备基于还原氧化石墨烯催化剂的过程中，需要注意以下几个问题. 首先是石墨片的氧化程度是否充分. 如果石墨片的氧化程度不够，会导致后续的剥离不完全，使得制备的石墨烯比表面积偏低，影响其作为催化材料的性能[39]. 另一个需要引起注意的问题是石墨原料和氧化过程中引入的 $KMnO_4$ 等金属杂质. 这些微量金属杂质如果没有被完全去除，可能对催化活性有一些贡献，尤其是对材料的电催化活性[41-42].

1.2 石墨烯的掺杂改性

石墨烯是具有零带隙的半金属，虽然其载流子的迁移率很高，但是因其载流子的浓度偏低，本质上并不具有像其他金属或半导体那样的高导电性，限制了其在催化等领域的应用. 通过表面改性或者化学掺杂可以调整石墨烯的费米能级，拉开带隙，达到控制载流子浓度的目的，从而有效的调节石墨烯的电子结构和导电性能等物理化学性质.

费米能级一般会随着电子的注入或抽离石墨烯而受到影响，注入电子的掺杂叫 *n*-型掺杂；抽离电子的掺杂叫 *p*-型掺杂. 通常石墨烯的掺杂方法有两种：一种是用杂原子取代石墨烯骨架中的碳原子[43]；另一种是在石墨烯的表面(物理或化学)吸附掺杂物[44]. 前者的杂原子通过化学键与石墨烯晶格中的碳原子结合，虽然比较稳定，但是不可避免地打乱了石墨烯独特的蜂巢结构并引入结构缺陷，从而导致载流子迁移率降低. 反之，吸附掺杂可以保持石墨烯结构的完整性，却难以保证掺杂构造的稳定性. 研究表明化学掺杂可以引起石墨烯费米能级的变化，从而影响狄拉克点的位移[1,44]，有效的调节石墨烯的电学性质，得到的掺杂石墨烯一般分为 *p*-型(狄拉克点高于费米能级)和 *n*-型(狄拉克点低于费米能级)；在石墨烯中添加价电子数低于碳的原子(如硼)会形成 *p*-型掺杂；反之添加价电子数高于碳的原子(如氮)则会形成 *n*-型掺杂.

石墨烯的掺杂同样地可以分为直接掺杂法(在合成石墨烯的过程中引入杂原子，同步实现石墨烯的合成和掺杂)和后处理法(在外部条件的作用下使得石墨烯或氧化石墨烯与含杂原子的前驱体反应，实现石墨烯的掺杂)[45]. 直接掺杂法包括化学气相沉积法、自下而上合成法以及球磨法；后处理法包括热处理法、湿化学法、等离子体法以及电弧放电法. 在元素周期表中，硼、氮两种元素与碳相邻，具有相似的价电子，因此更易于进入石墨的结构中，进而被广泛使用，这里重点讨论氮掺杂和硼掺杂石墨烯的合成方法.

目前硼或氮掺杂石墨烯最常用的方法是化学气相沉积法、热处理法以及湿化学法. 化学气相沉积法合成掺杂石墨烯的原理与合成石墨烯的相同，将氮源(如氨气[46])或硼源(如硼酸[47])与含碳前驱体一同导入化学沉积装置，使碳原子和杂原子同时在过渡金属表面吸附、分解、化学沉积，可控合成掺杂石墨烯；也可以选择同时含有碳和杂原子的一种前驱体(如苯硼酸[48])合成掺杂石墨烯. 热处理法合成掺杂石墨烯是将氧化石墨烯与含有杂原子的前驱体反应，同步完成氧化石墨烯的还原和杂原子的掺杂. 前驱体的选择范围广泛，可以是气体、液体或固体. 湿化学法合成掺杂石墨烯与热处理法类似[49]，在前躯体的选择上一般为液体，相对于上述两种方法，可以大量合成，合成操作简单，所需要反应条件比较温和，在掺入杂原子的同时，还可以对载体进行装饰，甚至可以得到 3D 结构的石墨烯衍生物[50]. 在合成掺杂石墨烯的过程中，不同的前驱体、反应条件都会对杂原子的结合态产生影响[45]，实际应用中可以根据自己的需求可控合成掺杂石墨烯.

2 石墨烯的结构和表征

石墨烯的形貌(层数、比表面积)，结构(晶相、层间距、缺陷等)，元素组成，和导电性能等信息对其催化性能至关重要. 因此我们重点讨论与石墨烯催化性能相关的表征手段(见表 1).

表 1 作为催化材料的石墨烯的常用表征手段

Table 1 Characterization techniques for graphene as catalytic materials

Properties of graphene	Characterization technique
Layer number	AFM、STM、Raman
Morphology	STM、SEM、TEM
Specific surface area	BET
Crystal phase and Layer spacing	XRD
Structure defect	Raman、STM
Element	XPS、XRF

原子力显微镜(AFM)是通过探针与样品之间的作用力对样品表面形貌进行扫描成像，被广泛用

于测量石墨烯层的形貌和厚度[51]. 由于二维结构的石墨烯层间吸附水分子，会有重叠凸起，因此在测量石墨烯层厚度时要注意重叠区域[52]. 常规接触模式(contact mode) AFM 只能给出形貌对比度(topographic contrast)信息，因此难以区分石墨烯和氧化石墨烯. 要分辨氧化石墨烯和石墨烯，需要利用运行在轻敲模式(Tapping-mode)下的 AFM 的相延迟成像(Phase imaging)技术，该技术应用了 AFM 探针与氧化石墨烯表面的基团的相互作用不同于探针与石墨烯之间的作用[53]. 除了形貌和厚度测定，不同模式 AFM 还被用来探究石墨烯的机械[54]、摩擦、电磁、及弹性等性质.

扫面隧道显微镜(STM)是利用探针与导电样品原子之间的间距与隧道电流大小相关性来对样品的形貌进行测定的[55]. STM 可以以原子分辨率测定石墨烯表面的缺陷或杂原子的位置，甚至可以检测石墨烯表面杂原子对吸附质分子的电子状态的影响. Torre 等[56]成功地用 STM 检测到酞菁铁在石墨烯和 N-掺杂石墨烯表面的不同吸附行为，并且证实带正电的吡啶氮可以改变酞菁铁分子中 Fe^{2+}的自旋状态由三线态转变成单线态.

透射电镜(TEM)可以精确地显示石墨烯的层数，检测单个原子及石墨烯的形貌结构. 但是单层石墨烯或还原氧化石墨烯(*r*GO)的结构会被运行在高电压下的高能电子束破坏，而运行在低电压下的传统透射电镜则无法实现原子水平的分辨率. 最近一些研究者[57]利用结合了偏差校正(aberration correction)和单色器技术的新型透射电镜，在 80 kV 的加速电压下达到 1 Å 的分辨率. Mayer 研究小组[58]第一次使用具有电子单色器和五级球差校正的 HR-TEM 观察到排列成正六边形的石墨烯碳原子，但是因为消耗时间过长，还需要准备样品，一般只用于基础研究.

X 射线电子能谱(XPS)被广泛应用于石墨烯催化剂表面研究，尤其是改性后的表面研究[59]，因为该技术可以判断各元素含量以及杂原子是否掺杂入石墨烯结构，进而通过分峰线性拟合分析掺杂元素不同结合态的含量，例如氮掺杂石墨烯中氮元素的 1*s* 峰，分峰拟合为吡啶氮(398.1～399.3 eV)、吡咯氮(399.8～401.2 eV)、石墨型氮(401.1～402.7 eV)[60]. X 射线荧光光谱(XRF)被广泛应用于分析样品的各元素含量.

X 射线衍射光谱是表征多层石墨烯的另一种方法，Stobinski 等[61]测试了多层氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的X射线衍射图谱(图2).根据(002)衍

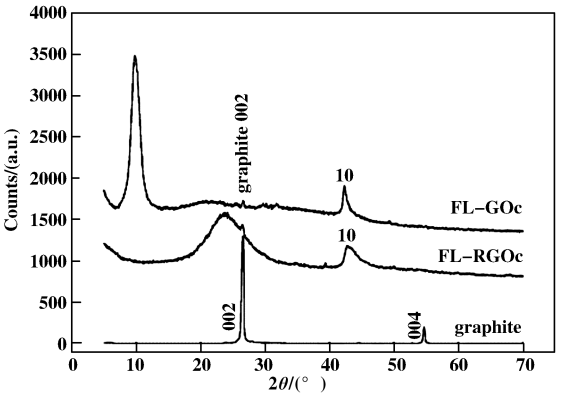

图 2 FL-GOc(一种用改进 Hummers 法制备的商业氧化石墨烯)，FL-RGOc(一种还原的氧化石墨烯)及石墨的 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD patterens recorded for FL-GOc (a commercial graphene oxide prepared with modified Hummers method), FL-RGOc (a commercial reduced graphene oxide) and graphite. Graphite pattern vertical scale was divided by 270. Traces of graphite in FL-GOc and FL-RGOc ideally coincide with the graphite (002) peak ($2q$ = 26.5°) (Reprinted with permission from references [61], Copyright 2014, Published by Elsevier B.V.)

射峰的位置和半峰宽，用 Bragg 方程可以计算出石墨烯层间距 d，用 Scherrer 方程可以计算堆叠的石墨烯平均高度 H，根据 n = H/d 可以估算石墨烯的层数. 由石墨烯层内碳原子的反射形成的(10)衍射峰(位于 $2q$=42°附近)反映了石墨烯层内的有序结构的尺寸. 可以对其利用 Scherrer 方程和 Warren 常数 1.84[62]计算石墨烯片的平均尺寸 D. 表 2 是根据图 2 计算的结果.

拉曼光谱基于单色光(激光)与样品间的非弹性相互作用，精确度高，是表征石墨烯最好的方法，可以检测石墨烯片的层数、掺杂情况和结构完整性[63]. 石墨烯拉曼图谱最重要的 3 个峰分别是 D 峰(～1350 cm^{-1})、G 峰(～1580 cm^{-1})、2D 峰(～2700 cm^{-1}). D 峰又叫缺陷峰，反映了存在于石墨烯层中的 sp^3杂化碳的缺陷，石墨的质量越高，D 峰的强度越低[64]. 2D 峰是 D 峰的倍频峰，它的形状可以提供石墨烯层数信息，单层石墨烯的 2D 峰是单个对称的峰且半峰宽很窄，当石墨烯层数增加，2D 峰的相对强度减弱，半峰宽(FWHM)增加并且发生蓝移.G峰是由石墨sp^2杂化的碳原子的面

表 2 根据 XRD 衍射峰计算出的 FL-GOc 和 FL-RGOc 的结构参数

Table 2 The structural parameters of FL-GOc and FL-RGOc were calculated based on XRD diffraction peaks

Sample	Peak (002)					Peak (10)		
	2θ (deg)	FWHM (deg)	H /nm	d /nm	n	2θ (deg)	FWHM (deg)	D /nm
FL-GOc	9.98	1.48	6	0.9	6~7	42.26	0.80	22
FL-RGOc	23.76	6.67	1	0.4	2~3	42.74	2.26	8

内振动产生的，其位置也与石墨烯的层数有关，单层石墨烯的峰位置大约在 1587 cm^{-1}，随着层数的增加，峰位置发生红移. 同时 G 峰和 2D 峰对化学掺杂非常敏感，可以根据经验判断石墨烯的掺杂类型[65]，n 型掺杂石墨烯或表面吸附含电子供体的官能团，2D 峰向低波数移动；反之，2D 峰向高波数移动. 而且，G 峰的位置和半峰宽与掺杂石墨烯中的电子浓度具有关联. 掺杂石墨烯电子结构的改变，增加了催化剂活性位点的数量，显著提高催化活性，成为非金属材料催化剂的首选.

3 石墨烯在催化领域的应用

3.1 氧化石墨烯的应用

目前最常用的氧化石墨烯的合成方法是 Hummers 法，在硫酸、高锰酸钾等强氧化剂的作用下，破坏石墨完整的六元环结构，引入大量的含氧官能团，如环氧基、羟基、羧基、羰基等[66-67]，从而将层间距从石墨的 0.335 增大到 0.625 nm 左右[68]. 通过鳞片石墨制备的氧化石墨，含有大量的含氧官能团，亲水性很高，易于分散在水溶液中，为后续的催化应用提供了很好的基础.

氧化石墨烯与催化活性组分的相互作用主要有：范德华力、静电作用和氧化还原作用. 氧化石墨烯易于分散在水中，表面的含氧官能团电离带负电(pH > 1)，与带正电的活性组分产生静电吸引，从而得到高分散的催化剂，因此氧化石墨烯负载金属/金属氧化物纳米颗粒作为催化剂被广泛使用[69]. Jie Huang 等[70]通过简单的物理吸附，在氧化石墨烯上负载 2-巯基吡啶修饰的贵金属纳米颗粒形成 Au-GO 和 Au-*r*GO 复合材料，将其应用于邻硝基苯胺的还原. 结果表明，还原等量的邻硝基苯胺，单一的 Au 纳米颗粒需要 18 min 才可以还原完全，Au-GO 仅仅需要 1.5 min就可以完全将邻硝基苯胺还原为 1,2-二苯胺，负载 Au 的 *r*GO 呈现更好的催化活性，催化同样的完全转化只需要 10 s. 作者将这种催化性能的增强归因于 2-巯基吡啶修饰的金属纳米颗粒与石墨烯载体之间的 *p-p* 相互作用，这种相互作用既可以提高金属纳米颗粒的分散度，又可以促进石墨烯与金属纳米颗粒之间的电荷转移.

Xiaomei Chen 等[71]通过 GO 和 $PdCl_4^{2-}$ 之间的氧化还原反应得到高分散度的 PdNPs-GO 催化剂并将其应用于甲酸和乙醇的电化学氧化. 结果表明该催化剂在酸性/碱性媒介中都表现出高于商业 Pd/C 的电催化活性. 与 Pd/C 催化剂相比，在酸性媒介中甲酸氧化的起始电压更低(PdNPs-GO = −0.15 V，Pd/C = −0.10 V)，电流密度峰值更大(5.2 mA cm^{-2}，是 Pd/C 的 2.6 倍)；在碱性媒介中乙醇的氧化呈现类似的趋势. 通过比较氧化石墨烯 C 1*s* 反应前后的结合能的变化，发现氧化石墨烯表面的含氧官能团对 Pd 纳米颗粒的形成起到关键作用. 参照 Dai 等[72]的研究结论，Chen 等推测 Pd 纳米颗粒在氧化石墨烯上的沉积是自发进行的，主要是因为 $PdCl_4^{2-}$ 的还原电位(0.83 V vs SCE)和氧化石墨烯的氧化电位(0.48 V vs SCE)之间的差引发了氧化还原反应.

3.2 还原氧化石墨烯的应用

通过化学、热处理等方法不完全除去氧化石墨烯中的含氧官能团，得到的就是还原氧化石墨烯(*r*GO)，其表面缺陷位点相对 GO 变少，在结构和性质上都更接近于单层石墨烯.

除了氧还原反应，还原氧化石墨烯也被广泛应用于光催化来降解有机物. Haydar Ali 等[73]将金纳米颗粒与还原氧化石墨烯复合，得到复合纳米催化剂，用于光降解内分泌干扰化合物—双酚 A. 负载金纳米颗粒的还原氧化石墨烯可以在可见光照射下将双酚 A 降解为碎片小分子，如苯酚衍生物、脂肪族醛或酮；并且表现出很高的稳定性. 作者推测光降解机理如图3所示，金纳米颗粒俘获可见光，激

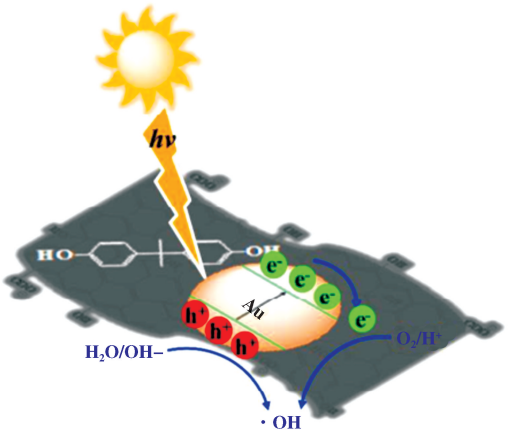

图 3 双酚 A 的光催化降解机理(授权转载于文献[73]，皇家化学学会和作者协会版权 2018)

Fig.3 Mechanism of photocatalytic degradation of bisphenol A (Reprinted with permission from references[73], Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry and Owner Societies)

发表面等离子并产生激发态电子，与金纳米颗粒临近的还原氧化石墨烯通过共轭 π 键将激发电子传递出去从而增强其参与后续反应的几率. 这些电子与氧气或水反应生成羟基自由基，石墨烯表面吸附的双酚 A 与羟基自由基反应，降解生成分子量更低、更易于降解的产物.

3.3 掺杂石墨烯的应用

石墨烯的价带和导带在布里渊区顶点接触，形成一种零带隙的半导体[74-75]，但是石墨烯零带隙的性质减弱了它的催化活性，同时限制其更广泛的应用. 石墨烯晶格中杂原子的引入，会形成带隙，改变内部的电子结构，从而影响石墨的电学性质和电化学性质[76]. 目前，在石墨烯中掺入非金属杂原子，理论上和实验上都被证明可以成功的调节石墨烯的电子结构，增加活性位点的数量以及显著提高电催化活性[10, 77]，掺杂后的石墨烯作为非金属催化剂被应用于多个领域[78].

3.3.1 氮掺杂石墨烯的催化应用　　氮掺杂石墨烯中氮原子主要以 3 种不同形式的结合态氮(吡啶氮、吡咯氮、石墨型氮)进入石墨骨架中，从而改善石墨的内部结构，调节电子结构，提高其催化活性[79].

Jinlin Long 等[80]高温条件下对氧化石墨烯进行氮化处理，合成氮掺杂石墨烯. 将其应用于苄醇类的有氧选择性催化氧化. 氮掺杂石墨烯中 3 种结合态的氮，吡啶氮、吡咯氮、石墨型氮，其中 sp^2 杂化的石墨型氮被证明是催化活性中心，因为初始反应速率与石墨型氮/碳的原子百分比呈很好的线性关系. 根据动力学模拟，氮掺杂石墨烯对醇类的催化氧化反应是按照 L-H(Langmuir-Hinshelwood)机理进行的，作者认为该反应的反应机理如图4所示：

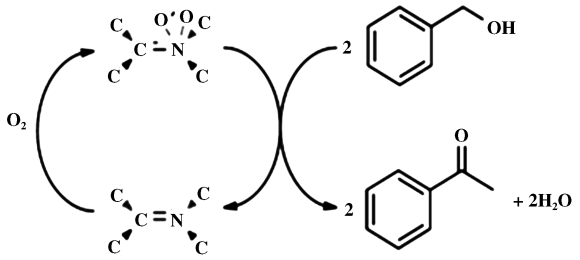

图 4 氮掺杂石墨烯上醇类有氧氧化的反应途径(授权转载于文献[80]，美国化学学会版权 2012)

Fig.4 Proposed reaction pathway for aerobic alcohol oxidation over N-graphene nanosheets (Reprinted with permission from references[80], Copyright 2012, American Chemical Society)

在石墨型氮活性位点处，氧分子吸附活化形成 sp^2 杂化的中间产物 $N\text{-}O_2$，活化后的氧对于醇类具有较高的催化活性，可能是因为活化的氧可以直接攻击醇类的 α-H 原子，将其选择性的氧化成相应的醛. 该研究揭示了石墨型 sp^2 杂化氮的催化作用可以更好地应用于其他催化反应. 除此之外氮掺杂石墨烯在催化领域的应用，还包括硝基化合物[81]和过氧化物的还原[82]、葡萄糖的氧化[83].

3.3.2 硼掺杂石墨烯的催化应用　　Krishnan 等[84]利用自旋极化密度函数理论，系统的研究了一氧化碳在硼掺杂或硼氮共掺杂石墨烯材料上的催化氧化反应途径，主要包括 Eley-Rideal (ER)、Langmuir-Hinshelwood (LH) 和 tri-molecular Eley-Rideal (TER) 3 种反应机制，比较可得一氧化碳氧化反应过程中这 3 种机制的反应能垒都较小，3 者之间处于相互竞争状态；同时证明掺杂改性后的石墨烯可以作为非金属催化剂用于一氧化碳氧化的催化剂. 乙炔氢氯化反应使用的传统催化剂为氯化汞，毒性大，不环保，对人体健康危害大. Dai Bin 等[85]将硼掺杂石墨烯作为非金属催化剂应用于乙炔的氢氯化反应，硼氮协同掺杂石墨烯对乙炔的转化率可以达到 95%且成本较低，在催化效率上优于硼或氮单独掺杂的石墨烯，略低于传统的汞和金催化剂.

3.3.3 其他掺杂石墨烯的催化应用　　硫掺杂石墨烯也作为非金属应用于燃料电池的氧还原反应，同

样具有很好的稳定性和敏感性，除此之外含有磺酸基团的硫掺杂石墨烯还可以作为高效固体酸催化剂用于催化酸与醇的酯化及环氧丙烷的水解反应[86]和半纤维素到木糖及糠醛的转化反应[87]. Fujian Liu 等[86]通过 180 ℃在水热处理还原氧化石墨和发烟硫酸制得含有磺酸基的石墨烯 G-SO_3H，与传统的固体酸催化剂如 Amberlyst 15、SBA-15-SO_3H 相比具有更好的酸催化活性，如环己醇和乙酸的酯化反应，在 G-SO_3H 的催化作用下，环己醇的转化率可以达到 79.5%，而 Amberlyst 15 催化剂的转化率只有 58.9%；而且，G-SO_3H 催化环己醇的转化只需要 3 h 就可以达到平衡转化率，而 Amberlyst 15 则耗时 5 h 也无法达到平衡转化.

4 结论和展望

石墨烯因为其独特的电学、热力学、光学等性质，被广泛应用于多个领域. 结构完整的石墨烯是零带隙半金属，且载流子浓度偏低，作为催化剂或载体都不是非常理想. 改性后的石墨烯破坏了其原本的零带隙特性和六元环结构，打开带隙、引入杂原子，从而改变其电子特性和内部结构，为其在催化领域中的应用提供了丰富的设计潜能.

由于石墨烯良好的导电性，掺杂之后可以调控其电子特性，大量的关于石墨烯的催化应用都集中于电催化领域，掺杂后的石墨烯具有显著的促进四电子转化的能力，被广泛应用于燃料电池的氧还原反应. 石墨烯具有较大的比表面积，有利于活性组分在其表面的分散，因此被作为催化剂载体广泛使用，但是其较为平坦的结构不利于活性组分在其表面的附着生长，期望能够通过掺杂改性在调节石墨烯电子特性的同时增加其与活性组分间的相互作用力，将其应用于传统物理化学领域，例如氨合成、二氧化碳活化等等. 我们综述了石墨烯及其衍生物的合成、表征及在催化领域的应用进展，进一步了解石墨烯及其衍生物的性质，为进一步探究其在催化领域的应用提供借鉴.

致谢：本文在国家自然科学基金(21573163)的支持下完成，特此致谢.

参考文献：

[1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, **6**(3): 183-191.

[2] Kuzmenko A B, Van H E, Carbone F, *et al*. Universal optical conductance of graphite[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, **100**(11): 117401-117404.

[3] Perhun T I, Bychko I B, Trypolsky A I, *et al*. Catalytic properties of graphene material in the hydrogenation of ethylene[J]. *Theor & Exper Chem*, 2013, **48**(6): 367-370.

[4] Chen H, Müller M B, Gilmore K J, *et al*. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper[J]. *Adv Mater*, 2010, **20**(18): 3557-3561.

[5] Craciun M F, Russo S, Yamamoto M, *et al*. Tuneable electronic properties in graphene[J]. *Nano Today*, 2011, **6**(1): 42-60.

[6] Peres N M R. The electronic properties of graphene and its bilayer[J]. *Phys Sta Sol*, 2007, **244**(11): 4106-4111.

[7] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, *et al*. Room-temperature quantum hall effect in graphene[J]. *Science*, 2007, **315**(5817): 1379-1379.

[8] Hu M, Yao Z, Wang X. Graphene-based nanomaterials for catalysis[J]. *Indus & Engineer Chem Res*, 2017, **56**(13): 3477-3502.

[9] Abdala A. Applications of graphene in catalysis[J]. *J Biofer & Biopes*, 2014, **5**(1): 1-10.

[10] Kang C H, Burhanudin Z A, Saheed M S M, *et al*. Synthesis parameters and transfer techniques of mono-few layer graphene for transparent conductive electrode[C]// 2016 6th International Conference on Intelligent and Advanced Systems (ICIAS). IEEE, 2017.

[11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al*. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666-669.

[12] Hass J, De Heer W A, Conrad E H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene[J]. *J Phys: Conde Matter*, 2008, **20**(32): 323202-323229.

[13] Jiang L, Liu Y, Liu S, *et al*. Fabrication of β-cyclodextrin/poly (L-glutamic acid) supported magnetic graphene oxide and its adsorption behavior for 17β-estradiol[J]. *Chem Engineer J*, 2017, **308**: 597-605.

[14] Primo A, Neatu F, Florea M, *et al*. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation[J]. *Nat Commun*, 2014, **5**: 1-8.

[15] Biswas C, Lee Y H. Graphene vs carbon nanotubes in electronic devices: Graphene versus carbon nanotubes in electronic devices (Adv. Funct. Mater. 20/2011)[J]. *Adv Func Mater*, 2011, **21**(20): 3798-3798.

[16] Huang C, Li C, Shi G. Graphene based catalysts[J]. *Ener & Environ Sci*, 2012, **5**(10): 8848-8868.

[17] a. Luo W, Zafeiratos S. A brief review of the synthesis and catalytic applications of graphene-coated oxides[J]. *Chemcatchem*, 2017, **9**(13): 2432-2442.
b. Wang Bing-yang(汪兵洋), Zheng Zhi-wen(郑治文), Zhao Kang(赵 康), *et al.* Application of Non-covalent functionalized graphene / carbon nanotubes supported metal complex catalyst in catalytic reaction(非共价键功能化石墨烯 / 碳纳米管负载型金属配合物 催化剂及催化反应中的应用)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2019, **33**(1): 90-101.
c. Tang Dan(唐 丹), Yin Meng-yun(尹梦云), Song Xue-ping(宋雪平), *et al.* Graphitic carbon nitride ($g\text{-}C_3N_4$) photocatalyzed degradation MO using EDTA as efficient accelerating agent(EDTA 有效促进石墨相氮化碳($g\text{-}C_3N_4$) 光催化降解甲基橙)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2018, **32**(5): 461-470.
d. Guo Hui-xia(郭惠霞), Yan Ren-xiang(闫任翔), Xi Xiao-hua(席晓华). Oxygen reduction reaction mechanisms on Pt-doped graphene oxide catalysts in acidic medium: DFT study(Pt 掺杂氧化石墨烯在酸性介质中催化氧还原反应 DFT 研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2018, **32**(5): 471-480.

[18] a. Albero J, Garcia H. Doped graphenes in catalysis[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2015, **408**: 296-309.
b. Chen Song-cong(陈松丛), Han Feng(韩 峰), Liu Jian-hua(刘建华), *et al.* Progress in catalysis of ionic liquid covalently functionalized graphene oxide supported catalysts(离子液体共价键功能化氧化石墨烯负载催化材料 催化反应研究进展)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2018, **32**(4): 382-396.
c. Yan Chao(晏 超), Huang Guan(黄 冠), Gao Yu-gui(高钰贵), *et al.* The performance of catalytic oxidize ethylbenzene over cobalt tetra (p-nitrophenyl) porphyrin supported on graphene oxide(氧化石墨烯固载四(p-硝基苯基)钴卟啉催化氧化乙苯的性能)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2018, **32**(2): 163-173.
d. Lu Gong-xuan(吕功煊), Tian Bin(田 彬). Formation of deuterium and helium during photocatalytic hydrogen generation from water catalyzed by Pt-graphene sensitized with Br-dye under visible light irradiation9 溴染料敏化担载 Pt 石墨烯催化可见光制氢、氘和氦)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2017, **31**(2): 101-104.

[19] a. Julkapli N M, Bagheri S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2015, **40**(2): 948-979.
b. Pang Shao-feng(庞少峰), Yuan Hang-kong(袁航空), Wu Ya-juan(吴亚娟), *et al.* Co@ N-graphene/C catalyzed oxidative amination of toluene derivatives(Co@ N-石墨烯/C 催化甲苯衍生物氧化胺化研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2017, **31**(2): 105-120.

[20] Gong X, Liu G, Li Y, *et al.* Functionalized-graphene composites: Fabrication and applications in sustainable energy and environment[J]. *Chem Mater*, 2016: acs.chemmater.6b01447.

[21] Cheng Y, Fan Y, Pei Y, *et al.* Graphene-supported metal/metal oxide nanohybrids: Synthesis and applications in heterogeneous catalysis[J]. *Catal Sci & Technol*, 2015, **5**(8): 3903-3916.

[22] Machado B F, Serp P. Graphene-based materials for catalysis[J]. *Catal Sci& Technol*, 2011, **2**(1): 54-75.

[23] Liu M, Zhang R, Chen W. Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications[J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(10): 5117-5160.

[24] Brownson D A C, Kampouris D K, Banks C E. Graphene electrochemistry: Fundamental concepts through to prominent applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(21): 6944-6976.

[25] Xu C, Wang X, Zhu J. Graphene-metal particle nanocomposite[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(50): 19841-19845.

[26] Xiang Q, Cheng B, Yu J. Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation[J]. *Angew Chemie Inter Edit*, 2015, **54**(39): 11350-11366.

[27] Shi Yong-sheng(史永胜), Li Xue-hong(李雪红), Ning Qing-ju(宁青菊). Preparation and research status of graphene(石墨烯的制备及研究现状)[J]. *Elect Comp Mater*(电子元件与材料), 2010, **29**(8): 70-73.

[28] Xu Chi(徐 驰), Zhu He-guo(朱和国). Progress in fabrication and application of graphene(石墨烯的制备及其在能源方面的应用研究进展)[J]. *J Mater Sci Engineer*(材料科学与工程学报), 2016, **34**(2): 326-332.

[29] Avouris P, Dimitrakopoulos C. Graphene: Synthesis and applications[J]. *Mater Today*, 2012, **15**(3): 86-97.

[30] Jr K E W, Sheehan P E. Graphene synthesis[J]. *Diam Rela Mater*, 2014, **46**(24): 25-34.

[31] Reina A, Thiele S, Jia X, *et al.* Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces[J]. *Nano Res*, 2009, **2**(6): 509-516.

[32] Huet B, Raskin J P. Role of Cu foil in-situ annealing in controlling the size and thickness of CVD graphene domains[J]. *Carbon*, 2018, **129**: 270-280.

[33] Zhang Y, Zhang L, Zhou C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications[J]. *Acc Chem Res*, 2013, **46**(10): 2329-2339.

[34] Huang H, Chen W, Chen S, *et al.* Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)[J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(12): 2513-2518.

[35] Kathalingam A, Senthilkumar V, Rhee J K. Hysteresis I-V nature of mechanically exfoliated graphene FET[J]. *J Mater Sci Mater Electro*, 2014, **25**(3): 1303-1308.

[36] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, **45**(7): 1558-1565.

[37] Jr W S H, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, **80**(6): 1339.

[38] Bai H, Li C, Shi G. Functional composite materials based on chemically converted graphene.[J]. *Adv Mater*, 2015, **23**(9): 1088-1088.

[39] Fan X, Zhang G, Zhang F. Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **46**(29): 3023-3035.

[40] Yang Y, Murali R. Impact of size effect on graphene nanoribbon transport[J]. *IEEE Elect Dev Lett*, 2010, **31**(3): 237-239.

[41] Wang L, Ambrosi A, Pumera M. Cover picture: "Metal-Free" catalytic oxygen reduction reaction on heteroatom-doped graphene is caused by trace metal impurities (Angew. Chem. Int. Ed. 51/2013)[J]. *Angew Chemie Inter Edit*, 2013, **52**(51): 13479-13479.

[42] Mazanek V, Luxa J, Matejkova S, *et al.* Ultrapure graphene is a poor electrocatalyst: Definitive proof of the key role of metallic impurities in graphene-based electrocatalysis[J]. *ACS nano*, 2019, acsnanO. 8b07534.

[43] Gierz I, Riedl C, Starke U, *et al.* Atomic hole doping of graphene[J]. *Nano Lett*, 2008, **8**(12): 4603-4607.

[44] Hwang E H, Adam S, Sarma S D. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules[J]. *Phys Rev B*, 2007, **76**(195421): 20742-4111.

[45] Wang X, Sun G, Routh P, *et al.* Heteroatom-doped graphene materials: Syntheses, properties and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(20): 7067-7098.

[46] Sui Y, Zhu B, Zhang H, *et a.* Temperature-dependent nitrogen configuration of N-doped graphene by chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2015, **81**: 814-820.

[47] 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.

[48] Wang H, Zhou Y, Wu D, *et al.* Synthesis of boron-doped graphene monolayers using the sole solid feedstock by chemical vapor deposition.[J]. *Small*, 2013, **9**(8): 1316-1320.

[49] Duan J, Chen S, Jaroniec M, *et al.* Heteroatom-doped graphene-based materials for energy-relevant electrocatalytic processes[J]. *Acs Catal*, 2015, **5**(9): 5207-5232.

[50] Wu Z S, Yang S, Yi S, *et al.* 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe_3O_4 nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *J Amer Chem Soc*, 2012, **134**(22): 9082-9085.

[51] Nemes-Incze P, Osváth Z, Kamarás K, *et al.* Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy[J]. *Carbon*, 2008, **46**(11): 1435-1442.

[52] Sikora A, Woszczyna M, Friedemann M, *et al.* AFM diagnostics of graphene-based quantum Hall devices[J]. *Micron*, 2012, **43**(2/3): 479-486.

[53] Novoselov K S. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666-669.

[54] Paredes J I, Villar-Rodil S, Solis-Fernandez P, *et al.* Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(10): 5957-5968.

[55] Lee C, Wei X, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, **321**(5887): 385-388.

[56] Hu M, Yao Z, Wang X. Graphene-based nanomaterials for catalysis[J]. *Indus & Engineer Chem Res*, 2017, **56**(13): 3477-3502.

[57] Bruno D L T, Svec Martin, Prokop H, *et al.* Non-covalent control of spin-state in metal-organic complex by positioning on N-doped graphene[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**(1): 2831-2836.

[58] Meyer J C, Sundaram R S, Chuvilin A, *et al.* Atomic structure of reduced graphene oxide[J]. *Nano Lett*, 2010, **10**(4): 1144-1148.

[59] Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, *et al.* Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes[J]. *Nano Lett*, 2008, **8**(11): 3582-3586.

[60] Susi T, Pichler T, Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms[J]. *Beils J Nano*, 2015, **6**(1): 177-192.

[61] He L, Jing L, Luan Y, *et al.* Enhanced visible activities of α-Fe_2O_3 by coupling N-doped graphene and mechanism insight[J]. *Acs Catal*, 2014, **4**(3): 990-998.

[62] Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods [J]. *J Elect Spectro Rel Pheno*, 2014, **195**(15): 145-154.

[63] Warren B E. X-Ray diffraction in random layer lattices [J]. *Phys Rev*, 1941, **59**(9): 693-698.

[64] Ferrari A C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects [J]. *Sol State Commun*, 2007, **143** (1): 47-57.

[65] Wall M. Raman spectroscopy optimizes graphene characterization[J]. *Advan Mater Proce*, 2012, **170**(4): 35-38.

[66] UHL, Fawn M, WILKIE, *et al.* Preparation of nanocomposites from styrene and modified graphite oxides [J]. *Poly Degra & Stab*, 2004, **84**(2): 215-226.

[67] Hontoria-Lucas C, López-Peinado A J, López-González J de D, *et al.* Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization[J]. *Carbon*, 1995, **33**(11): 1585-1592.

[68] Pendolino F, Armata N. Synthesis, Characterization and Models of Graphene Oxide[M]// Graphene Oxide in Environmental Remediation Process, 2017. 5-21.

[69] Pyun J. Graphene oxide as catalyst: Application of carbon materials beyond nanotechnology[J]. *Angew Chemie Inter Edit*, 2011, **50**(1): 46-48.

[70] Jie Huang, Liming Zhang, Biao Chen, *et al.* Nanocomposites of size-controlled gold nanoparticles and graphene oxide: Formation and applications in SERS and catalysis [J]. *Nanoscale*, 2010, **2**(12): 2733-2738.

[71] Chen X, Wu G, Chen J, *et al.* Synthesis of "Clean" and well-dispersive pd nanoparticles with excellent electro catalytic property on graphene oxide[J]. *J Ameri Chem Soc*, 2011, **133**(11): 3693-3695.

[72] Choi H C, Shim M, Bangsaruntip S, *et al.* Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes[J]. *J Amer Chem Soc*, 2002, **124**(31): 9058-9059.

[73] Ali H, Jana N R. Plasmonic photocatalysis: Complete degradation of bisphenol A by a gold nanoparticle-reduced graphene oxide composite under visible light[J]. *Photochem & Photobiol Sci*, 2018, **17**(5): 628-637.

[74] Castro Neto A H, Peres N M R, Novoselov K S, *et al.* The electronic properties of graphene[J]. *Rev Mod Phys*, 2009, **81**(1): 109-162.

[75] Berger C. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. *Science*, 2006, **312** (5777): 1191-1196.

[76] Panchokarla L, Subrahmanyam K, Saha S, *et al.* Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogen-doped graphene [J]. *Advan Mater*, 2010, **21** (46): 4726-4730.

[77] Rao C N R, Gopalakrishnan K , Govindaraj A. Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements [J]. *Nano Today*, 2014, **9**(3): 324-343.

[78] Kong X K, Chen C L, Chen Q W. Doped graphene for metal-free catalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(8): 2841-2857.

[79] Maiyalagan T, Wang X, Wang H. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications [J]. *Acs Catal*, 2012, **2**(5): 781-794.

[80] 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.

[81] Chen T W, Xu J Y, Sheng Z H, *et al.* Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene for the reduction of nitro explosives [J]. *Electrochem Commun*, 2012, **16**(1): 30-33.

[82] 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.

[83] Wang Y, Shao Y, Matson D W, *et al.* Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 1790-1798.

[84] 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.

[85] Dai B, Chen K, Wang Y, *et al.* Boron and nitrogen doping in graphene for the catalysis of acetylene hydrochlorination[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(4): 2541-2547.

[86] Liu F, Jing S, Zhu L, *et al.* Sulfated graphene as an efficient solid catalyst for acid-catalyzed liquid reactions[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(12): 5495-5502.

[87] Lam E, Chong J H, Majid E, *et al.* Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water[J]. *Carbon*, 2012, **50**(3): 1033-1043.

Application of Graphene and Its Derivatives in Catalysis

LI Meng-hui, YUAN Ming-wei, HUANG Jia, WU Hong-jie, LI Jin-jun, YOU Zhi-xiong*
(*School of Resources and Environmental Sciences*, *Wuhan University*, *Wuhan* 430079, *China*)

Abstract: Graphene is expected to be widely used as a novel basic material in versatile fields due to its special optical, electric, thermal and mechanic properties. However, the perfect honeycomb structure and single element composition of graphene limit its further application in catalysis. The structure and properties of graphene can be tuned via doping graphene with heterogeneous atoms to promote its catalytic performance in fuel cells, optic catalysis, electric catalysis, etc. In this paper, we reviewed the progress in synthesis and characterization of graphene oxide, reduced graphene oxide and doped graphene as well as their applications in catalysis, and some prospects were pointed out.

Key words: graphene; catalysis; doped-graphene

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版，由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生，以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件，本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 30.00 元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号：54-69. E-mail 信箱：FZCH@ licp.cas.cn　网址：www.jmcchina.org　通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址：甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部
邮政编码：730000；电话：(0931) 4968226；传真：(0931)8277088.