

综 述

石墨型碳氮聚合物纳米结构的研究进展

罗培辉, 石高全*

(清华大学化学系, 北京 100084)

摘要: 石墨型碳氮聚合物指的是主要由碳氮两种元素结合形成具有类石墨层状共轭结构的聚合物。由于具有类石墨的共轭平面结构, 这类聚合物可形成各种纳米结构材料, 如球状、管状、带状、薄膜以及介孔材料等。这些材料密度低、硬度高、化学惰性、生物相容性好等, 同时具有光学和电学性质, 因而在催化、生物技术、气体存储、超硬材料、光学和电子材料、金属防腐等方面具有广泛的应用。本文综述了石墨型碳氮聚合物的合成方法及其纳米结构制备的最新研究进展, 讨论了材料制备条件对其结构、形貌及性能的影响。

关键词: 石墨型碳氮聚合物; 纳米结构; 合成; 研究进展

引 言

碳氮聚合物是由碳氮两种元素通过共价键连接形成的具有共轭结构的聚合物。早在 1834 年, Liebig 就合成了第一种碳氮聚合物, 名叫“melon”^[1], 因而碳氮聚合物是最古老的合成聚合物之一。该类聚合物具有一系列优异的性质, 包括密度低、硬度高、耐磨、化学惰性、生物相容性好等; 同时还具有特殊的光学和电学性质^[2~8]。因此, 它们被广泛用于研制生物兼容性的涂料、电池电极、催化剂载体、气体分离、电子材料、防腐、湿度和气体传感器等^[9~14]。碳氮聚合物有几种可能的结晶形态, 分别为 α 、 β 、立方、准立方和石墨相。在这些晶相中, 具有 β 相化学计量比为 C_3N_4 的碳氮聚合物的预测硬度与金刚石一样^[15, 16], 而石墨型 C_3N_4 碳氮聚合物被认为是室温条件下最稳定且具有最窄能带宽度的碳氮聚合物^[17]。石墨型碳氮聚合物具有由碳氮原子 sp^2 杂化形成的 π 共轭的石墨平面。因此, 以该聚合物为起始原料可进一步合成具有管状、带状以及球状的结构纳米材料。其结构类似于碳纳米管、纳米带和富勒烯。这些特殊的纳米结构提高了该聚合物材料的性能或拓展了其功能。它们有望用作超硬材料的前驱体、化学或光催化剂、气体存储、润滑剂、药物传递以及光学和电子材料。下面介绍了基于石墨型碳氮聚合物的各种纳米结构的合成进展。

1 石墨型碳氮聚合物各种纳米结构的合成

至今为止, 人们已经报道了基于石墨型碳氮聚合物的多种纳米结构。主要包括零维的纳米球、一维的纳米带和纳米管、二维的纳米薄膜以及介孔材料等。这些纳米材料的合成方法介绍如下。

1.1 零维纳米结构的石墨型碳氮聚合物的合成

这里所说的零维纳米结构主要是指尺寸在微米或亚微米范围内的粒子。早在 2000 年, Khabashesku 等就发展了一种无定形碳氮聚合物粉末的固相合成方法^[3]。该碳氮聚合物具有准确的 C_3N_4 化学计量比和类石墨的层状结构。这种材料的合成路线如图 1 所示。在此过程中, 三聚氰氯或三聚氰氟作为碳氮聚合物的构筑片段, 用氯化锂作为氮连接试剂在钢制反应釜中高温反应形成聚合物。

基金项目: 国家自然科学基金 (20774056, 50873052);

作者简介: 罗培辉 (1986—), 男, 博士生, 主要从事导电高分子的研究;

* 通讯联系人, E-mail: gshi@tsinghua.edu.cn.

另外,他们在反应体系中添加具有大比表面积的石英棉或碳纤维作为模板以增加聚合物粒子的成核点,制得了粒径在1 μm 到30nm的空心微球(图2a,b所示)^[18]。如果将该反应在二甘醇二甲醚介质中进行,则几乎可以定量制备碳氮聚合物球(见图2c)。

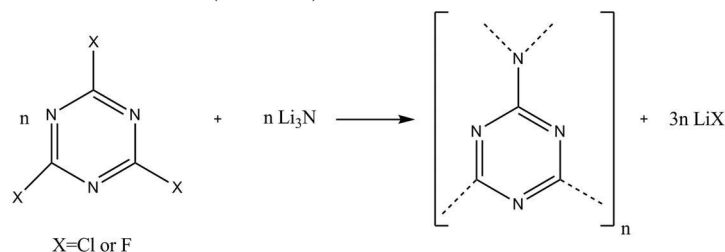


图1 合成碳氮聚合物的反应示意图^[3]

Figure 1 General reaction scheme for the synthesis of carbon nitride^[3]

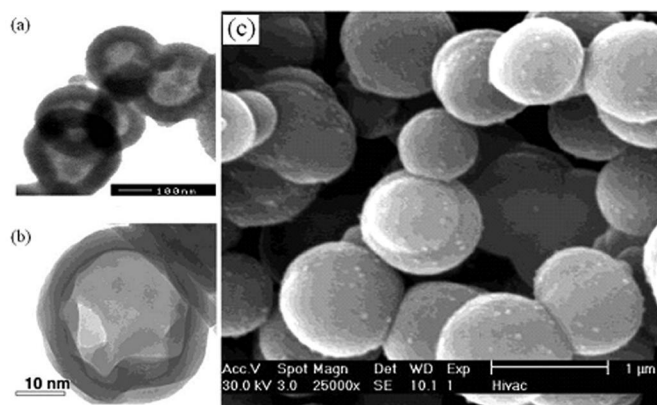


图2 (a)和(b)是在钢制反应釜中引入多孔基底合成的碳氮聚合物中空球的透射电镜图;

(c)是在二甘醇二甲醚介质中合成聚合物碳氮球的扫描电镜图^[18]

Figure 2 (a) and (b) TEM images of hollow carbon nitride spheres synthesized by introduction of porous substrates into a steel reactor; (c) SEM image of carbon nitride spheres prepared in diglyme^[18]

三聚氰氯和氨基钠通过苯热反应可以制备高度结晶的石墨型碳氮聚合物,其形貌主要是纳米粒子及少量的中空球和中空立方体(见图3)^[19]。X射线衍射结果证明所获得的碳氮聚合物具有石墨型结构。图3b显示了相应的电子衍射图。该图中的衍射环对应于碳氮聚合物石墨结构的(002)晶面,进一步支持了X射线衍射的结果。直径在10~40nm较小的石墨型碳氮聚合物中空球也被合成出来^[20]。该中空球的合成主要是通过镍催化三聚氰胺和三聚氰氯之间的缩聚反应实现的。研究表明镍催化剂在缩聚反应中起着重要作用,在无镍情况下只能得到低聚物,不能形成中空球。

碳氮聚合物的纳米结构也可以通过模板法合成。该方法是先将反应物填充在模板上,将反应控制在具有一定形状的孔道中进行。反应结束后将模板去除,就能得到所需形貌的纳米结构。最近,李强等在二氧化硅模板上通过乙二胺和四氯化碳的反应先合成碳氮聚合物的前驱体,后高温煅烧进一步交联聚合。最后用氢氟酸将模板去除制备了具有介孔结构的石墨型碳氮聚合物微球用于捕获二氧化碳^[21]。多孔的碳氮球具有部分结晶相,其直径大约为4 μm (见图4)。介孔结构的碳氮聚合物球的孔体积为0.9 cm^3/g ,室温下对二氧化碳捕获容量达2.9 mmol/g ,优于具有类似介孔结构的纯碳材料。Antonietti等采用二氧化硅模板,以氰胺为起始原料合成了几十纳米大小的球状石墨型碳氮聚合物粒子(见图5)^[22]。使用不同孔径大小的二氧化硅介孔模板可调控合成纳米粒子的尺寸。在无模板的情况下,通过二聚氰胺在氯化锂和氯化钾的熔融盐中的缩合可形成石墨型碳氮聚合物六角棱柱(见图6)^[23]。

1.2 一维纳米结构的石墨型碳氮聚合物的合成

石墨型碳氮聚合物纳米管和纳米带主要是通过溶剂热法合成的。但合成含氮量高的一维碳氮聚合

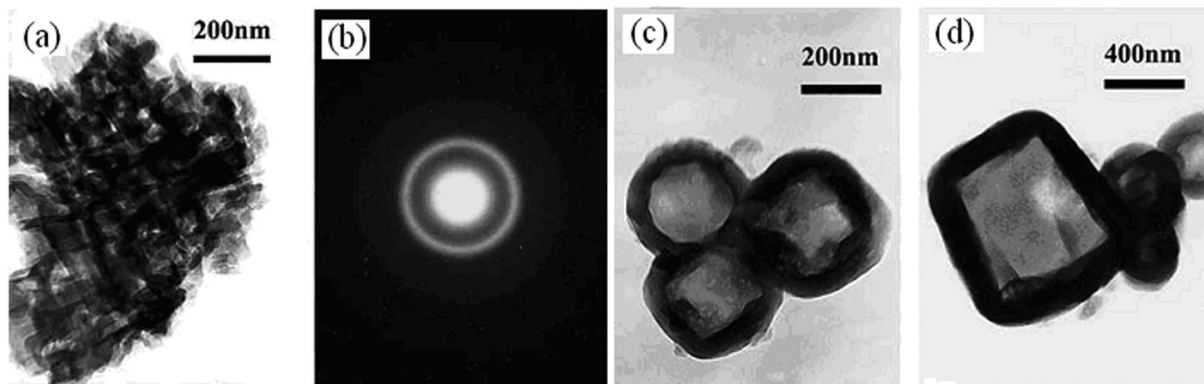


图 3 石墨型碳氮聚合物纳米晶的透射电镜图

(a) 纳米粒子; (b) 相应的透射电子衍射图; (c) 中空球; (d) 立方体^[19]

Figure 3 TEM images of graphitic carbon nitride nanocrystallites

(a) nanoparticles, (b) the corresponding TED patterns, (c) hollow balls and (d) square frameworks^[19]

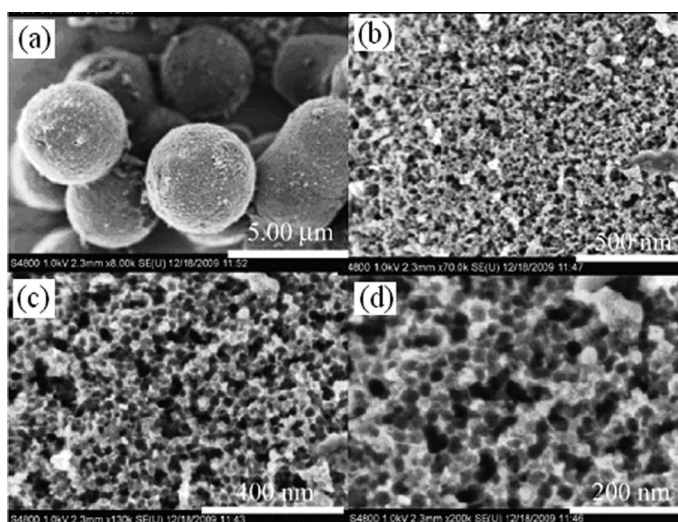


图 4 以球状介孔结构的多孔二氧化硅泡沫为硬模板借助纳米旋涂的方法

合成介孔碳氮聚合物球的扫描电镜图^[21]

Figure 4 SEM images of the mesoporous carbon nitride spheres synthesized by the nanocasting approach using spherical mesostructured cellular silica foams as a hard template^[21]

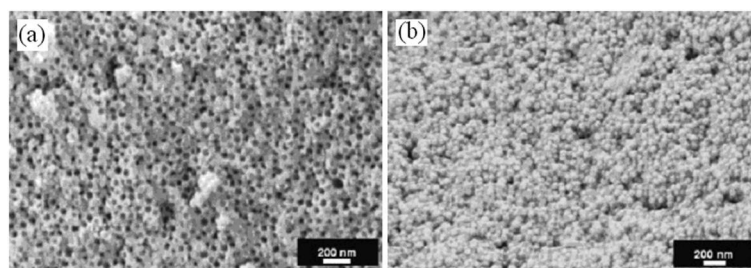


图 5 (a) 二氧化硅基底 和 (b) 刻蚀基底得到碳氮聚合物球的扫描电镜图^[22]

Figure 5 SEM images of the used silica matrix (a) and the carbon nitride spheres after etching the matrix (b)^[22]

物纳米结构比较困难。大多数情况下所得的碳氮聚合物纳米管和纳米带只具有低的氮含量, 低于理想的氮碳比 4:3 或 1:1。

溶剂热法是水热法的发展, 它与水热法的不同之处在于所使用的溶剂为有机溶剂而不是水。通过三

聚氰氯和氯化钠在 220℃ 的苯热过程可以制得内直径为 50~100nm、壁厚为 20~50nm、长度从几百纳米到大约两微米的石墨型碳氮聚合物纳米管(见图 7)^[24]。这是第一次合成高质量的石墨型碳氮聚合物纳米管,这些纳米管具有 C_3N_4 化学计量比。反应过程如图 8 所示。反应是在高压釜中进行的,所有与反应相关的操作都是在氮气保护的手套箱中完成。

催化剂在溶剂热反应中具有重要作用。通过在三聚氰氯和钠的环己烷溶剂热反应中引入镍催化可以得到高度定向排列的石墨型碳氮聚合物纳米管^[25],反应如图 9 所示。三聚氰氯与钠反应脱去氯化钠形成碳氮比为 1:1 的团簇。这些团簇通过扩散聚集到分布在纳球表面的镍粒子周围,然后在镍催化下先成核、组装成纳米管并沿其轴向不断增长。在整个反应过程中,只有镍粒子始终位于纳球的表面才能保证管状结构从底部连续地增长。得到的大部分纳米管具有敞开的端口(见图 10d),支持了这种底部增长的机理。这些纳米管不同于之前报道的关于碳氮聚合物纳米管具有闭合的尖端^[26]或者像

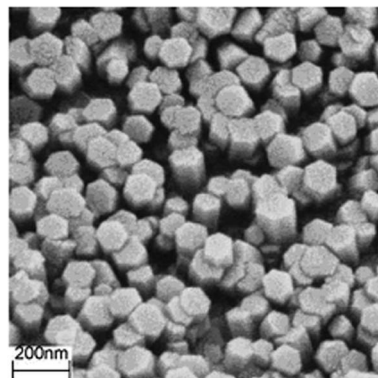


图 6 在熔融盐中制备的结晶石墨型碳氮聚合物的扫描电镜图^[23]

Figure 6 SEM images of crystalline graphitic carbon nitride prepared in molten salt^[23]

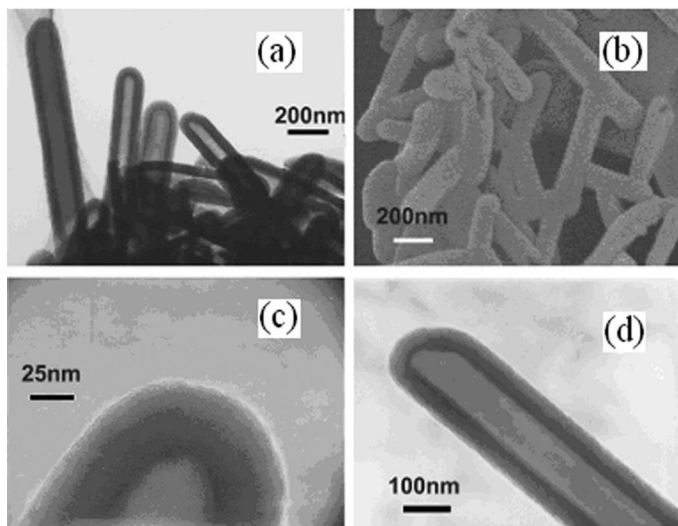


图 7 (a)碳氮聚合物纳米管的透射电镜图;(b)碳氮聚合物纳米管的扫描电镜图;

(c)碳氮聚合物纳米管管状结构的高分辨透射电镜图;(d)碳氮聚合物纳米管的透射电镜图^[24]

Figure 7 (a) a typical TEM image of the synthesized carbon nitride nanotubes; (b) SEM image of the carbon nitride nanotubes; (c) HRTEM image of a tubular structure of a carbon nitride nanotube;

(d) TEM image of a typical carbon nitride nanotube^[24]

竹子一样的形状^[27]。合成的纳米管具有 CN 化学计量比,直径为 50~100nm、长度从几微米到几十微米甚至更长(见图 10)。在上述溶剂热合成中若不加入催化剂,在同样温度和压力下合成的纳米管的产率很低,且得到的大部分只是片状物。提高温度和压力得到的是碳氮聚合物网络卷曲成的纳米带而非纳米管^[28]。这些纳米带可定向排列组装成大的纳米带,也可聚集在一起形成微球。

二聚氰胺或三聚氰胺在四氯化碳溶剂中,290℃和 4.5~5MPa 压力下可自缩聚成石墨型碳氮聚合物纳米带和纳米管^[29]。自缩聚反应的过程如图 11 所示。研究认为由三聚氰胺合成碳氮聚合物团簇的体系粘度比二聚氰胺合成过程高。因为部分二聚氰胺分子并非直接缩聚成碳氮聚合物团簇,而是先形成对称性的三聚氰胺分子再进行缩聚。由于三聚氰胺小分子的存在可降低合成过程体系的粘度。体系粘度的不同导致了聚合物团簇组装成纳米结构过程中不同的扩散和增长速率。体系粘度高的三聚氰胺体系生长出的是纳米管,而体系粘度低的二聚氰胺体系制得的是纳米带。另外,形成纳米管还是纳米带可能

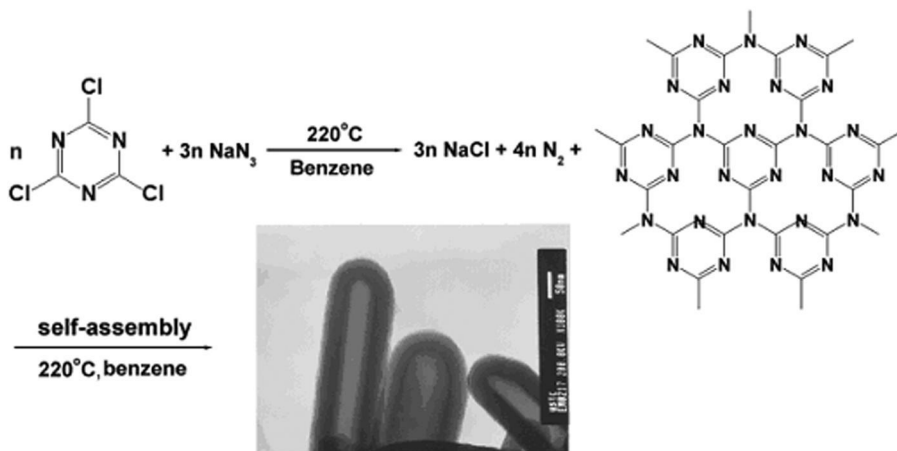


图 8 三聚氰氯和氮化钠经过简单苯热过程合成碳氮聚合物纳米管的示意图^[24]

Figure 8 The synthesis of carbon nitride nanotubes via a simple benzene-thermal process involving the reaction of $C_3N_3Cl_3$ with NaN_3 ^[24]

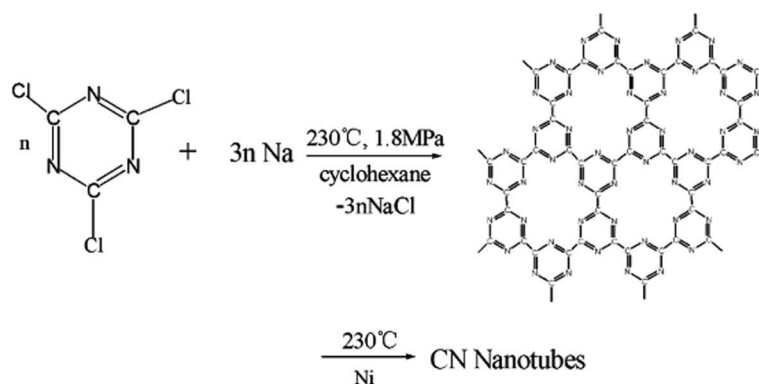


图 9 三聚氰氯与钠反应合成碳氮聚合物纳米管的示意图^[25]

Figure 9 The synthesis of carbon nitride nanotubes involving the reaction of cyanuric chloride with sodium^[25]

与不同的成核模式相关。具有对称性的三聚氰胺分子容易诱导纳米管的成核,而链状的二聚氰胺分子则容易线性成核形成纳米带。合成的纳米带的宽度区间为 100 nm 到 3 μm,厚度大约 5~50 nm,长度从几微米到几十微米甚至更长(见图 12a);纳米管的外直径为 70~200 nm,长度为几微米(见图 12b)。这些纳米带和纳米管具有发光性质,有望在光学纳米器件上得到应用。除了用传统的溶剂热法合成石墨型碳氮聚合物一维纳米结构,最近文献还报道了三聚氰胺和三聚氰氯通过高温裂解的方法制备石墨型碳氮聚合物中空管^[30]。

1.3 二维纳米结构的石墨型碳氮聚合物的合成

早期合成碳氮聚合物薄膜的方法有磁力溅射和音频反应溅射^[2]、激光蚀刻^[31]、物理和化学气相沉积^[32~34]、高氮含量前驱体裂解^[35]等。这些方法的制备条件比较苛刻,得到的碳氮聚合物薄膜含氮量比较低。

电沉积的方法可以将反应限制在电极表面进行,通常可制得覆盖在电极表面的薄膜。电沉积过程所需的温度低,对反应装置要求也比较简单,是制备薄膜材料的有效方法。曹传宝等采用三聚氰氯和三聚氰胺的乙腈饱和溶液、二聚氰胺的丙酮溶液电沉积制备了各种石墨型或 CN_x 碳氮聚合物薄膜^[36~39]。采用的电沉积装置是一个电解槽,以硅片或氧化铟锡导电玻璃为工作电极,对电极是石墨片,两电极之间的距离为 7 mm,使用的交流电压在 1200 V 左右。传统的电化学反应在离子溶液或含有导电介质的有机溶液中进行。由于电解质溶液的离子导电性好,在几伏的电位下就可以发生电化学反应。然而电化学沉

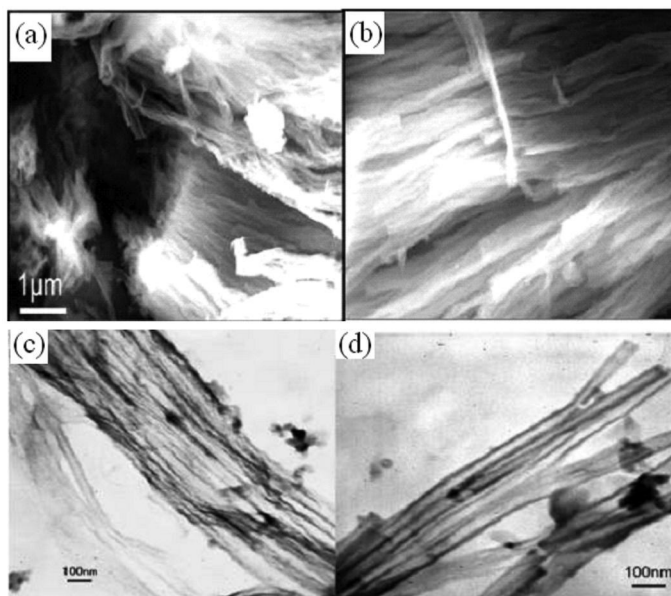


图 10 (a)和(b)是碳氮聚合物纳米管的低分辨扫描电镜图;(c)和(d)分别是碳氮聚合物纳米管束和几根端口打开的碳氮聚合物纳米管^[25]

Figure 10 (a) and (b) are low-magnification SEM images of carbon nitride nanotubes; (c) and (d) are TEM images of a typical carbon nitride nanotube bundle and several carbon nitride nanotubes with open ends, respectively^[25]

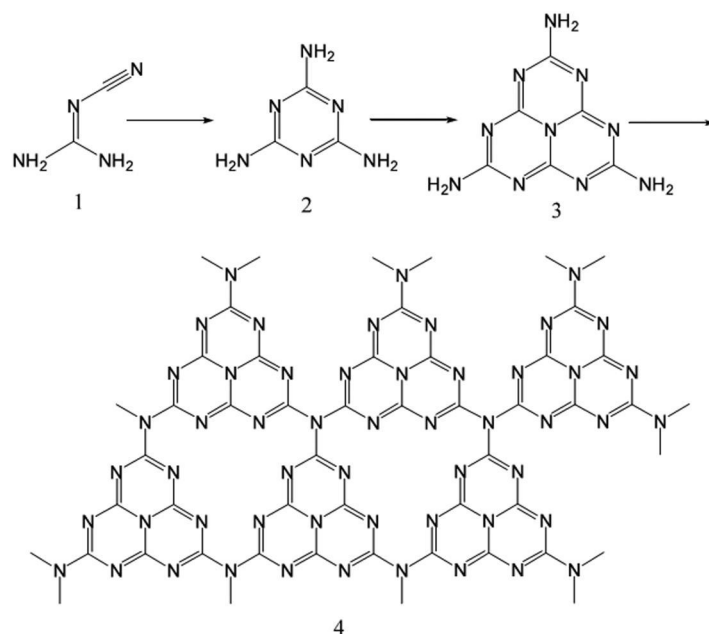


图 11 由(1)二聚氰胺和(2)三聚氰胺合成层状的石墨型碳氮聚合物的反应示意图^[29]

Figure 11 The process of forming layered graphitic carbon nitride from dicyandiamide (1) and melamine (2)^[29]

积碳氮聚合物膜是在纯有机溶液中进行的。电解液的导电性差,只有将 1000 多伏的高压应用于电极才能使反应物在电极表面发生聚合反应。因而,电压对所获得的碳氮聚合物薄膜的结构与性能有重要影响。太高的电压将破坏反应物中大多数的共价键,降低了薄膜中氮的含量;电压太低,工作电极表面的能量和活性点不足而不能得到碳氮聚合物薄膜。

1.4 其它类型纳米结构的石墨型碳氮聚合物的合成

介孔石墨型碳氮聚合物具有二维孔状网络结构、大的表面积和精确的孔尺寸。这类材料可用于催

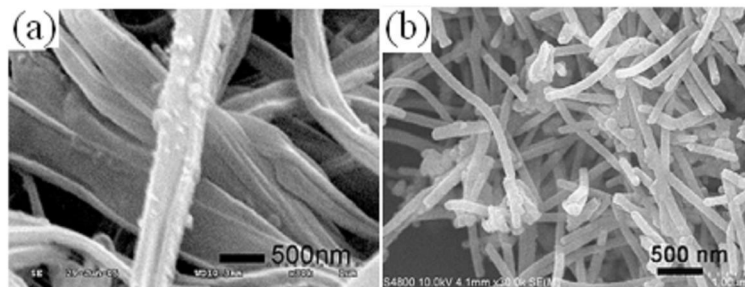


图 12 石墨型碳氮聚合物(a)纳米带和(b)纳米管的扫描电镜图^[29]

Figure 12 SEM images of the graphitic carbon nitride nanobelts (a) and nanotubes (b)^[29]

化、气体存储、分子分离、生物分子吸附以及药物传递等。Vinu 等借助二氧化硅模板通过乙二胺和四氯化碳反应合成了有序的六角形介孔石墨型碳氮聚合物材料^[40]。该材料具有高的比表面积、高的介孔体积和均一的介孔尺寸分布(见图 13)。但其碳氮原子个数比约为 5, 含氮量较低。X 射线衍射结果表明孔壁结晶度低。Thomas 等以二氧化硅纳米粒子为模板使用氰胺、二聚氰胺或三聚氰胺自缩合的方法制备了高度有序的介孔石墨型碳氮聚合物材料^[41]。这些聚合物材料中碳氮比为 0.71, 与理论值 0.75 相当。介孔大小为十几纳米, 孔壁的结晶度高。该介孔石墨型碳氮聚合物可催化苯与己酰氯的傅列德尔-克拉夫茨酰基化反应。用类似的方法制备了孔道非常有序排列的石墨型碳氮聚合物, 孔的直径约为 260 nm (见图 14)^[42]。近来, 文献报道了系列关于介孔石墨型碳氮聚合物应用于催化领域的研究工作。例如, 在可见光照射下分解水制氢^[43~45], 降解有机污物等^[46]。此外, 通过掺杂(如掺杂硫^[47]、硼^[48, 49]、氟^[50, 51])、复合(与金属或金属氧化物的复合^[52~54]、与石墨烯复合^[55])或染料敏化^[56, 57]也可以提高碳氮聚合物的催化性能。

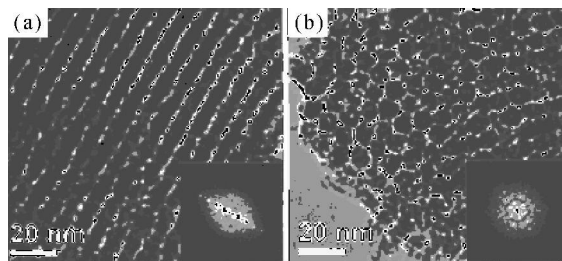


图 13 介孔碳氮聚合物样品的高分辨透射电镜图

(a) 沿着介孔方向; (b) 穿过介孔方向; 相应的快速傅立叶变换图分别显示在插图里^[40]

Figure 13 HRTEM images of mesoporous carbon nitride sample

(a) longitudinal projection (along the mesopores), (b) cross-sectional projection (across the mesopores).

Corresponding fast Fourier transforms of the patterns are shown in the insets of (a) and (b)^[40]

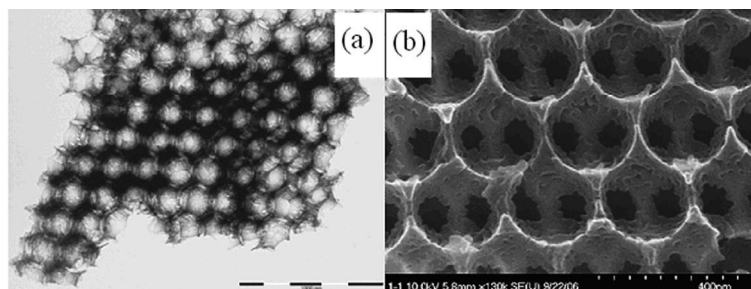


图 14 碳氮聚合物的(a)透射电镜和(b)扫描电镜图^[42]

Figure 14 TEM (a) and SEM (b) images of carbon nitride^[42]

- [39]⊖Zhang J-T, Cao C-B, Lv Q, Li C, Zhu H-S. *Appl Surf Sci*, 2003, 214, 364~369.
- [40]⊖Vinu A, Ariga K, Mori T, Nakanishi T, Hishita S, Golberg D, Bando Y. *Adv Mater*, 2005, 17, 1648~1652.
- [41]⊖Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45, 4467~4471.
- [42]⊖Hwang S, Lee S, Yu J-S. *Appl Surf Sci*, 2007, 253, 5656~5659.
- [43]⊖Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson J M, Domen K, Antonietti M. *Nature Mater*, 2009, 8, 76~80.
- [44]⊖Wang X, Maeda K, Chen X, Takanabe K, Domen K, Hou Y, Fu X, Antonietti M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131, 1680~1681.
- [45]⊖Maeda K, Wang X, Nishihara Y, Lu D, Antonietti M, Domen K. *J Phys Chem C*, 2009, 113, 4940~4947.
- [46]⊖Yan S C, Li Z S, Zou Z G. *Langmuir*, 2009, 25, 10397~10401.
- [47]⊖Liu G, Niu P, Sun C, Smith S C, Chen Z, Lu G Q, Cheng H M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132, 11642~11648.
- [48]⊖Yan S C, Li Z S, Zou Z G. *Langmuir*, 2010, 26, 3894~3901.
- [49]⊖Zhang J, Chen X, Takanabe K, Maeda K, Domen K, Epping J D, Fu X, Antonietti M, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49, 441~444.
- [50]⊖Wang Y, Di Y, Antonietti M, Li H, Chen X, Wang X. *Chem Mater*, 2010, 22, 5119~5121.
- [51]⊖Wang Y, Zhang J, Wang X, Antonietti M, Li H. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49, 3356~3359.
- [52]⊖Di Y, Wang X, Thomas A, Antonietti M. *Chem Cat Chem*, 2010, 2, 834~838.
- [53]⊖Chen X, Zhang J, Fu X, Antonietti M, Wang X. *J Am Chem Soc*, 2009, 131, 11658~11659.
- [54]⊖Yan S C, Lv S B, Li Z S, Zou Z G. *Dalton Trans*, 2010, 39, 1488~1491.
- [55]⊖Sun Y Q, Li C, Xu Y X, Bai H, Yao Z Y, Shi G Q. *Chem Commun*, 2010, 46, 4740~4742.
- [56]⊖Li G, Yang N, Wang W, Zhang W F. *J Phys Chem C*, 2009, 113, 14829~14833.
- [57]⊖Li Q, Yue B, Iwai H, Kako T, Ye J. *J Phys Chem C*, 2010, 114, 4100~4105.

Progress in Nanostructures of Graphitic Carbon Nitrides

LUO Pei-hui, SHI Gao-quan^{*}

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Graphitic carbon nitrides are polymers with graphite-like conjugated layer structures, which are formed mainly *via* the combination of carbon and nitrogen elements. Due to the graphite-like conjugated planes of these polymers, a variety of nanostructure materials could be synthesized, such as spherical, tubular, ribbon-like and mesoporous nanomaterials. These materials have various unique properties including low density, high hardness, chemical inertness, biocompatibility, and special optical and electrical characters. Therefore, they have wide applications as catalysis, biotechnology, gas storage, superhard materials, optical and electronic materials, metal anticorrosion. This review summarizes the synthetic methods of graphitic carbon nitrides and the latest progress in fabricating their nanostructures. The effects of preparation conditions on structures, morphologies and properties of these nanomaterials will also be discussed.

Key words: Graphitic carbon nitrides; Nanostructure; Synthesis; Applications