

特约专栏

超分子自组装法制备氮化碳聚合物光催化剂

郑云, 王心晨

(福州大学化学学院 能源与环境光催化国家重点实验室, 福建 福州 350002)

摘要: 利用光催化技术将低密度的太阳能转化为高密度的化学能或直接降解有机污染物, 是解决能源短缺和环境污染等问题的理想途径。氮化碳是近期发展出来的一类聚合物半导体新型光催化剂, 在分解水制氢、污染物降解、二氧化碳还原、选择性有机合成等研究方面有着重要科学意义和应用前景。前驱物超分子自组装法是制备高效纳米氮化碳光催化剂的重要合成方法之一。通过分子间的弱相互作用力, 如三聚氰胺与三嗪衍生物之间的氢键相互作用, 形成有序的超分子组装体, 再进一步焙烧热聚合可制备氮化碳纳米材料。通过控制自组装过程的反应参数和条件, 可以有效地调控氮化碳的组成、形貌、能带结构、光学性能、光生载流子分离效率, 从而提高氮化碳的光催化性能。综述了超分子自组装法合成氮化碳光催化剂的最新研究进展, 总结了系列纳米结构氮化碳光催化剂的研究工作, 包括共聚合改性氮化碳、非金属掺杂氮化碳、金属掺杂氮化碳、金属氧化物-氮化碳复合物、氮化碳异质结以及高结晶度氮化碳光催化剂等。同时阐述了超分子自组装法对氮化碳的组成、结构和光催化性能的调控作用, 并就该研究领域未来发展进行了展望。

关键词: 氮化碳; 纳米材料; 超分子自组装; 光催化; 分解水; 降解污染物

中图分类号: 0643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)01-0025-08

Synthesis of Polymeric Carbon Nitride Photocatalysts by Supramolecular Self-Assembly

ZHENG Yun, WANG Xinchun

(State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Converting the low-density solar energy into the high-density chemical energy or realizing the direct degradation of organic pollutants by photocatalytic technology is one of the important ways to solve the problem of energy shortage and environmental pollution. Carbon nitride is a polymeric semiconductor photocatalyst that shows important applications in water splitting, pollutant degradation, CO₂ reduction and selective organic synthesis. Supramolecular self-assembly of precursors is one of the important synthetic methods of highly-effective nanostructured carbon nitride photocatalyst. Carbon nitride nanomaterials can be prepared by thermal polymerization of the ordered supramolecular aggregation formed by hydrogen bond interaction between the precursors of melamine and triazine derivative. By controlling the reaction parameters and conditions of self-assembly process, the composition, morphology, band structure, optical property, and electron-hole separation efficiency of carbon nitride can be effectively tailored, thus improving the photocatalytic activity of carbon nitride. Herein, the latest research progress concerning the supramolecular self-assembly synthesis of carbon nitride photocatalysts is reviewed. The work of nanostructured carbon nitride photocatalyst is summarized, including copolymerization modified carbon nitride, nonmetal doped carbon nitride, metal doped carbon nitride, metal oxide and carbon nitride composite, carbon nitride based heterojunction, and highly crystalline carbon nitride photocatalyst. The effect of supramolecular self-assembly method on the composition, structure, and photocatalytic activity of the carbon nitride is also illustrated. The future development direction of this field is indicated.

Key words: carbon nitride; nanomaterials; supramolecular self-assembly; photocatalysis; water splitting; pollutant degradation

1 前言

随着化石能源的枯竭和生态环境的破坏, 能源短缺和环境污染问题引起了人们的高度重视。通过光催化技术将低密度的太阳能转化为高密度的化学能, 实现分解水制氢和污染物降解, 是解决未来能源短缺和环境污染的重要方法之一^[1-3]。开发和设计出高效、稳定、环

收稿日期: 2016-10-09

基金项目: 国家重点基础研究发展规划“973”项目(2013CB632405); 国家自然科学基金资助项目(21425309); 国家“111”引智计划

第一作者: 郑云, 女, 1990年生, 博士研究生

通讯作者: 王心晨, 男, 1975年生, 教授, 博士生导师,
Email: xcwang@fzu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.01.04

保、廉价的捕光材料是实现光催化技术实际应用的关键^[1-3]。

氮化碳是 2009 年发现的一种聚合物半导体新型光催化剂,具有化学组成易调控、能带结构合适、可见光响应、稳定性高、廉价环保等优点^[4-5]。然而,通过热聚合方法制备的体相氮化碳聚合物材料存在比表面积小、催化反应活性位点少、激子结合能高、在可见光区的量子效率低等问题,光催化效率不佳^[6-7]。通过纳米结构和形貌调控手段能够提高比表面积,增加反应活性位,改善传质过程,提高氮化碳的光催化活性。硬模板法是制备氮化碳纳米材料最常用的方法^[8-10]。该方法以二氧化硅或氧化铝为模板,将其与前驱体充分混合,经热解合成氮化碳,再用 HF 或 NH_4HF_2 刻蚀模板,得到特定纳米形貌和孔结构的氮化碳材料。但是,在采用模板法制备氮化碳光催化剂的过程中,涉及冗繁的前驱体灌注和模板剂去除过程,并且采用了含氟有毒化学试剂,存在污染大、成本高、周期长等问题^[8-10]。因此,急需发展一种简单、快捷、环保的方法,调控氮化碳的纳米结构,提高其光催化性能。

与模板法相比,超分子自组装是一种无需外加模板的自模板法,具有操作简便、成本低、周期短、环境污染小等优点。在近期研究中,人们逐渐发展了超分子自组装可控合成氮化碳微纳米结构的新方法。通过改变自组装过程的反应参数和条件来控制氮化碳的组成、结构、形貌、光学、电学性能,进而调控其光催化活性^[11-12]。本综述总结了超分子自组装法制备氮化碳光催化剂的研究进展,阐述了自组装法在调控氮化碳的组成、结构、性能、光催化活性方面的基本原理、方法和优势。

2 氮化碳聚合物的结构和光催化反应原理

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是氮化碳中最稳定的同素异形体,具有类似石墨的二维层状结构。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构中的 C、N 原子以 sp^2 杂化形成高度离域的 π 共轭体系。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在两种可能的化学结构,一种是以三嗪环(C_3N_3)为结构单元,另一种则是以七嗪环(C_6N_7)为结构单元^[4-10]。由于以七嗪环为结构单元的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更稳定,一般认为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的结构是由七嗪环单元通过中间的氮原子连接形成无限拓展的二维平面结构^[4-10]。氮化碳材料主要通过单氰胺、双氰胺、三聚氰胺、尿素等含氮前驱体的热缩聚制备而成^[4-10]。但是,体相高温聚合在无溶剂条件下进行,从动力学上讲,反应中间体的传质受限,导致前驱物的热聚合脱氮程度不完全,得到的产物并不是完美的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,而是具有低结晶度 melon 结构(如图 1)^[4-10]。这种结构的氮化碳材料通常被称为氮化碳聚合物。

根据密度泛函理论计算可知,氮化碳聚合物的 HOMO(价带)由 $\text{N}2p_z$ 轨道组成, LUMO(导带)由 $\text{C}2p_z$ 组成,它们之间的禁带宽度为 2.7 V,可以吸收可见光^[5-6]。如图 1 所示,氮化碳聚合物的导带位置在 -1.31 V vs. NHE ($\text{pH}=7$),高于 $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.41 \text{ V}$,表明光生电子具有很强的还原能力,可以还原水产生氢气^[5-6]。氮化碳聚合物的价带位置在 $+1.49 \text{ V}$,比 $\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.82 \text{ V}$ 电极电位低,说明光生空穴可以氧化水生成氧气^[5-6]。因此,理论上氮化碳聚合物能够作为一种具有可见光响应的光催化材料,应用于光催化分解水。在光解水实验中,当以三乙醇胺等为电子给体、Pt 纳米颗粒为产氢助催化剂时,氮化碳聚合物在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下能产生 $10.7 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 的氢气^[5]。而以 AgNO_3 为电子牺牲剂、 RuO_2 为产氧助催化剂、 La_2O_3 为溶液缓冲剂,氮化碳聚合物在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下也能连续产生氧气^[5]。在污染物降解方面,氮化碳聚合物的光生电子能够有效地活化分子氧,产生超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),并进一步转变成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),参与有机污染物的光催化降解以及有机官能团的光催化转化^[7]。氮化碳聚合物的光生空穴也具有一定的氧化能力,能够直接参与有机污染物的分解反应^[7]。因此,氮化碳聚合物能够快速氧化分解水体中的染料和酚类废水以及去除大气中的有害气体。

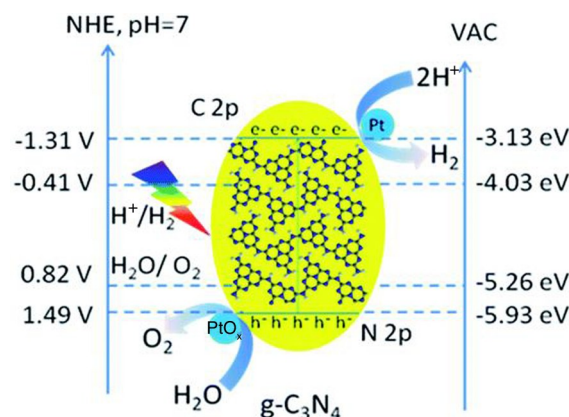


图 1 氮化碳聚合物的化学结构和能带结构示意图^[6]

Fig. 1 Diagram of chemical structure and band structure of carbon nitride polymers^[6]

3 超分子自组装法制备氮化碳光催化剂

3.1 超分子自组装法制备氮化碳纳米光催化剂

超分子自组装是分子在氢键、静电、疏水亲脂作用、范德华力等弱作用力的推动下自发地构筑具有特殊结构和形状的稳定集合体的过程。通过三聚氰胺前驱物与三嗪衍生物(例如三聚氰胺-三聚氰酸以及三聚氰胺-

三聚硫氰酸等)之间的氢键作用自组装形成高级有序的超分子组装体,并进一步焙烧热聚合成氮化碳纳米材料,是制备新型氮化碳纳米光催化剂的合成方法之一^[13-15]。

Thomas 等^[11]将三聚氰胺-三聚氰酸超分子作为前驱物合成氮化碳纳米材料。通过将等摩尔比的三聚氰胺和三聚氰酸溶解在二甲基亚砜溶剂中进行自组装形成超分子再分离出来,得到具有叠层堆垛的花球形貌超分子组装体(如图2)。进一步将其在 550 ℃ 的氮气气氛中焙烧,可制备由纳米片构成的介孔氮化碳空心球。该合成反应的机理可能是:①一个三聚氰胺与一个三聚氰酸接触形成三个氢键(N-H...O 以及 N-H...N),组成高度稳

定的超分子组装体;②在 350 ℃ 下,具有 30~50 nm 厚的三维片状超分子结合形成了大的晶体;③在 400 ℃ 下形成没有明显结晶度的无定型聚合物材料;④在长时间的聚合过程中,超分子形成大的孔隙并损失质量,从而产生介孔氮化碳空心球,然而,在大于 450 ℃ 条件下,氮化碳结构出现一定程度的坍塌;⑤在 550 ℃ 下,形成扁球状的氮化碳,并在横向和纵向方向产生了不同大小的变化。与体相氮化碳相比,通过自组装方法得到的介孔氮化碳空心球的化学成分($C_3N_{4.14}H_{1.98}$)没有明显改变,却具有更强的可见光吸收性能、更宽的带隙(增加了 0.16 eV)和更长的光生电子空穴寿命,因而在光催化降解罗丹明 B(RhB)染料时的降解速率提高了 10 倍。

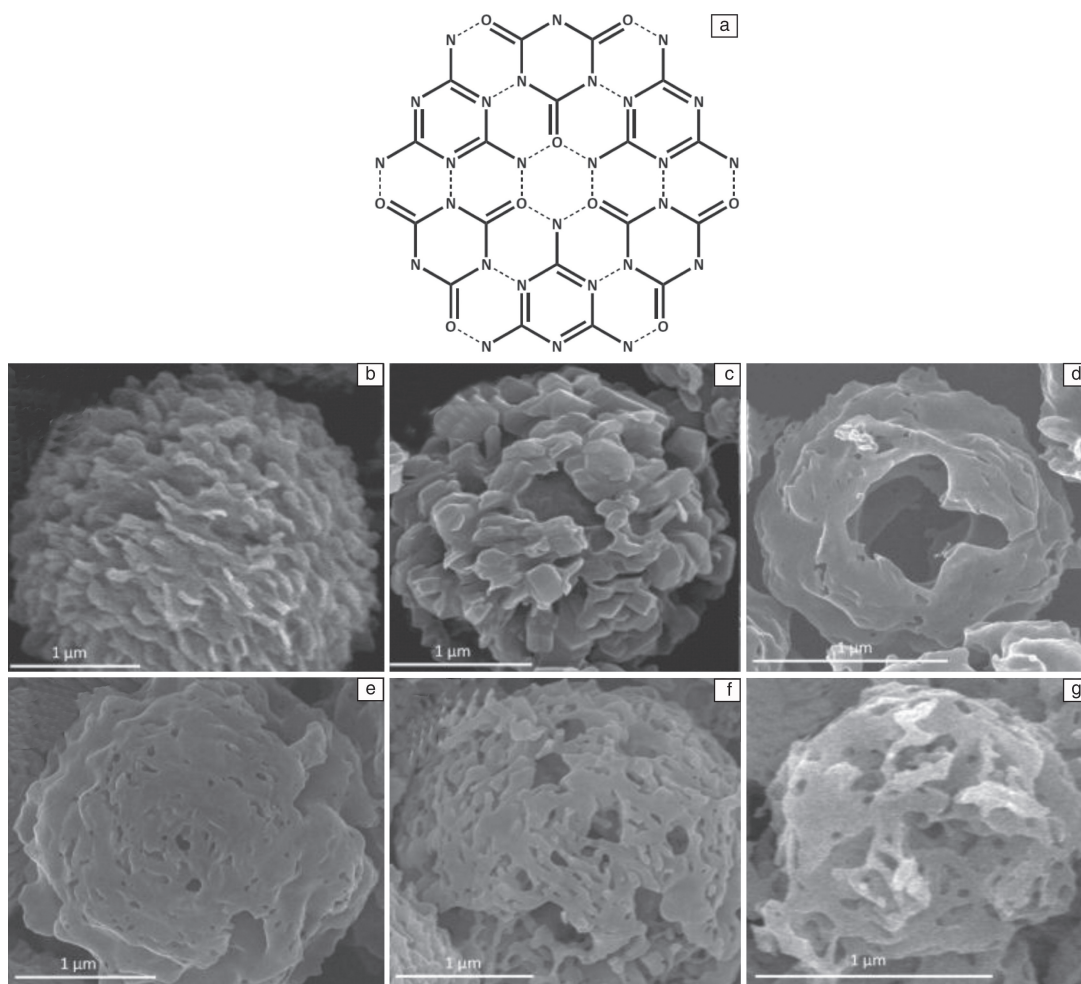


图2 (a)自组装法制备的三聚氰胺-三聚氰酸超分子组装体的化学结构,虚线代表氢键,(b)三聚氰胺-三聚氰酸超分子的 SEM 照片,三聚氰胺-三聚氰酸组装体在不同温度下加热得到的样品 SEM 照片:(c)350,(d)400,(e)450,(f)500,(g)550 ℃^[11]

Fig.2 (a) Chemical structure of the melamine-cyanuric acid supramolecular complex via the self-assembly approach, dotted lines show the hydrogen bonding, (b) SEM images of the melamine-cyanuric acid complex and melamine-cyanuric acid complex heated at various temperatures: (c) 350, (d) 400, (e) 450, (f) 500, and (g) 550 ℃^[11]

超分子自组装合成方法在很大程度上受到溶剂种类、组装时间、超分子表面能、焙烧温度和时间的影响。Shalom 等^[12]详细研究了溶剂和热聚合温度等因素对三聚氰胺-三聚氰酸超分子和氮化碳的形貌结构的作用。当采用乙醇作为溶剂时,得到的是规则的薄饼状三聚氰胺-三聚氰酸超分子。而当采用水和氯仿作为溶剂时,分别得

到的是棒状形貌和针状结构。此外,焙烧过程和时间也对形貌有影响。在焙烧后,原先的薄饼状形貌转变成了空心形貌(如图 3)。延长焙烧时间能够使空心纳米结构生长得更均匀完整。该方法合成的氮化碳具有更高的光催化降解 RhB 活性。

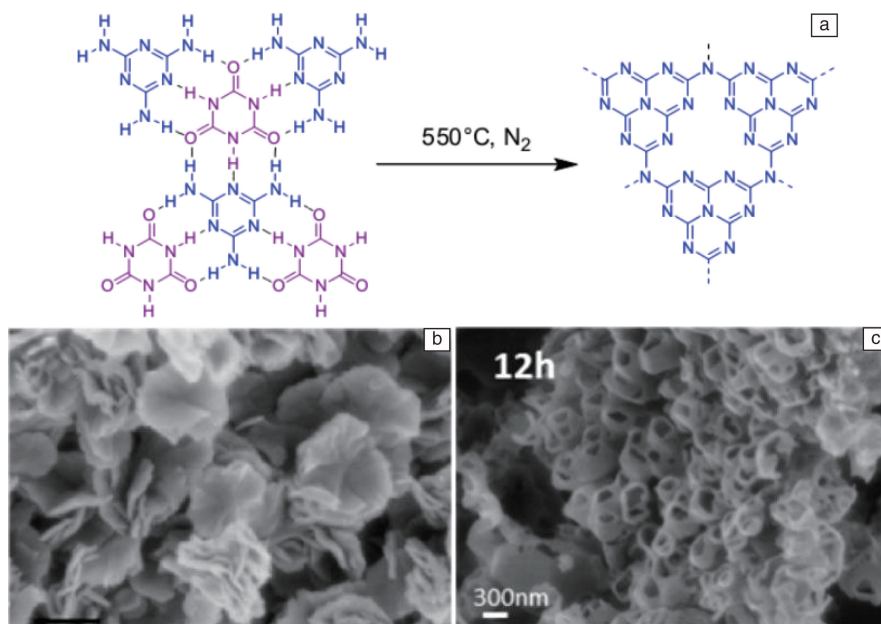


图 3 (a)由三聚氰胺-三聚氰酸超分子组装体制备氮化碳的示意图, (b)三聚氰胺-三聚氰酸组装体的 SEM 照片, (c)三聚氰胺-三聚氰酸组装体在 550 °C 氮气气氛中焙烧 12 h 后的 SEM 照片^[12]

Fig. 3 (a) Schematic of the synthesis of carbon nitride from melamine-cyanuric acid supramolecular aggregation, SEM images of (b) the melamine-cyanuric acid complex and (c) the melamine-cyanuric acid complex heated at 550 °C under N₂ flow for 12 h^[12]

Thomas 等^[16]通过自组装法将氮化碳的低维纳米结构组合成三维宏观结构,例如纳米粒子、纳米管和纳米片。通过控制结晶溶剂、沉淀温度、氢键给体-受体对,可以改变三聚氰胺-三聚氰酸超分子以及氮化碳的形貌、光吸收性能和发光特性。提高溶解温度能降低氢键的相互作用,影响组装体中氢键的数量,最终影响在二甲基亚砷溶剂中的三聚氰胺-三聚氰酸超分子的形貌。在光催化产氢活性测试中,由三聚氰胺-三聚氰酸以及三聚氰胺-三聚硫氰酸焙烧得到的氮化碳的产氢速率比体相氮化碳提高了 4~9 倍。提高焙烧温度还能进一步增加氮化碳的比表面积和光吸收能力,提高光催化产氢活性。

3.2 超分子自组装法与共聚合法结合制备氮化碳光催化剂

通过共聚合法在氮化碳表面嫁接新的有机功能团,可有效拓展 π 电子的离域程度,改变氮化碳的能带结构,增强可见光吸收性能,加速光生载流子的快速迁移,从

而提高光催化效率。结合超分子自组装法与共聚合法,能够实现在分子水平和微观尺度范围上调整氮化碳的分子结构和形貌,提高其在光催化应用中的催化活性。

Antonietti 等^[17]以不同比例的三聚氰酸(C)、三聚氰胺(M)和 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪(Mp)构成的超分子组装体作为起始原料,焙烧合成改性的氮化碳催化剂(如图 4)。通过控制原料的摩尔比例,可合成不同形貌的氮化碳。焙烧前的 C₁-M₀-Mp₁超分子具有柱状结构,而在焙烧后转变成纤维状形貌的氮化碳。焙烧前的 C₁-M_{0.5}-Mp_{0.5}聚合程度低,但在焙烧后形成片状形貌的氮化碳。随着 Mp 含量的提高,更多的苯基被引入氮化碳的结构中,氮化碳的吸收带边逐渐红移,甚至延伸到 750 nm。采用这种共聚合加自模板的方式,增加了氮化碳的比表面积,增强了可见光吸收性能,大大提高了氮化碳光催化降解 RhB 的性能。

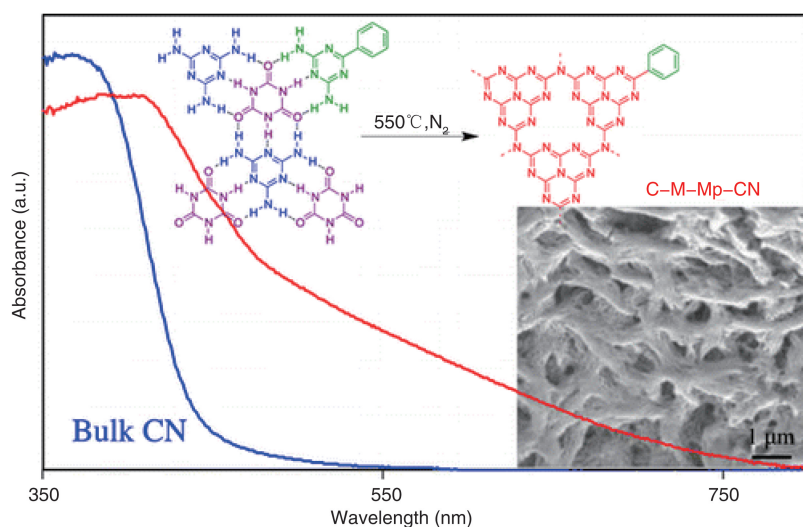


图4 C-M-Mp 氢键超分子组装体合成改性氮化碳光催化剂的示意图, 以及改性氮化碳的 SEM 照片和紫外可见吸收光谱图^[17]

Fig. 4 Synthetic protocol of modified carbon nitride photocatalyst using hydrogen-bonded supramolecular C-M-Mp complexes, SEM image and UV-Vis absorption spectra of modified carbon nitride^[17]

除此之外, Shalom 等^[18]还使用三聚氰胺(M)、三聚氰酸(C)和不同摩尔比的巴比妥酸(B)构成的超分子组装体 CM_1B_x 制备卷状氮化碳光催化剂。即使只加入少量的巴比妥酸, 氮化碳的形貌也由片状变成了卷状。巴比妥酸的引入不仅能明显增强氮化碳的光学性质, 促进吸收带边的红移和增强可见光吸收, 而且能原位形成内异质结, 有效促进光生电荷的分离和转移, 提高氮化碳的分解水产氢性能。然而, 巴比妥酸的含量不能太高, 高浓度的巴比妥酸将引起卷状氮化碳结构的破坏。

Liao 等^[19]采用尿素、三聚氰胺和三聚氰酸这三种前驱物, 通过氢键和离子间相互作用力结合形成超分子组装体, 制备氮化碳光催化剂。三聚氰胺和三聚氰酸之间形成氢键, 而尿素和三聚氰酸之间存在离子间的相互作用力。由于氢键的强度比离子间的相互作用力弱, 三聚氰酸更倾向于与尿素成键, 因此并不是所有的三聚氰酸和三聚氰胺之间都会形成三个氢键, 诱导了纳米尺度空位的形成。当减少三聚氰胺与尿素的摩尔比时, 三聚氰胺分子之间将形成更多的纳米尺度上的空位, 从而影响氮化碳的形貌, 例如将层状形貌卷成管状形态或者将层状形貌蚀成蠕虫状结构。通过将三聚氰胺与尿素的摩尔比从 3:1 减少到 1:3, 氮化碳的形貌从空心结构转变成了蠕虫结构。这些氮化碳纳米材料具有较高的比表面积 ($49 \sim 97.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 其光催化降解 RhB 的速率比体相氮化碳提高了 7~13 倍。

Fan 等^[20]运用尿素和单氰胺(质量比为 1:2)混合形成的液相前驱物合成氮化碳光催化剂。在高温下, 尿素和单氰胺聚合形成三聚氰胺和三聚氰酸, 然后通过三个氢键, 形成三聚氰胺-三聚氰酸超分子组装体。随着热聚

合温度的升高, 氮化碳的光催化氧化能力和还原能力都增强了。在 700 °C 下得到的氮化碳样品带隙增加到了 3.01 eV, n 轨道能级有轻微的增加, 激发了 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 增强了氮化碳的可见光吸收能力, 因此在 700 °C 下得到的氮化碳样品具有最好的可见光光催化活性。

此外, 采用新单体作为“端基终止剂”或“生长阻停剂”而构成的氢键超分子组装体, 不仅能优化氮化碳的形貌、物理性质和电子能带结构, 还能诱导新电荷位点的产生并促进电荷分离。Jordan 等^[21]将咖啡因分子作为超分子的端基修饰剂或偶联剂, 把不同摩尔比的三聚氰胺、三聚氰酸、咖啡因的超分子进行热聚合制备有序的氮化碳。咖啡因掺杂的氮化碳具有中空的管状结构和更好的光学特性。端基分子的插入形成新的表面缺陷态, 增加了氮化碳的电荷分离效率和光催化活性。

3.3 超分子自组装法制备非金属掺杂氮化碳光催化剂

非金属掺杂可以有效地缩小氮化碳的禁带宽度, 改善可见光吸收能力, 促进光生载流子快速分离和迁移, 提高氮化碳的光催化活性。

硫掺杂氮化碳多孔微米棒可由三聚氰胺-三聚硫氰酸的超分子晶体在氮气气氛中热聚合制备得到^[22]。这种氮化碳材料可作为高效光催化剂用于可见光下分解水产氢, 其产氢速率比三聚氰胺制备的体相氮化碳提高了 9.3 倍。这种氮化碳材料也表现出良好的活性稳定性, 在长达 60 h 的产氢反应中没有失活。此外, 利用过氧化氢对三聚氰胺进行预处理形成氢键超分子组装体, 然后通过热聚合可制备多孔网络状的氧掺杂氮化碳^[23]。实验和 DFT 计算结果表明, 氧掺杂优先发生在两个相连的氮位。多孔网

络和氧掺杂共同促进氮化碳的光吸收性能和电荷分离效率的提高。多孔网络状氧掺杂氮化碳的光催化产氢速率明显高于体相氮化碳和超分子自组制备的三维多孔氮化碳, 表观量子效率达到 7.8% (420 nm)。

Fu 等^[24]将三聚氰胺与亚磷酸混合进行水热反应, 控制三聚氰胺缓慢水解, 使部分三聚氰胺原位水解形成三聚氰酸, 并快速与未反应的三聚氰胺通过分子间氢键组装成六方柱状超分子(单晶结构, 单斜, $C2/m$ 空间群)。在惰性气氛中热解超分子后, 可制备具有叠层堆垛六方管状结构的磷掺杂氮化碳六方空心管(如图 5)。磷的引入能够使带隙变窄并提高导电性, 而空心管状结构则有利于促进可见光在内部的多重散射, 增加比表面积和催化活性位点。磷掺杂氮化碳六方空心管在可见光下展现出优异的析氢活性($67 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, $\lambda > 420 \text{ nm}$), 是体相氮化碳的 7 倍, 而且在 420 nm 处的量子效率达 5.68%。这一结果说明自组装法不仅可以作为一种新颖的分子设计策略在微纳结构氮化碳构建方面获得广泛的应用, 而且推动了氮化碳可见光催化剂制氢技术的发展。

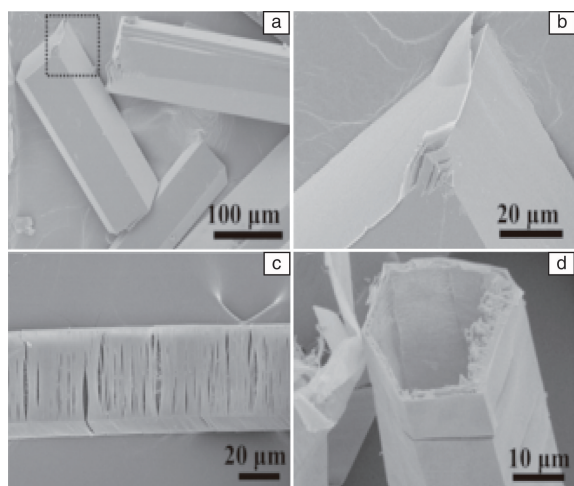


图 5 (a)~(b) 超分子前驱物的 SEM 照片, (c)~(d) 磷掺杂氮化碳六方空心管的 SEM 照片^[24]

Fig. 5 (a)~(b) SEM images of supramolecular precursor, (c)~(d) SEM images of phosphorus-doped hexagonal tubular carbon nitride^[24]

3.4 超分子自组合法制备金属掺杂氮化碳或金属氧化物与氮化碳复合光催化剂

将适量金属离子掺杂到氮化碳的结构单元中, 不仅能缩减带隙宽度, 提高可见光吸收能力, 而且能形成光生电子-空穴对的浅势捕获陷阱, 降低电子空穴的复合几率, 延长载流子的寿命, 最终提高氮化碳的光催化性能。采用超分子自组合法, 以金属与三聚氰胺的超分子结构为前驱物, 可实现一步法制备高效氮化碳基纳米复合光催化剂。

由 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和三聚氰胺-三聚氰酸超分子的混合

物直接热聚合可制备上转换发光剂修饰的氮化碳^[25]。 Er^{3+} 掺杂提高了氮化碳在可见光下降解 RhB 染料的活性。在红色激光器(640~660 nm)照射下, Er^{3+} 掺杂氮化碳仍具有光催化活性, 证明了上转换发光剂的作用。 Er^{3+} 掺杂改变了氮化碳的电荷转移过程、电子性能和化学性质, 降低了荧光发光强度和寿命。

采用二维的铜-三聚氰胺超分子网络作为模板和前驱物可制备铜掺杂氮化碳纳米片^[26]。它具有均匀的纳米片状形貌、高的比表面积($41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和强的可见光吸收能力, 在光催化降解亚甲基蓝方面表现出良好的光催化活性。此外, 铁掺杂的二维氮化碳光催化剂可直接通过甲酰胺和柠檬酸组成的超分子组装体焙烧制备而成^[27]。铁掺杂氮化碳表现出良好的光催化产氢活性(产氢速率达 $16.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 量子效率达 0.8%)。铁掺杂使金属和氮化碳形成强的电子耦合, 形成了独特的电子结构, 提高了光催化产氢速率。

此外, 将铜与三聚氰胺、铁与三聚氰胺超分子作为前驱物能够合成氧化铜与氮化碳多孔纳米棒复合物、氧化铁与氮化碳纳米棒复合物。这些纳米复合材料具有强的太阳光利用率和 Z 型电子传递途径, 在可见光下表现出优异的光催化性能^[28-29]。

3.5 超分子自组合法制备氮化碳异质结光催化剂

当晶格匹配度合适、电子亲合性及功函数相当的不同半导体紧密接触时, 会在界面处形成“结”^[30]。由于能带结构和材料性质的差异, 异质结的两端会形成空间电势差(内建电场), 驱动光生电子和空穴沿相反方向快速迁移, 促进光生电子和空穴的有效分离, 抑制光生载流子的重新复合, 从而提高光催化活性^[30]。

Jiang 等^[31]通过构造氮化碳同型异质结, 有效促进激子的解离, 加速光生电子和空穴的迁移及分离, 抑制光生载流子复合, 提高光催化效率。将三聚氰酸和三聚氰胺水热处理后形成三聚氰酸-三聚氰胺超分子的六棱柱晶体, 然后将三聚氰酸-三聚氰胺超分子晶体与尿素的混合物焙烧形成管状氮化碳同型异质结(TCNH)。如图 6 所示, 由于三聚氰酸-三聚氰胺超分子合成的管状氮化碳(TCN)与尿素合成的氮化碳(CN-U)的导带位置相差 0.05 eV, 在可见光照射下, 光生电子从 TCN 转移到 CN-U 上; 而两者的价带位置相差 0.18 eV, 光生空穴从 CN-U 传输到 TCN, 实现了异质结界面的载流子的定向传输。同时, TCNH 的管状结构有利于电子沿纵向维度的定向转移, 降低载流子的复合率。因此, TCNH 产氢速率是体相氮化碳产氢速率的 5 倍。该研究表明, 同型异质结结构和管状结构可协同调控电子和空穴的定向迁移, 提高可见光光催化活性。

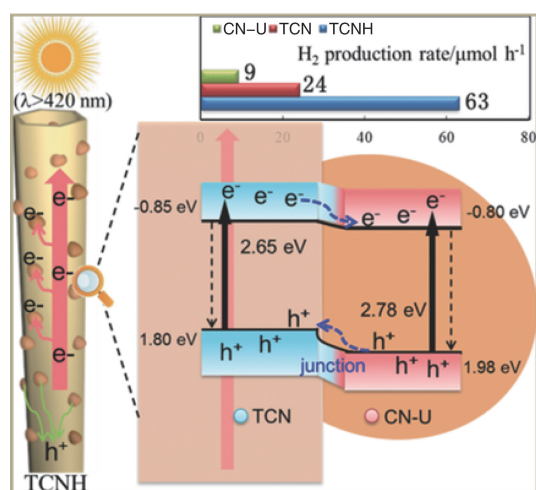


图6 在TCNH中两种载流子的定向传输途径示意图,以及TCNH的光催化产氢速率^[31]

Fig. 6 Schematic of the dually oriented pathways for charge carrier transfer in TCNH and the photocatalytic hydrogen evolution rate of TCNH^[31]

3.6 超分子自组装法与熔盐法结合制备高结晶度氮化碳光催化剂

在传统的热聚合过程中,由于前驱物的不完全聚合,人们通常得到的是低结晶度 melon 结构的氮化碳,其光催化性能也不高^[32]。因此,提高氮化碳的结晶度和光催化性能成为了一个亟需解决的重要问题。

Bhunia 等^[33]采用三聚氰胺(Mel)为前驱物,2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)为化学掺杂剂,结合超分子自组装法和熔盐法,制备晶态氮化碳。通过合理控制嘧啶掺杂剂的用量能够有效调控氮化碳的结晶度与缺陷排布。三聚氰胺和TAP在乙醇中预先形成超分子结构,然后在氯化钾和氯化锂的混合熔盐中550℃加热4h形成氮化碳。这种氮化碳具有高的结晶度,而且由于引入了嘧啶分子而表现出更强的 π 电子离域和更宽的吸收带边(达650 nm)。随着TAP/Mel比例的增加,氮化碳的带隙逐渐减小。密度泛函理论(DFT)计算表明,将芳香环中的N替换成CH后,价带位置负移^[34]。自组装法与熔盐法的结合为制备高结晶度氮化碳基光催化剂开辟了一条新途径,特别是充分聚合的 $g-C_3N_4$ 基光催化剂。

4 结 语

氮化碳聚合物作为一种不含金属组分的可见光光催化剂,在能源转换和环境净化领域具有重要的应用前景。采用纳米结构调控方法可以增加氮化碳的比表面积,促进光生电子-空穴分离,提高光催化效率。超分子自组装是实现氮化碳纳米结构调控的一种重要方法。利用三聚

氰胺-三聚氰酸的超分子前驱物以及其它衍生物焙烧制备氮化碳纳米材料,极大地改善了氮化碳的结构、形貌以及光学和电学性能,促进光生电子和空穴的分离及迁移,提高氮化碳的光催化性能。此外,通过合理控制自组装过程的反应条件,并将自组装法与共聚合改性、掺杂、半导体复合、熔盐法等方法相结合,可以进一步调控氮化碳的组成、形貌、能带结构、光学性能。

然而,这个研究领域还存在着一些挑战性问题。首先,在大部分报道中超分子组装体都是通过两个及以上单体在不同的溶剂中通过氢键相连整合形成,而且都是将所有单体组成的无数重复单元完整地纳入结构中,但是并没有考虑到端基和反应的终止。其次,氮化碳的光催化产氢体系需要用到大量的牺牲剂,不利于实际应用,而且氮化碳的价带位置较高不能有效地氧化水,其光催化产氧速率较低。再次,自组装氮化碳材料的应用还在起步阶段,还有许多新性能和应用亟需探索。

因此,该领域在未来的研究重点将集中在以下这些方面:①探索新的单体,引入“端基终止剂”或“生长阻停剂”,调控自组装的反应过程和平衡程度,继续从化学结构和纳米结构上优化氮化碳光催化剂^[21];②将自组装法与助催化剂改性方法结合,利用高效的助催化剂对自组装氮化碳表面进行改性修饰,促进光催化分解水产氢产氧反应速率,进一步实现无牺牲剂条件下的全水分解反应^[35-36];③拓展氮化碳的应用范围和领域,从分解水产氢、污染物降解进一步延伸到有机催化、电催化产氢和氧还原、太阳能电池、生物成像等方面^[37-39]。超分子自组装法制备氮化碳的研究工作不仅有利于有机光催化剂的发展和应用,对设计和制备其他纳米材料也具有重要的理论指导意义。

参考文献 References

- [1] Yan Shicheng(闫世成), Zou Zhigang(邹志刚). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(9): 652-658.
- [2] Wei Xiao(魏霄), Chen Jiesheng(陈接胜). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(1): 37-44.
- [3] Huang Baibiao(黄柏标), Wang Zeyan(王泽岩), Wang Peng(王朋), et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(1): 25-36.
- [4] Zheng Y, Lin L H, Wang B, et al. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2015, 54(44): 12868-12884.
- [5] Wang X C, Maeda K, Thomas A, et al. *Nature Materials* [J], 2009, 8(1): 76-80.
- [6] Zhang G G, Lan Z A, Lin L H, et al. *Chemical Science* [J], 2016, 7(5): 3062-3066.
- [7] Cui Yanjuan(崔言娟), Wang Yuxiong(王愉雄), Wang Hao(王浩), et al. *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2016(4): 428-437.

- [8] Zheng Y, Lin L H, Ye X J, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2014, 53 (44): 11926–11930.
- [9] Zheng Yun(郑云), Wang Bo(王博), Wang Xinchun(王心晨). *Imaging Science and Photochemistry*(影像科学与光化学)[J], 2015, 33 (5): 417–425.
- [10] Wang Yue(王悦), Jiang Quan(蒋权), Shang Jiekun(尚介坤), *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2016, 32 (8): 1913–1928.
- [11] Jun Y S, Lee E Z, Wang X C, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2013, 23 (29): 3661–3667.
- [12] Shalom M, Inal S, Fettkenhauer C, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2013, 135 (19): 7118–7121.
- [13] Seto C T, Whitesides G M. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1990, 112 (17): 6409–6411.
- [14] Seto C T, Whitesides G M. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1993, 115 (3): 905–916.
- [15] Mathias J P, Simanek E E, Zerkowski J A, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 1994, 116 (10): 4316–4325.
- [16] Jun Y S, Park J, Lee S U, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2013, 52 (42): 11083–11087.
- [17] Ishida Y, Chabanne L, Antonietti M, *et al.* *Langmuir* [J], 2014, 30 (2): 447–451.
- [18] Shalom M, Guttentag M, Fettkenhauer C, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2014, 26 (19): 5812–5818.
- [19] Liao Y L, Zhu S M, Ma J, *et al.* *Chem Cat Chem* [J], 2014, 6 (12): 3419–3425.
- [20] Fan X Q, Xing Z, Shu Z, *et al.* *RSC Advances* [J], 2015, 5 (11): 8323–8328.
- [21] Jordan T, Fechler N, Xu J S, *et al.* *Chem Cat Chem*[J], 2015, 7 (18): 2826–2830.
- [22] Feng L L, Zou Y C, Li C G, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2014, 39 (28): 15373–15379.
- [23] Huang Z F, Song J J, Pan L, *et al.* *Nano Energy* [J], 2015, 12: 646–656.
- [24] Guo S E, Deng Z P, Li M X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2016, 55 (5): 1830–1834.
- [25] Xu J S, Brenner T J K, Chen Z P, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6 (19): 16481–16486.
- [26] Gao J K, Wang J P, Qian X F, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2015, 228: 60–64.
- [27] Gao L F, Wen T, Xu J Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8 (1): 617–624.
- [28] Wang J P, Xu H, Qian X F, *et al.* *Chemistry—An Asian Journal* [J], 2015, 10 (6): 1276–1280.
- [29] Wang J P, Li C Q, Cong J K, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2016, 238: 246–251.
- [30] Zhang J S, Zhang M W, Sun R Q, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2012, 51 (40): 10145–10149.
- [31] Tong Z W, Yang D, Sun Y Y, *et al.* *Small* [J], 2016, 12 (30): 4093–4101.
- [32] Lin L H, Ou H H, Zhang Y F, *et al.* *ACS Catalysis* [J], 2016, 6 (6): 3921–3931.
- [33] Bhunia M K, Yamauchi K, Takanabe K. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2014, 53 (41): 11001–11005.
- [34] Bhunia M K, Melissen S, Parida M R, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2015, 27 (24): 8237–8247.
- [35] Zheng D D, Cao X N, Wang X C. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2016, 55 (38): 11512–11516.
- [36] Pan Z M, Zheng Y, Guo F S, *et al.* *Chem Sus Chem* [J], 2016, DOI: 10. 1002/cssc. 201600850.
- [37] Xu J S, Cao S W, Brenner T, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2015, 25 (39): 6265–6271.
- [38] Shalom M, Gimenez S, Schipper F, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2014, 53 (14): 3654–3658.
- [39] Cui Q L, Xu J S, Wang X Y, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2016, 55 (11): 3672–3676.

(编辑 吴琛)