

# Recent Advances in the Synthesis and Applications of Nitrogen-Doped Graphene

Wanwen Kang<sup>1\*</sup>, Haiyan Quan<sup>1\*</sup>, Yonghao Huang<sup>1</sup>, Pin Luo<sup>1</sup>, Yaoheng Liang<sup>1</sup>, Biqi Zhong<sup>1</sup>, Zheng Li<sup>1</sup>, Wuqing Zhu<sup>1</sup>, Changyong Mo<sup>1</sup>, Jiping Wu<sup>1</sup>, Hongjie Liao<sup>1</sup>, Xiaowen Wang<sup>1</sup>, Dongchu Chen<sup>1</sup>, Min Zhang<sup>1</sup>, Huawen Hu<sup>1,2#</sup>

<sup>1</sup>College of Materials Science and Energy Engineering, Foshan University, Foshan Guangdong

<sup>2</sup>Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Guangdong

Email: #huawenhu@126.com

Received: Feb. 1<sup>st</sup>, 2019; accepted: Feb. 15<sup>th</sup>, 2019; published: Feb. 22<sup>nd</sup>, 2019

## Abstract

As the focus of much attention in multi-disciplinary fields such as physics, chemistry, biomedicine, and materials science, graphene has the following limitations which impede their widespread applications: 1) the gapless electronic structure of graphene would retard their optoelectronic applications, 2) the high surface energy of graphene nanosheets causes them to readily aggregate, consequently losing their unique properties, and 3) the inert surface of graphene makes it difficult to combine with other materials. In order to realize more widespread applications of graphene, it is essential to functionalize graphene physically or chemically, and graphene functionalization is a broad subject being undergoing an intense study. This is because the functionalization cannot only retain the unique intrinsic properties of graphene to a certain extent but also impart new structures and properties to the functionalized graphene. Doping with heteroatoms is one of the most hot-topic research areas regarding the functionalization of graphene, which leads to the breakage of the original symmetry and ordered honeycomb structure and to the rearrangement of the crystal structure of graphene. Compared to other non-metal heteroatoms, nitrogen has a size closer to carbon, revealing a higher compatibility of nitrogen with the lattice structure of graphene. Hence, nitrogen can be more easily doped into the graphene lattices, producing nitrogen-doped graphene (NG) that is more stable in comparison with other heteroatom-doped graphene. More importantly, the incorporation of nitrogen would enhance the electronegativity of graphene materials, attributed to the generated N-C bond where the adjacent carbon atoms are endowed with more positive charges. The enhancement of the electronegativity facilitates catalytic redox reactions. These characteristics of NG lead the research and applications of NG to become an important direction in various fields. This review article summarizes various NG preparation methods in recent years, and compares the merits and demerits of these preparation methods. In addition, the applications of NG in catalysis, supercapacitors, photocatalysis, biosensing, and antibacterial, etc., are reviewed, and the bottleneck in the current stage and the future prospect are also pointed out. The review paper presented here paves the way for the development of more high-performance NG-based materials for addressing both fundamental and technical problems and challenges in both scientific and industrial communities.

\*第一作者。

#通讯作者。

## Keywords

Nitrogen-Doped Graphene, Graphene Oxide, Modification, Functionalization, Heteroatom

# 氮掺杂石墨烯制备及其应用研究进展

康婉文<sup>1\*</sup>, 全海燕<sup>1\*</sup>, 黄永浩<sup>1</sup>, 罗品<sup>1</sup>, 梁耀恒<sup>1</sup>, 钟碧琪<sup>1</sup>, 李政<sup>1</sup>, 朱武青<sup>1</sup>, 莫昌泳<sup>1</sup>, 吴基平<sup>1</sup>, 廖宏杰<sup>1</sup>, 王晓文<sup>1</sup>, 陈东初<sup>1</sup>, 张敏<sup>1</sup>, 户华文<sup>1,2#</sup>

<sup>1</sup>佛山科学技术学院, 材料科学与能源工程学院, 广东 佛山

<sup>2</sup>广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州

Email: #huawenhu@126.com

收稿日期: 2019年2月1日; 录用日期: 2019年2月15日; 发布日期: 2019年2月22日

## 摘要

石墨烯作为物理、化学、生物医药、材料科学等学科领域的一大研究热点, 它存在以下几个方面的局限性而在一定程度上限制了它的广泛应用: 1) 理想石墨烯材料具有的零带隙电子结构限制了它在光电领域的应用, 2) 具有高表面能的石墨烯片层极易团聚而致使其散失所特有的诸多优异性能, 3) 由于与其它材料的界面结合牢度不够, 表面呈现惰性的石墨烯片层不易与其它材料复合。为了使石墨烯材料获得更加广泛的应用, 功能化改性处理一直都被作为一个研究热点而被广泛深入研究。功能化石墨烯不仅可以利用石墨烯诸多本征优异性能, 还可以赋予其新的结构及功能, 从而实现更广泛的应用。调控石墨烯物理化学性质的热门方法之一是通过利用像无机非金属原子等异质原子进行掺杂处理, 使石墨烯重组子晶格结构, 打破其原有的对称性和规则嵌套结构。氮原子具有相比于其它无机非金属原子更接近碳原子的大小, 故与石墨烯有着更好的相容性, 易于掺杂进入石墨烯的晶格中而获得稳定的氮掺杂石墨烯(NG)材料。更重要的是, 氮元素的掺入将会产生N-C键, 其中毗邻N原子的C原子将会带有更多的正电荷, 从而能有效增强石墨烯材料的电负性, 这种电子吸附性的增强可为氧化还原反应创造更佳的催化条件, 这些特性使得NG的研究及应用成为了各领域的重要方向。本论文综述了近几年NG的制备方法, 分析比较了各制备方法的优缺点, 并对其现阶段研究瓶颈问题和在催化、超级电容器、光催化、生物传感、抗菌等应用方向进行了总结性展望。本综述论文将为开发更多高性能NG基材料用于解决各科技和工业领域基础理论和实际技术问题和挑战具有一定参考价值。

## 关键词

氮掺杂石墨烯, 氧化石墨烯, 改性, 功能化, 杂元素原子

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

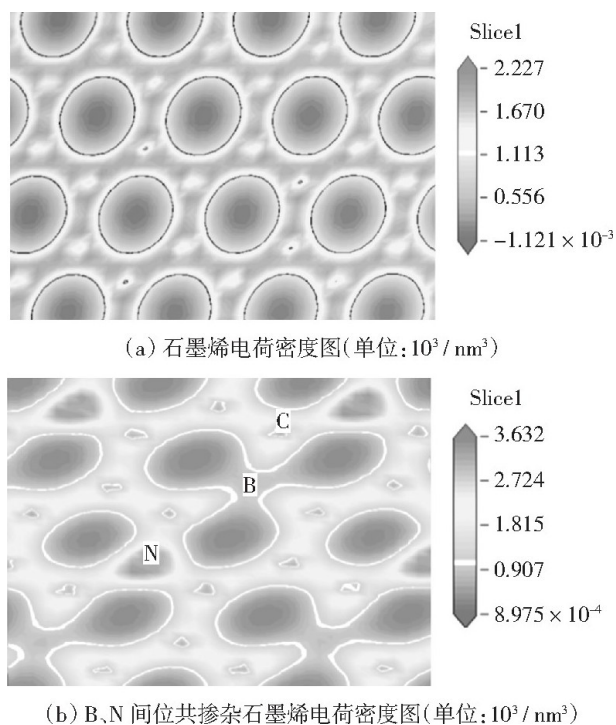
石墨烯是以六个  $sp^2$  杂化碳原子结合而成的完美二维晶体结构, 这种独特的结构赋予其诸多优异的性能。英国曼彻斯特大学 Geim 和 Novoselov 两位诺贝尔物理学奖获得者在石墨烯研究方面的开创性实验证实了石墨烯是一种“理想二维平面”并具有单层碳原子的晶体结构。由于石墨烯电子轨道分布靠近费米

能级, 因此具有特殊的能带结构, 且能量与动量之间呈现出一种罕见的可近似为线性的关系, 这样的色散关系使得石墨烯载流子中的电子可以在空穴与空穴之间实现连续跃迁[1], 这赋予了石墨烯诸多优异的物理化学性能[2]-[7], 包括突出的电学性能、力学性能、热导率、载流子迁移率、室温量子霍尔效应、可见光透过率、柔韧性以及巨大比表面积, 这也意味着石墨烯材料将在新能源、新材料、电子科技、生物医药、航天军工等领域有着广泛的应用前景[8] [9] [10] [11] [12]。

二维石墨烯晶体表面光滑且化学性质稳定, 不易与其它介质进行反应, 这种规则性结构使得石墨烯缺少了可被调制的空间。不仅如此, 石墨烯片层之间存在有强范德华力相互作用而极易发生团聚, 导致其难以有效分散在水及常见的极性有机溶剂中(如乙醇、丙酮、等)。与此同时, 石墨烯具有的“零带隙”半导体属性使得其电子难以由价带被激发到导带, 从而限制了石墨烯在微电子领域的应用及发展[13] [14]。为了打破石墨烯的对称结构以及克服它所存在的不足, 除了控制其形貌之外, 适当进行功能化改性是目前主流的研究方向。

修饰石墨烯的方法很多, 可大致分为两类: 物理修饰和化学修饰。物理修饰法包括刻蚀(如特定图案化)、三维化处理、增加物理缺陷等; 化学修饰则包括表面官能团化、化学结构衍生、化学掺杂等。在所有这些方法中, 通过化学掺杂在石墨烯晶格中引入其它异质元素是最实用也是最值得探索的技术路线之一[15]。

化学掺杂可以从结构内部完成对石墨烯材料的功能化改性处理, 即通过引入一些其它杂元素原子, 如磷、硼、氮等。当外来杂原子掺杂进入石墨烯晶格中, 将从本质上改变石墨烯面内结构中原子之间的键合, 实现石墨烯电子结构及性质的调控(如图 1 所示), 因此化学掺杂是一种能够操纵石墨烯表面化学活性以及局部改变石墨烯元素组成的有效方法[16] [17]。对于石墨烯材料而言, 化学掺杂也是丰富其自由电荷载流子密度并提高热导率或电导率的主要策略之一。就当前所涉及的众多掺杂剂中, 磷掺杂成功率最低, 因此磷掺杂不能明显改善石墨烯的性能; 而硼掺杂则会降低石墨烯材料的电负性, 这对硼掺杂石墨烯的催化活性和电导率均会有负面影响[18]。



**Figure 1.** Impact of B, N doping on the potential density distribution of B, N-co-doped graphene. Charge distribution of graphene (a) and the graphene co-doped with B and N in the meta position [17]

**图 1.** B、N 共掺杂后对石墨烯电位密度分布的影响: 石墨烯(a)和 B、N 间位共掺杂石墨烯(b)的电荷密度图[17]

氮原子具有比其它无机非金属原子更接近于碳原子的大小, 故与石墨烯之间的相容性好, 易于掺杂进入石墨烯的晶格当中, 这意味着氮掺杂石墨烯(NG)具有较高的稳定性和耐久性。更重要的是, 氮元素的掺入能够增强石墨烯材料的电负性, 其原因是生成的 N-C 键可以使毗邻氮原子的碳原子带有更多的正电荷, 电子吸附性的增强将为催化氧化还原反应创造更佳的条件, 这些特性也使得 NG 被广泛应用于各催化领域, 并成为了石墨烯材料的重要研究方向之一[17] [19]。

图 2 所示为石墨烯中掺杂氮原子后的分子结构示意图, 一般掺杂的氮存在形式有四种: 即吡啶型氮(N-6)、吡咯型氮(N-5)、石墨型或季氮(graphitic, N-Q)和氨基型氮(amino, N-A) [20]。吡啶型氮掺杂是一种氮原子取代石墨烯空位中六元环的碳原子的一种氮掺杂形式, 而吡咯型与吡啶型有一定的相似之处, 但是吡咯型氮则是取代空位碳原子形成五元环。石墨型氮则是在非空位的晶格中取代碳原子, 并保持与三个碳原子相连以及六元环的完整性。氨基型氮掺杂是最为特殊的非取代型氮掺杂, 是直接结合到石墨烯表面或者空位的一种氮掺杂形式。另外, 还可能有硝基或其他含氮官能团也能结合到石墨烯晶面上, 但这方面的研究相对较少。氮掺杂形式、含量及分布的不同主要取决于不同的掺杂方法。石墨烯的物理性能可通过调节不同氮掺杂形式和含量来改进。

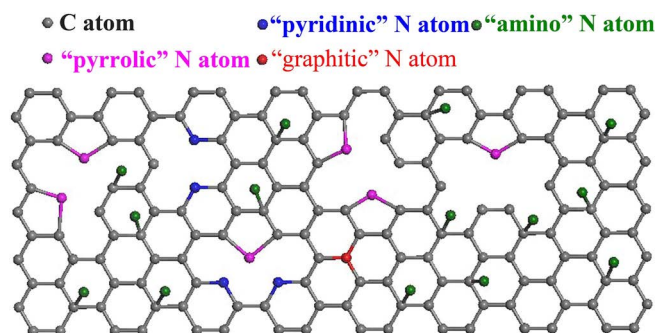


Figure 2. Four types of N that could exist in NG [20]

图 2. NG 中 N 存在的四种存在形式[20]

本综述论文重点阐述了以下几个方面内容: 1) 总结了近几年 NG 的制备方法, 2) 分析了不同制备方法对掺杂量及 NG 中氮存在形式的影响, 3) 比较研究了不同制备方法的优缺点, 4) 探讨了目前 NG 较优的实验室制备方法, 以及 5) 总结了氮掺杂处理对电催化、光催化、传感、生物细胞成像等性能产生的影响。

## 2. NG 的制备

根据以往研究发现, 目前 NG 的合成方法主要有两类: 即直接合成法和后处理法。直接合成是指由氮原子取代碳、添加含氮物质、或者从碳源中生长石墨烯衍生物而形成的具有二维六元环网络结构的石墨烯材料。理论上这样得到的 NG 中的氮原子会均匀分布在石墨烯表面, 但目前尚未有研究能够证实这一点。常用的直接合成方法有 CVD (化学气相沉积)法、分离生长法、溶剂热合成法、电弧放电合成法。

后处理法是指在适当的条件下处理石墨烯衍生物, 最终将掺杂剂(如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ )中的异质原子掺杂到石墨烯晶格中, 使得其面内缺陷位和边缘处形成  $\text{sp}^3$  杂化的氨基型氮(N-A)价键结构, 然而大部分后处理方法只能导致表面掺杂。常用的后处理方法包括热处理法、等离子体处理法、水合肼处理法等。

### 2.1. 直接合成法

#### 2.1.1. 化学气相沉积(CVD)法

CVD 法是一种近几年新兴的应用于制备 NG 的方法, 它具有简单稳定的特点, 并可通过调节碳源和

氮源气体的比例来控制掺氮量,从而完成在纳米尺度上对碳材料的结构设计与性能调控。CVD法一般采用金属催化剂(Cu或Ni)为基底,在高温下通入气态前驱体反应物(即碳源和氮源),通过原子或分子间的化学反应使气态前驱体中的某些组分分解,然后在催化剂基底上生长成膜。

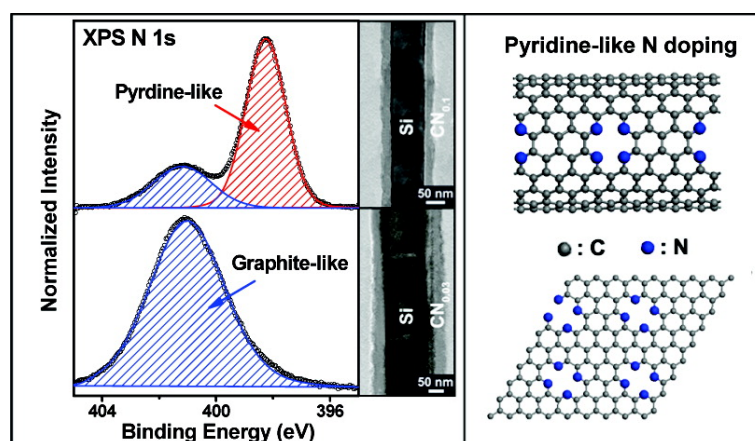
Sui等人[21]利用Cu催化剂作为基底,以甲烷和氨气分别作碳源和氮源,在氢气氛围、1000℃下通过CVD法制备得到NG。研究发现采用甲烷/氨气作为混合气体制备的NG以少数层(few-layer)存在为主,得到的NG中氮含量为4.56 at%。类似的,Di等人[22]首先在硅片上沉积出一层Cu作为催化剂,然后通入甲烷和氨气混合气体(1:1),800℃高温处理10 min,冷却后得到含氮量为8.9 at%的NG,所得到的样品也为few-layer NG。另外,NG样品的层数可通过控制气流的流速和流量来控制,掺氮量可以通过调节气流的流速以及氮源和碳源的比例来调节,而氮的掺杂形式也会随着这些参数发生改变。此外,Zhao等人[23]采用Cu箔为基底,氨气为载气,乙烯和氨气混合气体为碳源和氮源,通过CVD法获得了掺氮量高达16 at.%的NG。还有研究在硅纳米线上沉积出NG [24],其分子结构示意图和部分表征结果,如图3所示。

除了通入混合气体外,也可以采用固相或液相有机前驱物来直接来制备NG,例如Shinde等人[25]利用固相前驱物固体樟脑和三聚氰胺分别作为碳源和氮源,在Cu基底上进行CVD反应并生长出了大面积稳定的NG,其制备流程图如图4所示。所获得的氮掺杂形式以吡咯氮(N-5)类型为主,且掺氮量能达到2 at%。还可以通过控制氮源的流量来实现制备具有不同掺氮率的NG。该方法能够得到均匀氮掺杂的NG,而且可控性较好,但存在操作过程繁琐、对设备要求较为严苛、产量较低、以及生产成本高等问题。

虽然CVD法能够产出大面积的NG,但存在氮源(如 $\text{NH}_3$ 、吡啶、乙腈等)和余气有毒(反应过程需要小心谨慎处理)、掺杂温度过高等问题,而且CVD法涉及的金属催化剂(如Cu或者Ni)可能会在反应过程中同时掺杂进入石墨烯晶格中,这将会影响NG的本征性能。另外,气体流速、催化剂种类、生长温度等对产物的结构及组成均有较大影响,因此需要明晰上述基于CVD法所制得NG的组成和结构的影响因素才能进一步深入NG研究[24][26][27][28]。

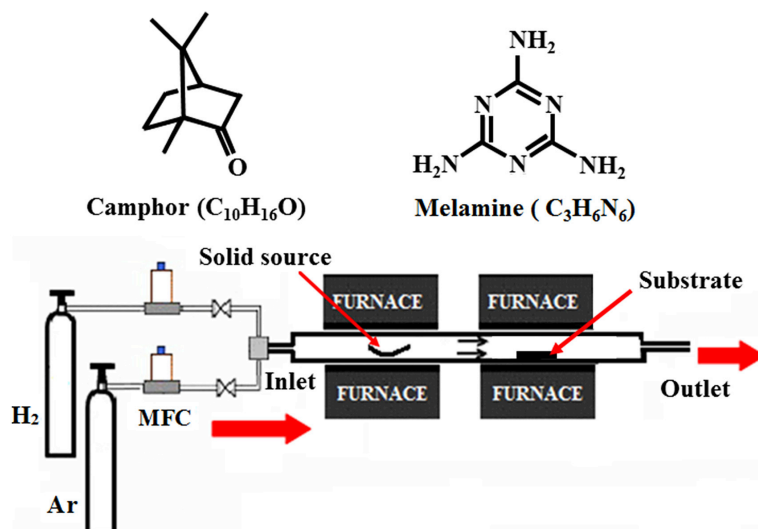
### 2.1.2. 分离生长法

分离生长法能够精确控制掺氮量并能在指定位置将氮原子掺杂进入石墨烯晶格中。例如,Zhang等



**Figure 3.** XPS spectra of the NG sample being fabricated on pre-grown Si nanowires, and the corresponding schematic diagram was also provided on the right [24]

**图3.** 在预生长的硅纳米线上均匀制备得到NG的X射线光电子能谱图和高分辨透射电镜图,以及制备的得到的NG分子结构示意图也相应呈现在右侧[24]

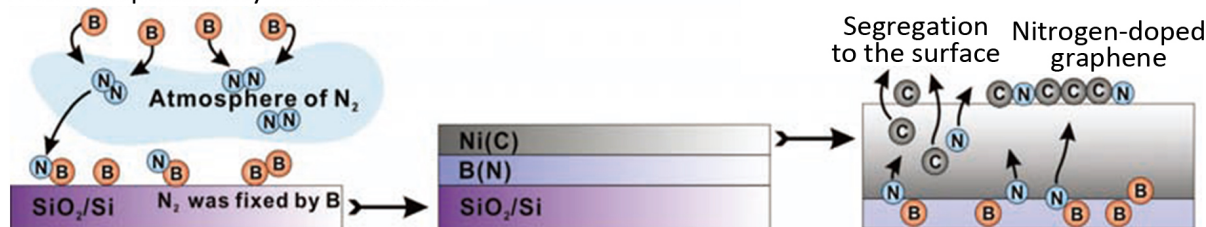


**Figure 4.** Schematic illustration of the synthesis of NG by CVD using camphor and melamine as carbon and nitrogen sources, respectively [25]

**图 4.** 以樟脑和三聚氰胺分别为碳源和氮源，通过 CVD 法来合成 NG 的流程示意图[25]

人[29]采用电子束蒸发法在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上先后沉积含氮原子的硼层和含碳原子的镍层，如图 5 所示。然后在真空管式炉中对沉积好的基底进行热退火处理，在高温及真空环境下，氮原子从硼层转移到镍层表面，碳原子也从镍层中扩散至其表面，二者在镍层表面发生反应生成 single-layer 或 few-layer NG，所得到的掺氮量一般在 2.9~0.3 at% 之间并可由硼层和镍层的厚度来决定，其中掺氮类型主要为吡啶型氮(N-6)和吡咯型氮(N-5)。

B was evaporated by electron beam

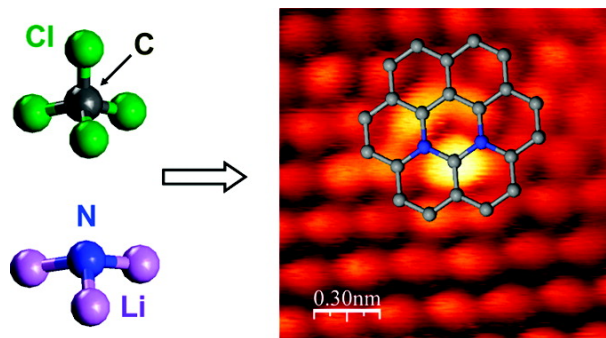


**Figure 5.** Schematic presentation of the preparation of NG based on the segregation growth method [29]

**图 5.** 分离生长法制备 NG 示意图[29]

### 2.1.3. 溶剂热和水热合成法

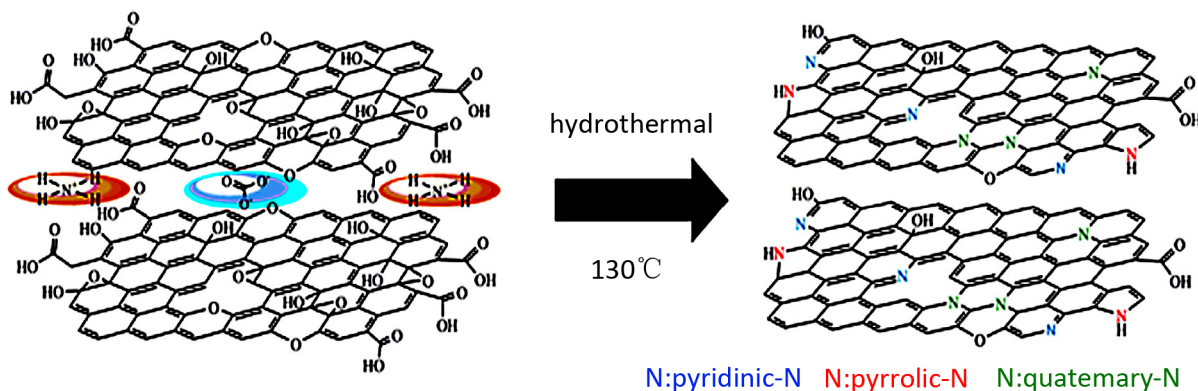
一般来说，溶剂热反应法可适用于大规模制备 NG，即在氮源与碳源共存的溶液中进行溶剂热处理来制备 NG。例如，Deng 等人[30]采用 20 mL 四氯化碳和 1 g 氯化锂分别作为碳源和氮源，并在反应釜中充入氮气作为保护气，在低于 350℃ 的条件下直接在反应釜中合成出了 NG，如图 6 所示。该 NG 制备方法具有反应条件温和、便于操作等优势。而且，通过调节反应物的组成及比例，氮原子的百分含量也会随之变化，最终可获得含氮量在 4.5~16.4 at% 之间的 NG。通过溶剂热合成法制备的 NG 的氮含量和氮掺杂的形式会随着不同反应物的混合而变化，例如，20 mL 四氯化碳和 1 g 氯化锂制备的 NG 主要是石墨型氮(graphitic, N-Q)，氮原子含量为 4.5 at%，而将 5 mL 四氯化碳、0.5 g 氯化氰和 2 g 氯化锂的混合物作为起始原料来制备得到的 NG 中主要是吡啶(N-6)和吡咯(N-5)型氮，氮原子含量可提升至 16.4 at% [31]。



**Figure 6.** The molecular formula depicting the synthesis of NG via a solvothermal method, along with the corresponding STM image of the synthesized NG [30]

**图 6.** 通过溶剂热反应法生长得到 NG 的分子结构示意图及其扫描隧道电镜图[30]

但是溶剂热法需要涉及大量的有机溶剂作为反应介质，对环境危害较大，并对实验和生产人员会产生一定的毒害作用，因此以水为反应媒介的水热法更能满足当代人们对环境和健康的高要求[32] [33] [34]，因此水热法也便成为了当前制备 NG 最为广泛的方法之一。例如，Hang 等人[32]采用氧化石墨烯(GO)和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作为碳源和氮源，在水热条件下合成了氮含量高达 10.1 at%的 NG 片层，如图 7 所示。XPS 分析表明，与未掺杂的样品相比，NG 具有更高比表面积( $412 \text{ m}^2/\text{g}$ )和更大孔隙结构，并具有突出的电容行为，这是由于水热还原处理导致 GO 的氧含量下降并在石墨烯表面产生更多的活化位点。该方法的优点是在热处理 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的过程中会使得含氮活性位点与部分石墨化碳相结合，因此可以直接转化前驱物为 NG 片层。所制备的 NG 纳米片层可作为一种高效的储能电极材料，并具有良好的电化学循环稳定性。未来研究工作可通过进一步调节氮源和碳源的比例以及反应温度等参数来制备适合的 NG 进而实现特定的功能应用。

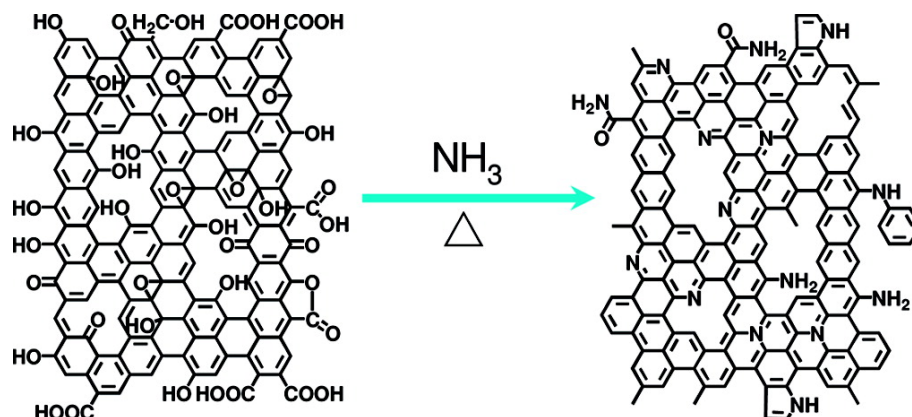


**Figure 7.** Structural formula showing the hydrothermal synthesis of NG using GO and  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  as the starting material [32]

**图 7.** 由 GO 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为原材料合成的 NG 的结构示意图[32]

#### 2.1.4. 电弧放电合成法

电弧放电法制备 NG 的原理是在氢气和氮源气氛中，通过碳电极间电弧放电来产出 NG。例如，Li 等人[34]通过采用  $\text{NH}_3$  作为电解质，以石墨电极直流电弧蒸发得到 2~6 层的 few-layer NG，反应过程如图 8 所示。研究还发现掺氮量可以通过调节反应物的量来调控，用这种方法制备的 NG 的含氮量处于 0.5~1.5 at%之间，但是得到的 NG 横向尺寸往往小于 1 微米[30]。



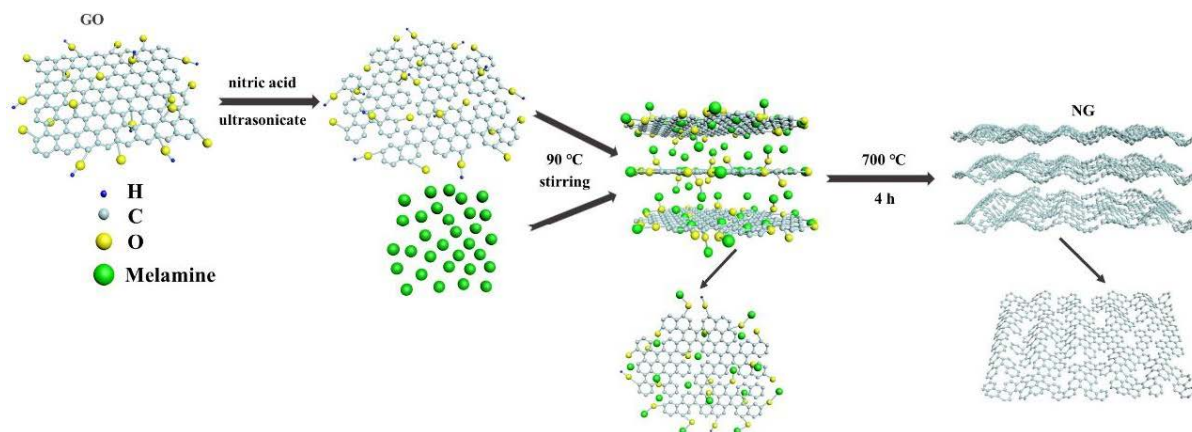
**Figure 8.** Molecular formula showing the synthesis of NG based on an arc discharge approach by inputting DC electric arc into an  $\text{NH}_3$  atmosphere and subsequently reacting with graphite electrodes [34]

**图 8.** 在  $\text{NH}_3$  气体环境中通入直流电弧处理石墨电极来制备 NG 的分子结构示意图[34]

## 2.2. 后处理法

### 2.2.1. 热处理法

热处理法是指用含氮的气体或液体处理 GO 及其衍生物来获取 NG 的方法。例如, Zhang 等人[35]联合酸处理和热处理来制备 NG, 反应过程如图 9 所示, 他们首先用浓硝酸处理还原氧化石墨烯(RGO), 再通过热裂解氮源和高温下对 GO 进行脱氧处理, 最终制备出具有特殊泡沫状纹理的 NG, 并显著提高了 NG 基电极材料的电化学性能。此外, Sheng 等人[36]通过采用不同温度( $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ )处理三聚氰胺和 GO 的混合物来制备 NG, 并发现热处理不同比例的反应物可得到不同掺氮量的 NG, 而且在  $700^\circ\text{C}$ , 三聚氰胺和 GO 的比例为 1/5 时得到的 NG 的含氮量最高, 可达 10.1 at%。



**Figure 9.** Schematic illustration of the flow chart for the preparation of NG based on an acid combined with thermal strategy [35]

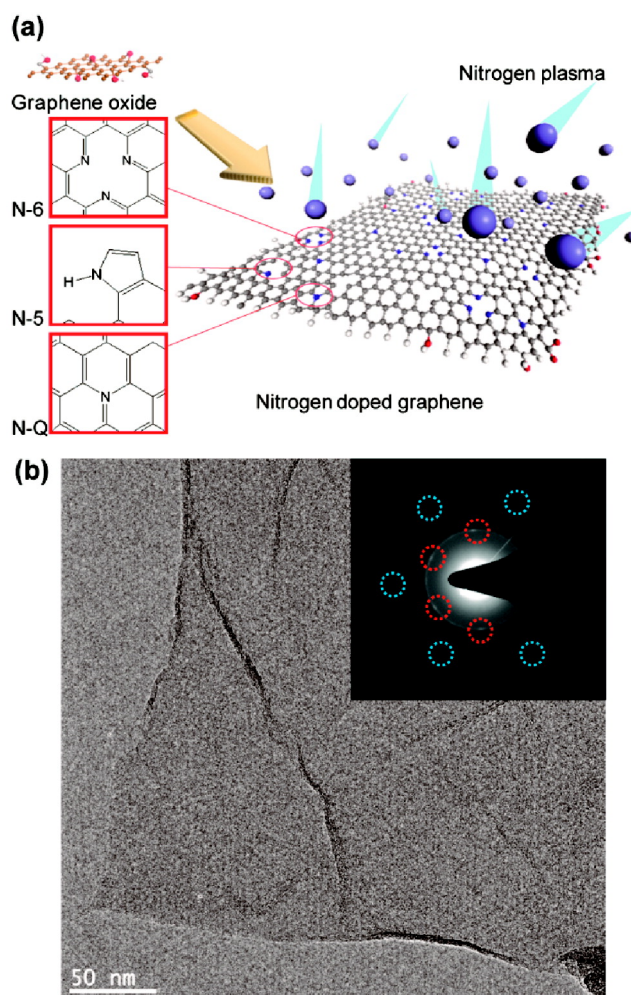
**图 9.** 酸热协同法制备 NG 的示意及流程图[35]

Li 等人[34]也报道过通过在氨气气氛中热还原 GO 可制备得到掺氮量为 5 at% 的 NG, 并发现高温下含氧基团容易被除去, 这有利于改善氮掺杂效果。此外, 利用尿素作为氮源并结合热退火处理手段也可以制备 NG [37]。通过总结以上研究可以发现温度与氮含量之间关系密切, 可作为今后一个重点研究方向而进行深入研究。但是, 这些热处理方法得到的氮掺杂率一般会比较低, 因为反应大多数发生在石墨烯的晶格中以及边缘等缺陷处, 而且热处理法的另外一个不足之处是高温条件下难以控制反应物的比例。



### 2.2.2. 等离子体处理法

将碳源材料放置在高能态的氮源等离子气体流中，利用氮气、氨气等含氮物质的等离子体轰击石墨烯或其衍生物[38] [39] [40] [41]，这会使得石墨烯晶格中出现空位，让氮可以嵌入到石墨烯晶格当中，最终形成 NG。掺氮量可以由等离子体的轰击时间、强度和能量来调控。然而，等离子体处理反应条件要求严苛(如反应要在高压下进行)，等离子体处理时间有限，不能获得高掺氮率的 NG。例如，Jeong 等人[39]采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)工艺对干燥后的 GO 进行处理，让氮等离子体激发石墨烯表面，最终制备得到 NG，图 10 展示了制得 NG 的结构示意图以及部分表征测试结果。采用该方法获得的氮掺杂类型主要是 N-5 型氮，相比于原始未掺杂石墨烯而言，该 NG 的比电容要高出 4 倍并呈现出更长的循环寿命。



**Figure 10.** The nitrogen type in the NG prepared by the PECVD method using GO as the starting material. (a) Schematic illustration of the prepared NG. (b) TEM image and SAED pattern of the prepared NG which reveal that the pristine in-plane honeycomb structure of graphene was not destroyed after being suffered to the PECVD processing [39]

**图 10.** 通过 PECVD 处理 GO 形成 NG 的氮掺杂形式：(a)制备得到的 NG 结构示意图(b)NG 的透射电镜图像和选定区域电子衍射图案证实了 PECVD 处理对石墨烯的原始蜂窝状原子结构不产生破坏[39]

近年来, 等离子体法制备 NG 稍有停滞不前, 不如热处理法和溶解热法应用的广泛。Shao 等人[41]早在 2010 年就用氮气等离子体来处理石墨, 得到了氮含量高达 8.5 at% 的 NG, 其中氮原子主要以吡咯氮(N-5)、吡啶氮(N-6)和石墨氮(N-Q)的形式存在, 所得到的样品具有远高于未掺杂样品的催化电化学氧化还原和双氧水分解反应的活性。此外, 掺氮量可由等离子体的强度和暴露时间来决定。但是, 在等离子体处理过程中极易引入大量的缺陷和氧原子, 而且会导致石墨烯片层发生分裂性破坏, 从而最终降低了 NG 的电催化性能[39] [40] [41] [42]。

### 2.2.3. 其他方法

水合肼处理法: 该方法通常用于化学还原处理 GO 以制备 RGO, 然而水合肼也可能成为一种氮源, 例如, Wang 等人[16]发现水合肼和 GO 的混合溶液在超声过程也能反应生成一种 NG, 然而所制得的 NG 的氮含量非常低。反应过程中水合肼仅与石墨烯边缘的官能团或缺陷发生反应, 而且样品中的含氮类型主要为 N-6 和 N-5 型氮[16] [43] [44]。

光化学氮掺杂处理法: 该方法指的是光照处理置于透明石英槽中的 GO, 并通入氮气作为氮源, 光化学氮掺杂处理能同时完成减少 GO 表面的含氧基团和掺入氨基[13] [20], 因而这种掺杂氮的主要形式是 N-A 型。由于 N-A 型氮不需要局限于石墨烯的边界或缺陷, 它可以在石墨烯表面形成  $sp^3$  型缺陷, 具有高达 14 at% 氮掺杂量。与其他形式的氮掺杂结果相比, 该氮掺杂不仅可以获取高的掺氮率, 而且制得的 NG 薄膜还能保持良好的电子输运特性。

## 2.3. 各种 NG 合成方法的综合比较

以上综述了多种制备 NG 的有效方法以及各自的优缺点, 所采用的具体方法宜针对不同的应用领域来进行选择, 如从成本高低、能否大批量生产、含氮量的高低、氮掺杂形式等选择合适的氮源及碳源材料来制备和修饰石墨烯及其衍生物材料, 并对其性能进行优化。本综述论文针对各领域的需求, 提出了 NG 的各自较优的制备方法。等离子体处理法和光化学处理法对设备要求高、实验条件苛刻, 因而不适宜 NG 的大规模制备。分离生长法、水合肼处理法和电弧放电合成法所制得的 NG 含氮量较低。相比之下, CVD 法、溶解热处理法和热处理法则为最为常见的可大规模制备 NG 的优选方法。因此, 可以根据各种方法的优劣性选择合适的氮源及碳源作为原材料来制备各种 NG。在氮源选择方面, 相比于  $NH_3$ 、乙腈、吡啶这些有毒物质, 尿素作为无毒且成本低廉工业原料的优势便显得尤为突出。

## 3. 氮掺杂石墨烯的应用前景

### 3.1. 能量储存

据大量文献报道, 氮掺杂处理会使得石墨烯表面的缺陷增加, 并会伴随无规律碳的增多, 而且掺杂处理后的 NG 对正离子的吸附能力增强, 这将有助于  $Li^+$  离子的插层, 使得充放电容量增加。据报道 NG 的可逆充放电容量可达到未掺杂石墨烯的约 2 倍以上, 所以该氮掺杂技术在薄膜柔性电池的制备上将具有广泛应用前景[8] [45]。

### 3.2. 超级电容器

基于液相法利用 NG 来制备的超级电容器比单纯石墨烯提高了近 4 倍且在高电流密度下仍能保持高达 165 F/g 的比电容值。另外, 用 NG 制备的超级电容器具有功率大、循环周期长, 在循环 100,000 次后其效果仍然可与商业化的电容器相媲美[46]。

### 3.3. 电催化

NG 在燃料电池体系中可作为阴极催化剂取代稀有贵金属铂基催化剂进行无金属催化氧化还原反应,

因此应用潜力巨大。利用 NG 制备得到的电催化剂具有比贵金属铂基催化剂无可替代的优势：1) 成本远远低于贵金属铂基催化剂且具有更高的催化稳定性和耐用性。2) NG 的抗一氧化碳能力也较强，从而能够制取长使用寿命的电池。在燃料电池使用过程中，往往会产生一氧化碳有害气体，它会使贵金属催化剂中毒，即降低贵金属(如铂)基催化剂的活性，使得氧化还原反应效率逐渐降低，电池寿命变短。相对于铂基催化剂对一氧化碳的高敏感性，NG 的抗一氧化碳能力大大增强，在延长电池使用寿命方面将具有巨大的潜能[47] [48]。

### 3.4. 光催化

NG 还可用作 TiO<sub>2</sub> 等纳米颗粒的载体材料来增强光催化活性。例如，Chen 等人[49]成功用 TiO<sub>2</sub> 修饰 NG 并将其应用于光催化降解甲基橙有机染料反应中，NG 的光催化效率要高于传统的生物碳材料。在 Gopalakrishnan 等人[50]所研究的三种复合材料中，即 TG (TiO<sub>2</sub> 和石墨烯复合材料)、TNG (TiO<sub>2</sub> 和 NG 复合材料)、TBG (TiO<sub>2</sub> 和硼掺杂石墨烯复合材料)，TBG 呈现出最高的光催化降解亚甲基蓝有机染料效率，TNG 次之；而对于光催化降解罗丹明 B 有机染料效率而言，则 TNG 最佳，TBG 次之。结果表明无机非金属元素掺杂可以大幅度提高石墨烯的光催化性能。

### 3.5. 传感器

传感器也是 NG 的一大应用领域之一[51] [52] [53] [54] [55]。例如，Cao 等人[51]近期研究发现石墨型(即 N-Q 型)NG 比非石墨型 NG 呈现出更高的电催化对乙酰氨基酚氧化还原反应活性，并获得了低的对乙酰氨基酚的检测限(0.38 μM)。Wu 等人[52]借助 NG 优良的导电性和对被检测物的粘附性，成功制备出了 NG 改性玻碳基电化学传感器，它对氢醌和儿茶酚具有宽的线性检测范围(分别为 2~50 和 1~50 μM)和低的检测限(分别为 0.8 和 0.13 μM)。Megawati 等人[53]系统研究了不同 GO 前驱体(比较研究了四种典型制备 GO 的方法，即 Staudenmaier、Hummers、Hofmann 和 Brodie 氧化法)，研究发现掺氮量的大小以如下顺序排列：Staudenmaier < Brodie < Hofmann < Hummers，说明 Hummers 法制备的 GO 最适合于用于制备高掺氮量的 NG，而且 NG 中吡啶型氮含量也按照此顺序依次增大，这同样适用于电催化活性的大小排序，研究发现 NG 能够有效改善玻璃碳的电化学传感灵敏度，并完成了对抗坏血酸、尿酸和多巴胺的有效检测。

### 3.6. 生物方面应用

除了化学传感器，NG 在生物传感器领域也极具研究价值[56] [57] [58] [59]，如已应用于细胞传感器并获得了高的选择性和大于 2 个数量级的动态线性范围[56]，还有研究基于 NG 的电化学生物传感检测白血病癌细胞并获得 5 个数量级的线性检测范围[57]。基于 NG 的 DNA 生物传感也被广泛关注，如陈等人[58]采用三维 NG 作为 DNA 检测电极，NG 材料的良好导电性能够创造一种有利的微环境，既能保持单股 DNA 探针的活性又能促进电子传递，最终获取了较宽的线性检测范围(10 f. to 10 nM)和低的检测限(3.5 f.)。近期，Karimzadeh 等人[59]还报导了一篇关于 NG 的光学生物传感方面的综述论文。

此外，NG 在生物细胞成像[60] [61]、生物抗菌[62] [63]等方面也已被广泛研究。例如，Kuo 等人[63]研究结果表明，在光动力学治疗中，作为光敏剂的 NG 量子点在 670 nm 光激发波长的激光照射下，仅需 3 min 就能够产生比无氮掺杂石墨烯量子点更多的活性氧，因而抗菌效果显著提高。此外，在相同处理条件下，具有较多氮键组成的石墨烯量子点能更有效地执行光动力学治疗作用。NG 量子点的本征发光特性和优良的光稳定性能够使它作为生物医学成像中跟踪和定位细菌的探针材料。因此，NG 量子点将为未来的临床应用，特别对于跟踪和清除耐药细菌(如革兰氏阴性杆菌大肠杆菌、金黄色葡萄杆菌等)具有巨大应用潜力。

## 4. 总结

近年来, NG 的制备及应用一直被作为一个热门的研究话题, 已有大量的合成方法及表征手段来对 NG 进行深入结构及性质分析。对于 NG 的应用, 应根据实验条件、仪器条件、成本高低以及操作难度等方面, 有针对性地选择合适的方法来制备 NG [19] [64]。

而目前关于 NG 的合成研究方面仍然面临一些问题及挑战, 有待科学工作者们进一步去解决: 如 1) 探索更为有效的氮掺杂方法; 2) 如何使氮原子在 NG 上具有均匀横向及纵向分布; 3) 如何调控掺杂氮原子的构型, 以及 4) 如何在特定位置精确掺杂一定量的氮原子, 这将为研究氮掺杂作用机理(如无金属催化作用机制)提供便利。

## 致 谢

本论文作者感谢佛山科学技术学院材料科学与能源工程学院领导及相关同事对本工作的支持和帮助。

## 基金项目

国家自然科学基金(51702050); 广东省教育厅特色创新基金(2017KTSCX188); 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室开放基金(Y807s31001)。

## 参考文献

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] Hu, H., Wang, X., Miao, D., *et al.* (2015) A pH-Mediated Enhancement of the Graphene Carbocatalyst Activity for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Chemical Communications*, **51**, 16699-16702. <https://doi.org/10.1039/C5CC05826K>
- [3] Hu, H., Wang, X., Lee, K., *et al.* (2016) Graphene Oxide-Enhanced Sol-Gel Transition Sensitivity and Drug Release Performance of an Amphiphilic Copolymer-Based Nanocomposite. *Scientific Reports*, **6**, 1-11.
- [4] Hu, H., Xin, J. and Hu, H. (2014) PAM/Graphene/Ag Ternary Hydrogel: Synthesis, Characterization and Catalytic Application. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 11319-11333. <https://doi.org/10.1039/C4TA01620C>
- [5] Hu, H., Allan, C., Li, J., *et al.* (2014) Multifunctional Organically Modified Graphene with Super-Hydrophobicity. *Nano Research*, **7**, 418-433. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0408-0>
- [6] Hu, H., Xin, J., Hu, H., *et al.* (2015) Structural and Mechanistic Understanding of an Active and Durable Graphene Carbocatalyst for Reduction of 4-Nitrophenol at Room Temperature. *Nano Research*, **8**, 3992-4006. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0902-z>
- [7] Hu, H., Quan, H., Zhong, B., *et al.* (2018) A Reduced Graphene Oxide Quantum Dot-Based Adsorbent for Efficiently Binding with Organic Pollutants. *ACS Applied Nano Materials*, **1**, 6502-6513. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01799>
- [8] 苏香香, 杨蓉, 李兰, 等. 氮掺杂石墨烯的制备及其在化学储能中的研究进展[J]. *应用化学*, 2018, 35(2): 137-146.
- [9] Park, S., Shehzad, M.A., Khan, M.F., *et al.* (2017) Effect of Grain Boundaries on Electrical Properties of Polycrystalline Graphene. *Carbon*, **112**, 142-148. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.010>
- [10] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., *et al.* (2008) Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Communications*, **146**, 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
- [11] 杨蓉, 王黎晴, 吕梦妮, 等. 微波法制备石墨烯及石墨烯基材料的研究进展[J]. *化学通报*, 2016, 79(6): 503-508.
- [12] Wang, Q.Q., Huang, J.B., Li, G.R., *et al.* (2017) A Facile and Scalable Method to Prepare Carbon Nano-tube-grafted-Graphene for High Performance Li-S Battery. *Journal of Power Sources*, **339**, 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.038>
- [13] Li, M., Wu, W., Ren, W., *et al.* (2012) Synthesis and Upconversion Luminescence of N-Doped Graphene Quantum Dots. *Applied Physics Letters*, **101**, 768. <https://doi.org/10.1063/1.4750065>
- [14] Li, M., Wu, Z., Ren, W., *et al.* (2012) The Doping of Reduced Graphene Oxide with Nitrogen and Its Effect on the Quenching of the Material's Photoluminescence. *Carbon*, **50**, 5286-5291. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.015>

- [15] 周攀. 氮掺杂石墨烯及其复合材料相关性能的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- [16] Wang, Y., Shao, Y., Matson, D.W., *et al.* (2010) Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing. *ACS Nano*, **4**, 1790-1798. <https://doi.org/10.1021/nn100315s>
- [17] 任福成, 徐守冬, 张鼎, 等. B、N 共掺杂单层石墨烯电子结构和导电性能[J]. 太原理工大学学报, 2018, 49(4): 525-532.
- [18] Zhang, S., Sui, L., Kang, H., *et al.* (2018) High Performance of N-Doped Graphene with Bubble-Like Textures for Supercapacitors. *Small*, **14**, Article ID: 1702570. <https://doi.org/10.1002/sml.201702570>
- [19] Hu, H., Xin, J., Hu, H., *et al.* (2015) Metal-Free Graphene-Based Catalyst—Insight into the Catalytic Activity: A Short Review. *Applied Catalysis A: General*, **492**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.041>
- [20] Liu, F., Tang, N., Tao, T., *et al.* (2013) Photochemical Doping of Graphene Oxide with Nitrogen for Photoluminescence Enhancement. *Applied Physics Letters*, **103**, 865. <https://doi.org/10.1063/1.4821579>
- [21] Sui, Y., Bo, Z., Zhang, H., *et al.* (2015) Temperature-Dependent Nitrogen Configuration of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition. *Carbon*, **81**, 814-820. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.030>
- [22] Di, C.A., Wei, D., Gui, Y., *et al.* (2010) Patterned Graphene as Source/Drain Electrodes for Bottom Contact Organic Field Effect Transistors. *Advanced Materials*, **20**, 3289-3293. <https://doi.org/10.1002/adma.200800150>
- [23] Zhao, L., Rui, H.E., Rim, K.T., *et al.* (2011) Visualizing Individual Nitrogen Dopants in Monolayer Graphene. *Science*, **333**, 999-1003. <https://doi.org/10.1126/science.1208759>
- [24] Cho, Y.J., Kim, H.S., Baik, S.Y., *et al.* (2011) Selective Nitrogen-Doping Structure of Nanosize Graphitic Layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 3737-3744. <https://doi.org/10.1021/jp112141f>
- [25] Shinde, S.M., Kano, E., Kalita, G., *et al.* (2016) Grain Structures of Nitrogen-Doped Graphene Synthesized by Solid Source-Based Chemical Vapor Deposition. *Carbon*, **96**, 448-453. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.086>
- [26] Wang, X., Tian, H., Mohammad, M.A., *et al.* (2015) A Spectrally Tunable All-Graphene-Based Flexible Field-Effect Light-Emitting Device. *Nature Communications*, **6**, Article No. 7767. <https://doi.org/10.1038/ncomms8767>
- [27] Liu, J., Wang, Z.H. and Zhu, J.F. (2016) Binder-Free Nitrogen-Doped Carbon Paper Electrodes Derived from Polypyrrole/Cellulose Composite for Li-O<sub>2</sub> Batteries. *Journal of Power Sources*, **306**, 559-566. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.074>
- [28] Imamura, G. and Saiki, K. (2011) Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene on Pt(111) by Chemical Vapor Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 10000-10005. <https://doi.org/10.1021/jp202128f>
- [29] Zhang, C., Fu, L., Liu, N., *et al.* (2011) Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources. *Advanced Materials*, **23**, 1020-1024. <https://doi.org/10.1002/adma.201004110>
- [30] Deng, D., Pan, X., Liang, Y., *et al.* (2011) Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis. *Chemistry of Materials*, **23**, 1188-1193. <https://doi.org/10.1021/cm102666r>
- [31] Hao, W., Binbin, G., Wenbin, K., *et al.* (2018) Free-Standing Nitrogen-Doped Graphene Paper for Lithium Storage Application. *RSC Advances*, **8**, 14032-14039. <https://doi.org/10.1039/C8RA01019F>
- [32] Hang, Z., Kuila, T., Kim, N.H., *et al.* (2014) Simultaneous Reduction, Exfoliation, and Nitrogen Doping of Graphene Oxide via a Hydrothermal Reaction for Energy Storage Electrode Materials. *Carbon*, **69**, 66-78.
- [33] Li, W., Jing, T., Tian, J., *et al.* (2018) Research on the Electrochemical Property of Soluble Starch/Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene. *New Chemical Materials*, **46**, 109-112.
- [34] Li, X., Wang, H., Robinson, J.T., *et al.* (2009) Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 15939-15944. <https://doi.org/10.1021/ja907098f>
- [35] 张硕. 功能化石墨烯基材料的制备及电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- [36] Sheng, Z.H., Shao, L., Chen, J.J., *et al.* (2011) Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis. *ACS Nano*, **5**, 4350. <https://doi.org/10.1021/nn103584t>
- [37] Ahmed, M.S., You, J.M., Han, H.S., *et al.* (2014) A Green Preparation of Nitrogen Doped Graphene Using Urine for Oxygen Reduction in Alkaline Fuel Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14**, 5722 -5729. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8837>
- [38] Zhang, X.Y., Sun, S.H., Sun, X.J., *et al.* (2016) Plasma-Induced, Nitrogen-Doped Graphene-Based Aerogels for High-Performance Supercapacitors. *Light: Science & Applications*, **5**, e16130. <https://doi.org/10.1038/lsa.2016.130>
- [39] Jeong, H.M., Lee, J.W., Shin, W.H., *et al.* (2011) Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes. *Nano Letters*, **11**, 2472-2477. <https://doi.org/10.1021/nl2009058>
- [40] Jafri, R.I., Rajalakshmi, N. and Ramaprabhu, S. (2010) Nitrogen Doped Graphene Nanoplatelets as Catalyst Support

- for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 7114-7117. <https://doi.org/10.1039/c0jm00467g>
- [41] Shao, Y., Sheng, Z., Engelhard, M.H., *et al.* (2010) Nitrogen-Doped Graphene and Its Electrochemical Applications. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 7491-7496. <https://doi.org/10.1039/c0jm00782j>
- [42] Long, D., Li, W., Ling, L., *et al.* (2010) Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets by a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide. *Langmuir*, **26**, 16096-16102. <https://doi.org/10.1021/la102425a>
- [43] 刘鑫. 三维石墨烯的水热法制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [44] Jia, J., Sun, X., Lin, X., *et al.* (2014) Exceptional Electrical Conductivity and Fracture Resistance of 3D Interconnected Graphene Foam/Epoxy Composites. *ACS Nano*, **8**, 5774-5783. <https://doi.org/10.1021/nn500590g>
- [45] Reddy, A.L., Srivastava, A., Gowda, S.R., *et al.* (2010) Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Films for Lithium Battery Application. *ACS Nano*, **4**, 6337. <https://doi.org/10.21236/ADA552925>
- [46] Dong, J., Gang, L., Fan, W., *et al.* (2018) Facile Synthesis of a Nitrogen-Doped Graphene Flower-Like MnO<sub>2</sub> Nanocomposite and Its Application in Supercapacitors. *Applied Surface Science*, **427**, 986-993. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.291>
- [47] Chen, X., Chen, S., Nan, B., *et al.* (2017) *In Situ*, Facile Synthesis of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>/Nitrogen-Doped Graphene: A High-Performance Catalyst for Rechargeable LiO<sub>2</sub> Batteries. *Ionics*, **8**, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2079-9>
- [48] Geng, X., Yi, R., Yu, Z., *et al.* (2018) Isothermal Sulfur Condensation into Carbon Nanotube/Nitrogen-Doped Graphene Composite for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, **29**, 10071-10081. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9051-y>
- [49] Chen, C., Cai, W., Long, M., *et al.* (2010) Synthesis of Visible-Light Responsive Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub>, Composites with p/n Heterojunction. *ACS Nano*, **4**, 6425. <https://doi.org/10.1021/nn102130m>
- [50] Gopalakrishnan, K., Joshi, H.M., Kumar, P., *et al.* (2011) Selectivity in the Photocatalytic Properties of the Composites of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with B- and N-Doped Graphenes. *Chemical Physics Letters*, **511**, 304-308. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.033>
- [51] Cao, Y., Si, W., Zhang, Y., *et al.* (2018) Nitrogen-Doped Graphene: Effect of Graphitic-N on the Electrochemical Sensing Properties towards Acetaminophen. *FlatChem*, **9**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.03.002>
- [52] Wu, Y., Lei, W., Xia, M., *et al.* (2018) Simultaneous Electrochemical Sensing of Hydroquinone and Catechol Using Nanocomposite Based on Palygorskite and Nitrogen Doped Graphene. *Applied Clay Science*, **162**, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.026>
- [53] Megawati, M., Chua, C., Sofer, Z., *et al.* (2017) Nitrogen-Doped Graphene: Effect of Graphite Oxide Precursors and Nitrogen Content on the Electrochemical Sensing Properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 15914-15923. <https://doi.org/10.1039/C7CP00520B>
- [54] Liu, J., Tang, D., Chen, Z., *et al.* (2017) Chemical Redox Modulated Fluorescence of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for Probing the Activity of Alkaline Phosphatase. *Biosensors and Bioelectronics*, **94**, 271-277. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.017>
- [55] Li, X., Zhao, H., Shi, L., *et al.* (2017) Electrochemical Sensing of Nicotine Using Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Nitrogen-Doped Graphene Sheets. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **784**, 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.009>
- [56] Soleymani, J., Hasanzadeh, M., Somi, M., *et al.* (2018) Targeting and Sensing of Some Cancer Cells Using Folate Bioreceptor Functionalized Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots. *International Journal of Biological Macromolecules*, **118**, 1021-1034. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.183>
- [57] Khoshfetrat, S. and Mehrgardi, M. (2017) Amplified Detection of Leukemia Cancer Cells Using an Aptamer-Conjugated Gold-Coated Magnetic Nanoparticles on a Nitrogen-Doped Graphene Modified Electrode. *Bioelectrochemistry*, **114**, 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2016.12.001>
- [58] Chen, M., Su, H., Mao, L., *et al.* (2017) Highly Sensitive Electrochemical DNA Sensor Based on the Use of Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene. *Microchimica Acta*, **185**, 1-9.
- [59] Karimzadeh, A., Hasanzadeh, M., Shadjou, N., *et al.* (2018) Optical Bio(sensing) Using Nitrogen Doped Graphene Quantum Dots: Recent Advances and Future Challenges. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **108**, 110-121. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.012>
- [60] Wu, P., Wang, J., Wang, W., *et al.* (2018) Efficient Two-Photon Luminescence for Cellular Imaging Using Biocompatible Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots Conjugated with Polymers. *Nanoscale*, **10**, 109-117. <https://doi.org/10.1039/C7NR06836K>
- [61] Nafijjaman, M., Joon, H., Kwak, K., *et al.* (2018) Synthesis of Nitrogen- and Chlorine-Doped Graphene Quantum

- Dots for Cancer Cell Imaging. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18**, 3793-3799. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15242>
- [62] Kuo, W.S., Shao, Y.T., Yang, C.H., *et al.* (2018) Antimicrobial Amino-Functionalized Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for Eliminating Multidrug-Resistant Species in Dual-Modality Photodynamic Therapy and Bioimaging under Two-Photon Excitation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 14438-14446. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01429>
- [63] Kuo, W.S., Chen, H.H., Chen, S.Y., *et al.* (2017) Graphene Quantum Dots with Nitrogen-Doped Content Dependence for Highly Efficient Dual-Modality Photodynamic Antimicrobial Therapy and Bioimaging. *Biomaterials*, **120**, 185-194. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.12.022>
- [64] Wang, H., Maiyalagan, T. and Wang, X. (2012) Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catalysis*, **2**, 781-794. <https://doi.org/10.1021/cs200652y>

**知网检索的两种方式:**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-086X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [nat@hanspub.org](mailto:nat@hanspub.org)