超柔二维氮化碳和可调分子筛的预测

刘志童¹, 杨珮铃¹, 牟中飞², 张欣¹, 吴福根³, 董华锋^{1*}, 文敏儒^{1*}

1. 广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006;

2. 广东工业大学实验教学部, 广州 510006;

3. 广东工业大学材料与能源工程学院, 广州 510006

*联系人, 董华锋, E-mail: hfdong@gdut.edu.cn; 文敏儒, E-mail: mrwen@gdut.edu.cn

收稿日期: 2019-03-14; 接受日期: 2019-04-03; 网络出版日期: 2019-06-24

广东省自然科学基金(编号: 2016A030310352, 2017B030306003)、国家自然科学基金(编号: 11604056, 11804057)和广东工业大学大学生创新项目(编号: 201711845033)资助

摘要 基于进化算法和第一性原理计算, 我们对二维 C_3N_4 体系进行了全面的结构搜索, 发现了3种比graphitic- C_3N_4 更稳定的二维结构: $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$ 和 $P\bar{6}2m-C_3N_4$. 更重要的是, 通过形变测试, 发现3种结构均表现出超柔特性. 它们的柔软性远好于graphitic- C_3N_4 , 能量领域具有非常宽的极小值. 当晶格常数变化 $\pm 5\%$ 时, $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$, $P\bar{6}2m-C_3N_4$ 体系的能量(应力)变化仅分别是 ± 23.52 , ± 42.21 和 ± 3.41 meV/atom (± 0.33 , ± 0.53 和 ± 0.07 GPa), 远远小于graphitic- C_3N_4 的平均值125.24 meV/atom (3.27 GPa) (应力可比graphitic- C_3N_4 小46倍). 这种极其微小的变化主要归因于连接 C_3N_3 环的N-C-N键具有高度的灵活性. 此外, 连接起来的 C_3N_3 环分别形成了六边形($128 \text{ \AA}^2$)、四边形($112 \text{ \AA}^2$)和三边形($108 \text{ \AA}^2$)的孔状结构, 且孔径可调, 预测这3种新结构在可调分子筛有广泛的应用前景. 最后, 我们分析了新结构在形变过程中电子结构的变化规律.

关键词 二维材料, 类石墨烯氮化碳, 超柔材料, 分子筛

PACS: 68.65.-k, 62.20.F-, 73.22.-f, 61.82.FK

1 引言

类石墨氮化碳(g- C_3N_4)由于结构特殊, 在水分解、储能和有机合成等方面受到越来越多的关注^[1-5]. 1922年, 富兰克林制备了一种氮碳化合物, 并认为其结构可能类似于石墨^[6]. 1996年, Teter和Hemley^[7]预测了5种可能的氮化碳结构, 并报道g- C_3N_4 在室温下最为稳定. 类石墨相氮化碳最常见的两种稳定结构, 分别以三嗪环(C_3N_3)和七嗪环(C_6N_7)为基本结构单元无限延伸而

成^[8]. 在这两种结构中, C, N原子均以 sp^2 杂化方式, 通过 p_z 轨道上的孤对电子形成高度离域的 π 共轭体系^[8,9]. 正是g- C_3N_4 独特的电子结构和优异的化学稳定性使其成为许多领域的潜在应用材料, 而g- C_3N_4 纳米片更是因其极大的比表面积、较多的活性位点以及快速的电子-空穴分离速率而在催化、传感、能量存储和有机反应合成等方面表现出更为优异的性能, 从而吸引了较多关注的目光^[10-13]. 2009年, Wang等人^[9]证实石墨相氮化碳在可见光下可以催化水产生氢气, 这为能

引用格式: 刘志童, 杨珮铃, 牟中飞, 等. 超柔二维氮化碳和可调分子筛的预测. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 127201

Liu Z T, Yang P L, Mou Z F, et al. Prediction of ultra-flexible 2D carbon nitride and tunable molecular sieve (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 127201, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0077

源、环境等问题的解决开辟了一条新的道路. 因此, 大量的科研工作者纷纷投入到其中^[14-17].

类石墨氮化碳结构特殊, 在光催化、电子设备、传感器、储能等方面有广阔的应用前景^[12,14-17]. 那么是否会有新的类石墨氮化碳结构? 是否会有新的应用前景? 这些都是未知的问题.

我们对二维氮化碳(C_3N_4)进行系统的结构搜索, 发现了3种能量比三嗪环石墨相氮化碳更低的结构. 通过分子动力学计算分析了结构的稳定性, 并且分析了N-C-N单原子链的灵活性和施加双轴应变后结构的能量、应力和孔径的变化. 我们发现新结构具有超柔特性, 并且是潜在的微孔分子筛材料. 最后, 在对新结构孔径的调控过程中, 发现能带带隙也随之发生有规律的变化.

2 计算方法

我们采用基于遗传算法的USPEX^[18-20]产生结构, 它已成功应用在多个体系上^[21-23]. 然后用维也纳从头计算模拟程序包(VASP)^[24]优化结构并且计算结构的

能量. 用广义梯度近似(General Gradient Approximation, GGA)^[25]的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[26]描述交换关联势. 计算中我们考虑了原子间存在的范德华力作用, 使用的是Grimme的DFT-D2方法^[27]. 真空层设置为大于21 Å以消除层与层之间的相互作用. 波函数的截断能和电子的能量收敛标准分别设置为520和 10^{-7} eV. 布里渊区域由Monkhorst-Pack特殊 k 点网格表示, 对于 $g-C_3N_4$, $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$, $P\bar{6}2m-C_3N_4$ 的 k 点网格分别为 $8 \times 14 \times 1$, $5 \times 5 \times 1$, $4 \times 1 \times 6$ 和 $3 \times 6 \times 1$. 采用恒定温度和体积(NVT)系综进行分子动力学模拟以分析结构的热稳定性^[28].

3 结果与讨论

3.1 $g-C_3N_4$ 与预测的新结构

图1展示了 $g-C_3N_4$ 和3个预测的二维 C_3N_4 结构, 即 $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$ 和 $P\bar{6}2m-C_3N_4$. 这3个新结构在环境压力下的能量分别比的 $g-C_3N_4$ 低了13.1, 12.53和12.64 meV/atom(见表1). 进一步, 我们对3个新结构进行第一性原理分子动力学模拟, 发现3个新结构都是动

图1 (网络版彩图) $g-C_3N_4$ 和预测的新结构. (a) $g-C_3N_4$; (b) $P6/m-C_3N_4$; (c) $P2/m-C_3N_4$; (d) $P\bar{6}2m-C_3N_4$. 黑色的球代表碳原子, 灰色的球代表氮原子

Figure 1 (Color online) $g-C_3N_4$ and predicted new structures. (a) $g-C_3N_4$; (b) $P6/m-C_3N_4$; (c) $P2/m-C_3N_4$; (d) $P\bar{6}2m-C_3N_4$. The black balls represent

表 1 平衡状态下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和预测结构的晶格参数、原子坐标以及能量差 $\Delta E(E_i - E_{g\text{-C}_3\text{N}_4})$. 其中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的真空层在 c 轴, $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的真空层在 b 轴

Table 1 The equilibrium lattice constants, atomic coordinates and $\Delta E (E_i - E_{g\text{-C}_3\text{N}_4})$ of the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and predicted structures. Wherein the vacuum layers of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ and $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ are on the c -axis, while $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ is on the b -axis

Phase	Lattice constants	Atomic coordinates	ΔE (meV/atom)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$a=b=4.78 \text{ \AA}^{[30]}$ $c=29.45 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	C1(0.157,0.843,0.5); N1(0.333,0.667,0.5); N2(0.837,0.163,0.5)	0
$P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$	$a=b=12.7 \text{ \AA}$ $c=27.25 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	C1(0.369,0.782,0.5); C2(0.5,0.0,0.5); N1(0.457,0.752,0.5); N2(0.097,0.501,0.5)	-13.1
$P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$	$a=12.63 \text{ \AA}$ $c=10.69 \text{ \AA}$ $b=26.22 \text{ \AA}$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=73^\circ$	C1(0.142,0.5,0.187); C2(0.908,0.5,0.653); C3(0.302,0.5,0.347); C4(0.0,0.5,0.0); C5(0.0,0.5,0.5); C6(0.5,0.5,0.5); N1(0.47,0.5,0.237); N2(0.781,0.5,0.592); N3(0.272,0.5,0.592); N4(0.433,0.5,0.403); N5(0.896,0.5,0.927); N6(0.999,0.5,0.404)	-12.53
$P\bar{6}\text{-C}_3\text{N}_4$	$a=b=11.55 \text{ \AA}$ $c=21.72 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	C1(0.0,0.373,0.5); C2(0.547,0.23,0.5); N1(0.65,0.206,0.5); N2(0.42,0.12,0.5)	-12.64

态稳定的. 其中 $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的总能量和温度随着时间的波动如图2所示($P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结果见附录图S1和S2), 时间步长为1 fs, 经过5000步之后, 结构的成键状态以及对称性保持不变. 可见, 这3个新结构是

图 2 $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 300 K 下的温度(a)和总能量(b)随着时间的波动

Figure 2 Temperature (a) and total energy (b) fluctuations with respect to MD steps (time) at 300 K for $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$.

二维氮化碳可能存在的结构且比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 更加稳定.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的单胞包含 7 个原子, 结构类似于石墨烯, C_3N_3 六元环之间以 N 原子相连而成. $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$, $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的单胞均含有 21 个原子, C_3N_3 六元环之间以 N-C-N 单原子链相连而成, 中间形成的孔的孔径分别为 14.05, 16.24 和 14.02 Å (定义孔径为孔的最大长度^[29]). $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$, $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构特殊, 拥有由 N-C-N 单原子链和 C_3N_3 六元环组成的六边形、四边形和三边形的多孔(见图1).

3.2 超柔性质和可调分子筛

三个新结构的结构类似, 它们的柔性性质也是类似的, 因此在本文中我们仅分析 $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的柔性性质, 结果如图3所示. 我们先分析结构的局部柔性, 后面分析结构的整体柔性. 图3(a)和(b)给出了 $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的局部结构, 可看作纳米片. 定义 $\Delta\theta$ 为 $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片中两个六元环的连接键 N-C-N 键的键角相对于平衡状态的改变量(平衡状态下 N-C-N 键角为 180° , $\Delta\theta=0^\circ$), $\Delta\phi$ 为 $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片中两个六元环的二面

图 3 (网络版彩图) $P6/m-C_3N_4$ 结构的俯视图(a)和侧视图(b), (c) $P6/m-C_3N_4$ 纳米片中六元环的二面角相对于平衡状态变化 30° , (d) $P6/m-C_3N_4$ 纳米片中连接六元环的 N-C-N 键的键角相对于平衡状态变化了 30° , (e) $P6/m-C_3N_4$ 纳米片的总能量随着 $\Delta\theta$ 和 $\Delta\phi$ 变化的等高线图, 其中 $\Delta\theta$ 代表 N-C-N 键键角的变化量, $\Delta\phi$ 代表六元环二面角的变化量

Figure 3 (Color online) (a) Top view and (b) side view of $P6/m-C_3N_4$. (c) The dihedral angle of the two six-membered rings in the $P6/m-C_3N_4$ nanosheet varies by 30° with respect to the equilibrium position. (d) The N-C-N bond angle connecting the two six-membered rings in the $P6/m-C_3N_4$ nanosheet is changed by 30° with respect to the equilibrium position. (e) Energy of the $P6/m-C_3N_4$ nanosheet as a function of $\Delta\theta$ and $\Delta\phi$, where $\Delta\theta$ represents the change of the N-C-N bond angle, $\Delta\phi$ represents the variation of the dihedral angle between the two six-membered rings.

角相对于平衡状态的改变量(平衡状态下 $\Delta\phi$ 为 0°), 如图 3(c) 和 (d) 所示. 图 3(a) 中 $P6/m-C_3N_4$ 纳米片的两个六元环通过 N-C-N 键相连处于同一水平面上. 计算得到体系能量随着 $\Delta\theta$ (-90° , 90°) 和 $\Delta\phi$ (0° , 180°) 变化的等高线图(图 3(e)). 全局能量的极小值对应于 0° 的键角和 135° 的扭转角. 且 $\Delta\theta$ 在 -20° – 20° 之间, $\Delta\phi$ 在 0° – 180° 之间, 体系的能量差小于 32 meV/atom , 可见 $P6/m-C_3N_4$ 纳米片对于形变的响应并不敏感, 体现了 $P6/m-C_3N_4$ 结构具有超柔特性. $P2/m-C_3N_4$, $P\bar{6}2m-C_3N_4$ 结构与 $P6/m-$

C_3N_4 类似, 预测与 $P6/m-C_3N_4$ 一样具有类似的超柔特性.

为了进一步证明新结构的超柔性质, 我们对单层 $g-C_3N_4$, $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$, $P\bar{6}2m-C_3N_4$ 在原子层面内施加双轴应变, 应变变化范围为 -5% – $+5\%$ (负号代表对结构施加压力, 正号代表对结构施加拉力), 每次相对于平衡位置变化 1% . 计算体系的能量随着双轴应变变化的结果如图 4 所示. $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$ 和 $P\bar{6}2m-C_3N_4$ 从平衡状态到应变为 $\pm 5\%$ 的状态体系能量的变化平均值分别为 23.53 , 42.21 和 3.41 meV/atom , 远小于 $g-C_3N_4$ 结构的 125.24 meV/atom . 对应的应力变化平均值分别是 0.33 , 0.53 和 0.07 GPa , 比 $g-C_3N_4$ (3.27 GPa) 小 6 – 46 倍, 进一步说明了新结构具有超柔性质. 可见改变预测结构的表面积(与纳米孔的大小对应)所需要的能量和应力远小于 $g-C_3N_4$.

另外, 我们注意到在双轴应变 $\pm 5\%$ 的过程中, 预测结构的孔径变化约为 $1 \text{ \AA}$, 具体如下: $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$ 和 $P\bar{6}2m-C_3N_4$ 在应变为 -5% 时的纳米孔面积分别约为 122.62 , 93.85 和 $97.97 \text{ \AA}^2$ (孔径约为 13.74 , 15.49 和 $13.87 \text{ \AA}$), 在自由状态下的纳米孔面积分别约为 128.03 , 111.67 和 $107.8 \text{ \AA}^2$ (孔径约为 14.05 , 16.24 和 $14.02 \text{ \AA}$), 当拉伸应变施加到 $+5\%$ 时的纳米孔面积分别约为 130.97 , 127.89 和 $117.6 \text{ \AA}^2$ (孔径约为 14.54 , 16.89 和 $14.11 \text{ \AA}$). 由于 $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$ 和 $P\bar{6}2m-C_3N_4$ 的孔径都小于

图 4 (网络版彩图) $g-C_3N_4$ 和预测结构的能量随着双轴应变的变化图. 双轴应变的范围从 -5% – $+5\%$, 每次相对于平衡位置变化 1%

Figure 4 (Color online) Energies of $g-C_3N_4$ and the three predicted structures as function of strain. The biaxial strain is varied from -5% to $+5\%$ in steps of 1% with respect to the equilibrium lattice constant for each system.

图 5 单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$, $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ 在平衡状态下的能带图. 费米能级已设置为0 eV

Figure 5 Energy band gap structures of the mono-layer $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$, $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ and $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ without strain. The Fermi level are set to 0 eV.

2 nm, 且孔径可调. 预测新结构是微孔可调分子筛的优秀候选材料, 可以筛选诸如Ne, He, Ar, H_2 , O_2 , H_2O , N_2 , CO_2 , F_2 , CO, CH_4 等小分子气体.

3.3 双轴应变下能带隙的变化规律

晶体在受到压缩或拉伸应力的时候, 电学性质往往会发生变化. 在环境压力下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是带隙为1.57 eV的直接带隙半导体(图5), $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$, $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ 是带隙为3.28, 3.17和3.25 eV的间接带隙半导体. 新结构的带隙宽度比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的宽约1.7 eV, 并且费米面附近电子的局域性高(费米面附近的能带平坦). 从压应力变化到拉应力的过程中, $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙均呈现单调递减的规律, 其中, $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构在应变范围 -5% ~ $+3\%$ 时, 带隙的变化规律是单调线性减小的, 应变每增加1%, 带隙减小0.02 eV. $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙变化规律与 $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 相似, 不同的是在应变大于3%时, 带隙突然减小. 而 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙宽度是先增加后减小, 在应变为 -1% 时带隙达到最大值3.26 eV(图6), 原因可能与该结构的超柔性质有关.

图 6 (网络版彩图)预测的结构能带隙随着晶格常数 a 的变化. 箭头标出了环境压力下的能量带隙的位置

Figure 6 (Color online) Band gaps as function of the lattice constant a for the three predicted structures. The arrow indicates the position of the band gap under ambient pressure.

4 结论

我们使用基于进化算法的USPEX软件系统地搜索了二维 C_3N_4 的稳定化合物. 发现了3种基于 C_3N_3 环的二维结构, 即 $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$, $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$.

它们在环境压力下的能量均低于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 并且分子动力学计算结果也证实了新结构是动态稳定的. 更重要的是, 新结构在压缩和拉伸时所需要的力可比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 小 46 倍, 且由于 N-C-N 单键和孔的存在, 结构发生形变时体系的能量变化很小, 具有超柔性质, 其中, 超柔性质最好的结构是 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$. 另外, 由于新结构均具有较大的孔, 且孔径可在应力下容易调控, 预测这 3 种

新结构在可调分子筛有广阔的应用前景. 最后, 我们发现通过应变来调节孔径的过程中, 结构的带隙出现规律的变化. 结构 $P\bar{6}2m\text{-C}_3\text{N}_4$ 在应力作用下能带隙宽度的变化规律与 $P6/m\text{-C}_3\text{N}_4$, $P2/m\text{-C}_3\text{N}_4$ 的不一样, 可能是由结构的柔性不同引起. 我们的研究将为更好地理解基于 C_3N_4 的二维多孔材料提供新的见解, 并鼓励在这方面进行合成和新的实验工作.

补充材料

本文的补充材料见网络版 physcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Wang Y, Yang W, Chen X, et al. Photocatalytic activity enhancement of core-shell structure $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ via controlled ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ layer. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 220: 337–347
- 2 Fu J, Yu J, Jiang C, et al. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based heterostructured photocatalysts. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701503
- 3 Wei B, Liang H, Wang R, et al. One-step synthesis of graphitic- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnS}$ composites for enhanced supercapacitor performance. *J Energy Chem*, 2018, 27: 472–477
- 4 Li Y, Sun Y, Ho W, et al. Highly enhanced visible-light photocatalytic NO_x purification and conversion pathway on self-structurally modified $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets. *Sci Bull*, 2018, 63: 609–620
- 5 Lou D D, Zhang L S, Wang H F, et al. Synthesis of three-dimensional network-structured $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}/\text{Pd}$ composites with excellent visible-light photocatalytic performances (in Chinese). *Mater Rev*, 2018, 31: 1–5 [娄冬冬, 张丽莎, 王海风, 等. 具有三维网状结构的石墨相氮化碳/还原氧化石墨烯/钯复合材料的合成及可见光催化性能. 材料导报, 2018, 31: 1–5]
- 6 Franklin E C. The ammono carbonic acids. *J Am Chem Soc*, 1922, 44: 486–509
- 7 Teter D M, Hemley R J. Low-compressibility carbon nitrides. *Science*, 1996, 271: 53–55
- 8 Molina B, Sansores L E. Electronic structure of six phases of C_3N_4 : A theoretical approach. *Mod Phys Lett B*, 1999, 13: 193–201
- 9 Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
- 10 Ge L, Zuo F, Liu J, et al. Synthesis and efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution of polymeric $g\text{-C}_3\text{N}_4$ coupled with CdS quantum dots. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 13708–13714
- 11 Lin L S, Cong Z X, Li J, et al. Graphitic-phase C_3N_4 nanosheets as efficient photosensitizers and pH-responsive drug nanocarriers for cancer imaging and therapy. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 1031–1037
- 12 Maeda K, Wang X, Nishihara Y, et al. Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4940–4947
- 13 Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Lett*, 2011, 11: 2396–2399, arXiv: 1103.4510
- 14 Li H, Wu J, Yin Z, et al. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS_2 and WSe_2 nanosheets. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1067–1075
- 15 Deng S, Yuan P, Ji X, et al. Carbon nitride nanosheet-supported porphyrin: A new biomimetic catalyst for highly efficient bioanalysis. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 7: 543–552
- 16 Wen J, Xie J, Chen X, et al. A review on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 72–123
- 17 Lee J, Ha T J, Parrish K N, et al. High-performance current saturating graphene field-effect transistor with hexagonal boron nitride dielectric on flexible polymeric substrates. *IEEE Electron Device Lett*, 2013, 34: 172–174
- 18 Oganov A R, Glass C W. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications. *J Chem Phys*, 2006,

124: 244704

- 19 Oganov A R, Lyakhov A O, Valle M. How evolutionary crystal structure prediction works—and why. [Acc Chem Res](#), 2011, 44: 227–237
- 20 Lyakhov A O, Oganov A R, Stokes H T, et al. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. [Comput Phys Commun](#), 2013, 184: 1172–1182
- 21 Dong H, Oganov A R, Brazhkin V V, et al. Boron oxides under pressure: Prediction of the hardest oxides. [Phys Rev B](#), 2018, 98: 174109
- 22 Oganov A R. 2D materials worth their salt. [Nat Chem](#), 2018, 10: 694–695
- 23 Dong X, Oganov A R, Goncharov A F, et al. A stable compound of helium and sodium at high pressure. [Nat Chem](#), 2017, 9: 440–445
- 24 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. [Phys Rev B](#), 1996, 54: 11169–11186
- 25 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. [Phys Rev Lett](#), 1996, 77: 3865–3868
- 26 Blöchl P E. Projector augmented-wave method. [Phys Rev B](#), 1994, 50: 17953–17979
- 27 Grimme S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. [J Comput Chem](#), 2004, 25: 1463–1473
- 28 Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. [J Chem Phys](#), 1980, 72: 2384–2393
- 29 Gogotsi Y, Nikitin A, Ye H, et al. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. [Nat Mater](#), 2003, 2: 591–594
- 30 Manyali G S, Warmbier R, Quandt A, et al. *Ab initio* study of elastic properties of super hard and graphitic structures of C₃N₄. [Comput Mater Sci](#), 2013, 69: 299–303

Prediction of ultra-flexible 2D carbon nitride and tunable molecular sieve

LIU ZhiTong¹, YANG PeiLing¹, MOU ZhongFei², ZHANG Xin¹, WU FuGen³,
DONG HuaFeng^{1*} & WEN MinRu^{1*}

¹ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

² Experimental Teaching Department, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

³ School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Based on the evolutionary algorithm and first-principles calculation, we have carried out a comprehensive structural search for two-dimensional C_3N_4 system and found three structures, i.e., $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$ and $P\bar{6}2m-C_3N_4$, which are more stable than graphitic- C_3N_4 under ambient pressure. More importantly, through deformation testing, it is found that all three structures exhibit ultra-flexible characteristics. Their flexibility is much better than graphitic- C_3N_4 , and the minima in the energy landscapes are remarkably broad. When the lattice constants change $\pm 5\%$, the energy (stress) changes of $P6/m-C_3N_4$, $P2/m-C_3N_4$, and $P\bar{6}2m-C_3N_4$ are just ± 23.52 , ± 42.21 , and ± 3.41 meV/atom (± 0.33 , ± 0.53 , and ± 0.07 GPa), respectively, far less than the average value of graphitic- C_3N_4 , 125.24 meV/atom (3.27 GPa). In other words, the stress could be 46 times smaller than that of graphitic- C_3N_4 . This remarkable behavior is attributed predominantly to the pronounced angular flexibility of the N-C-N bond linking the C_3N_3 rings. In addition, the connected C_3N_3 rings formed hexagonal ($128 \text{ \AA}^2$), quadrilateral ($112 \text{ \AA}^2$) and trigonal ($108 \text{ \AA}^2$) tunable pores, respectively, which make the new structures highly promising tunable microporous molecular sieve material. Finally, we analyze the variation of band structure during the deformation of new structures. The band gap of $P6/m-C_3N_4$ and $P2/m-C_3N_4$ decrease linearly, about 0.02 eV per step, when strain change from -5% to $+3\%$. But for $P\bar{6}2m-C_3N_4$, the band gap increases first and then decreases when strain change from -5% to $+5\%$. Our research provides new insights into a better understanding of the two-dimensional C_3N_4 -based porous materials and will stimulate a new round of theoretical and experimental research on graphite-like carbon nitride.

two-dimensional materials, graphitic- C_3N_4 , ultra-flexible materials, molecular sieve

PACS: 68.65.-k, 62.20.F-, 73.22.-f, 61.82.FK

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0077](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0077)