

Research Development on Graphitic Carbon Nitride Nanosheets

Lu Chen, Xuan Wang, Li Song, Huanhuan Song, Yongping Zhang*

Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing
Email: [*zhangyyping@yahoo.com](mailto:zhangyyping@yahoo.com)

Received: May 7th, 2015; accepted: May 25th, 2015; published: May 28th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Two-dimensional nanosheets have attracted extensive interests in searching breakthrough of scientific theory and practical application due to their unique structure and extraordinary property. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) nanosheets, typical layered materials, have found application in the fields of energy, environment and biology because of its distinctive electronic structure and excellent properties. The fabrication, structure, property and application of materials are closely interrelated. In this paper, we review the fabricate methods, their corresponding structure and property of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets, and then highlight its applications as energy storage materials, sensors and visible-light-driven photocatalyst. Finally, we prospect the research and development trend of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets.

Keywords

$g\text{-C}_3\text{N}_4$, Nanosheets, Photoelectric Properties, Visible-Light-Driven Photocatalyst

石墨相氮化碳纳米片的研究进展

陈露, 王轩, 宋礼, 宋欢欢, 张永平*

西南大学材料与能源学部, 重庆
Email: [*zhangyyping@yahoo.com](mailto:zhangyyping@yahoo.com)

收稿日期: 2015年5月7日; 录用日期: 2015年5月25日; 发布日期: 2015年5月28日

*通讯作者。

摘要

二维层状纳米材料由于具有独特的结构和优异性能吸引人们进行科学理论和实际应用方面的探索。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)纳米片作为一种典型的层状材料,因其特殊的电子结构和优异的性能得到了能源、环境和生物等研究领域的广泛关注。材料制备、结构、性能及应用相互关联和影响,本文试图对g-C₃N₄纳米片的制备方法,相应的结构及其光电性质进行评述,并对g-C₃N₄纳米片在储能材料、传感器和可见光催化剂等方面的应用作了简要介绍,最后展望g-C₃N₄纳米片研究的发展趋势。

关键词

g-C₃N₄, 纳米片, 光电性质, 可见光催化剂

1. 引言

二维层状纳米材料由于具有独特的结构而拥有巨大的理论和实际应用价值[1],近年来被广泛应用于电子器件[2]-[4]、传感器[5]、能量存储装置[6]和催化剂载体[7]等方面。2004年英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov [8]首次从块体石墨上成功分离出石墨烯,其突出的性能迅速激发了科学家们浓厚的兴趣,掀起了一股研究的热潮[9]-[12]。

在继石墨烯之后,各种二维层状材料也陆续涌现出来[13]-[15]。而日益严重的能源短缺和环境恶化的形势,对二维层状材料的性能提出了更多的要求。石墨烯虽然拥有众多优异特性,但是零能带间隙限制了其在催化等方面的应用。2009年福州大学的王心晨教授课题组[16]证实石墨相氮化碳在可见光下可以催化水产生氢气,这无疑又为能源、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,随后也取得了一定的成果[17][18]。

石墨相氮化碳可能存在两种稳定结构,分别以三嗪环(C₃N₃)和七嗪环(C₆N₇)为基本结构单元无限延伸形成网状结构 g₁-C₃N₄ 和 g₂-C₃N₄ (图 1),层与层之间依靠弱的范德瓦尔斯键结合,层间距为 0.326 nm。在这两种结构中,C、N 原子均以 sp² 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[16][19]。Kroke 等[20]经过计算,发现 g₂-C₃N₄ 比前者更稳定。不过在实际反应中,g-C₃N₄ 的结构会受到制备方法、反应前驱物等诸多因素的影响。

与石墨烯零能带隙不同,g-C₃N₄ 体材料、多层和单层都具有禁带宽度,是一种新型的非金属有机半导体。体相 g-C₃N₄ 的能带结构如图 2(a)所示[16],其最高占据分子轨道(HOMO)由 N p_z 轨道组成,最低未占据分子轨道(LUMO)由 C p_z 轨道组成,它们之间存在约为 2.7 eV 的禁带宽度,因此 g-C₃N₄ 可以吸收太阳光谱中波长小于 475 nm 的蓝紫光[16][21]。相比只能在紫外光驱动下发生光催化反应的传统光催化剂 TiO₂,g-C₃N₄ 拓宽了对太阳光谱的利用,有效实现了对可见光的响应和吸收。并且可以通过和金属元素复合形成稳定界面,从而提高光载流子的分离效率,有效地改善可见光的利用率。

正是 g-C₃N₄ 独特的电子结构和优异的化学稳定性使其成为二维材料中的新秀,而 g-C₃N₄ 纳米片更是因其庞大的比表面积、较多的活性位点以及快速的电子-空穴分离速率(图 2(b)) [22]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。

材料制备、结构、性能及应用相互关联和影响,本文试图对 g-C₃N₄ 纳米片的制备方法,相应的结构及其光电性质进行评述,并对 g-C₃N₄ 纳米片在储能材料、传感器和可见光催化剂等方面的应用作了简要介绍,最后展望 g-C₃N₄ 纳米片研究的发展趋势。

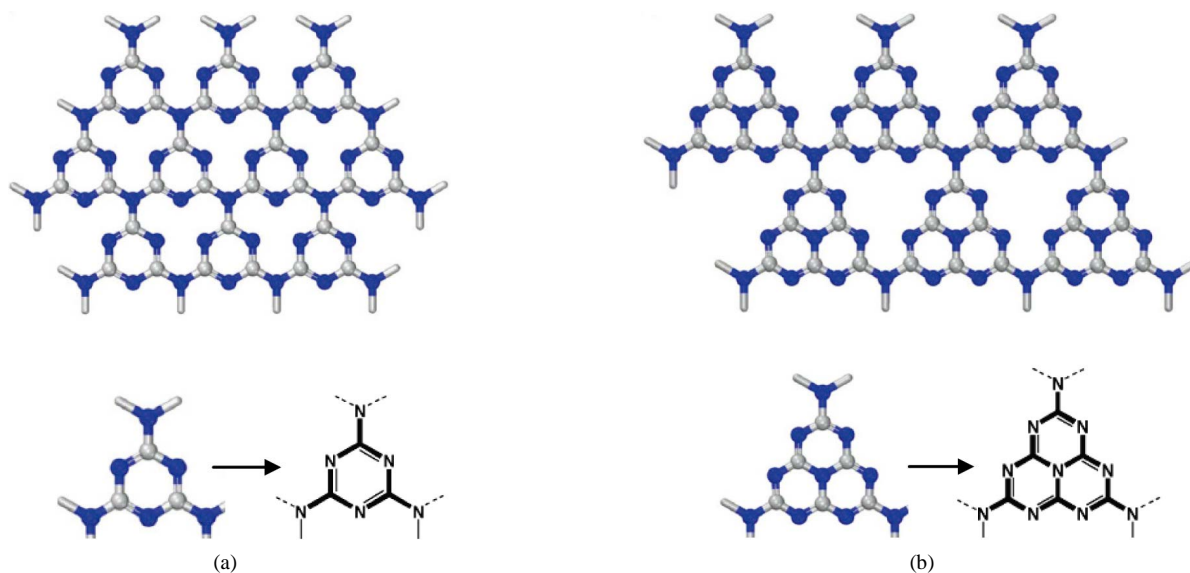


Figure 1. The two structures proposed of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (a) $g_1\text{-C}_3\text{N}_4$ based on $s\text{-triazine}$ and (b) $g_2\text{-C}_3\text{N}_4$ based on tri-s-triazine
图 1. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 两种可能的化学结构(a)基于 C_3N_3 的 $g_1\text{-C}_3\text{N}_4$ 和(b)基于 C_6N_7 的 $g_2\text{-C}_3\text{N}_4$

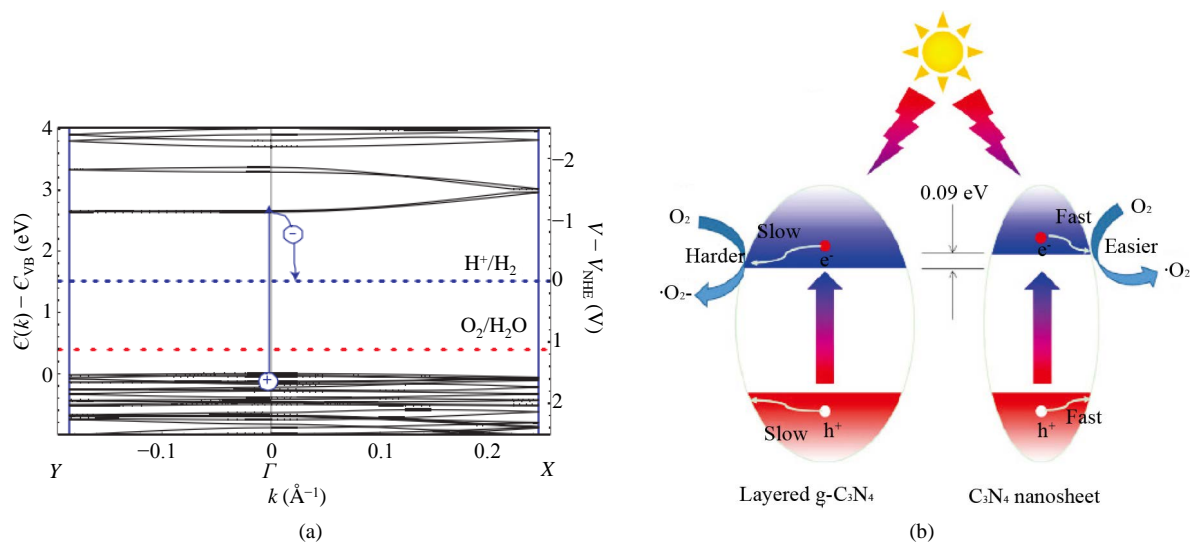


Figure 2. The energy band structure of (a) bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanaosheets

图 2. (a) 体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和(b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的能带结构

2. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备方法

目前, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备方法主要包括化学氧化法、液相剥离法和气体疏松法等。这些方法虽然都能制备出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 但是也各自存在着一定的不足之处, 无法同时满足尺寸大、结晶度好、纳米片层数可控、操作简单、周期短、成本低等要求, 和实际的工业合成还有一定的差距, 因此 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备仍然是今后研究的重点。

2.1. 化学氧化法

化学氧化法是指层状材料在与其他物质作用时发生氧化, 使得层与层之间的作用力减弱而层间结构不会被破坏, 从而达到减小材料厚度的目的。

Niu 课题组[23]以双氰胺为前驱体, 将其加热到 550°C 保温 4 h, 制备出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 体材料。然后将所得的体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在空气中焙烧 2 h, 冷却后即可得到厚度约为 2 nm 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。在空气中加热时, 体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料层与层之间的分子作用力减弱甚至消失, 因而 C-N 原子层会逐渐从块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上脱离, 使其越来越薄从而得到纳米片(图 3)。当然 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层内的基本结构单元之间的共价键也会受到一定的影响而有少许发生断裂。而 Chen 等人[24]同样是预先制备好体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 紧接着将其与硝酸溶液混合, 旋转振荡 24 h 后离心并用流水反复清洗直至溶液呈中性, 接着在低压下蒸发得到粘稠悬浮液, 最后将悬浮液转移到玻璃等基体上在空气中烘干得到半透明的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜, 这种薄膜在各种环境下表现出相当高的稳定性。虽然在化学处理前后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构依然保持不变, 但是粒子大小却发生了很大变化[25]。

化学氧化法对设备要求低、产量高, 但所得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片结晶度不高、尺寸小而且纳米片厚度不易控制, 因此只能用来合成质量不高的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。

2.2. 液相剥离法

自从石墨烯通过微机械剥离法从石墨上被成功剥离后[8], 科学家们深受启发, 对层状材料的剥离法进行了大量的研究[26], $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片随后也被列入其中。

Zhang 等人[27]将体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末放入适量水中, 通过超声波分离 10 h, 反应原理如图 4 所示。在超声分离的过程中, 充分利用了水分子的界面能破坏 C-N 原子层间的范德瓦尔斯键, 接下来为便于收集纳米片, 将超声分离后的悬浮液离心 30 min 后得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 借助原子力显微镜检测其平均厚度约为 2.5 nm, 相当于 7 层 C-N 原子层。

Zhao 团队[28]根据化学氧化法将块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在空气中焙烧 3 h, 在得到厚度为 2.5 nm 的纳米片后再将其溶于异丙醇溶液中, 超声分离 8 h, 经过离心干燥后发现纳米片厚度为超声分离前的五分之一, 即 0.5 nm, 仅相当于一层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的厚度(图 5)。

考虑到溶剂分子对分离体相材料的重要性(图 6) [29], Lin 等人[22]分别用乙醇、异丙醇及二甲基甲酰胺和水混合来溶解 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 体材料。作者发现将上述醇类和水以不同的体积比混合可以调节 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的浓度。以乙醇为例, 当乙醇体积分数为 25% 时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 悬浮液的浓度达到饱和, 此时所需的剥离能最低[26] [30]。将饱和悬浮液用超声波振荡 10 h 后得到厚度仅为 0.38 nm 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 成功地分离出了单原子层的纳米片, 而且所制得的纳米片保持了体相材料完整的结构。

不同于石墨的是, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在自然界中并不存在, 因此采用液相分离法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片时, 需要预先合成块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 另外, 后续的超声分离及离心收集等步骤比较耗时。虽然所制得的纳米片厚度小, 而且保持了体相材料完整的晶体结构和相同的化学组成, 但是液相分离法存在操作繁琐、制备周期长、成本高等缺点。因此这种方法不适用于工业上大批量生产 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 只能用于实验室合成。

2.3. 气体疏松法

气体疏松法是利用反应物在反应过程中持续不断产生的大量气体使体相材料变得松软同时产生多孔结构的一种方法。

Dong 课题组[31]将尿素放在加盖的坩埚中, 然后在马弗炉中对坩埚加热, 加热温度分别 400°C、450°C、500°C、550°C、575°C、600°C, 保温 2 h 冷却后用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察发现, 加热温度为 400°C 时不能制得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 当温度升高到 450°C 时样品出现了与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相吻合的成分。而当继续升温至 575°C 时所得样品为理想的松软层片状, 似银耳一般有着不太规则的形状, 而且, 在纳米片上布满了小孔。另外, 经过进一步的检测, 发现大面积的纳米片厚度在 20 nm 左右。不过有关尿素聚合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的机理尚不是很明确, 需要更进一步的研究。

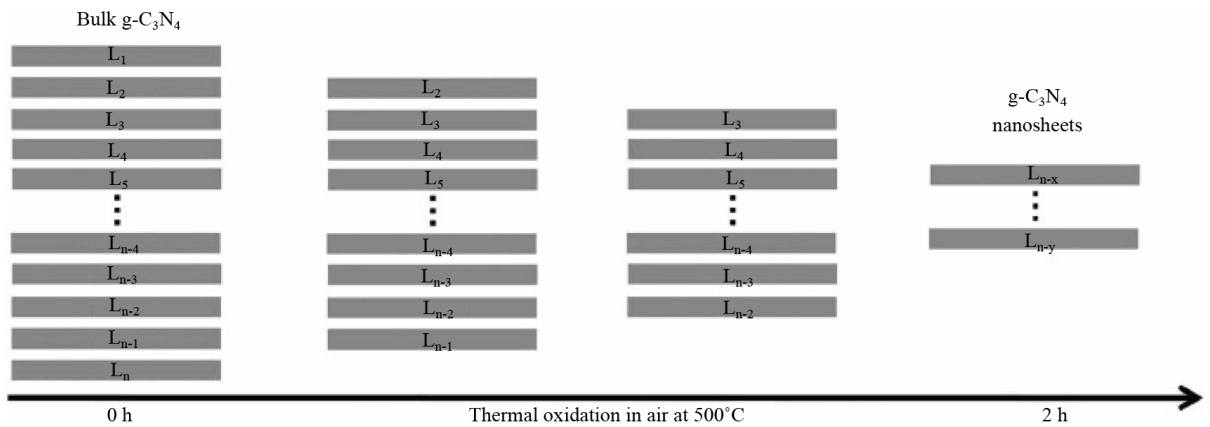


Figure 3. The thermal oxidation etching scheme of bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$

图 3. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在空气中的热氧化刻蚀过程

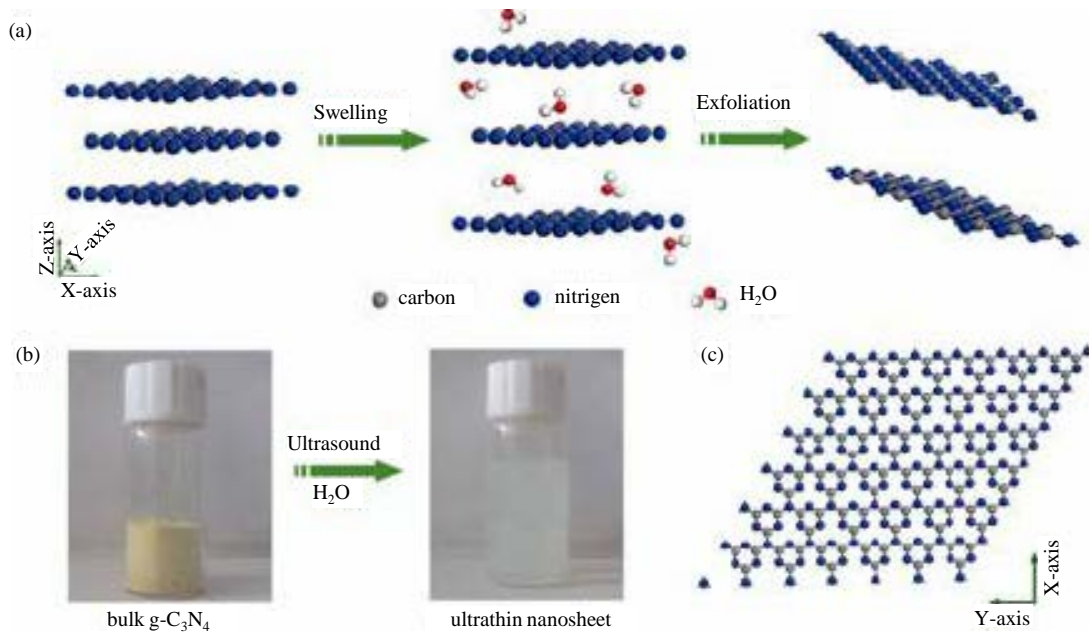


Figure 4. The liquid exfoliation method for the preparation of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets

图 4. 液相剥离法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片

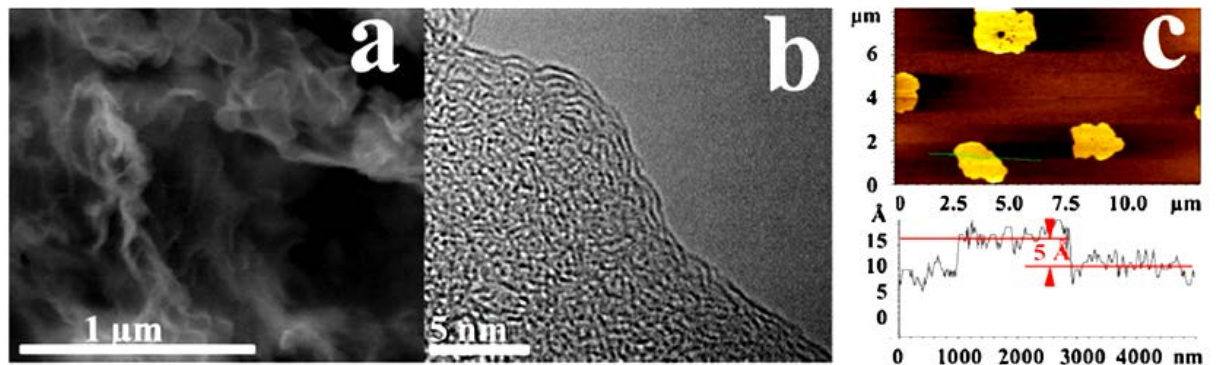


Figure 5. Morphology of the single layer $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (a) SEM image; (b) TEM image; (c) AFM image

图 5. 单原子层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的(a) 扫描电子显微镜图; (b) 透射电子显微镜图; (c) 原子力显微镜图



Figure 6. The influence mechanism of solvent molecules to prepare $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with liquid exfoliation method
图 6. 液相分离法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片时溶剂的影响机理

在此基础之上, Lu 等人[32]利用双氰胺作为反应前躯体, 在其中加入氯化铵粉末, 充分混合后放入坩埚, 在马弗炉中加热至 550°C 保温 4 h, 冷却后得到厚度为 3.1 nm 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 有关合成过程如图 7 所示。作者强调将双氰胺和氯化铵充分混合是成功制得纳米片的关键。这是因为将二者充分混合能够使氯化铵在受热过程中分解产生的 NH_3 和 HCl 气体充分发挥气体模板的作用, 促使双氰胺在聚合的过程中不聚集成块状而是形成比较松散的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。作者认为氯化铵在整个反应过程中只是作为动态模板, 并没有参与合成反应, 但是具体的反应过程还有待探索。

与上述两种方法相比, 气体疏松法不需要预先制备好体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 因此操作过程简单、制备周期短, 而且适用于大批量生产, 但是这种方法还不是太成熟, 只能在一定程度上减小材料的厚度, 难以得到比较薄和厚度可控的纳米片。

3. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的光电性质

在近年来涌现出的众多层状材料中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 因其独特的电子结构和能带特征而表现出优异的热、光、电等性质。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片已经被证实具有良好的热化学稳定、气体传感、光致发光、可见光催化以及电学性能, 为其在各领域的应用奠定了良好的基础。尤其是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的光电性质决定了其最具潜力的可见光催化性能, 因此研究其光电性质具有重要意义。

3.1. 光学性质

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可以吸收太阳光谱中波长小于 475 nm 的光[16] [21], 在紫外光的照射下可以发出蓝紫光。当纳米片层数减少时, 其价带和导带边界会向相反方向偏移, 产生量子限域效应[33], 使得纳米片本征吸收带发生蓝移现象, 这与宽而强的光致发光现象相吻合[22] [34], 表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的厚度减小时, 会表现出更强的光吸收和光响应性, 有利于提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的光催化性能。

3.2. 电学性质

传统的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 体材料是不导电的, 而 Niu 等[23]在单个 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片中却检测到明显的电流。这是因为在化学氧化后残余的聚合单元在大量存在的氢键作用下连接成平面结构, 为电荷传输提供了必要通道, 这也证明了其中的 Pt^{4+} 被还原成金属 Pt 的事实。同时, 当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 厚度变薄时, 由于电荷运动阻力的减小和传输速度的提高[35], 延长了电荷的寿命[23], 从而有效地抑制了光生电子-空穴对的复合, 而且还会缩短电荷运动到表面的垂直距离[36], 将电荷限定在纳米片表面的边缘位置, 大大提高了量子效率, 可以很好地改善 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的催化性能。

4. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的应用

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片因其优异的稳定性以及特殊的光电性能而在被广泛用于催化剂载体、储能材料、传感

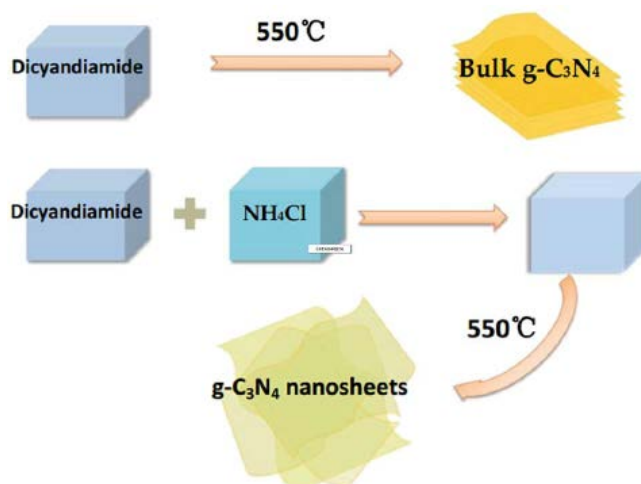


Figure 7. Schematic illustration of the synthesis process of the bulk and ultrathin nanosheets of g-C₃N₄

图 7. 块状 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄ 纳米片的合成过程示意图

器和可见光催化剂等方面。早在 2008 年 Deifallah 等[37]通过理论计算就预言了层状材料 g-C₃N₄ 纳米片将具有广阔的应用前景。

4.1. 载体和储能材料

g-C₃N₄ 纳米片由于具有良好的化学稳定性和较高的比表面积而在各种载体和储能材料方面具有较大潜力。

Singh 等[38]在 g-C₃N₄ 表面负载金,将制得的 Au/g-C₃N₄ 用于实现 CO 的氧化。Deng 等[39]将钴原卟啉 IX 负载到 g-C₃N₄ 纳米片上研究对过氧化氢的还原能力,发现其能提供很大的催化动力,同时表现出相当高的催化活性。而 Lin 等[40]在 g-C₃N₄ 纳米片上负载抗癌药物阿霉素并成功将其传输到癌细胞中,其负载容量可达 18,200 mg·g⁻¹。Park 团队[41]则利用硬模板法制备的多孔 g-C₃N₄ 纳米片来储存氢气,由于具有较大的比表面积,g-C₃N₄ 纳米片对氢气表现出较好的储存效果。

4.2. 传感器

g-C₃N₄ 纳米片由于表面含有大量的-NH、-NH₂ 等基团和良好的光致发光性能,近年来在被广泛应用于气体和生物等各种传感器中。

Mane 等[42]将多孔 g-C₃N₄ 纳米片与天平组装设计成气体传感器,对大气中的有机气体进行检测,结果表明传感器对甲酸气体的灵敏度最高。Zhang 团队[27]用液相剥离法制备得到水溶性的 g-C₃N₄ 纳米片,其光致发光量子效率高达 19.6%,而且对 pH 的变化表现出自发的光致发光强度变化响应。同时,g-C₃N₄ 纳米片还表现出良好的生物相容性,可用于生物成像。在此基础上, Lin 等[40]利用 g-C₃N₄ 纳米片对 pH 的响应成功对抗癌药物实现了可控吸附和释放,极大地推动了 g-C₃N₄ 纳米片在生物医药领域的应用。

4.3. 可见光催化剂

g-C₃N₄ 纳米片因其独特的能带结构在可见光下可以催化水产氢、分解有机污染物甚至能分解病菌,被作为一种新型的不含金属组分的可见光催化剂广泛地应用于光催化领域。

Yang 等[43]在液相剥离法的基础上制备出了厚度为 2 nm 的 g-C₃N₄ 纳米片,在波长为 420 nm 的可见光照射下,g-C₃N₄ 纳米片催化水分解产生氢气的速率为 93 μmol·h⁻¹,而且催化活性在很长时间内都没有

明显衰减。其产氢速率和入射光的波长也密切相关, 参照 Zou 等[44]的方法可测量出催化剂的产氢量子效率为 3.75%。Martain 等[45]以尿素为前驱体合成出的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片光催化分解水其产氢量高达 $20,000 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 在可见光下产氢量子效率为 26.5%, 比目前几乎所有的光催化剂要高得多[46] [47]。作者还对催化强化机理进行了详细研究, 他们发现含氧的前驱物有助于降低质子化状态, 提高聚合度, 从而使得催化效果得到明显提高。在此之后, Cao 等[48]则将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片与 CdS 复合, 发现用所制备的二元复合物来光催化分解水时, 其产生氢气的速率大大提高, 最高可达到未复合前的 115 倍。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片除了能用于光催化分解水产氢外, 还由于其在可见光下可以产生超氧自由基用于分解有机污染物而在环境污染问题中具有较大的前景。

Lin 等[22]用液相分离法制备的单原子层的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片来选择性氧化苯甲醇, 发现随着温度的升高, 催化剂活性也明显提高, 在温度为 353 K 时对苯甲醇表现出极高的选择性, 其转化率达到 19.4%。另外, 作者将其用来分解有机物罗丹明也表现出了较好的催化效果。这是源于单层结构有利于反应分子的接触, 从而促进了表面催化剂与基体的氧化还原反应[49]。在此基础上, Zhang 等[50]用同样的方法合成了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 在可见光照射下利用其分解罗丹明等有机物, 发现在 60 min 内即可将罗丹明分解 93.1%, 是用 SnS_2 纳米片分解罗丹明速度的 1.2 倍。作者还将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片与 SnS_2 纳米片复合制得催化效果更好的催化剂, 在 20 min 内可以分解掉全部的罗丹明。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片不仅能分解有机物, 对无机物同样起作用。Wang 等[51]还用单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片来光催化氧化氨水, 相比于中性或酸性环境, 其催化活性在碱性溶液中最高。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在可见光照射下还可用来分解某些生物细菌。Zhao 等[28]用可见光照射单原子层厚度的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 发现在 4 h 内 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片可将 $2 \times 10^7 \text{ cfu}\cdot\text{mL}^{-1}$ 大肠杆菌全部分解并且自身催化活性仍然保持不变(图 8)。同时, 作者还对反应机制作了进一步研究。他们在大肠杆菌中分别加入碘化钾、异丙醇和铬来检测活性氧化基团[52], 结果表明氢离子在分解大肠杆菌的过程中起了主要作用。这一研究有效地推动了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在生物领域的应用。

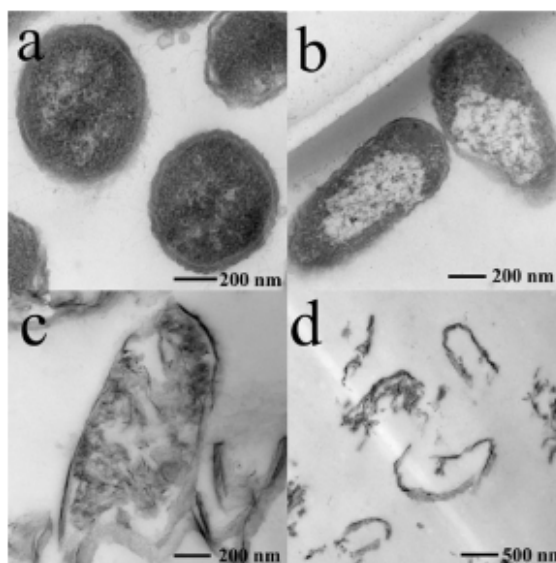


Figure 8. TEM images of *E. coli* before and after photocatalytic disinfection (a) before irradiation, and after irradiation for (b) 4 h (c) 8 h (d) 12 h

图 8. 大肠杆菌在光催化分解前后的透射电子显微镜图(a)照射前和照射后(b) 4 h (c) 8 h (d) 12 h

5. 结论与展望

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片因其独特的电子结构和优异的化学稳定性以及较大的比表面积和更快的电子-空穴分离速率而引起了科学家们浓厚的兴趣。目前制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片有化学氧化法、液相剥离法和气体疏松法等多种方法, 其中, 液相剥离法由于可以制备出单原子层的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 因而一直备受青睐, 成为实验室合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的主要方法。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在作为各种催化剂载体和储能材料、传感器材料, 应用在光催化水、分解各种有机物甚至是生物细菌等方面表现出极大的潜力, 具有非常广阔的应用前景。

材料制备、结构、性能及应用相互关联和影响, 是材料科学研究的关键问题。在纳米尺度下结构的微小变化可以极大地影响材料的性能, 这个问题显得尤为重要。进一步探究反应的物理化学机理, 将目光聚焦在纳米片的可控制备上来, 建立起材料结构和性能的关联性。另外, 可以将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片与其他材料复合来改变其化学组成和能带结构。而在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的应用方面, 面对严峻的能源短缺和环境污染形势, 研究工作者们将会重点关注 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在储能材料、光催化、药物载体以及生物灭菌等方面的研究, 尤其是需要进一步提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在可见光下的催化性能, 使其成功地运用于工业生产中。

基金项目

中央高校基本科研业务费专项资金资助, 编号: XDJK2015D001。

参考文献 (References)

- [1] Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V. and Geim, A.K. (2005) Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**, 10451-10453.
- [2] Osada, M. and Sasaki, T. (2009) Exfoliated oxide nanosheets: New solution to nanoelectronics. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 2503-2511.
- [3] Osada, M. and Sasaki, T. (2012) Two-dimensional dielectric nanosheets: Novel nanoelectronics from nanocrystal-building blocks. *Advanced Materials*, **24**, 210-228.
- [4] Wang, H.Q., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J.N. and Strano, M.S. (2012) Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, **7**, 699-712.
- [5] Li, H., Wu, J., Yin, Z.Y. and Zhang, H. (2014) Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS_2 and WSe_2 nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, **47**, 1067-1075.
- [6] Peng, X., Peng, L.L., Wu, C.Z. and Xie, Y. (2014) Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, **43**, 3303-3323.
- [7] Yang, S.D., Shen, C.M., Liang, Y.Y., Tong, H., He, W., Shi, X.Z., Zhang, X.G. and Gao, H.J. (2014) Graphene nanosheets-polypyrrole hybrid material as a highly active catalyst support for formic acid electro-oxidation. *Nanoscale*, **3**, 3277-3284.
- [8] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. (2014) Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306**, 666-669.
- [9] Lemme, M.C., Echtermeyer, T.J., Baus, M. and Kurz, H. (2007) A graphene field-effect device. *IEEE Electron Device Letters*, **28**, 282-284.
- [10] Zhang, Y.B., Tang, T.T., Girit, C., Hao, Z., Martin, M.C., Zettl, A., Crommie, M.F., Shen, Y.R. and Wang, F. (2009) Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, **459**, 820-823.
- [11] Mayorov, A.S., Gorbachev, R.V., Morozov, S.V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomarenko, L.A., Blake, P., Novoselov, K.S., Watanabe, K., Taniguchi, T. and Geim, A.K. (2011) Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Letters*, **11**, 2396-2399.
- [12] Lee, J., Ha, T.J., Parrish, K.N., Chowdhury, S.F., Li, T., Dodabalapur, A. and Akinwande, D. (2013) High-performance current saturating graphene field-effect transistor with hexagonal boron nitride dielectric on flexible polymeric substrates. *IEEE Electron Device Letters*, **34**, 172-174.
- [13] Son, J.S., Wen, X.D., Joo, J., Chae, J., Baek, S., Park, K., Kim, J.H., An, K., Yu, J.H., Kwon, S.G., Choi, S.H., Wang, Z.W., Kim, Y.W., Kuk, Y., Hoffmann, R. and Hyeon, T. (2009) Large scale soft colloidal template synthesis of 1.4 nm

- thick CdSe nanosheets. *Angewandte Chemie*, **121**, 6993-6996.
- [14] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V. and Kis, K. (2011) Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, **6**, 147-150.
- [15] Bhandavat, R., David, L. and Singh, G. (2012) Synthesis of surface-functionalized WS₂ nanosheets and performance as Li-ion battery anodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 1523-1530.
- [16] Wang, X.C., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J.M., Domen, K. and Antonietti, M. (2009) A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, **8**, 76-80.
- [17] Wang, X.C., Nishihara, Y., Lu, D., Antonietti, M. and Domen, K. (2009) Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 4940-4947.
- [18] Zhang, J.S., Chen, X.F., Takanabe, K., Maeda, K., Domen, K., Epping, J.D., Fu, X.Z., Antonietti, M. and Wang, X.C. (2010) Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 441-444.
- [19] Molina, B. and Sansores, L.E. (1999) Electronic structure of six phases of C₃N₄. *Modern Physics Letters B*, **13**, 193-201.
- [20] Kroke, E., Schwarz, M., Horath-Bordon, E., Kroll, P., Noll, B. and Norman, A.D. (2002) Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures. *New Journal of Chemistry*, **26**, 508-512.
- [21] Wang, X.C., Blehert, S. and Antonietti, M. (2012) Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis. *ACS Catalysis*, **2**, 1596-1606.
- [22] Lin, Q.Y., Li, L., Liang, S.J., Liu, M.H., Bi, J.H. and Wu, L. (2015) Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**, 135-142.
- [23] Niu, P., Zhang, L.L., Liu, G. and Cheng, H.M. (2012) Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. *Advanced Functional Materials*, **22**, 4763-4770.
- [24] Chen, L.C., Huang, D.J., Ren, S.Y., Dong, T.Q., Chi, Y.W. and Chen, G.N. (2013) Preparation of graphite-like carbon nitride nanoflake film with strong fluorescent and electrochemiluminescent activity. *Nanoscale*, **5**, 225-230.
- [25] Groenewolt, M. and Antonietti, M. (2013) Synthesis of g-C₃N₄ nanoparticles in mesoporous silica host matrices. *Advanced Materials*, **17**, 1789-1792.
- [26] Coleman, J.N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S.D., King, P.J., Khan, U., Young, K., Gaucher, A., De, S., Smith, R.J., Shvets, I.V., Arora, S.K., Stanton, G., Kim, H.Y., Lee, K., Kim, G.T., Duesberg, G.S., Hallam, T., Boland, J.J., Wang, J.J., Donegan, J.F., Grunlan, J.C., Moriarty, G., Shmeliov, A., Nicholls, R.J., Perkins, J.M., Grieveson, E.M., Theuwissen, K., Mccomb, D.W., Nellist, P.D. and Nicolosi, V. (2014) Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, **331**, 568-571.
- [27] Zhang, X.D., Xie, X., Wang, H., Zhang, J.J., Pan, B.C. and Xie, Y. (2014) Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 18-21.
- [28] Zhao, H.X., Yu, H.T., Quan, X., Chen, S. and Zhang, Y.B. (2014) Fabrication of atomic single layer graphitic-C₃N₄ and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **152**, 46-50.
- [29] Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M., Strano, M.S. and Coleman, J.N. (2013) Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, **340**, 1421-1439.
- [30] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z.Y., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferreri, A.C. and Coleman, J.N. (2008) High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, **3**, 563-568.
- [31] Dong, F., Wu, L.W., Sun, Y.J., Fu, M., Wu, Z.B. and Lee, S.C. (2011) Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 15171-15174.
- [32] Lu, X.L., Xu, K., Chen, P.Z., Jia, K.C., Liu, S. and Wu, C.Z. (2014) Facile one step method realizing scalable production of g-C₃N₄ nanosheets and study of their photocatalytic H₂ evolution activity. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 18924-18928.
- [33] Alivisatos, A.P. (1996) Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, **271**, 933-937.
- [34] Xu, J., Zhang, L.W., Shi, R. and Zhu, Y.F. (2013) Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 14766-14772.
- [35] Zhao, H.X., Yu, H.T., Quan, X., Chen, S., Zhao, H.M. and Wang, H. (2014) Atomic single layer graphitic-C₃N₄: Fabrication and its high photocatalytic performance under visible light irradiation. *RSC Advances*, **4**, 624-628.

- [36] Mas-Balleste, R., Gómez-Navarro, C., Gómez-Herrero, J. and Zamora, F. (2011) 2D materials: To graphene and beyond. *Nanoscale*, **3**, 20-30.
- [37] Deifallah, M., McMillan, P. and Cora, F. (2008) Electronic and structural properties of two-dimensional carbon nitride graphenes. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 5447-5453.
- [38] Singh, J.A., Overbury, S.H., Dudney, N.J., Li, M. and Veith, G.B. (2012) Gold nanoparticles supported on carbon nitride: Influence of surface hydroxyls on low temperature carbon monoxide oxidation. *ACS Catalysis*, **2**, 1138-1146.
- [39] Deng, S.Y., Yuan, P.X. and Ji, X.B. (2015) Carbon nitride nanosheet-supported porphyrin: A new biomimetic catalyst for highly efficient bioanalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 543-552.
- [40] Lin, L.S., Cong, Z.X., Li, J., Ke, K.M., Guo, S.S., Yang, H.H. and Chen, G.N. (2014) Graphitic-phase C₃N₄ nanosheets as efficient photosensitizers and pH-responsive drug nanocarriers for cancer imaging and therapy. *Journal of Materials Chemistry B*, **2**, 1031-1037.
- [41] Park, S.S., Chu, S.W., Xue, C.F., Zhao, D.Y. and Ha, C.S. (2011) Facile synthesis of mesoporous carbon nitrides using the incipient wetness method and the application as hydrogen adsorbent. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 10801-10807.
- [42] Mane, G.P., Dhawale, D.S., Anand, C., Ariga, K., Ji, Q., Wahab, M.A., Mori, T. and Vinu, A. (2013) Selective sensing performance of mesoporous carbon nitride with a highly ordered porous structure prepared from 3-amino-1,2,4-triazine. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 2913-2920.
- [43] Yang, S.B., Gong, Y.J., Zhang, J.S., Zhan, L., Ma, L.L., Fang, Z.H., Vajtai, R., Wang, X.C. and Ajayan, P.M. (2013) Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light. *Advanced Materials*, **25**, 2452-2456.
- [44] Zou, F., Bozhilov, K., Dillon, R.J., Wang, L., Smith, P., Zhao, X., Bardeen, C. and Feng, P.Y. (2013) Active facets on titanium (III)-doped TiO₂: An effective strategy to improve the visible-light photocatalytic activity. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 6223-6226.
- [45] Martin, D.J., Qiu, K., Shevlin, S.A., Handoko, A.D., Chen, X.W., Chen, Z.X. and Tan, J. (2014) Highly efficient photocatalytic H₂ evolution from water using visible light and structure-controlled graphitic carbon nitride. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 9240-9245.
- [46] Maeda, K., Teramura, K., Lu, D., Takata, T., Saito, N., Inoue, Y. and Domen, K. (2006) Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, **440**, 295.
- [47] Maeda, K., Higashi, M., Lu, D., Abe, R. and Domen, K. (2010) Efficient non-sacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 5858-5868.
- [48] Cao, S.W., Yuan, Y.P., Fang, J., Shahjamali, M.M., Boey, Y.C., Barber, J., Loo, C.J. and Xue, C. (2013) *In-situ* growth of CdS quantum dots on g-C₃N₄ nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. *International Journal Hydrogen Energy*, **38**, 1258-1266.
- [49] Liang, S.J., Wen, L.R., Lin, S., Bi, J.H., Feng, P.Y., Fu, X.Z. and Wu, L. (2014) Monolayer HNb₃O₈ for selective photocatalytic oxidation of benzylic alcohols with visible light response. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 2951-2955.
- [50] Zhang, Z.Y., Huang, J.D., Zhang, M.Y., Yuan, Q. and Dong, B. (2015) Ultrathin hexagonal SnS₂ nanosheets coupled with g-C₃N₄ nanosheets as 2D/2D hetero junction photocatalysts toward high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**, 298-305.
- [51] Wang, H., Su, Y., Zhao, H.X., Chen, S., Zhang, Y.B. and Quan, X. (2014) Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia using atomic single layer graphitic-C₃N₄. *Environmental Science & Technology*, **48**, 11984-11990.
- [52] Wang, W.J., Yu, Y., An, T.C., Li, G.Y., Yip, H.Y., Yu, J.C. and Wong, P.K. (2012) Visible-light-driven photocatalytic inactivation of *E. coli* K-12 by bismuth vanadate nanotubes: Bactericidal performance and mechanism. *Environmental Science & Technology*, **46**, 4599-4606.