

高能微波辐照合成类石墨烯氮化碳 纳米片的结构特征

Structural feature of graphene-like graphitic carbon
nitride nanosheets synthesized *via* high-energy
microwave irradiation

邹婧叶¹, 余永志^{1,2}, 顾永攀¹, 岳夏薇¹, 孟江^{1,3},
李淑萍³, 王继刚^{1,3}

(1 东南大学 材料科学与工程学院江苏省先进金属材料重点
实验室, 南京 211189; 2 景德镇陶瓷大学 国家日用及建筑陶瓷
工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001; 3 西藏民族大学 西藏
水污染控制与环境修复工程实验室, 陕西 咸阳 712082)

ZOU Jing-ye¹, YU Yong-zhi^{1,2}, GU Yong-pan¹, YUE Xia-wei¹,
MENG Jiang^{1,3}, LI Shu-ping³, WANG Ji-gang^{1,3}

(1 Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, School of
Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189,
China; 2 National Engineering Research Center for Domestic & Building
Ceramics, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;
3 Xizang Engineering Laboratory for Water Pollution Control and
Ecological Remediation, Xizang Minzu University,
Xianyang 712082, Shaanxi, China)

摘要: 以碳纤维为微波吸收剂, 基于微波辐照法直接处理三聚氰胺, 快速高效地合成类石墨烯结构的氮化碳纳米片。借助于场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜、X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱等分析手段, 对微波合成产物进行表征。结果表明: 与常规热缩聚合成的石墨相氮化碳相比, 高能微波技术合成产物具有明显的纳米片特征, 即成功地制备得到类石墨烯结构的氮化碳纳米片。同时, 与超声剥离或氧化刻蚀得到的类石墨烯氮化碳纳米片相比, 高能微波技术合成产物表面光滑平整, 且可发现脆性断裂的现象, 呈现出一定的刚性。

关键词: 微波合成; 类石墨烯氮化碳纳米片; 结构特征; 刚性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000360

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)03-0001-07

Abstract: Microwave synthesis has many advantages covering rapid, high-efficient, environmentally-friendly *etc.* Herein, graphene-like carbon nitride nanosheets (g-C₃N₄-NS) were successfully prepared by high-energy microwave heating method using melamine and carbon fibers as precursor and microwave absorber, respectively. The as-synthesized samples were investigated *via* various analytic techniques including X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscope (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Results show that the g-C₃N₄-NS sample prepared by microwave heating exhibits the obvious feature of graphene-like ultra-thin nanosheets in comparison with sample synthesized by conventional thermal polycondensation. Meanwhile, compared with graphene-like carbon nitride nanosheets prepared by other approaches including ultrasonic exfoliation and oxidation etching methods, the sample synthesized by microwave heating has smooth, flat and strong rigidity surface.

Key words: microwave synthesis; graphene-like carbon nitride nanosheet; structural feature; rigidity

1834年, Liebig^[1]在实验室合成一种由碳和氮组成的聚合衍生物, 并命名为“melon”。受限于当时的实验和测试条件, 其晶体结构和功能特性一直没有得到确定和发展。直到1989年, Liu等^[2]基于 β - Si_3N_4 结构模型, 通过理论计算预测出 β - C_3N_4 硬度可与金刚石相当, 当即引起材料和工程技术领域的研究和应用热潮。随后, Teter等^[3]通过理论计算提出了 α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , c - C_3N_4 , p - C_3N_4 , g - C_3N_4 5种不同结构的氮化碳。在这不同结构的氮化碳中, 石墨相氮化碳(g - C_3N_4)在常温常压下最为稳定, 是一种非金属半导体, 在能源和环境治理方面有着广阔的应用前景。作为一种非金属可见光响应的半导体材料, g - C_3N_4 不仅密度低^[4]、物理化学性能稳定^[5]、生物相容性好^[6]、禁带宽度适中^[7], 而且化学组成和能带结构易于调控, 因此成为研究和应用的热点。

然而, 体相 g - C_3N_4 受限于比表面积小、光生电子-空穴复合率高和量子产率低等缺陷, 性能亟待进一步提升。受石墨烯研究的启发, 与块状材料相比, 类石墨烯结构的氮化碳纳米片(g - C_3N_4 -NS)由于其独特的结构及优异的物理化学性质, 表现出优异的光催化和场发射等特性。因此, 人们竞相开发出了一系列合成 g - C_3N_4 -NS的方法。目前, g - C_3N_4 -NS的制备方法可归纳为两类: 一类是自上而下法, 包括超声波辅助液相剥离法^[8]、球磨剥离法^[9]、热刻蚀法^[10]和化学剥离法^[11]等; 另一类是自下而上法, 如水热/溶剂热法^[12]、电化学法^[6]、共聚合^[13]等。然而, 上述方法普遍存在着制备周期长、需要使用催化剂或化学试剂等不足, 继续研究和开发更加简捷高效、绿色环保的制备方法, 仍然是值得探索的领域之一。

基于高能微波辐照加热技术合成目标物质的方法, 具有速度快、效率高、低碳环保、制备工艺简单、易于工业化和大量生产等一系列优势^[14]。与之相应, 南京大学、成都理工大学、安徽大学等单位相继开展了利用微波辐照技术制备 g - C_3N_4 -NS的探索^[15-17]。如Yuan等^[17]以氧化铜(CuO)为微波吸收剂, 在1kW或660W的微波功率下辐照尿素, 仅得到 g - C_3N_4 晶粒。为了得到纳米 g - C_3N_4 , 裴昭君^[16]以 CuO 粉体为微波吸收剂, 在750W微波功率下将三聚氰胺加热20min后, 再将样品放在马弗炉中于500℃煅烧刻蚀4h, 得到片层厚度为26~52nm的 g - C_3N_4 , 其堆垛层数远远超出了类石墨烯结构的范畴。为了得到类石墨烯结构的超薄纳米片, 高军等^[15]在800W的微波功率下辐照三聚氰胺25min, 先合成得到 g - C_3N_4 前驱体, 再进行25h的

煅烧刻蚀, 终于得到了厚度仅约为3nm, 具有类石墨烯结构特征的 g - C_3N_4 -NS。对上述微波合成结果的综合分析可发现, 在1kW以下低功率范围进行微波辐照, 受到能量密度的限制, 合成效果并不理想, 因此上述单位仅仅是将微波应用于合成 g - C_3N_4 前驱体, 再通过长时间的热氧化刻蚀获得类石墨烯结构的 g - C_3N_4 -NS。

本课题组利用微波技术合成了包括 g - C_3N_4 在内的多种功能材料^[18-22]。如采用石墨作为微波吸收剂, 在4kW的高功率下对三聚氰胺进行微波辐照, 在合成得到的 g - C_3N_4 产物中含有少量的 g - C_3N_4 -NS^[20]; 在此基础上, 利用微波响应更为强烈的碳纤维作为微波吸收剂, 进一步提高微波能量的吸收和转化效率, 实现了类石墨烯结构的 g - C_3N_4 -NS为主要产物的直接获取^[21], 并针对所得产物的场发射和可见光催化等功能特性进行了考察。众所周知, 组成与结构是决定物质性质的关键因素。在之前的研究中, 课题组以优化合成工艺、改善功能特性为目标牵引, 针对场发射和光催化等进行了研究。虽然对微波合成得到的 g - C_3N_4 -NS的微观结构也进行了相应表征, 但只是证明了所得产物具有类石墨烯结构, 从超薄的堆垛结构变化分析了场发射和光催化特性的提高, 并未进行更加深入细致的结构特征解析。

类石墨烯结构的超薄纳米片会通过皱褶起伏等方式降低表面能, 使得结构更为稳定。清华大学和吉林大学等单位采用长时间的超声破碎 g - C_3N_4 纳米片前驱体, 得到片层尺寸小、堆积层数极少的类石墨烯结构的 g - C_3N_4 -NS, 其纳米片产物表面上都具有明显的褶皱结构^[23-24]。梁庆华^[23]以质子化的多层 g - C_3N_4 纳米片为前驱体, 采用细胞破碎仪超声处理6h, 获得平均尺寸约为55nm和厚度约为0.6nm的小尺寸单层 g - C_3N_4 纳米片。吴星瞳^[24]利用管式炉加热尿素的水溶液, 再将收集的样品超声剥离12h制备出类石墨烯的 g - C_3N_4 超薄片层结构。此外, 有研究者通过氧化刻蚀 g - C_3N_4 前驱体, 得到的纳米片产物上也都可清晰地观察到密布褶皱的粗糙表面以及边缘翘曲等结构特征^[15, 25]。值得注意的是, 上述通过超声剥离或氧化刻蚀等为代表的主流方法, 基本上都是先合成得到 g - C_3N_4 前驱体, 然后再基于自上而下的方式, 通过长时间的处理来实现二维纳米片的获取。而基于高能微波辐照处理, 可通过剧烈的能量传递/交换非稳态过程, 在极短的时间内超快合成得到 g - C_3N_4 -NS。为探究高能微波合成与超声剥离或氧化刻蚀等传统方法在产物微观结构特征上的差异, 本研究利用红外光谱、扫描电

镜、透射电镜等表征手段,针对高能微波辐照条件下合成产物的微观结构特征进行了全面细致的观察和解析。结果发现,所得 $g-C_3N_4$ -NS 虽然具有类石墨烯结构,但表面平整光滑,并未发现明显的褶皱结构,且存在脆性断裂的现象,呈现出一定的刚性;而高能微波合成的剧烈能量传递/交换非稳态过程及其积聚的内应力,应是导致产物脆性破坏的重要原因。

1 实验

1.1 高能微波法制备 $g-C_3N_4$ -NS 纳米片

将 10g 三聚氰胺和 0.18g 碳纤维机械混匀放入 500mL 石英坩埚中,加盖置于 NJZ-10 型微波炉谐振腔内。利用水环泵将谐振腔抽真空到 1×10^4 Pa 以下,在 4kW 的微波功率下对原料进行辐照处理,待温度快速达到 560℃ 左右,保温 10min,自然冷却后得到浅黄色粉体,即 $g-C_3N_4$ -NS。

1.2 热缩聚法制备 $g-C_3N_4$

目前制备 $g-C_3N_4$ -NS 的方法很多,但以超声剥离或氧化刻蚀等为代表的主流方法都是在获得 $g-C_3N_4$ 前驱体的前提下,再基于自上而下的方式进行制备。而微波合成与传统的热缩聚方法,则是基于三聚氰胺等含氮有机物在高温下的热裂解及后续的结构重排等进行目标产物的合成,在原理上有一定的相通之处。因此,为了对比,传统的热缩聚法也被应用于处理三聚氰胺。称取 10g 三聚氰胺置于 500mL 石英坩埚中,加盖放置在马弗炉的中间位置,在空气气氛下将坩埚加热至 560℃ 并保温 4h,自然冷却后得到亮黄色粉体,即体相 $g-C_3N_4$,记为 b- $g-C_3N_4$ 。

1.3 材料的分析表征

样品的微观形貌分别采用 Sirion 型场发射扫描电子显微镜和 Tecnai G2 型透射电子显微镜观察。在进

行扫描电镜观察前,对样品进行表面喷金处理。采用 Dimension icon 型原子力显微镜对样品的厚度和形貌进行表征,样品的制备过程如下:取适量样品放入装有无水乙醇溶液的 100mL 烧杯中,超声分散后,吸取含有样品的无水乙醇溶液滴到云母片表面,晾干后即可进行观察。采用 D8 Advance 型粉末 XRD 对样品进行物相分析,测试条件为:室温, CuK_{α} 靶 ($\lambda = 0.15406nm$),管电压 40kV,管电流 40mA,扫描速率为 $10(^{\circ})/min$,扫描范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$,步长 0.02° 。采用 Nicolet 5700 型 FT-IR 对样品进行化学结构分析,样品制备过程如下:将样品和 KBr 粉末预先烘干,然后按 1:200 的比例混合均匀,用压片机将其压成厚度约为 1mm 的薄片,测试范围: $400 \sim 4000cm^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌特征解析

图 1 分别为 b- $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ -NS 样品的 SEM 形貌照片。由图 1(a)可知,基于传统的热缩聚,通过马弗炉加热合成得到的 b- $g-C_3N_4$ 主要是由大小不一的颗粒组成,并且颗粒团聚严重。利用微波辐照加热得到的产物则表现出截然不同的形貌特征(图 1(b)和图 1(c))。尽管表面进行了喷金处理,仍可发现,微波合成产物呈现为类石墨烯结构的超薄纳米片,即直接获取得到了 $g-C_3N_4$ -NS,且获得的纳米片产物的片径较大,明显超过了 $10\mu m$,与超声剥离或氧化刻蚀等传统方法相比,在获取大尺寸类石墨烯超薄纳米片方面较为有利。但照片中也可观察到明显的脆性碎裂,该形貌特征在纳米材料的微观表征观察中比较少见。此外,与石墨烯表面上大量存在的褶皱或起伏结构特征相比, $g-C_3N_4$ -NS 的片层虽然存在轻微的弯曲,但表面光滑平整,表现出一定的刚性。

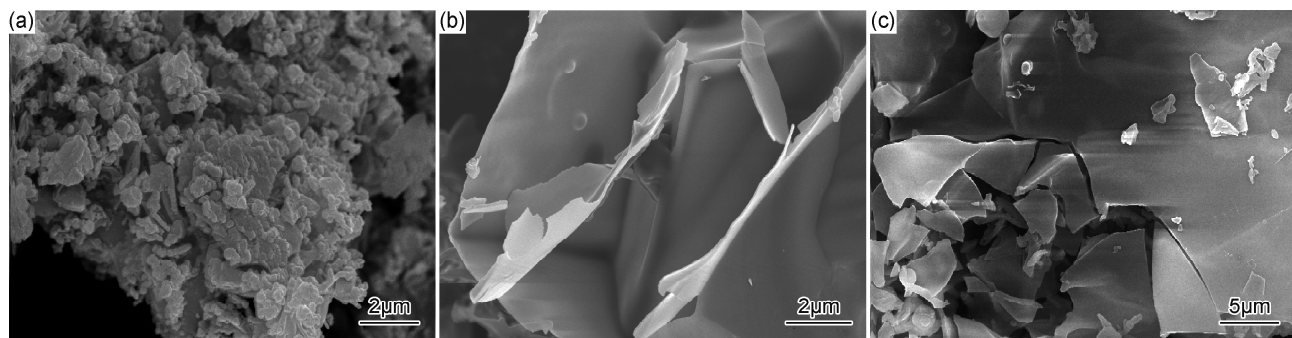


图 1 b- $g-C_3N_4$ (a) 和 $g-C_3N_4$ -NS(b), (c) 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of b- $g-C_3N_4$ (a) and $g-C_3N_4$ -NS(b), (c)

由于喷金处理对 SEM 形貌观察造成了一定的影

响,但利用 TEM 的观察进一步证明(图 2),微波合成

产物呈现出典型的类石墨烯结构的二维超薄纳米片形貌特征。图2中显示,虽然多个纳米片堆叠在一起,但仍较为透明,可判断所得产物的厚度极薄。在考察场发射特性时,本课题组曾利用相似条件合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$,产物的厚度小于 1.6nm ,而片径达到数微米甚至十几微米以上^[21],与图2中的样品极为类似,且该样品的表面亦平整光滑,也未发现石墨烯的皱褶结构。与此同时还可清晰地发现,部分纳米片存在着脆性断裂的现象,也证明了基于高能微波辐照超快合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 较为刚性。值得注意的是,在纳米片上还存在着一些圆形的孔洞。这些孔洞的出现,或许是由于碳纤维对微波的响应非常强烈,在高能微波辐照过程中存在着强烈的能量传递和交换,并导致局部的等离子体烧蚀^[26],亦有可能来自于微波电磁场条件特殊的合成机制所致^[27]。

AFM图和其相应的高度曲线(图3)更充分证实 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 具有独特的纳米片结构。从图中可见, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 的表面光滑平整。需要指出的是,经过短暂超声处理的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 呈现出脆性破裂的趋势,并且已经出现少量的量子点,与其刚性表面性质相一致。

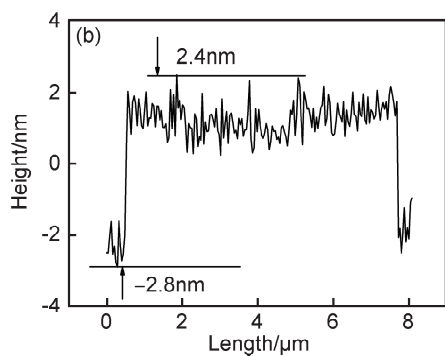
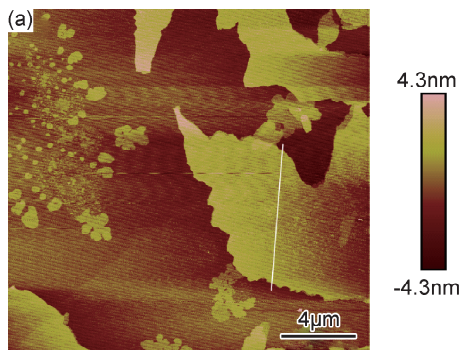


图3 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 的 AFM 图(a)和相应的高度曲线(b)

Fig. 3 AFM image(a) and corresponding height curve(b) of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$

材料的性质取决于组成与结构。对比石墨烯皱褶密布的粗糙表面,分析微波合成得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 所呈现的刚性结构特征,推测可能与 N 元素的引入有关。碳材料结构中的 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的键长分别为 0.154 , 0.134 , 0.120nm ,而氮化碳中的 $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的键长分别为 0.147 , 0.129 , 0.120nm ,且 N 原子的半径(0.070nm)亦小于 C 原子半径(0.077nm),因此碳氮键的结合将强于 $\text{C}-\text{C}$ 键。数据显示, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的键能分别为 346 , 602 , 835kJ/mol ,而 $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键能则分别为 305 , 615 , 887kJ/mol ,氮化碳中存在着大量的 $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键^[28],从而造成 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 中分子结构的挠曲性降低。

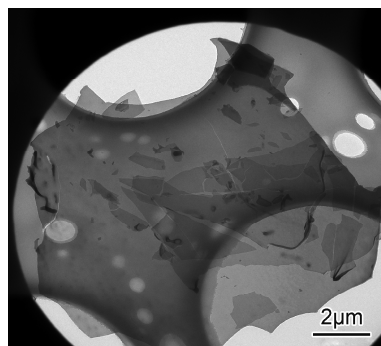


图2 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$

采用 AFM 厚度测量模式可以获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 的厚度,如图3(b)所示, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 的厚度为 5.2nm ,与 TEM 的结果一致。另外,图3显示 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 最宽处的尺寸大约为 $8\mu\text{m}$,而通过超声剥离法得到单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 的平均横向尺寸约为 55nm ^[23],前者约为后者的 145 倍。因此,高能微波法不仅能够实现 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 快速便捷、绿色高效的获取,也有利于合成得到大尺寸的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 。

参考文献[15, 23-25]中合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 产物,其表面也存在着一些褶皱结构,因此,本工作基于高能微波辐照合成的方法对于产物的刚性特性也应具有重要的影响。长时间的超声剥离或氧化刻蚀等处理,其能量交换并不强烈,制备过程中可进行较充分的结构调整和内应力释放,因此其产物仍呈现出类石墨烯的柔性形貌特征,更不会出现刚性断裂的现象。而与传导、对流等热处理方式相比,微波加热属于能量传递和转化效果更高的辐射式加热。本工作通过微波源的双正交排列、定向聚焦辐射等,使得在谐振腔中心的电磁场密度高度迭加汇集,利用界面极化、诱导偶极极化等方式实现物料的高能量密度的微波辐照处理,属于典型的能量传递与交换剧烈的非稳态过程,在极短的时

间内即可实现超薄纳米片的超快获取。而碳纤维作为微波吸收剂,可激发产生等离子体^[29],进一步加剧微波合成反应的非稳态程度,因而在产物中极易产生和积聚内应力,从而进一步加剧并导致其刚性表面出现脆性断裂。

2.2 微观结构解析

图 4 是 b-g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄-NS 样品的 XRD 图。可以发现,不同条件下合成的 g-C₃N₄ 具有相似的衍射峰,表明它们具有一致的晶体结构。热缩聚法制备的 b-g-C₃N₄ 在 27.5°处出现的衍射峰,对应于 g-C₃N₄ 的(002)晶面,是芳香物的层间堆积特征峰,层间距为 0.324nm,说明产物具有类似石墨的层状结构^[6-7, 30]。与 b-g-C₃N₄ 相比,微波合成的 g-C₃N₄-NS 的(002)衍射峰往小角度发生了偏移,从 27.5°移到 26.8°,说明在微波加热条件下,借助剧烈的非稳态过程,直接超快合成的 g-C₃N₄-NS 层间距更大^[31]。b-g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄-NS 的另一个衍射峰分别出现在 12.8°处和 13.5°处,对应 g-C₃N₄ 的(100)晶面,是 g-C₃N₄ 在同一平面内重复七嗟结构单元中相邻 N 孔间的距离^[32]。微波合成的 g-C₃N₄-NS 的(100)衍射峰往大角度发生了偏移,这说明微波反应条件较为剧烈,导致了结构的过度缩聚^[20]。另外,相较于 b-g-C₃N₄,g-C₃N₄-NS 的(002)和(100)衍射峰的对称性和强度等明显宽化和弱化,说明其(002)晶面对应的层状结构的堆积层数也明显地减少,其(100)晶面对应的同一平面内重复的七嗟结构从长程有序变为短程有序,与文献中从体相 g-C₃N₄ 变为二维超薄 g-C₃N₄ 纳米片的结果一致^[9,25]。结合 SEM 图,表明以碳纤维为微波吸收剂,利用高能微波辐照可快速高效地直接得到 g-C₃N₄-NS。在微波辐照下,由于碳纤维具有较好的电磁响应性能,为三聚氰胺热缩聚反应提供更为剧烈的非稳态环境。在反应过程中,三聚氰胺迅速分解为含碳氮键的化合物基团或结构片段,快速地成核及毗连生长。由于微波反应条件较为剧烈,在强烈的能量传递与转化的非稳态过程中,沿 c 轴方向的有序生长或调整较为困难,样品更易生长成堆垛层数较少的纳米片结构。

g-C₃N₄-NS 和 b-g-C₃N₄ 样品的 FT-IR 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,这两种方法所得样品的红外谱图基本相似,表明具有相同的化学结构。出峰位置主要分布在以下 5 个区域:3500~3100,2360,2170,1700~1200,807cm⁻¹。807cm⁻¹和 1700~1200cm⁻¹处吸收峰是含有 C₆N₇ 七嗟结构单元分子的典型红外吸收峰。807cm⁻¹对应的是七嗟结构单元的弯曲振动^[21],1700~1200cm⁻¹范围内几个强峰对应的是 C—N 杂环化合物的结构特征峰^[21,33-34]。在

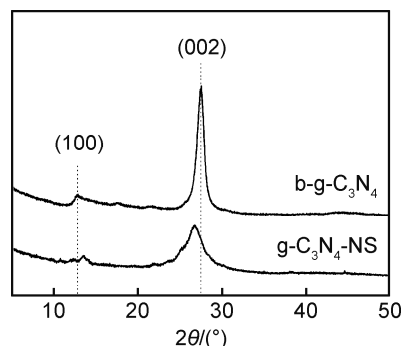


图 4 b-g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄-NS 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of b-g-C₃N₄ and g-C₃N₄-NS

g-C₃N₄-NS 的红外谱图中,1620cm⁻¹和 1433cm⁻¹对应着 C=N 的伸缩振动,1322cm⁻¹和 1260cm⁻¹对应着 C—N 的伸缩振动^[21]。产物在 3500~3100cm⁻¹范围内有几个强的宽峰,对应着 N—H 键和 O—H 键的伸缩振动,分别来源于依然存在 g-C₃N₄ 结构中的氨基基团(NH 或 NH₂)和表面吸附的水^[35]。2360cm⁻¹处出现的峰可能来源于空气中的 CO₂^[36]。值得注意的是,相比于 b-g-C₃N₄,g-C₃N₄-NS 在 2170cm⁻¹处出现了一个特征峰,对应着 C≡N 的伸缩振动^[37],这是由于微波加热过程中 g-C₃N₄ 部分的七嗟结构单元被破坏,样品的完整性降低,类似的现象在其他文献中也能发现^[6,21,36]。红外光谱表征进一步证实了,以三聚氰胺为原料,碳纤维为微波吸收剂,采用高能微波法可超快高效地直接获取 g-C₃N₄-NS,且其中存在着较多的键能更高的 C=N, C≡N 键,这与图 1,2 中平整的刚性纳米片形貌相一致。

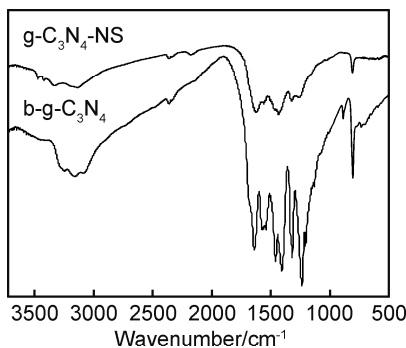


图 5 b-g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄-NS 的 FT-IR 谱图
Fig. 5 FT-IR spectra of b-g-C₃N₄ and g-C₃N₄-NS

3 结论

(1)以碳纤维作为微波吸收剂,直接对三聚氰胺前驱体进行 4kW 的微波处理,在 560℃辐照 10min 即可超快合成得到类石墨烯结构的 g-C₃N₄-NS 超薄纳米

片,与传统的热缩聚方法合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,制备效率明显提高。

(2)与传统的基于超声剥离或氧化刻蚀等合成方法相比,高能微波辐照环境下得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 纳米片表面光滑平整,并不存在明显的褶皱结构,且存在脆性断裂的现象,呈现出一定的刚性。

(3)纳米片中存在较多的 $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键,以及剧烈的能量传递和交换非稳态过程中导致的内应力,应是导致微波合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$ 并未呈现出传统类石墨烯超薄纳米片所具有的柔性表面的重要原因。

(4)针对这种具有一定刚性特征的类石墨烯结构超薄氮化碳纳米片,其在功能应用特性方面应与具有褶皱柔性表面的类石墨烯产物有所不同,是一个值得继续探索发掘的领域。

参考文献

- [1] LEIBIG J. Über einige Stickstoff-Verbindungen[J]. Annalen der Pharmacie, 1834, 10(1): 1-47.
- [2] LIU A Y, COHEN M L. Prediction of new low compressibility solids [J]. Science, 1989, 245(4920): 841-842.
- [3] TETER D M, HEMLEY R J. Low-compressibility carbon nitrides [J]. Science, 1996, 271(5245): 53-55.
- [4] WANG Y, WANG X, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(1): 68-89.
- [5] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ fabricated by directly heating melamine [J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [6] LU Q, DENG J, HOU Y, et al. One-step electrochemical synthesis of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets and their application to the detection of uric acid [J]. Chemical Communications, 2015, 51(61): 12251-12253.
- [7] 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(1): 76-80.
- [8] HONG J, YIN S, PAN Y, et al. Porous carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic activities [J]. Nanoscale, 2014, 6(24): 14984-14990.
- [9] ZHU K, WANG W, MENG A, et al. Mechanically exfoliated $g\text{-C}_3\text{N}_4$ thin nanosheets by ball milling as high performance photocatalysts [J]. RSC Advances, 2015, 5(69): 56239-56243.
- [10] HUANG Z, LI F, CHEN B, et al. Nanoporous photocatalysts developed through heat-driven stacking of graphitic carbon nitride nanosheets [J]. RSC Advances, 2015, 5(18): 14027-14033.
- [11] XU J, ZHANG L, SHI R, et al. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(46): 14766-14772.
- [12] WANG W, CHAKRABARTI S, CHEN Z, et al. A novel bottom-up solvothermal synthesis of carbon nanosheets [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(7): 2390-2396.
- [13] CHENG N, JIANG P, LIU Q, et al. Graphitic carbon nitride nanosheets: one-step, high-yield synthesis and application for Cu^{2+} detection [J]. The Analyst, 2014, 139(20): 5065-5068.
- [14] PATETE J M, PENG X, KOENIGSMANN C, et al. Viable methodologies for the synthesis of high-quality nanostructures [J]. Green Chemistry, 2011, 13(3): 482-519.
- [15] 高军. 微纳结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备与性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2012.
- GAO J. Research on synthesis of micro-nano structured $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and their properties [D]. Nanjing: Nanjing University, 2012.
- [16] 裴昭君. 微波辅助制备石墨相氮化碳可见光催化降解罗丹明 B 的试验研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
- PEI Z J. Study on photocatalytic degradation of rhodamine B with graphite carbon nitrogen under visible light [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.
- [17] YUAN Y, YIN L, CAO S, et al. Microwave-assisted heating synthesis: a general and rapid strategy for large-scale production of highly crystalline $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with enhanced photocatalytic H_2 production [J]. Green Chemistry, 2014, 16: 4663-4668.
- [18] WANG J G, LIU S, DING T, et al. Synthesis, characterization, and photoluminescence properties of bulk-quantity $\beta\text{-SiC}/\text{SiO}_x$ coaxial nanowires [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 135: 1005-1011.
- [19] LIU S, WANG J G. Ultra-violet emission from one dimensional and micro-sized SiC obtained via microwave heating [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, 72: 60-66.
- [20] YU Y Z, WANG J G. Direct microwave synthesis of graphitic C_3N_4 with improved visible-light photocatalytic activity [J]. Ceramics International, 2016, 42(3): 4063-4071.
- [21] YU Y Z, ZHOU Q, WANG J. The ultra-rapid synthesis of 2D graphitic carbon nitride nanosheets via direct microwave heating for field emission [J]. Chemical Communications, 2016, 52(16): 3396-3399.
- [22] YU Y Z, WANG C, LUO L, et al. An environment-friendly route to synthesize pyramid-like $g\text{-C}_3\text{N}_4$ arrays for efficient degradation of rhodamine B under visible-light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1869-1877.
- [23] 梁庆华. 石墨相氮化碳的结构调控及增强光催化性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
- LIANG Q H. Structural tuning of graphitic carbon nitrides with highly improved photocatalytic performance [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [24] 吴星瞳. 石墨相氮化碳微纳材料的制备及光催化性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- WU X T. Studies on synthesis characterization and photocatalytic properties of graphitic carbon nitride and its composites [D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [25] 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.
- [26] MENENDEZ J A, JUAREZ-PEREZ E J, RUISANCHEZ E, et al. Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons [J]. *Carbon*, 2011, 49(1): 346-349.
- [27] WANG J G, LIU S, HUANG S, et al. EBSD characterization the growth mechanism of SiC synthesized via direct microwave heating [J]. *Materials Characterization*, 2016, 114(3): 54-61.
- [28] KROKE E, SCHWARZ M, HORATH-BORDON E, et al. Tri-s-triazine derivatives part I from trichloro-tri-s-triazine to graphitic C_3N_4 structures[J]. *New Journal of Chemistry*, 2002, 26(5): 508-512.
- [29] 黄珊,王继刚,刘松,等. 高能微波辐照条件下 SiC 晶粒的生长过程分析[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(2): 149-154.
HUANG S, WANG J G, LIU S, et al. Growth process of SiC grains prepared by high-energy microwave irradiation [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(2): 149-154.
- [30] THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(41): 4893-4908.
- [31] LI X, ZHANG J, CHEN X, et al. Condensed graphitic carbon nitride nanorods by nanoconfinement: Promotion of crystallinity on photocatalytic conversion [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(19): 4344-4348.
- [32] SONH X, YANG Q, JIANG X, et al. Porous graphitic carbon nitride nanosheets prepared under self-producing atmosphere for highly improved photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 322-330.
- [33] HONG Y, LI C, FANG Z, et al. Rational synthesis of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Carbon*, 2017, 121: 463-471.
- [34] BOJDYS M J, MULLER J, ANTONIETTI M, et al. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2008, 14(27): 8177-8182.
- [35] YAN J, ZHOU C, LI P, et al. Nitrogen-rich graphitic carbon nitride: controllable nanosheet-like morphology, enhanced visible light absorption and superior photocatalytic performance [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 508: 257-264.
- [36] MING L, YUE H, XU L, et al. Hydrothermal synthesis of oxidized g- C_3N_4 and its regulation of photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(45): 19145-19149.
- [37] YANG S, GONG Y, ZHANG J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2452-2456.
-
- 基金项目:**新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-0119);西藏自然科学基金重点项 目(2015ZR-14-14, XZ2017ZRG-66(Z));青年项 目(XZ2017ZRG-49(Z))
- 收稿日期:**2018-04-01;**修订日期:**2018-11-10
- 通讯作者:**王继刚(1973—),男,教授,博士,博士生导师,主要从事新型碳材料的研究,联系地址:江苏省南京市江宁区东南大学路 2 号东南大学九龙湖校区(211189),E-mail:wangjigang@seu.edu.cn
- (本文责编:解 宏)