

g-C₃N₄ 纳米片的剥离制备方法研究进展

董 伟^{1,2}, 常启明¹, 王文博¹, 杨绍斌^{1,2}

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000;

2. 辽宁省矿物高值化与储能材料重点实验室, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种典型的 $sp^2 \pi$ 共轭体系聚合物半导体材料, 具有多种独特的物理化学性质。但是, 通过传统煅烧方式得到的 g-C₃N₄ 存在比表面积小、暴露的活性位点少、在水溶液中分散性差等问题, 限制了其实际应用。与块状 g-C₃N₄ 相比, 通过不同剥离工艺得到的 g-C₃N₄ 纳米片具有比表面积高、载流子路径短、活性位点丰富、带隙大等优点, 在能源、催化、传感等领域受到了广泛的关注。g-C₃N₄ 在剥离制备过程中存在纳米片团聚、能耗高、耗时长以及产量低等缺点。因此, 有必要开发绿色且具有成本效益的 g-C₃N₄ 纳米片制备方法。本文详细综述了自上而下的液相剥离、化学剥离和热剥离法的剥离机理, 并对比了 3 种方法获得 g-C₃N₄ 纳米片的结构、组成、片层厚度以及比表面积, 同时介绍了其在光催化方面的应用进展, 并对 g-C₃N₄ 纳米片的进一步发展作出了展望。

关键词: 石墨相氮化碳; 剥离工艺; 纳米片; 光催化

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1868-15

网络出版时间: 2023-06-09



Research Progress in Preparing Methods of g-C₃N₄ Nanosheets by Exfoliation

DONG Wei^{1,2}, CHANG Qiming¹, WANG Wenbo¹, YANG Shaobin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 2. Key Laboratory of Mineral High Value Conversion and Energy Storage Materials of Liaoning Province, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) is a typical $sp^2 \pi$ conjugated polymer semiconductor material with a variety of unique physical and chemical properties. However, g-C₃N₄ obtained by a conventional calcination method has some shortcomings such as small specific surface area, a few exposed active sites, and a poor dispersibility in aqueous solution, restricting its practical application. Compared with bulk g-C₃N₄, g-C₃N₄ nanosheets obtained by different exfoliation processes have attracted much attention in the fields of energy, catalysis and sensing due to their high specific surface area, short carrier path, abundant active sites and large band gap. g-C₃N₄ has some disadvantages of nanosheet agglomeration, high energy consumption, long time consumption and low yield in the exfoliation preparation process. It is thus necessary to develop a green and cost-effective method for the preparation of g-C₃N₄ nanosheets. This paper reviewed the exfoliation mechanisms of top-down liquid exfoliation, chemical exfoliation and thermal exfoliation. The structure, composition, lamellar thickness and specific surface area of g-C₃N₄ nanosheets obtained by three methods were compared. In addition, some applications in photocatalysis were introduced, and the future development of g-C₃N₄ nanosheets was also prospected.

Keywords: graphitic carbon nitrides; exfoliation process; nanosheets; photocatalysis

C₃N₄ 是最古老的人工合成化合物之一, 其历史可以追溯到 1834 年由 Liebig^[1] 首次成功合成氮化碳

衍生物并命名这种物质为“melon”。之后, 1996 年 Teter 等^[2] 采用第一性原理对 C₃N₄ 进行重新计算,

收稿日期: 2023-02-23。 修订日期: 2023-04-05。

基金项目: 国家自然科学基金(21808095, 51874167); 辽宁省教育厅基本科研项目(LJKZ0339); 辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-16, LNTU20TD-09)。

第一作者: 董 伟(1986—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 杨绍斌(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-23. Revised date: 2023-04-05.

First author: DONG Wei(1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lgddongwei@163.com

Correspondent author: YANG Shaobin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lgdysb@163.com

提出 C_3N_4 具有 5 种结构, 即 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 、cubic- C_3N_4 (立方)、pseudocubic- C_3N_4 (赝立方)和 graphitic- C_3N_4 (类石墨)。graphitic- C_3N_4 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)是通过 C、N 原子 sp^2 杂化形成的 π -共轭石墨平面组成^[3]。2002 年, Kroke 等^[4]认为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中 3-s-三嗪结构比三嗪结构更稳定, 并通过理论计算证明了这一假设, 如图 1 所示。

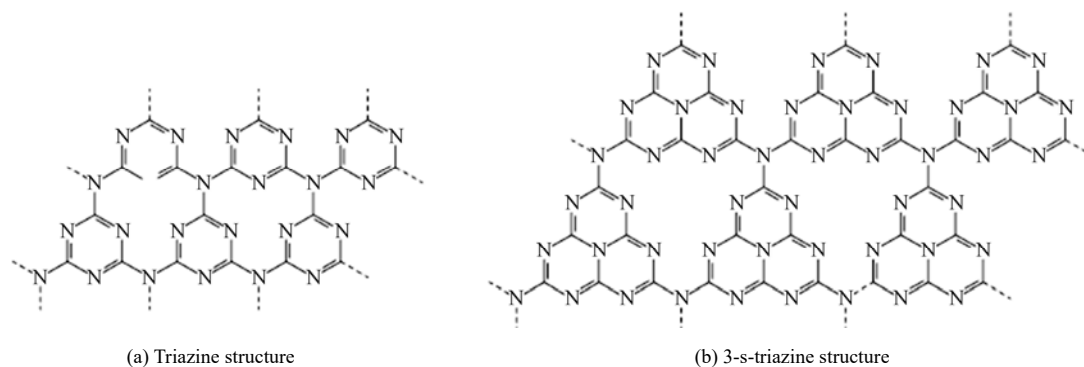


图 1 基于三嗪和 3-s-三嗪的 C_3N_4 结构^[4]
Fig. 1 Triazine and tri-s-triazine based C_3N_4 structures^[4]

研究发现块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的片层堆叠严重、比表面积小($\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$)、活性位点少等缺点影响了其性能的发挥^[7]。而剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有较大的比表面积和大量低配位表面原子、量子约束效应、载流子路径短以及在特定溶液中具有较好的分散性等优点^[8-10]。基于这些优点 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片已经在光催化固氮^[11-15]、光催化制氢氧和还原 CO_2 ^[16-21]、细胞核荧光成像^[22]、药物载体^[23]、电化学^[24-26]以及有机物降解^[27-29]等领域得到了广泛的应用, 并促使研究人员越来越重视 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备方法。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备方法可以分为自上而下和自下而上 2 类方法^[30]。其中自上而下的方法应用较为广泛, 包括化学剥离、液相剥离和热剥离 3 种方法^[31]。本文详细综述了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片剥离制备过程及机理, 并对比了 3 种方法获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的结构、组成、片层厚度以及比表面积, 总结了各种剥离工艺的优缺点, 最后还讨论了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在光催化方面的应用及相应的结构特点, 并对其进一步发展作出了展望。

1 剥离法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

1.1 液相剥离法

液相剥离法是在液相介质中利用超声、球磨等产生的能量克服 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层与层之间的 van der Waals 力, 实现层与层之间分离的方法。这种方法的优点是在纳米片横向尺寸和厚度上具有一

定的可选择性^[32]、操作简单以及剥离效果好^[33], 常用的液相介质为甲醇^[34]、二甲基亚砜^[35]、无水乙醇^[36]、水^[37-48]以及异丙醇^[49-54]等。

Zhao 等^[34]以甲醇溶液作为溶剂, 成功从热氧化剥离法制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片中超声剥离出单层的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。获得的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片厚度为 0.4~0.5 nm, 远小于超声剥离前的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片厚度(3 nm)。

Fang 等^[35]将尿素在 540 °C 处理 3 h 得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末以二甲基亚砜(DMSO)为介质溶剂进行剥离。通过剧烈搅拌, 得到厚度大约为 2.7 nm 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 如图 2 所示。

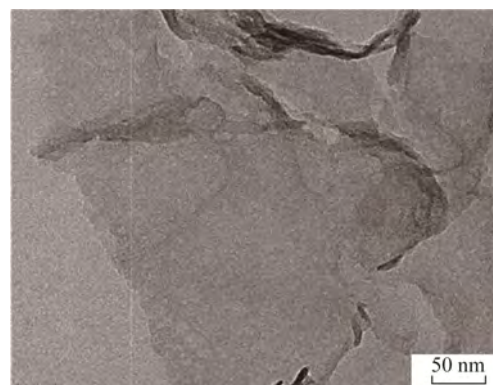


图 2 搅拌剥离得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 TEM 照片^[35]
Fig. 2 TEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets obtained by stirring and exfoliation^[35]

秦喆^[36]采用搅拌法对比研究了不同溶剂(去离

子水、无水乙醇、异丙醇、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、丙酮)对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片形貌的影响。将尿素在 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 2 h 制得的块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末和 50 mL 溶剂在 100 mL 圆底烧瓶中恒温搅拌 4 h 形成混合溶液后,通过高速离心收集剥离产物,得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。结果表明,剥离前的块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是由多孔薄膜堆叠而成的,光致发光光谱(PL 谱)波长较大(470 nm)。使用水剥离 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 后出现团聚现象,结构致密;使用无水乙醇剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有明显的薄层结构和二维片层弯折形成的中空结构;采用异丙醇、四氢呋喃、二甲基甲酰胺剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形貌没有较大改变;采用丙酮剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 出现了三维中空结构。其中采用无水乙醇作为溶剂剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片效果较好。

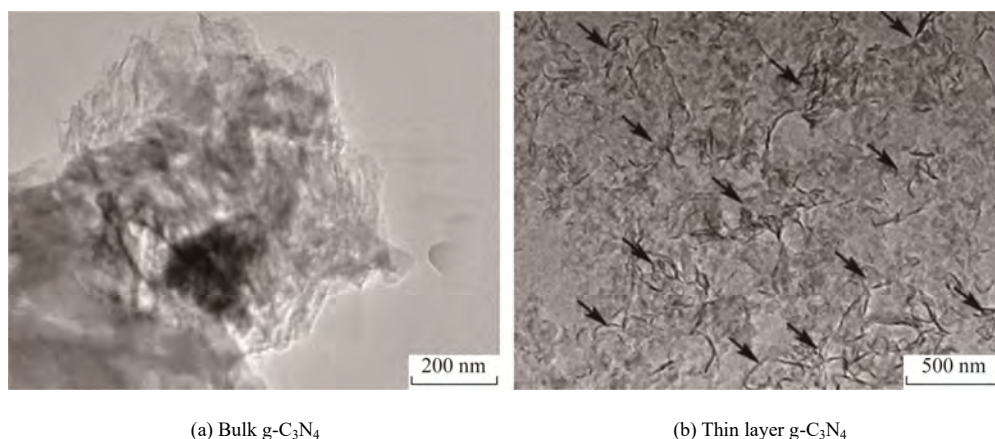
Zhang 等^[38]将三聚氰胺经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 2 h 得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末在 100 mL 水中超声约 16 h 后,以约 $5\,000\text{ r/min}$ 的速率离心得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。实验结果表明:剥离前的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末带隙约为 2.64 eV 、PL 谱波长为 465 nm 。剥离后的纳米片直径范围为 $70\sim 160\text{ nm}$,厚度均匀(约 2.5 nm),约包含 7 个 C—N 层,水溶液团聚现象不明显,纳米

片表面带负电,带隙和 PL 谱波长分别为 2.70 eV 和 440 nm ,这说明由于量子约束效应引起价带和导带向更正和更负的方向移动。液相剥离过程的剥离效率可以通过混合焓(ΔH_{mix})来估计,当溶剂和层状材料的表面能相匹配时,混合焓降到最低,层状材料能够成功剥离。表面能与混合焓的关系可表示为:

$$\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} = \frac{2}{T_{\text{sheet}}} (\delta_{\text{G}} - \delta_{\text{sol}})^2 \phi$$

其中: ΔH_{mix} 为混合焓; δ 为各组分表面能的平方根; T 为纳米片厚度; ϕ 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的体积分数。从理论上计算了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面能约为 115 mJ/m^2 ,与水的表面能(约 102 mJ/m^2)相当接近,说明水对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有显著的剥离效率。

Xue 等^[39]将尿素在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 4 h 得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末分散在 50 mL 水中超声 1 h,得到厚度约为 3.6 nm 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,与初始 9.0 nm 的 bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比剥离效果显著。超声时间较短时,片层结构保存完整,但未能获得较薄片层。随着超声时间的增加,片层厚度逐渐减小并伴有卷曲现象,如图 3 所示。



(a) Bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$

(b) Thin layer $g\text{-C}_3\text{N}_4$

图 3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品剥离前后的 TEM 照片^[39]

Fig. 3 TEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ before and after exfoliation^[39]

Wang 等^[40]将双氰胺在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 4 h 得到的 $7.5\text{ g } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末、25 mL 去离子水和 50 g 玛瑙球放入磨罐中,以 170 r/min 的转速研磨 8 h,最后通过离心获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。原子力显微镜(AFM)测试表明,剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片厚度约为 2 nm ,约含有 6~8 个 C—N 层。虽然在液相介质中利用碰撞研磨的方式可以实现纳米片的剥离制备。但是,该方法存在剥离不均匀、产率低、碎片化和团聚严重等问题。

Yan 等^[41]将三聚氰胺在 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 得到的

$1\text{ g } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末分散于 150 mL 水中,加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,保温 12 h,最后,经离心获得了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。AFM 测试表明,剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片厚度约为 1.2 nm ,约含有 3~4 个 C—N 层。通过 Fourier 变换红外光谱(FTIR)分析剥离后的纳米片发现:纳米片在 $1\,200\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 范围内表现出与 bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相似的吸收峰,同时在 $3\,000\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰即 O—H 拉伸振动范围也明显增加,表明纳米片中存在大量的—OH 基,主要是由于 3-s-三嗪单元之间的桥联 N 基团的水解作用提高了—OH 基的密度,见图 4。

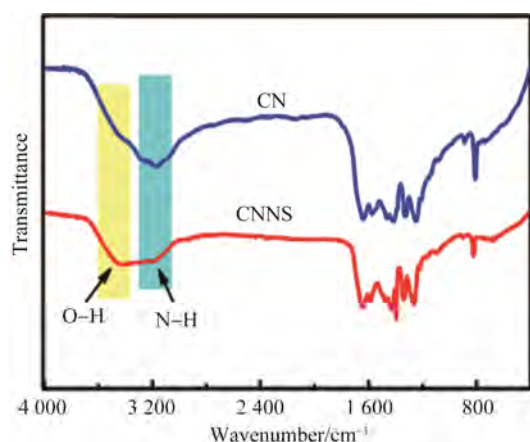


图 4 块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN) 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 (CNNS) 的 FTIR 光谱^[41]
Fig. 4 FTIR spectra of bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN) and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet (CNNS)^[41]

Liu 等^[49]将热氧化剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末分散在异丙醇/ H_2O 的混合溶液中超声处理 1 h, 离心得到横向尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$, 厚度 $1.0\sim 1.3\ \text{nm}$ (约含有 3~5 个 C—N 层) 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。整个实验过程可以看作是热氧化剥离和液相剥离的结合, 其中热氧化过程中形成的纳米孔有利于溶剂运动, 起到提高剥离效率的作用。

对比研究结果发现, 采用液相超声剥离法制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有操作简便、纳米片保留完整、团聚不明显以及层厚可控等优点^[38-39]。溶剂在超声过程中起到加快剥离速率以及防止纳米片团聚的重要作用。在液相超声剥离法中, 超声时间是关键的影响因素, 超声时间长会影响产率和纳米片的横向尺寸, 超声时间短会产生纳米片剥离效果不明显的现象。采用液相超声剥离的方法能够有效增大片层间距并剥离出 $0.4\sim 0.5\ \text{nm}$ 的单层纳米片, 但是由于在进行液相超声剥离前先进行了热氧化剥离, 所以产率较低^[34, 49]。采用剧烈搅拌方式剥离, 存在碎片化严重及团聚严重等现象^[35-36]。液相球磨剥离能够剥离出层厚 $2\ \text{nm}$ 左右的纳米片, 但是这种方法存在剥离不充分、损失量较大等问题^[40]。综合比较液相剥离方法, 发现水中超声剥离较其它液相剥离方式具有片层较薄、纳米片较完整、操纵简单以及团聚现象不明显等优点。根据上述研究成果得出, 在水中超声剥离的机理为: 利用超声能量在水中产生的振荡来破碎 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面, 并使水分子大量插入 C—N 层间, 削弱层间 van der Waals 力并水解 3-s-三嗪单元之间的桥联 N 基团, 从而剥离出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。该方法的剥离效率主要取决于溶剂的表面能, 水具有和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相近的表面能, 因此 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片能够在水溶液中保持相对稳定的分散, 而与表面能不

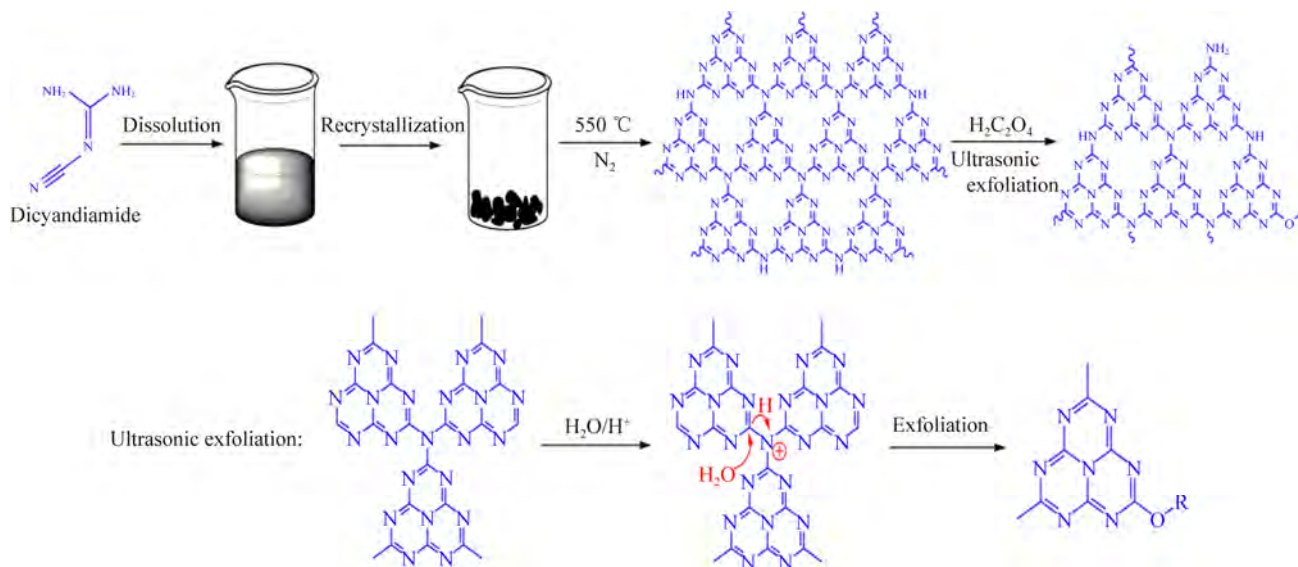
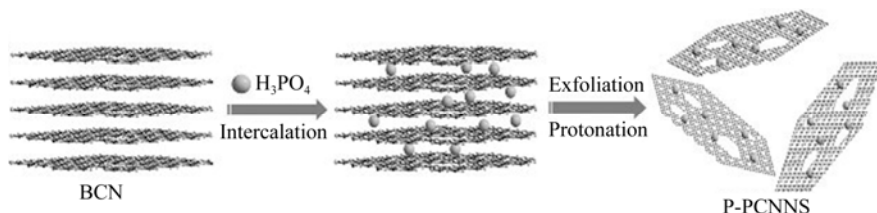
匹配的溶剂则会产生团聚^[42]。工业上还会在水中加入表面活性剂来进一步提高剥离效率。

1.2 化学剥离法

化学剥离是一种在酸性或碱性条件下, 通过氧化还原反应使离子在插层或交换过程中作用于 3-s-三嗪环结构中的 C、N 原子, 使 C—N 键变形并利用溶剂的溶胀削弱层间 van der Waals 力, 最后实现剥离的方法。这种方法的优点在于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的剥离程度易于控制、操作简便以及易于功能化^[55-57], 常用的试剂为草酸^[58-59]、磷酸^[60]、无水乙二胺^[61]、盐酸^[62]、浓硫酸^[63-71]、硝酸^[72-73]以及氢氧化钠^[74]等。

Mao 等^[58]以草酸的水溶液作为溶剂, 通过化学剥离法成功剥离出了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。具体方法为: 将双氰胺在 $550\ ^\circ\text{C}$ 保温 4 h 得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末溶于 200 mL 草酸溶液 ($1.0\ \text{mol/L}$) 中搅拌过夜, 然后剧烈超声处理 4 h。将上层悬浮液冷冻干燥后, 在 N_2 气氛中加热到 $240\ ^\circ\text{C}$, 最后得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。剥离前的 bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 由许多不均匀的纳米片构成, 其价带和导带分别为 $+1.70\ \text{eV}$ 和 $-0.98\ \text{eV}$ 。剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片横向尺寸约为 $(100\pm 50)\ \text{nm}$, 厚度几乎相同 (约为 $1.9\ \text{nm}$), 包含 5 个 C—N 层。剥离机理为 H^+ 优先作用于富电子的桥连 N 原子, 然后由水分子解离而产生的 OH^- 会作用于桥连 N 原子附近的 C 原子, 如图 5 所示。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积分别为 $67.56\ \text{m}^2/\text{g}$ 和 $7.31\ \text{m}^2/\text{g}$, PL 光谱波长分别为 $436\ \text{nm}$ 和 $462\ \text{nm}$, 对应的带隙分别为 $2.84\ \text{eV}$ 和 $2.68\ \text{eV}$, 这可能与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 π -共轭结构的减弱和尺寸变小有关。

Shi 等^[60]将双氰胺在 $550\ ^\circ\text{C}$ 保温 4 h 得到的 $0.2\ \text{g}$ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末与 $0.3\ \text{mL}$ H_3PO_4 的混合物在 $120\ ^\circ\text{C}$ 真空放置 3 d 后分散在 $20\ \text{mL}$ 二甲基甲酰胺 (DMF) 中并采用剧烈搅拌、离心、冲洗等方法在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的真空条件下干燥得到 H_3PO_4 质子化超薄多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 流程见图 6 所示。结果表明: 剥离前的块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 由大量片层堆叠而成, 具有较小的比表面积 ($7.6\ \text{m}^2/\text{g}$)、孔体积 ($0.024\ \text{cm}^3/\text{g}$) 和带隙 ($2.64\ \text{eV}$)。剥离后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片比表面积约为 $55.4\ \text{m}^2/\text{g}$ 、带隙为 $2.74\ \text{eV}$ 、纳米片的厚度为 $1.0\sim 1.1\ \text{nm}$, 这表明剥离的纳米片约包含 3 个 C—N 层。通过进一步研究发现在剥离过程中 H_3PO_4 可以插入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末的层间结构中, 然后通过 bronsted 酸/碱相互作用连接到氮原子上, 使纳米片形成褶皱结构和大量直径范围从几纳米到几百纳米的面内孔结构。

图5 酸性条件下 g-C₃N₄ 纳米片的制备示意图^[58]Fig. 5 Schematic diagram of the preparation of g-C₃N₄ nanosheets under acidic conditions^[58]BCN is bulk g-C₃N₄图6 多孔 g-C₃N₄ 纳米片的制备示意图^[60]Fig. 6 Preparation schematic of porous g-C₃N₄ nanosheets (P-PCNNS)^[60]

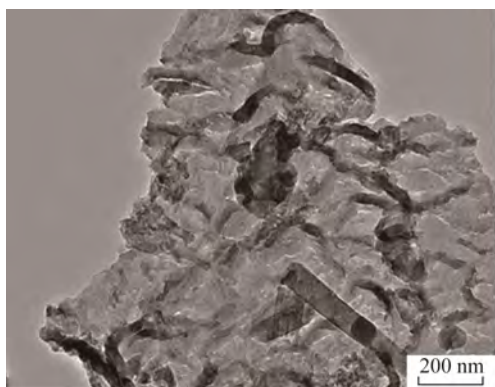
Fang 等^[61]将与 g-C₃N₄ 的氨基(—NH₂)相同的无水乙二胺(AED)作为溶剂,采用剧烈搅拌和超声的方法,得到厚度约为 3~4 nm 的 g-C₃N₄ 纳米片。具体方法为:将双氰胺在 500 °C 保温 2 h 得到的 200 mg g-C₃N₄ 粉末与 20 mL AED 混合。将混合后的溶液超声 5 min 后剧烈搅拌 24 h,经 10 000 r/min 离心、去离子水清洗 2 次后溶解于 30 mL 无水乙醇中再次超声 1 h,最后以 2 000 r/min 离心收集上清液得到 g-C₃N₄ 纳米片。剥离前的块状 g-C₃N₄ 吸收边缘为 450 nm,带隙为 2.70 eV。剥离后的 g-C₃N₄ 纳米片吸收边缘为 445 nm,带隙为 2.76 eV,具有清晰的层状结构,如丝绸面纱一般,并且表面是卷曲且粗糙的,见图 7。纳米片厚度约为 3~4 nm,考虑到层间距,每个纳米片中将存在约 13 个 C—N 层,并具有横向尺寸大于 15 μm 的表面。剥离过程中由于 AED 具有和 g-C₃N₄ 相同的氨基(—NH₂),所以溶剂分子可以轻松渗透到 g-C₃N₄ 的内部,并破坏 C—N 层之间存在的 van der Waals 力。但是,由于 AED 具有强腐蚀性,所以会一直破坏 g-C₃N₄ 的骨架。当搅拌时间延长至 24 h 后, g-C₃N₄ 的颜色会从黄色转变为

灰白色。与块状 g-C₃N₄ 光滑的表面相比,剥离后的二维 g-C₃N₄ 纳米片具有清晰的层状结构和粗糙且卷曲的表面。随搅拌时间的增加,纳米片表面被更多的褶皱覆盖,这可能与聚合物的逐渐降解有关。

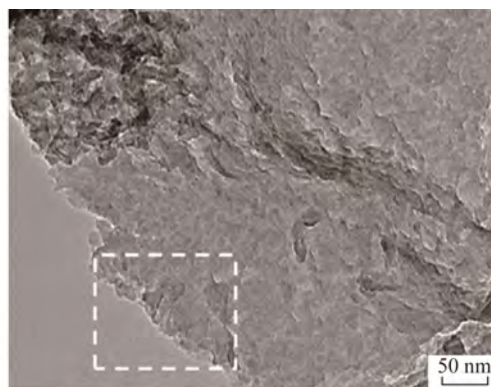
陈齐^[63]对比研究了浓 H₂SO₄ 用量对 g-C₃N₄ 纳米片的影响。具体方法为:将双氰胺在 550 °C 保温 4 h 得到的 300 mg g-C₃N₄ 粉末分别加入到不同量的浓 H₂SO₄ 中磁力搅拌 30 min,缓慢加入 100 mL 去离子水后静置沉淀 2 h,然后离心分离悬浊液,用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次后 50 °C 干燥 6 h 得到 g-C₃N₄ 纳米片。结果表明:搅拌过程可以使浓 H₂SO₄ 分子插入 g-C₃N₄ 的层间,然后利用浓 H₂SO₄ 溶于水的瞬间放出的大量热量充分剥离 g-C₃N₄ 纳米片。通过观察 TEM 照片发现剥离后的 g-C₃N₄ 纳米片无法观察到晶格,说明剥离后的 g-C₃N₄ 样品的层状结构被破坏,见图 8。通过检测比表面积发现:比表面积随着浓 H₂SO₄ 的量增加到 12 mL 后,就几乎不再增加了,如表 1 所示。通过对紫外-可见漫反射光谱的分析发现,吸收边由剥离前的 450 nm(带隙约为 2.77 eV)增加至剥离后的 430 nm(带隙约为 2.9 eV),

其主要原因可能是由于剥离后的纳米片共轭长度减小、量子限制效应增强。同时,随着浓 H_2SO_4

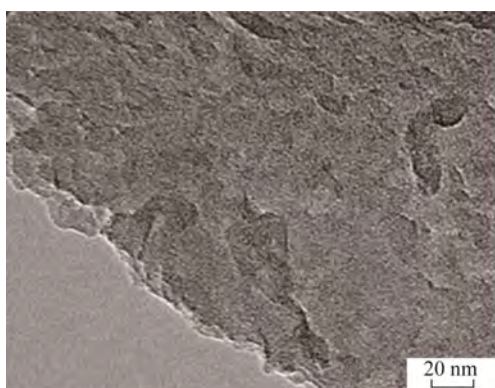
用量的增加, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的碎片化、表面性质改变严重。



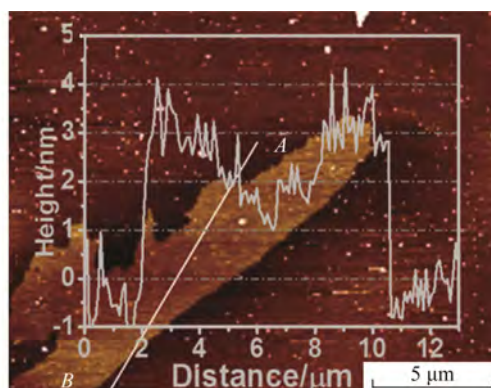
(a) TEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets



(b) HR-TEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets

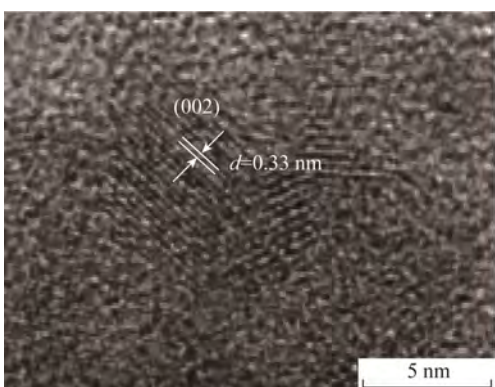


(c) HR-TEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$

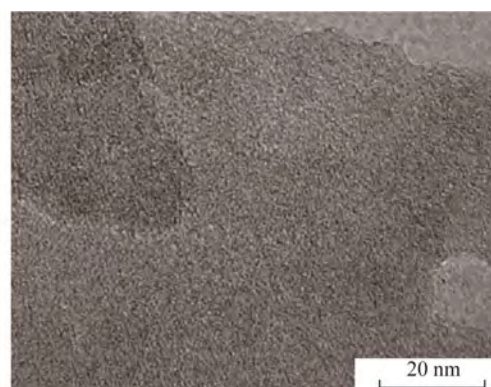


(d) Typical AFM images

图 7 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的 TEM 照片和 AFM 照片^[61]
Fig. 7 TEM and AFM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets^[61]



(a) Bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$



(b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets

图 8 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品剥离前后的 TEM 照片^[63]
Fig. 8 TEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples before and after exfoliation^[63]

表 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品剥离前后的 BET 比表面积^[63]
Table 1 BET specific surface area of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples before and after exfoliation^[63]

Vitriol dosage/mL	Before exfoliation	3	6	12	18	24
Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	3.13	7.54	10.47	16.21	15.80	16.64

Elshafie 等^[64]以浓 H_2SO_4 作为溶剂,通过化学剥离法得到了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。具体方法为:以尿素为前驱体,采用微波热裂解法得到了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末。将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末在浓 H_2SO_4 (10 mL, 98%, 质量分数) 中超声处理 4 h 后,用去离子水(100 mL)

缓慢稀释后再次超声处理 2 h。以 7 000 r/min 离心悬浮液, 除去未剥离的样品, 然后水洗剥离的白色薄片进行中和, 最后在甲醇(0.5 g, 150 mL)溶液中浸泡 8 h 后, 得到了 g-C₃N₄ 纳米片。结果表明: 剥离前的块状 g-C₃N₄ 具有的碳氮比为 0.74、比表面积为 36.03 m²/g、最大晶粒尺寸为 3.11 μm; 剥离后的 g-C₃N₄ 纳米片具有层状结构, 碳氮比为 0.65:1.00、横向尺寸约为 85 nm、厚度为 2.5~5.0 nm、比表面积为 78.4 m²/g。

Xu 等^[65]将双氰胺在 550 °C 保温 4 h 得到的 1 g g-C₃N₄ 粉末与浓 H₂SO₄ 的混合物在室温搅拌 8 h, 然

后借助超声获得了单层 g-C₃N₄ 纳米片, 其厚度仅为 0.4 nm, 产率约为 30%(单层占 60%), 通过 XRD 研究浓 H₂SO₄ 剥离的 g-C₃N₄ 纳米片发现, 与堆叠结构有关的 27.4°(002)晶面移动到了 25.0°, 表明层间距离从 0.325 nm 扩展到 0.356 nm; FTIR 光谱显示出纳米片在 1 572 cm⁻¹ 和 1 632 cm⁻¹ 处的吸收带(C=N)、1 253、1 320 cm⁻¹ 和 1 425 cm⁻¹ 处的吸收带(C—N)、807 cm⁻¹ 处的峰(3-s-三嗪环的改变)以及 3 000~3 500 cm⁻¹ 的宽带(未缩合的末端氨基(—NH₂ 或 —NH 基)发生移动, 见图 9, 表明在酸性剥离过程中存在共轭环发生质子化的现象。

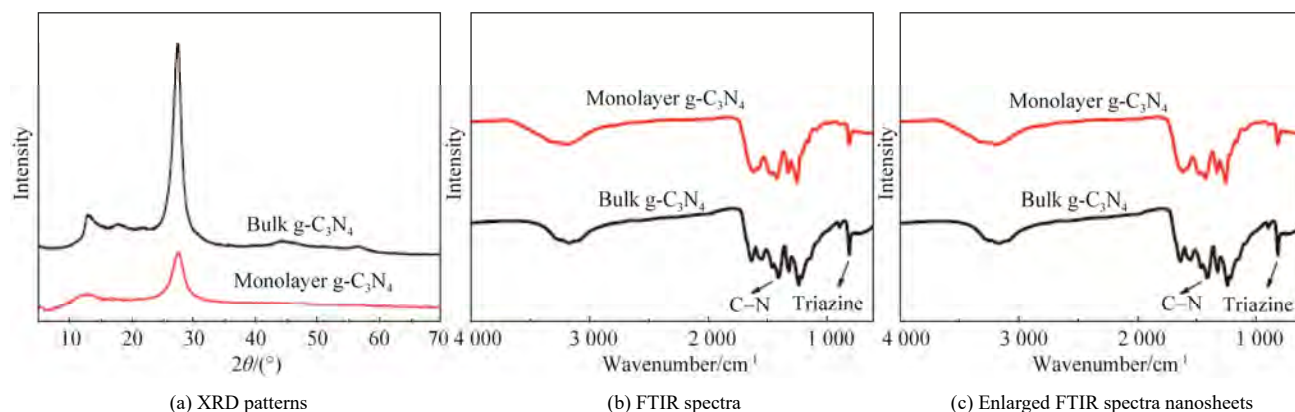


图 9 块状 g-C₃N₄ 和单层 g-C₃N₄ 的 XRD 谱和 FTIR 光谱^[65]
Fig. 9 XRD patterns and FTIR spectra of bulk g-C₃N₄ and monolayer g-C₃N₄^[65]

通过对比研究结果发现, 采用 H₃PO₄ 试剂进行剥离制备的 g-C₃N₄ 纳米片具有较小的层厚, 但是需要很长一段 H₃PO₄ 插层过程^[60]。采用无水乙二胺制备的 g-C₃N₄ 纳米片具有最大的横向尺寸和层厚(3~4 nm)^[61], 主要是其强腐蚀性限制了剥离效果, 并且带隙宽度的变化不明显。因为价带越正, 氧化能力越强, 导带越负, 还原能力越强。所以带隙越大, 在一定程度上说明光生载流子的能量较高, 从而其迁移能力较强, 也就更有利于发生氧化还原反应。所以说明通过该方法剥离的 g-C₃N₄ 纳米片氧化还原能力提升不明显。以浓 H₂SO₄ 作为剥离试剂, 纳米片碎片化以及表面官能团改变严重^[63–64]。用浓硫酸剥离的剥离机理为, 酸性溶剂中的 H⁺ 嵌入片层空间并优先作用于桥连 N 原子, 然后破坏 C—N 层间的 van der Waals 力, 并伴有 3-s-三嗪环质子化现象, 然后利用浓 H₂SO₄ 溶于水的瞬间放出的大量热量来辅助剥离 g-C₃N₄ 纳米片。对比液相剥离方法, 化学剥离法制备 g-C₃N₄ 纳米片具有剥离程度易控制、剥离效率高以及所得纳米片易于功能化等优点, 为 g-C₃N₄ 纳米片大量制备提供了新途径。该方法的缺点是纳米片碎片化、质子化以及表面官能团等结

构的改变会影响到纳米片的性能。

1.3 热剥离法

热剥离法是一种通过热空气氧化来破坏 g-C₃N₄ 层间的 van der Waals 力, 从而减小 g-C₃N₄ 片层厚度, 最终获得 g-C₃N₄ 纳米片的方法。该方法可以通过控制反应温度和反应时间来制备较大比表面积和较小层厚的纳米片^[75–88]。

Niu 等^[89]采用热氧化“蚀刻”工艺将双氰胺在 550 °C 保温 4 h 得到的 g-C₃N₄ 粉末在空气中 500 °C 保温 2 h 剥离出 g-C₃N₄ 纳米片。该方法的基础是各层聚合物单元之间的氢键(尤其是短的氢键)在空气中的氧化过程不够稳定, 会被逐渐氧化, 从而使块状 g-C₃N₄ 的厚度减小至纳米级。剥离前的块状 g-C₃N₄ 是由松散且柔软的纳米片团聚体组成, 尺寸为几十微米, 具有 2.77 eV 的带隙。剥离后的 g-C₃N₄ 纳米片厚度约为 2 nm, 比表面积从 50 m²/g 提高到了 306 m²/g, 带隙增加了 0.2 eV, 最终产率约为 6%。该方法虽然在提高纳米片比表面积方面具有非常好的剥离效果, 但是较低的产率限制了其量产。通过进一步分析发现, g-C₃N₄ 纳米片比块状 g-C₃N₄ 的碳氮体积比提高了 0.02、质量分数比提高了 0.18,

说明热氧化过程中优先进行的是片层表面氮的氧化, 然后再氧化碳。

王盼盼^[90]分析了氧化温度和氧化时间对三聚氰胺在 550 °C 保温 4 h 得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末的影响。结果表明, 当氧化温度较低时(450 °C), 氧化能力较弱, 块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层内氢键断裂的少, 样品没有明显剥离; 当氧化温度较高时(550 °C), 氧化能力较强, 块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 发生碎片化, 在剥离过程中产生了过多缺陷。在适宜的温度(500 °C), 氧化时间短时(1 h), 块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层内氢键断裂较少, 剥离程度小, 纳米片的比表面积增大不明显; 当氧化时间长时(3 h),

纳米片氢键断裂过多, 产生了较多缺陷; 只有在 500 °C 氧化 2 h 获得的纳米片剥离较为完整。

Hong 等^[91]采用一步法以硫脲为原材料在 580 °C 保温 4 h, 在不添加任何模板的情况下, 直接制备出了片层厚度约为 3.5 nm 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。通过对比发现: 在 540 °C 和 560 °C 剥离的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品均显示出块状团聚体, 大小为几微米, 产率分别为 11.0% 和 7.6%, 而在 580 °C 得到的样品中发现了典型的片层数较少的二维结构, 产率为 2.8%, 如图 10 所示, 进一步说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片可以通过一步加热直接制备。

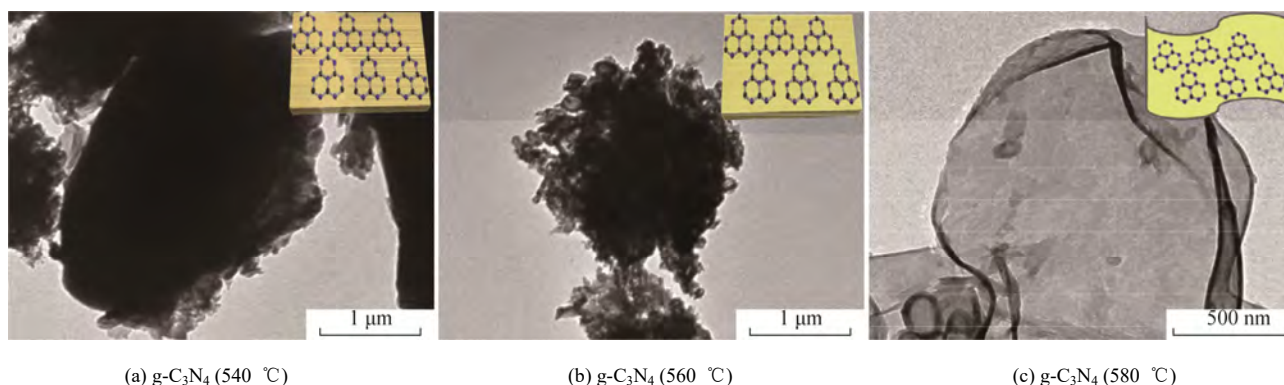


图 10 制备样品的典型 TEM 照片^[91]

Fig. 10 Typical TEM images of the as-prepared samples^[91]

Liu 等^[92]将尿素在 550 °C 保温 4 h 得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末平铺在瓷舟的底部, 并以 5 °C/min 加热至 500 °C 保温 2 h, 得到具有一定介孔结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。结果表明, 经过热氧化“蚀刻”工艺处理后的纳米片仍然保留原有的形态和晶体结构, 具有 110.15 m^2/g 的比表面积。结合文献[89]和文献[91]的研究结果发现, 较大的比表面积可能与块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备时的降温速率及热氧化剥离 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片时的升温速率有关。

Akhundi 等^[93]将三聚氰胺分别在 500 °C 和

520 °C 保温 2 h 得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末在空气中以 10 °C/min 加热至 520 °C 保温 4 h, 最后得到了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。结果表明, 剥离前的块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有的比表面积为 14.6 m^2/g 、平均孔径为 14.2 nm、总孔容为 0.05 cm^3/g 。剥离后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片比表面积为 165 m^2/g 、平均孔径为 11.4 nm、总孔容为 0.60 cm^3/g , 说明在氧化蚀刻过程中原有的孔会优先氧化产生褶皱结构, 并降低平均孔径, 最终形成具有较大比表面积和较大孔容的纳米片, 如表 2 所示。

表 2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片/ CuCr_2O_4 的质构特性^[93]

Table 2 Textural properties of the $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet (NS), and $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-NS/CuCr}_2\text{O}_4$ ^[93]

Photocatalyst	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mean pore diameter/nm	Total pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	14.6	14.2	0.05
$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-NS}$	165.0	11.4	0.60
$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-NS/CuCr}_2\text{O}_4$ (10%, in mass)	34.0	12.6	0.03

Khaneghah 等^[94]将三聚氰胺在 500 °C 保温 2 h 得到的块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在空气中加热至 520 °C, 保温 2 h, 最终得到经热氧化“蚀刻”工艺剥离的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。结果表明, 通过这种方式得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的比表面积为 88.1 m^2/g 、平均孔径为 12.3 nm、总孔容为 0.2746 cm^3/g 。

对比研究结果发现, 文献[89]制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有较大的比表面积, 但是产率很低。通过对比文献[89]和文献[92]的研究结果发现: 纳米片的比表面积可能与生成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 原材料的种类有关。对比文献[90]、文献[93]和文献[94]可知, 随着保温时间的增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的片层逐渐被打开并伴随着

较为严重的氧化分解过程。

在高温热氧化过程中 g-C₃N₄ 材料层间 van der Waals 力不够稳定, C—N 层会以逐层剥落的方式逐渐从块状 g-C₃N₄ 中被氧化剥落^[95]。因此, 热剥离法即热氧化“蚀刻”工艺是一种将 g-C₃N₄ 粉末在空气中加热, 通过热能克服层间的 van der Waals 力, 并使层内的氢键逐渐被氧化、含氧官能团逐渐裂解气化, 最终得到 g-C₃N₄ 纳米片的方法。热剥离法具有操作简便、所需时间短、易于规模化生产、能够剥离出具有较大比表面积的纳米片等优点, 是一种较为便捷的剥离方法。该方法的缺点是制备过程中 g-C₃N₄ 纳米片易氧化分解、纳米片产率较低。

g-C₃N₄ 的合成过程采用的热解法与空气中的热剥离法区别在于, 热解生成 g-C₃N₄ 是由前驱体在半封闭状态下, 于 550 °C 左右温度下合成的。在此过程中当温度到达 350 °C 时, 前驱体中的 H 与 N 结合, 以氨气的形式逐步释放。因半封闭系统中气体流动缓慢, 产物在热解的过程中始终处于氨气气氛的保护中, 能有效缓解产物因为升温而导致的结构破坏, 有利于稳定的碳氮化合物的形成, 同时在氨气气氛下热解也可以防止产物氧化燃烧, 使缩聚反应尽可能彻底。热剥

离法主要是通过空气中煅烧来剥离 g-C₃N₄, 如果将前驱体也完全置于空气中, 将没办法保持碳氮六方环的结构稳定, 不利于碳氮化合物的形成。

3 种不同剥离工艺制备的 g-C₃N₄ 纳米片, 所用介质、反应条件以及物理性能汇总如表 3 所示。

2 g-C₃N₄ 纳米片在光催化的应用

基于当前世界所面临的能源危机和环境污染等问题, 迫切需要开发绿色、可持续和具有成本效益的能源技术, 以实现未来的燃料生产。氢能作为世界上最干净的能源, 越来越受到各国的重视。而在各种氢(H₂)的产生途径中, 光催化拆分水析氢, 即光催化成为人们研究的热点。自从 Wang 等^[96]在 2009 年首次报道了二维(2D)材料石墨氮化碳(g-C₃N₄)的光催化性能以来, g-C₃N₄ 的光催化作用受到了广泛关注。一步热聚合法合成的 bulk g-C₃N₄ 具有电子-空穴对复合率高、比表面积小、可见光吸收弱等缺点, 严重制约了其光催化性能和实际应用。为了提高块状 g-C₃N₄ 的光催化性能, 通常采用剥离 g-C₃N₄ 纳米片、构建异质结和元素掺杂来调整块状 g-C₃N₄ 的光催化性能。

表 3 g-C₃N₄ 纳米片的制备方法
Table 3 Preparation of g-C₃N₄ nanosheets

Preparation method	Medium	[Exfoliation concentration/(mg·mL ⁻¹)]/(Temperature, Time)	Thicknesses/Layers	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Product concentrations/Product yields	Year ^[References]
Liquid exfoliation	CH ₄ O	1.00/4 h	0.4–0.5 nm/1			2014 ^[34]
	C ₂ H ₆ OS	24 h	2.7 nm/8–9			2019 ^[35]
	C ₂ H ₆ O	3.00/4 h		55.73		2017 ^[36]
	H ₂ O	0.20/5 h	1.0/1–2		11.1%	2019 ^[37]
	H ₂ O	1.00/16 h	2.5 nm/7		0.15 mg/mL	2013 ^[38]
	H ₂ O	0.80/1 h	3.6 nm/10–11	62.01		2018 ^[39]
	H ₂ O	300.00/8 h	2 nm/6–8	60.00		2019 ^[40]
	H ₂ O	6.70/100 °C, 12 h	1.2 nm/3–4		32.5%	2017 ^[41]
	H ₂ O	0.50/16 h		16.20	8.6%	2013 ^[43]
	H ₂ O	1.00/10 h	1.2 nm/3–4	16.20		2014 ^[44]
	H ₂ O	1.00/10 h	1.1 nm/3–4	16.20		2014 ^[45]
	H ₂ O	1.00/4 h	1.3–1.4 nm/4			2015 ^[46]
	H ₂ O	1.00/16 h	1.0–2.5 nm/3–8			2019 ^[47]
	H ₂ O	0.40/24 h		55.53		2019 ^[48]
	C ₃ H ₈ O/H ₂ O (Volume ratio is 1:1)	0.10/1 h	1.0–1.3 nm/3–5		0.01 mg/mL	2019 ^[49]
	C ₃ H ₈ O	0.10/8 h	0.5 nm/1			2014 ^[50]
	C ₃ H ₈ O	3.00/10 h	2.0 nm/6–7	384.00		2013 ^[51]
	C ₃ H ₈ O/H ₂ O (Volume ratio is 3:2)	0.30/120 °C, 24 h	0.5 nm/1	331.00		2016 ^[52]
	C ₃ H ₈ O	1.00/10 h		36.70		2020 ^[53]
	C ₃ H ₈ O	0.10/8 h	1	12.90		2015 ^[54]

(待续)

(续表 1)

Chemical exfoliation	C ₄ H ₄ N ₂ O ₃ (0.5 g)	66.70/180 °C, 10 h	3–4 nm/13	55.07		2018 ^[55]
	C ₃ H ₆ O ₃ (0–1 mL)	40.00/25 °C, 2 h	3 nm/9–10	31.34	35.16%	2019 ^[56]
	C ₅ H ₉ NO	5 °C, 10 h	8–10 nm/ 24–30	94.87		2019 ^[57]
	H ₂ C ₂ O ₄ (1 mol)	2.00/12 h	1.9 nm/5–6	67.56		2018 ^[58]
	H ₃ PO ₄	666.70/120 °C, 72 h	1.0–1.1 nm/3	55.40		2016 ^[60]
	C ₂ H ₈ N ₂	10.00/24 h	3–4 nm/13	31.10		2017 ^[61]
	HCl	4.00/110 °C, 5 h		109.30		2014 ^[62]
	H ₂ SO ₄ (98%)	100.00/4 h	2.5–5.0 nm/ 7–16	78.40		2019 ^[64]
	H ₂ SO ₄ (98%, in mass, the same below)	100.00/8 h	0.4 nm/1	205.80	30%	2013 ^[65]
	H ₂ SO ₄ (98%)	300.00/100 °C, 2 h	1			2015 ^[66]
	H ₂ SO ₄ (98%)	40.00/2 h	5–10 nm/ 15–20	140.00		2015 ^[67]
	H ₂ SO ₄ (75%)	10.00/130 °C, 2 h	2.5 nm/7	80.00	60%	2015 ^[68]
	H ₂ SO ₄	50.00/100 °C, 2 h		114.97	50 mg/mL	2018 ^[69]
	H ₂ SO ₄ (98%)	16.70/4 h		155.7		2020 ^[70]
	H ₂ SO ₄ (98%)	66.70/60 °C, 0.25 h	2.5 nm	86.30	70%	2015 ^[71]
	HNO ₃	10.00/24 h	1.1 nm/3			2014 ^[72]
	HNO ₃	10.00/24 h	5–35 nm			2013 ^[73]
	NaOH	11.11/110 °C, 18 h		65.00	56%	2013 ^[74]
Thermal exfoliation	Air	550 °C, 4 h	1 nm/3	77.70		2015 ^[75]
	Air	520 °C, 4 h	2.7 nm/8	153.32		2016 ^[76]
	Air	540 °C, 4 h		169.00		2016 ^[77]
	Air	580 °C, 3 h	3 nm/9–10	116.00		2017 ^[78]
	Air	620 °C, 2 h		252.40		2018 ^[79]
	Air	500 °C, 4 h		94.00	46.7%	2018 ^[80]
	Air	500 °C, 2 h	4–5 nm/12–15	142.84		2018 ^[81]
	Air	520 °C, 4.5 h		207.85		2019 ^[82]
	Air	550 °C, 4 h	2.3 nm/5	130.00		2019 ^[83]
	Air	520 °C, 4 h		81.57		2019 ^[84]
	Air	500 °C, 2 h	0.6–1.8 nm/ 2–6	210.00		2019 ^[85]
	Air	550 °C, 2 h	1.0 nm/2	197.00		2020 ^[86]
	Air	550 °C, 2 h		115.00		2020 ^[87]
	Air	500 °C, 2 h		118.86		2020 ^[88]
	Air	500 °C, 2 h	2 nm/6–7	306.00	6%	2012 ^[89]
	Air	500 °C, 2 h		175.90		2017 ^[90]
	Air	580 °C, 4 h	3.5 nm/10	92.80	2.8%	2019 ^[91]
	Air	500 °C, 2 h		110.20		2019 ^[92]
	Air	520 °C, 4 h		165.00		2017 ^[93]
	Air	520 °C, 2 h		88.10		2019 ^[94]

剥离后的 g-C₃N₄ 纳米片, 不仅能够显著增大比表面积, 还能加速电子–空穴对的分离^[97], 有效改善光催化析出 H₂ 的效率。Chen 等^[98]采用热剥离法得到的超薄 g-C₃N₄ 纳米片具有的比表面积为 128.5 m²/g、孔体积为 0.35 cm³/g、纳米片厚度约为

6 nm, 其光催化析氢性能[1 254.75 μmol/(h·g)]显著增强, 约为块状 g-C₃N₄ [57.14 μmol/(h·g)]的 21.9 倍。Zhang 等^[99]通过快速高温处理和进一步热处理法得到了具有 N 空位的超薄多孔 g-C₃N₄ 纳米片层厚约为 0.95 nm, 意味着超薄纳米片由 3 层相邻的纳米片组

成。通过该方法得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片比表面积为 $261.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 约为块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($7.4 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 35.3 倍, 由于暴露出了更多的光催化反应位点, 其析氢速率为 $5.74 \text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 约为块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 28.7 倍。通过系统表征和理论计算证实, 纳米片的超薄多孔特性和 N 空位的电子结构调控协同促进了光生载流子的有效分离, 缩短了平面结构中最高占据分子轨道和最低未占分子轨道位置的迁移距离, 增大了 N 空位诱导的局部分离。由此可见, 剥离后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片比表面积明显增加, 光催化活性位点数量增多, 对光催化性能具有一定的改善作用。

通过将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与半导体材料进行复合来构建异质结, 可以得到具有优秀光催化性能的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。通过这种方法制备的光催化剂能够有效促进光生电子与电子空穴的分离, 并降低电子-空穴对的复合效率。Zhang 等^[100]制备了 $\text{CdS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片复合材料。结果表明: CdS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有匹配良好的重叠能带结构, 适合构建能有效分离和转移光生电荷的异质结构。由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构发生了预期的变化, 所以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料的光电流显著增强。 $\text{CdS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的异质结构导致了光生载流子的有效转移和分离, 从而提高了其光催化性能。Fu 等^[101]通过静电自组装法制备了超薄 $2\text{D}/2\text{D}$ $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。结果表明: 相比于块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品, $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 H_2 生成活性大大提高, 为 $982 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 约为块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 1.7 倍。其中阶梯型异质结的形成抑制了有用电子和空穴的复合, 但加速了相对无用电子和空穴的复合, 从而提高了光催化性能。由此可见, 将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片与其他半导体材料构建异质结可以克服块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 电子-空穴对复合速率快等缺点, 能有效改善光催化性能。

元素掺杂能够拓宽 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片对可见光的吸收范围并有效降低光生载流子的复合速率, 优化 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的能带结构, 从而达到提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片光催化活性的目的^[102]。元素掺杂分为金属掺杂和非金属掺杂 2 种, 有研究表明, 通过金属掺杂^[103]和非金属掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (如 P、S、O、C、N、I 和 B) 可以达到操纵电子结构的目的, 以此来提高光催化性能^[104–105]。Guo 等^[106]通过简单的一步热共聚法制备了层状 N 掺杂石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)多孔纳米片。结果表明: N 掺杂改变了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的化学结构和电子结构, 减少了电荷的迁移路径, 抑制了光生载流子的复合。制备的光催化剂比表面积为

$60 \text{ m}^2/\text{g}$, 在可见光的照射下具有较强的光吸收能力, 析氢速率为 $263.4 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 约为块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 14 倍。Jiao 等^[107]采用一种新颖的两步煅烧法获得了 N 掺杂碳点(NCDs)修饰的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。结果表明: 与传统煅烧法得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, N 掺杂碳点(NCDs)修饰的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有更多暴露的催化活性位点, 从而提高了析氢效率。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的聚集得到了有效抑制, 暴露出了更多的碳点。其中负载量为 1.0%(质量分数)的 NCDs 修饰的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片光催化产氢率最高, 为 $3\ 319.3 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 约为块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 13 倍。Sun 等^[108]在制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的过程中加入了 KOH, 随后通过热氧化剥离得到了 K 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。结果表明: 在可见光下, K 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片的析氢速率为 $919.5 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 约为块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 13.1 倍, 在 420 nm 处的表观量子效率为 6.98%。由此可见, 掺杂元素会插入到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层间, 诱导杂化轨道的形成, 显著影响了电荷传输、载流子寿命以及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能。

3 结论与展望

在过去的几年中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料因具有多种独特的物理化学性质, 已被研究人员在各种领域进行了研究。但是, 由于块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有比表面积小、暴露的活性位点少等缺点, 限制了其实际应用^[109]。与块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, 剥离后的二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有比表面积高、载流子路径短、活性位点丰富、带隙大等优点^[110]。到目前为止, 液相剥离、热剥离和在酸或碱的辅助下进行的化学剥离仍然是最常用的 3 种方法。但是, 相互比较之下发现: 液相剥离必须找到相适宜的溶剂(能与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面能匹配); 长时间的超声处理和化学剥离法的强力氧化处理将不可避免地导致纳米片碎片化和质子化; 通过热剥离法得到的纳米片产率较低且剥离后的纳米片层厚度较大, 严重影响了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的性能。因此, 为了改善和消除这些问题, 扩展 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的应用领域, 未来的重点研究方向应为: 1) 研发有效的合成或剥离手段, 用于精确控制 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的层数, 增加单层产量; 2) 剥离后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有较大的比表面积, 可以在电化学相关领域有更多的应用; 3) 在元素掺杂改善光催化性能的方法中, 增强光催化性能的掺杂机理尚不明确, 还需要进一步系统研究; 掺杂的位置难以控制, 还需进一步调整掺杂结构; 4) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片与其他半导体材料形成异质结是一个值得研究的方向, 特别是新的 s 型

异质结方案,不仅可以促进电子-空穴对的分离,而且还能保持催化剂的强氧化还原能力。

参考文献:

- [1] Liebig J. About some nitrogen compounds[J]. Ann Pharm, 1834, 10: 10.
- [2] TETER D M, HEMLEY R J. Low-compressibility carbon nitrides[J]. Science, 1996, 271(5245): 53–55.
- [3] ZHENG Y, LIU J, LIANG J, et al. Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(5): 6717–6731.
- [4] KROKE E, SCHWARZ M, HORATH-BORDON E, et al. Tri-s-triazine derivatives. part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures[J]. New J Chem, 2002, 26(5): 508–512.
- [5] JÜRGENS B, IRRAN E, SENKER J, et al. Melem (2, 5, 8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: Synthesis, structure determination by X-ray powder diffractometry, solid-state NMR, and theoretical studies[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(34): 10288–10300.
- [6] BOJDYS M J, MÜLLER J O, ANTONIETTI M, et al. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride[J]. Chemistry, 2008, 14(27): 8177–8182.
- [7] FAGAN R, MCCORMACK D, HINDER S, et al. Photocatalytic properties of g-C₃N₄-TiO₂ heterojunctions under UV and visible light conditions[J]. Materials, 2016, 9(4): 286.
- [8] GUPTA A, SAKTHIVEL T, SEAL S. Recent development in 2D materials beyond graphene[J]. Prog Mater Sci, 2015, 73: 44–126.
- [9] WANG H, ZHANG X D, XIE Y. Recent progress in ultrathin two-dimensional semiconductors for photocatalysis[J]. Mater Sci Eng R Rep, 2018, 130: 1–39.
- [10] 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]. J Mater Chem, 2008, 18(41): 4893–4908.
- [11] WEN J Q, XIE J, CHEN X B, et al. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts[J]. Appl Surf Sci, 2017, 391: 72–123.
- [12] MAMBA G, MISHRA A K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 198: 347–377.
- [13] DONG G H, YANG L P, WANG F, et al. Removal of nitric oxide through visible light photocatalysis by g-C₃N₄ modified with perylene imides[J]. ACS Catal, 2016, 6(10): 6511–6519.
- [14] YANG Y, JI T, YANG Z X, et al. Efficiency and durability of g-C₃N₄-based coatings applied on mortar under peeling and washing trials[J]. Constr Build Mater, 2020, 234: 117438.
- [15] QIU P X, XU C M, ZHOU N, et al. Metal-free black phosphorus nanosheets-decorated graphitic carbon nitride nanosheets with CP bonds for excellent photocatalytic nitrogen fixation[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 221: 27–35.
- [16] ZHANG G G, ZANG S H, WANG X C. Layered Co(OH)₂ deposited polymeric carbon nitrides for photocatalytic water oxidation[J]. ACS Catal, 2015, 5(2): 941–947.
- [17] RELI M, HUO P W, ŠIHOR M, et al. Novel TiO₂/C₃N₄ photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ and for photocatalytic decomposition of N₂O[J]. J Phys Chem A, 2016, 120(43): 8564–8573.
- [18] LIU J J, CHENG B, YU J G. A new understanding of the photocatalytic mechanism of the direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(45): 31175–31183.
- [19] FU J W, YU J G, JIANG C J, et al. G-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(3): 1701503.
- [20] LI K, PENG B S, JIN J P, et al. Carbon nitride nanodots decorated brookite TiO₂ quasi nanocubes for enhanced activity and selectivity of visible-light-driven CO₂ reduction[J]. Appl Catal B Environ, 2017, 203: 910–916.
- [21] TIAN N, XIAO K, ZHANG Y H, et al. Reactive sites rich porous tubular yolk-shell g-C₃N₄ via precursor recrystallization mediated microstructure engineering for photoreduction[J]. Appl Catal B Environ, 2019, 253: 196–205.
- [22] DAI K, LU L H, LIU Q, et al. Sonication assisted preparation of graphene oxide/graphitic-C₃N₄ nanosheet hybrid with reinforced photocurrent for photocatalyst applications[J]. Dalton Trans, 2014, 43(17): 6295–6299.
- [23] HABIBI JOUYBARI M, HOSSEINI S, MAHBOOBIA K, et al. Simultaneous controlled release of 5-FU, DOX and PTX from chitosan/PLA/5-FU/g-C₃N₄-DOX/g-C₃N₄-PTX triaxial nanofibers for breast cancer treatment *in vitro*[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2019, 179: 495–504.
- [24] BALASUBRAMANIAN P, ANNALAKSHMI M, CHEN S M, et al. Sonochemical synthesis of molybdenum oxide (MoO₃) microspheres anchored graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) ultrathin sheets for enhanced electrochemical sensing of Furazolidone[J]. Ultrason Sonochem, 2019, 50: 96–104.
- [25] LIU Q, PENG Y J, XU J C, et al. Label-free electrochemiluminescence aptasensor for highly sensitive detection of acetylcholinesterase based on Au-nanoparticle-functionalized g-C₃N₄ nanohybrid[J]. ChemElectroChem, 2017, 4(7): 1768–1774.
- [26] ZHU Z, PAN T Y, HSIEH C Y, et al. Fabrication of novel Ag/g-C₃N₄ electrode for resveratrol sensors[J]. J Chin Chem Soc, 2020, 67(7): 1195–1200.
- [27] ZHENG Y, LIN L H, WANG B, et al. Graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2015, 54(44): 12868–12884.
- [28] ZHU B C, XIA P F, LI Y, et al. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ photocatalyst[J]. Appl Surf Sci, 2017, 391: 175–183.
- [29] PRAKASH K, KUMAR J V, LATHA P, et al. Fruitful fabrication of CDs on GO/g-C₃N₄ sheets layers: A carbon amalgamation for the remediation of carcinogenic pollutants[J]. J Photochem Photobiol A Chem, 2019, 370: 94–104.
- [30] ZHOU Z X, SHEN Y F, LI Y, et al. Chemical cleavage of layered carbon nitride with enhanced photoluminescent performances and photoconduction[J]. ACS Nano, 2015, 9(12): 12480–12487.
- [31] KANG J, JIN C Y, LI Z L, et al. Dual Z-scheme MoS₂/g-C₃N₄/Bi₂O₃/Cl₁₀ ternary heterojunction photocatalysts for enhanced visible-light photodegradation of antibiotic[J]. J Alloys Compd, 2020, 825: 153975.
- [32] YIN L S, HAI X, CHANG K, et al. Synergetic exfoliation and lateral size engineering of MoS₂ for enhanced photocatalytic hydrogen generation[J]. Small, 2018, 14(14): 1704153.
- [33] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568–571.

- [34] 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 Adv, 2014, 4(2): 624–628.
- [35] FANG J J, CHEN Y K, WANG W, et al. Highly efficient photocatalytic hydrogen generation of g-C₃N₄-CdS sheets based on plasmon-enhanced triplet-triplet annihilation upconversion[J]. Appl Catal B Environ, 2019, 258: 117762.
- [36] 秦喆. g-C₃N₄的剥离及其复合材料的制备和光催化性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2017.
QIN Zhe. Stripping of g-C₃N₄ and preparation and photocatalytic properties of its composites(in Chinese, dissertation). Xinxiang: Henan Normal University.
- [37] ZHUO Z S, JIAO Y J, CHEN L C, et al. Ultra-high quantum yield ultraviolet fluorescence of graphitic carbon nitride nanosheets[J]. Chem Commun, 2019, 55(100): 15065–15068.
- [38] ZHANG X D, XIE X, WANG H, et al. Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for bioimaging[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(1): 18–21.
- [39] XUE F, LIU M C, CHENG C, et al. Localized NiS₂ quantum dots on g-C₃N₄ nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen production from water[J]. ChemCatChem, 2018, 10(23): 5441–5448.
- [40] WANG X N, WU L, WANG Z W, et al. C/N vacancy Co-enhanced visible-light-driven hydrogen evolution of g-C₃N₄ nanosheets through controlled He⁺ ion irradiation[J]. Sol RRL, 2019, 3(4): 1970043.
- [41] YAN J, HAN X X, QIAN J J, et al. Preparation of 2D graphitic carbon nitride nanosheets by a green exfoliation approach and the enhanced photocatalytic performance[J]. J Mater Sci, 2017, 52(22): 13091–13102.
- [42] NICOLASI V, CHHOWALLA M, KANATZIDIS M, et al. Liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2013, 340(6139): 1226419.
- [43] CHENG N Y, TIAN J Q, LIU Q, et al. Au-nanoparticle-loaded graphitic carbon nitride nanosheets: Green photocatalytic synthesis and application toward the degradation of organic pollutants[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(15): 6815–6819.
- [44] TIAN J Q, NING R, LIU Q, et al. Three-dimensional porous supramolecular architecture from ultrathin g-C₃N₄ nanosheets and reduced graphene oxide: Solution self-assembly construction and application as a highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(2): 1011–1017.
- [45] TIAN J Q, LIU Q, ASIRI A M, et al. Ultrathin graphitic C₃N₄ nanosheets/graphene composites: Efficient organic electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. ChemSusChem, 2014, 7(8): 2125–2130.
- [46] DUAN J J, CHEN S, JARONIEC M, et al. Porous C₃N₄ nanolayers@N-graphene films as catalyst electrodes for highly efficient hydrogen evolution[J]. ACS Nano, 2015, 9(1): 931–940.
- [47] ZHU R F, ZHANG Y H, FANG X, et al. *In situ* sulfur-doped graphitic carbon nitride nanosheets with enhanced electrogenerated chemiluminescence used for sensitive and selective sensing of l-cysteine[J]. J Mater Chem B, 2019, 7(14): 2320–2329.
- [48] SUN D D, CHI D C, YANG Z K, et al. Mesoporous g-C₃N₄/Zn–Ti LDH laminated van der Waals heterojunction nanosheets as remarkable visible-light-driven photocatalysts[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(31): 16348–16358.
- [49] LIU L F, ZHOU Y S, XUE J, et al. Enhanced antipressure ability through graphene oxide membrane by intercalating g-C₃N₄ nanosheets for water purification[J]. AIChE J, 2019, 65(10): e16699.
- [50] ZHAO H X, YU H T, QUAN X, et al. Fabrication of atomic single layer graphitic-C₃N₄ and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation[J]. Appl Catal B Environ, 2014, 152–153: 46–50.
- [51] 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(17): 2452–2456.
- [52] HAN Q, WANG B, GAO J, et al. Atomically thin mesoporous nanomesh of graphitic C₃N₄ for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2745–2751.
- [53] ALIAS N H, JAAFAR J, SAMITSU S, et al. Mechanistic insight of the formation of visible-light responsive nanosheet graphitic carbon nitride embedded polyacrylonitrile nanofibres for wastewater treatment[J]. J Water Process Eng, 2020, 33: 101015.
- [54] RONG X S, QIU F X, ZHAO H, et al. Fabrication of single-layer graphitic carbon nitride and coupled systems for the photocatalytic degradation of dyes under visible-light irradiation[J]. Eur J Inorg Chem, 2015, 2015(8): 1359–1367.
- [55] XING W N, CHEN G, LI C M, et al. Doping effect of non-metal group in porous ultrathin g-C₃N₄ nanosheets towards synergistically improved photocatalytic hydrogen evolution[J]. Nanoscale, 2018, 10(11): 5239–5245.
- [56] WU X H, GAO D D, YU H G, et al. High-yield lactic acid-mediated route for a g-C₃N₄ nanosheet photocatalyst with enhanced H₂-evolution performance[J]. Nanoscale, 2019, 11(19): 9608–9616.
- [57] YUAN Y J, SHEN Z K, WU S T, et al. Liquid exfoliation of g-C₃N₄ nanosheets to construct 2D-2D MoS₂/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ production activity[J]. Appl Catal B Environ, 2019, 246: 120–128.
- [58] MAO J, ZHANG L X, WANG H T, et al. Facile fabrication of nanosized graphitic carbon nitride sheets with efficient charge separation for mitigation of toxic pollutant[J]. Chem Eng J, 2018, 342: 30–40.
- [59] 许雪棠, 季璐璐, 蒙晶棉, 等. g-C₃N₄ 纳米片的制备及其光催化性能研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(4): 67–70.
XU Xuetao, JI Lulu, MENG Jingmian, et al. Inorg Chem Ind (in Chinese), 2018, 50(4): 67–70.
- [60] SHI L, CHANG K, ZHANG H B, et al. Drastic enhancement of photocatalytic activities over phosphoric acid protonated porous g-C₃N₄ nanosheets under visible light[J]. Small, 2016, 12(32): 4431–4439.
- [61] FANG Lijun, LI Yuhang, LIU Pengfei, et al. Facile fabrication of large-aspect-ratio g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(3): 2039–2043.
- [62] ZHANG S W, LI J X, WANG X K, et al. *In situ* ion exchange synthesis of strongly coupled Ag@AgCl/g-C₃N₄ porous nanosheets as plasmonic photocatalyst for highly efficient visible-light photocatalysis[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(24): 22116–22125.
- [63] 陈齐. g-C₃N₄ 的剥离及 g-C₃N₄/BiOBr 光催化剂的制备和性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
CHEN Qi. Stripping of g-C₃N₄ and preparation and performance of g-C₃N₄/BiOBr photocatalyst (in Chinese, dissertation). Shanghai: Donghua University, .
- [64] ELSHAFIE M, YOUNIS S A, SERP P, et al. Preparation characterization and non-isothermal decomposition kinetics of different carbon nitride sheets[J]. Egypt J Petroleum, 2020, 29(1): 21–29.

- [65] XU J, ZHANG L W, SHI R, et al. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(46): 14766–14772.
- [66] ZHOU Z X, WANG J H, YU J C, et al. Dissolution and liquid crystals phase of 2D polymeric carbon nitride[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(6): 2179–2182.
- [67] LEE J H, PARK M J, YOO S J, et al. A highly active and durable Co–N–C electrocatalyst synthesized using exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(23): 10334–10339.
- [68] TONG J C, ZHANG L, LI F, et al. An efficient top-down approach for the fabrication of large-aspect-ratio $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with enhanced photocatalytic activities[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(36): 23532–23537.
- [69] WAN J, PU C C, WANG R M, et al. A facile dissolution strategy facilitated by H_2SO_4 to fabricate a 2D metal-free $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ heterojunction for efficient photocatalytic H_2 production[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(14): 7007–7019.
- [70] WANG L Y, HONG Y Z, LIU E L, et al. A bottom-up acidification strategy engineered ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets towards boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Carbon*, 2020, 163: 234–243.
- [71] TONG J C, ZHANG L, LI F, et al. Rapid and high-yield production of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets via chemical exfoliation for photocatalytic H_2 evolution[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(107): 88149–88153.
- [72] LIN L S, CONG Z X, LI J, et al. Graphitic-phase C_3N_4 nanosheets as efficient photosensitizers and pH-responsive drug nanocarriers for cancer imaging and therapy[J]. *J Mater Chem B*, 2014, 2(8): 1031–1037.
- [73] CHEN L C, HUANG D J, REN S Y, et al. Preparation of graphite-like carbon nitride nanoflake film with strong fluorescent and electrochemiluminescent activity[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 225–230.
- [74] SANO T, TSUTSUI S, KOIKE K, et al. Activation of graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(21): 6489–6496.
- [75] LIU G G, WANG T, ZHANG H B, et al. Nature-inspired environmental “phosphorylation” boosts photocatalytic H_2 production over carbon nitride nanosheets under visible-light irradiation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(46): 13561–13565.
- [76] LI Y F, JIN R X, FANG X, et al. *In situ* loading of Ag_2WO_4 on ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with highly enhanced photocatalytic performance[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 313: 219–228.
- [77] KRIVTSOV I, GARCÍA-LÓPEZ E I, MARCÌ G, et al. Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2, 5-furandicarboxyaldehyde in aqueous suspension of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 204: 430–439.
- [78] XIA P F, ZHU B C, YU J G, et al. Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(7): 3230–3238.
- [79] TANG Y H, ZHOU P, CHAO Y G, et al. Face-to-face engineering of ultrathin Pd nanosheets on amorphous carbon nitride for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Sci China Mater*, 2019, 62(3): 351–358.
- [80] ILKAEVA M, KRIVTSOV I, GARCÍA-LÓPEZ E I, et al. Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxyaldehyde by polymeric carbon nitride-hydrogen peroxide adduct[J]. *J Catal*, 2018, 359: 212–222.
- [81] GAO M M, FENG J, ZHANG Z Q, et al. Wrinkled ultrathin graphitic C_3N_4 nanosheets for photocatalytic degradation of organic wastewater[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1(12): 6733–6741.
- [82] ZHAO W, WANG J, YIN R, et al. Single-atom Pt supported on holey ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets as efficient catalyst for Li– O_2 batteries[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 564: 28–36.
- [83] CHEN X J, SHI R, CHEN Q, et al. Three-dimensional porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for highly efficient photocatalytic overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 644–650.
- [84] LIANG Y H, SHANG R, LU J R, et al. 2D MOFs enriched $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets for highly efficient charge separation and photocatalytic hydrogen evolution from water[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(5): 2797–2810.
- [85] ZHANG Y, WANG Y, DI M Y, et al. Synergy of dopants and defects in ultrathin 2D carbon nitride sheets to significantly boost the photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123938.
- [86] LI Y L, XU X F, WANG J S, et al. Post-redox engineering electron configurations of atomic thick C_3N_4 nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 270: 118855.
- [87] LI P, ZHANG X X, QIU L F, et al. MOF-derived TiO_2 modified with $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. *New J Chem*, 2020, 44(17): 6958–6964.
- [88] SHANGGUAN H J, ZHANG S, LI X, et al. Synthesis of lutein esters using a novel biocatalyst of *Candida antarctica* lipase B covalently immobilized on functionalized graphitic carbon nitride nanosheets[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(15): 8949–8957.
- [89] 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.
- [90] 王盼盼. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 $\text{NiS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及光催化产氢性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, .
WANG Panpan. Preparation of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets and $\text{NiS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ and their photocatalytic properties for hydrogen production(in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhengzhou University, .
- [91] HONG Y Z, LIU E L, SHI J Y, et al. A direct one-step synthesis of ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets from thiourea for boosting solar photocatalytic H_2 evolution[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(14): 7194–7204.
- [92] LIU D N, CHEN D Y, LI N J, et al. ZIF-67-derived 3D hollow mesoporous crystalline Co_3O_4 wrapped by 2D $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets for photocatalytic removal of nitric oxide[J]. *Small*, 2019, 15(31): e1902291.
- [93] AKHUNDI A, HABIBI-YANGJIEH A. Graphitic carbon nitride nanosheets decorated with CuCr_2O_4 nanoparticles: Novel photocatalysts with high performances in visible light degradation of water pollutants[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 504: 697–710.
- [94] ASADZADEH-KHANEGHAH S, HABIBI-YANGJIEH A, YUBUTA K. Novel $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets/CDs/ BiOCl photocatalysts with exceptional activity under visible light[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(3): 1435–1453.
- [95] DONG F, LI Y H, WANG Z Y, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets via thermal exfoliation[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 358: 393–403.
- [96] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nat Mater*, 2009, 8(1): 76–80.

- [97] CHE W, CHENG W R, YAO T, et al. Fast photoelectron transfer in (C_{ring})-C₃N₄ plane heterostructural nanosheets for overall water splitting[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(8): 3021–3026.
- [98] CHEN L, LIANG X, WANG H X, et al. Ultra-thin carbon nitride nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chem Eng J*, 2022, 442: 136115.
- [99] ZHANG Y Z, HUANG Z X, DONG C L, et al. Synergistic effect of nitrogen vacancy on ultrathin graphitic carbon nitride porous nanosheets for highly efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134101.
- [100] ZHANG L F, HUANG F R, LIANG C H, et al. Ultrasound exfoliation of g-C₃N₄ with assistance of cadmium ions and synthesis of CdS/g-C₃N₄ ultrathin nanosheets with efficient photocatalytic activity[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, 60: 643–650.
- [101] FU J W, XU Q L, LOW J, et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 243: 556–565.
- [102] MISHRA B P, BABU P, PARIDA K. Phosphorous, boron and sulfur doped g-C₃N₄ nanosheet: Synthesis, characterization, and comparative study towards photocatalytic hydrogen generation[J]. *Mater Today Proc*, 2021, 35: 258–262.
- [103] PANIGRAHI P, KUMAR A, KARTON A, et al. Remarkable improvement in hydrogen storage capacities of two-dimensional carbon nitride (g-C₃N₄) nanosheets under selected transition metal doping[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(4): 3035–3045.
- [104] JIANG L B, YUAN X Z, PAN Y, et al. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 217: 388–406.
- [105] LIU M Q, JIAO Y Y, QIN J C, et al. Boron doped C₃N₄ nanodots/nonmetal element (S, P, F, Br) doped C₃N₄ nanosheets heterojunction with synergistic effect to boost the photocatalytic hydrogen production performance[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 541: 148558.
- [106] GUO F, WANG L J, SUN H R, et al. High-efficiency photocatalytic water splitting by a N-doped porous g-C₃N₄ nanosheet polymer photocatalyst derived from urea and N, N-dimethylformamide[J]. *Inorg Chem Front*, 2020, 7(8): 1770–1779.
- [107] JIAO Y Y, LI Y K, WANG J S, et al. Exfoliation-induced exposure of active sites for g-C₃N₄/N-doped carbon dots heterojunction to improve hydrogen evolution activity[J]. *Mol Catal*, 2020, 497: 111223.
- [108] SUN S D, LI J, CUI J, et al. Simultaneously engineering K-doping and exfoliation into graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(2): 778–787.
- [109] HE F, CHEN G, ZHOU Y S, et al. ZIF-8 derived carbon (C-ZIF) as a bifunctional electron acceptor and HER cocatalyst for g-C₃N₄: Construction of a metal-free, all carbon-based photocatalytic system for efficient hydrogen evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(10): 3822–3827.
- [110] JIANG J Z, OU-YANG L, ZHU L H, et al. Dependence of electronic structure of g-C₃N₄ on the layer number of its nanosheets: A study by Raman spectroscopy coupled with first-principles calculations[J]. *Carbon*, 2014, 80: 213–221.