

从碳到氮

——以“金课”标准在碳基材料转化设计中提升学生创新思维培养

杜宣锐[†], 罗嗣汉邦[†], 林泽炜[†], 王宇^{*}

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001

摘要: 碳材料一直以来是无机化学教学中必不可少的内容, 本文基于教育部提出的“两性一度”的金课标准, 通过对碳基材料转化设计, 由石墨和石墨烯逐渐切入新型光催化剂石墨相氮化碳, 并对其进行结构、性质及改性分析, 提高学生理论-实践-创新能力, 培养学生创新思维。

关键词: 石墨烯; 石墨烯相氮化碳; 性能研究; 金课

中图分类号: G64; O6

From Carbon to Nitrogen: To Enhance the Cultivation of Students' Innovative Thinking through Carbon-Based Material Conversion Design

Xuanrui Du [†], Sihanbang Luo [†], Zewei Lin [†], Yu Wang ^{*}

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.

Abstract: Carbon has always been an essential content in the teaching of inorganic chemistry. In light of the gold standard proposed by the Ministry of Education for the 'Gold Classes', through teaching of the transformation design of carbon-based materials, the paper gradually introduces the novel photocatalyst graphite carbon nitride from graphite and graphene, and analyzes its properties. This approach can improve students' understanding of graphite and nitrogen carbide, and play a role in cultivating students' innovative thinking.

Key Words: Graphene; Graphene phase carbon nitride; Property study; Gold class

1 碳基材料——无机化学课内重点

碳, 作为组成化合物种类最多的元素, 一直以来都是化学教学必不可少的内容, 由碳元素主要组成的有机物是生命的根本, 而碳的无机化合物和单质也早就被人熟知。而作为碳元素单质的一种, 石墨以它独特的片层结构和良好的导电、导热性, 一直以来备受人们关注, 也是化学教学中的重点。而与其(碳)相邻的氮也能与碳构成和石墨结构类似的碳化氮, 搞清楚这两者之间结构和性质上的联系与区别, 有助于学生更好地理解元素和结构方面的知识。

石墨结构主要为六方晶系, 也有少量的石墨属于三方晶系。在石墨晶体中, 碳原子以 sp^2 杂化的形式和邻近的三个碳原子形成共价键, 形成六边形网状结构, 同时每个碳原子都还剩余一个未参与

收稿: 2020-03-29; 录用: 2020-04-20; 网络发表: 2020-06-01

^{*}通讯作者, Email: wangyu1012@hit.edu.cn

[†]2018 级本科生

基金资助: 哈尔滨工业大学教学发展基金项目(课程思政类)(XSZ2019021); “大疫对教育反思”校级专题(XYZ2020051); 哈尔滨工业大学“大学生创新创业训练计划”创新训练项目

杂化的 $2p$ 轨道, 且同时剩余一个单电子, 故同一层中还形成了大的离域 π 键^[1]。石墨优良的层向导电、导热性就是来自于这个遍布整个单层石墨的离域 π 键, 而石墨层间的易于滑动也导致了石墨有润滑性。石墨是由一层一层的单层石墨堆垛而成的, 而这个神奇的单层石墨, 一直以来它的剥离问题就是科学家们研究的焦点, 单层石墨还有一个更著名的名字, 就是石墨烯。

石墨烯是石墨的单层或者几个薄层组成的二维晶体, 2004 年由 Manchester 大学的 Geim 小组^[2]首先通过机械剥离法制备了出来。它的结构单元一般被认为是最稳定的苯六元环, 而多连苯六元环可以支撑起石墨烯纵贯整体的离域 π 键。石墨烯可以翘曲形成零维的富勒烯, 或者卷曲形成一维的碳纳米管^[3,4], 又或者堆垛成为三维的石墨, 因此石墨烯也就成为了构成其他石墨材料的基本单元。石墨烯的二维结构是十分规整的, 因此可作为良好的载体^[5,6], 或者作为催化剂的一部分^[7,8]。石墨烯 also 具有良好的透光性和导热性, 可以涂抹在太阳能电池的电极上增强其透光能力^[9]。

2 问题提出: 从碳到氮——碳基材料转换提升学生创新思维

当前, “金课”和“水课”成为高等教育领域的两个热词, 深受高教战线和社会媒体所关注。在第十一届“中国大学教学论坛”上, 教育部高等教育司吴岩司长提出了“两性一度”的金课标准。如何在高中就学过的普通碳基材料中体现这一标准呢? 问题导向将是一个较好的教学方式。在碳基材料讲授过程中, 可以提出一些高阶性、创新性、挑战度的问题。如: (1) 石墨和石墨烯都是很好的导体, 因为它们离域的 π 键是纵贯整层晶体的。那么如果将石墨烯中一部分碳原子替换成元素周期表中和他相邻的元素氮的话又会如何? (2) 半导体可以根据其能带的宽度吸收不同能量(也就是不同波长)的太阳光从而体现其光催化效果, 合适的能带宽度以及其导带和价带的大体位置可能会为它带来特殊的效果, 因此分析颜色与石墨烯相比有何变化? (3) 石墨相氮化碳(也就是 $g-C_3N_4$)被认为是最具有应用前景的半导体光催化剂, 从成本考虑有何优势? (4) 随着问题导向的深入, 可以继续提出问题, 基于催化剂尚存在的吸收光谱问题, 还可以对材料进行何种改性, 提高光能利用率? 对于这 4 方面问题, 我们可以引导学生分别从杂化轨道理论、分子轨道理论、成本核算、改性方式等角度分析设计材料的可行性。

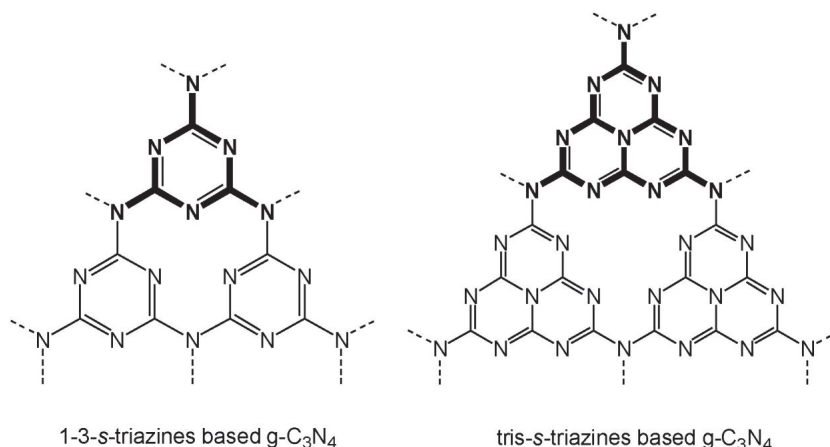
2.1 氮化碳的结构与性质

氮元素是参与构成芳杂环化合物的重要元素, 如果石墨烯材料的结构单元变为芳杂环, 离域 π 键的效果会变差, 导致导电性能下降, 从而使得材料由导体向半导体转变。科学家们通过计算, 推出氮化碳一共具有五种结构, 包括 α 相、 β 相、立方相、准立方相和类石墨相^[10]。 β 相氮化碳的弹性模量经计算与金刚石的弹性模量接近^[11], 合成氮化碳薄膜后, 发现其硬度超过了金刚石。事实上, 除了石墨相氮化碳(由于与石墨一样是片层结构, 因此硬度不会太高), 剩下的几类氮化碳均为分子结构类似于金刚石的超硬材料。而 $g-C_3N_4$ 是常温下最稳定的晶相, 由于结构中碳和氮原子间通过杂化具有很强的共价键, 还有它高度的稳定性(这一部分来自于层与层之间的范德华力)和适中的能带宽度(能带宽度约为 2.7 eV), 使得 $g-C_3N_4$ 作为半导体催化剂成为可能。

$g-C_3N_4$ 的结构单元一般被认为有两种与石墨非常相像的形式: 三嗪和 3-*s*-三嗪^[12](图 1), 两者中 3-*s*-三嗪因为共轭程度更高而比三嗪更加稳定。而相比于石墨以碳六元环作为结构单元, 三嗪和 3-*s*-三嗪的碳氮六元环结构单元由于电负性和成键数量使得电子不再像石墨中一样在整个离域体系内自由移动, 导致 $g-C_3N_4$ 离域效果远不如石墨, 实际上 $g-C_3N_4$ 是一种半导体材料。通过对于这两种结构单元组成的两种不同的 $g-C_3N_4$ 的分析, Kroke 等^[13]认为基于 3-*s*-三嗪结构的 $g-C_3N_4$ 稳定性更好。近年来应用于光催化研究的 $g-C_3N_4$ 也都是基于 3-*s*-三嗪结构单元的材料。

2.2 $g-C_3N_4$ 的能带宽度

作为一种有着优良光电性能的有机半导体材料, $g-C_3N_4$ 中独特的 C 原子与 N 原子以 sp^2 杂化构成的高度离域的 π 键离域体系赋予其良好的光催化性能, 研究表明, 按照分子轨道理论, $g-C_3N_4$ 的 HOMO 主要由 N 的 p_z 轨道组成, LUMO 主要由 C 的 p_z 轨道组成, $g-C_3N_4$ 的 LUMO 轨道位于 +1.6 eV,

图 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 两种可能的化学结构^[14]

HOMO 轨道位于 -1.1 eV ，禁带宽度为 2.7 eV ，对于紫外可见光的吸收截止波长约在 450 nm ^[15]，这意味着 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为光催化剂可以吸收部分可见光的能力用于化学反应的进行。这样的价带和导带的位置已经完全跨越了水的氧化还原电位，所以理论上 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是可以催化水的氧化还原分解反应。

2.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的优势

作为组成元素中只有获取成本非常低廉的 C 和 N 的材料， $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备成本明显低于其他的金属氧化物类催化剂。而类似石墨中苯六元环的 C—N 环结构及其层间的范德华力赋予了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 类似于石墨的良好的热稳定性和化学稳定性，使其能在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境里保持稳定，同时不溶于水、四氢呋喃等大多数溶剂，亦对酸碱有着良好的抵抗性，常温下在强碱和强酸环境中一般不溶解或者发生反应^[16]。同时由于其片状结构特点， $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的理论比表面积大于普通材料，理论值达到了 $2500\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ，这有利于提高催化效率。

2.4 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的改良

然而单纯的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂仍然存在一定的问题，比如 2.7 eV 的禁带宽度决定了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 虽然能吸收部分可见光，但是只能吸收波长比较短的蓝紫光，可见光利用率不高，实际合成无法达到理论比表面积，导致实际的光催化效果并不理想，较高的光生电子-空穴复合率也制约了单纯的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为催化剂的发展应用。而面对这些问题，研究者采用调控相貌、掺杂改性、半导体复合等方式对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂进行了一系列的改良，均能使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性得到提高。

在这些比较中可以看到，从石墨到碳化氮($g\text{-C}_3\text{N}_4$)，虽然两者在基本结构等方面有着相似之处，但是由于部分碳原子被氮原子所替代，氮原子的更高的电负性和多出的一个电子导致杂化和成键上的差异，使得碳化氮中原子的排列不再像石墨那样紧密，每一层中电子的流动受到了制约。然而正是因为这些差异，使得碳化氮($g\text{-C}_3\text{N}_4$)的禁带宽度远大于石墨，达到了 2.7 eV ，使得其能够参与到光催化水分解的过程中来。

3 结语

在当前新工科教育的时代背景下，课程改革势在必行，同时对教学内容、形式的重构也将是一个不断摸索、研究、创新的过程。在碳材料结构的讲述过程中，教师通过引入石墨烯、碳化氮等碳基材料科学热点，设置相关问题并引导学生以分组形式分析材料特征，解决材料的成键结构、性质等问题，来增加课程的创新性和挑战度。通过“从碳到氮”的课程设计、课堂活动激发学生的学习兴趣，使学生保持高的注意力和关注度，积极地参与学习过程。在分组讨论科技前沿热点问题的过程中，使学生从被动接受转变为主动出击，进而培养学生解决复杂问题的综合能力、团队合作能力和分析、评价、创造的高阶思维能力，真正体现“金课”标准。

参 考 文 献

- [1] 张祖德. 无机化学. 第2版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2014.
- [2] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306 (5696), 666.
- [3] Shioyama, H.; Akita, T. *Carbon* **2003**, 41 (1), 179.
- [4] Viculis, L. M.; Mack, J. J.; Kaner, R. B. *Science* **2003**, 299 (5611), 1361.
- [5] Mastalir, A.; Kiraly, Z.; Patzko, A.; Dekany, I.; L'Argentiere, P. *Carbon* **2008**, 46 (13), 1631.
- [6] Mastalir, A.; Kiraly, Z.; Benko, M.; Dekany, I. *Catal. Lett.* **2008**, 124 (1–2), 34.
- [7] Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X. M.; Dai, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (33), 10876.
- [8] Yang, X. Y.; Zhang, X. Y.; Liu, Z. F.; Ma, Y. F.; Huang, Y.; Chen, Y. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (45), 17554.
- [9] Wang, X.; Zhi, L. J.; Mullen, K. *Nano Lett.* **2008**, 8 (1), 323.
- [10] Teter, D. M.; Hemley, R. J. *Science* **1996**, 271, 53.
- [11] Liu, A. Y.; Cohen, M. L. *Science* **1989**, 245, 841.
- [12] Teter, D. M.; Hemley, R. J. *Science* **1996**, 271, 53.
- [13] Kroke, E.; Schwarz, M.; Horath-Bordon, E.; Kroll, P.; Noll, B.; Norman, A. D. *New J. Chem.* **2002**, 26, 508.
- [14] 张金水, 王博, 王心晨. 化学进展, **2014**, No. 1, 19.
- [15] 郭雅容, 陈志鸿, 刘琼, 张正国, 方晓明. 化工进展, **2016**, 35 (7), 2063.
- [16] 范乾靖, 刘建军, 于迎春, 左胜利. 化工进展, **2014**, 33 (5), 1184.