

文章编号:1674-9669(2021)02-0030-13 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2021.02.005

引文格式:王颖,杨传奎,王小宁,等. 二维光催化材料研究进展[J]. 有色金属科学与工程,2021,12(2):30-42.

二维光催化材料研究进展

王颖¹, 杨传奎², 王小宁³, 朱青⁴, 董文平⁵, 杨诚⁶,
吕豪杰¹, 王炜亮¹, 樊玉琪¹

(1. 山东师范大学环境与生态研究院, 济南 250358; 2. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193;
3. 东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳 110819; 4. 齐鲁工业大学(山东省科学院)山东省科技统计分析研究中心, 济南 250101;
5. 山东省环境保护科学研究设计院有限公司, 济南 250013; 6. 山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

摘要:以石墨烯为代表的二维材料因其厚度尺寸和层状结构特点,表现出许多独特的物理化学性质,比如导电率高、化学性质稳定以及比表面积大等特点,在环境、材料、能源和催化领域具有广泛的应用前景。而二维材料与半导体复合,不仅可以拥有单个组分的优势,而且每种组分之间的相互作用还可能会引起本征性能的协同增强,因此二维材料-半导体复合光催化剂受到广泛的关注。文中首先介绍了二维材料的分类,包括石墨烯基二维材料和类石墨烯二维材料(六方氮化硼、过渡金属硫族化合物、石墨相氮化碳、黑磷、第 IV 主族类石墨稀材料、金属有机骨架化合物和共价有机骨架化合物、层状双氢氧化物)。其次对二维材料和半导体-二维材料复合光催化剂的制备进行总结,重点介绍二维材料的“自上而下”和“自下而上”制备策略。最后从光催化降解有机污染物和光解水制氢对二维材料的光催化应用进行综述。基于二维材料光催化的研究现状和进展,进而对二维材料在光催化领域的前景进行展望,提高其实际应用价值。

关键词:二维材料;制备策略;光催化;降解有机污染物

中图分类号:TG14;TF123.23 **文献标志码:**A

Research advances on two-dimensional materials using as photocatalysts

WANG Ying¹, YANG Chuanxi², WANG Xiaoning³, ZHU Qing⁴,
DONG Wenping⁵, YANG Cheng⁶, LYU Haojie¹, WANG Weiliang¹, FAN Yuqi¹

(1. Institute of Environment and Ecology, Shandong Normal University, Jinan 250358, China;
2. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China;
3. School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
4. Qilu University of Technology Shandong Research Center of Statistical Analysis of Science and Technology, Jinan 250101, China;
5. Shandong Academy of Environmental Science Co., Ltd., Jinan 250013, China;
6. School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

Abstract: Two-dimensional materials (such as graphene) showed many physical and chemical properties due to their unique thickness dimensions and layered structure characteristics, such as high conductivity, stable

收稿日期:2020-12-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41672340,11874244);山东省自然科学基金资助项目(ZR2016AM19)

通信作者:王炜亮(1979—),男,教授,博士,主要研究方向为水污染控制。E-mail: sunboyhood@163.com

chemical properties and large specific surface area, which led to the wide range of applications in environment, materials, energy, and catalysis. The combination of two-dimensional materials and semiconductors can not only have the advantages of a single component, but the interaction between each component may also cause the synergistic enhancement of intrinsic properties. Therefore, the two-dimensional material-semiconductor composite photocatalyst had received extensive attention. In this review, the classification of two-dimensional materials was first introduced, including graphene-based two-dimensional materials and graphene-like two-dimensional materials (hexagonal boron nitride, transition metal chalcogenides, graphite phase carbon nitride, black phosphorus, group IV grapheme-like materials, metal organic framework compounds and covalent organic framework compounds, layered double hydroxides). Secondly, the preparation of two-dimensional materials and semiconductor-two-dimensional materials photocatalysts was summarized, and the preparation strategies of two-dimensional materials were focused on “top-down” and “bottom-up”. Finally, the applications of two-dimensional materials were reviewed based on photocatalytic degradation of organic pollutants and photolysis of water to produce hydrogen. Based on the research current and advances of two-dimensional materials, this article looked forward to the prospects of two-dimensional materials in the field of photocatalysis, with the purpose of improving their practical application value.

Keywords: two-dimensional materials; preparation strategies; photocatalysis; degradation of organic pollutants

0 引言

能源和环境问题是制约人类可持续发展的两大主要问题,已成为世界各国关注的热点,而光催化技术因其能够直接利用太阳光驱动光解水制氢、有机合成和污染物降解而成为解决能源和环境世界难题的重要技术手段之一^[1]。基于半导体能带理论和量子尺寸效应,纳米级半导体光催化技术得到了长足的发展,半导体光催化有着自身的优势和特点:其一,反应过程利用绿色能源太阳能,反应条件温和、易于操作、可有效降低不可再生能源消耗、二次污染少;其二,半导体催化剂具有容易得到、廉价、稳定性好、可以循环利用等优势^[2]。

传统的半导体光催化材料以 TiO_2 为代表,其在研究和开发中应用最为广泛,其光催化原理如图 1 所示。半导体材料的能带结构由充满电子的低能级价带和未充满电子的高能级导带组成,价带和导带之间存在间隙,当 TiO_2 被能量大于或等于禁带宽度的光照射时,价带中的电子吸收能量被激发跃迁到导带,同时价带上也相应地产生空穴,形成电子-空穴对。电子-空穴对在空间电场的作用下迁移到粒子表面,其中空穴可以与 H_2O 和 OH^- 发生反应生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,电子能够与 O_2 反应生成超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$,这些自由基具有很强的氧化性,能够与有机污染物反应,将其降解为 CO_2 和 H_2O 等物质^[3-4]。然而, TiO_2 为宽带隙半导体(禁带宽度是 3~3.2 eV),而且仅可以

吸收波长小于 387 nm 的紫外光,而紫外光仅占太阳光的 5%, TiO_2 对太阳光的利用率低^[2]。在光催化过程中, TiO_2 在受到光辐射产生的电子-空穴对复合率高,量子效率低,限制了 TiO_2 的光催化活性^[5]。在过去的几十年里,国内外研究者致力于通过各种方式对 TiO_2 进行改性,以提高其光催化性能。杨传玺等总结了 TiO_2 的掺杂、贵金属表面沉积、染料光敏化、半导体或导电聚合物复合 5 种改性方法,各种方法从不同侧面对 TiO_2 进行改性,改性后 TiO_2 的可见光光催化活性显著改善^[6]。近年来,二维纳米材料作为新型光催化剂进入了人们的视野,特别是二维材料-半导体复合材料因其良好的电子传导率、大比表面积和高吸附性能引起了广泛的关注^[7]。

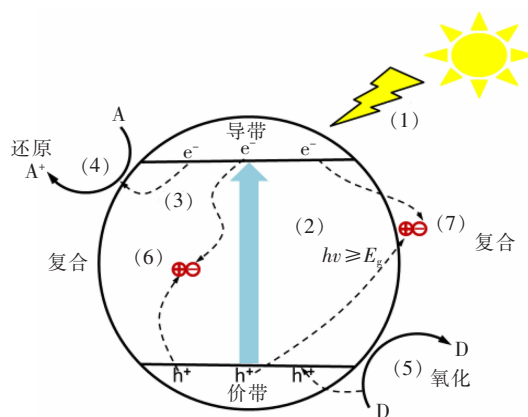


图 1 TiO_2 光催化原理示意^[5]

Fig. 1 Photocatalytic mechanism of TiO_2 photocatalytic^[5]

二维材料是指电子只能在 2 个维度的非纳米尺度(1~100 nm)上自由运动(平面运动)的材料,因其特有的厚度尺寸和二维结构特点能引起其材料本征性能的增强,产生许多与其相应的三维结构不同的性质^[8],例如大的比表面积、优异的导电和导热性能、表面多孔且有丰富的反应活性位点、良好的载流子迁移率、良好的杨氏模量以及有益于其他材料的添加形成新的复合结构等优势^[9]。但是二维材料本身也具有一定的缺陷,比如自身的禁带宽度过窄,使得电子-空穴对的氧化与还原能力不是很强,不太适用于一些光催化的实际应用,但将二维材料

与半导体复合,不但可以拥有单个组分的优势,而且每种组分之间的相互作用还可能会引起本征性能的协同增强^[10]。这是因为二维材料是一种良好的载体和优异的电子受体,在与半导体复合时,可以增加电子传输和抑制光生电子-空穴对的复合,进而提高复合材料的光催化活性^[11],因此二维材料-半导体复合光催化剂受到广泛的关注。Williams 等实验发现环氧基和羧酸基扩展的氧化石墨烯很容易与 TiO_2 粒子相互作用,并在紫外线照射下还原^[12]。 TiO_2 表面的羟基与羧酸官能团的电荷转移相互作用已经建立了良好的亲和力^[13],石墨烯- TiO_2 无催化剂见图 2。

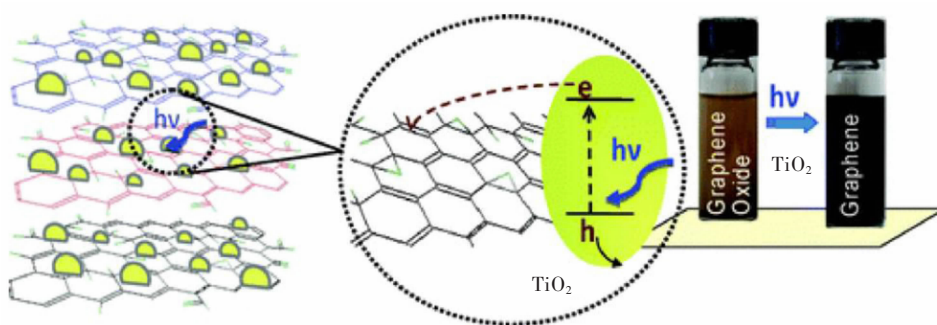


图 2 石墨烯- TiO_2 光催化剂^[12]

Fig. 2 Graphene- TiO_2 photocatalyst^[12]

本文对二维材料的分类(石墨烯基和类石墨烯二维材料)、二维材料的制备(“自上而下”、“自下而上”)和二维材料的光催化应用(降解有机污染物、光解水制氢)进行了综述,并对二维材料在光催化领域的前景进行展望。

1 典型二维材料

1.1 石墨烯基二维材料

石墨烯自 2004 年由 Geim 和 Novoselov 通过撕胶带法在实验室中首次制备以来,因其出众的力学、热学、光学性质和表观特点,在光催化领域应用潜力凸显,引起了广泛关注^[14]。石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 的杂化方式形成的六角蜂窝状的平面薄膜,作为一种零带隙的半金属导体,具有超高的载流子迁移率和电子迁移率^[15-16],石墨烯的光谱吸收范围包括可见光^[17-18]以及长波红外^[19]甚至到太赫兹频率^[20];特殊的单原子层平面结构使其具备较高的透明度,保证了与其他催化剂复合的同时不影响光催化剂的光吸收潜力;比表面积大,可作为理想载体,其他光催化剂容易大面积均匀分散在其表面。Lutfi Kurnianditia Putri 等总结通过化学掺杂原子等手段改变石墨烯的

光电学性质,由零带隙的半金属转变为具有带隙的 p 型或 n 型半导体,因此它能够以半导体的性质复合其他光催化剂形成异质结^[21]。

1.2 类石墨烯二维材料

类石墨烯材料是二维单层或少层结构材料的统称,类石墨烯材料包括六方氮化硼、硅烯、过渡金属硫族化合物等,具体包括^[22-23]:层状范德华固体材料(六方氮化硼、层状金属硫族化合物、过渡金属氧化物、氧化钒衍生物、第四主族钙化物 CaGe_2 、 CaSi_2 等);层状离子固体材料(钙钛矿型阳离子交换层状氧化物、阴离子交换层状氧化物、金属氢氧化物的卤化物或氢氧根交换的层状材料);第 IV 主族类石墨烯材料(硅烯、锗烯、锡烯);IV 主族元素二元化合物;III-V 主族二元化合物;层状金属有机骨架化合物(MOFs)和层状共价有机骨架化合物(COFs)。

1.2.1 六方氮化硼(h-BN)

h-BN 是 N、B 原子等比例共价连接构成的类石墨烯六角结构,键长 0.250 4 nm,被称为“白石墨”^[24]。h-BN 是含有类似于石墨烯蜂巢晶格结构的直接带隙半导体,它对禁带宽度大致是 6 eV^[25]。超高的抗氧化性能和结构稳定性使 h-BN 纳米材料适用于氧化环境和制作抗氧化涂层等,但是 h-BN 无法直接作为

光电反应催化剂,需通过对低维数 h-BN 进行空位缺陷、掺杂或者氢原子修饰调节带隙,以实现其在催化领域的应用^[26-28]。

1.2.2 过渡金属硫族化物(TMDs)

TMDs 是由过渡金属元素和硫族元素 (S、Se 或 Te)组成的化合物,层与层之间以范德华力连接,过渡金属元素夹在硫族元素层之间。目前发现的 TMDs 已经超过 40 种,基本表达式为 MX_2 (其中 M 是过渡金属, X 是硫族元素)^[29]。TMDs 的显著特点是根据元素配位方式和层片堆叠顺序的不同,可形成多种晶体多型体,因其构成元素种类多,表现出多样的电子性质:从金属性到半导体性,从非磁性到磁性^[30]。TMDs 可通过从自然生长的矿物质^[31-32]或者人工合成的晶体^[33]上剥离,也可采用化学气相沉积法合成^[34-37]。目前研究最多的 TMDs (MoS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 和 WS_2) 具有典型的带隙可调节的特性,当其由体材料转变为单层时,能带由间接带隙转变为直接带隙,其中的 MoS_2 尤其引人注目。

MoS_2 具有六方晶系层状晶体结构,每个单元是 S-Mo-S 的“三明治”结构,常见晶型有 1T、2H 和 3R 型,常态下稳定存在的是 2H 晶型,2H 结构是每层按 (S-Mo-S') ABA 顺序堆叠形成的六方密堆积对称和三棱柱配位结构,此结构具有热稳定性。单层 MoS_2 的禁带宽度在 1.8 eV 左右,其自身可作为光催化剂使用,但是作为窄带隙半导体,其氧化能力不是很强^[38]。 MoS_2 作为助催化剂,其导带和价带的边缘电位比大多数光敏半导体高,半导体材料与 MoS_2 导带之间的电位差有助于促使电子从半导体转移至 MoS_2 ^[39]。值得注意的是, MoS_2 在析氢反应中可以作为贵金属的替代物,成为析氢反应的助催化剂^[40]。刘洋等对 MoS_2 的计算和实验结果表明,在很小的过电势下, MoS_2 具有催化析氢反应能力,析氢反应的活性点位在边缘区域空穴缺陷上^[22]。 MoS_2 的另一个缺陷是电子迁移速率不高,这主要由其结构特征决定,电子在其内部移动时,如果遇到比较庞大的金属原子时,电子会在其结构内部发生弹离,因此导致其迁移速度的减小。

1.2.3 石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)

$g-C_3N_4$ 作为半导体材料在催化方面的性能直到 2006 年才被发现,是第一种非金属有机半导体在光催化领域中被发现并且具有可见光响应的光催化材料^[41]。 $g-C_3N_4$ 存在 2 种结构,一种是具有周期性排列的碳原子空位的均三嗪亚单元密堆积结构,另一种是具有更大周期性空位的由叔胺基连接的三均三嗪亚单元密堆积结构^[42], $g-C_3N_4$ 由 C、N 2 种元素组成,不

会造成金属污染,环境友好性强,其带隙为 2.7 eV 左右。相对传统光催化剂 TiO_2 来说, $g-C_3N_4$ 能够吸收可见光产生电子和空穴,但是其带隙略宽,对可见光的利用程度较低。因此,一般通过掺杂改变导带、价带位置及带隙宽度能够增强对可见光的吸收。此外,由于 $g-C_3N_4$ 为聚合物材料,具有很高的激子结合能和较低结晶度,对光生电子-空穴对的迅速迁移和高效分离产生影响,从而导致其光催化过程量子效率偏低^[43],与其他光催化剂构建异质结构可有效实现光生载流子的分离,提高光催化性能。

1.2.4 黑磷(BP)

BP 是磷的同素异形体,呈单层褶皱的蜂巢结构,每个磷原子和其他 3 个磷原子成键,其中 3 个磷原子在同一平面,第 4 个则位于平行的相邻面上^[44]。BP 在平面内具有很大的各向异性,使得电子沿着面内垂直晶相的有效质量相差达到 11 倍之多^[45]。BP 的优点是具有灵活可调的直接带隙,这为光电器件提供了从可见跨越至中红外的宽光谱高效光电响应,弥补了石墨烯和过渡金属二硫化物之间的空隙,为晶体管器件提供了理想的平衡性能。但是 BP 的局限性是在大气环境中不稳定^[46]。

1.2.5 第 IV 主族类石墨稀材料

在现有的第四主族元素中,硅^[47]和锗^[48]被证明可以具有稳定的二维结构,因此成为类石墨烯材料中的一类。硅烯、锗烯和锡烯的结构与石墨烯类似,是由于石墨烯零带隙的不足而逐渐被研究人员重视所研究出来的,其中硅烯为单层硅原子的弯曲状蜂巢结构^[49],而锗烯是单层锗原子的平面状蜂巢结构^[50],锡烯是由单层锡原子取代碳原子组成的六角蜂巢结构。硅烯、锗烯和锡烯都具有结构起伏,这是因为晶格常数的增加减弱了原子间的 σ 键,晶格整体通过引入起伏,增大 π 键的重叠,从而使结构更加稳定。由于 σ 键减弱,硅烯、锗烯和锡烯的杨氏模量要远远小于石墨烯。值得关注的是,硅烯和锗烯是少有的几种至今还没有母体材料与之对应的二维材料。

1.2.6 金属有机骨架化合物(MOFs)和共价有机骨架化合物(COFs)

MOFs 是由金属离子或团簇通过与有机配体分子配位形成的一类多孔晶体化合物。依赖于配位剂和金属中心不同的配位类型,MOFs 可以形成具有不同空间群的晶体结构。例如镍钴双金属有机骨架化合物纳米片,其中 Co 和 Ni 原子分别与 6 个 O 原子形成配位八面体,在(200)晶面上沿[010]/[001]晶向共用棱或顶点形成层状结构^[51]。

COFs 是一种多孔的晶体材料,由轻质元素(C、

O、N、B 等)组成的有机单元共价连接组成。COFs 具有其他传统多孔材料如分子筛、多孔聚合物、MOFs 等无法比拟的优点,如低密度、高比表面积,易于修饰改性和功能化等,因此目前 COFs 材料在气体的储存与分离、非均相催化、储能材料、光电、传感以及药物递送等领域已经有了广泛的研究并展现出优异的应用前景。

1.2.7 层状双氢氧化物(LDHs)

LDHs 是一类由 2 种或 2 种以上金属元素组成的金属氢氧化物,结构是由主层板和层间的阴离子以及

水分子相互交叠构成,结构通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{m+}[A^{n-}]_{mn} \cdot yH_2O$,其中 M^{2+} 一般为 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 或 Ni^{2+} , M^{3+} 一般为 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 或 Mn^{3+} , A^{n-} 是用于平衡电荷的非框架负离子,如 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 。单片层由中心是金属离子、顶点为羟基的正八面体通过共用顶点连接而成,片层间为负离子和溶剂分子^[52]。由于阳离子(M^{2+} 或 M^{3+})和层间阴离子(A^{n-})的多样性,使(层数、层间距)易于裁剪、并且易于与其他材料复合实现功能化等优点,LDHs 在超级电容器、二次电池及催化等领域中表现出良好的应用前景,常见的二维光催化材料见图 3。

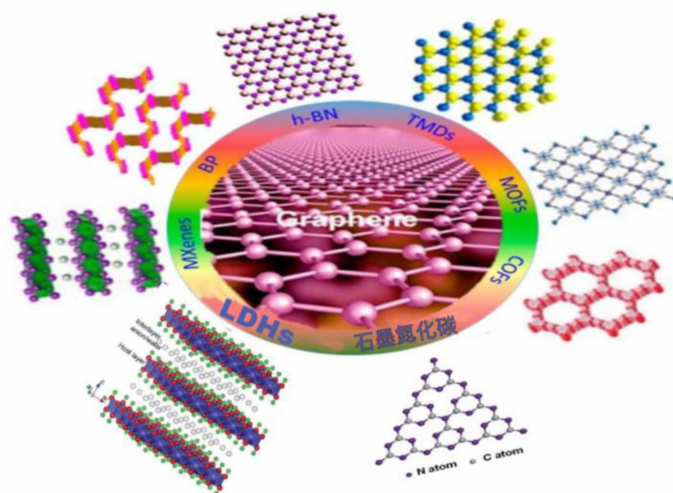


图 3 常见的二维光催化材料^[53]

Fig. 3 Common two-dimensional photocatalytic materials^[53]

2 二维光催化材料的制备

2.1 二维材料制备

二维材料的制备方法主要有两大类:自上而下法和自下而上法^[54]。

2.1.1 自上而下法

“自上而下”法包括微机械剥离、机械力辅助液体剥离、离子插入辅助液体剥离、离子交换辅助液体剥离、氧化辅助液体剥离和选择性刻蚀辅助液体剥离,如表 1 所列。“自上而下”法的应用前提是体相材料需具备层状结构,依赖于对于块状晶体的剥离得到较薄层状晶体,并且这些方法仅适用于剥离块状晶体得到较薄层状晶体。其中,最为传统的制备薄片材料的方法是微机械剥离,这是一种利用透明胶带破坏块状晶体片层之间微弱的范德华力,而不会破坏每层平面内的共价键来制备二维材料的方法。石墨烯可以从块状石墨上机械分离得到,这

种方法还可以用于其他二维材料,例如自然存在的辉钼矿^[55]以及人工合成的黑磷^[56]等。这种机械分离的方法可以得到适合基础研究的高质量材料,但不适合生产大尺寸的薄片及规模化生产。

2.1.2 自下而上法

“自下而上”法包括化学气相沉积法(CVD)和湿化学合成法,其中水/溶剂热合成法、二维模板合成法和软胶体模板合成法等属于湿化学合成法的思路,如表 2 所列。“自下而上”法依赖于在特定反应条件下前驱体的化学反应,原则上应用范围更广,即几乎所有类型的超薄二维材料都可能通过自下而上的方法得到,理论上更具有普适性。Won Bae Cho 等首次采用 CVD 法制备合成单层石墨烯薄膜,并应用于镁橄榄石激光器,获得了飞秒脉冲输出^[72]; Baek 等采用 CVD 法制造出高质量的单层石墨烯,调制深度为 1.8%,饱和强度为 $66.5 \mu J/cm^2$,非饱和损失小于 0.9%,研究表明石墨烯的调制深度以及饱和度会随着层数的变化而变化^[73]。

表 1 自上而下法制备二维材料

Table 1 Preparation of two-dimensional materials via top-down method

方法名称	制备原理	可制备材料	优点	缺点
微机械剥离	透明胶带破坏块状晶体片层之间微弱的范德华力	单层石墨烯 ^[57] , h-BN, MoS ₂ , NbSe ₂ ^[58]	制备过程未引入化学物质,可获得高结晶质量的材料	产率低,尺寸、形状和厚度不可控
声波辅助液相剥离	声波辅助产生的气泡在爆裂的过程中会伴随微射流和振动波产生集中拉应力	石墨烯 ^[59] , TMDs ^[60] , h-BN ^[61]	简单易行,成本低	剥离效率低、易引入缺陷和杂质
剪切力辅助液相剥离	转子-定子搅拌器产生的剪切力	石墨烯 ^[62] , h-BN, MoS ₂ , WS ₂ ^[63] 。	剥离效率高	暂无报道
化学插层	有机金属化合物作为离子源	MoS ₂ ^[64]	产率高	离子插入程度难控、试验环境要求高
电化学插层	金属箔作为离子源	石墨烯, h-BN, TMDs ^[65-66]	产率高	插层过程复杂、易引入杂质
阳离子交换辅助剥离	具有较大半径的阳离子替换层状晶体中半径相对较小的离子	TMDs ^[67-68]	高效,大批量	反应难以控制
阴离子交换辅助剥离	具有较大半径的阴离子替换层状晶体中半径相对较小的离子	LDHs ^[69]	高效,大批量	反应难以控制
氧化辅助液相剥离	氧化剂对石墨烯的氧化,导致石墨烯表面产生大量的含氧官能团	石墨烯基 ^[70]	生产效率高	适用范围窄,强氧化剂的实验和环境风险高
选择性刻蚀辅助液相剥离	刻蚀剂去除 MAX 相中的 A 原子层,声波辅助剥离得到 MXenes	MXenes ^[71]	高效、大批量	适用范围窄,刻蚀剂的实验和环境风险高

表 2 自下而上法制备二维材料

Table 2 Preparation of two-dimensional materials via bottom-up method

方法名称	制备原理	可制备材料	优点	缺点
化学气相沉积	将一种或几种气相前驱体循环通入反应炉中,在高温下基底表面发生反应或分解	石墨烯, MXenes, h-BN, TMDs ^[74-75]	可实现材料的高结晶度、高纯度和高产率制备,可控制材料尺寸、厚度和成分	高温、高真空、制备条件复杂成本高
湿化学合成	表面活性剂或聚合物辅助液相直接合成目标产物	非层状结构材料的制备 ^[76]	溶液可加工性、产率高、规模大和低成本	表面活性剂要求,难以获得均匀的单层纳米片
水/溶剂热合成	密闭条件下用水或溶剂作为反应介质	石墨烯基 ^[77]	产率高,成本低	可控性低
二维模板合成	利用制备的二维纳米材料作为模板用来合成非层状结构的二维纳米材料 ^[78-79]	CuS, CuSe ^[79]	将晶体生长限制在特定的尺寸范围内	横向尺度相对较小
低维纳米晶体的自组装	低维纳米晶体在组装中发生熔融,形成二维纳米材料 ^[80]	PbS ^[81]	有序且稳定	横向尺度相对较小

2.2 二维材料复合光催化剂制备

多种半导体催化剂被用来同二维材料构建半导体-二维材料复合光催化剂,主要包括金属氧化物(TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O 等)、金属硫化物(ZnS, CdS)及卤化银(AgCl, AgBr)等,制备方法主要有原位合成法、溶液混合法、水热法。以半导体-石墨

烯结为例,原位合成法是在含有石墨烯或者氧化石墨的体系中合成半导体纳米材料,按石墨烯的形成过程可分为 3 类:前石墨烯化制备过程,同步石墨烯化制备过程和后石墨烯化制备过程^[82]。溶液混合法的制备是基于 2 种材料独立合成后进行混合,制备过程的关键是选择合适的混合比例和分散液,其最大的优点就

是可较好地控制半导体材料的形貌尺寸。其他制备方法还有溶胶-凝胶法、挥发诱导自组装等^[83]。RICHARD 等构建 g-C₃N₄/ZrS₂ 异质结,具有良好的可见光响应,其光吸收响应可移动至 550 nm 处,高于 g-C₃N₄ 的 350 nm 光响应^[84]。白力诚等利用黑磷与金属铂之间的金属 π 相互作用,将吸附在表面的铂离子进行原位还原,形成二维黑磷/超小铂纳米异质结构^[85]。相比于原始黑磷纳米片,Pt/BP 异质结具有良好的稳定性和广泛的吸附范围,可扩展到红外光区(>1 800 nm)。利用飞秒泵浦探针显微光学系统和原位 XPS 证实 Pt/BP 异质结的超快光生电子迁移(0.11 ps)和半导体金属异质结中 Pt 的有效电子积累。独特的性能使 Pt/BP 在模拟太阳光照射下具有显著的光催化性能。Li Yaguang 等利用氧化石墨烯的氧团簇限域氧化 Ru 前驱体,制备出具有本征氧缺位

的 RuO₂ 与石墨烯的二维异质结高效催化剂 (D-RuO₂/G)^[86]。该二维结构具有 9 nm 的超薄厚度、125 m²/g 的高比表面积和 4 Ω 级别的低电阻。当电流密度是 10 mA/cm² 时,该催化剂在酸性和碱性电解液中过电位仅为 169 mV 和 175 mV,在 270 mV 时的水氧化转换频率分别为 1.07,1.25 s⁻¹,在酸性和碱性电解质在 10 mA/cm² 时的总过电势为 344 mV,是目前报道的最优越的全 pH 析氧电催化剂。

3 二维材料在光催化领域的应用

光催化技术不仅可以用来降解有机污染物,还可用于生产清洁能源(如光解水制氢),表 3 总结了有关半导体-二维材料异质结在污染物降解和光解水制氢等领域的研究进展。

表 3 二维材料光催化剂的应用和性能
Table 3 Application and performance of two-dimensional materials as photocatalysts

复合材料	制备方法	应用	光源	光催化活性	参考文献
TiO ₂ -氧化石墨烯	溶胶凝胶法	降解活性艳红	紫外光	95.2%	[87]
磁性氧化石墨烯-TiO ₂	溶胶凝胶法	降解活性艳红	紫外光	97.9%	[88]
	静电自组装法				
Cu ₂ O-TiO ₂ -石墨烯	葡萄糖还原法	降解罗丹明 B	可见光	79%	[89]
	抗坏血酸还原法				
MoS ₂ /BiOI	水热法	降解罗丹明 B	可见光	95.2%	[90]
ZnO-MoS ₂	水热法	降解酚红	紫外光	93%	[91]
			可见光	90%	
TiO ₂ -rGO	溶剂热合成法	去除 Cr(VI)	可见光	96%	[92]
Ti ₃ C ₂ /PCN	超声剥离法	去除苯酚	可见光	98	[93]
TiO ₂ -石墨烯	原位生长法	降解罗丹明 B	紫外光	>95%	[94]
TiO ₂ -氧化石墨烯	溶剂热法	降解甲基橙	紫外光	>90%	[95]
Bi ₂ O ₂ CO ₃ -BiOCl	原位生长法	降解罗丹明 B	可见光	98%	[96]
TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ /MoS ₂	溶剂热合成法	降解甲基橙	模拟太阳光	96.5%	[97]
TiO ₂ /GR	水热法	制氢	高压汞灯	140 μ mol/(g·h)	[98]
TiO ₂ /MoS ₂	水热法	制氢	紫外光	1.6 mmol/(g·h)	[99]
Ni ₂ P/CdS	液相剥离法	制氢	可见光	17.95 mmol/(g·h)	[100]
g-C ₃ N ₄ 纳米片	液相剥离法	制氢	可见光	93 μ mol/(g·h)	[101]
MoS ₂ /CdS	超声法	制氢	模拟太阳光	174 mmol/(g·h)	[102]

光催化技术的核心就是光反应生成的电子-空穴对,其中电子发生还原反应,而空穴进行氧化反应。光催化反应在污染物降解和光解水制氢机理方面的差异主要如下,氧化降解难分解的有机污染物属于降低能垒的反应,吉布斯自由能会降低, $\Delta G < 0$,是一种不可逆的放热反应。而光解水制氢是一种升高能垒的反应,吉布斯自由能升高, $\Delta G > 0$,通过吸收热量把光能转变成化学能^[103]。

3.1 光催化降解有机污染物

近年来,为解决城市、农业和工业产生的一些废水和废气,各种光催化技术已经广泛应用于降解环境中的有机污染物,例如空气净化和污水净化等^[104-107]。而二维复合材料因其具有良好的染料吸附能力、大的比表面积、宽的光吸收范围以及加速的电荷传输和分离性能已被广泛应用于环境污染物的光催化降解领域。

Zhao Shanshan 等设计 $g-C_3N_4$ 和 TiO_2 组成的二维纳米复合材料,结果发现 $g-C_3N_4$ 可以吸收波长高达 450 nm 的可见光, $g-C_3N_4/TiO_2$ 在紫外光区和可见光区域的光响应性能明显得到提高^[108]。同时 $g-C_3N_4/TiO_2$ 的光催化活性也得到提高,60 min 内的苯酚去除率为 96.6%,显著高于单独的 $g-C_3N_4$ (79.5%) 和 TiO_2 (65.9%)。孙洋洋采用溶胶凝胶法制备了不同质量比的 TiO_2 /氧化石墨烯复合光催化材料,紫外灯照射 2 h 活性艳红的降解率达到 95.23%,高于纯 TiO_2 的 85% 左右的降解率^[87]。 TiO_2 /氧化石墨烯复合材料表现出良好的光吸收能力,石墨烯一方面提高了复合材料对污染物的吸附能力,另一方面其良好的导电性抑制了电子和空穴的复合。

林岳通过水热法制备了石墨烯- TiO_2 - Fe_3O_4 三元复合材料,以降解罗丹明 B 为光催化活性评价指标,结果表明石墨烯- TiO_2 - Fe_3O_4 三元复合材料在 20 min 就可以 100% 降解罗丹明 B,而单纯的 TiO_2 纳米颗粒在 30 min 对罗丹明 B 的降解率仅为 40%^[88]。石墨烯的存在可有效转移 TiO_2 产生的光生电子,显著抑制 Fe_3O_4 纳米颗粒的光溶解现象;另外 Fe_3O_4 的存在能够实现光催化剂的磁回收,因此石墨烯- TiO_2 - Fe_3O_4 三元光催化剂显示出较高的光催化性能、良好的催化稳定性和良好的磁回收重复利用性能。刘静华分别通过葡萄糖还原法和抗坏血酸还原法制备了 Cu_2O - TiO_2 -石墨烯材料,通过复合材料光催化降解罗丹明 B 发现 Cu_2O 修饰明显增强了 TiO_2 在可见光范围的光催化性能,石墨烯的引入使得罗丹明 B 吸

附到催化剂表面变得更容易,并且石墨烯良好的电子传输性能,使得光生电子能够快速转移,也促进了光催化反应的进行^[89]。

Li Xiaowei 等采用水热法制备了 $MoS_2/BiOI$ 复合催化剂,当 MoS_2 含量(质量分数)为 0.5% 时,催化剂对罗丹明 B 的降解效率为 95.2%,高于纯的 $BiOI$ 催化剂被可见光照射 60 min 后 63.2% 的降解率,同时通过自由基检测实验证明空穴是光催化降解污染物过程中的关键活性物质^[90]。Xu Yuanguo 等通过水热法和静电驱动自组装技术将 $g-C_3N_4$ 和 CNT 结合在一起形成 CNT/ $g-C_3N_4$ 复合材料。以亚甲基蓝染料溶液的光催化降解为分子探针,结果表明,亚甲基蓝的光催化降解性能顺序为 CNT/白色 C_3N_4 复合材料(降解速率常数 $1.636\ h^{-1}$) > C_3N_4 (降解速率常数 $0.687\ h^{-1}$) > CNT/ C_3N_4 (降解速率常数 $0.662\ h^{-1}$) > 白色 C_3N_4 (降解速率常数 $0.201\ h^{-1}$)^[109]。Caia 等使用静电自组装技术首次合成 Ag_3PO_4/Ti_3C_2 光催化剂,在可见光照射下,该催化剂对 2,4-二硝基苯酚有明显降解作用。 Ag_3PO_4/Ti_3C_2 降解 2,4-二硝基苯酚的表观速率常数是 Ag_3PO_4/RGO 的 2.5 倍,是 Ag_3PO_4 的 10 倍。同时 Ag_3PO_4/Ti_3C_2 具有优异的稳定性^[110]。Yan 等通过铈热处理方法制备了具有可见光响应的 C_3N_4-TaON 有机-无机复合光催化剂,显示出对罗丹明 B 优异的光催化降解性能^[111]。在可见光照射 80 min 后 $TaON$ 对罗丹明 B 的去除率为 34%,而 C_3N_4-TaON 复合光催化剂在可见光照射 50 min 后对罗丹明 B 的去除率为 100%。Ganesh Prasad Awasthi 等通过简单的水热法制备了 MoS_2 /花状 ZnO 异质结,结果表明 MoS_2/ZnO 复合光催化剂在可见光以及紫外光下均具有较高的光催化活性(酚红降解率 > 90%),与纯的 MoS_2 和 ZnO 相比, MoS_2/ZnO 复合材料表现出更高的光催化活性和稳定性,同时研究发现在 MoS_2/ZnO 复合材料中, MoS_2 的量对其光催化活性有显著影响^[91]。Shaikh 等用二甲基甲酰胺(DMF)在一步溶剂热合成法下得到了 TiO_2-rGO 二元催化剂,该材料在可见光下表现出良好的 Cr(VI) 光还原性,当 rGO 的用量在 1% 时, TiO_2-rGO 复合光催化剂对 Cr(VI) 最大去除率为 96%,高于在相同条件下无明显催化活性的原始 TiO_2 ^[92]。Liu Ning 等采用简单的真空过滤,经超声剥离法制备了 2D/2D Ti_3C_2 /多孔 $g-C_3N_4$ 纳米层复合范德华(VDW)异质结构光催化剂(Ti_3C_2/PCN)。 Ti_3C_2/PCN 复合材料具有优异的日光催化性能,去除苯酚率达 98%。此外, Ti_3C_2 作为一种良好的电子存

储材料,可以在光照下存储多余的光生电子,并在黑暗条件下暴露于电子受体后释放它们。因此,即使没有阳光,夜间的光催化反应也可将32%的苯酚分解^[93]。

3.2 光解水制氢

氢能因其能量密度大、绿色清洁以及可回收利用等优点而被视为清洁燃料,将水通过光催化分解为氢被认为是解决全球能源和环境问题的重要解决方案^[112]。

首先是石墨烯制氢方面,王玉营等研究了不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响,发现使用一步水热法对乙二胺和氧化石墨烯进行胺缩合反应,得到的染料敏化光催化剂在2 h内可生成1 308.6 μmol 的氢气,是未处理催化剂的析氢率1.9倍^[113]。牛海涛采用水热合成法制备S掺杂 TiO_2 /石墨烯(GR)催化剂进行光解水制氢,在高压汞灯条件下,显示S掺杂比例是4%、rGO原子分数是0.4%时,产氢率最高可达140 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ^[98]。朱柏林利用氧化石墨烯和 MoS_2 纳米片层等原料,采用原位生长法制备了 $\text{GO}/\text{MoS}_2/(\text{ZnS}/\text{CdS}/\text{Cd}_3\text{Zn}_{1-x}\text{S})$ 三元复合材料,通过真空条件下制氢产量对其进行光催化性能评价(产率1.6 $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$),发现复合材料中石墨烯可有效地转移光生电子,抑制电子-空穴对复合, MoS_2 可提供高活性的制氢反应点,二者共同作为助催化剂有效提高了材料的光催化性能^[99]。

然后是类石墨烯制氢方面,Lin Bo等合成一种新型的2D/2D $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米薄片@ ZnIn_2S_4 纳米叶,通过简单的一步表面活性剂辅助溶剂热法在 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面原位生长独特的 ZnIn_2S_4 纳米叶,构建出新颖的高速电荷转移纳米通道,这种复合光催化剂在光催化析氢反应中析氢率可达2.78 $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,是单一的 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 ZnIn_2S_4 纳米片的69.5倍和1.9倍^[114]。Liu Chun等采用液相剥离法和退火后工艺相结合的方法,制备了负载在超薄CdS上的 Ni_2P 纳米片(NSS)的2D/2D $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CdS}$ 异质结。可见光下的光催化析氢性能研究表明,较优的2D/2D $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CdS}$ 异质结在以乳酸为牺牲剂的条件下,光催化析氢速率是17.95 $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,比纯CdS高6倍^[100]。Yang Shubin等通过液相剥离法得到 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米片,具有大的纵横比、较高的表面积(384/ $\text{m}^2\cdot\text{g}$)和丰富的氮原子活性位点,不仅为析氢提供丰富的反应位点,而且提高了电荷的分离能力,降低光生电子-空穴对

复合率^[101]。在水/三乙醇胺溶液中测量了 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米片的可见光下析氢活性,结果表明 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米片在420 nm处纳米片光催化剂的表观量子产率为3.75%,催化剂的平均析氢速率为93 $\mu\text{mol}/\text{h}$,这远远高于大块的 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的析氢速率(10 $\mu\text{mol}/\text{h}$)。Shahid Iq bal等首次报道了 MoS_2/CdS 范德华异质结光解水产氢,结果表明 MoS_2/CdS 范德华异质结的形成能够有效的提高电荷分离和转移效率,显著增强光催化剂的产氢性能,在420 nm处获得66%的表观量子产率,同时 MoS_2/CdS 范德华异质的产氢速率达到140 $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ^[115]。Praveen Kumar等通过超声法合成了 MoS_2 纳米片和CdS的复合催化剂 MoS_2/CdS ,当 MoS_2 含量质量分数为6%时复合光催化剂的产氢速率为174 $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,高的产氢效率归因于 MoS_2 纳米片有效的促进了电荷的分离和提高了复合催化剂的比表面积^[102]。

4 结束语

本文对二维材料光催化剂和半导体-二维材料光催化剂的研究进展进行了综述,首先介绍了二维材料的分类和基本性质,包括石墨基二维材料和类石墨烯二维材料(六方氮化硼、过渡金属硫族化物、石墨相氮化碳、黑磷、第IV主族类石墨稀材料、金属有机骨架化合物和共价有机骨架化合物、层状双氢氧化物);其次对二维材料光催化剂和半导体-二维材料光催化剂的制备进行总结,重点介绍二维材料的“自上而下”和“自下而上”制备策略;最后对二维材料光催化剂和半导体-二维材料光催化剂在环境和能源领域的应用进行总结,包括光催化降解有机污染物和光解水制氢。

然而,尽管二维材料光催化剂和半导体-二维材料光催化剂取得了一定的进展,但是关于二维材料光催化的发展还初步停留在实验室小试阶段,远远达不到工业化标准。有关二维材料光催化剂的研究下一步应集中在以下5个方面:①在确保材料稳定的基础上提高其光催化活性,发展最佳改良技术。②复合材料中考虑引入二维材料为助催化剂,来降低光催化反应中电子-空穴对的复合率以及拓宽材料的光响应范围,研究高效多样的合成方法。③高质量、低成本二维材料的批量化制备,是实现二维材料广泛应用的基础。④利用新的表征手段和理论模拟运算技术,从微观和瞬态两个方面阐明光催化机理,特别是探针在线检测

光催化过程中的活性氧自由基。⑤明确二维材料光催化剂和半导体-二维材料光催化剂的结构和光催化降解有机污染物/光解水制氢活性之间的构效关系,为高效光催化剂和光催化体系的设计提供必要的理论指导。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] GOLE J L, STOUT J D, BURDA C, et al. Highly efficient formation of visible light tunable $\text{TiO}_2\text{-N}_x$ photocatalysts and their transformation at the nanoscale[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1230-1240.
- [3] 杨传玺, 董文平, 王炜亮, 等. 导电聚合物改性 TiO_2 光催化剂合成及应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(1): 226-228.
- [4] 魏龙福, 余长林. 石墨烯/半导体复合光催化剂的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2013, 4(3):34-39.
- [5] 黄瑞宇, 罗序燕, 赵东方, 等. 银掺杂二氧化钛及其光催化性能研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(2):67-72.
- [6] 杨传玺, 董文平, 乔光明, 等. 二氧化钛改性及应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(10): 27-29.
- [7] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Graphene-based semiconductor photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 782-796.
- [8] 管美丽. 二维超薄卤氧化铋半导体纳米材料的可控制备及其光催化性质研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2014.
- [9] 李能, 孔周舟, 陈星竹, 等. 新型二维材料光催化与电催化研究进展[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(7):735-747.
- [10] 於逸骏, 张远波. 从二维材料到范德瓦尔斯异质结[J]. *物理*, 2017, 46(4): 205-213.
- [11] 方华斌. 基于二维纳米材料的光催化剂设计、制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2018.
- [12] WILLIAMS G, SEGER B, KAMAT P V. TiO_2 -graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(7): 1487-1491.
- [13] THOMAS J M, GERALD J M, BRIAN W P, et al. Molecular-level electron transfer and excited state assemblies on surfaces of metal oxides and glass[J]. *Inorganic Chemistry*, 1994, 33(18), 3952-3964.
- [14] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666-669.
- [15] 熊厚冬, 陈洋, 王磊, 等. 氧化石墨烯修饰 FeSiCr 纳米复合材料的微波吸收性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(3): 44-51.
- [16] VELASCO J, JING L, BAO W, et al. Transport spectroscopy of symmetry-broken insulating states in bilayer graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7: 156-160.
- [17] XIA F, MUELLER T, GOLIZADEH-MOJARAD R, et al. Photocurrent imaging and efficient photon detection in a graphene transistor[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(3): 1039-1044.
- [18] FREITAG M, LOW T, AVOURIS P. Increased responsivity of suspended graphene photodetectors[J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (4): 1644-1648.
- [19] ZHANG Y Z, LIU T, MENG B, et al. Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector[J]. *Nature Communications*, 2013(4): 1811.
- [20] LOW T, AVOURIS P. Graphene plasmonics for terahertz to mid-infrared applications[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1086-1101.
- [21] PUTRI L K, ONG W J, CHANG W S, et al. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: a review[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358(2015):2-14.
- [22] 刘洋. 基于二维纳米 MoS_2 和石墨烯的光催化剂的制备及其产氢性能研究[D]. 大连:大连理工大学, 2014.
- [23] TURNER J A. A realizable renewable energy future[J]. *Science*, 1999, 285(5428): 687-689.
- [24] LIN L, FENG Y P, SHEN Z X, et al. Structural and electronic properties of h-BN[J]. *Physical Review B*, 2003, 68(10): 104102.
- [25] WATANABE K, TANIGUCHI T, KANDA H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(6): 404-409.
- [26] ZENG H B, ZHI C Y, ZHANG Z H, et al. "White graphenes": boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 5049-5055.
- [27] AZEVEDO S, KASCHNY J R, CASTILHO C M C, et al. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer[J]. *European Physical Journal B*, 2009, 67(4): 507-512.
- [28] ZHOU J, WANG Q, SUN Q, et al. Electronic and magnetic properties of a BN sheet decorated with hydrogen and fluorine [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(8):85442-85442.
- [29] NOVOSELOV K S, MISHCHENKO A, CARVALHO A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures [J]. *Science*, 2016, 353(6298): aac9439.
- [30] 马衍东. 分子纳米链和二维材料的电子结构及相关性质的第一性原理研究[D]. 济南:山东大学, 2014.
- [31] MAK K F, LEE C, HONE J, et al. Atomically thin MoS_2 : A new direct-gap semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105 (13): 136805-136805.
- [32] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Single-layer MoS_2 transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [33] REALE F, SHARDA K, MATTEVI C. From bulk crystals to atomically thin layers of group VI-transition metal dichalcogenides vapour phase synthesis[J]. *Applied Materials Today*, 2016(3): 11-22.
- [34] LEE Y H, ZHANG X Q, ZHANG W, et al. Synthesis of large-area MoS_2 atomic layers with chemical vapor deposition [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2320-2325.
- [35] SHAW J C, ZHOU H L, CHEN Y, et al. Chemical vapor deposition growth of monolayer MoSe_2 nanosheets[J]. *Nano Research*, 2014, 7 (4): 511-517.
- [36] ZHOU H, WANG C, SHAW J C, et al. Large area growth and electrical properties of p-type WSe_2 atomic layers [J]. *Nano*

- Letters, 2014, 15(1): 709–713.
- [37] KANG K, XIE S, HUANG L, et al. High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity [J]. Nature, 2015, 520(7549): 656–660.
- [38] M ATTHEW D J, NGOC H H, NOTLEY S M, et al. Aqueous dispersions of exfoliated molybdenum disulfide for use in visible-light photocatalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(23): 12751–12756.
- [39] GE L, HAN C C, XIAO X L, et al. Synthesis and characterization of composite visible light active photocatalysts MoS_2 -g- C_3N_4 with enhanced hydrogen evolution activity[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(17): 6960–6969.
- [40] ZONG X, YAN H, WU G, et al. Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(23): 7176–7177.
- [41] GOETTMANN F, FISCHER A, ANTONIETTI M, et al. Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for friedel-crafts reaction of benzene [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(27): 4467–4471.
- [42] THOMAS A, FISCHER A, CARLSSON J M, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(41): 4893–4908.
- [43] 马小帅, 陈范云, 张萌迪, 等. g- C_3N_4 基光催化剂的制备和应用[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(3): 42–52.
- [44] BROWN A, RUNDQVIST S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus [J]. Acta Crystallographica, 1965, 19(4): 684–685.
- [45] LING X, WANG H, HUANG S, et al. The renaissance of black phosphorus[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, 112(15): 4523–4530.
- [46] FAVRON A, GAUFRES E, FOSSARD F, et al. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus [J]. Nature Materials, 2015, 14(8): 826–832.
- [47] AUFRAY B, KARA A, VIZZINI S, et al. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag (110): a possible formation of silicene[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(18): 183102.
- [48] CAHANGIROV S, TOPSAKAL M, AKTUERK E, et al. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium[J]. Physical Review Letters, 2009, 102(23): 236804.
- [49] TAO L, CINQUANTA E, AKINWANDE D, et al. Silicene field-effect transistors operating at room temperature[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(3): 227–231.
- [50] DÁVILA, M E, XIAN L, CAHANGIROV S, et al. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene[J]. New Journal of Physics, 2014, 16(9): 3579–3587.
- [51] ZHAO S L, WANG Y, DONG J C, et al. Ultrathin metal-organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution[J]. Nature Energy, 2016(1): 16184.
- [52] ZHAO M Q, ZHANG Q, HUANG J Q, et al. Hierarchical nanocomposites derived from nanocarbons and layered double hydroxides—properties, synthesis, and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(4): 675–694.
- [53] 刘志伟, 张斌, 陈彧. 二维纳米材料及其衍生物在激光防护领域中的应用[J]. 物理学报, 2020(8): 1–33.
- [54] MA R, LIU Z, LI L, et al. Exfoliating layered double hydroxides in formamide: a method to obtain positively charged nanosheets[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(39): 3809–3813.
- [55] TAN C, ZHANG H. Wet-chemical synthesis and applications of non-layer structured two-dimensional nanomaterials [J]. Nature Communications, 2015(6): 7873.
- [56] LI L, YU Y, YE G, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2014(9): 372–377.
- [57] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666–669.
- [58] NOVOSELOV K S, JIANG D, GEIMA K, et al. Two-dimensional atomic crystals [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102(30): 10451–10453.
- [59] HERNANDEZ Y, NICOLosi V, COLEMAN J N, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(9): 563–568.
- [60] COLEMAN J N, LOTYA M, NICOLosi V, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568–571.
- [61] LIN Y, WILLIAMS T V, CONNELL J W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(1): 277–283.
- [62] PATON K R, VARRLA E, COLEMAN J N, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids[J]. Nature Materials, 2014, 13(6): 624–630.
- [63] VARRLA E, BACKES C, COLEMAN J N, et al. Large-scale production of size-controlled MoS_2 nanosheets by shear exfoliation[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(3): 1129–1139.
- [64] ZHENG J, ZHANG H, DONG S, et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide[J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 2995.
- [65] ZENG Z, YIN Z, ZHANG H, et al. Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(47): 11093–11097.
- [66] ZENG Z, SUN T, ZHANG H, et al. An effective method for the fabrication of few-layer-thick inorganic nanosheets [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51 (36): 9052–9056.
- [67] MA R, SASAKI T. Nanosheets of oxides and hydroxides: ultimate 2D charge-bearing functional crystallites[J]. Advanced Materials, 2010, 22(45): 5082–5104.
- [68] FRINDT R F, YANG D, WESTREICH P. Exfoliated single molecular layers of $\text{Mn}_{0.8}\text{PS}_3$ and $\text{Cd}_{0.8}\text{PS}_3$ [J]. Journal of Materials

- Research, 2005, 20(05): 1107–1112.
- [69] WANG Q, O'HARE, DERMOT. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 4124–4155.
- [70] ZHU Y, POTTS J R, RUOFF R S, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications [J]. Advanced Materials, 2010, 22(35): 3906–3924.
- [71] NG V M H, HUANG H, KONG L B, et al. Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: synthesis and applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(7): 3039–3068.
- [72] CHO W B, KIM J W, LEE H W, et al. High-quality, large-area monolayer graphene for efficient bulk laser mode-locking near 125 μm [J]. Optics Letters, 2011, 36(20): 4089–4091.
- [73] BAEK I H, LEE H W, BAE S, et al. Efficient mode-locking of sub-70-fs Ti:Sapphire laser by graphene saturable absorber[J]. Applied Physics Express, 2012, 5(3): 032701.
- [74] YU J, LI J, CHANG H, et al. Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition [J]. Chemical Science, 2015, 6(12): 6705–6716.
- [75] XU C, WANG L, REN W, et al. Large-area high-quality 2D ultrathin Mo₂C superconducting crystals[J]. Nature Materials, 2015, 14(11): 1135–1141.
- [76] TAN C, ZHANG H. Wet-chemical synthesis and applications of non-layer structured two-dimensional nanomaterials [J]. Nature Communications, 2015(6): 7873.
- [77] SHI W D, SONG S Y, ZHANG H J. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(13): 5714–5743.
- [78] HUANG X, LI S Z, HUANG Y Z, et al. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures [J]. Nature Communications, 2011, (2): 292.
- [79] WU X J, HUANG X, LIU J, et al. Two-dimensional CuSe nanosheets with microscale lateral size: synthesis and template-assisted phase transformation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53, 5083–5087.
- [80] ACHARYA S, DAS B, THUPAKULA U, et al. A bottom-up approach toward fabrication of ultrathin PbS sheets [J]. Nano Letters, 2013, 13: 409–415.
- [81] SCHLIEHE C, PELLETIER M, JANDER S, et al. Ultrathin PbS sheets by two-dimensional oriented attachment [J]. Science, 2010, 329(5591): 550–553.
- [82] 黄飞, 蒲雪超, 冉濛, 等. 二硫化钼纳米材料在光催化应用中的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(15): 12–18.
- [83] LAMBERT T N, CHAVEZ C A, BELL N S, et al. Large area mosaic films of grapheme-titania: self-assembly at the liquid-air interface and photo-responsive behavior[J]. Nanoscale, 2011, 3(1): 188–191.
- [84] RICHARD L M. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(7): 2646–2687.
- [85] BAI L C, WANG X, TANG S B, et al. Black phosphorus/platinum heterostructure: a highly efficient photocatalyst for solar-driven chemical reactions[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1803641.
- [86] LI Y G, WANG Y, LU J M, et al. 2D intrinsically defective RuO₂/graphene heterostructures as all-pH efficient oxygen evolving electrocatalysts with unprecedented activity[J]. Nano Energy, 2020, 78: 105185.
- [87] 孙洋洋. 磁性氧化石墨烯/TiO₂复合光催化剂的制备及其光催化降解染料废水的研究[D]. 西安:长安大学, 2015.
- [88] 林岳. 石墨烯-半导体复合材料的设计、制备与性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2012.
- [89] 刘静华. 石墨烯基纳米半导体异质结材料的制备及光催化性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2012.
- [90] LI X W, XIA J X, ZHU W S, et al. Facile synthesis of few-layered MoS₂ modified BiOI with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 511: 1–7.
- [91] AWASTHI G P, ADHIKARI S P, KO S, et al. Facile synthesis of ZnO flowers modified graphene like MoS₂ sheets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and antibacterial properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 682: 208–215.
- [92] S HAIKH A, MISHRA S P, MOHAPATRA P, et al. One-step solvothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced visible light photoreduction of Cr (VI)[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19(6):206.
- [93] LIU N, LU N, YU H T, et al. Efficient day-night photocatalysis performance of 2D/2D Ti₃C₂/Porous g-C₃N₄ nanolayers composite and its application in the degradation of organic pollutants[J]. Chemosphere, 2020, 246: 125760.
- [94] LIANG Y, WANG H, CASALONGUE H S, et al. TiO₂ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials[J]. Nano Research, 2010, 3(10): 701–705.
- [95] 周琪. 石墨烯基二氧化钛纳米复合材料的制备与光催化性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2014.
- [96] YU L, ZHANG X, LI G, et al. Highly efficient Bi₂O₃/BiOCl photocatalyst based on heterojunction with enhanced dye-sensitization under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 301–309.
- [97] ZHANG W, XIAO X, LI Y, et al. Liquid-exfoliation of layered MoS₂ for enhancing photocatalytic activity of TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst and DFT study [J]. Applied Surface Science, 2016, 389(15): 496–506.
- [98] 牛海涛. S 掺杂 TiO₂/石墨烯复合催化剂制备及光催化分解水制氢[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2014.
- [99] 朱柏林. 石墨烯/二硫化钼/硫化物复合光催化剂的制备及性能研究[D]. 厦门:华侨大学, 2014.
- [100] LIU C, XIONG M, CHAI B, et al. Construction of 2D/2D Ni₂P/CdS heterojunctions with significantly enhanced photocatalytic H₂ evolution performance [J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(24): 6929–6937.
- [101] YANG S B, GONG Y, ZHANG J, et al. Exfoliated graphitic

- carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (17): 2452–2456.
- [102] KUMAR D P, HONG S, D A R, et al. Noble metal-free ultrathin MoS_2 nanosheet-decorated CdS nanorods as an efficient photocatalyst for spectacular hydrogen evolution under solar light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016(4): 18551–18558.
- [103] 张宝娣. 光解水催化剂的第一性原理研究[D]. 南京:南京师范大学, 2020.
- [104] YU J, YU J C, LEUNG K P, et al. Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 217(1): 69–78.
- [105] YU J, WANG W, CHENG B, et al. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 powders by hydrothermal surface fluorination treatment[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(16): 6743–6750.
- [106] YU J, SU Y, CHENG B. Template-free fabrication and enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro-mesoporous titania[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 17(12): 1984–1990.
- [107] YU J, DAI G, HUANG B. Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO_2 nanotube arrays[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(37): 16394–16401.
- [108] ZHAO S S, CHEN S, YU H, et al. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 99(8): 50–54.
- [109] XU Y G, XU H, WANG L, et al. The CNT modified white C_3N_4 composite photocatalyst with enhanced visible-light response photoactivity[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(21): 7604–7613.
- [110] CAIA T, WANG C L, LIUA Y, et al. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene interface materials as a schottky catalyst with enhanced photocatalytic activities and anti-photocorrosion performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 545–554.
- [111] YAN S C, LV S B, LI Z S, et al. Organic-inorganic composite photocatalyst of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and TaON with improved visible light photocatalytic activities. [J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39: 1488–1491.
- [112] YU J, HAI Y, JARONIEC M. Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(1): 223–228.
- [113] 王玉营, 陈建彪, 张旭强, 等. 不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响[J]. *分子催化*, 2020, 34(189): 8–14.
- [114] LIN B, LI H, AN H, et al. Preparation of 2D/2D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet/ ZnIn_2S_4 nanoleaf heterojunctions with well-designed high-speed charge transfer nanochannels towards high efficiency photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 542–552.
- [115] IQBAL S, PAN Z W, ZHOU K B. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from in situ formation of few-layered MoS_2/CdS nanosheet-based van der Waals heterostructures[J]. *Nanoscale*, 2017, 9: 6638–6642.