

文章编号:1674-2869(2017)03-0223-08

超薄类石墨相氮化碳纳米片剥离技术的研究进展

张宇航,孙艳娟,徐瑾,杨梅,张欢欢,刘忆,吴生丽,邹菁*

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:超薄二维(2D)纳米材料,因其优异的电子、光学、物理和化学性能,以及各种潜在应用,在纳米技术、材料科学、化学和凝聚态物理等领域迅速发展.类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一类主要由碳和氮原子组成的2D聚合物材料,但块状 $g-C_3N_4$ 比表面积小、分散性差严重影响其在光催化领域的应用.因此,人们常采用剥离方法制备超薄 $g-C_3N_4$ 纳米片.本文主要详述了目前常用的热氧化剥离、超声辅助液相剥离和酸碱化学剥离等方法的现状及机理,并讨论了超薄 $g-C_3N_4$ 纳米片未来的重点研究方向.

关键词:类石墨相氮化碳;超薄纳米片;剥离;制备

中图分类号:TQ050.4⁺ 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.03.004

Research Progress in Exfoliation Technology of Ultrathin Graphite Carbon Nitride Nanosheets

ZHANG Yuhang, SUN Yanjuan, XU Jin, YANG Mei,
ZHANG Huanhuan, LIU Yi, WU Shengli, ZOU Jing*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Research on ultrathin two-dimensional (2D) nanomaterials has made great progress in the fields of nanotechnology, material science, chemistry and condensed matter physics due to their compelling electronic, optical, physical and chemical properties, as well as their various potential applications. Graphite carbon nitride ($g-C_3N_4$) is a type of 2D polymeric materials mainly composed of carbon and nitrogen atoms. But bulk $g-C_3N_4$ possesses small specific surface area and the poor dispersity, which seriously affects its application in the field of photocatalysis. Therefore, the researchers fabricate the ultrathin $g-C_3N_4$ nanosheets by the exfoliation method. The existing state and affairs and mechanism of thermal oxidation exfoliation method, ultrasonic auxiliary liquid exfoliation method, chemical exfoliation method with acid and alkali are reviewed. The future perspective for developing the ultrathin $g-C_3N_4$ nanosheets is discussed.

Keywords: graphite carbon nitride; ultrathin nanosheets; exfoliation; preparation

18世纪后半叶开启的工业革命给人类社会带来巨大便利的同时,也因为化石能源的大量使用造成了能源短缺和环境污染等多方面的问题,给人类社会的可持续发展带来了巨大的挑战.然而传统的处理方法,如垃圾焚烧、掩埋、碳吸附、空气

分离等污染处理措施,并没有从根本上解决污染问题,甚至还可能造成二次污染.20世纪70年代逐步发展起来的光催化技术,因为具有可直接利用太阳光降解空气和水中的有机物,以及将低密度的太阳能转化为高密度的化学能的特点,使其

收稿日期:2017-03-21

基金项目:国家自然科学基金(21471122);武汉工程大学第十一期大学生校长基金(2016062)

作者简介:张宇航,本科生. E-mail:1546152275@qq.com

*通讯作者:邹菁,博士,教授,博士研究生导师. E-mail:jingzou@wit.edu.cn

引文格式:张宇航,孙艳娟,徐瑾,等.超薄类石墨相氮化碳纳米片剥离技术的研究进展[J].武汉工程大学学报,2017,39(3):223-230.

ZHANG Y H, SUN Y J, XU J, et al. Research progress of exfoliation technology of ultrathin graphite carbon nitride nanosheets [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(3): 223-230.

在新能源开发和污染治理方面成为研究的热点。然而传统的光催化剂 TiO_2 光生电子与空穴复合严重, 仅能吸收紫外光(紫外光在太阳光中的比例不足 5%), 从而不能有效的利用太阳光^[1-2]。伯克利大学的 Liu 和 Cohen 教授^[3]在 1989 年从理论上提出了 C_3N_4 材料, Teter 和 Hemley 教授在 1996 年通过计算提出, C_3N_4 可能具有 5 种结构: $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 、cubic- C_3N_4 、pseudocubic C_3N_4 和类石墨相 C_3N_4 (graphite- C_3N_4 , g- C_3N_4), 其带隙分别为 5.49 eV、4.85 eV、4.30 eV、4.13 eV 和 2.7 eV^[4]。其中 g- C_3N_4 结构中的 C、N 原子以 sp^2 杂化形成高度离域的 π 共轭体系, 很容易通过表面工程使其结构和组成不发生明显改变, 而在分子水平上对 g- C_3N_4 进行表面化学活性调制。在五个相中 g- C_3N_4 具有最低的带隙, 与 TiO_2 相比, g- C_3N_4 ($E_g = 2.7$ eV) 具有中等能带间隙, 可吸收太阳光谱中波长小于 450 nm 的蓝紫光, 其 HOMO 和 LUMO 分别位于 +1.4 V 和 -1.3 V (vs NHE, pH=7)^[5], 满足光解水产氢、产氧的热力学要求。此外, g- C_3N_4 还具有无毒、热化学稳定性高、丰富的前体材料等优点^[6], 被认为是一种有希望在能源和治理环境污染方面将得到广泛应用的无金属半导体光催化剂。

目前, g- C_3N_4 常用的制备方法主要有气相沉积法^[7]、高温高压法^[8]、溶剂热法^[9]和电化学沉积法^[10]等, 近年来热聚法(直接加热单氰胺、二聚氰胺和三聚氰胺等有机物前驱体来制备氮化碳晶体^[11])备受关注, 它可以通过控制反应条件得到具有不同缩聚度和含氮量的 g- C_3N_4 , 而且操作简便, 易于掺杂和改性。但普通热聚法制备的块状 g- C_3N_4 (bulk graphite- C_3N_4 , bulk g- C_3N_4), 由于层的堆叠而具有较小的比表面积 ($10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、光生电子-空穴易复合、可见光利用率低的缺陷。自 2004 年发现机械剥离石墨烯以来, 超薄 2D 纳米材料因其优异的物理、化学、电子和光学性能以及各种潜在应用, 在凝聚态物理、材料科学、化学和纳米技术等领域发展迅速。因此, 为了改进 g- C_3N_4 的表面光学和电子结构, 提高其比表面积和光电催化性能, 有必要剥离 g- C_3N_4 至几层甚至单层。目前, g- C_3N_4 剥离常用方法包括超声辅助液相剥离法、热剥离方法、酸或碱溶液剥离法以及热和超声联用等方法。本文对目前 g- C_3N_4 的主要剥离方法进行介绍。

1 超声辅助液体剥离

在材料工程和化学领域, 超声一直是非常有用的分散工具。超声作用于液体时, 液体内部因为局部出现拉应力而形成负压, 压强降低使溶于液

体的气体过饱和, 从而以小气泡的气体形式逸出; 或者由于空化作用, 拉应力把液体“撕开”, 内部填充液体蒸气, 甚至可能是真空, 因空化作用形成的小气泡可能会随着液体的振动突然破灭。气体破灭可形成瞬间高温、高压, 同时产生激波, 会不断冲击块状物使其剥离^[12-13]。在块状 g- C_3N_4 层间内, C 原子和 N 原子之间以共价键连接, g- C_3N_4 层间存在较弱的范德华力^[14], 超声波传输的声能可以克服层间的范德华力, 通过适当的溶剂液体有效地剥离 g- C_3N_4 , 从而获得超薄的 g- C_3N_4 纳米片。超声辅助液体剥离方法操作简便, 目前已经成为研究人员广泛采用的剥离技术。该方法中溶剂的选择非常重要, 既要使 g- C_3N_4 有良好的剥离效果, 又要防止 g- C_3N_4 纳米片的团聚。溶剂的选择可根据 Hansen 热解参数理论^[15], 考虑溶剂的分散性、极性、氢键结合力, 使层状材料的剥离能最低^[16], 借助超声波的空化作用削弱范德华力从而实现 g- C_3N_4 层状材料的剥离。目前剥离溶剂主要采用极性有机溶剂、混合溶剂和水。

1.1 有机溶剂

Zhao 等^[17]用甲醇做分散剂, 将 100 mg 块状 g- C_3N_4 与 100 mL 甲醇混合的悬浮液于室温下超声 4 h, 发现 g- C_3N_4 纳米片的厚度由约 3 nm 减小到 0.4 nm~0.5 nm。对于单层 g- C_3N_4 (single layer graphite- C_3N_4 , SL-g- C_3N_4), 光生电荷的寿命为 0.25 (τ_1)~6.11 (τ_2) ns, 其中寿命最长的光生电子含量为 14.9%, 存活时间分别为多层 g- C_3N_4 (graphite- C_3N_4 nanosheets, NS-g- C_3N_4) 和 bulk-g- C_3N_4 的 1.3 倍和 1.8 倍。计算平均寿命值(寿命长短乘以百分含量之和)发现, SL-g- C_3N_4 中光生电荷的平均寿命为 1.12 ns, 分别是 NS-g- C_3N_4 和 bulk-g- C_3N_4 的 1.6 和 3.6 倍(见表 1), 显然, 长寿命光生电荷有利于 SL-g- C_3N_4 与靶分子反应。在可见光催化降解罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 的实验中, SL-g- C_3N_4 纳米片对 RhB 的降解速率分别是 NS-g- C_3N_4 和 bulk-g- C_3N_4 的 3.0 和 10.2 倍。

表 1 bulk-g- C_3N_4 、NS-g- C_3N_4 和 SL-g- C_3N_4 光生电荷寿命

Tab. 1 Photogenerated charge lifetimes of bulk-g- C_3N_4 ,

NS-g- C_3N_4 and SL-g- C_3N_4

样品 sample	光生电荷寿命 photogenerated charge lifetimes / ns		光生电荷含量 percentage of photogenerated charge / %		平均光生 电荷寿命 mean lifetimes of photogenerated charge / ns
	τ_1	τ_2	N_1	N_2	
bulk-g-C ₃ N ₄	0.07	3.32	92.5	7.5	0.31
NS-g-C ₃ N ₄	0.21	4.64	89.4	10.6	0.68
SL-g-C ₃ N ₄	0.25	6.11	85.1	14.9	1.12

注: τ_1 为最短光生电荷寿命, τ_2 为最长光生电荷寿命, N_1 为最短寿命光生电荷含量, N_2 为最长寿命光生电荷含量

Yang等^[18]分别采用异丙醇、丙酮、乙醇等有机介质作为分散剂来剥离块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,剥离效果最佳的溶剂是沸点较低的异丙醇溶液,得到了2 nm厚的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,其比表面积达到了 $384\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. She等^[19]使用1,3-丁二醇做分散剂,将60 mg块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与25 mL的1,3-丁二醇混合,于室温下超声24 h,然后将混合液于10 000 r/min下离心5 min,分离未剥离的块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与已剥离的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,最后将所得到的悬浮液倒入100 mL表面皿中,于140 °C下干燥10 h,得到0.9 nm~2.1 nm厚的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片.在400 nm可见光辐照下,光催化降解亚甲基蓝(methylene blue, MB)溶液25 min后,块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片对MB的降解率分别为64.83%和94.87%,超声剥离后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片对MB的降解速率是块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的3.1倍.

采用超声波辅助有机溶剂和热剥离的联用,可制备0.5 nm原子层厚度 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片^[20].由三聚氰胺制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在550 °C下进一步热剥离3 h,获得厚度约为2.5 nm的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,随后将制备的纳米片的分散在异丙醇中超声8 h,进一步剥离可得到原子层厚度的超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片.

1.2 混合溶剂

Lin等^[21]用乙醇/水、异丙醇/水和二甲基甲酰胺/水混合溶剂做分散剂,将块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 剥离成质量浓度为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}\sim 3\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳

米片悬浮液,其比表面积为 $59.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,是块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($12.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的5倍.研究还发现当使用乙醇/水混合溶剂时,减少乙醇的量,悬浮液的质量浓度会增加,当乙醇的体积分数为25%时,可得到 $3\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的乳白色SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片悬浮液(图1),而在纯水中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 悬浮液质量浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,纯有机溶剂中质量浓度为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,纯溶剂中得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 悬浮液浓度非常低,因此,乙醇和水的混合溶剂有助于形成稳定的高浓度的SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片悬浮液.



图1 混合溶剂剥离的乳白色单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片悬浮液^[21]
Fig. 1 Milky suspension of SL- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets exfoliated by mixed solvents^[21]

1.3 水

有机溶剂可能造成环境污染而且价格昂贵,那么是否仅使用绿色溶剂水便可以剥离得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片呢? Zhang等^[22]将块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在水中超声后,剥离得到大约2.5 nm厚(约7个C—N层的高度),尺寸约为70 nm~160 nm的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(图2).

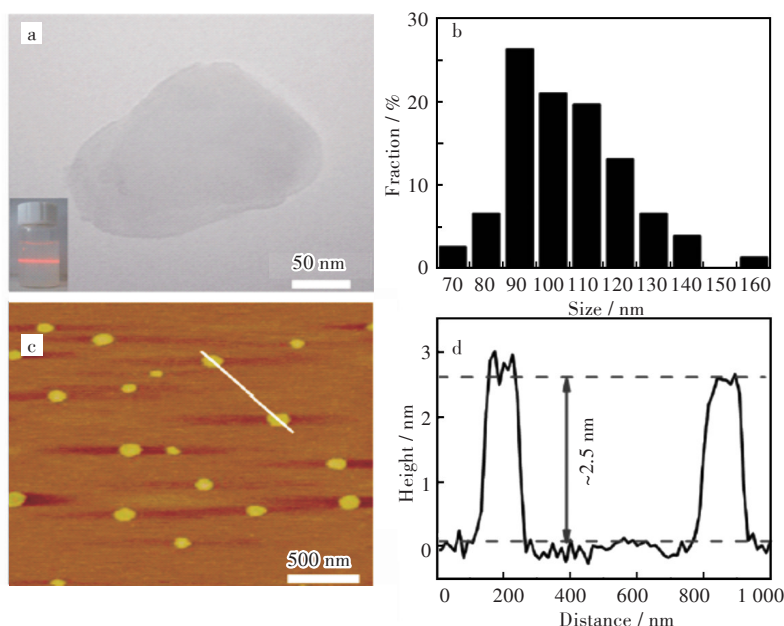


图2 (a) 超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的TEM图,(a)中的插图是分散在水中的超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的丁达尔效应图;
(b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的大小分布图;(c) 所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片AFM图;(d)随机两个纳米片的高度^[22]
Fig. 2 (a) TEM image of the ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets (inset is the Tyndall effect of the ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets dispersed in water); (b) Size distribution of as-prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets; (c) AFM image of the synthetic $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets; (d) The corresponding height image of two random nanosheets^[22]

与块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,经过超声剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,不仅光电流和光催化活性增强,其荧光量子效率也上升 19.6%,而且这种方法制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片可以在酸性或碱性介质溶液悬浮 7 d 后仍保持稳定. 这种方法中溶剂分子的表面能在很大程度上影响着 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的剥离. 根据公式 $\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} = \frac{2}{T_{\text{sheet}}}(\delta_g - \delta_{\text{sol}})^2 \phi$, (ΔH_{mix} 是混合焓; T_{sheet} 是纳米片的厚度; δ 是每个成分表面能的平方根; ϕ 是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的体积分数), ΔH_{mix} 决定了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在液体中的剥离效率. 当块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面能和溶剂相匹配时,混合焓降低,则块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 易剥离成 2D 纳米片. 由于水的表面能 ($102 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面能 ($115 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 相匹配,因此,剥离块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 水是一个很好的分散溶剂. Schwinghammer 等人^[23] 先在块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层间插入锂离子, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{LiCl}$ 以 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 分散在水中,再于室温下超声 15 h 后,将所得悬浮液于 3 000 r/min 下离心,取上清液于 5 000 r/min 离心,最后将上清液于 25 000 r/min 下离心,收集沉淀. 转速越高所得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的尺寸越小,在 25 000 r/min 下得到了 2 nm 厚的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片. 但是此过程繁琐,尤其是锂离子插层反应的条件要求苛刻,极大地限制了这种方法的发展. 超声法主要是通过物理方法剥离 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 因为操作简便、廉价,常温下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 不溶于水和有机溶剂,在超声剥离后易纯化,但存在产率低,产物的厚度不均一等缺点.

采用液相剥离法制备超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,存在操作繁琐、制备周期长、成本高等缺点. 因此这种方法不适用于规模化生产超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,仅适用于实验室合成.

2 热剥离

热剥离是通过加热使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 块状材料膨胀,热气体插入层间削弱范德华力来实现的. 此方法无需溶剂和固液分离,成本低,是规模化制备超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的潜在方法. 热剥离可选择在不同气氛下进行,目前主要是在空气、 N_2 、 H_2 和 NH_3 气氛下进行热剥离.

2.1 空气气氛

Gu 等^[24] 采用热聚法,通过控制合成温度制备了不同比表面积的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$. 发现随着合成温度的提高, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的微观结构由块状向纳米片变化,比表面积从 500 °C 的 $41.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 显著增加到 540 °C 的 $210.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 但在 520 °C 温度下合成了氮化碳纳米

管,表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在高温条件下会发生热氧化剥离并发生一定卷曲,实现一维纳米管的生长,这极大提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积. 随着合成温度从 470 °C 增大到 540 °C, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光学和光催化性质发生了明显的变化, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带从 2.79 eV 增大到 2.93 eV,荧光红移;在可见光照射 15% 三乙醇胺溶液中, 520 °C 制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产 H_2 速率是合成温度为 470 °C 制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 24 倍. Niu 等^[25] 通过热氧化剥离的方法,将块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 于 500 °C 下煅烧 90 min 后得到了厚度为 2 nm, 比表面积为 $306 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,产品体积比较结果如图 3 所示. 随着煅烧时间的延长, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的质量会逐渐减少,在煅烧 2 h 后只剩下 6% 左右, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的纳米片的厚度会越来越薄,层间距离变小,是因为在空气气氛下随着加热时间延长, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 会被热氧化成气体,导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 重新堆积,从而使层间距离变小.

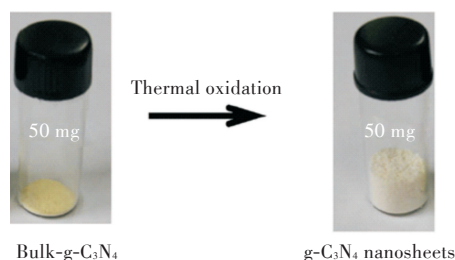
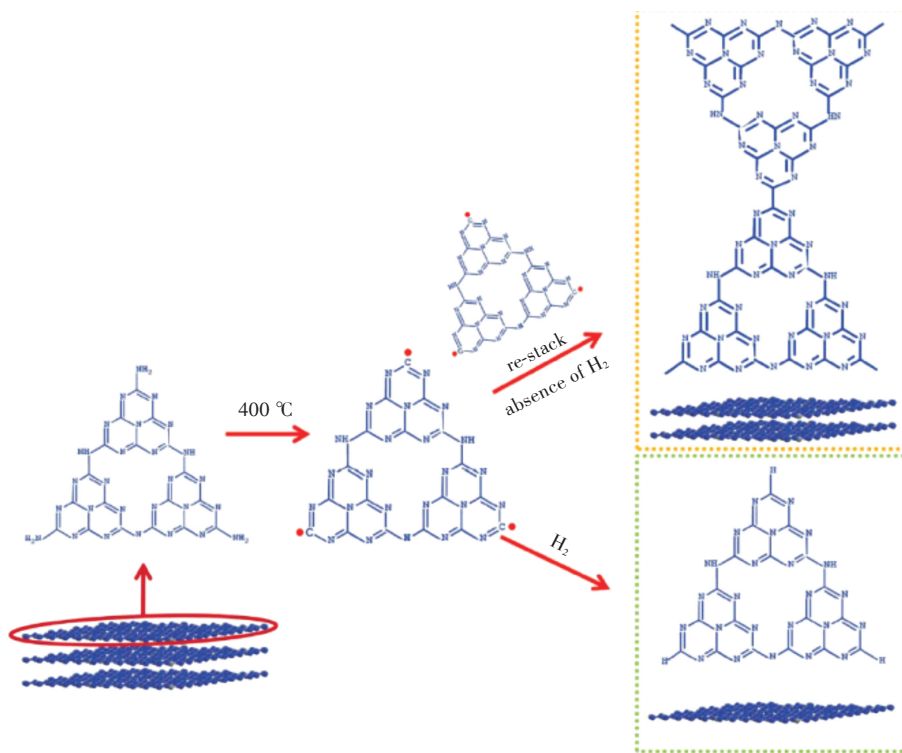


图 3 50 mg bulk- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片粉末体积比较^[25]
Fig. 3 Volume comparison of 50 mg powder of bulk- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets^[25]

2.2 H_2 和 N_2 气氛

H_2 的热处理可以将晶格 N 还原成 NH_3 从而产生氮空位. N 空位将使价带 VB 能量移动到更负值,而 H 取代导致降低导带 CB 能量到更正值^[26],因此,带隙将变小,可见光吸收增强,如 Tay 等^[27] 报告了关于具有氮空位 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的研究,在 550 °C 下通过 H_2 处理 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙从 2.7 eV 降低到 2.0 eV.

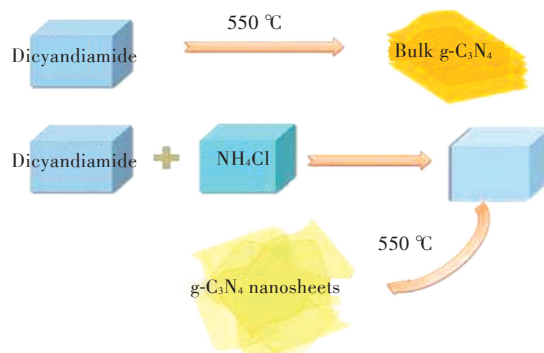
Qiu 等^[28] 在 H_2 气氛中热剥离块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 将 30 mg 块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 放于陶瓷坩锅中,在 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 H_2 流速下,以 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率于 400 °C 煅烧 4 h 得到 2 nm 厚度的超薄纳米片. 根据 XRD、XPS、CP-NMR 和元素分析的结果,提出了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片的形成机理,即在 400 °C 的 H_2 气氛中,通过打断 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层间的氢键和范德华力,从而导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层的分离. 同时,一些 N 形态(主要是 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}$) 通过反应消失了,而生成具有孤对电子的 C 原子,这些 C 原子通过与 H_2 反应形成 C—H 键,替代了具有孤对电子的原子产生的 C—C 键,从而阻止了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的再堆叠,其机理示意图如图 4 所示.

图4 超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的形成机理示意图^[28]Fig. 4 Schematic diagram of formation mechanism of ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets^[28]

通过 N_2 吸附-解吸附实验,发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片的比表面积为 $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 比表面积($27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的10倍. 另外在空气和 N_2 气氛中剥离块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,但没有在 H_2 气氛下剥离的效果好,在 N_2 和空气气氛中剥离的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积均为 $38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 这是因为 H_2 分子较小,有利于在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 堆积层之间更好地扩散. 在光催化降解 MB 中,发现块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 MB 的降解率仅为 18%,而经 H_2 剥离的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的降解率则达到了 59%.

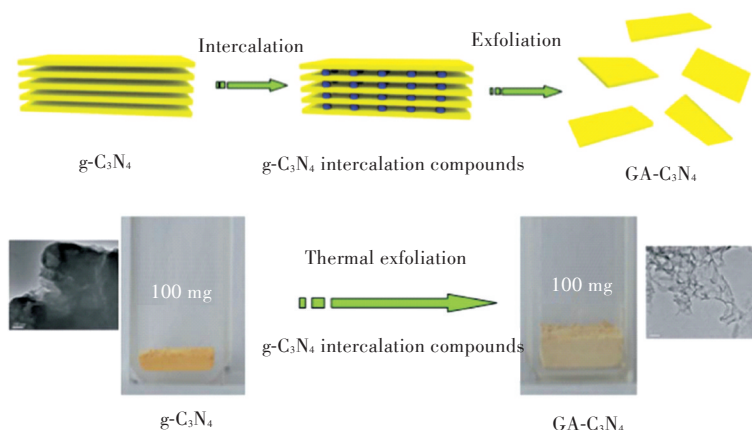
2.3 NH_3 气氛

Lu 等^[29] 通过使用氯化铵固体粉末产生 NH_3 ,在 NH_3 气氛中热剥离块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$. 此方法剥离成功的关键是氯化铵与双氰胺完全混合. 首先将 1 g 双氰胺与 5 g 氯化铵溶于 80 mL 蒸馏水中,于 100°C 下蒸干水分,最后将混合物于 550°C 煅烧 4 h,最后得到比表面积为 $52.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,是块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($2.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的 19 倍. 因为氯化铵和双氰胺混合均匀,在高温下,氯化铵分解产生 NH_3 流冲击双氰胺热聚合生成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,促进超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的生成(见图 5). 在 420 nm 可见光辐照 10% 三乙醇胺水溶液中,超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片分解水产 H_2 的速率是块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 13 倍,且催化剂的稳定性较高.

图5 块状和超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片合成过程示意图^[29]Fig. 5 Schematic illustration of synthesis process of bulk and ultrathin nanosheets of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[29]

Xu 等^[30] 将 50 mg 块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 150 mg 氯化铵于水中混合,磁力搅拌器搅拌 30 min,倒入 25 mL 的反应釜中,在 180°C 下反应 12 h,此时大量氯化铵插入块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层间,最后将混合物在 N_2 条件下于 350°C 煅烧 2 h,利用氯化铵在层间产生 NH_3 剥离得到厚度为 $2 \text{ nm} \sim 3 \text{ nm}$ 、比表面积为 $30.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的纳米片,机理示意图如图 6 所示,该法产率高,可大量生产.

Liang 等^[31] 通过在 NH_3 下热处理块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,减少层间的范德华力,获得了多孔、边界具有大量碳空位和较高比表面积($196 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,光致电子-空穴对的转移和扩散速率显著提高.

图 6 热剥离 $g-C_3N_4$ 夹层化合物示意图^[30]Fig. 6 Schematic representation of thermal exfoliation of the $g-C_3N_4$ -based intercalation compound^[30]

热剥离法虽无需溶剂和固液分离,成本低,但也存在着一定的不足之处,如 $g-C_3N_4$ 纳米片结晶度不高、尺寸小、无法同时满足超薄纳米片的层数可控、尺寸大、结晶度好等要求,离实际的工业化还有一定的差距。

3 碱剥离

在碱剥离中碱的强度是影响 $g-C_3N_4$ 剥离效果的关键因素。强碱有利于块状 $g-C_3N_4$ 剥离成超薄纳米片。

Sano^[32]将 1 g 块状 $g-C_3N_4$ 与 90 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 混合后,倒入 100 mL 反应釜中,并在磁力搅拌器下于 25 °C~150 °C 下反应 18 h,得到泡沫状结构的 $g-C_3N_4$,测量其层间距离在 0.34 nm~0.37 nm 之间。随着温度的升高, $g-C_3N_4$ 的尺寸减小,在 90 °C 反应条件下得到 $g-C_3N_4$ 片大小为 1 μm ~3 μm ,比表面积可达到 50 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ~65 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。但由于碱性热液会部分分解 $g-C_3N_4$,随着温度的升高 $g-C_3N_4$ 回收率将降低。通过 XRD 图分析发现,经碱剥离后的 $g-C_3N_4$ 的衍射角最强峰靠近低角度侧的衍射强度降低,峰变得尖锐,证明 $g-C_3N_4$ 结构中包含有不稳定的无规则的 C_3N_4 结构, $g-C_3N_4$ 周期性共轭芳香系统的结构被破坏。在可见光 ($\lambda > 380 \text{ nm}$) 辐照下,光催化 NO 氧化成 NO_3^- ,发现经碱剥离的 $g-C_3N_4$ 反应速率是未剥离 $g-C_3N_4$ 的 8.4 倍。

Zhang^[33]将 100 mg 块状 $g-C_3N_4$ 与 30 mL 浓氨水混合后,倒入 45 mL 反应釜中,在 180 °C 下反应 12 h,所得产物水洗后再在水中超声 6 h,得到了尺寸小于 30 nm 的纳米片。

4 酸剥离

酸剥离主要利用酸的强氧化能力,削弱 $g-C_3N_4$

层间弱的范德华力,使层与层分离成超薄纳米片。如 Xu^[34]将块状 $g-C_3N_4$ 与硝酸混合搅拌 24 h,再把所得白色悬浮液加热至透明后冷却至室温,最后用蒸馏水将溶液洗至中性,在 60 °C 下干燥后得到宽度小于 100 nm,长度在 200 nm~400 nm 之间的纳米棒状 $g-C_3N_4$ 。白色悬浊液在加热后变至透明,冷却后变成白色,表明 $g-C_3N_4$ 微观结构可在硝酸溶液中再生长。通过 BET 表征,发现经过硝酸处理后的 $g-C_3N_4$ 其比表面积由块状 $g-C_3N_4$ 的 5.85 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 37.90 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,测量 ζ 电位发现其电位由 -33.3 mV 变成了 40.0 mV。将产物在高温下煅烧,发现比表面积减小和 ζ 电位降低,表明可以通过高温煅烧来调节其电性质。在 λ 大于 400 nm 可见光照射下,光催化降解甲基橙 (methyl orange, MO) 中,发现硝酸剥离后 $g-C_3N_4$ 由于能带间隙太大 (3.31 eV),以至于不能很好利用可见光,其光催化效果不理想,但经过高温煅烧后的 $g-C_3N_4$ 其带隙减小,更适合于 MO 的降解,降解效果明显提高。在进一步的光催化实验中,在加入 MB 后,经硝酸剥离后 $g-C_3N_4$ 对 MO 降解率达到了 75.8%,说明 MB 促进了 $g-C_3N_4$ 对 MO 的降解作用,这一发现对 C_3N_4 在治理复杂环境污染方面的应用有着重要的意义。

Chen^[35]将 1 g 块状 $g-C_3N_4$ 研磨成粉末后与 100 mL 5 mol/L 的 HNO_3 混合后回流 24 h,产物用双重蒸馏水洗涤至上层清液 pH=7,最后将溶液在 60 °C 下用旋转蒸发器减压蒸馏得到乳白色 $g-C_3N_4$ 纳米片悬浮液,干燥后得到厚 5 nm~35 nm,40 nm~220 nm 尺寸范围的 $g-C_3N_4$ 纳米片。发现其有良好的荧光性质,在 365 nm 紫外光的激发下发射出强烈的 435 nm 的荧光。

由于浓硫酸具有很强的氧化能力和放热效果,可以削弱 $g-C_3N_4$ 层之间的相互作用力,可将块

状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 剥离成单层的纳米片. Cheng 等^[36]将块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 加入硫酸中超声辅助剥离,在超声结束后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 立刻凝聚,通过蒸馏水洗涤后,得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片. 他们发现洗涤次数和溶液的 pH 将影响 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 胶体溶液的稳定性. 随着洗涤次数的增加, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片溶液变得稳定,在水洗 5 次后得到稳定的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片胶体溶液,该胶体溶液可在常温下保存几个月. 在 pH=4 的硫酸溶液中得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 胶体,用盐酸调节 pH 至 2~3 时,胶体溶液更稳定,但用氨水调节 pH 至 6~8 时,不能得到稳定的胶体溶液. 他们认为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 类似于蛋白质,在酸性介质中带有正电荷,在碱性介质中带负电荷,显示两性性质. 利用这种方法可以通过改变溶液的 pH 值,合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子异质结构.

酸碱剥离法仍存在实验可控性差,制备所得的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片层分散性不好、产率低等关键问题尚未解决.

5 结 语

总而言之,通过剥离获得的超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有优异的电子和光学性能、高比表面积,在传感、催化和储能等领域将有重要的应用. 因此,目前常采用超声辅助液相剥离法、热剥离方法、酸或碱溶液剥离法,以及热和超声联用等方法对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行剥离. 其中超声辅助液相剥离和酸(碱)溶液剥离等液相剥离方法所获得的超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,因操作繁琐,可控性差,产率低,使其进一步的实际应用将受到限制. 而热剥离方法因无需溶剂和固液分离,成本低等优点,是具备规模化制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片的潜在方法,但是也存在着一一定的不足之处,如无法同时满足超薄纳米片的层数可控、尺寸大、结晶度好等要求,与规模化制备还有一定的差距,因此可控、高产率超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的规模化剥离方法,且可制备高浓度的超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片稳定的悬浮液,仍然是今后研究的重点.

参考文献:

- [1] CHAI B, PENG T Y, MAO J, et al. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-Pt-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(48): 16745–16752.
- [2] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253–278.
- [3] LIU A Y, COHEN M L. Prediction of new low compressibility solid [J]. *Science*, 1989, 245 (4920): 841–842.
- [4] TETER D M, HEMLEY R J. Low-compressibility-carbon nitride [J]. *Science*, 1996, 271(5245): 53–55.
- [5] JI H, CHANG F, HU X, et al. Photocatalytic degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol over $g\text{-C}_3\text{N}_4$ under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218(4): 183–190.
- [6] WANG Y, WANG X C, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry antonietti [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(1): 68–89.
- [7] NIU C M, LU Y Z, LIEBER C M. Experimental realization of the covalent solid carbon nitride [J]. *Science*, 1993, 261(5119): 334–337.
- [8] NESTING D C, BADDING J V. High-pressure synthesis of sp^2 -bonded carbon nitrides [J]. *Chemical of Materials*, 1996, 8(7): 1535–1539.
- [9] LI C, YANG X G, YANG B, et al. Synthesis and characterization of nitrogen-rich graphitic carbon nitride [J]. *Chemical and Physics*, 2007, 103(2/3): 427–432.
- [10] 李超, 曹传宝, 朱鹤孙. 电化学沉积法制备类石墨相氮化碳 [J]. *材料通报*, 2003, 48(9): 905–908.
LI C, CAO C B, ZHU H S. Preparation of graphite phase carbonitride by electrochemical deposition [J]. *Material Notification*, 2003, 48(9): 905–908.
- [11] JUN Y S, HONG W H, ANTONIETTI M, et al. Mesoporous, 2D hexagonal carbon nitride and titanium nitride/carbon composites [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(42): 4270–4274.
- [12] LU L Q, ZHU Y C, SHI C, et al. Large-scale synthesis of defect-selective graphene quantum dots by ultrasonic-assisted liquid-phase exfoliation [J]. *Carbon*, 2016, 109: 373–383.
- [13] GAO H Y, XUE C, HU G X, et al. Production of graphene quantum dots by ultrasound-assisted exfoliation in supercritical CO₂/H₂O medium [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37: 120–127.
- [14] ZHANG X R, MENG Z S, RAO D W, et al. Efficient band structure tuning, charge separation, and visible-light response in ZrS₂-Based vander waals heterostructures [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(3): 841–849.
- [15] BERGIN S D, SUN Z Y, RICKARD D, et al. Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube-solvent mixtures [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(8): 2340–2350.
- [16] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL, et al.

- Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 311 (6017): 568–571.
- [17] ZHAO H X, YU H T, QUAN X, et al. Atomic single layer graphitic-C₃N₄: fabrication and its high photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(2): 624–628.
- [18] YANG S B, GONG Y J, ZHANG J S, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2452–2456.
- [19] SHE X J, XU H, XU Y G, et al. Exfoliated graphene-like carbon nitride in organic solvents: enhanced photocatalytic activity and highly selective and sensitive sensor for the detection of trace amounts of Cu²⁺[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(8): 2563–2570.
- [20] ZHAO H X, YU H T, QUAN X, et al. Fabrication of atomic single layer graphitic-C₃N₄ and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 152/153: 46–50.
- [21] LIN Q Y, LI L, LIANG S J, et al. Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163: 135–142.
- [22] ZHANG X D, XIE X, WANG H, et al. Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for bioimaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135: 18–21.
- [23] SCHWINGHAMMER K, MESCH B M, DUPPEL V, et al. Crystalline carbon nitride nanosheets for improved visible-light hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 1730–1733.
- [24] GU Q, GAO Z W, ZHAO H A, et al. Temperature-controlled morphology evolution of graphitic carbon nitride nanostructures and their photocatalytic activities under visible light [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(61): 49317–49325.
- [25] NIU P, ZHANG L L, LIU G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4763–4770.
- [26] NIU P, YIN L C, YANG Y Q, et al. Increasing the visible light absorption of graphitic carbon nitride (melon) photocatalysts by homogeneous self-modification with nitrogen vacancies [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(47): 8046–8052.
- [27] TAY Q L, KANHERE P, NG C F, et al. Defect engineered g-C₃N₄ for efficient visible light photocatalytic hydrogen production [J]. *Chemical Materials*, 2015, 27(14): 4930–4933.
- [28] QIU P X, CHEN H, XU C M, et al. Fabrication of an exfoliated graphitic carbon nitride as a highly active visible light photocatalyst [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(48): 24237–24244.
- [29] WU C Z, LU X L, XU K, et al. Facile one step method realizing scalable production of g-C₃N₄ nanosheets and study of their photocatalytic H₂ evolution activity [J]. *Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 18924–18928.
- [30] XU H, YAN J, SHE X J, et al. Graphene-analogue carbon nitride: novel exfoliation synthesis and its application in photocatalysis and photoelectrochemical selective detection of trace amount of Cu²⁺[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1406–1415.
- [31] LIANG Q H, LI Z, HUANG Z H, et al. Holey graphitic carbon nitride nanosheets with carbon vacancies for highly improved photocatalytic hydrogen production [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(44): 6885–6892.
- [32] SANO T, TSUTSUI S, KOIKE K, et al. Activation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase[J]. *Materials Chemistry A*, 2013, 1(21): 6489–6496.
- [33] ZHANG X D, WANG H X, WANG H, et al. Single-layered graphitic-C₃N₄ quantum dots for two-photon fluorescence imaging of cellular nucleus [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4438–4443.
- [34] XU Y G, XIE M, HUANG S Q, et al. High yield synthesis of nano-size g-C₃N₄ derivatives by a dissolve-regrowth method with enhanced photocatalytic ability [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(33): 26281–26290.
- [35] CHEN L C, HUANG D J, REN S Y, et al. Preparation of graphite-like carbon nitride nanoflake film with strong fluorescent and electrochemiluminescent activity [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 225–230.
- [36] CHENG F X, WANG H N, DONG X P. The amphoteric properties of g-C₃N₄ nanosheets and fabrication of their relevant heterostructure photocatalysts by an electrostatic re-assembly route [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(33): 7176–7179.