

电化学储能及传感器用氮化碳基复合材料设计策略

韩俊[§], 吕旭初[§], 贺山山[§], 刘茂祥, 王霜, 张树鹏^{*}

南京理工大学化工学院, 南京 210094

摘要: 理性设计的氮化碳(C_3N_4)基纳米复合材料具有优异的电子结构和光电化学性能。这使其不仅局限于光催化领域, 更已经成为电化学催化领域的新宠。通过调控纳米结构, 可以协同发挥复合材料性能激发电化学性能。以电化学储能及传感应用为目标, 材料结构为切入点, 深入分析并综述了石墨相氮化碳及其复合材料的材料设计方法、结构和性能, 为进一步深化 $g-C_3N_4$ 的科学化应用提供思路。

关键词: 氮化碳; 改性; 电化学; 储能; 传感

中图分类号: G64; O6

Design Strategies of Graphitic Carbon Nitride-Based Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage and Sensors

HAN Jun[§], LÜ Xuchu[§], HE Shanshan[§], LIU Maoxiang, WANG Shuang, ZHANG Shupeng^{*}

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China.

Abstract: Rationally designed graphitic carbon nitride-based nanocomposites have excellent electronic structures and photoelectrochemical properties. These functionalized materials have been considered as a favorite in the electrocatalytic field, but not limited to the photocatalysis research. The electrochemical performance can be inspired by synergistic effect of composites significantly owing to design of nanostructures. With the key points of nanostructure design, the fabrication, structure and performance of the electrode materials were summarized aiming at electrochemical energy storage and sensors. This review would provide the ideas of scientific design of $g-C_3N_4$ -based nanocomposites.

Key Words: $g-C_3N_4$; Modified; Electrochemistry; Energy storage; Sensor

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)作为一种古老而又新型的无机非金属材料, 它的起源可以追溯到 200 年前, 由 Berzelius 和 Liebig^[1]首次提出并制备了氮化碳高分子衍生物(又名“melon”), 这也是后来科研工作者发掘其优越性能的基础。在此后相当长的一段时间里, 科学家围绕氮化碳的合成、表征以及结构模型构建开展了一系列研究工作, 并取得了令人瞩目的研究进展。1996 年, Teter 和 Hemley^[2]在前人的基础上重新对氮化碳(C_3N_4)进行理论计算, 首次发现了 C_3N_4 具有 5 种不同的同素异形体, 依次为 α 相、 β 相、 c 相(立方相)、 p 相(准立方)和 g 相(石墨相)。其中前 4 种 C_3N_4 不仅硬度高, 并且表现出比金刚石更优异的化学惰性和热稳定性, 而最后一种石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)因为其制备简

收稿: 2017-09-18; 录用: 2017-11-07; 网络发表: 2017-11-23

^{*}通讯作者, Email: shupeng_2006@126.com

基金资助: 国家自然科学基金(51402151); 江苏省自然科学基金(BK20161493); 江苏省青蓝工程; 南京理工大学卓越计划“紫金之星”; 中央高校基本科研业务费专项资金(30917011309)

[§]韩俊、吕旭初、贺山山三位作者对本文贡献相同

单、常温常压下良好的稳定性以及其为几种结构材料中唯一的软质相材料,这一结果也极大地激发了研究人员对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的研究兴趣。Kroke 等^[3]通过密度泛函(DFT)计算发现, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有一种基于 3-*s*-三嗪环(C_6N_7 环)(图 1)的结构,并且在同等条件下这种类石墨烯结构具有更好的稳定性,因此后续的对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的相关研究也大都以 3-*s*-三嗪环结构为理论模型。但是,目前的研究工作仍以合成、表征及结构模型构筑为主,并未过多涉及应用。根据文献报道,目前 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备方法主要分为物理法和化学法,物理法主要有离子注入、反应溅射、激光束溅射和机械球磨法等,化学法主要有固相反应法、溶剂热法、电化学沉积和热聚合法等^[4]。

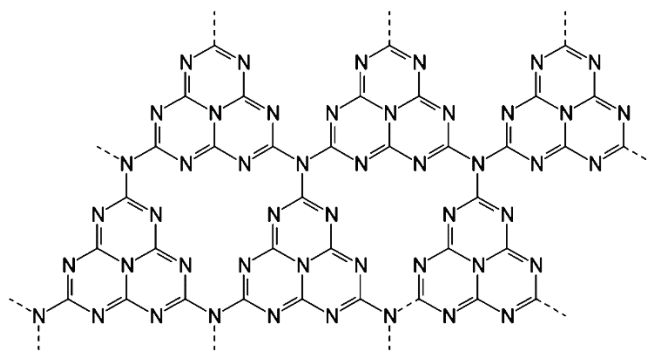


图 1 基于 3-*s*-三嗪环的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构模型^[3]

直到德国科学家 Antonietti^[5]首次发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可用于催化傅克烷基化反应,这使得人们认识到了其作为一种无机非金属催化剂的应用潜力。随着研究的深入,科学家们发现, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是一种具有宽吸光范围(460 nm)、中等带隙宽度(2.7 eV)的半导体材料^[6],并且具有低成本、低密度、高硬度、良好的化学稳定性和耐腐蚀等优点^[7,8],这使其在光催化污染物分解反应^[9,10]、光催化水解制氢氧^[11,12]、光催化有机合成反应^[13,14]和光催化还原反应^[15]等光催化领域得到了迅速发展。纳米材料通过纳米技术的微观调控,可以实现多组分材料在尺寸、形貌、相互作用等形成强耦合的体系,这种设计策略可以有效弥补 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 比表面积小、导电性差等缺陷,有助于进一步扩展该材料在电化学领域的应用^[16]。

进入新世纪以来,随着传统化石能源的枯竭及环境的破坏,开发新型绿色能源成为科学研究的重要课题。高性能、低成本的电极材料是制备高储能比、安全、廉价及长寿命的电化学储能器件的基础。电化学传感器可以实现环境污染物的检测以及生命干扰物的准确识别等,这使其在环境污染控制和生物医学分析中具有巨大的应用潜力。电化学储能和传感器均要求电极材料具有丰富的孔结构、高比表面积、高可调控性、高化学稳定性、高电导性及高活性等。本文以实际应用为目标,材料优化的构建策略为索引,深度分析并综述了石墨相氮化碳及其复合材料的设计策略及性能,为进一步探索 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在电化学领域中的应用提供思路。

1 储能材料

目前, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在电化学储能领域的主要应用思路是通过对其改性,以改良其导电性差、比表面积小、分散性差等缺陷,在此基础上充分发挥其与掺杂材料的协同作用,利用其类石墨烯结构本身良好的电子通路及改性后形成的大量活性位点实现电子转移速率的大幅提升,进而得到可以快速充放电、高电流比、稳定性好、使用周期长的储能材料。

1.1 超级电容器

Zhang 等^[17]通过一种新型静电自组装方法,以质子化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、带正电荷 RuO_2 的胶体纳米粒子和带负电荷的氧化石墨烯(GO)为前驱体,通过简单的水热和冻干流程合成三维 $\text{RuO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-rGO}$ 气

凝胶复合材料(RCGA) (图 2)。在这种新型的三元三维石墨烯基气凝胶复合材料中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为电化学活性中心极大地提高了材料的电化学性能。RCGA 在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流下表现出优异的电容性能, 如高比电容($704.3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)和良好的循环稳定性(循环 2000 次后仍能保持 98% 的比电容)。除此之外, RCGA 在非对称超级电容器上同样具有良好的性能, 这表明 RCGA 在能源领域具有良好的潜在应用前景。除此之外, 这种制备方法还具有良好的兼容性和适应性, 可以作为实现其他功能性掺杂的通用方法。

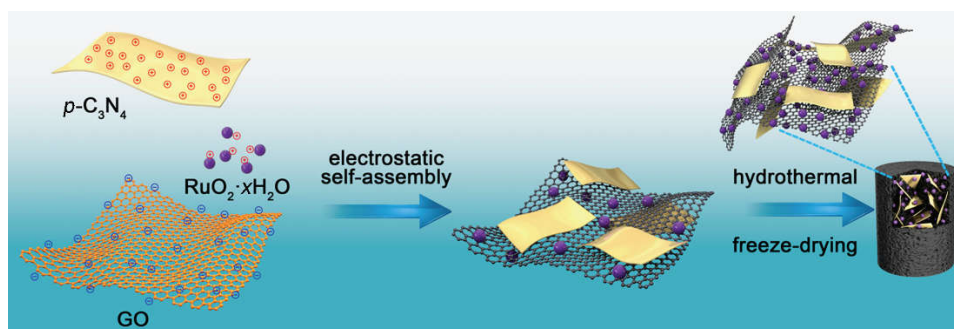


图 2 RCGA 的合成流程图^[17]

Liu 等^[18]以普鲁士蓝(PB)和三聚氰胺为原料, 通过一锅水热法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料。由于 PB 衍生的 Fe_2O_3 纳米粒子能够有效地避免石墨相氮化碳薄层的堆叠膨胀, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料具有更大的比表面积, 且在超级电容器中表现出十分优异的性能。使用 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 作为电解质时, 在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下表现出较长的循环寿命(1000 次循环)。Li 等^[19]通过简单的水热法制备了多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{RGO}$ (CNRG) 复合材料, 用于负载 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片。研究发现, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的引入明显提高了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的分散性, 大幅减少了絮凝。此外, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能够均匀地覆盖在还原氧化石墨烯(RGO)的两侧, 形成独特的三明治夹层型复合结构, 这种结构具有更大的比表面积和更多的电子转移通道, 从而促进电解质离子的分散, 加快电子转移速率, 使其表现出更优秀的电容性能, 如良好的比电容(电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时为 $1785 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、稳定性(电流密度为 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时保持 $910 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)和循环耐久性(在电流密度 $3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 5000 次循环后仍保持 71.3% 的比容量)。这表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{RGO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料在超级电容器领域具有一定的研究空间和应用前景。

1.2 锂离子电池

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与多种储能材料之间可以形成具有协同作用的电子转移网络。因此, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为储能材料受到广泛关注。Hussain 等^[20]以密度泛函理论为依据, 研究了单层 $g\text{-C}_6\text{N}_8$ 及其同素异形体材料的结构、电子分布及储氢性能。结果表明, 单层 $g\text{-C}_6\text{N}_8$ 并不能与 H_2 结合, 但通过掺杂 Li 离子改性材料后, 极大地改变了石墨相氮化碳的电化学性能, 使其由半导体变为具有良好导电性的导体。计算发现, Li 离子与石墨相氮化碳的结合能远低于其内聚能, 这表明存在合成稳定的锂离子官能团化石墨相氮化碳的潜在可能。更重要的是, Li 上的阳离子转移有助于氢气的吸附, 理论最大储氢质量分数为 7.55%。这表明 Li 掺杂的单层石墨相氮化碳能够作为一种有效且可逆的储氢材料。Wu 等^[21]以密度泛函理论为基础, 通过第一原理计算证明, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 经 Li 离子功能化之后不仅能作为优秀的储氢材料, 而且还能用于锂离子电池材料。 $\text{Li}_2\text{C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{N}_3$ 中, 氢的质量比和密度均超过美国能源部设置的目标值(10% (质量分数)和 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。 $\text{Li}_2\text{C}_3\text{N}_4$ 是锂电池电极的重要候选材料之一, 其比容量大约是石墨烯的两倍。尤其值得一提的是, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能够有效减少锂离子聚集且本身无毒无害。

Shah 等^[22]通过简单的一锅水热法合成了由二维 SnS_2 纳米材料、还原氧化石墨烯(rGO)和石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)组成的三元复合材料($\text{rGO}/\text{SnS}_2/\text{CN}$)。通过进一步研究发现, $\text{rGO}/\text{SnS}_2/\text{CN}$ 纳米复合材料具有高比表面积、多孔结构和高孔体积等优点, 其独特的纳米结构大大减轻了循环充放电期间

SnS₂ 的体积变化, 降低了电子转移电阻, 提高了锂离子扩散系数, 延长了电池使用寿命和循环稳定性。通过进一步结构优化, 含有 6.6% (质量分数) *g*-C₃N₄ 和 10.7% (质量分数) rGO 的 rGO/SnS₂/CN 复合材料表现出最佳性能, 比容量为 1248.4 mA·h·g⁻¹ 以及在 100 mA·g⁻¹ 下循环 276 次后, 库仑效率仍为 99.9%。这种新型纳米复合材料设计思路可以扩展到其他金属硫化物和氧化物, 并且在锂离子电池电极领域具有一定的应用前景。

一些研究表明, *g*-C₃N₄ 在锂离子电池电极材料的构建中起到了至关重要的提供活性位点的作用。Li 等^[23]通过简易溶液法, 实现了 Zn₂GeO₄ 纳米颗粒和 *g*-C₃N₄ 超薄层的复合, 制备了 Zn₂GeO₄/*g*-C₃N₄ 复合材料, Zn₂GeO₄ 纳米粒子具有高电容量, 它的加入可以增加超薄 *g*-C₃N₄ 的层间距, 使其具有额外的 Li⁺ 储存位点以及扩散通道。电池的循环使用能力也得到增强, 在 200 mA·g⁻¹ 的条件下, Zn₂GeO₄/*g*-C₃N₄ 复合材料在 140 次循环后, 仍然具有 1370 mA·h·g⁻¹ 的高可逆比容量, 在 2000 mA·g⁻¹ 下具有 950 mA·h·g⁻¹ 的优异比容量, 这为高能量和大功率电极材料的开发提供了新的可行思路。

丁翔等^[24]通过自组装液相沉积法将 *g*-C₃N₄ 覆盖在氧化锡-氧化钛纳米材料上, 从而构建了 *g*-C₃N₄ 修饰的 SnO₂-TiO₂ 纳米材料。研究表明, 相较于 SnO₂ 和 SnO₂-TiO₂ 纳米层, SnO₂-TiO₂-C₃N₄ 纳米复合材料表现出更好的电化学性能, 在 0.2 C 下扫描 20 圈后, SnO₂-TiO₂-C₃N₄ 纳米复合材料的正极电容(380.2 mA·h·g⁻¹)远高于 SnO₂ (51.6 mA·h·g⁻¹)和 SnO₂-TiO₂ (114.1 mA·h·g⁻¹)。这主要归功于 *g*-C₃N₄ 和 TiO₂ 的缓冲作用促进了锂离子在充放电过程中的吸附/释放过程。更重要的是, 该复合材料为锂离子提供了大量活性位点, 这进一步提高了其在锂离子电池中的电化学性能。Shi 等^[25]将活性氧化铁纳米粒子(Fe₂O₃ NPs)修饰在多孔石墨相氮化碳/石墨烯(*g*-C₃N₄/graphene)纳米夹层上, 合成了 Fe₂O₃/CN-G 复合材料。该结构能够有效抑制 GO 的絮凝并且能够为 Fe₂O₃ 的活性提供保障。得益于高活性 Fe₂O₃ 粒子负载量(61.5%), 高效充足的电子和离子转移通道以及充足的锂离子储存位点, Fe₂O₃/CN-G 表现出优异的电化学性能, 具有高可逆电容比(电流密度为 1000 mA·g⁻¹ 时, 比容量为 730 mA·h·g⁻¹)、优秀的库仑效率、良好的长期稳定性及快速充放电等特性。这为将来大规模制备高性能储能电极材料提供了一种可行且廉价的设计方向。

Fu 等^[26]将 *g*-C₃N₄ 和 rGO 共价耦合后合成了一种新型锂电池正极材料。首先通过亲核取代反应合成 C₂H₄N₄-GO 复合材料, 然后通过加热实现了 C₂H₄N₄ 的聚合和 GO 的热还原, 进而合成共价键耦合的 *g*-C₃N₄-rGO。共价耦合使 *g*-C₃N₄-rGO 具有良好的导电性和高比表面积。同时, *g*-C₃N₄ 的平面氨基增强了对 Li⁺ 的扩散作用, 在较高电流密度下, *g*-C₃N₄-rGO 作为锂电池电极材料时表现出比容量大、稳定性好、使用周期长等优秀的电化学性能。Luo 等^[27]提出一种利用大孔石墨烯@*g*-C₃N₄ (graphene@*g*-C₃N₄)作为复合空气电极材料的设计思路, 由于负载在石墨烯上的 *g*-C₃N₄ 纳米层组成的三维电子传递网络以及大孔石墨烯纳米片为 Li₂O₂ 提供了沉积空间并促进电子转移, graphene@*g*-C₃N₄ 具有良好的电化学性能。同纯石墨烯电极相比, 该复合电极具有更低的充电电位(0.48 V)和更高的放电电位(0.13 V)。在 1000 mA·h·g⁻¹ 比容量下进行 105 次循环后, 性能依然优异, 可用作锂氧电池的电极材料。

Subramaniam 等^[28]通过水热法合成了由二维层状 *g*-C₃N₄ 和 rGO 纳米片组成的三维纳米复合材料(CN-rGO), 并将其作为锂离子电池材料。通过进一步研究发现, 大量的 *g*-C₃N₄ 转化为纳米片增大了惰性基底平面密度, 从而提供了更多用于储存活性 Li 的位点。在比较不同质量分数的复合材料性能后, 含 *g*-C₃N₄ 为 20% (质量分数)的 RGO 片具有最长循环寿命以及高比容量, 如在 50 mA·g⁻¹ 下的放电率循环 300 次仍然保持 970 mA·h·g⁻¹ 的比容量, 是同体积的 *g*-C₃N₄ 的 16 倍。Liu 等^[29]将合成的氧化 *g*-C₃N₄ 作为基质材料, 并置于多硫化物溶液中加热处理后进行化学沉积, 从而合成了 S 掺杂的氧化 *g*-C₃N₄(S/OCN)。源于 S/OCN 自身的微孔结构及更多的 N、O 活性位点, 使 S/OCN 能够在高电流密度情况下仍具有高比容量(高达 1407.6 mA·h·g⁻¹), 且使用寿命更长。Meng 等^[30]通过实验证明, 硫元素质量分数为 70.4%时, 其在 0.05 C 的可逆比容量为 1250.1 mA·h·g⁻¹, 在 0.5 °C 下经过 750 个使用周期后仍能保持 578.0 mA·h·g⁻¹ 的放电比容量, 其十分优异的电化学性能、稳定性和使用寿命使得 *g*-C₃N₄/S 复合材料可以作为锂/硫电池电极的可选材料之一(图 3)。

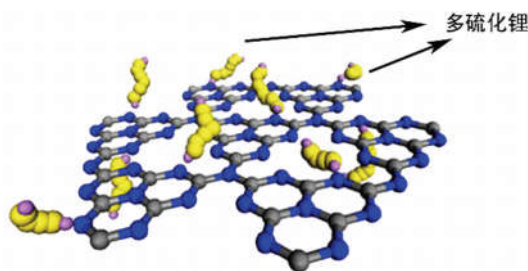


图3 通过表面吸附捕获多硫化物的示意图

蓝色、灰色、黄色和粉红色原子分别是 N、C、S、Li^[30]；电子版为彩图

1.3 液流电池

通过刘静嘉等^[31]的研究综述可知,液流电池是一种具有规模可调控、响应快速、较大的放电时间和工作电源范围,适合用作新能源发电的储能体系。而在各种液流电池体系中,有机液流电池体系是较为新颖的体系,具有较多的优点,然而有机电极活性材料却面临着各种挑战,如:能量密度不足、溶液导电性、使用寿命和成本等问题,而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 恰好可以解决这些问题。

Huang 等^[32]通过一锅水热法成功得到了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 修饰的碳毡电极($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CF}$),由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在全钒液流电池中的优异性能以及其自身的多孔结构,使得其修饰的碳毡电极对全钒液流电池中的 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 阳离子对表现出十分优秀的氧化还原可逆性。在循环伏安测试中, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CF}$ 的阳极和阴极峰值电流分别为 12.95 mA 和 13.84 mA (碳毡电极分别为 10.5 mA 和 5.48 mA),其峰值电流的比值约为 0.93。更重要的是 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CF}$ 的阳极反应和阴极反应的起始电位得到提升,这意味着更好的氧化还原可逆性、更快的电子转移速率和更高的储能效率。在全钒液流电池中进行充放电测试, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CF}$ 表现出十分优秀的循环稳定性和比电容,这说明 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-CF}$ 是一种新型的优秀的钒液流电池的电极材料。

2 电化学传感器

目前, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在电化学传感器领域主要有两种应用思路,一方面是将高导电率的物质,特别是纳米粒子掺杂到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的类石墨烯二维结构中,为活性物质提供更多的活性位点并提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积,提高对目标物的响应电流,从而得到兼具高灵敏性和选择性的复合材料;另一方面,由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的类石墨烯结构,使其具有良好的稳定性,这意味着 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 不仅是一个良好的载体,而且与一些材料具有十分优异的协同作用,从而具有良好的电化学性能。

2.1 气相体系传感器

Raghu 等^[33]合成负载有钯纳米颗粒的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料($\text{Pd}/g\text{-C}_3\text{N}_4$)作为室温电阻气体传感器材料。通过研究 30–80 °C 下对氢的响应变化来评估其电化学性能,室温时,在含有 4% H_2 的浓度下,达到 99.8%灵敏度的响应时间为 88 s;而在 80 °C 下,相同时间内,可达到 97.4%的灵敏度。Zhang 等^[34]通过对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行简单的盐酸处理及超声清洗批量制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,然后通过自组装法合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /石墨烯($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{graphene}$)纳米复合材料(图 4、图 5)。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{graphene}$ 传感器相较于纯石墨烯传感器对室温下的二氧化氮(NO_2)气体表现出更好的恢复率、更高的响应电流和更加优异的灵敏度,这主要是由于纳米复合材料良好的电子转移速率和复合材料之间的协同作用。除此之外,石墨相氮化碳纳米片上的众多活性位点为分析物提供了充足的受体,这极大地提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{graphene}$ 纳米复合材料的电化学传感性能,并为其直接应用于传感领域提供了可能。

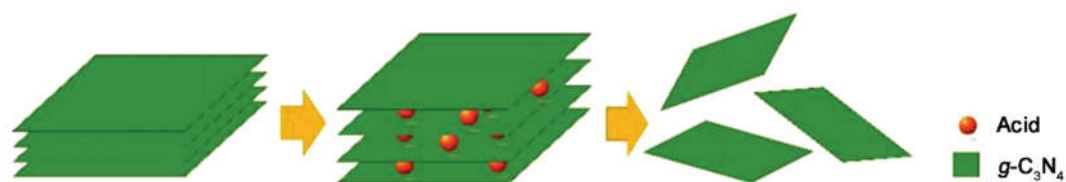


图4 酸处理石墨相氮化碳的液相剥离石墨相氮化碳纳米层流程图^[34]

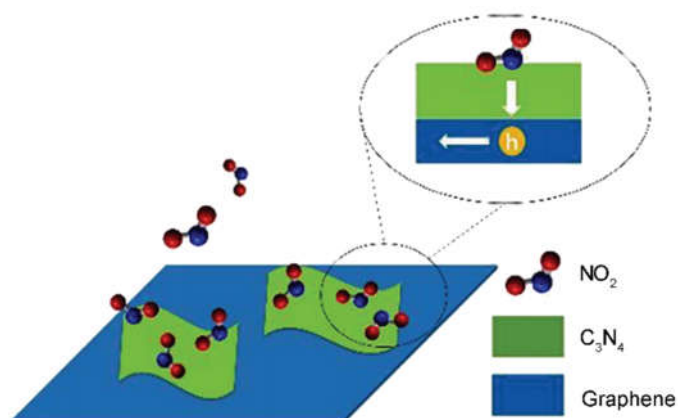


图5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /石墨烯复合传感器的传感机理^[34]

Hang 等^[35]通过质子增强液相剥离法成功制备了石墨烯氮化碳纳米片(NS-CN),并通过超声混合制备了石墨烯/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合物(G/NS-CN)。进一步研究发现,质子化处理使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙略微增加,从而使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能够制备更均匀的纳米层。在对 NO_2 气体的检测中, G/NS-CN 传感器表现出良好的检测性能,这是由于石墨烯自身优异的载流子迁移率及 NS-CN 结构表面上的大量活性位点之间的协同效应。通过进一步结构优化,发现 15% (质量分数) NS-CN 的纳米复合材料传感器的电化学性能最佳,具有响应时间短、线性范围宽、稳定性好等优点。同时文章探究了 G/NS-CN 复合传感器的基本机制(图 6),为未来石墨烯传感器的设计提供了思路。

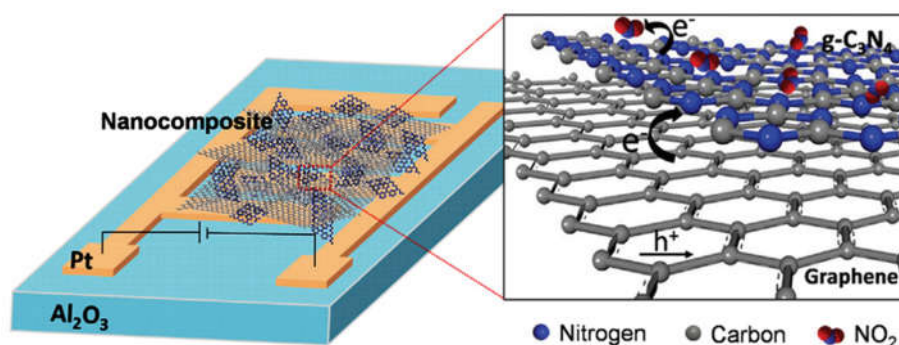


图6 G/NS-CN 传感器检测过程示意图^[35]

Tomer 等^[36]首次合成了银/介孔氮化碳($\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$)纳米复合材料,并用于检测挥发性有机化合物(VOC)。 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 本身具有独特的二维结构、高的比表面积及孔隙均匀的电子通道,这些均有助于乙醇分子的吸附和扩散,从而使其对乙醇气体表现出十分优秀的检测性能。250 $^{\circ}\text{C}$ 下,在乙醇浓度

为 $102.7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 具有较高的响应峰值($R_a/R_g = 49.2$)以及快速的反应时间(11.5 s), 并且在空气中 7 s 内可完全恢复初始状态。而在 40°C 时, $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 传感器不仅对 $102.7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($R_a/R_g = 1.3$) 和 $205.4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($R_a/R_g = 3.2$) 浓度下的乙醇气体表现出高选择性响应, 还具有高可逆性、快速恢复性与长期稳定性。这项研究取得的成果为设计便携式室内 VOC 的快速检测装置提供了可行方案。

Cao 等^[37]通过简单的水热法合成了茧状 ZnO 修饰的石墨碳纳米复合材料($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$), 通过表征发现, 茧状 ZnO 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的二维结构上均匀分布, 得益于二者之间的协同作用, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 纳米复合材料修饰的传感器在乙醇气体浓度检测中表现出优秀的电化学性能, 同纯 ZnO 修饰的传感器相比, 在相同浓度条件下($1026.8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 纳米复合材料修饰的传感器实现准确检测所需的操作温度更低, 并且对乙醇气体浓度表现出更宽的线性范围。这表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 纳米复合材料可作为乙醇传感器的理想选择。Cao 等^[38]以 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和尿素为原料, 通过简单煅烧法合成了 $\text{SnO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。这种复合材料呈现出二维结构, 且 SnO_2 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上高度分散。除此之外, 其还具有 $132.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比表面积, 这为提升电化学检测性能提供了理论基础。通过对乙醇的气体检测, 他们发现 $\text{SnO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料相较于纯 SnO_2 基传感器表现出更加令人满意的响应性和选择性, 而其还具有良好的稳定性、可重复性。这表明 $\text{SnO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料是一种良好的易制备的乙醇气体传感材料。

Tian 等^[39]通过微波辅助水热合成法使 ZnO 纳米棒在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上垂直有序生长, 得到 $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料, 然后通过沉积法, 使 Pt 纳米颗粒沉积到 $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料上, 以制备 $\text{Pt/ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。电化学测试结果表明: 与 ZnO 相比, $\text{Pt/ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 对乙醇和 NO_2 气体的响应分别提高了 7 倍和 4 倍。除此之外, $\text{Pt/ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 传感器对乙醇和 NO_2 表现出良好的灵敏度、选择性和快速的响应/恢复速率, 并且在实际样品检测中表现出良好的抗干扰性和重复性。研究发现, 复合材料独特结构的协同效应极大地改善了电荷传输性能, 从而提高了 $\text{Pt/ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的电化学检测性能。这为多功能气体传感器的构建提供了可行思路。Li 等^[40]通过超声辅助和煅烧技术合成了 CuO 纳米颗粒修饰的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料($\text{CuO/g-C}_3\text{N}_4$), $\text{CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 构建的传感器对 2-丁酮气体表现出良好的灵敏度和更快的响应和恢复时间。在最佳实验条件下, 响应和恢复时间分别小于 2 s 和 40 s, 并且在 $16.11\text{--}161.08 \text{ }\mu\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现出很好的线性相关性($R = 0.998$), 其最低检测限为 $11.06 \text{ }\mu\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$)。

2.2 液相体系传感器

Zhang 等^[41]将石墨相氮化碳和氧化石墨烯两种纳米材料复合, 得到的 $\text{G-g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料用于对抗坏血酸维生素 C (AA)、多巴胺(DA)和尿酸(UA)的电化学检测, 氧化原理如图 7 所示。研究表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和氧化石墨烯之间存在很强的共价相互作用, 两种二维材料之间的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用以及电荷转移效应使得材料的整体导电性和电化学性能得以提升。Gu 等^[42]也发现 $\text{G-g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对于一些生物活性物质, 如尿酸(UA), 去甲肾上腺素(NE), 酪氨酸(Tyr), 色氨酸(Trp), 对乙酰氨基酚(APAP)和芦丁等, 具有良好的电化学响应。而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的加入使得材料的电子转移效率提升。

Liu 等^[43]通过三聚氰胺的直接热解合成了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 然后经过充分的质子化和超声波处理得到二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米薄片。通过密度函数理论计算, 质子化的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表现出更强的导电性和更大的比表面积。除此之外, 由于其独特的性质, 质子化 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 还具有优异的电催化活性, 并用于对过氧化氢(H_2O_2)和乙酰氨基酚(PCM)的选择性非酶电化学传感平台的构建。结果表明, 对 H_2O_2 的检测限为 $0.4 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 并且在 $1.60\text{--}3.72 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现良好线性关系; 对 PCM 的检测限为 $0.15 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 且在 $1.70\text{--}2.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 上同样具有良好的比例关系($R^2 = 0.996$)。除此之外, 质子化 $\text{g-C}_3\text{N}_4$

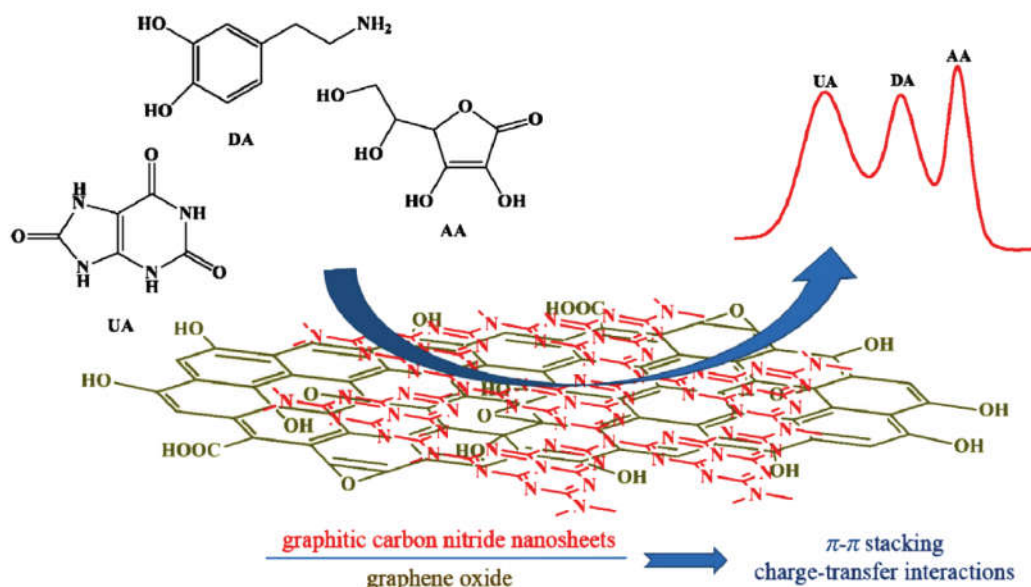


图7 AA、DA、UA在G-g-C₃N₄/GCE的电化学氧化原理示意图^[41]

还表现出良好的选择性、稳定性和可重复性。这意味着剥离的 g-C₃N₄ 纳米层在进一步的传感器开发和生物医学分析中具有巨大的应用潜力。

Zhao 等^[44]通过热解三聚氰胺合成 g-C₃N₄。g-C₃N₄ 修饰的玻璃碳电极对四溴双酚 A (TBBPA) 表现出良好的电化学响应, 并且在不同 pH 条件下具有丰富的吸收活性范围。然后通过进一步电化学分析, 修饰电极在 0.02–1 μmol·L⁻¹ 范围内对 TBBPA 呈现出良好的线性关系, 检测限为 5 nmol·L⁻¹。随着 TBBPA 在电极上富集, 修饰电极的电化学活性得到进一步提高, 这主要依赖于 g-C₃N₄ 与 TBBPA 之间的相互作用。除此之外, 修饰电极还表现出良好的稳定性和抗干扰性, 这意味着其在分析环境样品和水污染分析领域内具有十分广阔的应用前景。Liu 等^[45]制备的 g-C₃N₄/α-Fe₂O₃ 复合材料在葡萄糖的无酶电化学检测中表现出不凡的性能。响应时间 < 3 s, 线性范围为 2.0 × 10⁻⁶–2.4 × 10⁻³ mol·L⁻¹, 具有良好的抗干扰性能和稳定性。这使得 g-C₃N₄/α-Fe₂O₃ 复合材料在传感器的应用中具有巨大潜力。

Wang 等^[46]用一维(1D)多壁碳纳米管(MWNT)和二维(2D) g-C₃N₄ 纳米片制备了一种三维(3D)杂化纳米复合材料, 并将其固定于玻璃碳电极上(图 8), 所得到的 g-C₃N₄/MWNTs/GCE 复合电极对 DA、UA 和 Trp 呈现出十分优秀的同步氧化反应响应。由于 3D 修饰层的独特结构和 g-C₃N₄ 和 MWNTs 之间的协同效应, 在最佳条件下, 该电极对 DA、UA 和 Trp 具有较宽的检测范围(2.0–43.5, 5.0–189.0 和 65.0–1815.0 μmol·L⁻¹)和较低的检测限($S/N = 3$, 5.0 × 10⁻⁸, 5.0 × 10⁻⁷ 和 1.0 × 10⁻⁶ mol·L⁻¹)。除此之外, 改良的电极成功地应用于尿液和血清样品中的 DA、UA 和 Trp 的测定, 并且对 DA、UA 和 Trp 的氧化反应表现出高催化活性和选择性。

Liu 等^[47]通过简单的热聚缩合法合成 g-C₃N₄, 并通过超声处理获得超薄 g-C₃N₄ 纳米片, 然后在不添加成膜剂的情况下实现 g-C₃N₄ 纳米片与 GC 电极的紧密结合, 制备合成了 g-C₃N₄ 纳米片改性玻璃碳电极(CNNS/GC)。通过进一步电化学检测发现, CNNS/GC 对色氨酸(Trp)表现出良好的电催化活性, 在最佳实验条件下, 氧化峰电流与 Trp 浓度在 0.1–110 μmol·L⁻¹ 范围内呈现出良好的线性关系, 并且检测限达到 0.024 μmol·L⁻¹ ($S/N = 3$)。此外, CNNS/GC 还表现出良好的灵敏度、重复性和长期的稳定性。这主要得益于 g-C₃N₄ 纳米片的独特结构, 特别是更大的活性表面积和有助于促进载体快速转移的超薄结构。最后, CNNS/GC 也已成功应用于实际样品中 Trp 浓度的测定, 并且表现出良好的抗干扰性。

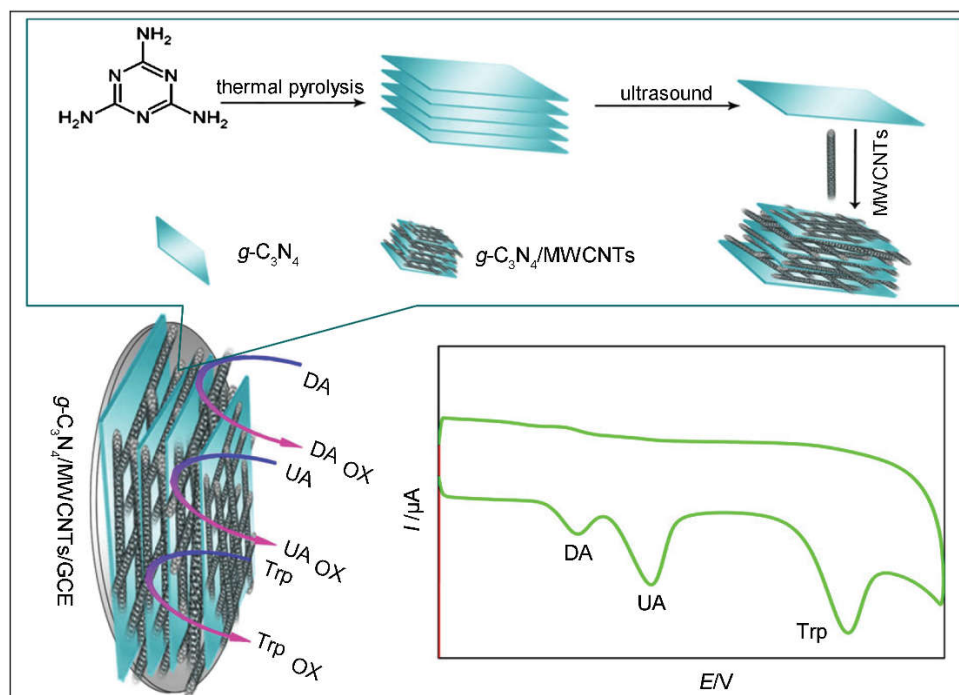


图 8 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MWCNTs}/\text{GCE}$ 的合成机理及对 DA、UA 和 Trp 的直接检测^[46]

2.3 免疫体系传感器

Chen 等^[48]将二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米层($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{NSs}$)与金纳米粒子掺杂构建了电化学免疫传感器。金纳米粒子功能化的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米材料($\text{Au-}g\text{-C}_3\text{N}_4\text{NHs}$)表现出稳定且强大的负极电化学活性。在 $0.02\text{--}80\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内对癌胚抗原的电响应存在良好线性关系,检测限为 $6.8\text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。并且该材料还具有良好的选择性、稳定性等,可作为低成本、高灵敏免疫传感器的候选材料。Zhou 等^[49]首次利用硫堇和介孔石墨相氮化碳($\text{mpg-}g\text{-C}_3\text{N}_4$)合成复合材料($\text{Th-mpg-}g\text{-C}_3\text{N}_4$),并以此为基础构建了针对 J 亚群鸡白血病(LVs-J)的新型电化学免疫传感器,其中, $\text{mpg-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为电化学免疫传感器的基础平台,并与一级抗体相结合,而 $\text{Th-mpg-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 则是作为二级抗体的负载者,这也是该复合材料首次作为二级抗体的负载者。由于介孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与普通的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比具有更大的比表面积和更多的活性位点,这使得这种电化学免疫传感器在后续的实验检测过程中表现出十分优秀的电化学性能。在理想实验条件下, $\text{Th-mpg-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 ALVs-J 在 $10^{2.08}\text{--}10^{4.0}\text{ TCID}_{50}/\text{mL}$ (TCID_{50} : 半数组织培养感染量)范围内具有十分优秀的电化学检测性能,且在信噪比为 3 的情况下具有低检测限($120\text{ TCID}_{50}/\text{mL}$)和高灵敏度的优点,其灵敏度为 $6.15\text{ }\mu\text{A}(\text{TCID}_{50}/\text{mL})$ 。除此之外,这种高敏免疫传感器还具有十分优秀的选择性、重现性和稳定性,种种优势足以让其成为医学检测乃至电化学检测领域内的重要材料。

3 结语

电化学储能和传感器是目前能源和环境领域非常重要的研究方向。作为一种非常重要的二维材料,石墨相氮化碳能灵活高效地应用于该领域以构建性能优异的纳米材料,这已成为世界各国学者关注的焦点课题。为克服自身比表面积小、活性位点少以及导电性差等缺陷,可以通过一系列物理改性和化学掺杂等策略,以增大其比表面积、增多活性位点、增强导电性激发协同作用和性能。随着研究的不断深入和拓展,化学掺杂的方式也在不断进步,掺杂方法从多步繁琐操作到一步简单方法,使复合材料更易制备,具有工业生产前景;掺杂材料从贵金属到廉价金属或是非金属,降低成

本、减小对环境污染和破坏都是亟待解决的科学和技术问题。基于石墨相氮化碳复合材料的设计既是一种科学技术,更是一种科学艺术,多组分的完美耦合使其具有重要的研究价值。

参 考 文 献

- [1] Liebig, J. *Ann. Pharm.* **1834**, 10, 10.
- [2] Teter, D. M.; Hemley, R. *J. Sci.* **1996**, 271 (5245), 53.
- [3] Kroke, E.; Schwarz, M.; Horathbordon, E.; Kroll, P.; Noll, B.; Norman, A. D. *New J. Chem.* **2002**, 26 (5), 508.
- [4] 张金水, 王博, 王心晨. *物理化学学报*, **2013**, 29 (9), 1865.
- [5] Goettmann, F.; Fischer, A.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (27), 4467.
- [6] Wang, X.; Blechert, S.; Antonietti, M. *Acs. Catal.* **2012**, 2 (8), 1596.
- [7] Kroke, E.; Schwarz, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (5–6), 493.
- [8] Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Mueller, J. O.; Schloegl, R.; Carlsson, J. M. *Cheminform.* **2009**, 40 (9), 4893.
- [9] Xin, G.; Meng, Y. *J. Chem.* **2012**, 2013 (9), 1.
- [10] Ji, H.; Chang, F.; Hu, X.; Qin, W.; Shen, J. *Chem. Eng. J.* **2013**, 218 (4), 183.
- [11] Li, X. H.; Zhang, J.; Chen, X.; Fischer, A.; Thomas, A.; Antonietti, M.; Wang, X. C. *Chem. Mater.* **2011**, 23 (19), 4344.
- [12] Jorge, A. B.; Martin, D. J.; Dhanoa, M. T. S.; Rahman, A. S.; Makwana, N.; Tang, J. W.; Sella, A.; Cora, F.; Firth, S.; Darr, J. A.; McMillan, P. F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (14), 7178.
- [13] Huang, Z. J.; Li, F. B.; Chen, B. F.; Lu, T.; Yuan, Y.; Yuan, G. Q. *Appl. Catal. B-Environ.* **2013**, s136–137 (21), 269.
- [14] Ding, G. D.; Wang, W. T.; Jiang, T.; Han, B. X.; Fan, H. L.; Yang, G. Y. *ChemCatChem* **2013**, 5 (1), 192.
- [15] Bai, Y.; Chen, T.; Wang, P. Q.; Wang, L.; Ye, L. Q.; Shi, X.; Bai, W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, 157, 406.
- [16] Xiang, Q.; Yu, J. J. *Phys. Chem. Lett.* **2013**, 5 (12), 2101.
- [17] Zhang, J.; Ding, J.; Li, C. Q.; Li, B. J.; Li, D.; Liu, Z. Y.; Cai, Q.; Zhang, J. M.; Liu, Y. S. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5 (6), 4982.
- [18] Liu, L.; Wang, J.; Wang, C.; Wang, G. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 390, 303.
- [19] Li, L.; Jia, Q.; Bi, H.; Gai, S.; He, F.; Gao, P.; Dai, Y.; Zhang, X.; Yang, D.; Yang, P. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 43413.
- [20] Hussain, T.; Hankel, M.; Searles, D. J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (44), 25180.
- [21] Wu, M.; Wang, Q.; Sun, Q.; Jena, P. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (12), 6055.
- [22] Shah, M. S. A. S.; Park, A. R.; Rauf, A.; Hong, S. H.; Choi, Y.; Park, J.; Kim, J.; Kim, W. J.; Yoo, P. J. *Rsc. Advances* **2017**, 7 (6), 3125.
- [23] Li, X. D.; Feng, Y.; Li, M. C.; Li, W.; Wei, H.; Song, D. D. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25 (44), 6858.
- [24] 丁翔, 黄丽华, 纪敏, 崔立峰. *有色金属材料与工程*, **2016**, 37 (2), 1.
- [25] Shi, M. J.; Wu, T. H.; Song, X. F.; Liu, J.; Zhao, L. P.; Zhang, P.; Gao, L. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (27), 10666.
- [26] Fu, Y.; Zhu, J.; Hu, C.; Wu, X.; Wang, X. *Nanoscale* **2014**, 6 (21), 12555.
- [27] Luo, W. B.; Chou, S. L.; Wang, J. Z.; Zhai, Y. C.; Liu, H. K. *Small* **2015**, 11 (23), 2817.
- [28] Subramaniam, M. C.; Deshmukh, K. A.; Tai, Z.; Mahmood, N.; Deshmukh, A. D.; Goodenough, J. B.; Dou, S. X.; Liu, H. K. *Electrochim. Acta* **2017**, 237 (Suppl C), 69.
- [29] Liu, J.; Li, W.; Duan, L.; Li, X.; Ji, L.; Geng, Z.; Huang, K.; Lu, L.; Zhou, L.; Liu, Z.; Chen, W.; Liu, L.; Feng, S.; Zhang, Y. *Nano Lett.* **2015**, 15 (8), 5137.
- [30] Meng, Z.; Xie, Y.; Cai, T. W.; Sun, Z. X.; Jiang, K. M.; Han, W. Q. *Electrochim. Acta* **2016**, 210, 829.
- [31] 刘静嘉, 张宇婷, 蔡辉宇, 杨娟. *大学化学*, **2017**, 32 (11), 32.
- [32] Huang, Y.; Huo, J.; Dou, S.; Hu, K.; Wang, S. *Rsc. Adv.* **2016**, 6, 66368.
- [33] Raghu, S.; Santhosh, P. N.; Ramaprabhu, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (45), 20779.
- [34] Zhang, S.; Hang, N. T.; Zhang, Z. J.; Yue, H. Y.; Yang, W. *Nanomaterials* **2017**, 7 (1), 12.
- [35] Hang, N. T.; Zhang, S.; Yang, W. *Sens. Actuators B* **2017**, 248 (Suppl C), 940.

-
- [36] Tomer, V. K.; Malik, R.; Kailasam, K. *ACS Omega* **2017**, 2 (7), 3658.
- [37] Cao, J.; Gong, Y.; Wang, Y.; Zhang, B.; Zhang, H.; Sun, G.; Bala, H.; Zhang, Z. *Mater. Lett.* **2017**, 198, 76.
- [38] Cao, J. L.; Qin, C.; Wang, Y.; Zhang, B.; Gong, Y. X.; Zhang, H. L.; Sun, G.; Bala, H. *Nanomaterials* **2017**, 7 (5), 98.
- [39] Tian, H.; Fan, H.; Ma, J.; Liu, Z.; Ma, L.; Lei, S.; Fang, J.; Long, C. *J. Hazard Mater.* **2017**, 341, 102.
- [40] Li, L.; Hu, Y.; Deng, D.; Song, H.; Lv, Y. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408 (30), 1.
- [41] Zhang, H.; Huang, Q.; Huang, Y. H.; Li, F. M.; Zhang, W. X.; Wei, C.; Chen, J. H.; Dai, P. W.; Huang, L. Z.; Huang, Z. Y.; Kang, L. P.; Hu, S. R.; Hao, A. Y. *Electrochim. Acta* **2014**, 142, 125.
- [42] Gu, H.; Zhou, T.; Shi, G. *Talanta* **2015**, 132, 871.
- [43] Liu, L.; Lv, H.; Wang, C.; Ao, Z.; Wang, G. *Electrochim. Acta* **2016**, 206, 259.
- [44] Zhao, Q.; Wu, W.; Wei, X.; Jiang, S. L.; Zhou, T.; Li, Q.; Lu, Q. *Sens. Actuators B* **2017**, 248, 673.
- [45] Liu, L.; Wang, J.; Wang, C.; Wang, G. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 390, 303.
- [46] Wang, C.; Li, J.; Luo, X. Y.; Hui, J. M.; Liu, X.; Tan, J.; Zhao, X. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, 780, 147.
- [47] Liu, X.; Zhang, J.; Di, J.; Long, Y.; Li, W.; Tu, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 505 (Suppl C), 964.
- [48] Chen, L. C.; Zeng, X. T.; Si, P.; Chen, Y. M.; Chi, Y. W.; Kim, D. H.; Chen, G. N. *Anal. Chem.* **2014**, 86 (9), 4188.
- [49] Zhou, D.; Wang, M.; Dong, J.; Ai, S. *Electrochim. Acta* **2016**, 205, 95.