

# 基于微波辐照合成类石墨烯氮化碳的研究进展

Progress in microwave irradiation synthesis of  
graphene-like carbon nitride

王继刚<sup>1,2</sup>, 余永志<sup>1,3</sup>, 邹婧叶<sup>1</sup>, 孟江<sup>1,2</sup>, 李淑萍<sup>2</sup>, 蒋南<sup>4</sup>

(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 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; 3 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; 4 南京医科大学 药学院, 南京 211166)

WANG Ji-gang<sup>1,2</sup>, YU Yong-zhi<sup>1,3</sup>, ZOU Jing-ye<sup>1</sup>,

MENG Jiang<sup>1,2</sup>, LI Shu-ping<sup>2</sup>, JIANG Nan<sup>4</sup>

(1 Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2 Xizang Engineering Laboratory for Water Pollution Control and Ecological Remediation, Xizang Minzu University, Xianyang 712082, Shaanxi, China; 3 National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 4 School of Pharmacy, Nanjing Medical University, Nanjing 211166, China)

**摘要:** 类石墨烯氮化碳具有与石墨烯非常相似的结构特征,已在光催化、润滑等领域表现出极优越的性能,成为二维纳米功能材料领域的新热点。本文重点介绍了基于微波辐照合成类石墨烯氮化碳的研究进展,并通过与氧化刻蚀、液相超声剥离、热聚合等传统合成方法的比较,分析了微波合成在制备效率、效果上的优势;并指出采用高功率微波设备和石墨粉、短切碳纤维等对微波具有强烈响应的微波吸收剂,通过增强能量传递与吸收效率,强化微波电磁场环境下合成反应的非稳态程度,有助于提高合成效率、效果,并获取得到特殊形态、结构的新产物。

**关键词:** 微波合成;类石墨烯氮化碳;研究进展;微波能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001164

**中图分类号:** R318 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)04-0015-10

**Abstract:** The synthesis of graphene-like carbon nitride has been a new research hotspot in the field of two-dimensional functional materials due to its similar structural characteristics to graphene and outstanding properties covering photocatalysis and lubrication and so on. Herein, the research progress of the microwave irradiation synthesis of graphene-like carbon nitride was discussed. Based on the comparison to the traditional preparation approaches including high-temperature oxidation corrosion, liquid phase ultrasonic exfoliation and thermal polymerization, *etc.*, the advantages of microwave irradiation synthesis were analyzed. At the same time, one can find that by means of using high-energy microwave instrument and microwave absorbents covering graphite powders and short carbon fibers that possess excellent microwave energy absorption ability, the transferring and absorption efficient of energy as well as the non-steady degree of the synthesis reactions occurred in the microwave electromagnetic field can be enhanced, is consequently beneficial to the achievement of novel products with special morphology and structure.

**Key words:** microwave synthesis; graphene-like carbon nitride; research progress; microwave energy

自从石墨烯诞生以来,各种二维纳米功能材料的合成与功能特性探究成为材料领域的热点<sup>[1]</sup>。类似于石墨烯(graphene)与石墨的相互关系,降低石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的堆垛层片数即可得到二维的石墨相氮化碳纳米片(2D-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets),甚至类石墨烯结构的氮化碳(graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)。人们在开展 graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的合成与优化研究的同时,从密度泛函或从头算等第一性原理计算的角度,针对 graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 这种新型二维纳米材料的电子结构、能带变化,以及储氢、光催化等功能特性进行了理论预测<sup>[2-5]</sup>。结果表明,氮元素的引入,使得 graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在结构、功能的设计与调控等方面具有更广阔的空间,并可获得比 graphene 更优异的综合特性<sup>[2-5]</sup>。目前,graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在能源(光催化水解制氢/氧)、环保(光降解有机污染物)、摩擦润滑、半导体(自旋电子器件)、医药(生物传感/生物影像与分子识别、药物输送)等各领域研究非常活跃,已成为人们关注的新型二维纳米功能材料之一。众所周知,Geim 等借助于胶带手工机械剥离石墨而制得了 graphene,由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有与石墨非常类似的层状堆积结构,因此模仿制备 graphene 时化学氧化或有机溶剂超声剥离等方式,利用机械球磨<sup>[6-7]</sup>、化学氧化<sup>[8-10]</sup>、有机溶剂中超声<sup>[11-12]</sup>,或刻蚀<sup>[8]</sup>等,通过破坏层间较弱的结合力来获取类石墨烯氮化碳(graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)成为目前最普遍的方法。微波辐照合成作为一种快捷高效、节能环保的新型合成手段,在制备纳米功

能材料领域也逐渐得到重视,目前我国已有多家高校开始将微波设备应用于功能材料的制备合成。本文在对微波技术进行概述的基础上,重点针对我国在微波合成 graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 领域的研究进展进行了讨论。

1 石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)及其类石墨烯结构简介

针对氮化碳(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的研究和应用是从理论计算开始的。人们在理论上首先提出,以 β 相氮化碳(β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)为代表的碳氮化合物有可能会超过金刚石的硬度,并且预测这种材料在很多方面都具有极优异的性能<sup>[13-14]</sup>。王继刚等曾基于磁控溅射技术制备了氮化碳薄膜,发现所得样品具有良好的血液相容性和抗摩擦磨损特性<sup>[15-16]</sup>。在各种结构的氮化碳中,石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)具有类似石墨的层状结构以及弱的层间结合,使得其体模量只有 0.51GPa,因此并非超硬材料,但却是最稳定的晶相。由于原子间的相互多价态成键特性,以及 N 与 C 的多种结合方式,N 元素的引入往往使得碳氮化合物材料的结构变得更加复杂多变,如在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中可形成分别由三嗪环或七嗪环单元组成的多种片层结构(图 1,2)<sup>[14]</sup>。这种片层堆积结构为石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)前驱体,通过剥离或刻蚀等后处理为获取 graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 提供了基础<sup>[6-12]</sup>。

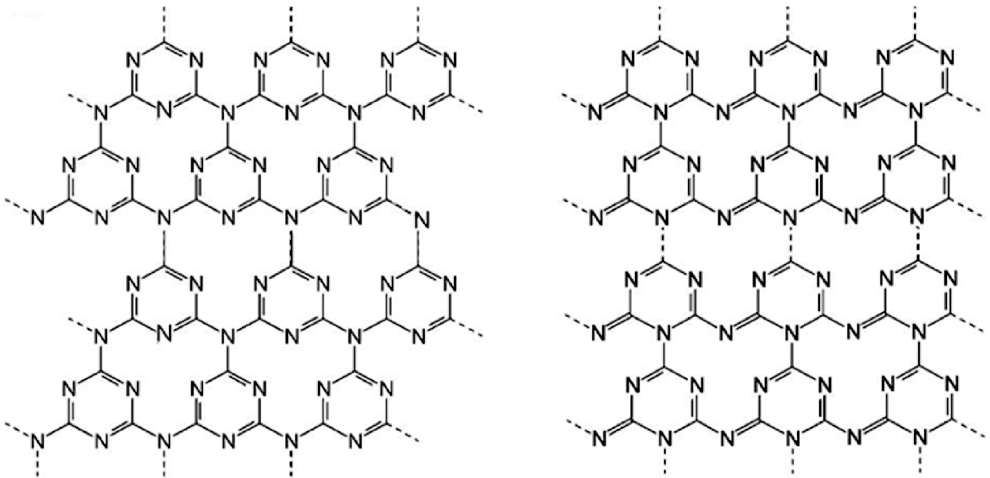
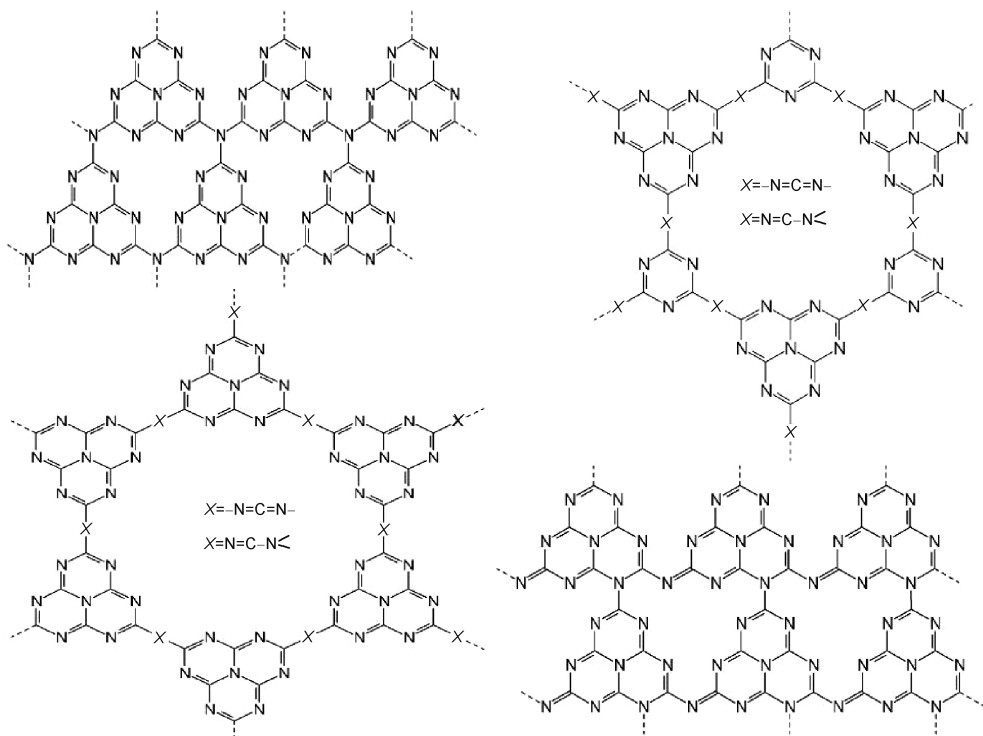


图 1 三嗪环组成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片层结构<sup>[14]</sup>  
Fig. 1 Lamellar structures of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> made of s-triazine unit<sup>[14]</sup>

与石墨相比,由于 N 元素的存在形式、含量变化等,使得石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)以及类石墨烯氮化碳(graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)在结构、性能等方面具有极大

的调控空间。如当 N 元素以石墨氮、吡啶氮,或吡咯氮等不同结合状态存在时,对层片结构的畸变、电子迁移以及能带结构等都将产生重要的影响,其中 sp<sup>3</sup> 键

图 2 七嗪环组成的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  片层结构<sup>[14]</sup>Fig. 2 Lamellar structures of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  made of tri-s-triazine unit<sup>[14]</sup>

(仅含  $\sigma$  键)主要决定力学性质,而  $sp^2$  (包含  $\pi$  键和  $\sigma$  键)则与光电等性质有关。此外,N 元素的引入将导致费米能级升高、功函数降低,并促进电导率或电子迁移率更高的  $sp^2$  结构在产物中的比例,从而改善场发射等性质。

## 2 微波简介

基于真空电子技术生产的磁控管、速调管、行波管等微波源,为微波发生提供了良好的便利条件。微波是电磁波频谱中的重要频段,一般将波长范围为  $0.001\sim 1\text{m}$ ,频率范围在  $300\text{MHz}\sim 300\text{GHz}$  的电磁波称为微波。利用不同频率的微波,在通讯、探测、热处理等领域都发挥着重要的作用。如借助于微波技术,使得雷达科技、ADS 射线武器、微波炉、等离子发生器、无线网络系统(如手机网络、蓝牙、卫星电视及 WLAN 技术等)、传感器系统等领域实现了广泛而重要的应用。但为了防止微波对无线电通讯、广播、雷达等的干扰,国际上明确规定可应用于微波热处理的频段只有四段,即分别为:L 段,频率为  $890\sim 940\text{MHz}$ ,中心波长为  $0.330\text{m}$ ;S 段,频率为  $2.40\sim 2.50\text{GHz}$ ,中心波长为  $0.122\text{m}$ ;C 段,频率为  $5.725\sim 5.875\text{GHz}$ ,中心波长为  $0.052\text{m}$ ;K 段,频率为  $22.0\sim 22.25\text{GHz}$ ,中心波长为  $0.008\text{m}$ 。而可用于工业、科研和医学等应

用的频率,则主要限定在  $433\text{MHz}$ ,  $915\text{MHz}$  和  $2.45\text{GHz}$ ,特别是  $2.45\text{GHz}$  的 S 段微波,已广泛使用于实验室的微波合成。

借助于微波能向热能的转变,即通过物体吸收微波能并将其转换成热能,使得被处理物料整体被迅速加热到高温并发生一系列物理、化学上的变化,从而可实现传统材料合成方法所难以达到的效果。能量转化的方式有许多种,如离子传导、偶极子转动、界面极化、磁滞、压电现象、电致伸缩、核磁共振、铁磁共振等,其中离子传导及偶极子转动是微波加热的主要原理。传统的传导、对流等加热方式,热量是从外部环境向物料进行传递,即热量总是由表及里进行传递,因此物料中不可避免地存在温度梯度,极易导致被加热的物料不均匀甚至局部过热现象,且有大量的能量耗散于热处理环境。而微波加热则是通过物料对微波电磁场的响应吸收,如通过被加热物体内部偶极分子随电磁场变化而产生的高频往复运动,以“内摩擦生热”的方式而使被加热物料温度迅速升高,不需任何热传导过程,就能实现物料内外部的同时加热、同时升温,具有加热速度快且均匀的特点,且能耗极低,甚至仅需传统加热方式能耗的几分之一或几十分之一就可达到效果。

由于微波对物质具有选择性加热的特性,即电介质物料通过“电损耗”或“磁损耗”的方式吸收微波能,物料在微波场中所吸收的热量大小与物料种类及其介

电特性有很大关系,因此许多高分子、玻璃、陶瓷等材料对微波的吸收非常弱甚至透明,但通过添加石墨、碳基铁等微波吸收剂等,仍然可将微波合成应用于功能材料的合成。特别是微波电磁场对以原子核外层电子配对成键的合成反应将产生特殊的耦合干预作用,甚至可改变反应路径,在有机合成或功能材料制备等领域可发挥出传统方法难以实现的效果。近年来,基于微波加热在功能材料制备或有机合成等领域的研究和应用已成为新兴的领域。

### 3 微波加热合成类石墨烯氮化碳的研究状况

#### 3.1 合成类石墨烯氮化碳的主要方法

石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )具有与石墨非常类似的层状堆积结构,因此,为了获得类石墨烯氮化碳(graphene-like  $g-C_3N_4$ ),模仿 graphene 制备中化学氧化或有机溶剂超声剥离等方式,先制备得到  $g-C_3N_4$  前驱体,再利用机械球磨<sup>[6-7]</sup>、化学氧化<sup>[8-10]</sup>、有机溶剂中超声<sup>[11-12]</sup>或刻蚀<sup>[8]</sup>等,通过破坏层间较弱的结合力来获取石墨相氮化碳纳米片(2D- $g-C_3N_4$  nanosheets)

甚至 graphene-like  $g-C_3N_4$  成为目前最普遍的方法。但上述各种方法普遍存在周期长、制备效率效果差的不足。如球磨法是一种非常简单的机械剥离方法,但通过球磨体相  $g-C_3N_4$  前驱体的方法来获取 2D- $g-C_3N_4$  nanosheets 时,需要向球磨罐中通入氮气( $N_2$ ),提高了成本且对球磨罐的气密性提出了要求<sup>[6]</sup>,特别是球磨周期漫长,最长时间可达 8 天<sup>[7]</sup>。

此外,中科院沈阳金属所的成会明院士课题组曾尝试利用 Hummers 法剥离  $g-C_3N_4$  以期获取 graphene-like  $g-C_3N_4$ ,但产物为厚度达几百纳米的  $g-C_3N_4$  颗粒,而且层中原子结构遭到破坏<sup>[8]</sup>。这是由于  $g-C_3N_4$  七嗪结构中的 NH/NH<sub>2</sub> 基团在层间存在着氢键作用,而非仅存在 C—N 共价键,这与石墨层中只有共价键相连明显不同。因此,人们在利用浓硫酸进行强行氧化的同时,不得不采用热氧化刻蚀的方式来逐步减薄堆积片层<sup>[8]</sup>,或通过增加甲醇回流、盐酸酸化等后处理来获取 graphene-like  $g-C_3N_4$ <sup>[9-10]</sup>;或将  $g-C_3N_4$  前驱体在空气中经 2h 的 500℃ 热氧化,通过逐步刻蚀减薄,可得到厚度在 2nm 左右的 graphene-like  $g-C_3N_4$ (图 3)<sup>[8]</sup>。

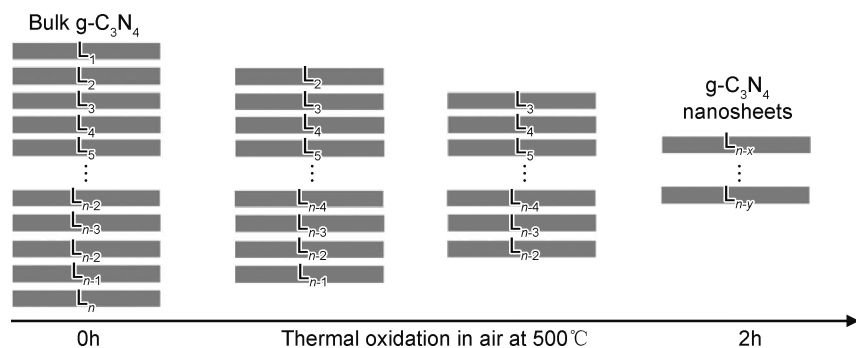


图 3 利用热氧化刻蚀石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )制备 graphene-like  $g-C_3N_4$ <sup>[8]</sup>

Fig. 3 Preparation of graphene-like  $g-C_3N_4$  synthesized via the thermal oxidation corrosion of  $g-C_3N_4$  precursor<sup>[8]</sup>

福州大学的王心晨教授、吉林大学刘纯国教授等课题组则利用液相超声剥离  $g-C_3N_4$  前驱体(图 4),也都成功地获得光功能特性提升的 graphene-like  $g-C_3N_4$ <sup>[11-12]</sup>。尽管液相剥离法可比较方便地制备 graphene-like  $g-C_3N_4$ ,但 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)等有机溶剂对操作人员身体和环境有一定危害,且液相剥离也是一个非常耗时的过程。

此外,人们还拓展了热聚合<sup>[17]</sup>、电化学<sup>[18]</sup>、水热或溶剂热<sup>[19-20]</sup>等方法来合成 graphene-like  $g-C_3N_4$ 。石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )是通过剥离或刻蚀获取 graphene-like  $g-C_3N_4$  的重要前驱体<sup>[6-12]</sup>。将含三嗪或七嗪结构的化合物,通过低温加聚、高温热缩聚即可

便捷地得到  $g-C_3N_4$ 。以均三嗪类分子作为合成前体,随着温度的逐步升高,按照图 5 所示的转变过程,碳氮环可相互连接形成 Melam( $C_6N_{11}H_9$ ),Melem( $C_6N_7(NH_2)_3$ )等结构,并进而缩聚成类石墨结构的碳氮前驱物 Melon( $C_{18}N_{27}H_9$ )。在一定温度下 Melon 结构以逐步脱除氨气的方式,最终形成  $g-C_3N_4$ <sup>[15]</sup>。通过对热聚合法进行改进,也有可能得到 graphene-like  $g-C_3N_4$ 。如 Dong 等通过添加盐酸并在酸性条件下进行热缩聚反应,成功合成了多孔 graphene-like  $g-C_3N_4$ ,产物具有良好的脱除 NO 的效果<sup>[17]</sup>。但利用热聚合在 500~800℃ 之间热解三聚氰胺(melamine,  $C_3N_3(NH_2)_3$ )、三叠氨基三嗪( $C_3N_3(N_3)_3$ ),以及三氯代七嗪( $C_6N_7Cl_3$ )等含有三嗪或七嗪结构单元的有机化合

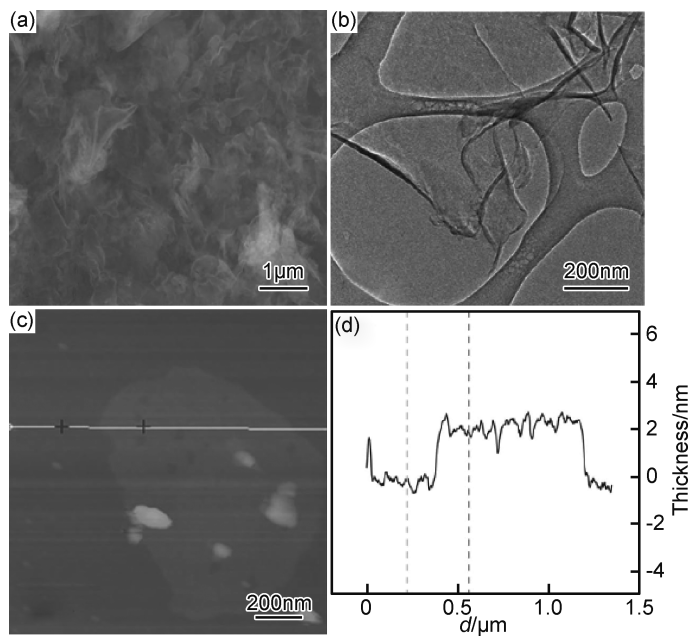


图 4 液相剥离法得到的 graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 SEM(a), TEM(b) 和 AFM(c), (d) 表征结果<sup>[11]</sup>  
Fig. 4 SEM(a), TEM(b) and AFM(c), (d) characterizations of graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  synthesized via liquid phase exfoliation<sup>[11]</sup>

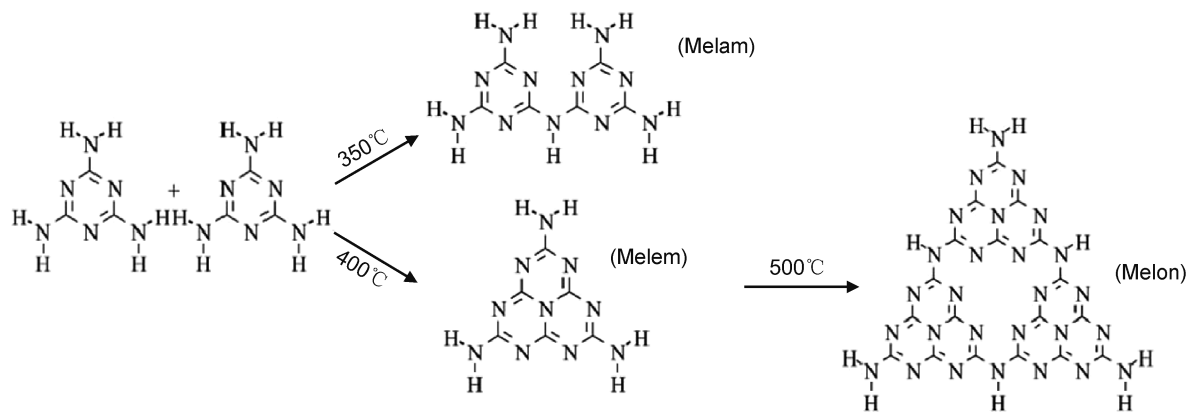


图 5 三聚氰胺等均三嗪类分子热解过程中的结构转变  
Fig. 5 Structural change of the s-triazines molecules covering melamine during the pyrolysis

物,较长的反应时间不利于提高制备效率,或者产物中夹杂有堆垛层数较多的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,并非期望的 Graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,且过度的脱氨基将导致产物中的氮含量过低。水热/溶剂热方法主要用于原位形成 graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与金属催化剂的复合物<sup>[19-20]</sup>,并应用于光催化降解等领域。但要从体相  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  或复合物中提取纯净的 graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,在分离、富集方面又存在难度。继续探索满足便捷快速、高效环保等要求的合成方法,并深入解析合成机理,仍是研究和应用 graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的重要领域。

3.2 微波合成石墨相氮化碳纳米片的研究状况

微波技术是制备功能材料或化合物的新技术,具有速度快、效率高、低碳环保,易于工业化和大量生产

等一系列优势。格拉斯哥大学的 Gregory 教授课题组曾在 3kW 的单模微波辐照下,实现了 500K/s 的超快升温,在 20s 内就得到了结晶良好的 SiC 单晶<sup>[21]</sup>。而利用微波辐照氧化石墨前驱体,在数秒或数十秒内就可获得到高质量的还原石墨烯<sup>[22-24]</sup>。鉴于微波合成在便捷高效、节能环保等方面的优势,国内外针对微波辐照处理技术在合成  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米材料领域,也开展了大量的研究工作。如 Masar 等通过微波辅助热缩聚尿素的方式快速合成得到  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,证明相对于传统的合成路线,利用微波技术不仅可以将合成时间从数小时缩短至几分钟,还有助于提高产率,表现出明显的合成优势<sup>[25]</sup>。Achadu 等基于微波辅助水热合成方法,制备了胸腺嘧啶改性的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  量子点,所得产物的

蓝色荧光量子产率可达46%,并具有良好的水溶性,可作为纳米探针应用于汞离子( $\text{Hg}^{2+}$ )的荧光检测<sup>[26]</sup>。Sadiq等利用微波技术,制备了可作为多功能催化剂的钨酸钡/氮掺杂石墨烯-石墨相氮化碳纳米复合材料,针对亚甲基蓝降解、还原4-硝基苯酚制备4-氨基苯酚、制氢反应等表现出较为理想的催化效果<sup>[27]</sup>。Seza等基于微波合成,将粒径小于10nm的 $\text{SnO}_2$ 负载在多孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上,得到了比表面积为 $195\text{m}^2/\text{g}$ 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 纳米复合材料,并成功地应用于光催化裂解水<sup>[28]</sup>。Vidyasagar等利用原位微波加热的方式,合成了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CdCO}_3$ 纳米杂化复合材料,并考察了其光催化降解靛红污染物和灭活革兰氏阴性大肠杆菌病原体的性能<sup>[29]</sup>。

通过文献调研可以发现,国外在利用微波辐照技术制备石墨相氮化碳纳米材料的研究,多集中在石墨相氮化碳与其他半导体复合,制备异质结构纳米复合材料并考察其功能特性等方面<sup>[26-29]</sup>,而针对石墨相氮化碳纳米片或类石墨烯结构氮化碳的微波合成,并不是很突出。相比之下,我国更加关注在石墨相氮化碳纳米片(2D- $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets)或类石墨烯结构氮化碳(graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )的微波合成领域的研究。如国内安徽大学、成都理工大学、南京大学、东南大学等多家单位,已通过微波辐照三聚氰胺、三聚氰酸等化合物的方法实现了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的合成<sup>[30-33]</sup>。如安徽大学袁玉鹏等以氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )或氧化铜( $\text{CuO}$ )粉体为微波吸收剂,在1kW或700W功率下辐照三聚氰胺或三聚氰胺/三聚氰酸超分子聚集体,得到了高结晶度的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[30-31]</sup>,在微波合成方面做出了积极的探索。为得到纳米尺度的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,成都理工大学裴昭君以 $\text{CuO}$ 粉体为微波吸收剂,在微波功率750W下加热20min后,将样品放在马弗炉中500℃再煅烧刻蚀4h,可以得到厚度为26~52nm的石墨相氮化碳纳米片<sup>[32]</sup>。但上述微波合成得到的产物中,碳氮片层的堆垛层数过多,并不属于类石墨烯结构。为了获得超薄的类石墨烯结构的石墨相氮化碳,南京大学的邹志刚院士课题组先在800W的微波功率下辐照25min,在获取 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 前驱体的基础上,再进行25h的煅烧刻蚀,终于得到厚度约为3nm的graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[33]</sup>。

分析上述研究可发现,其采用的微波功率偏低,且使用的氧化铜( $\text{CuO}$ )等微波吸收剂对微波响应偏弱,受能量密度及能量转化效率等限制,常规微波合成仅仅是作为辅助手段进行 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 前驱体的制备,然后再将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 前驱体进行长时间的高温氧化刻蚀后才可获取graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[8,33]</sup>,在提高工艺复杂性

的同时,效率也有待提高。碳纤维、石墨等属于典型的非极性导电物质,如碳纤维的电阻率约为 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ ,依据经典的Maxwell方程,与金属材料类似,在块状石墨的表面将产生电子涡流和趋肤效应,是微波的强反射体。但短切碳纤维或石墨粉等则可实现强烈的微波吸收,并在微波辐照下诱导产生低温等离子体<sup>[34]</sup>,激发产生的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 等碳原子簇具有极高的反应活性,为基于剧烈的能量传递-转化过程非稳态过程,超快、绿色地合成SiC、石墨烯及graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等提供了契机<sup>[21-24,35-45]</sup>。特别是与石墨粉等粉体微波吸收剂相比,碳纤维具有独特的一维结构形态特征,有利于通过彼此的搭接而形成交织缠绕的导电网络体系,因此对微波电磁场有着更强烈的响应,在瞬间即可实现微波能向热能的转变,进一步提升能量传递与转化效率,促进微波电磁场环境下的非稳态合成反应,从而提高合成效率、效果。如东南大学王继刚课题组采用设计功率达10kW的高功率微波设备,通过多组磁控管微波源的双正交排列、定向聚焦辐射等的组合使用,使得辐照功率增强,同时利用在谐振腔中心的电磁场密度高度迭加汇集,在高能量密度的微波电磁场环境下进行了微波合成探索,先后合成得到SiC纳米线、石墨烯、类石墨烯氮化碳等各种纳米功能材料<sup>[21,35-44]</sup>。特别是采用石墨粉、碳纤维等可对微波产生强烈响应的微波吸收剂,在3~5kW的高能微波辐照加热条件下,在30min之内即可直接高效地获取到graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图6)<sup>[40-44]</sup>,表现出明显的合成效率和效果优势。与利用液相剥离制备graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比(图4)<sup>[11]</sup>,在微波诱导等离子体电磁环境下超快合成的graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片径更大,堆垛层数更少<sup>[40]</sup>。

此外,基于高能微波加热同时产生的电磁场,对以原子核外层电子配对成键的化学反应将产生特殊的耦合干预作用,即通过微波作用的非热效应,降低反应活化能,从而改变反应路径,从而获得具有特殊形态、结构的新产物。王继刚课题组在合成SiC时曾发现,传统合成SiC时遵循“螺位错生长”机制,但在利用高能微波合成时则遵循“基于光滑界面的二维成核层状生长机制”<sup>[36]</sup>。英国格拉斯哥大学的Gregory教授等利用3kW的微波进行单模微波辐照合成SiC时,实现了500K/s的超快升温,在获取的SiC晶粒上亦发现了极其相似的现象<sup>[21]</sup>。与此类似,与通过液相超声剥离等传统方法合成得到的类石墨烯氮化碳(graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )相比,微波合成产物呈现出较明显的刚性,推测其与微波快速热处理过程中产生的内应力有关<sup>[45]</sup>。而通过对合成参数的调整或铁元素掺杂,还可得到表



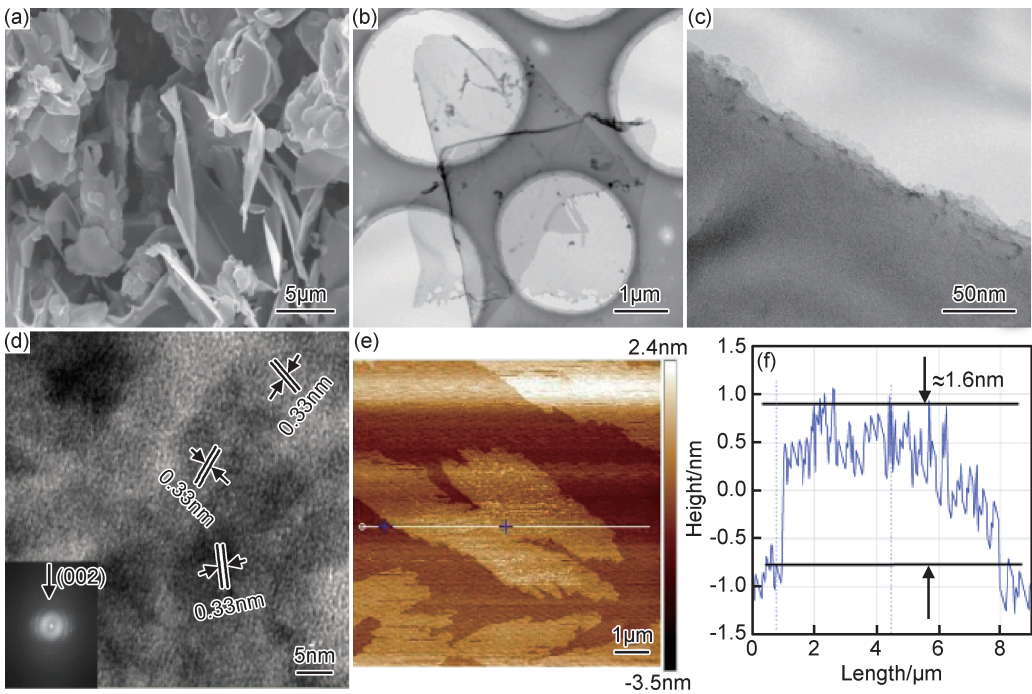


图 6 利用微波合成的 graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 SEM(a),(b),TEM(c),(d),  
和 AFM(e),(f)表征结果<sup>[40]</sup>

Fig. 6 SEM(a),(b),TEM(c),(d), and AFM(e),(f) characterizations of graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  synthesized *via* direct high-energy microwave irradiation<sup>[40]</sup>

面存在金字塔状凸起阵列结构(图 7)<sup>[41]</sup>或具有核-壳结构的笼形等更特殊形态的 graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 8)<sup>[43]</sup>,表现出在产物结构形态上的可调性。而对功能特性的测试发现,微波合成产物表现出比碳纳米管、石墨烯更优越的场发射特性<sup>[40]</sup>,以及突出的降解有机污染物的光催化特性<sup>[41-44]</sup>。

**4 结束语**

微波合成是一种低碳环保、快速高效的功能材料制备方法,非常适应绿色可持续发展的理念和要求。

微波处理在相对较低的温度下即可以实现纳米功能材料的快速获取,制备过程中除了电力、冷却水和原

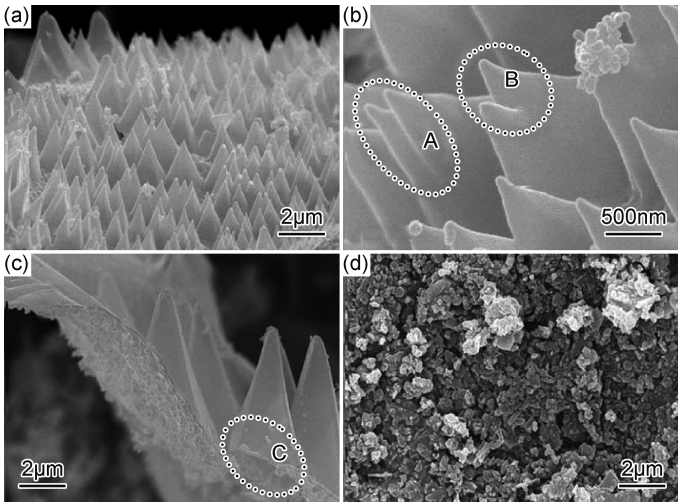


图 7 金字塔状 graphene-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  阵列(a),(b)和底部边缘(c)以及  
体相  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 SEM 形貌(d)<sup>[41]</sup>

Fig. 7 SEM images of pyramid-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  arrays(a),(b), edge area of the bottom of pyramid-like  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  arrays(c) and SEM image of bulk  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (d)<sup>[41]</sup>

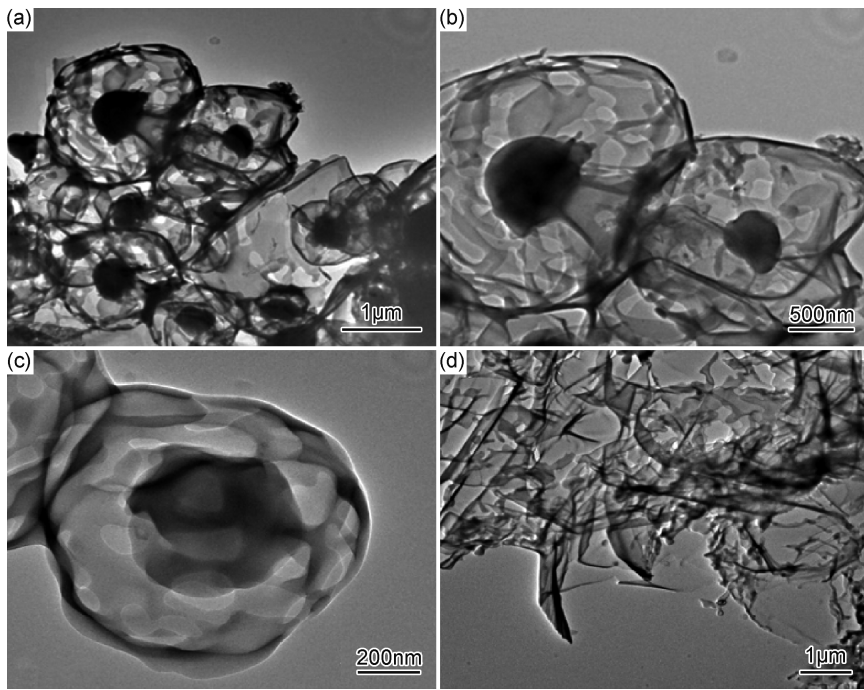


图 8 核-壳结构特征的笼状铁掺杂 graphene-like  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (a), (b), (c) 及片状纯 graphene-like  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (d) 的 TEM 形貌<sup>[43]</sup>

Fig. 8 TEM images for Fe-doped graphene-like  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  with special yolk-shell microarchitecture(a), (b), (c) and pure graphene-like  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (d)<sup>[43]</sup>

材料等的消耗,不存在废气、废液、废渣等问题。高能量密度的微波处理,尽管单位时间内消耗的电力略有增加,但其大大缩短的处理周期和更加环保的处理技术,反而使得降低能源消耗的效果更加明显。特别是电磁环境下的超快升温 and 剧烈的能量传递-转化非稳态过程,将导致合成路径的改变,呈现出与传统合成方法迥然不同的特点,可以获得传统方法难以合成的具有特殊形态结构的新产物,进一步丰富功能材料的研究体系。而采用高功率微波设备和石墨粉、短切碳纤维等对微波具有强烈响应的微波吸收剂,通过增强能量传递与吸收效率,强化微波电磁场环境下合成反应的非稳态程度,有助于提高合成效率、效果,并获取得到特殊形态、结构的新产物。近年来,深圳大学、北京科技大学、国防科技大学、中南大学等高校都已定制并开始利用功率较高的微波装置,进行新材料的合成制备与改性等研究。可以预见,基于微波电磁场环境下纳米功能材料的合成探索与功能特性研究,将会得到继续发展。

#### 参考文献

[1] MUKHOPADHYAY G, BEHERA H. Structural and electronic properties of graphene and graphene-like materials [C] // Presented in the 20<sup>th</sup> International Conference on Composites/ Nano-Engineering (ICCE-20). Beijing: ICCE, 2012.

[2] LI H S, HU H Q, BAO C J, et al. Tensile strain induced half-metallicity in graphene-like carbon nitride [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(8): 6028-6035.

[3] BRITO W H, DASILVA-ARAÚJO J, CHACHAM H.  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and others: predicting new nanoporous carbon nitride planar structures with distinct electronic properties [J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(34): 19743-19751.

[4] ANOTA E C, COCOLETZI H H, CASTRO M. Structural and electronic properties of the graphene-like carbon nitride nanosheets [J]. *J Comput Theor Nanosci*, 2013, 10(11): 2542-2546.

[5] WANG Y S, JI Y, LI M, et al. Li and Ca co-decorated carbon nitride nanostructures as high-capacity hydrogen storage media [J]. *J Appl Phys*, 2011, 110: 094311.

[6] 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.

[7] HAN Q, HU C, ZHAO F, et al. One-step preparation of iodine-doped graphitic carbon nitride nanosheets as efficient photocatalysts for visible light water splitting [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(8): 4612-4129.

[8] NIU P, ZHANG L L, LIU G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(22): 4763-4770.

[9] XU J, ZHANG L, SHI R, et al. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(46): 14766-14772.

[10] DU X, ZOU G, WANG Z, et al. A scalable chemical route to soluble acidified graphitic carbon nitride: an ideal precursor for



- isolated ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets [J]. *Nanoscale*, 2015, 7 (19): 8701-8706.
- [11] YANG S B, GONG Y J, ZHANG J S, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Adv Mater*, 2013, 25: 2452-2456.
- [12] LIU C G, WU X T, LI X F. Synthesis of graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites with high photocatalytic activity and applications in drug delivery [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 62492-62498.
- [13] LIU A Y, COHEN M L. Prediction of new low compressibility solids [J]. *Science*, 1989, 245:841-842.
- [14] 吕反修. 金刚石膜制备与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2014. LV F X. Preparation and application of diamond films [M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [15] WANG J G, JIANG N. Blood compatibilities of carbon nitride film deposited on biomedical NiTi alloy[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(10): 1321-1325.
- [16] WANG J G, LIU M. Study on the tribological properties of hard films deposited on biomedical NiTi alloy[J]. *Mater Chem Phys*, 2011, 129(1/2): 40-45.
- [17] DONG G H, HO W K, LI Y H, et al. Facile synthesis of porous graphene-like carbon nitride (C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>3</sub>) with excellent photocatalytic activity for NO removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174/175: 477-485.
- [18] LU Q J, DENG J H, HOU Y X, et al. One-step electrochemical synthesis of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets and their application to the detection of uric acid [J]. *Chem Commun*, 2015, 51:12251-12253.
- [19] ZHANG P, LI X H, SHAO C L, et al. Hydrothermal synthesis of carbon-rich graphitic carbon nitride nanosheets for photoredox catalysis [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(7): 3281-3284.
- [20] LIANG Q, ZHANG M, YAO C, et al. High performance visible-light driven photocatalysts of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with controllable solvothermal fabrication [J]. *J Photoch and Photobio A*, 2017, 332:357-363.
- [21] CARASSITI L, JONES A, HARRISON P, et al. Ultra-rapid, sustainable and selective synthesis of silicon carbide powders and nanomaterials *via* microwave heating [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4:1503-1510.
- [22] SRIDHAR V, JEON J H, OH I K. Microwave extraction of graphene from carbon fibers[J]. *Carbon*, 2011, 49(1): 222-226.
- [23] 薛伟江, 于娟, 丁滔, 等. 基于高能微波真空辐射快速制备石墨烯[J]. *材料工程*, 2014(7): 39-43. XUE W J, YU J, DING T, et al. Fast preparation of graphene using high-energy microwave vacuum radiation [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(7): 39-43.
- [24] VOIRY D, YANG J, KUPERBERG J, et al. High-quality graphene *via* microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide[J]. *Science*, 2016, 353:1413-1416.
- [25] MASAR M, URBANEK P, SKODA D, et al. Preparation and characterization of expanded g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> *via* rapid microwave-assisted synthesis [J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 83: 109-117.
- [26] ACHADU O J, REVAPRASADU N. Microwave-assisted synthesis of thymine-functionalized graphitic carbon nitride quantum dots as a fluorescent nanoprobe for mercury (II) [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(10):461
- [27] SADIQ M M J, SHENOY U S, BHAT D K. Synthesis of BaWO<sub>4</sub>/NRGO-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites with excellent multifunctional catalytic performance *via* microwave approach [J]. *Frontiers of Materials Science*, 2018, 12(3): 247-263.
- [28] SEZA A, SOLEIMANI F, NASERI N, et al. Novel microwave-assisted synthesis of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposite for solar water-splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 153-161.
- [29] VIDYASAGAR D, GHUGAL S G, KULKARNI, et al. Microwave assisted *in situ* decoration of a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> surface with CdCO<sub>3</sub> nanoparticles for visible light driven photocatalysis[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(8): 6322-6331.
- [30] YUAN Y P, YIN L S, CAO S W, et al. Microwave-assisted heating synthesis: a general and rapid strategy for large-scale production of highly crystalline g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16 (11): 4663-4668.
- [31] GUO Y F, LI J, YUAN Y P, et al. A rapid microwave-assisted thermolysis route to highly crystalline carbon nitrides for high-efficiency hydrogen generation [J]. *Angew Chem Int*, 2016, 55 (47): 14693-14697.
- [32] 裴昭君. 石墨相碳氮化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. Photocatalytic of rhodamine B with graphite phase carbon nitrogen under visible light [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.
- [33] 高军. 微纳结构 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and their properties[D]. Nanjing: Nanjing University, 2012.
- [34] MENÉNDEZ J A, JUÁREZ-PÉREZ E J, RUISÁNCHEZ E, et al. Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons[J]. *Carbon*, 2011, 49 (1): 346-349.
- [35] WANG J G, LIU S, DING T, et al. Synthesis, characterization, and photoluminescence properties of bulk-quantity β-SiC/SiO<sub>x</sub> coaxial nanowires [J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 135(2/3): 1005-1011.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] LIU S, WANG J G. Tunable magnetic properties of SiC obtained by microwave heating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731:369-374.

- [39] ZHOU Q, YU Y Z, HUANG S, et al. Field-emission property of self-purification SiC/SiO<sub>x</sub> coaxial nanowires synthesized *via* direct microwave irradiation using iron-containing catalyst[J]. Electron Mater Lett, 2017,13(4): 351-358.
- [40] YU Y Z, ZHOU Q, WANG J G. Ultra-rapid synthesis of 2D graphitic carbon nitride nanosheets *via* direct microwave heating for field emission [J]. Chem Commun, 2016, 52: 3396-3399.
- [41] YU Y Z, WANG C C, LUO L H, et al. An environment-friendly route to synthesize pyramid-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> arrays for efficient degradation of rhodamine B under visible-light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:1869-1877.
- [42] YU Y Z, WANG J G. Direct microwave synthesis of graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with improved visible-light photocatalytic activity [J]. Ceramics International, 2016, 42: 4063-4071.
- [43] YU Y Z, CHENG S, CHENG S, et al. Self-assembly of yolk-shell porous Fe-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> microarchitectures with excellent photocatalytic performance under visible light [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2018,17: e00072.
- [44] GU Y P, YU Y Z, ZOU J Y, et al. The ultra-rapid synthesis of rGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite *via* microwave heating with enhanced photocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2018, 232: 107-109.
- [45] 邹婧叶,余永志,顾永攀,等. 高能微波辐照合成类石墨烯氮化碳纳米片的结构特征研究[J]. 材料工程, 2019,47(3):1-7.
- ZOU J Y, YU Y Z, GU Y P, et al. Study on the structural feature of graphene-like graphitic carbon nitride nanosheets synthesized *via* high-energy microwave irradiation[J]. Journal of Materials Engineering, 2019,47(3):1-7.
- 
- 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));西藏自然科学基金青年项目(XZ2017ZRG-49(Z))
- 收稿日期:**2018-10-04;**修订日期:**2018-12-11
- 通讯作者:**王继刚(1973—),男,教授,博士生导师,博士,主要从事纳米功能陶瓷的微波合成及功能特性研究,联系地址:南京江宁区东南大学路2号东南大学九龙湖校区材料科学与工程学院(211189),E-mail: wangjigang@seu.edu.cn;蒋南(1979—),女,副教授,硕士生导师,博士,主要从事功能材料的第一性原理计算与模拟等研究,联系地址:南京江宁区天元东路818号南京医科大学药学院(211166),E-mail: jiangnan@njmu.edu.cn
- (本文责编:解 宏)