

液氮剥离超薄类石墨相氮化碳的制备及表征

廖国东, 邓文明, 孙艳娟, 邹菁, 江吉周

(武汉工程大学 化学与环境工程学院 & 环境生态与生物工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要 以不同富氮碳源作为前驱体制备块体氮化碳($g-C_3N_4$, CN), 液氮为剥离溶剂, 采用高温-快速气化联合的方法对块体 CN 进行剥离, 制备了超薄 CN 纳米片, 并成功应用于光催化污染物的降解和构建环境激素电化学传感器。经过一系列优化得到制备条件最优的富氮碳源和氮化碳的剥离量, 结果显示: 不同富氮碳源制备的 CN 剥离后的比表面积均大大增加, 以三聚氰胺为富氮碳源制备的 CN 片层平均厚度最薄, 为 1.5 nm。剥离量为 1.0 g 时剥离效果更佳均匀, 比表面积相对较大。与块体 CN 相比, 剥离后的超薄 CN 比表面积增加了 8~12 倍, 平均片层厚度小于 2.8 nm, 其原子层数可调, 且阻抗均大幅减小。光催化降解罗丹明 B (RhB) 速率常数较块体 CN 增加了 58 倍以上, 且对环境雌激素四溴双酚 A (TBPPA) 有较高的电催化活性。为大规模制备原子层数可调的超薄 CN 纳米片的工业化应用提供了新的思路。

关键词 超薄氮化碳; 液氮; 剥离; 光催化; TBPPA

中图分类号 O614.81

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation and Electrochemical Application of Ultra-thin Carbon Nitride

LIAO Guodong, DENG Wenming, SUN Yanjuan, ZOU Jing, JIANG Jizhou

(School of Chemistry and Environmental Engineering & School of Environmental Ecology and Biological Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China.)

Abstract Bulk carbon nitride ($g-C_3N_4$, CN) prepared by using different nitrogen-rich carbon sources as precursors, using liquid nitrogen as the stripping solvent, using high temperature-rapid gasification combined method to strip the bulk CN to prepare the ultra-thin CN nanosheets were successfully applied to the degradation of photocatalytic pollutants and the construction of environmental hormone electrochemical sensors. After a series of optimizations, the nitrogen-rich carbon source and carbon nitride stripping amount with the best preparation conditions were obtained, and the results showed that the specific surface area of CN prepared from different nitrogen-rich carbon sources was greatly increased after stripping, and

收稿日期: 2021-01-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(62004143); 中央引导地方科技发展专项资金项目(2020ZYD033); 武汉工程大学第十一届研究生教育创新基金(CX2019194)资助

通讯作者: 江吉周, 男, 汉, 博士, 特聘教授, 硕士生导师, 研究方向: 新型二维材料的制备及其光电应用, E-mail: 027wit@163.com; 邹菁, 女, 汉, 博士, 二级教授, 博士生导师, 研究方向: 功能性微纳米材料的制备及其光电催化, E-mail: jingzou@wit.edu.cn.

CN prepared with melamine as the nitrogen-rich carbon source the average thickness of CN lamella is the thinnest, 1.5 nm. When the peeling amount is 1.0 g, the peeling effect is better and uniform, and the specific surface area is relatively large. Compared with the bulk CN, the specific surface area of the stripped ultra-thin CN increased by 8-12 times, the average sheet thickness was less than 2.8 nm, the number of atomic layers was adjustable, and the impedance was greatly reduced. The rate constant of photocatalytic degradation of RhB is 58 times higher than that of bulk CN, and it has obvious electrocatalytic activity for the environmental estrogen tetrabromobisphenol A (TBPPA). This article provides a new idea for the industrial application of large-scale preparation of ultra-thin CN nanosheets with adjustable atomic layers.

Key words ultra-thin carbon nitride; liquid nitrogen; stripping; photocatalysis; TBPPA

自 2004 年以来,机械法剥离石墨烯逐渐出现在人们的视野^[1]。超薄二维纳米材料由其独特的物理化学、光电催化等性能,在材料科学、凝聚态物理、化学和纳米科技等领域快速发展^[2]。在二维纳米结构的诸多材料中,单层结构的碳材料例如石墨烯由于其在微观结构中的各向异性所展示出的表面效应和量子限域效应使得表现出的性质和体相材料截然不同^[3-5]。随着石墨烯的深入研究,越来越多的科研人员开始重视类石墨相二维层状晶体结构特征的无机化合物,截至目前为止,越来越多的二维纳米片材料被科学家们发现,诸如:石墨烯及其相关衍生物^[6]、过渡金属氧化物^[7]、过渡金属二硫化物^[8]、氮化物和碳氮化物^[9]、黑磷纳米片^[10]等。与体相材料对比而言,二维纳米片的能带结构的特征收其厚度的调节而改变,这进一步拓展了二维纳米片材料在光电领域的应用^[11]。

类石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$, CN)是一种类似石墨烯的二维平面结构,非金属的独特半导体聚合材料^[12],由于其大的比表面积,合适的禁带宽度($E_g=2.7\text{ eV}$)和导带价带位置(-1.2 eV 和 $+1.4\text{ eV}$ vs NHE),出色的热稳定性和化学稳定性,易于生产和环境友好性^[13-15]。2009 年, Wang 等首次将这种新型的非金属组分的半导体材料用于光解水,极大激发了人们对 CN 及其复合催化材料在光催化^[16]、光电转化^[17]、发光材料^[18]、电化学传感^[19]等领域积极探索。然而,通过常规方法未经进一步处理而制备的 CN 具有低的比表面积和不规则的形态会减弱材料中的电子转移并在很大程度上限制其光催化性能,同时导电性、水溶性较差,因此也不利于电化学方面的应用^[20]。针对块状 CN 的这些缺点,研究人员进行了大量的改性研究, CN 的主要改性方法是:金属和非金属掺杂^[21,22],缺陷控制^[23],异质结构^[24],结构调整^[25]和助催化剂负载^[26]。其中,制备新型纳米结构是一种有效的方法。理论研究表明, CN 纳米片具有优异的电学和光学性能,其层状结构与石墨烯类似,受层间范德华力的影响,在二维平面内有强的 C-N 共价键生成。所以为了改善 CN 的表面光电结构,加大比表面积和提升光电催化效率,将 CN 剥离至单原子层数是十分必要的^[27]。目前, CN 剥离常用方法包括超声辅助液相剥离法^[28]、热剥离方法^[29]、酸或碱溶液剥离法^[30,31]以及机械球磨^[32]等方法。例如 Niu 等^[33]以双氰胺为前驱物,将其加热到 $550\text{ }^\circ\text{C}$,并保持 4 h 以制备 CN 块状材料。然后将大块 CN 在空气中煅烧 2 h,然后冷却可以获得厚度为 2 nm 的 CN 纳米片。当在空气中加热时,块状 CN 材料层之间的分子力减弱甚至消失,因此, CN 原子层逐渐从块状 CN 中脱离而变薄,从而获得了纳米片。Zhao 等^[34]利用经典热聚合法制备块体 CN,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 3 h 形成 CN 纳米片(NS),再用异丙醇为溶剂超声剥落 8 h 得到厚度为 0.5 nm 的原子单层 CN(SL CN)。通过灭活大肠杆菌来研究光催化消毒的性能。在可见光照射下, $2\times 10^7\text{ cfu ml}^{-1}$ 大肠杆菌可在 4 h 内被 SL CN 完全杀死,而大肠杆菌仅约 3 log 和 5 log。Fang 等^[35]通过使用无水乙二胺(AED)作为辅助试剂来剥离获得的 2D CNNS 的厚度可以达到约 3-4 nm。与 BCN 相比, 2D CNNS 的表面积从 4.7 至 $31.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 可提高约 7 倍。其光催化氢(H_2)释放速率从 $4.8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到 $35.3\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。阎鑫^[36]等采用球磨后超声的方法得到单原子层的 CN 二维纳米片。将其用于光催化降解有机染料罗丹明 B,结果显示:块体 CN 催化降解 RhB 的效率为 47%,而球磨后超声所得到的 CN 二维纳米片光催化降解 RhB 的效率为块体 CN 的两倍。

针对以上方法具有价格昂贵,操作复杂,反应时间长的缺点,在本文中,采用高温-快速气化联合的方法对块体 CN(BCN)进行剥离,制备了超薄 CN(UCN)纳米片,并成功应用于光催化污染物的降解和环境激素电化学传感器的构建。对微观结构和光电催化性能进行了全面表征,构建了一种流程简单,绿色环保,原料便宜易得,有望应用于工业化大规模制备超薄 CN 的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺(Melamine, Ma); 二氰二胺(Dicyandiamide, DCDA); 硫脲(Thiourea, TU)(国药集团化学试剂有限公司); 四溴双酚 A(Tetrabromobisphenol A, TBPPA); 液氮; $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 超纯水。

XRD(X-Ray Diffractometer, AXS D8 Advance, Bruker, 德国); TEM(Transmission Electron Microscopy, JSM-2100 型, 日本电子); Raman(Laser Confocal Micro Raman Spectrometer, DXR, 美国); UV-Vis-NIR(Ultraviolet Visible Near Infrared Spectrophotometer, DSR, Cary 5000, 美国); 电化学工作站(Electrochemical workstation, CHI660C 型, 上海辰华); 荧光光谱仪(Fluorescence Spectrometer, FS, Jasco FP-6200, 日本); X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, MULTILAB2000, 美国); 比表面积测试仪(Brunauer-Emmett-Teller, BET, ASAP 2020, Micromeritics, 美国); 原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM, 美国); 光化学反应仪(Photochemical reaction instrument, BL-GHX-V, 中国)。

1.2 BCN 的制备

称取适量的 Ma, DCDA, TU 于坩埚中, 升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 分别在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $4 \text{ h}^{[37]}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $4 \text{ h}^{[38]}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $2 \text{ h}^{[39]}$, 自然冷却至室温, 得到样品为 BCN 分别记为 BCN-Ma, BCN-DCDA, BCN-TU)。

1.3 UCN 的制备

称取适量 BCN 于坩埚中, 置于 580 或 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中, 保温 20 min 取出, 立即浸入液氮的容器中, 待液氮完全挥发后取出 UCN, 重新放于马弗炉中。反复进行以上步骤 10 次得到的 UCN 记为 UCN_{550-10} , 反复进行 5 次时 UCN_{580-5} 。取适量上述 UCN 分别在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 或 $580 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的马弗炉中分别保温一次, 自然降至室温后得到的 UCN 分别记为 $\text{UCN}_{550-10+1}$, $\text{UCN}_{580-5+1}$ 。

1.4 光催化降解

称取适量 UCN 配成浓度为 0.5 mg/mL , 加入到盛有 50 mL , 10 ppm RhB 溶液的石英反应器中, 置于光化学反应仪中, 300 W 氙灯照射一段时间, 离心, 取上清液测吸光度 A 。

1.5 电化学测试

将磨好的玻碳电极用硫酸清洗活化, 再滴涂 $5 \text{ }\mu\text{L}$ 的 UCN 的修饰液, 光照至干。加入 1 mL 的 10^{-5} mol/L 的 TBPPA 于 4 mL 的 $\text{pH}=5.8$ 的磷酸缓冲溶液中, 使用电化学工作站, 采用铂丝 Pt 为对电极, 银-氯化银电极(Ag/AgCl)为参比电极, 玻碳电极为工作电极的三电极体系进行循环伏安测试。

2 结果与讨论

2.1 UCN 结构表征

对所获得的 UCN 的形貌进行 TEM 表征如图 1 所示。如图 1(a, b)说明 UCN_{550-10} 和 UCN_{580-5} 均为薄的大片状, UCN_{580-5} 边缘卷曲, 可能片层更薄。如图 1(c, d)是经过再一次热剥得到的 $\text{UCN}_{550-10+1}$, $\text{UCN}_{580-5+1}$ 均为小薄碎片。为了比较剥离所得样品 UCN 的厚度, 对 UCN 进一步进行了 AFM 表征, 结果表明: UCN_{550-10} 和 UCN_{580-5} 均为大片状, 其平均厚度分别为 2.8 和 1.5 nm , 原子层则分别约为 8 层和 4 层, UCN_{580-5} 片更薄, 与 TEM 结果吻合。在 550 和 $580 \text{ }^\circ\text{C}$ 再进一步热剥一次, 则 $\text{UCN}_{550-10+1}$ 和 $\text{UCN}_{580-5+1}$ 其平均厚度分别约为 1.0 和 0.68 nm , 原子层则分别约为 2 层和 1 层, 说明高温剥离效果优于低温, 且剥离次数少, 但产量相对少些。

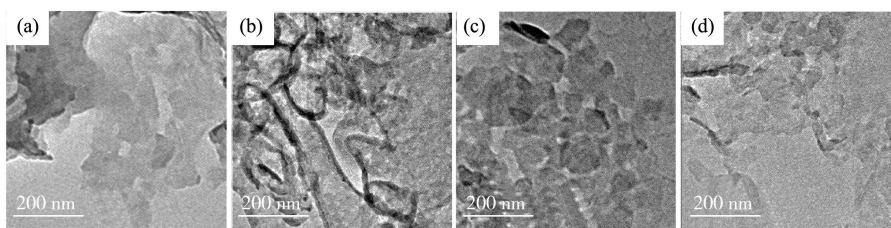


图 1 样品的 TEM 图 (a) UCN_{550-10} ; (b) UCN_{580-5} ; (c) $\text{UCN}_{550-10+1}$; (d) $\text{UCN}_{580-5+1}$

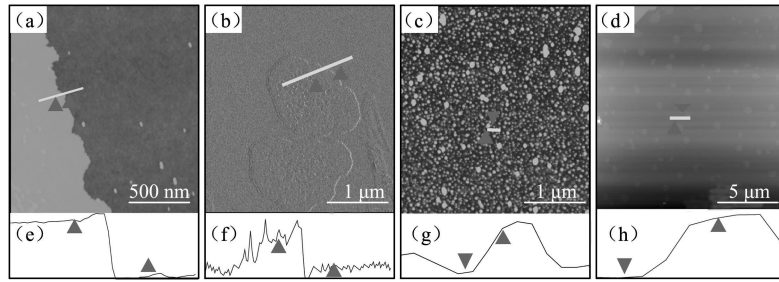


图2 样品的 AFM 图 (a) UCN₅₅₀₋₁₀; (b) UCN₅₅₀₋₁₀₊₁; (c) UCN₅₈₀₋₅; (d) UCN₅₈₀₋₅₊₁; (e) (f) (g) 和 (h) 所选区域的厚度分布图

为了研究 UCN 的晶相结构进行了 XRD 表征,从图 3 可以看出,UCN 的特征 XRD 衍射峰都没消失,依然保持着 CN 石墨相三嗪环结构,但 BCN 石墨层堆叠的 27.3° 处的衍射峰剥离后均向大角度发生了偏移,而且越薄偏移越大。

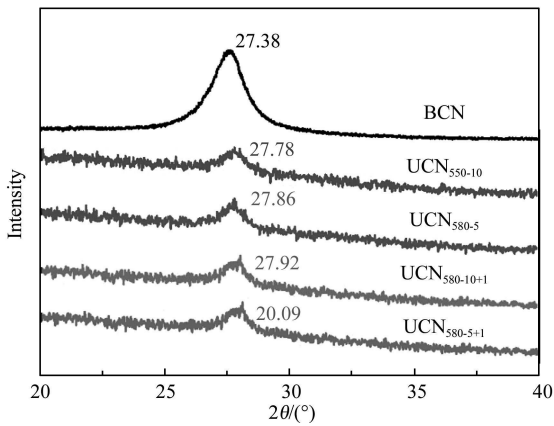


图3 样品的 XRD 图

表 1 UCN 比表面积及孔容

Sample	Pore volume / (cm ³ · g ⁻¹)	Surface Area / (m ² · g ⁻¹)
BCN	0.096	16.26
UCN ₅₅₀₋₁₀	0.580	139.59
UCN ₅₅₀₋₁₀₊₁	0.724	186.50
UCN ₅₈₀₋₅	0.513	120.35
UCN ₅₈₀₋₅₊₁	0.521	129.39

从表 1 来看,通过液氮加热剥离可有效的提高比表面积,UCN₅₅₀₋₁₀₊₁ 比表面积可高达 186.50 m²/g,较 BCN 增加了 11.5 倍,而 UCN₅₈₀₋₅₊₁ 虽然为单层 CN,但比表面积比 UCN₅₅₀₋₁₀₊₁ 低,但较 BCN 也增加了 8 倍,其可能原因是在低温下剥离次数多,反复气化-冷却有利于表面产生的更多孔的缘故。

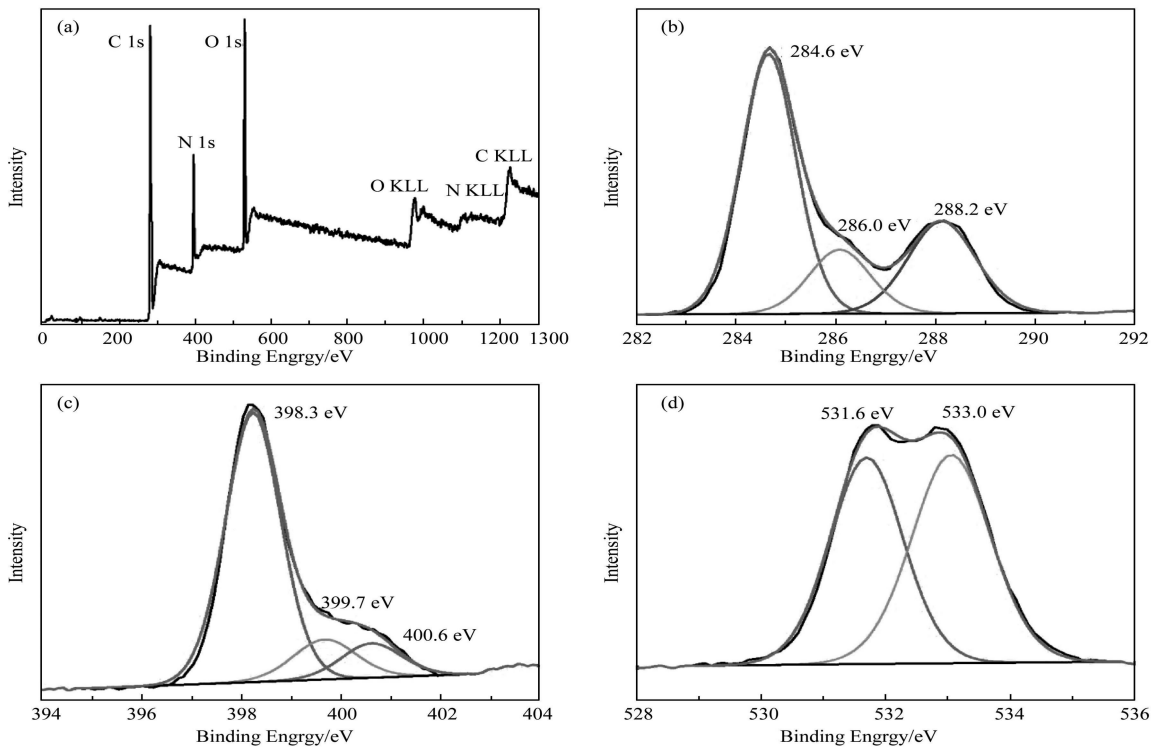


图4 UCN₅₅₀₋₁₀₊₁ 样品的 XPS 谱图 (a) 全谱; (b) C1s; (c) N1s; (d) O1s

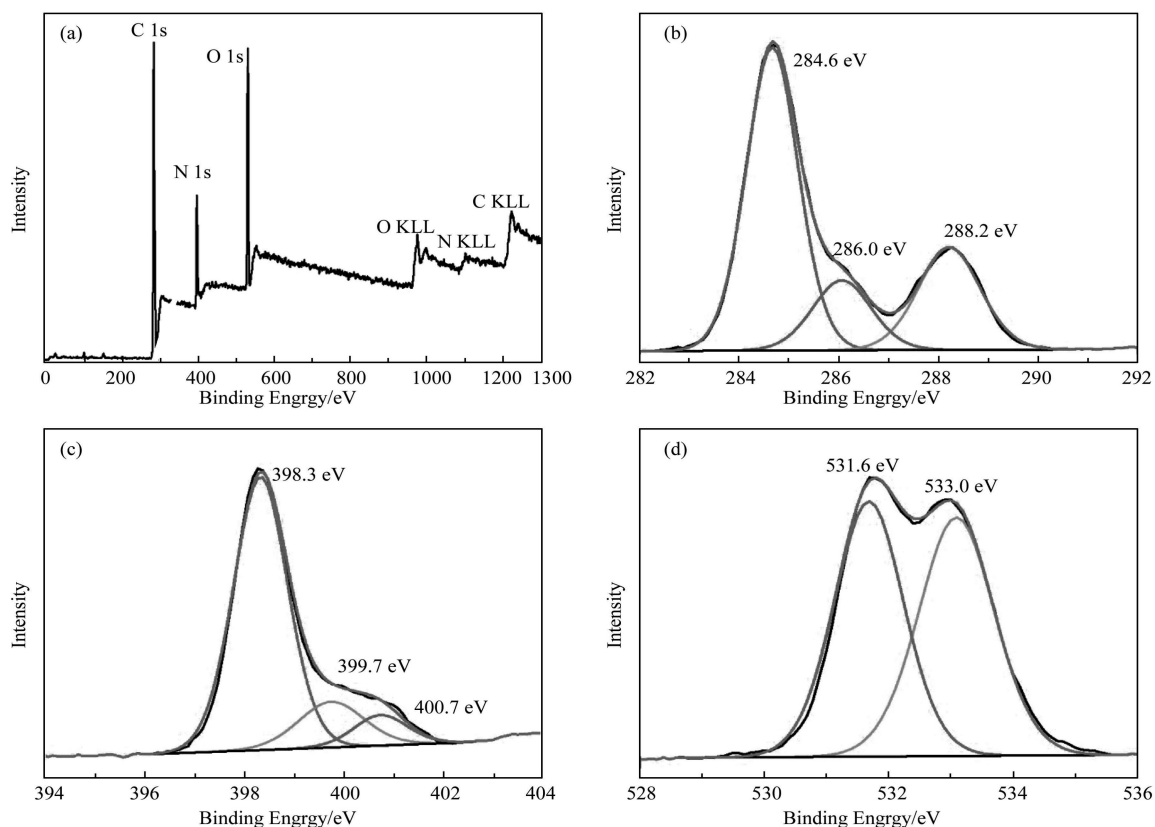


图 5 UCN₅₈₀₋₅₊₁ 样品的 XPS 谱图 (a)全谱; (b)C1s; (c)N1s; (d)O1s

表 2 样品的 XPS 分峰拟合结果

Sample	Element	Assignment	Position /eV	Area	Concentrate/%
BCN ₅₈₀	C1s	C-N	284.6	24905.6	40.7
		C=N	286.1	40789.9	
	N1s	N(sp ²)	398.3	64613.6	59.3
		N(sp ³)	399.6	24954.3	
UCN ₅₈₀₋₅₊₁	C1s	C-N	284.6	53039.0	51.0
		C=N	286.1	13788.8	
	N1s	O-C-O	288.2	21306.0	14.7
		N(sp ²)	398.3	19391.8	
		N(sp ³)	399.7	3916.5	
	O1s	NH _x	400.7	2138.9	34.3
C=O		531.6	29335.8		
UCN ₅₅₀₋₁₀₊₁	C1s	O-H	533.0	29943.8	50.6
		C-N	284.6	44528.8	
	N1s	C=N	286.1	12241.0	15.6
		O-C-O	288.1	19401.6	
		N(sp ²)	398.3	18000.1	
	O1s	N(sp ³)	399.7	3033.2	33.8
NH _x		400.6	2499.3		
		C=O	531.6	24275.1	
		O-H	533.0	26502.0	

对 UCN 的元素和价键进行了 XPS 分析,图 4 和图 5 分别为 $\text{UCN}_{550-10+1}$ 和 $\text{UCN}_{580-5+1}$ 的 XPS 谱图,其分析结果见表 2。通过对比发现,剥离后的 UCN 含 O 含量明显增加, $\text{UCN}_{550-10+1}$ 和 $\text{UCN}_{580-5+1}$ 分别增加了 33.8% 和 34.3%,这是因为 UCN 的比表面积明显增大,吸附能力增强,空气中大量的 H_2O , CO_2 被吸附,同时 C 有部分被氧化,形成 C-N, O-C=O, 所以 O 含量明显增加了;另外, N 含量明确明显减少, $\text{UCN}_{550-10+1}$ 和 $\text{UCN}_{580-5+1}$ 分别较 BCN 减少了 43.73% 和 44.6%,说明剥离后 UCN 产生了 N 缺位,氮缺位的形成,有利于光生 e-h 对的分离,从而提高了 UCN 的光催化活性。

2.2 影响 UCN 制备的因素

2.2.1 前驱体。前驱体在形成 CN 过程中受到很多方面的影响,反应条件和前驱体的类型对形成 CN 过程中的理化性质有较大的影响。例如,不同温度加热的 Ma 形成的 CN 其 E_g 值不同。此外,舒庆等^[40]证明了 UCN 的微观构造以及吸附性能差异归结于前驱体的类型不同。前驱体的来源不同,合成的 UCN 结构也有一定的差异。因为剥离效果高温优于低温,所以讨论影响因素时均在 580 °C 下进行。

不同前驱体制备的 XRD 如图 6 所示,石墨层有序叠加的 27.3° 衍射峰,发现剥离后 UCN 该衍射峰均向大角度偏移了,并且强度减弱,高温 580 °C 下制备的 UCN 强度更弱,这是因为片层更薄的缘故。

为了探究不同前驱体制备的 UCN 的孔体积及其比表面积的关系,进行了等温氮气吸附脱附测试。如表 3 所述,发现不同前驱体制备的 UCN 的比表面积均大幅增加。 UCN_{580-5} -DCDA 的比表面积略小于 UCN_{580-5} -Ma 和 UCN_{580-5} -TU, UCN_{580-5} -Ma 的孔容最大, UCN_{580-5} -DCDA 的孔容最小,孔容越大则吸附能力越强。

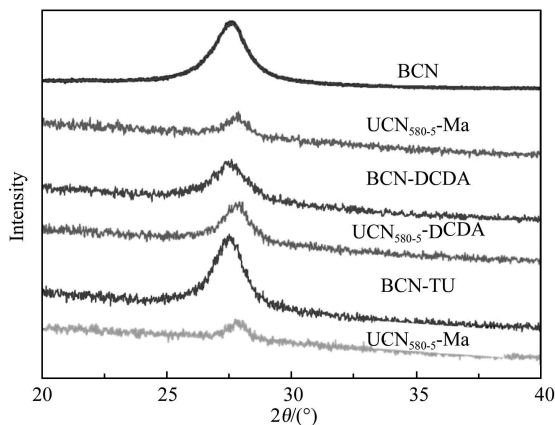


图 6 不同前驱体制备的 UCN 的 XRD 图

表 3 由几种不同前驱体制备的 UCN 的比表面积和总孔容

Sample	Surface area $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
UCN_{580-5} -TU	122.86	0.455
UCN_{580-5} -DCDA	111.16	0.380
UCN_{580-5} -Ma	120.35	0.521

如图 7 所示,采用 AFM 表征 UCN 的厚度, UCN_{580-5} -DCDA, UCN_{580-5} -TU 和 UCN_{580-5} -Ma 片层平均厚度分别为 4.3, 4.2, 1.5 nm, 和 UCN_{580-5} -DCDA 和 UCN_{580-5} -TU 为大片状相比, UCN_{580-5} -Ma 为细小的颗粒碎片且最薄, UCN_{580-5} -Ma 约为 2 层, UCN_{580-5} -DCDA 和 UCN_{580-5} -TU 约为 6 层。这是因为以不同前驱体结构不同得到的 UCN 形貌也不同,作为拥有六元环的平面结构的 Ma,经热缩聚脱去氨基后形成具有六元环结构的母体,在交联过程中易形成平面结构,更容易剥离成较薄的超薄片。

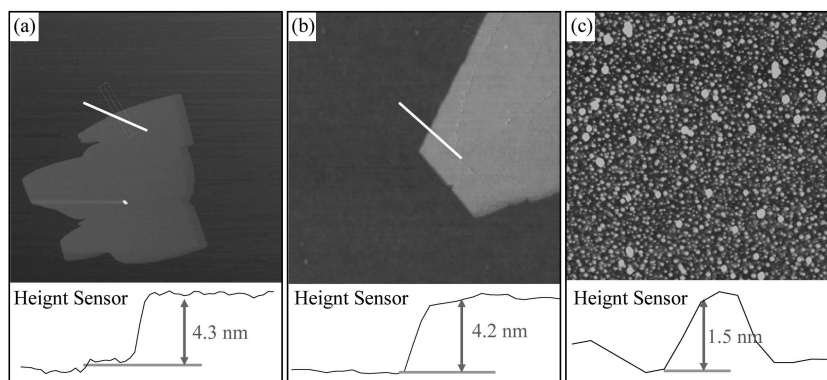


图 7 不同前驱体制备的 UCN 的 AFM 图 (a) UCN_{580-5} -DCDA; (b) UCN_{580-5} -TU; (c) UCN_{580-5} -Ma

2.2.2 剥离量。在 580 °C 条件下分别选择 0.5,1.0,1.5 g BCN 进行剥离,得到的 UCN 分别记为 UCN-0.5, UCN-1.0,UCN-1.5,其 AFM 的结果(见图 8)分别为,2.2,1.5,10.1 nm。由图可知,在高温条件下,剥离化程度由边缘向中心递减,边缘分解较快,中心部分未完全剥离而引起非均匀剥离,因此剥离程度受剥离量的影响而改变。CN-1.5 片层平均厚度为 10.1 nm,可能是由于用量太大,导致受热不均匀片层之间范德华力未能断开,因此剥离效果不明显。因此选择 1.0 g 剥离量进行后续研究。

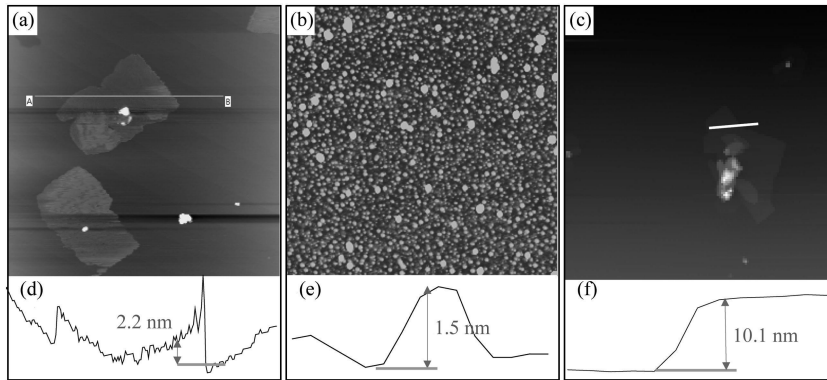


图 8 UCN 的 AFM 图谱 (a) UCN-0.5; (b) UCN-1.0; (c) UCN-1.5; (d)-(f)为对应区域的厚度分布图

2.3 光电化学性质及应用

2.3.1 DSR、FS、光电流和阻抗分析。图 9 为 UCN 的 DSR 和 EIS,剥离后 UCN 片变薄,由于量子限制效应,带隙 E_g 均较 BCN 增大,其中 $UCN_{580-5+1}$ 的 E_g 值为 2.96 eV 最大, E_g 越大则光激发产生的光生电子还原能力和空穴氧化能力可能越强。利用交流阻抗测试表征材料在界面传输电子的阻力,如图 9(b)所示, $UCN_{580-5+1}$ 和 $UCN_{550-10+1}$ 能奎斯特圆弧相差不大,均较 BCN 的阻抗明显减小,且为最小,说明片层越薄则传输电子阻力越低。

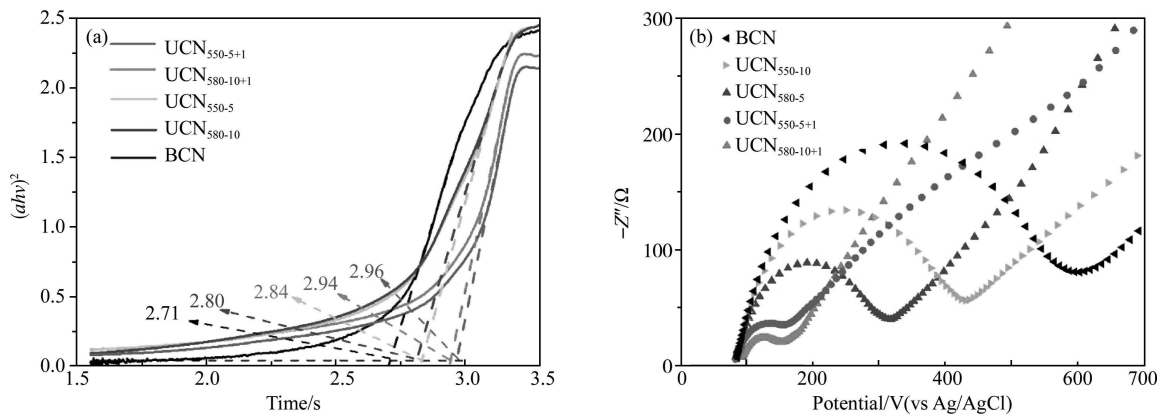


图 9 UCN 样品 (a) DSR spectra; (b) EIS($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 和 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液, 开路电压条件,测试频率为 $10^5 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$)

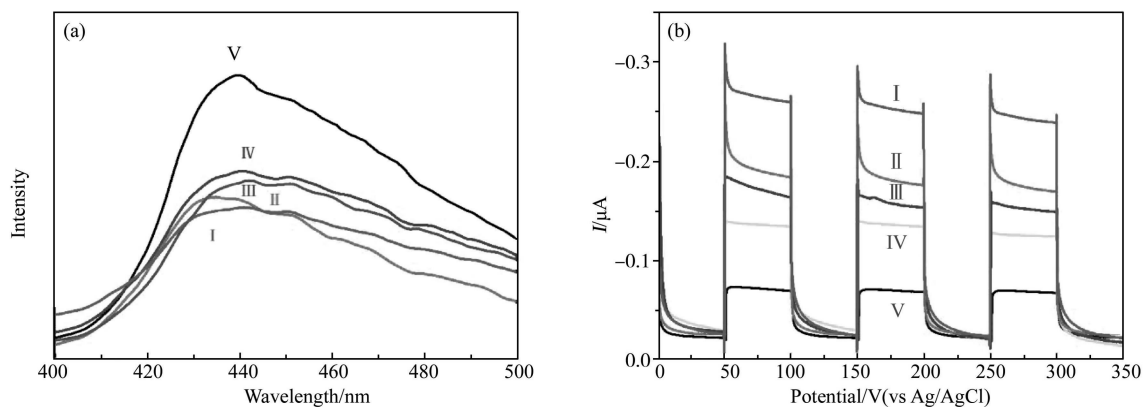


图 10 UCN 样品 (a) FS 光谱; (b) 瞬时光电流(荧光激发波长为 270 nm, I、II、III、IV、V 分别为 $UCN_{580-5+1}$ 、 $UCN_{550-10+1}$ 、 UCN_{580-5} 、 UCN_{550-10} 和 BCN)

光生电子空穴分离效率可以用 FS 和瞬时光电流来衡量。图 10 中 FS 强弱顺序与其瞬时光电流大小趋势走向相反。UCN₅₈₀₋₅₊₁ 光电流强度相比 UCN₅₅₀₋₁₀₊₁、UCN₅₈₀₋₅、UCN₅₅₀₋₁₀ 和 BCN 来说最高,而荧光强度最低,表明 UCN₅₈₀₋₅₊₁ 的光生电子空穴复合率最低。片层厚度越厚,光生电子传输到表面的时间越长。因此片层越薄,越有利于降低光生电子空穴的复合率,光生电子、空穴得到有效的分离,发生在片层厚度小于德布罗意波长时,则会表现出量子限制效应。瞬时光电流循环测试 3 次后依旧保持稳定,说明催化剂稳定性高。

2.3.2 UCN 在光电催化方面的应用。不同的 UCN 可见光催化降解 RhB 的结果见图 11(a),由图可见,光催化降解 RhB 进行 15 min 时,UCN₅₈₀₋₅₊₁、UCN₅₈₀₋₅、UCN₅₅₀₋₁₀、UCN₅₅₀₋₁₀₊₁ 降解率分别为 93.5%、90.3%、78.0%和 91.7%,由低到高增加,其中有三种催化剂的降解率已达 90% 以上,相比于 BCN 的速率常数 0.00238 min⁻¹,其降解速率常数分别为 0.235、0.171、0.137、0.185 min⁻¹和,分别增加了 98、72、58 和 77 倍。

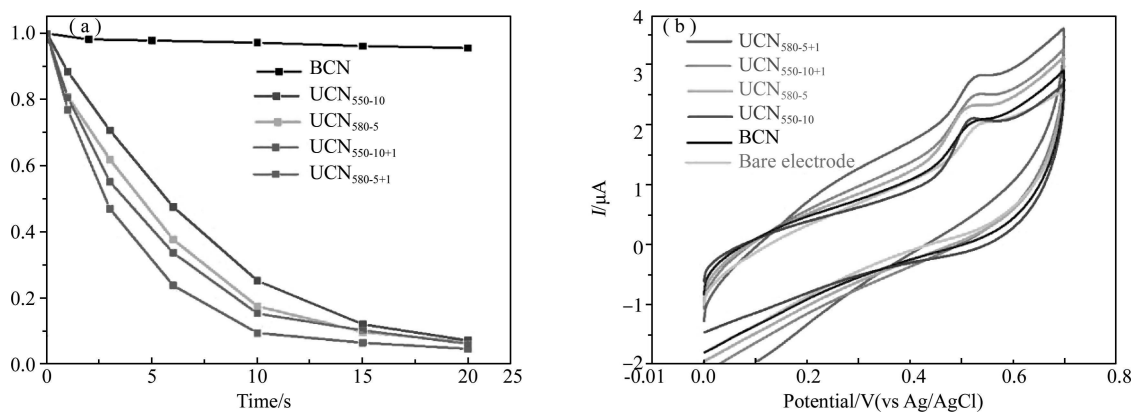


图 11 UCN 样品 (a)RhB 降解速率曲线; (b) TBPPA 的循环伏安响应图

UCN 对 TBPPA 电催化循环伏安响应结果见图 11(b), TBPPA 在 UCN₅₅₀₋₁₀, UCN₅₈₀₋₅, UCN₅₅₀₋₁₀₊₁, UCN₅₈₀₋₅₊₁ 修饰电极上的响应分别是 BCN 的 1.06、1.1、1.2 和 1.4 倍。说明 UCN 的电催化活性明显提高,这与 FS、EIS、瞬时光电流、比表面积等测试结果吻合。

3 结论

本文当中采用价格低廉、无毒无害的液氮作为剥离试剂来替代有机试剂超声剥离, CN 通过高温-快速气化联合的方法进行剥离,采用新方法制备的 CN 超薄片厚度仅为 0.68 nm,其比表面积高达 186 m²/g,同时层间距变小,提高了光生电子空穴分离效率,减弱了光生电子传输阻力。与此同时新方法制备的 CN 超薄片带隙宽度提升至 2.96 eV,在降解有机污染物 RhB 的实验中,其降解速率提升了近 100 倍。新合成的方法具有合成便捷,成本低,环保和适合工业大规模制备,该方法克服了现有 CN 超薄片制备方法的诸多缺点,找到了一条低成本制备单层 CN 的路线。

参 考 文 献

- [1] KNIEKE C, BERGER A, VOIGT M, et al. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination [J]. Carbon, 2010, 48 (11): 3196-3204.
- [2] GUPTA A, SAKTHIVEL T, SEAL S. Recent development in 2D materials beyond graphene [J]. Progress in Materials Science, 2015, 73: 44-126.
- [3] 胡耀娟, 金娟, 张卉, 等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2073-2086.
- [4] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. Physical Review Letters,

2006, 97(18): 187401.

- [5] SCHWIERZ F. Graphene transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(7): 487-496.
- [6] LI D, KANER R B. Graphene-based materials [J]. *Science*, 2008, 320(5880): 1170-1171.
- [7] SUN Z, LIAO T, DOU Y, et al. Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1-9.
- [8] WU J, LIU M, CHATTERJEE K, et al. Exfoliated 2D transition metal disulfides for enhanced electrocatalysis of oxygen evolution reaction in acidic medium [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(9): 1500669.
- [9] VENKATESHALU S, GRACE A N. MXenes-A new class of 2D layered materials: Synthesis, properties, applications as supercapacitor electrode and beyond [J]. *Applied Materials Today*, 2020, 18: 100509.
- [10] TAO W, ZHU X, YU X, et al. Black phosphorus nanosheets as a robust delivery platform for cancer theranostics [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(1): 1603276.
- [11] MANNIX A J, KIRALY B, HERSAM M C, et al. Synthesis and chemistry of elemental 2D materials [J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, 1(2): 1-14.
- [12] WANG L Y, WANG K H, HE T T, et al. Graphitic carbon nitride-based photocatalytic materials: preparation strategy and application [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 8(43): 16048-16085.
- [13] 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.
- [14] WEN J, XIE J, CHEN X, et al. A review on CN-based photocatalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 391: 72-123.
- [15] 彭小明, 罗文栋, 胡锋平, 等. 石墨类氮化碳改性方法的研究进展 [J]. *水处理技术*, 2019, 45(12): 1-6.
- [16] XIONG T, CEN W, ZHANG Y, et al. Bridging the CN interlayers for enhanced photocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(4): 2462-2472.
- [17] XU J, WANG G, FAN J, et al. CN modified TiO₂ nanosheets with enhanced photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 77-84.
- [18] YADAV R M, KUMAR R, ALIYAN A, et al. Facile synthesis of highly fluorescent free-standing films comprising of graphitic carbon nitride (CN) nanolayers [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44: 2644-2651.
- [19] ZHOU X, ZOU J, ZHANG S, et al. Preparation and application of CN-ZnS-DNA nanocomposite with enhanced electrocatalytic activity [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(2): 287-295.
- [20] KANG S F, HE M F, CHEN M Y, et al. Ultrafast plasma immersion strategy for rational modulation of oxygen-containing and amino groups in graphitic carbon nitride [J]. *Carbon*, 2020, 159: 51-64.
- [21] GE F Y, XU Y G, ZHOU Y H, et al. Surface amorphous carbon doping of carbon nitride for efficient acceleration of electron transfer to boost photocatalytic activities [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507(30): 145145.
- [22] 尤欢, 张同, 韩长存. AuPd/CN 复合光催化剂可控制备及其光催化分解水产氢性能研究 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2018, 31(3): 1-6.
- [23] GUO S, TANG Y, XIE Y, et al. P-doped tubular CN with surface carbon defects: universal synthesis and enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 664-671.
- [24] CHU K, LIU Y, LI Y, et al. 2D/2D interface engineering of MoS₂/C₃N₄ heterostructure for promoted electrocatalytic nitrogen fixation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7081-7090.
- [25] LIU C, HUANG H, CUI W, et al. Band structure engineering and efficient charge transport in oxygen substituted CN for superior photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 115-124.
- [26] LIU M, XIA P, ZHANG L, et al. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of CN nanosheets via optimal photodeposition of Pt as cocatalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 10472-10480.
- [27] CUI J, QI D, WANG X. Research on the techniques of ultrasound-assisted liquid-phase peeling, thermal oxidation peeling and acid-based chemical peeling for ultra-thin graphite carbon nitride nanosheets [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 48: 181-187.

- [28] 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.
- [29] WU C Z, LU X L, XU K, et al. Facile one step method realizing scalable production of CN nanosheets and study of their photocatalytic H₂ evolution activity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(44): 18924-18928.
- [30] 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.
- [31] XU Y G, XIE M, HUANG S Q, et al. High yield synthesis of nano-size CN derivatives by a dissolve-regrowth method with enhanced photocatalytic ability [J]. RSC Advances, 2015, 5(33): 26281-26290.
- [32] KIM J S, OH J W, WOO S I. Investigation for the effects of ball milling process on the physical characteristics, the behaviors of carriers and the photocatalytic activity of sulfur doped g-C₃N₄ [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(8): 5485-5495.
- [33] NIU P, ZHANG L, LIU G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(22): 4763-4770.
- [34] ZHAO H, YU H, 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: 46-50.
- [35] FANG L J, LI Y H, LIU P F, et al. Facile fabrication of large-aspect-ratio CN nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(3): 2039-2043.
- [36] 阎鑫, 惠小艳, 闫从祥, 等. 类石墨相氮化碳二维纳米片的制备及可见光催化性能研究 [J]. 材料导报, 2017, 31(9): 77-80.
- [37] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of CN fabricated by directly heating melamine [J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [38] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. Nature Materials, 2009, 8: 76-80.
- [39] ZHANG G, ZHANG J, ZHANG M, et al. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(16): 8083-8091.
- [40] 叶仕雄, 舒庆. 硝酸活化三聚氰胺前驱体对 CN 结构和可见光催化性能的影响 [J]. 无机化学学报, 2020, 36(1): 1-10.