

二维石墨相氮化碳纳米片的制备方法研究进展

曾炜炜 吴贇炎 李 毅 杨 娟*

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘 要 石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种不含金属的聚合物半导体光催化剂,具有独特的电子能带结构、优异的化学稳定性和热稳定性、良好的生物相容性等优点使其广泛应用于催化、生物和能源等领域。研究表明,与块体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比,二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片不仅具有增强的本征性质,还能产生很多新的物理化学性质,拓宽了其应用领域。阐述近年来国内外层状材料 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的主要剥离方法,分析不同方法的优缺点,对其他层状材料的剥离具有借鉴意义。

关键词 石墨相氮化碳, 纳米片, 剥离方法

Research process on preparation of two dimensional graphitic carbon nitride nanosheets

Zeng Weiwei Wu Yunyan Li Yi Yang Juan

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract The graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) is a metal-free polymer semiconductor photocatalyst with unique electronic band structure, excellent chemical and thermal stabilities, good biocompatibility and other advantages to enable it to be widely used in catalysis, biotechnology, electrochemical and other fields. The results show that the two-dimensional $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets not only have enhanced intrinsic properties but also have some new properties compared with bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$, which broaden their applications. Focusing on its preparation, the main exfoliation methods of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in recent years, the advantages and disadvantages of different methods which was also meaningful for delamination of other layered materials were described.

Key words graphitic carbon nitride, nanosheet, exfoliation method

具有单原子层厚度的二维材料由于在能源、环境和生物检测等领域的潜在应用引起了科学家的广泛关注。随着二维材料的不断发展,其制备方法成了研究热点。一般而言,二维材料可以通过剥离相应的层状材料获得^[1],使其不仅具有层状材料的本征性质,还能产生很多新的物理化学性质^[2]。作为典型的二维材料,石墨烯已经成功通过不同方法合成,包括 Hummers 法、机械剥离法、热剥离法、电化学剥离法和超临界流体剥离法等^[3]。随着对石墨烯的不断深入研究,一些层间由较弱范德华力连接的层状材料也引起了人们的关注^[4]。

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种聚合物半导体光催化剂,具有类似于石墨的层状结构。由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 独特的电子能带结构、优异的化学稳定性和热

稳定性以及良好的生物相容性使其广泛应用于催化、生物和能源等领域。然而块体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 高的光生载流子复合速率和小的比表面积导致较差的光催化活性^[5],大大限制了其应用。对此,科研人员进行了大量的改性研究,如引入外来元素化学掺杂、制备新的纳米结构以及和其他半导体形成异质结等^[6]。其中,制备新的纳米结构是一种有效的方法。理论研究表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片展现出优异的电子和光学性质。受到石墨烯成功制备的启发,块状的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 由于层间较弱的范德华力作用,使其能够剥离成具有单层或少层的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,进而在增强本征性质的基础上还能产生很多新的优异性质。Niu 等^[7]研究发现,采用合成石墨烯常用的 Hummers 法只能获得尺寸为几百纳米的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 颗粒而不是

基金项目:国家自然科学基金(51572114)

作者简介:曾炜炜(1991-),女,硕士,主要从事无机功能材料的研究。

联系人:杨娟(1974-),女,教授,主要从事无机功能材料的研究。

$g-C_3N_4$ 纳米片,而且平面原子结构遭到了严重的破坏。这是由于热聚合法得到的块状 $g-C_3N_4$ 片层是通过共价键和氢键的结合^[8],这与石墨烯片层内单一共价键结合不同,较弱的氢键不能抵抗高锰酸钾($KMnO_4$)的氧化作用,阻碍了 Hummers 法合成 $g-C_3N_4$ 纳米片。因此,有必要开发其他安全、简单和节能的方法来大规模合成二维 $g-C_3N_4$ 纳米片,进而扩展其应用。

近年来,二维 $g-C_3N_4$ 纳米片已经成功通过热氧化剥离、液相剥离和化学剥离等方法获得。

1 二维 $g-C_3N_4$ 纳米片的制备方法

与块体 $g-C_3N_4$ 相比, $g-C_3N_4$ 纳米片具有比面积更大、片层更薄、光生载流子复合速率更低、水溶性更好和光催化活性更加优异等优点。近年来,国内外研究人员对 $g-C_3N_4$ 纳米片的制备进行了大量的研究。 $g-C_3N_4$ 纳米片主要是通过热氧化剥离、液相剥离和化学剥离等方法获得^[9]。

1.1 热氧化剥离

热氧化法是通过高温煅烧时空气中的氧气对块体 $g-C_3N_4$ 进行氧化,使得层间作用力减弱,从而获得 $g-C_3N_4$ 纳米片。Niu 等^[7]首次在空气气氛、500℃条件下煅烧块体 $g-C_3N_4$ 获得了 $g-C_3N_4$ 纳米片,产率约 6%。制得的纳米片具有类似于石墨烯的片层结构。通过该方法剥离得到的纳米片具有大的比表面积、薄的片层厚度和大的禁带宽度等优点。由于量子限域效应提高了面内方向的电子迁移能力,延长了光生载流子的寿命从而显著提高纳米片的光解水产氢性能。

Wang 等^[10]采用热氧化法剥离块体 $g-C_3N_4$,并将 $g-C_3N_4$ 纳米片与石墨烯按照不同的顺序包裹 $\alpha-S_8$ 得到两种三元复合物,并成功应用于可见光照射下杀菌。尽管热氧化法能够制备出具有高催化活性的 $g-C_3N_4$ 纳米片,但是在高温煅烧过程中不仅会形成晶面缺陷还会释放有毒气体。除此之外,该方法还存在产率低、片层较厚和形貌尺寸不可控等不足,有待进一步研究。所以,还需要开发其他的剥离方法来解决上述问题,实现大规模生产。

1.2 液相剥离

液相剥离是借助超声将溶剂分子逐渐渗入到材料的层间,扩大层间距,弱化层间的范德华力,从而达到剥离的目的^[11]。与热氧化剥离相比,通过液相剥离能够获得片层较薄、产率较高的 $g-C_3N_4$ 纳米片。

Zhang 等^[12]首次通过水溶液将块体 $g-C_3N_4$ 超

声剥离成超薄 $g-C_3N_4$ 纳米片胶体,在酸性和碱性条件下能稳定存在。产物片层厚度约 2.5nm,产率约 15%。

除了以水为剥离溶剂,She 等^[13]发现 1,3-丁二醇(1,3-BUT)能够有效剥离块体 $g-C_3N_4$,产率约 14.6%。制得的 $g-C_3N_4$ 纳米片具有较薄的片层厚度(0.9~2.1nm),高的比表面积(约 32.54m²/g),能够稳定存在 5 个月。所得纳米片不仅用于光催化降解污染物,而且还可以用来测定水中铜离子(Cu^{2+})的含量。Yang 等^[14]采用不同的极性溶剂作为分散介质借助超声来剥离块体 $g-C_3N_4$ 。存放 2d 后,在异丙醇(IPA)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成稳定的溶液,表明 IPA 和 NMP 可以有效剥离块体 $g-C_3N_4$ 。以 IPA 为溶剂,获得厚度约 2nm,比表面积约 384m²/g 的纳米片。由于所得样品的片层结构较为完整、结构缺陷少,其光解水产氢的性能得到进一步的提高。

混合溶剂剥离法是改良的液相剥离方法,可以进一步提高层状化合物的剥离速率。Lin 等^[15]首次通过混合溶剂剥离的方法制得浓度可调节的单层 $g-C_3N_4$ 纳米片,这种方法也可以推广到其他二维纳米片的制备。通过改变溶剂的体积配合比得到不同浓度的 $g-C_3N_4$ 纳米片(0.1~3.0mg/mL),所得纳米片能稳定存放超过 6 个月,光催化性能显著增强。与上述单一溶剂剥离相比,混合溶剂剥离可以获得高浓度的纳米片。

液相剥离法有操作简单、易于控制等优点。但该方法也存在剥离效率低、耗时长和片层厚度不均匀等不足,依旧不能满足人们的需求。

1.3 化学剥离

化学剥离是使用强酸通过氧化还原化学修饰、插层、离子交换等途径对层状化合物进行剥离。与液相剥离相比,化学剥离不仅能够缩短剥离时间,还能提高剥离效率,具有实际应用价值。

Xu 等^[16]首次通过化学剥离法获得单原子层厚度的 $g-C_3N_4$ 纳米片。采用浓硫酸插入 $g-C_3N_4$ 的层间,然后借助超声获得了单层 $g-C_3N_4$ 纳米片,其厚度仅 0.4nm,产率约 30%(单层占 60%),同时考察了不同浓度的硫酸对剥离效果的影响,结果表明只有浓硫酸(98%,wt,质量分数)能够获得单层的 $g-C_3N_4$ 纳米片。所得单层 $g-C_3N_4$ 纳米片的析氢速率为 230 μ mol/(g·h)。虽然该方法成功获得了单片层的纳米片,但是仍然存在产率较低(单层产率 18%),耗时较长(超声 8h)等不足。

Tong 等^[17]通过向块体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和浓硫酸的混合溶液中滴加一定量的水,同时保持温度为 60°C ,反应一段时间(少于 30min)后就能获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。获得的纳米片具有片层厚度约 2.5nm ,产率高达 70% ,比表面积约 $86.29\text{m}^2/\text{g}$,析氢速率高达 $840\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。当加入浓硫酸时,块体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 被部分插层。向该混合物中加入水时,快速放热效应会导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的部分分层(弱氢键桥连的分解),随后,—NH 连接基团断裂,并在连续加热下进一步加水进行氧化,使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进一步剥离成更小尺寸的片层。因此,实验过程中可以通过控制加入的水量、硫酸的浓度和热效应来避免过度剥离从而获得纳米片。制得的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片呈现出几乎透明的特征,表明纳米片具有超薄的厚度,纳米片的片层尺寸在 $30\sim 190\text{nm}$ 范围内,平均直径 80nm 。该方法显著缩短了反应时间,提高了产率,进一步提高了光解水产氢性能,但是获得的纳米片片层较厚。

Cheng 等^[18]通过浓硫酸借助超声剥离得到两性的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片胶体,厚度约 9nm 。在酸性条件下,氨基的质子化作用使得纳米片表面静电荷是正的;在碱性条件下,由—COOH 基团转变—COO—离子使得纳米片表面静电荷是负的。离子强度能够直接影响胶体的稳定性,离子强度越低,胶体越稳定。随着水洗次数增加,溶液中的离子强度降低,溶液更稳定。该方法获得的两性纳米片胶体可以根据需求和不同带电性的材料通过静电自组装制备获得复合材料,符合实际应用的需求。但是,获得的纳米片片层较厚,与上述两种硫酸剥离的方法相比还有一定的差距。

除了浓硫酸,浓盐酸和浓硝酸也可以用来剥离块体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。通过浓盐酸对块体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行质子化处理不仅能增大比表面积,提高分散性,还能改变电子能带结构,获得更高的离子电导率^[19]。Chen 等^[20]采用盐酸(18.5% , wt, 质量分数)对块体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行质子化处理,后期对质子化的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片溶液进行超声处理,得到均匀稳定的溶液,成功合成了石墨相氮化碳/银/二氧化钛($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{TiO}_2$)异质结光催化剂,由于三者的协同作用,三元复合材料呈现出比单体和二元复合材料明显增强的光催化性能。

综上所述,通过热氧化剥离获得的纳米片产率较低,通过液相剥离获得的纳米片耗时较长。而通过化学剥离显著提高了纳米片产率,缩短了剥离时间,降低了成本,适合大规模制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,

但是化学剥离的程度难以控制,需要开发其他简单、安全、可控的方法高效获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。

1.4 其他剥离方法

除了上述方法,还有其他方法能用于合成二维纳米片如:化学气相沉积、外延生长、水热法和模板法等。Lu 等^[21]采用双氰胺和氯化铵的混合物在高温下煅烧直接获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。向双氰胺中加入氯化铵,用氯化铵受热分解的气体吹双氰胺缩聚过程中的高聚物,从而形成具有褶皱的纳米片。由此看出,氯化铵用于提供动态气体模板,能够有效促进纳米片的形成,制得的纳米片厚度约 3.1nm 。这种简单的一步法也适用于其他的二维材料,为大规模合成二维材料提供了一个新的途径。但是,该方法获得的纳米片厚度不可控,需进一步研究完善。

2 结语

二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片已经成功通过热氧化剥离、液相剥离和化学剥离等方法获得。热氧化剥离法比较简单,但是产率低、能耗高(高温煅烧),不适合大规模生产;液相剥离法产率提高,但是耗时长,仍不能满足实际需求;化学剥离法产率显著提高、耗时短、适合大规模合成,但是使用浓硫酸、浓盐酸和浓硝酸等强酸进行剥离会对环境造成危害。因此,寻找一种能耗低、产率高和环境友好的方法来大规模制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有极其重要的现实意义。

参考文献

- [1] Ma R, Sasaki T. Nanosheets of oxides and hydroxides: ultimate 2D charge-bearing functional crystallites[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(45): 5082-5104.
- [2] Mas-Balleste R, Gomez-Navarro C, Gomez-Herrero J, et al. 2D materials, to graphene and beyond[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 20-30.
- [3] Cai M, Thorpe D, Adamson D H, et al. Methods of graphite exfoliation[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(48): 24992-25002.
- [4] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568-571.
- [5] Wang X, Blechert S, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis[J]. *ACS Catal*, 2012, 2(8): 1596-1606.
- [6] Xu H, Song Y, Liu L, et al. Plasmonic-enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of Ag-AgBr synthesized in re-actable ionic liquid[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2012, 87(12): 1626-1633.
- [7] Niu P, Zhang L, Liu G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(22): 4763-4770.

(下转第 14 页)