

文章编号 1672-6634 (2023)01-0073-12

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022060012

二维改性碳基材料用于高效光催化产氢

江吉周,李方轶,熊志国,王海涛,邹 菁

(武汉工程大学 环境生态与生物工程学院,湖北 武汉 430205)

摘 要 二维碳基材料,因导电性强、比表面积大、成本低廉等诸多优势,被广泛应用于光/电催化等新兴领域,尤其是光催化裂解水产氢技术,普遍被认为是解决当前能源短缺和环境污染问题的有效途径之一。虽然,近年来关于二维碳基材料在光催化产氢领域的研究层出不穷,但其固有的光生电子/空穴分离效率低、还原/氧化能力弱、界面传输速率慢等问题仍亟待解决。因此,如何显著增加二维碳基材料表面催化活性位点密度,提高其在光催化产氢过程中的电子传输速率和稳定性,具有重要的现实意义。以石墨炔(GDY)、氮化碳(C_3N_4)、共价有机框架化合物(COF)、过渡金属碳/氮化合物(MXenes)四种典型的二维碳基材料为研究对象,系统总结了掺杂/空位缺陷和异质结构构建两种改性策略对二维碳基材料物理化学性质的影响关系,并深入剖析了其光催化产氢活性增强机制。最后,还对新型二维改性碳基材料的发展和挑战提出了展望,为高性能光催化产氢材料的设计、制备和应用提供理论指导。

关键词 二维碳基材料;催化剂改性;光催化产氢

中图分类号 O643.3

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Two-Dimensional Modified Carbon-Based Materials for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production

JIANG Jizhou, LI Fangyi, XIONG Zhiguo, WANG Haitao, ZOU Jing

(School of Environmental Ecology and Biological Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract 2D carbon-based materials are widely used in photo/electrocatalysis and other emerging filed, since their unique properties, including excellent electrical conductivity, large specific surface area, and low cost. In particular, photocatalysis, as a facile and environmental-friendly method of hydrogen production, has become the preferred way to solve the problems of energy shortages and environmental pollution. Recently, although the development of 2D carbon-based materials has continuously emerged, its inherent problems such as low photogenerated electron/hole separation efficiency, weak reduction/oxidation ability and low interfacial transport rate are still difficult to overcome. Therefore, it is of great practical significance to significantly increase the surface catalytic active site density of two-dimensional carbon-based materials and improve their electron transport rate and stability in photocatalytic hydrogen evolution. In this review, we

收稿日期: 2022-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(62004143); 湖北省重点研发计划项目(2022BAA084); 中央引导地方科技发展专项资金项目(2020ZYYD033)资助

通讯作者: 江吉周,男,汉族,博士,特聘教授,研究方向:新型二维材料的制备及其光/电催化, E-mail: 027wit@163.com。

focused on four types of 2D carbon-based materials, including graphdiyne (GDY), carbon nitride (C_3N_4), covalent organic frameworks (COFs), transition metal carbides and nitrides (MXenes), and systematically summarized and analyzed the effects of two different modification strategies, such as doping / vacancy defects and construction of heterojunctions, on photocatalytic hydrogen production. Finally, some prospects for the development and challenges of novel modified 2D carbon materials for efficient hydrogen production applications are proposed. This review is aiming to provide roadmap for the design, preparation, and application of photocatalysts with excellent stability and catalytic activity.

Key words 2D carbon-based material; catalyst modification; photocatalytic hydrogen production

1 引言

因煤炭、石油和天然气等化石燃料过度消耗而引发的能源短缺和环境污染问题,迫使人们致力于开发各种可持续能源技术。氢能具有燃烧热高且产物无污染等优势,被认为是未来最理想的清洁能源之一^[1]。在诸多制氢途径中,光催化产氢技术因过程绿色且太阳能分布广泛成为当前产氢领域的热门研究方向。

二维(2D)碳材料因具有良好的稳定性、杰出的机械性能、优良的电导率、超高的离子吸附量、较大的比表面积等优势^[2,3],在众多光催化产氢材料中脱颖而出,目前已在储能^[4,5]、太阳能电池^[6,7]、生物医学^[8,9]、传感器^[10,11]、环境^[12,13]等领域广泛应用。2D 碳材料光催化产氢性能的增强策略多种多样,其中,物理方法操作过程复杂且生产成本较高,化学方法则需要使用大量化学试剂易于造成环境二次污染。本文以 $g-C_3N_4$ ^[14,15]、MXenes^[16,17]、石墨炔^[18,19]和 COF^[20]作为 2D 碳材料的典型代表,详细总结了掺杂/空位缺陷和构建异质结两种提升策略在 2D 碳材料光催化产氢领域中的应用(图 1)。其中,不同异质结配置诱导产生的界面相互作用可显著调节 2D 碳材料电子传输能力和光生载流子分离能力。而且,在单个材料上以杂原子掺杂方式构建的缺陷或空位还可诱导 2D 碳材料的结构畸变和电荷密度变化,从而实现其电子和化学性质的优化。最后,对 2D 改性碳材料在光催化产氢方面的研究提出了独特的总结和展望。

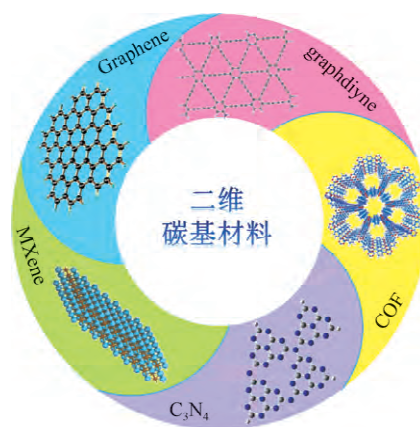


图 1 不同类型 2D 碳基材料结构示意图

2 2D 碳材料

2.1 石墨炔

石墨炔是继富勒烯和石墨烯后,一种新兴的 2D 碳材料,是人工合成的最稳定二炔碳同素异形体,由苯环(sp^2 碳原子)、丁二炔(sp 碳原子)连接体和分散良好的富电子空腔构成的 π 连接结构^[19]。如图 2 所示,

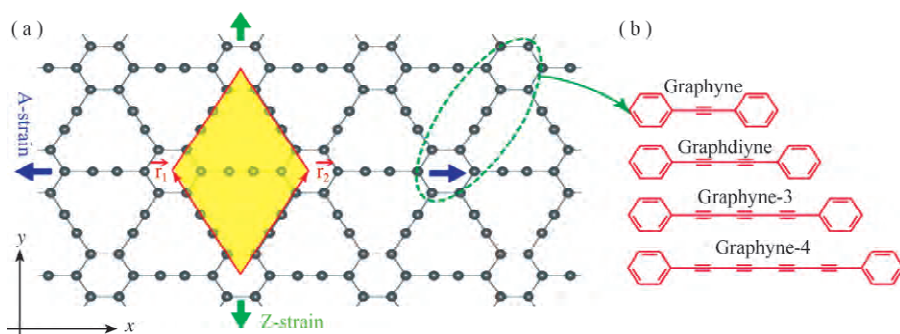


图 2 (a) GY 片层的几何结构; (b) 由六边形之间的乙炔键构成的 GY 家族单元的示意图^[8]

根据两个芳环间乙炔键的数量,石墨炔分为 GY(一个乙炔键),GDY(两个乙炔键),石墨炔-3(三个乙炔键)

和石墨炔-4(四个乙炔键)。其中,GDY 是最稳定的二乙炔基团碳族同素异形体,是一种具有直接带隙和可调控带结构的电子半导体。GDY 的高结构可剪切性使其可以轻易实现通分子设计和元素掺杂,而且 GDY 合成温度需求较低可完美保持其二乙炔键独特的结构优势,很好地弥补了传统的 sp^2 杂化碳材料(碳纳米管、石墨烯等)在合成和应用等方面的不足。GDY 灵活的形貌和坚固的机械强度,以及在共轭平面上额外的富含电子二乙炔键和可控的空穴,使其被广泛用作气体分离膜、储能、光电催化和电池负极材料。

2.2 共价有机框架

2D 共价有机框架(COF)是一类有机晶体多孔材料,见图 3(a)^[21],具有孔道结构高度有序、孔径可调、比表面积大、合成方法多样和易于功能化修饰等优点,是一类新兴的多相催化剂,被广泛应用于气体储存和分离,药物输送,催化,光电子器件,超级电容器和电池等领域^[22-24]。如图 3(b)所示,在太阳光照射下,COF 价带电子被激发到导带,即最高已占轨道(HOMO 能级)的电子被激发至最低未占轨道(LUMO 能级),完成电子和空穴对的分离。按照催化剂设计方法,COF 催化剂可分为本征型负载型两大类。其中本征型 COF 催化剂的设计方法是基于“自下而上”策略,将催化活性中心嵌入材料纳米骨架中,见图 3(c)。如图 3(d)所示,负载型 COF 的设计方法则是以 COF 为载体,通过后续修饰方式,实现 COF 表面金属颗粒或离子的负载。

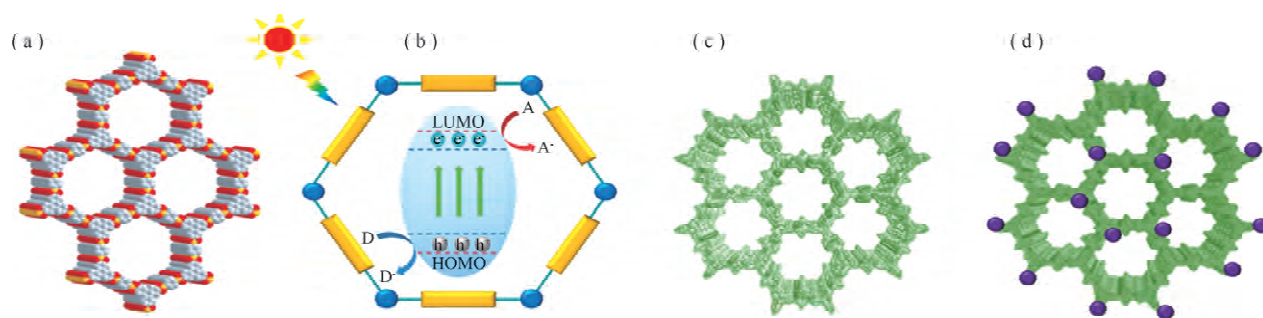


图3 (a) 2D COF 结构示意图^[21]; (b) COF 光催化过程示意图; (c) 本征型和 (d) 负载型 COF 催化剂示意图

2.3 氮化碳

如图 4 所示,氮化碳(C_3N_4)是一类由碳和氮元素组成的聚合物材料,结构近似石墨烯,是由三嗪(C_3N_3)和三-s-三嗪(C_6N_7)两种基本结构单元延伸而形成的 2D 网状结构^[25]。由于三-s-三嗪结构较为稳定,导致 C_3N_4 化学稳定性较强,不溶于大多数溶剂,因此基于 C_3N_4 的研究一直处于瓶颈期。直到 1989 年,Liu 和 Cohen^[26]制备出像金刚石一样坚硬 β - C_3N_4 后,关于 C_3N_4 在理论和应用上的研究热情又被重新点燃。在此研究的基础上,1996 年 Teter 和 Hemley^[27]通过理论计算预测了 α - C_3N_4 、 β - C_3N_4 、准立方- C_3N_4 、立方- C_3N_4 和类石墨相 C_3N_4 (g - C_3N_4) 等 5 种 C_3N_4 可能存在的结构类型。其中, α - C_3N_4 、 β - C_3N_4 、准立方- C_3N_4 、立方- C_3N_4 为硬质材料,合成条件苛刻。与其它类型 C_3N_4 相比, g - C_3N_4 不仅拥有较强的化学稳定性,而且还具有丰富的碱性表面活性位点,在催化在内的诸多领域展现出潜在的应用价值。理想的 g - C_3N_4 仅由一组 CN 键组成,在 π 状态下没有电子局域化。2009 年,Wang 等^[14]发现 g - C_3N_4 在可见光照射可用于光催化制氢,开创了 g - C_3N_4 应用的一个重要里程碑。此后,对 g - C_3N_4 的相关科学研究蓬勃发展。

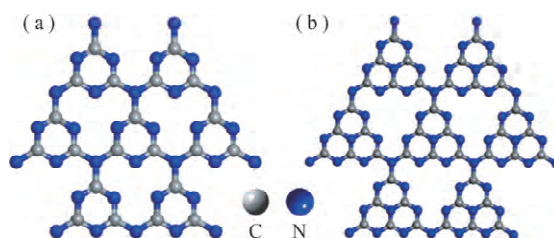


图4 (a) 三嗪和 (b) 三-s-三嗪的结构^[25]

2.4 过渡金属碳/氮化物

2011 年,随着层状结构 Ti_3C_2 的成功制备,这种由过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物组成的一类新型 2D 层状材料(MXenes)引起了众多领域研究人员的广泛关注^[16]。MXenes 通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1\sim4$),其中 M 为过渡金属(Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 和 Mo),X 表示碳和/或氮, T_x 是表面末端,见图 5(a, b)。MXenes 最常用的制备方法是从层状前驱体选择性湿法刻蚀,然后分层^[28]。在蚀刻和分层过程中可通过不同策略来调整 MXenes 的结构,以达到所需的性能和功能。以最基本的 MXenes- Ti_3C_2 为例。由于 Ti-C 键比 Ti-Al 键更强,因此 Ti-Al 键在真空、加热或熔融金属存在的条件下更容易断裂^[29,30],从而可以从其对应

的 MAX 相中选择性地刻蚀 Al 层制得 Ti_3C_2 。而且此途径所得 Ti_3C_2 不仅保留了原 Ti_3AlC_2 MAX 相的六方密排结构,而且三个 Ti 原子层和两个 C 原子层交错堆叠,中间层以 Ti-C 键连接,还具有混合的共价/金属/离子特征,见图 5(c)。MXenes 这种导电性优良的层状结构、表面特性的可调性以及较大的比表面积,使其在储能^[28]、传感^[31]和催化^[32]等应用中表现出优异的性能。

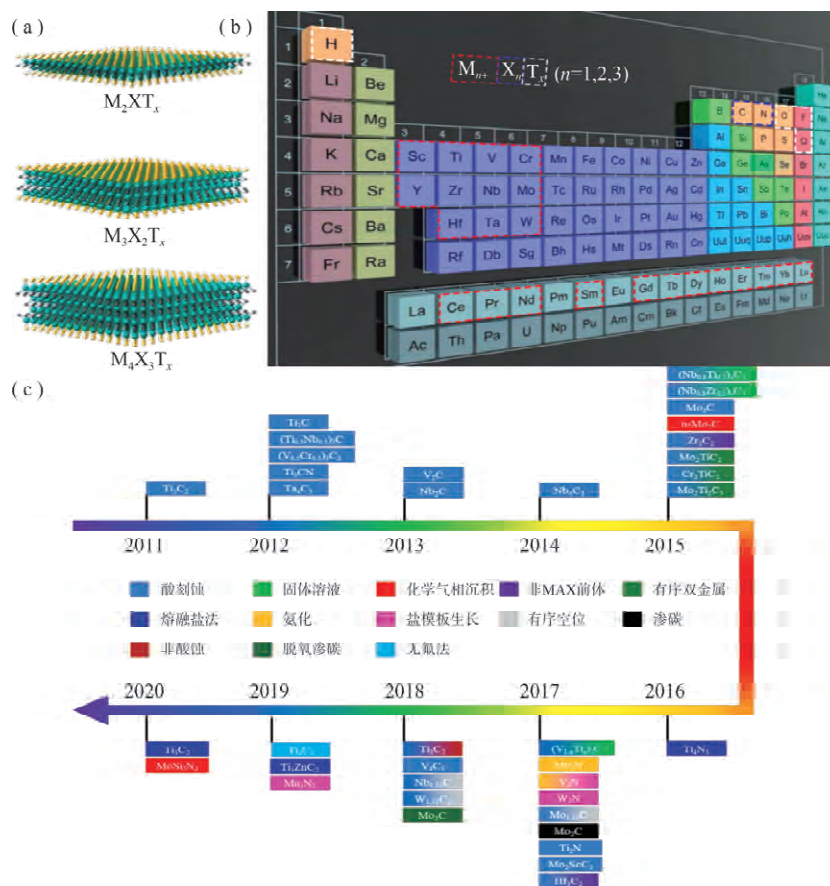


图 5 (a) MXenes 的一般结构分类; (b) 相应的元素^[6]; (c) 近年来 MXenes 制备方法的研究进展

3 2D 碳基材料改性策略

光催化裂解水产氢的开创性工作可追溯至 1972 年,当时日本东京大学的学者 Fujishima 和 Honda 等^[33]发现在近紫外光(400~760 nm)的作用下, TiO_2 单晶电极上可催化分解水产生 O_2 ,而在对电极 Pt 上同时产生 H_2 。这一重大发现展示了太阳能直接转化成化学能的可能性,继而开辟了半导体光催化研究的新纪元。

理论上水分解必须同时满足以下两条热力学要求:首先,光子的能量必须大于或等于从水分子中转移一个电子所需要的理论最小能量(1.23 eV)。也即半导体的禁带宽度必须大于水的分解电压才能使水被完全分解。其次,半导体的导带和价带位置必须与水的氧化及还原电位相匹配,导带位置必须比 H^+/H_2 的氧化还原电势更负,价带位置必须比 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化还原电势更正。当光辐射的能量大于或等于半导体的禁带宽度时,将会激发半导体材料的电子从价带跃迁到导带,形成带负电的高活性电子,同时在产生富含氧化性的空穴,最终在导带上的活性电子将水还原成氢气,价带上的空穴则发生氧化反应将水转变成氧气。

实际上,很少有半导体材料的能带结构能完全匹配水分解所需条件。研究表明,杂原子掺杂能显著调节材料能带结构,而且掺杂还可抑制晶体生长,避免光催化过程中活性位点的聚集,从而改善光催化产氢活性。另外,构建异质结同样也被证实可直接影响半导体材料的诸多物理和化学性质。因此,本文将基于这两种改性方法,深入探究其对 2D 碳基材料光催化产氢性能提升的重要作用。

3.1 异质结构建

单一的 2D 碳材料几乎无法满足高性能产氢材料的多种要求。异质结的构建不仅可保留 2D 材料固有

的优点,而且通过改变其物理化学性质,还能为其带来新的应用可能性。此外,异质结的构筑还拥有优异的机械强度、快速的电子和离子传输、良好的电化学活性和结构稳定性等诸多优势。2D 异质结构的构筑策略对其产物特性的影响至关重要。通常有机械组装和原位生长等合成方法。例如, Si 等人^[34]用 π - π 堆积的方法将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片引入 GDY,制备得到了 GDY 含量为 1% 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GDY}$ 纳米复合材料。在红外光谱中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 GDY 的重叠峰代表异质结的成功构建。由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GDY}$ 异质结的原位构筑,不仅优化了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙宽度,还有效缓解了光生电子和空穴对的复合,最终将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产氢速率提升到 $454.3 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 见图 6(a~d)。再比如,如图 6(e,f)所示, Jin 等^[35]采用一种简单的煅烧方法使 GDY 分子生长在 CuI 表面,成功制备了新型 CuI-GDY/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 梯型异质结。GDY 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CuI 的成功偶联不仅促进了光生载流子的分离,而且极大扩展了 CuI-GDY 光催化剂的氧化还原电位。此外, GDY 分子的高富集碳骨架还在延长光生载流子寿命、提高电子转移效率、降低制氢过电位起到了积极的作用,从而显著提高了 CuI-GDY 的导电性及光催化性能。研究证实, GDY 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CuI 之间携带的化学整合效应在优化电子结构的同时,还有助于界面电荷转移。这项工作为设计高效光催化剂开辟了新的途径。

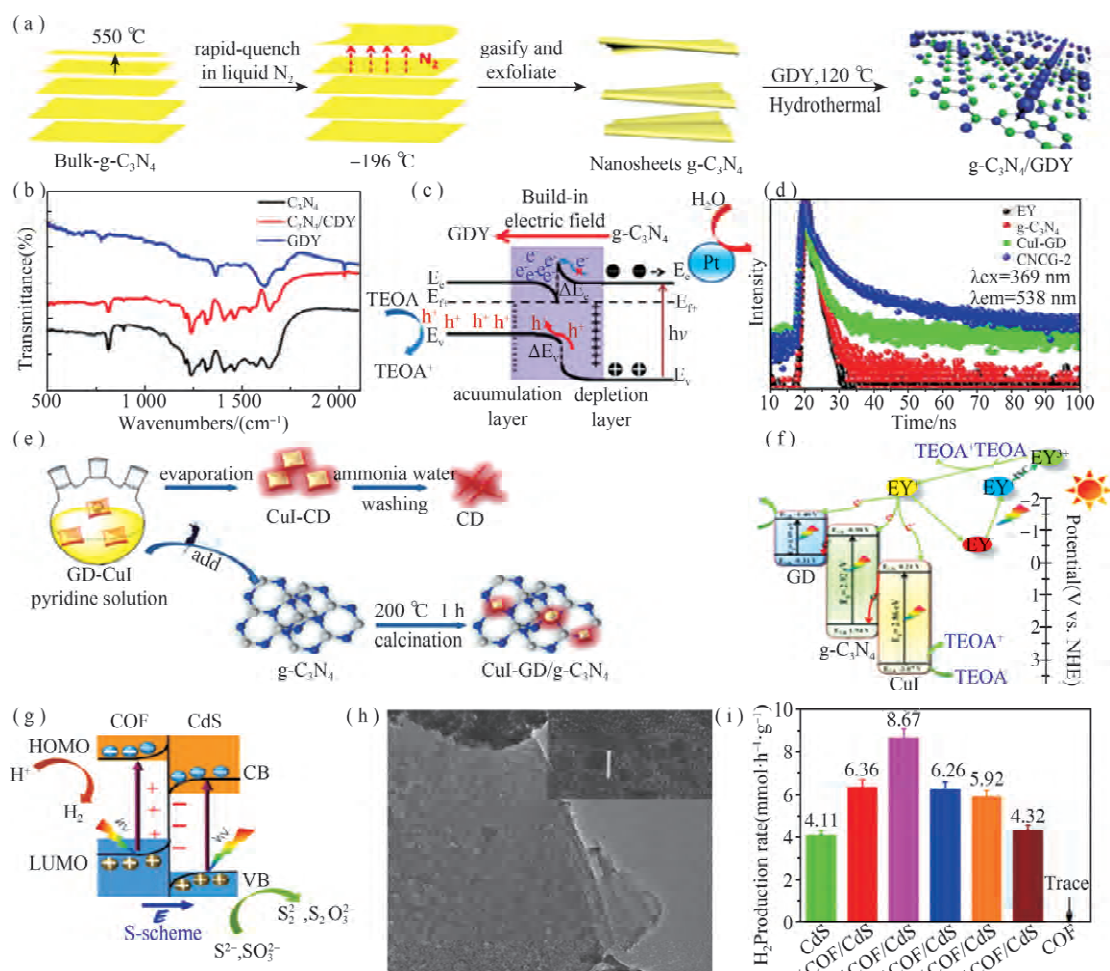


图 6 (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GDY}$ 复合材料制备流程示意图; (b) FT-IR 光谱; (c) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GDY}$ 异质结构的机理; (d) 瞬态荧光光谱^[34]; (e) 材料制备流程示意图; (f) EY 敏化 CuI-GD/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 阶梯型光催化剂在可见光下的电荷转移和产氢机理图^[35]; (g) 辐照下 CdS 和 COF 之间的 S 型电荷转移; (h) 1.5% COF/CdS 原位光沉积后的 TEM 图; (i) 在可见光 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 下光催化制氢中所制备样品的氢气生成率比较^[37]

COF 拥有结晶度高、孔隙可调和耐受性强等优点,是光催化产氢领域备受关注的材料之一。但其光生载流子的快速重组和有限的可见光吸收范围却制约着其更广泛的应用。为缓解 COF 材料的上述缺陷, Yao 等^[36]采用一步水热法成功制备了 2D-2D $\text{SnS}_2/\text{TpPa-1-COF}$ 异质结,结果表明异质结的形成不仅加快了光生电荷载流子的分离,而且还扩大了 TpPa-1-COF 对橙光 (600 nm) 的响应范围。Sun 等^[37]将基于亚胺的多

孔 COF(COF-LZU1)与可控制备的 CdS 空心立方体进行集成,从而形成 S 型异质结。并证实,当 COF 质量含量为 1.5% 时,COF/CdS 异质结产氢率最高($8\ 670\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$),比纯 CdS 高 2.1 倍,见图 6(g~i)。进一步的详细探究表明 CdS/COF 间紧密的接触界面和合适的能带结构,可在异质界面处诱导产生内部电场,从而有效地驱动光激发电荷载流子的空间分离,增强光催化产氢性能。

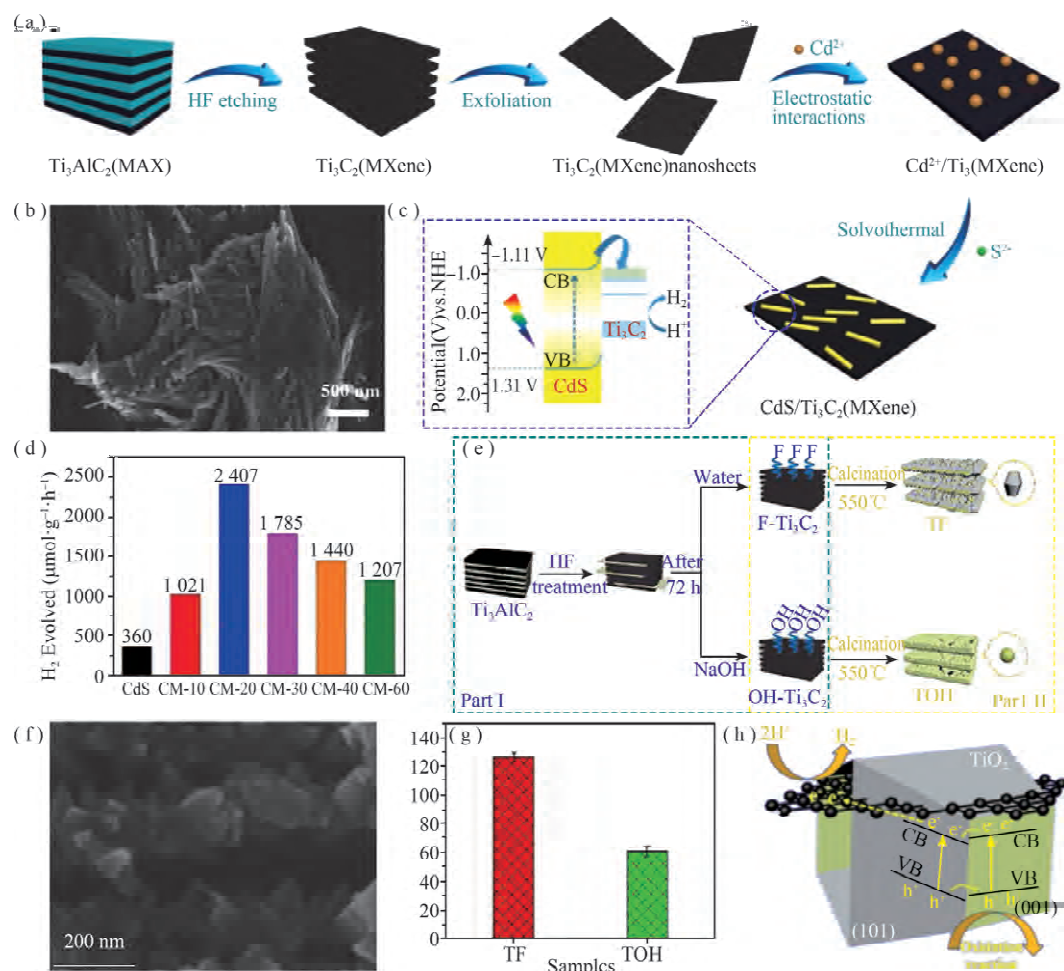


图 7 (a) CdS/MXenes 复合材料的合成示意图; (b) CM-20 复合材料的 FESEM 图像; (c) 1D CdS/2D MXenes 肖特基异质结的示意图; (d) 不同样品的光催化产氢性能; (e) $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的制备流程示意图; (f) TF 样品的 SEM 图像; (g) TF 和 TOH 样品在 1 h 光照下的产氢速率; (h) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的光催化机理图^[88,39]

从构造不同维度异质结来看,2D 碳材料所具有的较大径厚比不仅可提供多个活性位点,而且还能为锚定在上面的不同维度材料(例如 0D 纳米颗粒、1D 纳米棒或 2D 纳米片)提供充足的生长空间。不同维度异质结的构造同样对应其独特的物理和化学性质。例如,如图 7(a~d)所示,Xiao 等人^[38]通过静电自组装和水热相结合的方法成功构建了 1D CdS/2D Ti_3C_2 MXenes 肖特基异质结。其中,带负电的 Ti_3C_2 MXenes 的限域效应从本质上改变了复合材料中 CdS 纳米棒的长度。在光照射下,光生电子会迁移到 CdS 的 CB 上,然后通过紧密的耦合界面迅速转移到金属 MXenes 表面。MXenes 所表现出的金属导电性和电子界面上的肖特基异质结的形成极大地促进了 CdS 电子-空穴对的分离效率,并延长了其光生载流子寿命,从而使 CdS 的产氢速率提高 7 倍($2\ 407\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。Li 等^[39]通过简单的一步煅烧法,成功制备出截短型八面体双锥 TiO_2 (TOB-T)/MXenes Ti_3C_2 复合光催化剂,见图 7(e)。在煅烧过程中,氟浓度的急剧下降,使样品的毒性大大降低,并显著提高了样品的电导率。而且,煅烧不仅没有破坏材料原有的 2D 多层结构,而且还在 (101) 和 (001) 晶面间建立了丰富的异质界面,从而阻止了光生载流子在 TiO_2 中的复合,提高了光催化产氢活性,见图 7(f~h)。

3.2 掺杂/空位缺陷

半径较小的杂质离子掺杂进入晶体所引发的缺陷主要以点缺陷为主,同时会导致晶格畸变而提供更多

的活性位点和吸附位点。而且,如果杂质离子的氧化数与所取代的离子不一致,就会给晶体带来额外电荷。这些额外电荷必须通过其它相反电荷的离子或产生空位来抵消,以保持整个晶体的电中性。掺杂缺陷的掺杂浓度不高,一般并不会改变原本晶体的晶格。基于此原理,Li 等^[40]设计了一系列碱金属吸附型 GDY 光催化剂($\text{AM}_3\text{@GDY}$, $\text{AM} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ 等),采用密度泛函理论(DFT)计算发现碱金属优先选择吸附在离域程度最大的 p 共轭 GDY 表面的三个空心上,并在很大程度上影响 GDY 的电子性质,降低其垂直电离势。此外,还证实碱金属原子的掺杂显著增强了 GDY 的静态第一超极化率,使其表现出强烈的非线性光学行为。这些发现可能为 GDY 基催化剂的设计提供了新的方向,并极大促进了其在光催化产氢领域中的应用。类似地,Xu 等人^[41]通过 DFT 计算,系统研究了 B、N-共掺杂对 GDY 单层电子能带结构、热稳定性、动态稳定性和光学性质的影响。结果表明,B,N 取代次数的增加可有效增强 GDY 的带隙能量,为其提供适合可见光吸收的直接带隙(2~3 eV)。而且,结果还表明最优的 B,N-共掺杂 GDY 分子层具有优异的电荷载流子迁移率,致使 GDY 光生电子和空穴分离效率明显提升。

COF 作为一种新型的多孔晶体材料,不仅能提供了较大的比表面积和可调节的孔径,而且还能增强反应物分子的扩散和吸附,提高电子转移和电子-空穴分离能力,此外,利用 COF 框架内强共价键产生的化学和热稳定性,以及限制效应和配位相互作用还可稳定活性催化中心^[42]。因此,COF 在光催化分解水领域表现出优异的结构设计性。例如,如图 8(a~c)所示,Jin 等^[23]报道了由 TFPPy、PDAN 和 ERDN 组成的 2D sp^2 碳共轭 COF 的制备方法(记为 $\text{sp}^2\text{c-COF}_{\text{ERDN}}$),并证实所得的 sp^2 碳骨架具有明显的增强光吸收和改善电荷迁移的能力,当 Pt 纳米颗粒作为助催化剂时, $\text{sp}^2\text{c-COF}_{\text{ERDN}}$ 可以表现出优异的光催化产氢性能。这种杰出的催化活性主要归因于如下五点:(1) 具有 C=C 键的完全 π -共轭体系构成的 sp^2 碳系统;(2) ERDN 官能团诱导产生的供体-受体构型改善了电荷的产生和传输;(3) 较大的比表面积($548 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);(4) 较强的结构稳定性;(5) 合适的价电子构型。

除了掺杂金属原子,在 COF 中掺入非金属原子同样显示优势明显。典型地,如图 8(d,e)所示,Liu 等^[43]利用 2,3,5,6-四氟对苯二甲醛和 2,4,6-三(4-氨基苯基)1,3,5-三嗪的席夫碱缩合反应成功研发一种新型高氟化 COF(TFA-COF)。通过在 COF 骨架中引入具有较强吸电子能力的氟原子,不仅可使 COF 的比表面积显著增加,以提供更多的表面活性中心,而且可以减小 COF 的禁带宽度,降低其能级,实现光生电子和空穴的有效分离,从而有效地提高 COF 的光催化性能。催化性能测试结果表明,TFA-COF 光催化产氢速率为 $80 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,远高于不含氟的同类催化剂($10 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。另外,掺杂异原子 S 和 N 也可以有效改善 2D 碳材料的电子特性和物理化学性质,进而显著改善材料的光催化产氢活性。基于掺杂原子和碳原子间较大的电负性差异,具有修饰电子结构的异原子的引入可以打破原本 2D 碳材料的惯性,以增加其无序度,从而提高光催化活性。

虽然 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种无金属层状材料,层内骨架中存在丰富的氢键,但是跨氢键区域的势垒高达 7.9 eV,这使得光生载流子在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层内的传输变得非常困难,导致其光催化活性不佳。因此,打破 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层内氢键,对提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能具有重要意义^[15]。如图 8(f,g)所示,Yang 等^[44]采用双氰胺(DCDA)和硫代乙酰胺(TAA)的缩合反应将 S 原子掺杂引入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构之中,成功打破了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构内部的氢键。使得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)下的产氢速率可达到 $525.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,是块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (BCN)的 7.7 倍。其中,S 原子取代了 sp^2 杂化的 N 原子,破坏了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层间氢键,在大大增强了可见光响应能力的同时,还能促进 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁,进而增强电子和空穴的迁移和分离能力。此外,硫掺杂的多层 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的多孔结构也为水的裂解提供了更多的活性中心,从而有利于产氢效率的提高。再比如,Han 等^[45]采用二次高温氨气加热法制备了一种吸收范围更宽、比表面积更大、产氢活性更高的超薄 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。并证实 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 经二次高温氨气处理所诱导的 N 原子缺失,可使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收带向长波方向移动,从而提高其可见光的利用范围。此外,荧光光谱和时间分辨荧光光谱也证实所制备的超薄 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有较好的光生载流子迁移能力。因此,与原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比,超薄 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的可见光利用响应范围可达到 650 ns,产氢活性是未二次煅烧原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 7.0 倍多,表观量子效率在 420 nm 处甚至高达 3.03%,见图 8(h,i)。表

1 主要从异质结构建和掺杂/空位缺陷引入两种改型策略总结了其各自适用的碳材料,并对比了 2D 改性碳基材料光催化产氢的优缺点。

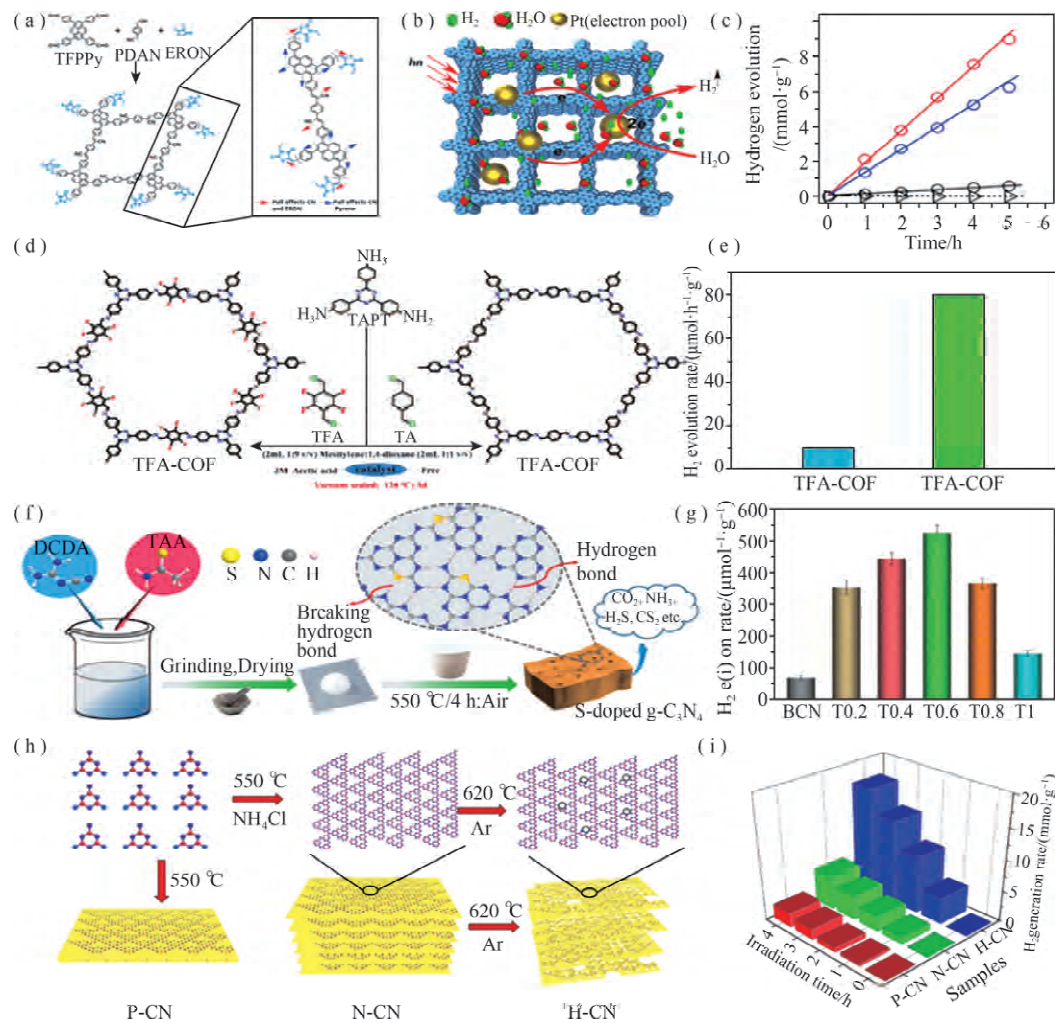


图 8 (a) sp^2c -COF 的合成及拉推效应示意图; (b) 光催化产氢示意图; (c) sp^2c -COF_{ERDN} (红线) sp^2c -COF (蓝线) 的光催化活性; (d) TFA-COF 和 TA-COF 的合成示意图; (e) TFA-COF 和 TA-COF 在全波长照射下的产氢速率^[23,43]; (f) 硫掺杂的多层 g -C₃N₄ 制备示意图; (g) 不同材料可见光光催化制氢速率; (h) P-CN、N-CN 和 H-CN 三种光催化剂制备路线的示意图; (i) P-CN、N-CN 和 H-CN 的产氢随时间变化图^[4,45]

表 1 2D 改性碳基材料光催化产氢优缺点

改性方式	优势	挑战	适用碳基材料	产氢率/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	参考文献
掺杂 缺陷	(a) 将费米能级上移至导带,从而提高电子电导率;	(a) 结构的均一性,材料硬度下降;(b) 掺杂量的调控和浓度的控制	Au-doping	17 070	[46]
	(b) 提高在酸碱溶液;		S-doping	333	[47]
	(c) 提高光响应度;		C-doping	1 409	[48]
	(d) 丰富表面基团;		O-doping	13 745	[49]
	(e) 拓宽吸收波长,降低产氢活化能;		(S,P,O)-Codoping	2 480	[50]
	(f) 利用贵金属表面等离子共振的协同效应		g -C ₃ N ₄ S-doped and N defect	4 441	[51]

续表 1 2D 改性碳基材料光催化产氢优缺点

改性方式	优势	挑战	适用碳基材料		产氢率/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	参考文献
空位缺陷	(a) 多孔结构,可以有效地增加光生电荷,阻止光激子的复合	(a) 导致晶体结构中的电荷分布和局部电场失衡;(b) 结构塌陷	MXenes	MXenes	4.245	[52]
				Ti-vacancy	719	[53]
				Double vacancies	37	[54]
			COF	anchoring Cu Abundant defects	46.4	[55]
				Modified graphitic carbon nitride nanosheet		
异质结	(a) 加速电子-空穴分离和电荷转移;(b) 在界面接触有大量的活性位点;(c) 助于双重助催化剂和多元催化剂结构的稳定	(a) 应用成本过高;(b) 对于 S 型异质结光催化剂氧化还原能力有待提高;(c) 多元复杂的异质结结构难以构建	MXenes	1D CdS/2D Nb ₂ CT _x	5.3	[56]
				2D CdS/2D MXenes	8.5	[57]
				Cu/TiO ₂ @Ti ₃ C ₂ T _x	860	[58]
			g-C ₃ N ₄	g-C ₃ N ₄ /g-C ₃ N ₄	598	[59]
				g-C ₃ N ₄ /Bi ₄ NbO ₈ Cl	287.7	[60]
	(d) 缓解 COF 中的电荷复合	(d) COF 加工性能差的限制	g-C ₃ N ₄	2D FeSe ₂ / 2D g-C ₃ N ₄	1 655.6	[61]
				Co ₃ (PO ₄) ₂ /CuI/g-C ₃ N ₄	2 800	[62]
			GDY	GDY/CuI/NiO	1 489	[63]
			COF	SnS ₂ /TpPa-1-COF	2 474	[36]
				COF/CdS	8 670	[37]

4 总结与展望

2D 碳基材料以其优异的物理化学性质,可调的光学和电子特性,被广泛应用光催化析氢领域,一直被视为最有前途的催化材料之一。由于其具有通常拥有较大的比表面积,可作为金属、金属氧化物等材料的理想载体。然而,现有 2D 碳基光催化剂仍然存在光生载流子复合过快、可见光吸收范围较窄、量子效率过低等缺陷。本文,以 g-C₃N₄、MXenes、GDY 和 COF 作为 2D 碳基材料的典型代表,详细总结了掺杂/空位缺陷和构建异质结两种 2D 碳材料光催化产氢性能提升策略,并系统归纳此两种改性方法各自适用的材料类型和优缺点。尽管 2D 碳基材料在光催化产氢研究领域已经取得了一定的优异成果,但在提高其利用率方面也存在一些挑战。

在现有研究基础上,对未来工作提出 5 点展望:(1) 开发表征异质结和缺陷微观结构的新型表征技术,直观地揭示碳基底和负载物质间在光催化产氢过程中的相互作用机制。(2) 研发新型助催化剂,减弱光催化产氢技术对常规氯铂酸助催化剂的依赖。MXenes 作为一种新型 2D 材料,由于其本身的优良性能,在光催化领域可以起到助催化剂的作用。然而,较厚的 MXenes 其助催化效果往往不佳。因此,单层或少层 MXenes 的剥离是亟待解决的问题。(3) 对碳材料不同的形貌、大小和层数进行深入探索。除了 2D 碳材料以外,一些 3D 材料已被设计用于光催化制氢,例如 3D 凝胶,泡沫板,海绵支架等。虽然这些 3D 碳材料具有比 2D 碳材料更为丰富的比表面积和稳定性,但是 3D 结构中孔径分布和大小的可控调节是进一步提高催化活性的难点。(4) 注重 2D 碳材料光催化前后电子结构和表面的分子吸附行为的改变,致力于从根本上获得 2D 碳材料的光催化机理。(5) 鉴于碳材料的无毒环保性,需要对其进行更多的毒性和生物相容性研究,以拓展 2D 碳材料在环境、生物、医学等领域中的应用。

参 考 文 献

- [1] ANDERSSON J. Application of liquid hydrogen carriers in hydrogen steelmaking [J]. *Energies*, 2021, 14(5): 1392.
- [2] TAN C, CAO X, WU X, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [3] ZHANG H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 9451-9469.
- [4] ZHOU Z, MA L, TAN C. Preparation of layered $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot\text{H}_2\text{O}$ nanosheets as an anode for Li-ion batteries [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42: 662-670.
- [5] ZHAO J, XU Z, ZHOU Z, et al. A safe flexible self-powered wristband system by integrating defective MnO_{2-x} nanosheet-based zinc-ion batteries with perovskite solar cells [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 10597-10608.
- [6] BATI A S R, BATMUNKH M, SHAPTER J G. Emerging 2D layered materials for perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(13): 1902253.
- [7] DAS S, PANDEY D, THOMAS J, et al. The role of graphene and other 2D materials in solar photovoltaics [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(1): 1802722.
- [8] CHENG L, WANG X, GONG F, et al. 2D nanomaterials for cancer theranostic applications [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(13): 1902333.
- [9] LIU J, CHEN C, ZHAO Y. Progress and prospects of graphdiyne-based materials in biomedical applications [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(42): 1804386.
- [10] MENG Z, STOLZ R M, MENDECKI L, et al. Electrically-transduced chemical sensors based on two-dimensional nanomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(1): 478-598.
- [11] JIANG H, ZHENG L, LIU Z, et al. Two-dimensional materials: from mechanical properties to flexible mechanical sensors [J]. *InfoMat*, 2020, 2(6): 1077-1094.
- [12] BALASUBRAMANIAM B, SINGH N, KAR P, et al. Engineering of transition metal dichalcogenide-based 2D nanomaterials through doping for environmental applications [J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2019, 4(4): 804-827.
- [13] YU Y, MA Q, TAN C, et al. Preparation of hierarchical hollow structures assembled from porous NiCo_2O_4 nanosheets for diesel soot elimination [J]. *EcoMat*, 2020, 2(4): e12041.
- [14] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [15] WANG Y, ZHANG R, ZHANG Z, et al. Host-guest recognition on 2D graphitic carbon nitride for nanosensing [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(23): 1901429.
- [16] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [17] DEYSHER G, SHUCK C E, HANTANASIRISAKUL K, et al. Synthesis of Mo_4VAlC_4 MAX phase and two-dimensional Mo_4VC_4 MXene with five atomic layers of transition metals [J]. *ACS Nano*, 2019, 14(1): 204-217.
- [18] LI Y, XU L, LIU H, et al. Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(8): 2572-2586.
- [19] SONG B, CHEN M, ZENG G, et al. Using graphdiyne (GDY) as a catalyst support for enhanced performance in organic pollutant degradation and hydrogen production: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398(5): 122957.
- [20] LI L, ZHOU Z, LI L, et al. Thioether-functionalized 2D covalent organic framework featuring specific affinity to Au for photocatalytic hydrogen production from seawater [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(22): 18574-18581.
- [21] COTE A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [22] GE L, QIAO C, TANG Y, et al. Light-activated hypoxia-sensitive covalent organic framework for tandem-responsive drug delivery [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(7): 3218-3224.
- [23] JIN E, LAN Z, JIANG Q, et al. 2D sp^2 carbon-conjugated covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen production from water [J]. *Chem*, 2019, 5(6): 1632-1647.
- [24] BHANJA P, DAS S K, BHUNIA K, et al. A new porous polymer for highly efficient capacitive energy storage [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 202-209.
- [25] FRANKLIN E C. The ammonio carbonic acids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1922, 44(3): 486-509.

- [26] LIU A Y, COHEN M L. Prediction of new low compressibility solids [J]. *Science*, 1989, 245(4920): 841-842.
- [27] TETER D M, Hemley R J. Low-compressibility carbon nitrides [J]. *Science*, 1996, 271(5245): 53-55.
- [28] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(2): 1-17.
- [29] BARSOUM M W, GOLCZEWSKI J, SEIFERT H J, et al. Fabrication and electrical and thermal properties of Ti_2InC , Hf_2InC and $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{InC}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 340(1/2): 173-179.
- [30] EL-RAGHY T, BARSOUM M W, SIKKA M. Reaction of Al with Ti_3SiC_2 in the 800~1000°C temperature range [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 298(1-2): 174-178.
- [31] CHEN W, JIANG X, LAI S, et al. Nanohybrids of a MXene and transition metal dichalcogenide for selective detection of volatile organic compounds [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-10.
- [32] LI Z, HUANG W, LIU J, et al. Embedding $\text{CdS}@ \text{Au}$ into ultrathin $\text{Ti}_{3-x}\text{C}_2\text{T}_y$ to build dual Schottky barriers for photocatalytic H_2 production [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(14): 8510-8520.
- [33] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [34] SI H, DENG Q, YIN C, et al. Gas exfoliation of graphitic carbon nitride to improve the photocatalytic hydrogen evolution of metal-free 2D/ $2\text{D } g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{graphdiyne}$ heterojunction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 833: 155054.
- [35] JIN Z, ZHANG L, WANG G, et al. Graphdiyne formed S-scheme heterojunction composite for efficient photocatalytic hydrogen evolution over rational design novel $\text{CuI-GD}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite [J]. *Sustain Energy Fuels*, 2020, 4: 5088-5101.
- [36] SHANG D, LI D, CHEN B, et al. 2D-2D $\text{SnS}_2/\text{covalent organic framework}$ heterojunction photocatalysts for highly enhanced solar-driven hydrogen evolution without cocatalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(42): 14238-14248.
- [37] SUN L, LI L, YANG J, et al. Fabricating covalent organic framework/ CdS S-scheme heterojunctions for improved solar hydrogen generation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43: 350-358.
- [38] XIAO R, ZHAO C, ZOU Z, et al. In situ fabrication of 1D CdS nanorod/ $2\text{D } \text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene nanosheet Schottky heterojunction toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118382.
- [39] LI Y, ZHANG D, FENG X, et al. Truncated octahedral bipyramidal $\text{TiO}_2/\text{MXene } \text{Ti}_3\text{C}_2$ hybrids with enhanced photocatalytic H_2 production activity [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(5): 1812-1818.
- [40] LI X. Design of novel graphdiyne-based materials with large second-order nonlinear optical properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6: 7576-7583.
- [41] XU J, WAN Q, ANPO M, et al. Bandgap opening of graphdiyne monolayer via B, N-codoping for photocatalytic overall water splitting: design strategy from DFT studies [J]. *Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124(12): 6624-6633.
- [42] BABU H V, BAI M G M, RAJESWARA RAO M. Functional π -conjugated two-dimensional covalent organic frameworks [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(12): 11029-11060.
- [43] LIU C, XIAO Y, YANG Q, et al. A highly fluorine-functionalized 2D covalent organic framework for promoting photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 148082.
- [44] YANG C, ZHANG S, HUANG Y, et al. Sharply increasing the visible photoreactivity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by breaking the intralayered hydrogen bonds [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144654.
- [45] HAN C, SU P, TAN B, et al. Defective ultra-thin two-dimensional $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst for enhanced photocatalytic H_2 evolution activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 581: 159-166.
- [46] YIN J, ZHAN F, JIAO T, et al. Facile preparation of self-assembled MXene@ $\text{Au}@ \text{CdS}$ nanocomposite with enhanced photocatalytic hydrogen production activity [J]. *Science China Materials*, 2020, 63: 2228-2238.
- [47] YUAN W, CHENG L, AN Y, et al. Laminated hybrid junction of sulfur-doped TiO_2 and a carbon substrate derived from Ti_3C_2 MXenes: toward highly visible light-driven photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(6): 1700870.
- [48] HAN X, AN L, HU Y, et al. Ti_3C_2 MXene-derived carbon-doped TiO_2 coupled with $g\text{-C}_3\text{N}_4$ as the visible-light photocatalysts for photocatalytic H_2 generation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118539.
- [49] LIN P, SHEN J, YU X, et al. Construction of Ti_3C_2 MXene/ $\text{O-doped } g\text{-C}_3\text{N}_4$ 2D-2D Schottky-junction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(18): 24656-24663.
- [50] LIU Q, SHEN J, YU X, et al. Unveiling the origin of boosted photocatalytic hydrogen evolution in simultaneously (S, P, O)-codoped and exfoliated ultrathin $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 84-94.
- [51] LIU Y, ZHANG Y, SHI L, et al. One-step synthesis of S-doped and nitrogen-defects co-modified mesoporous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with excellent photo-

- catalytic hydrogen production efficiency and degradation ability [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641: 128577.
- [52] XIE Y, RAHMAN M, KAREEM S, et al. Facile synthesis of CuS/MXene nanocomposites for efficient photocatalytic hydrogen generation [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22: 2060-2066.
- [53] DONG P, WANG Y, ZHANG A, et al. Platinum single atoms anchored on a covalent organic framework: boosting active sites for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(21): 13266-13279.
- [54] ZANG Y, WANG R, SHAO P, et al. Prefabricated covalent organic framework nanosheets with double vacancies: anchoring Cu for highly efficient photocatalytic H₂ evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 25094-25100.
- [55] LUO M, YANG Q, YANG W, et al. Defects engineering leads to enhanced photocatalytic H₂ evolution on graphitic carbon nitride-covalent organic framework nanosheet composite [J]. *Small*, 2020, 16(20): 2001100.
- [56] HUANG J, TAO J, LIU G, et al. In situ construction of 1D CdS/2D Nb₂CT_x MXene Schottky heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen production activity [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 573: 151491.
- [57] DING M, XIAO R, ZHAO C, et al. Evidencing interfacial charge transfer in 2D CdS/2D MXene Schottky heterojunctions toward high-efficiency photocatalytic hydrogen production [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(2): 2000414.
- [58] PENG C, WEI P, LI X, et al. High efficiency photocatalytic hydrogen production over ternary Cu/TiO₂@Ti₃C₂T_x enabled by low-work-function 2D titanium carbide [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 97-107.
- [59] XU Q, MA D, YANG S, et al. Novel g-C₃N₄/g-C₃N₄ S-scheme isotype heterojunction for improved photocatalytic hydrogen generation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495(30): 143555.
- [60] YOU Y, WANG S, XIAO K, et al. Z-Scheme g-C₃N₄/Bi₄NbO₈Cl heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16219-16227.
- [61] JIA J, SUN W, ZHANG Q, et al. Inter-plane heterojunctions within 2D/2D FeSe₂/g-C₃N₄ nanosheet semiconductors for photocatalytic hydrogen generation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118249.
- [62] SU P, LIU H, JIN Z. Hierarchical Co₃(PO₄)₂/CuI/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(24): 19402-19413.
- [63] JIN Z, WANG X, HAO X, et al. Graphdiyne based GDY/CuI/NiO parallel double S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *2D Materials*, 2022, 9: 025014.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 72 页)

- [14] ZARRABI K, DUFOUR A, LI J, KUSCU C, et al. Inhibition of matrix metalloproteinase 14 (MMP-14)-mediated cancer cell migration [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2011, 286(38): 33167-33177.
- [15] MA F, YAN J, SUN L, et al. Electrochemical impedance spectroscopy for quantization of matrix Metalloproteinase-14 based on peptides inhibiting its homodimerization and heterodimerization [J]. *Talanta*, 2019, 205: 120142.
- [16] ZHANG Z J, CHEN X Y. Carbon nanofibers derived from bacterial cellulose: surface modification by polydopamine and the use of ferrous ion as electrolyte additive for collaboratively increasing the supercapacitor performance [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 519: 146252.
- [17] DUAN Y H, XU L, SONG W Y, et al. Label-free electrogenerated chemiluminescence biosensor for quantization of CD44 on basis of its heterodimerization with matrix metalloproteinase-14 [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 182: 107872.
- [18] GAO H, DANG Q, XIA S, et al. Highly selective electrogenerated chemiluminescence biosensor for simultaneous detection of matrix metalloproteinase-2 and matrix metalloproteinase-7 in cell secretions [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 253: 69-76.
- [19] PARK H, LEE H, JEONG S H, et al. MoS₂ field-effect transistor-amyloid-β1-42 hybrid device for signal amplified detection of MMP-9 [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(13): 8252-8258.
- [20] HWANG S Y, SEO I J, LEE S Y, et al. Microfluidic multiplex biochip based on a point-of-care electrochemical detection system for matrix metalloproteinases [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 756: 118-123.

(责任编辑:蒲锡鹏)