专题论述

石墨相氮化碳的可控制备及其功能化应用

聂肖威, 陈南*, 李静, 陈莲莲, 曲良体*

北京理工大学化学学院, 原子分子簇科学教育部重点实验室, 光电转换材料北京市重点实验室, 北京 100081

*通讯作者, E-mail: gabechain@bit.edu.cn; lqu@bit.edu.cn

收稿日期: 2016-03-31; 接受日期: 2016-06-08; 网络版发表日期: 2016-10-24

国家自然科学基金(编号: 21325415, 21301018)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2011CB013000)、北京市自然科学基金(编号: 2152028)和霍英东教育基金(编号: 131043)资助项目

摘要 C_3N_4 是一种碳氮化合物, 其中石墨相氮化碳(g- C_3N_4)复合结构材料作为一种具有类石墨结构的稳定化合物具有可以吸收太阳能、化学性质和光学性质稳定、有合适的氧化电势等优良性质, 因此受到了研究者越来越广泛的关注. 近年来, 包括本课题组在内的国内外很多研究人员一直在积极探索 g- C_3N_4 及其功能复合物制备和应用的新途径, 并取得了一系列有价值的研究成果. 本文对 g- C_3N_4 复合结构材料的可控制备进行了系统的归纳和总结, 也讨论了其在电化学析氢、光催化析氢、氧还原反应(ORR)中应用的最新进展, 并对相关领域的发展趋势进行了展望.

关键词 石墨相氮化碳, 可控制备, 催化, 应用

1 引言

在人类文明的发展过程中, 煤、石油、天然气这 3 类不可再生的化石能源扮演着举足轻重的角色. 但随着不可再生能源的大量消耗, 据估计地球上的能源只能维持人类今后几百年的发展. 同时, 能源的消耗伴随着废水、废渣等污染物的排放. 因此, 能源缺乏以及环境污染已经成为亟待解决的问题. 目前, 由于清洁氢能源的环境友好和可回收, 使其成为最有前途的替代能源之一. 太阳能作为取之不尽、用之不竭的清洁能源, 利用太阳能进行光催化来光解水, 已成为氢能源生产的主要发展趋势. 研究和开发新型高效催化剂, 也一直是光催化领域的一个研究热点^[1,2].

不同于金属催化剂, g- C_3N_4 由地球上含量较多的 C、N 元素组成, 是一种非金属半导体, 类似于 TiO_2 的反应机理, 带隙能约为 2.7 eV, 对可见光有一定的吸收, 光催化性能优良, 化学性稳定, 能较好地抵抗酸碱等的腐蚀, 使其成为光催化领域的“宠儿”. Lowther^[3]对 g- C_3N_4 结构做了研究, g- C_3N_4 是拥有氮原子和碳原子以 sp^2 杂化的软质相, 每 3 个六边形中各有一个碳原子和氮原子之间存在相互作用力, 同时, 六边形之间以 σ 键连接, 碳原子和氮原子上的孤对电子形成大 π 键, 形成类似于石墨烯的平面网络结构(图 1). 对其单层结构, 是以三嗪环^[4,5]和 3-S-三嗪环^[6,7]作为两种基本结构单元的理论模型进行研究的.

近年来, 研究人员已经在实验合成 g- C_3N_4 方面取得了较大的进步, 已报道的制备 g- C_3N_4 方法有: 高温

引用格式: 聂肖威, 陈南, 李静, 陈莲莲, 曲良体. 石墨相氮化碳的可控制备及其功能化应用. 中国科学: 化学, 2017, 47: 100–108
Nie XW, Chen N, Li J, Chen LL, Qu LT. Progress in controllable preparation and catalyze applications of graphite carbon nitrides. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 100–108, doi: 10.1360/N032016-00070

图1 g-C₃N₄分子结构图

高压法^[8]、热聚合法^[9]、沉积法^[10]、溶剂热法^[11]等。通常使用的反应物有三聚氰氨、三聚氰胺、二氰二胺、氰胺、尿素等,选择合适的碳源和氮源来合成 g-C₃N₄。

g-C₃N₄ 由于其面内较高的氮含量,优良的化学稳定性和热稳定性,有吸引力的电子结构,以及环境友好的特征,从而在 CO₂ 还原和其他能源转换等过程中具有了多功能的催化活性。但由于 g-C₃N₄ 较大的带隙宽度导致较窄范围内的可见光响应较弱,以及 g-C₃N₄ 较小的比表面积等缺陷,严重影响了其在一些能源领域和光催化领域的发展应用^[12]。为了能够让 g-C₃N₄ 充分发挥出其自身优势,必须对 g-C₃N₄ 进行可控的制备及改性。通过合理改进 g-C₃N₄ 的制备条件,从而改变其结构,能够增强其应用价值。例如,纯的 g-C₃N₄ 用于析氢反应,催化活性是较低的,但具有可控形态的纳米结构的 g-C₃N₄ 可以增强自身的光催化活性。迄今为止,所述纳米结构的 g-C₃N₄ 包括纳米带^[13]、纳米片^[14]和纳米球^[15]已经出现。另外,将 g-C₃N₄ 掺杂改性也可提高其性能。例如,采用共价原子(S^[16]、P^[17]、B^[18]、F^[19]等)掺杂能较好地改变其电子结构,进而改变其性能。除此之外,由于在异界面的电子相互作用和电子传递,使得 g-C₃N₄ 与其他材料复合获得了独特的纳米结构和特性。金属纳米粒子^[20~22]、半导体(ZnO^[23]、Cu₂O^[24,25]、BiPO₄^[26])、导电碳材料^[27]被应用于 g-C₃N₄ 修饰来改善其电子和催化行为。例如,由于 g-C₃N₄ 固有的低导电性和低的表面积,限制了其在电化学相关方面的应用。但石墨烯 sp² 杂化的碳原子键合形成的二维(2D)单层,拥有突出的电性能、机械性能和热性能^[28~30],很好地解决了这一问题。同时, g-C₃N₄ 与石墨烯的组合可以使 g-C₃N₄ 对于氧化还原反应 ORR^[31,32]、析氧反应^[33]、

析氢反应^[34]表现出比金属电催化剂更好的催化活性。

为了实现 g-C₃N₄ 的高性能的应用,可控制备 g-C₃N₄ 及其结构功能具有非常重要的意义。不仅如此, g-C₃N₄ 的修饰也是目前在可持续化学发展中的研究重点。

2 g-C₃N₄ 的可控制备

2.1 g-C₃N₄ 的微结构调控

因为 g-C₃N₄ 在催化产生氢气和氧气方面具有合适的导带和价带,从而吸引了研究人员很大的兴趣^[35]。目前,具有可控形态纳米结构的 g-C₃N₄ 已经被广泛研究,但由于需要严格的反应条件,复杂的制备方法及高昂的研究费用才能使低维的 g-C₃N₄ 纳米结构组装成宏观结构,所以鲜有报道。通常,制造纳米结构的 g-C₃N₄ 有两种方法:(1) 将有机溶剂和催化剂组合形成所需的尺寸和形貌。这种方法涉及繁琐的纯化步骤,即从复杂的反应混合物中分离出所需的纳米颗粒。(2) 使用二氧化硅作为模板,但需要使用对环境有害的试剂(如氢氟酸等)才能移除模板。因此,能够简单以及低成本大规模生产具有纳米结构的 g-C₃N₄ 的方法是很有必要的。Han 等^[36]提出一个简单有效的无模板的方法大规模生产 g-C₃N₄“海藻”,生产的 g-C₃N₄“海藻”包含多孔纤维结构。Han 等^[36]利用双氰胺作为前驱物,采用水热处理和真空冷冻干燥技术,自组装为纤维状结构的宏观网络,使得前体煅烧产生的 g-C₃N₄“海藻”的网络架构中富含大量的孔(图2)。

随着石墨烯的开创发现,将块状材料剥离成 2D 原子薄层使其表现出独特的物理化学性质,包括增大了表面积,超高电荷载流子迁移率和在能带结构的明显变化^[37,38]。确实,将块状 g-C₃N₄ 减少为二维薄片增加了表面积,并通过活性位点的有效暴露,可以优化光收集以及电荷分离,从而改善光催化效率^[39,40]。当 g-C₃N₄ 的表面能与溶剂匹配并且混合物的焓是最小值时,层状 g-C₃N₄ 结构通过液体剥离过程可以剥离为纳米片。例如, Yang 等^[40]报道溶剂的最佳表面能应与 g-C₃N₄ 的相邻层范德华键合的表面(70 mJ m⁻²)匹配,并计算异丙醇的表面能(IPA)为 40 mJ m⁻² 最宜。Zhang 等^[5]理论上计算 g-C₃N₄ 的表面能约为 115 mJ m⁻²,与水的表面能(102 mJ m⁻²)匹配

图2 冻干, 水热处理的双氰胺(HTD). (a) 实物图; (b) 低倍 SEM 图; (c) 高倍 SEM 图; (d) 冻干处理的 HTD 纤维 TEM; 海藻状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (550); (e) 实物图; (f) 低倍 SEM 图; (g) 高倍 SEM 图; (h) 海藻状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (550) TEM 图(插图: 矩形部分的放大图)^[36] (Copyright 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.*) (网络版彩图)

良好. 然而, 此种方法获得的具有大孔的纳米片是多层而不是单层, 所以其光催化效率有待进一步提高. Han 等^[14]通过利用冷冻干燥组装双氰胺(DCDA)作为前体, 用一种溶剂热剥离的方法来获得原位形成介孔的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的单原子层. 在可见光下, 得到的原子介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米筛对于析氢反应展现出显著的光催化效率(图 3).

2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的功能复合

将低维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构以良好的几何定义的方式进行组装是针对所需要的特殊功能构建优等结构的主要方法. 在制备过程中, 高温是不可避免的. 室温下, 低维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的组装和基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 半导体复合材料的制备, 将对新的功能性材料应用提供许多优势. Wang 等^[41]在室温下通过自发还原和组装的方法制备

了独特的 $\text{Cu}_2\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ 核壳型纳米线, 在表面上具有高度分层边缘. 这种分层的 $\text{Cu}_2\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ 具有对湿度和光的响应. Zhao 等^[42]通过简单的一步水热法合理组装成 1D 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米带, 与 2D 石墨烯片形成三维互连网络, 如图 4 所示.

石墨烯量子点(GQDs)是只有几纳米的微小尺寸的单层或少层石墨烯, 代表了一种新型量子点(QDs), 并在材料科学与工程方面获得了广泛关注^[43,44]. 由于其显著的量子限域效应, 高度暴露的表面和边缘效应, 使得 GQDs 具有良好的导电性, 这些优点可应用于多个方面. Xu 等^[45]将零维(0D)GQDs 原位合理装配于 2D 硫掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上, 通过简单的一步水热法而形成独特的 $\text{s-g-C}_3\text{N}_4\text{@GQD}$ 纳米复合物. $\text{s-g-C}_3\text{N}_4\text{@GQD}$ 独特的 2D 结构能够在 ORR 中展现出突出的催化活性, 远高于单独的 $\text{s-g-C}_3\text{N}_4$ 和 GQDs, 甚至好于石墨烯和基于 GQD 的催化剂, 如图 5 所示.

除此之外, 对于单组分, 铂异质具有明显不同的物理和化学性质. Hu 等^[46]提出了可以大规模制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Pt}$ 的异质结构, 并在三维(3D)的石墨烯网络进行高效甲醇氧化. 因此此结构能够促使甲醇分子达到活性位点, 所以使得到的催化剂显示出优异的电性能, 并优于商业的 Pt/C 和 Pt/石墨烯 催化剂, 如图 5 所示.

图3 介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米网的制备过程. (a) DCDA 溶液; (b) 纳米结构的 DCDA; (c) 介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$; (d) 相应的 IPA-水分散液; (e) 反应釜; (f) 制备得到的介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米网; (g) 单层介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米网的示意图; (h-j) 水热剥离得到介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米网的示意图^[14] (Copyright 2016 *Am. Chem. Soc.*) (网络版彩图)

图4 (a) 铜箔(5 mm×12 mm)上沉积的 $\text{Cu}_2\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ 三维核壳结构纳米线; (b) 冻干样品的 SEM 图, 插图为高倍 SEM 图; (c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G 及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米带结构模型; (d) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G 的 SEM 图, 图中插图为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G 的实物图; (e) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G 的 TEM 图^[42] (Copyright 2014 Wiley-VCH) (网络版彩图)

3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的应用

3.1 析氢

3.1.1 光催化析氢

伴随着石墨烯开创性的发现^[28], 块状材料剥离成 2D 的原子薄膜能够使其表现出独特的物理化学性质, 包括增加的表面积, 超高载流子迁移率和显著的能带结构变化^[37,38,47].

块状材料剥离成 2D 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之所以能比块状材料性能好, 可以用能带结构变化来解释. X 射线光电子能谱(XPS)分析了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 单层纳米筛和块状的能带, 对比发现, 单层 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带比块状的价带提高了 0.35 eV (2.41 vs. 2.06 eV); 单层 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带比块状的导带提高了 0.51 eV. 单层 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带结构和块状对应的带结构示意图如图 6 所示. 而单层 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 如此大的导带转变会在光催化反应中提供一个比较大的热力学驱动力, 从而增加其光催化活性.

Han 等^[14]研究发现, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的介孔纳米筛是通过

图5 (a) $\text{s-g-C}_3\text{N}_4\text{@GQDs}$ 的制备过程. (b, c) $\text{s-g-C}_3\text{N}_4\text{@GQDs}$ 的 SEM 图; (d) $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Pt/3GN}$ 的制备示意图^[46] (Copyright 2015 Sci. China. Mater.) (网络版彩图)

具有介孔的散装 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的溶剂热剥离制得. 伴有整合能量、电子传递、丰富的可用反应位点的特殊结构特点, 介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米筛的再制备单层表现出出众的光催化析氢率(在 420 nm 处达到 $8510 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$), 比以前报道的 2D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米结构的高得多. 并且在 420 nm 处有显著的量子效率, 在不含金属的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片中为最好的光催化剂(图 7). 这种新型单层 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米筛不仅可以作为光催化剂使用, 还可以应用在电催化领域, 如光电化学和光电子器件.

在氮化石墨烯所有结构中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ “海藻”架构增强析氢作用最为明显, Han 等^[36]研究发现, 像海藻结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{g-C}_3\text{N}_4$ “海藻”)架构已经可以通过冷冻干燥设备、水热处理双氰胺光纤网络直接煅烧制备. 多孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米纤维海藻网络架构不仅有利于集光, 而且能够提高电荷活性位点的分离和利用, 此外 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米纤维海藻网络架构还具有高效的光催化分解水能力. 其展现出高氢析出率 $9900 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ (比

图6 单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 带结构和对应的块状带结构示意图(网络版彩图)

图7 (a) 不同结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性. (i) 单层介孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米网; (ii) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 块, (iii) 可见光($\lambda > 420\text{ nm}$)照射的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 块及单层介孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米网的稳定产氢性能, 反应时间为 30 h, 每 5 h 撤去一次(短划线); (b) 单层介孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米网在不同产氢速率时的波长变化, 插图: 550 nm 光照时的产氢性能; (c) 不同厚度的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 块、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米网与二维纳米结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产氢速率的对比($\lambda > 420\text{ nm}$)^[14] (Copyright 2016 Am. Chem. Soc.) (网络版彩图)

其 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 散装对应物高出 30 倍), 并且在 420 nm 时量子效率显著增加了 7.8%, 比大多数已报道的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米结构效果都好。

3.1.2 电催化析氢

电析氢反应(HER)是从水生成氢气的重要途径之一^[48]。目前贵金属是最高效的 HER 电催化剂, 尤其是铂, 具有较高的交换电流密度和较小的塔菲尔斜率^[49]。然而, 由于贵金属资源并不充裕且价格较高, 所以研究人员更希望使用非贵金属、金属复合材料和无金属电催化剂用在 HER 中。

Zhao 等^[42]研究发现, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与石墨烯结合可以提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在析氧反应和析氢反应的催化活性和电性能, 尤其在析氢反应中甚至比金属催化剂的催化活性都好。

Zhao 等^[42]通过简单的一步水热法实现了将 1D 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米带可控组装在 2D 石墨烯片上形成 3D 泡沫状网络($g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G)。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G 的这种层次结构提供了很大的可接触表面积、多电子传输通道和短扩散距离, 使得电荷能很快地分离和转移, 有效地加速了电化学过程。结果显示, Zhao 等^[42]制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G 显示出极好 HER 活性, 其在 HER 中的催化电流密度达 10 mA cm^{-2} , 具有 207 mV 的低过电势。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G 在 HER 的催化性能优于现存的一些金属催化剂, 比之前报道的非金属催化剂也要好很多(图 8)。

3.2 氧还原

ORR 电催化剂是一个极为重要的研究方向。最近研究发现, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料在碱性介质高环境下能够作为 ORR 的有效催化剂^[50]。 Xu 等^[45]采用硬诱导的方法开发了一种基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 泡沫有效的 ORR 催化剂(PNGF)。得到的催化剂表现出显著的 ORR 活性, 在碱性和酸性溶液具有长期稳定性, 其催化活性比 Pt 基催化剂在碱性介质中更好。

Xu 等^[45]在氧气饱和的 0.1 M KOH 溶液中对

图8 (a) 0.5 M H_2SO_4 溶液, 扫描速率为 50 mV s^{-1} , 各种催化剂($g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G、Pt 线、N-G 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$)各自的 HER 极化曲线; (b) 塔菲尔斜率; (c) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米带-G 在不同扫描速率下的极化曲线(扫描速率从 5 mV s^{-1} 到 100 mV s^{-1}); (d) HER 的电流密度为 10 mA cm^{-2} 时各种催化剂的过电势^[42] (Copyright 2014 Angew. Chem. Int. Ed.)

G-C₃N₄@GQDs、S-G-C₃N₄ 和 GQDs 的电化学活性进行了对比研究. 研究发现, G-C₃N₄@GQDs 的循环伏安曲线(CV)在 0.27 V 时表现出优异的 O₂ 还原峰, 其显示出很强的氧还原反应催化活性, 好于原来的 S-G-C₃N₄ 和 GQDs, 展示出更好的能量转换应用潜力. 这项对 G-C₃N₄@GQDs 纳米复合物的研究为基于纳米结构材料构建新型的 G-C₃N₄ 形式开辟了新道路, 不仅在 ORR 反应过程中有高效的催化性能, 同时也可以应用在种类繁多的电子及光电设备中.

此外, Hu 等^[46]研究设计了一种非金属 g-C₃N₄ 和 Pt 的异质结构, 并将其负载在三维石墨烯网状结构上作为甲醇氧化的催化剂. 由于 Pt 和 g-C₃N₄ 之间的协同作用, 结合三维多孔石墨烯作为导电载体, 为活性位点接触燃料分子提供了最大限度的可能, 使得到的催化剂表现出异常优越的性能, 包括高的催化活性、不同寻常的抗 CO 中毒能力以及良好的稳定性. 这些性能优于商业化的碳负载 Pt 催化剂以及三维石墨烯负载 Pt 催化剂, 如图 9 所示.

3.3 传感器

近年来, 人们投入很大的努力来进行各种智能系统的制造, 使其可对环境的变化如力、温度和湿度等刺激做出自发响应^[51]. 可对外部刺激作出反应的

图9 (a) 0.5 M H₂SO₄ 溶液; (b) 0.5 M H₂SO₄+0.5 M CH₃OH 溶液中, g-C₃N₄-Pt/3GN、Pt/3GN 及 E-TEK 20% Pt/C 催化剂的循环伏安曲线, 扫描速率为 50 mV s⁻¹; (c) 0.5 M CH₃OH 溶液, 恒电压为 0.3 V (相对于 Ag/AgCl 电极)条件下, g-C₃N₄-Pt/3GN、Pt/3GN 及 E-TEK 20% Pt/C 电极的计时电流曲线; (d) g-C₃N₄-Pt/3GN, Pt/3GN 上甲醇分子的电催化氧化示意图^[46](Copyright 2015 Sci. China. Mater.) (网络版彩图)

材料也迎来了材料科学与工程的新时代, 可控的环境变化以及对其敏感的感知对智能材料和器件系统的发展是至关重要的.

其中, 基于石墨烯材料的智能系统被认为是最有前景的, 可以更好地提高灵敏度和可靠性, 并且有很好的生物兼容性. 这都是因为石墨烯优异的电、热和机械性能, 因而其被广泛应用, 从传感器、探测器到致动器^[52].

Zhao 等^[53]研究发现, 通过在具有可调电导率和稳定机械能的石墨烯超细纤维(GF)表面涂抹石墨烯氮碳化合物(GF@GCN), 借助水将 GF 缠绕起来制备纤维状的智能环境传感器(SER), 可以在暴露状态下依赖电流变化来响应各种刺激. 更重要的是, SER 对温度变化、机械的相互作用和相对湿度的变化等环境小扰动可以感知出高电流响应. GCN 涂层使 DGF-SER 通过预加载的电压提供 3 个稳定的导电状态(CS), 对温度小波动、机械的相互作用、湿度变化具有高可靠性的选择性感知(图 10).

4 结论

本文介绍了近年来基于 g-C₃N₄ 复合结构材料在形貌控制制备以及在析氢和氧还原反应等方面的应用. g-C₃N₄ 具有可控形态的纳米结构, 这些基于 g-C₃N₄ 的复合材料在电化学析氢、析氧、光催化析氢和 ORR 等领域都表现出优良的性能和巨大应用潜力. 随着 g-C₃N₄ 复合材料研究的不断深入, g-C₃N₄ 的复合材料在制备环保、低成本、高性能的复合材料领域进一步发挥其潜力. 但由于 g-C₃N₄ 较小的比表面积、较大的带隙宽度导致较窄范围内的可见光响应等缺陷, 严重影响了其在一些能源领域和光催化领域的发展和运用. 因此, 对 g-C₃N₄ 进行可控的制备及功能化修饰, 通过合理改进 g-C₃N₄ 的制备条件或改变其结构, 来增强其应用价值仍然是未来需要重点解决的问题.

此外, 对掺杂的 g-C₃N₄ 复合材料的研究仍有待深入. 掺杂能更好地改变 g-C₃N₄ 电子结构, 进而改变其性能, 使得 g-C₃N₄ 与其他材料复合获得了独特的纳米结构和特性. 因此, 为了实现 g-C₃N₄ 的高性能的应用, 对其可控制备及其结构功能改善的研究都具有非常重要的意义. 这些研究可以让研究人员更深入地了解 g-C₃N₄ 复合材料, 从而更好地促进 g-C₃N₄ 复合材料在更多领域的应用.

图 10 (a) DGF 上施加热量、湿度、水平拉力以及竖直压力示意图; (b) SER 在模式 I (热响应模式) 中不同刺激条件下的电流响应; (c) $\Delta I/I_0$ 不同温度时的定量关系; (d) 稳定性测试; (e~g) 模式 II (受力响应模式); (h~j) 模式 III (湿气响应模式)。 (b、d、e、g、h 及 j) 中的热、机械及湿气响应对应的温度为 48°C, 垂直压力为 0.05 N, 水平拉力为 0.3 N, 湿气为 RH 3%。SER 在不同模式使用的压力分别为: Mode I、Mode II 0.3 V, Mode III 5 V。 ΔI 和 I_0 分别代表电流和初始电流的变化^[53] (Copyright 2015 Angew. Chem. Int. Ed.)

参考文献

- 1 Maeda K, Teramura K, Lu D, Takata T, Saito N, Inoue Y, Domen K. *Nature*, 2006, 440: 295
- 2 Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- 3 Lowther JE. *Phys Rev B*, 1999, 59: 11683
- 4 Wirnhier E, Döblinger M, Gunzelmann D, Senker J, Lotsch BV, Schnick W. *Chemistry*, 2011, 17: 3213–3221
- 5 Zhang X, Xie X, Wang H, Zhang J, Pan B, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2012, 135: 18–21
- 6 Wu F, Liu Y, Yu G, Shen D, Wang Y, Kan E. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 3330–3334
- 7 Huang Z, Li F, Chen B, Lu Tao, Yuan Y, Yuan G. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 136: 269–277
- 8 Ma HA, Jia XP, Chen LX, Zhu PW, Guo WL, Guo XB, Wang YD, Li SQ, Zou GT. *J Phys-Condens Mat*, 2002, 14: 11269
- 9 Dong F, Wang Z, Sun Y, Ho WK, Zhang H. *J Colloid Interf Sci*, 2013, 401: 70–79

- 10 Li Y, Zhang J, Wang Q, Jin Y, Huang D, Cui Q, Zou G. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 9429–9434
- 11 Guo Q, Xie Y, Wang X, Lv S, Hou T, Liu X. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 84–87
- 12 Wang X, Blechert S, Antonietti M. *ACS Catal*, 2012, 2: 1596–1606
- 13 Cui Y, Ding Z, Fu X, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11814–11818
- 14 Han Q, Wang B, Gao J, Cheng Z, Zhao Y, Zhang Z, Qu L. *ACS Nano*, 2016, 10: 2745–2751
- 15 Zhang J, Zhang M, Yang C, Wang X. *Adv Mater*, 2014, 26: 4121–4126
- 16 Liu G, Niu P, Sun C, Smith SC, Chen Z, Lu GQ, Cheng HM. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11642–11648
- 17 Zhang Y, Mori T, Ye J, Antonietti M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6294–6295
- 18 Yan SC, Li ZS, Zou ZG. *Langmuir*, 2010, 26: 3894–3901
- 19 Wang Y, Di Y, Antonietti M, Li H, Chen X, Wang X. *Chem Mater*, 2010, 22: 5119–5121
- 20 Wang X, Chen X, Thomas A, Fu X, Antonietti M. *Adv Mater*, 2009, 21: 1609–1612
- 21 Wang Y, Yao J, Li H, Su D, Antonietti M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2362–2365
- 22 Li XH, Antonietti M. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6593–6604
- 23 Wang Y, Shi R, Lin J, Zhu Y. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2922–2929
- 24 Chen J, Shen S, Guo P, Wang M, Wu P, Wang X, Guo L. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 152: 335–341
- 25 Kumar S, Baruah A, Tonda S, Kumar B, Sreedhar B. *Nanoscale*, 2014, 6: 4830–4842
- 26 Pan C, Xu J, Wang Y, Li D, Zhu Y. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 1518–1524
- 27 Zheng Y, Jiao Y, Zhu Y, Li LH, Han Y, Chen Y, Du A, Jaroniec M, Qiao SZ. *Nat Commun*, 2014, 5: 3783
- 28 Novoselov K S, Geim A K, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 29 Hu C, Song L, Zhang Z, Chen N, Feng Z, Qu L. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 31–54
- 30 Geim AK, Novoselov KS. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 31 Liang J, Zheng Y, Chen J, Liu J, Jurcakova DH, Jaroniec M, Qiao SZ. *Angew Chem*, 2012, 124: 3958–3962
- 32 Tian J, Ning R, Liu Q, Asiri AM, Al-Youbi AO, Sun X. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6: 1011–1017
- 33 Ma TY, Dai S, Jaroniec M, Qiao SZ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7281–7285
- 34 Zhang J, Wang Y, Jin J, Zhang J, Lin Z, Huang F, Yu J. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 10317–10324
- 35 Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
- 36 Han Q, Wang B, Zhao Y, Hu C, Qu L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11433–11437
- 37 Du X, Skachko I, Barker A, Andrei EY. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 491–495
- 38 Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H. *Science*, 2008, 319: 1229–1232
- 39 Niu P, Zhang L, Liu G, Chen HM. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4763–4770
- 40 Yang S, Gong Y, Zhang J, Zhan L, Ma L, Fang Z, Vajtai R, Wang X, Ajayan PM. *Adv Mater*, 2013, 25: 2452–2456
- 41 Wang L, Zhao F, Han Q, Hu C, Lv L, Chen N, Qu L. *Nanoscale*, 2015, 7: 9694–9702
- 42 Zhao Y, Zhao F, Wang X, Xu C, Zhang Z, Shi G, Qu L. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 13934–13939
- 43 Zhang Z, Zhang J, Chen N. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8869–8890
- 44 Kim JK, Park MJ, Kim SJ, Wang DH, Cho SP, Bae S, Park JH, Hong BH. *ACS Nano*, 2013, 7: 7207–7212
- 45 Xu C, Han Q, Zhao Y, Wang L, Li Y, Qu L. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 1841–1846
- 46 Hu C, Wang Q, Zhao F. *Sci China Mater*, 2015, 58: 21
- 47 Late DJ, Huang YK, Liu B, Acharya J, Shirodkar SN, Luo J, Charles D, Waghmare UV, Dravid VP, Rao CN. *ACS Nano*, 2013, 7: 4879–4891
- 48 Karunadasa HI, Chang CJ, Long JR. *Nature*, 2010, 464: 1329–1333
- 49 Conway BE, Tilak BV. *Electrochim Acta*, 2002, 47: 3571–3594
- 50 Yang Z, Nie H, Chen X, Chen X, Huang S. *J Power Sources*, 2013, 236: 238–249
- 51 Kang D, Pikhitsa PV, Choi YW, Lee C, Shin SS, Piao L, Park B, Suh KY, Kim TI, Choi M. *Nature*, 2014, 516: 222–226
- 52 Zhang J, Song L, Zhang ZP, Chen N, Qu LT. *Small*, 2014, 10: 2151–2164
- 53 Zhao F, Zhao Y, Cheng HH, Qu LT. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14951–14955

Progress in controllable preparation and catalyze applications of graphite carbon nitrides

Xiaowei Nie, Nan Chen^{*}, Jing Li, Lianlian Chen, Liangti Qu^{*}

Key Laboratory of Atomic and Molecular Cluster Science, Ministry of Education, Beijing Key Laboratory of Photoelectronic/Electrophotonic Conversion Materials, School of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

**Corresponding authors (email: gabechain@bit.edu.cn; lqu@bit.edu.cn)*

Abstract: C_3N_4 is a compound of carbon and nitrogen, graphitic carbon nitride (g- C_3N_4) composites as a composite structure of graphene with stable structure, because of the excellent characteristics with absorption of solar energy, stable characture of chemical and optica, appropriate oxidation potential and so on. g- C_3N_4 gained more and more attention of researchers. In recent years, the new ways for preparation and application of g- C_3N_4 have been constantly explored, and a series of valuable insight has been achieved. In this report, the recent advances in controllable synthesis of g- C_3N_4 are summarized and some of the new developments, which are in the field of electrochemical hydrogen evolution, photocatalytic hydrogen evolution and oxygen reductive reaction (ORR), and so on, are discussed.

Keywords: graphitic carbon nitride, controllable preparation, catalysis, applications

doi: 10.1360/N032016-00070