

用于光催化全解水的二维高分子材料研究进展

张 杭, 王 磊, 徐航勋

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 中国科学院软物质化学重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 通过仿生光合作用将太阳能转化为可储存、可运输的化学燃料是解决全球能源危机和环境问题的有效途径之一。高分子半导体因其电子结构可以简单地从分子水平上进行调控和设计, 近几年来在光催化领域展现出广阔的应用前景。由于具有二维平面结构的共轭高分子半导体具有大的比表面积, 丰富的表面活性位点和高效的光生电子/空穴分离能力, 并且可以方便地形成异质结构等独特的性质, 使其在光催化分解水-领域的应用逐渐引人关注。本文重点介绍了二维高分子半导体在光催化全解水领域应用的最新研究进展, 着重讨论了目前用于调控二维高分子材料能带结构和表面活性位点的方法, 并展望二维高分子材料在光催化全解水研究中所存在的机遇和挑战。

关键词: 二维高分子; 共轭高分子; 光催化; 水分解; 太阳能转换

中图分类号: O63

文献标志码: A

Recent Progress in Developing Two-Dimensional Polymers for Photocatalytic Overall Water Splitting

ZHANG Hang, WANG Lei, XU Hang-xun

(CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Converting solar energy into storable and transportable chemical fuels through artificial photosynthesis represents one of the most promising solutions to address the global energy crisis and environmental issues. The key to realize artificial photosynthesis is to develop low-cost, efficient, and durable photocatalysts with potential to scalable synthesis. Recently, semiconducting polymers have emerged as a new class of photocatalysts for various photocatalytic applications as their electronic structures can be conveniently designed and controlled at a molecular level. Moreover, due to the unique two-dimensional (2D) planar structure, 2D polymer nanosheets stand out as the most intriguing polymeric materials for photocatalytic energy conversion. Compared to polymer photocatalysts with other dimensions, the 2D structure offers many distinct features such as high surface areas, abundant surface active sites, efficient charge separation, and facile formation of heterostructures with other materials. Here, we highlights recent progress in developing 2D polymers for photocatalytic overall water splitting.

收稿日期: 2018-07-31

基金项目: 国家自然科学基金(21474095) 和国家重点研发计划(2017YFA0207301)资助项目

作者简介: 张 杭 (1992), 男, 山东滕州人, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子材料。E-mail: hzhang26@mail.ustc.edu.cn

通信联系人: 徐航勋, E-mail: hxu@ustc.edu.cn

Several approaches for tuning their electronic structures and surface active sites to achieve overall water splitting are introduced. It is expected that the design principles, synthetic methods, fabrication strategies, and characterization methodologies summarized here would be of great value for future solar energy conversion using polymer photocatalysts in light of that photocatalytic overall water splitting is not only fundamentally important in basic science but also critical for artificial photosynthesis. Meanwhile, future opportunities and challenges in developing polymer photocatalysts for water splitting are also pointed out. This report would stimulate further interests and efforts in developing polymers for solar-to-chemical energy conversion.

Key words: 2D polymers, conjugated polymers, water splitting, photocatalysis, solar energy conversion

能源是人类社会赖以生存与发展的重要基础。目前, 接近 80% 的世界能源消耗仍然来源于石油、天然气以及煤等为主的化石能源。日益增长的能源消耗与有限的化石能源储量以及越来越严峻的环境形势使得开发可再生清洁能源显得非常重要。在诸多可再生清洁能源中, 太阳能是最具有前景的能源之一, 因此, 模仿自然界的光合作用, 开发可以高效地将太阳能转化为化学能的人工光合体系是可持续能源研究的终极目标^[1-3]。自然界中, 植物通过光合作用实现能源转换, 即利用太阳能将水和空气中的 CO₂ 转化为 O₂ 和碳水化合物^[4,5]。人工光催化水分解的过程类似于植物的光合作用, 即半导体光催化剂通过吸收太阳光能量将 H₂O 转化为 H₂ 和 O₂ (图 1) ^[6-12]。这是一种生产清洁可再生氢能的简单方法, 也是非常理想的将太阳能转化为氢能的能量转换方式。但是, 目前所开发的光催化剂对太阳能到氢能的转化效率普遍较低 (通常低于 1%), 远远没有达到实际应用推广的要求 (接近或者超过 10%) ^[9]。迄今为止, 开发出用于光催化分解水的高效光催化剂, 从而实现氢能的低成本、大规模工业化生产仍然是一个重大挑战。实现这一目标的关键在于合理设计和合成高效的全解水光催化剂, 可以在不使用任何电子或者空穴牺牲剂的情况下, 将纯水分解成化学计量为 2:1 的 H₂ 和 O₂。自 1980 年以来, 关于光催化全解水研究从未间断过^[13], 迄今为止, 已经有很多的全解水光催化材料被开发出来用于水分解产生 H₂ 和 O₂。然而, 这些材料绝大多数由无机半导体构成, 其光学性能与电子结构的可调控范围非常有限。

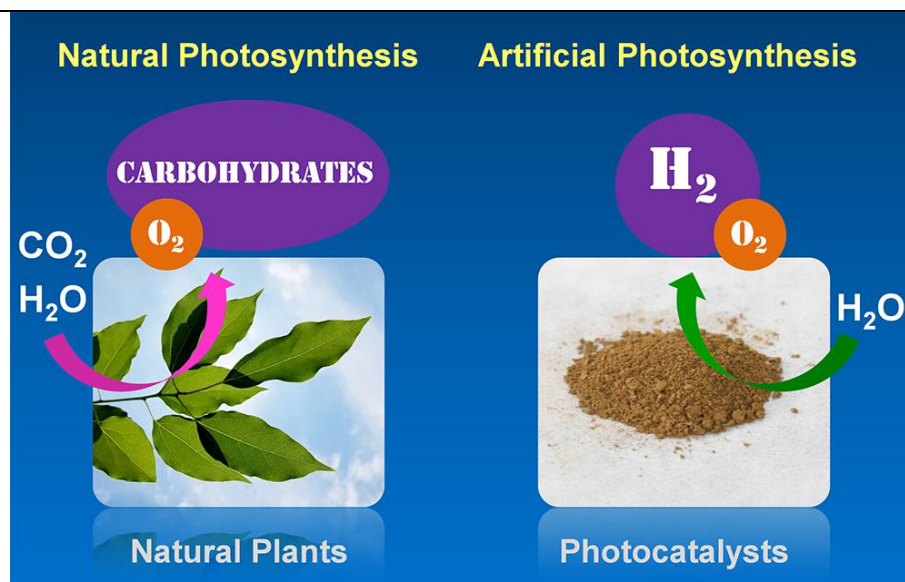


图 1 自然界中植物光合作用及利用光催化剂进行人工光催化分解水产生氢气和氧气示意图

Fig. 1 Schematic illustration of natural photosynthesis in plants to produce carbohydrates and artificial photosynthesis using photocatalysts to split water into hydrogen and oxygen

1985 年 K Yoshino 等首次报道了通过镍催化 1,4-二溴苯交叉偶联形成的聚对苯 (PPP) 高分子半导体用于光催化产氢^[14]。在紫外光照射下, 使用三乙醇胺作为空穴牺牲剂时, PPP 可以分解水产生氢气。虽然这个高分子半导体不能实现光催化纯水的分解, 但是这项工作极具开创性。受此启发, 此后很多的结构和形貌更加复杂的高分子光催化剂陆续被发展起来^[15-25]。高分子半导体由地球储量丰富的元素如 C, H 和 N 等组成, 具有成本低廉且易于合成等优点, 因此在光催化全解水领域有着广阔的应用前景。此外, 与无机半导体相比, 合成高分子光催化剂的有机单体多种多样, 单体间可以发生的化学反应也十分丰富, 从而大大增加了高分子光催化剂在电子结构以及光物理性质上的可调控性。一个简单的例子是由茈和亚苯基合成的一系列共轭微孔高分子 (CMP) 具有可调节的光学带隙 (1.94 至 2.95 eV), 不同单体构成的高分子使其具有可调控的光催化性能, 这表明共轭高分子的结构以及光催化分解水性能的可控性很强^[26]。遗憾的是虽然高分子半导体在光催化分解水应用上有着很大的优势, 但在近 30 年研究中用于全催化全解水的高分子光催化剂的报道很少^[27,28]。导致这一问题的原因主要有以下几点: (1) 具有合适电子能带结构、能够驱动全解水反应的高分子材料很少; (2) 对于一些新合成的高分子光催化剂而言, 进行全分解水实验的过程中可能会遇到一些实验技术上的难题; (3) 高分子光催化剂在光催化分解水过程中, 关于其表面的氧化还原反应的相关机理的研究尚不透彻。

近年来, 高分子半导体材料在光催化全解水领域逐渐发展成为结构高度可控且性能高效的新兴材料^[28-32]。值得注意的是, 目前所报道的所有能够在光照激发下进行纯水分解反应的高分子催化剂都具有二维平面结构, 因此, 二维高分子在光催化全解水领域的应用极具前景。首先, 二维平面结构确保了光生电荷

在共轭平面框架内高度离域；此外，二维结构也同时赋予高分子材料优异的物理、化学、机械和光电子性质^[33,34]。相比于其他维度的高分子材料而言，二维高分子半导体在光催化研究中具备一些非常明显的优势，如较大的比表面积，丰富的表面反应活性位点以及高效的电荷分离和迁移效率^[35,36]。同时，二维高分子的超薄结构使其具有较高的光学透明度和对光激发的快速响应速率。以上优越的物理和化学性质对于实现高效光解水反应至关重要^[37,38]。在某些情况下，当二维高分子的厚度小于粒子（如激子和电子）的传输平均自由程时，这些粒子将偏离传统的散射或扩散运动从而遵循弹道传输^[39]。这些由维度决定的性质也为设计用于太阳能催化水分解的新型光催化剂提供了新思路。此外，基于二维高分子半导体去构建异质结构或进行本体掺杂，为调整能带结构和表面活性位点等方面提供了新的途径。

本文从设计和合成用于光催化全解水的二维高分子基本思路出发，介绍了二维高分子作为新型光催化剂在催化全解水反应研究中的最新进展。首先总结调控二维高分子半导体的电子结构和活性位点的方法；然后重点介绍基于现有二维高分子构建的异质结用于全解水的相关亮点工作；最后讨论设计与合成具有全光解水性能的高分子光催化剂的未来前景及面临的挑战。尽管目前已经报道了大量光催化分解水的高分子光催化剂，但是其中大多数都需要在催化体系中加入电子或空穴牺牲剂才能生成 H_2 或 O_2 。另外，从热力学角度上，催化纯水分解同时产生 H_2 和 O_2 也极具挑战性，需要对高分子光催化剂的光电性能和微观结构进行精密的设计和调控。同时，光生激子动力学的深入研究对于理解四电子产氧过程以及进一步提高光催化全解水的效率都是至关重要的。因此，高分子光催化材料的设计原则、合成方法、构建策略和表征技术不仅在基础科学中十分重要，同时对于构建人造光合作用体系也非常关键。这篇关于二维高分子在光催化全解水应用方面的研究综述可能会对今后开发高分子材料用于太阳能转换为化学能有很大的帮助和启发意义。

1 光催化全解水的基本原理

H_2 和 O_2 反应生成 H_2O 是一个放热过程，而光催化全解水成 H_2 和 O_2 是上述反应的逆反应，需要外界提供大量的能量 ($\Delta G \approx 237 \text{ kJ mol}^{-1}$)，因此 H_2O 不能单独在光激发下自发进行，需要光催化剂来驱动并以此将太阳能转化为可储存的氢能。当半导体光催化剂吸收的入射光能量大于其自身带隙时，价带 (VB) 中的电子会被激发到导带 (CB) 上，同时在价带中留下空穴。随后，这些光生电子和空穴会迁移到催化剂表面，在光催化剂/水界面处的表面活性位点发生氧化还原反应^[40]。从热力学角度来看，光催化剂的导带的最小值 (CBM) 必须低于 H^+/H_2 能级位置（在 $\text{pH}=7$ 时相对于标准氢电极的值为 -0.41 eV ），才能将质子还原成 H_2 ；光催化剂的价带最大值 (VBM) 必须高于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 能级位置（在 $\text{pH}=7$ 时相对于标准氢电极的值为 $+0.82 \text{ eV}$ ）^[41]，上述反应的基本原理示意图列举在图 2 中。

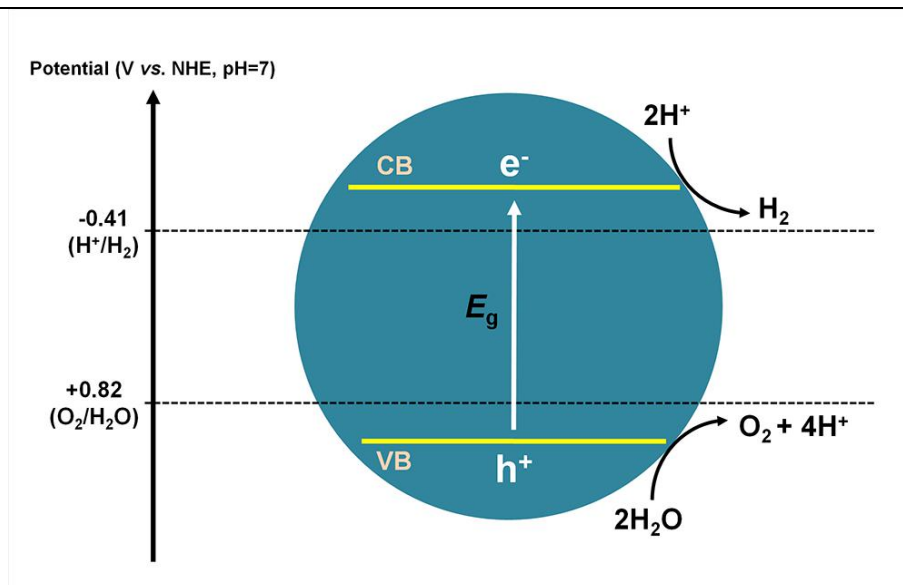


图 2 半导体光催化剂催化全解水反应能带结构示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the band structure for photocatalytic overall water splitting over photocatalysts

然而, 在光催化剂与水界面处的电荷转移过程中, 会不可避免的形成反应能垒, 因此需要一个过电势 (η) 来驱动质子还原和水氧化反应^[42,43]。与此同时, 催化剂、反应物和 (中间) 产物之间的相互作用也可能导致过电势的存在。为了实现光照下催化水分解反应的自发进行, 高分子光催化剂应具有合适的能带结构, 以提供足够的驱动力引发表面氧化还原反应。举例来说, 石墨相氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 是目前用于光催化分解水领域中被研究最多的高分子光催化剂。尽管 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构在理论上可以催化全解水反应, 但未经任何修饰的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料不能在光照下自发的实现全解水反应^[18,29,44,45], 这主要是由于水氧化反应所需要的过电势太大阻碍了全反应的发生^[44]。除此以外, 抑制分解水产生的 H_2 和 O_2 在催化剂表面重新生成 H_2O 的逆反应也是全解水反应中必须要考虑的重要因素。上述各种严苛的反应条件使得设计和合成得到能够全解水的高分子光催化剂困难重重, 因而通过四电子转移过程实现光催化全解水反应也一度被称为化学研究中的“圣杯”^[1,46]。

通常光催化全解水反应可以通过一步或两步电子激发过程进行^[9,46]。在一步光激发进行全解水的反应过程中, 有四个光生电子参与到这个反应过程中并完成整个光催化反应。单组分光催化剂的能带位置必须覆盖 H^+/H_2 和 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电势位置, 更重要的是光催化剂的 VBM 与水氧化电位之间以及其 CBM 和质子还原电位之间的过电势能够达到驱动全光解水所需的过电位。然而大量的实验结果证明, 光催化剂能够实现高效全解水的前提是同时具有较宽的光吸收范围和较高的氧化还原电势, 同时具备上述两个条件的单一组分光催化剂种类非常少。由于高分子半导体的电荷载流子迁移率通常较低, 一步电子激发过程中经常会出现明显的光生电子-空穴的复合, 从而导致光催化效率降低, 这也阻碍了高分子光催化剂在全解水研究中的进一步发展^[47,48]。

为了解决单一组分光催化剂在全光解水研究中存在的诸多问题,出现了基于两种不同光催化剂并具有合适能带结构组成的 Z 型结构催化剂体系^[46,49,50]。这一概念首先在 1979 年由 Bard 先生最先提出^[51]。Z 型催化剂的设计灵感来自于自然界中植物的光合作用,植物利用太阳能分别通过 P680 (II) 和 P700 (I) 两个光反应系统,进行 H₂O 分解和合成碳水化合物的过程。在 Z 型体系中,产氧端和产氢端光催化剂分别产生光生电子和空穴,通过溶液中的离子对或固态电子转移介质快速复合,而剩余的光生空穴和电子分别参与水氧化生成氧气和后续还原反应得到碳水化合物。与单一组分的一步激发过程中需要四个光生电子来完成催化的过程不同,Z 型催化剂的两步激发过程中共需要八个光生电子来完成催化过程^[52,53]。相比于一步激发的催化体系,两步激发过程具有的明显优势是其中单个组分的能带结构只需要满足其中氧化还原反应中的一个半反应即可。这就扩大了可用于全解水的光催化剂种类选择性,同时,光生电子和空穴的能级能够保持足够的还原、氧化电势驱动整个全解水反应。而且,Z 型体系可以吸收更多的光来驱动氧化还原反应,为设计高效光催化全解水的高分子催化剂提供了更多可能。

此外,另一个光催化全解水反应的机理是通过复合光催化剂的两电子/两电子过程实现纯水分解^[30,54,55]。在这一催化反应过程中,光激发后的第一步是将 H₂O 氧化为 H₂O₂,随后 H₂O₂在助催化剂的作用下分解成摩尔比为 2:1 的 H₂和 O₂。由于 H₂O₂/H₂O 能级(在 pH=7 时相对于标准氢电极的值为+1.37 eV)比 O₂/H₂O 能级(在 pH=7 时相对于标准氢电极+0.82 eV)要高,因此高分子催化剂的 VB 能级位置需要足够低时才能引发水分解反应。然而,在保持可以使质子还原的氧化还原电势的前提下,较低位置的 VB 通常会导致带隙变宽,进而导致催化剂吸收太阳光子的效率降低,因此通过两电子/两电子过程实现全解水反应需要进一步优化结构设计以提高效率。

2 二维高分子应用于光催化全解水反应的优势和实现途径

光催化全解水反应的效率主要由三个因素决定:光吸收范围、光生电荷产生和分离能力以及催化剂表面的活性位点。同时,其总体效率也会受到各种热力学和动力学因素的影响。尽管在过去十年中,人们已经在提高光催化剂的太阳能到氢能(STH)转换效率方面取得了重大进展,但目前的光催化系统的效率远远达不到实际应用所需的 10%STH 目标值^[9]。因此,合理的设计与合成高效光催化剂对于实现这一目标至关重要。在迄今为止所报道的各种光催化剂中,二维高分子已经成为全解水领域表现突出的众多光催化剂之一。最近的研究工作表明,具有杂环修饰的一维结构高分子光催化产氢性能要明显高于不具有平面化结构的一维高分子^[56],通过形成大的共轭平面框架延长高分子共轭体系的长度有助于光生电荷的高效迁移;有效的晶面间耦合还为电荷传递提供了额外的途径,从而提供更多的光生电荷参与到光催化反应中^[16]。因此,合成具有大的共轭结构的高分子光催化剂对于提高光催化效率至关重要。与其他维度结构的高分子催化剂相比,二维高分子具有更大的表面积和更快的光激发响应速度;尤其是超薄的二维高分子,可以显著地缩短光生电荷转移路径,从而提高光子和光生电荷利用率;二维共轭结构可以提供更多的表面活性位点参与催化转化过程。与此同时,大量的表面改性方法可进一步促进二维高分子与其他材料的复合,形成用于光

催化全解水的复合结构或异质结构, 进而大大扩展了高分子催化剂的设计与应用范围。

迄今为止, 几类具有不同光催化全解水机理的二维高分子材料已被开发并应用于光催化全解水反应, 丰富的结构单元和大量的化学合成方法为寻找具有合适能带结构的二维高分子提供了可能^[57]。由于使用单组分高分子光催化剂通过一步四电子过程实现全解水是相当困难的^[28,30], 因此大量的精力集中研究针对目前已知的二维高分子材料, 并采用各种方法来调整其光电特性以实现光催化全解水^[29-32]。目前主要采用两种不同的方法来调控二维高分子的全解水性能: 最简单的方法是在现有的具有合适能带结构的高分子光催化剂中引入助催化剂, 以降低由于表面氧化还原反应所需的过电势^[45,58]; 另一种方法是构建具有能带结构匹配的杂化结构或异质结构, 开发基于二维高分子的多种结构用于全解水如 0D/2D, 2D/2D 混合结构和共面层叠或面内异质结构等(图 3)。

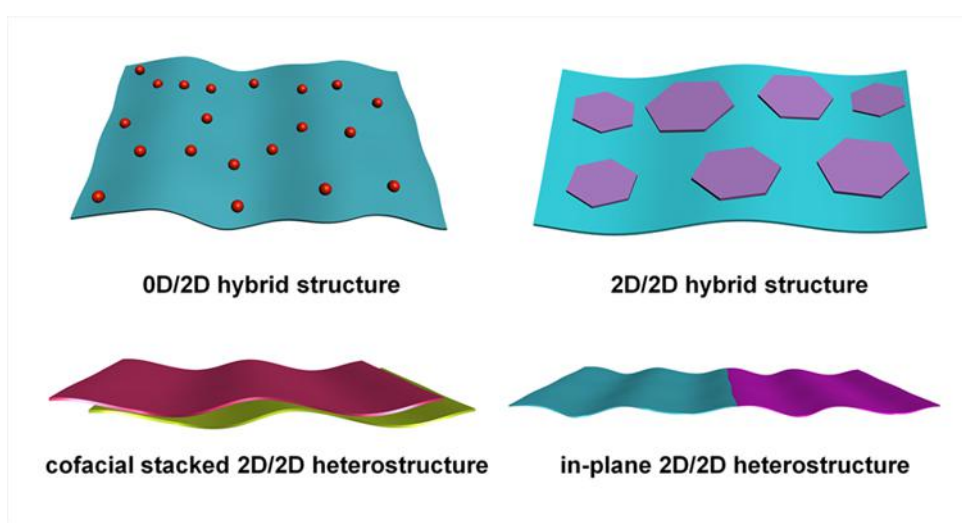


图 3 基于二维高分子材料形成的多种复合光催化剂结构示意图

Fig. 3 Schematic showing various heterostructures developed thus far for photocatalytic overall water splitting

3 用于光催化全解水的单组分二维高分子材料

自从石墨烯问世以来, 合成高度有序的二维共轭高分子材料一直是高分子研究中的长期目标^[59]。最近, 本课题组将末端带有炔烃的单体 1,3,5-三(4-乙炔基苯基)-苯(TEPB)和三乙炔基苯(TEB)分别进行氧化偶联反应, 制备得到具有 1,3-二炔结构的二维共轭高分子纳米片, 成功实现在可见光照射下光催化全解水(图 4a 和 4b)^[28]。所制备的二维共轭高分子结构的透射电子显微镜(TEM)图像显示两种材料均为薄片状形态(图 4c 和 4d)。同步辐射以及紫外可见吸收光谱所测得的能带结构表明, 这两种高分子均可以在可见光驱动下发生光催化全解水反应。超薄片状共轭结构使它们同时具有大的比表面积和较高的电荷载流子迁移率, 大大降低光生电子-空穴复合的几率, 从而使电子和空穴快速到达高分子表面以驱动氧化还原反应。PTEPB 和 PTEB 平均产氢速率分别为 218 和 102 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ (图 4e 和 4f), 而且这两种高分子具有优越的催化稳定性, 经过 48 小时后光催化活性未发生显著降低。在波长为 420 nm 处测得的表观量子效率(AQE)

高达 10% 而 STH 值约为 0.6%。

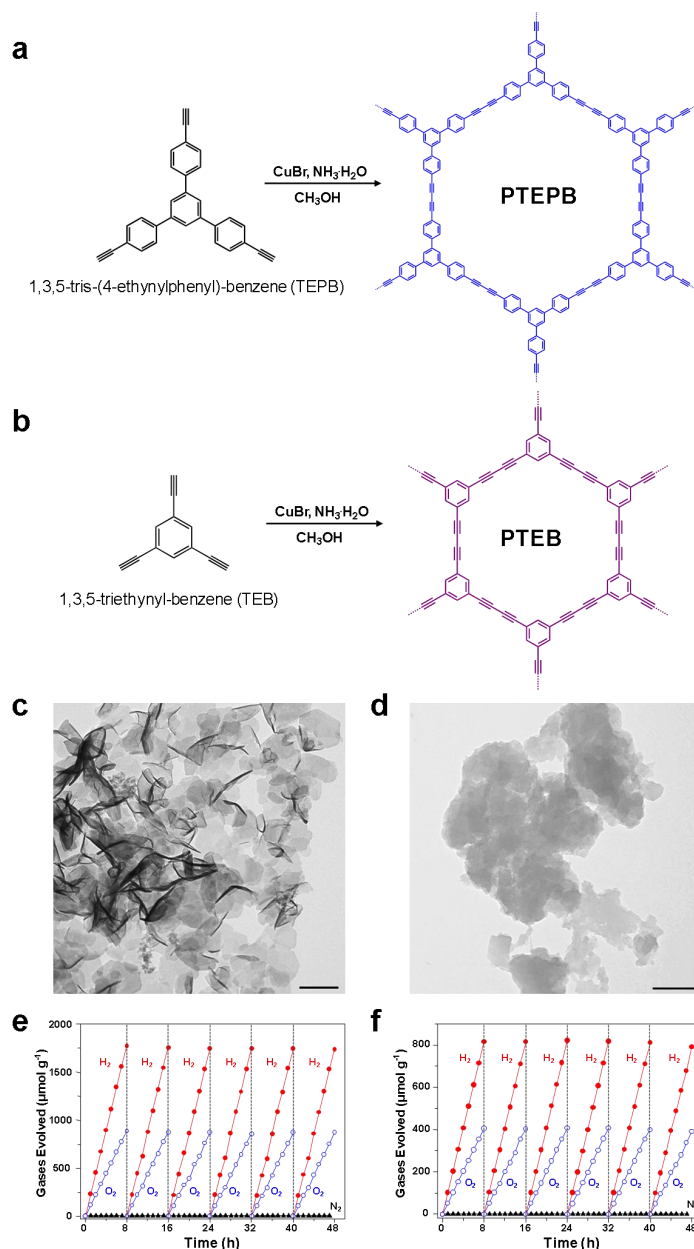


图4 (a) PTEPB 和 (b) PTEB 的合成路线示意图以及结构式. (c) PTEPB 和 (d) PTEB 的 TEM 图片(图中标尺为 200nm)以及在可见光照射下 (e) PTEPB 和 (f) PTEB 全解水性能及其循环测试结果^[28]

Fig. 4 Synthetic routes and chemical structures of 1,3-diynyl linked (a) PTEPB and (b) PTEB photocatalysts. TEM images of (c) PTEPB and (d) PTEB (scale bar, 200 nm). Typical time courses of H_2 and O_2 production under visible light irradiation using (e) PTEPB and (f) PTEB^[28]

此外，我们也合成不含有 1,3-二炔键的 1,3,5-取代苯为核心单元的共轭高分子进行对比实验，光催化结果证明所合成的两种具有类似结构的高分子在可见光照射下都没有光催化全解水性能。因此可以说明 1,3-二炔结构在光催化全解水反应中对于调节能带结构和提供表面活性位点是必不可少的。同时，对比实验进一步显示超薄纳米片相比较厚聚集体表现出更好的光催化性能。例如，将直接合成得到的 PTEB 在甲醇中

进行分散并通过离心进行分离, 分别得到了上清液中的 PTEB 超薄纳米片和离心管底部较厚的 PTEB 聚集体。虽然各项物性表征表明 PTEB 超薄纳米片和聚集体的结构没有明显差异, 但是上层收集得到的 PTEB 纳米片表现出更优异的光催化性能。这一实验现象与之前的研究结果非常一致, 都证明剥离后的片层高分子的光催化反应活性得到了显著提高。第一性原理计算证实这两种二维高分子的能带位置在理论上都可以发生光催化全解水反应。理论计算也进一步表明 PTEB 和 PTEPB 的产氧反应路径可能有所差别。对于 PTEPB 而言, 它可以在可见光照射下通过双活性位点途径自发的生成氧气; 而对于 PTEB 来说, 单电子过程和双电子过程都是有可能发生的。为了区分和揭示两种高分子的反应途径, 还需要进行更多的相关实验对此进行研究。尽管如此, 这项研究工作充分证明可以利用二维高分子的结构可设计性对光催化性能进行调控, 从而得到具有高活性的光催化剂, 也证明有机高分子在合成太阳能燃料领域的巨大潜力。

另一个具有代表性的工作是在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂中适当地将质子置换成 Na 离子得到一种高效稳定的光催化剂, 可以从纯水中一步生成 H_2 和 O_2 ^[60]。该光催化剂在光波长 420 nm 处测得的 AQE 为 1.45%。研究表明, 光催化过程中, 对于光催化全解水反应不利的中间体 H_2O_2 的形成被完全抑制, Na 离子对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 去质子化后的光电性能大幅提升, 使其具有高效的光催化性能。

4 基于二维高分子构成的杂化结构和异质结构实现光催化全解水

4.1 0D/2D 杂化结构

正如前面的讨论中所指出, 合成得到具有光催化全解水性能的单一组分光催化剂难度很大。因此, 对一些具有合适能带结构的二维高分子本征电子结构或其表面活性位点进行适当调控是实现全解水的有效途径之一。其中一个典型的例子是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 它被认为是热力学上能够实现光催化全解水的高分子半导体材料, 然而, 未经任何修饰的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在可见光下不能实现光催化全解水反应。在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面沉积适当的共催化剂不仅可以降低活化能, 而且还可以形成电荷捕获中心从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中俘获电子和空穴从而使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有光催化全解水活性^[45,61,62]。另一个例子是将 Pt/Co 共催化剂原位沉积到结晶 PTI·HCl 表面可以使其在光波长 405 nm 处的 AQE 达到 2.1%, 而不含金属的 PTI·HCl 不具有任何光催化活性无法分解纯水生成 H_2 和 O_2 ^[63]。此外, 具有合适能带结构的零维纳米材料还可以与二维高分子复合形成 Z 型光催化剂。例如, WO_3 和 BiVO_4 等无机产氧光催化剂可与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合形成 Z 型光催化剂, 从而实现光催化全解水^[29]。

尽管在二维高分子上沉积助催化剂是构建具有光催化全解水活性的杂化催化剂的可行方法, 但在纳米粒子和催化载体之间的界面处仍会发生电荷复合, 这对光催化反应是不利的^[64]。与无机物相比, 二维高分子的表面通常含有丰富的金属元素配位点, 可以利用这些位点进一步调节催化活性。例如, 通过将单原子钴-磷化物位点镶嵌在磷掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\text{Co}_1\text{-P/PCN}$) 上, 这种单原子钴-磷结构实现了金属钴的单原子分布 (图 5a)^[65]。在 $\lambda > 300\text{ nm}$ 的光照下, $\text{Co}_1\text{-P/PCN}$ 催化剂具有优异的光催化全解水的活性, 产氢速率高达 $410.3\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ 且能保持较好的反应稳定性 (图 5b)。在单波长 420 nm 处测得的 AQE 为 3.6%, 超过了以

往的基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 沉积纳米粒子共催化剂的混合光催化剂^[45,60,63]。同步辐射光电子能谱结果显示在 $\text{Co}_1\text{-P/PCN}$ 的带隙内形成新的中间能级状态（图 5c），而中间能级隙态和价带之间的间隙较窄，使得电子从价带跃迁到新电子态的光激发将光捕获范围拓宽到 580 nm，从而增强了催化剂吸光范围并可以捕获光生电子进一步抑制了光生电子与空穴复合。瞬态开路电压衰减（OCVD）测量证实 $\text{Co}_1\text{-P/PCN}$ 上的电子-空穴复合得到显著抑制。通过 OCVD 估算光生载流子平均寿命可以发现相对于未经修饰的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ， $\text{Co}_1\text{-P/PCN}$ 中的光生载流子的平均寿命延长了约 20 倍（图 6d）。因此， $\text{Co}_1\text{-P/PCN}$ 催化剂表现出优异的光催化全解水活性，这项工作也表明将单原子催化剂与二维高分子复合在光催化分解水领域具有巨大的发展潜力。

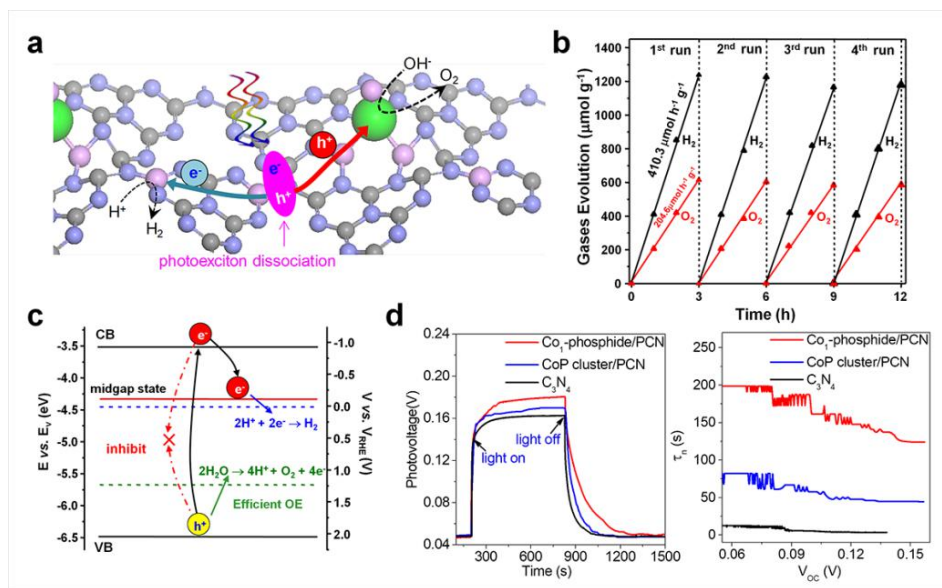


图 5 (a) $\text{Co}_1\text{-P/PCN}$ 光催化剂进行全光解水反应的示意图, (b) $\text{Co}_1\text{-P/PCN}$ 光催化剂(20 mg)在光照射($\lambda > 300$ nm)下发生全光解水反应产生 H_2 和 O_2 的循环测试图, (c) $\text{Co}_1\text{-P/PCN}$ 光催化剂的电子能带结构图和(d) $\text{Co}_1\text{-P/PCN}$, CoP cluster/PCN 以及纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的瞬态开路电压衰减 (OCVD) 测试结果以及相应的光生载流子的平均寿命^[65]

Fig. 5 (a) Schematic illustration of the solar-driven overall water splitting using the $\text{Co}_1\text{-phosphide/PCN}$ photocatalyst. (b) Typical time course of H_2 and O_2 production from overall water splitting under light irradiation ($\lambda > 300$ nm) using the $\text{Co}_1\text{-phosphide/PCN}$ photocatalyst (20 mg). (c) Electronic band structure diagram for the $\text{Co}_1\text{-phosphide/PCN}$ photocatalyst. (d) OCVD measurement of $\text{Co}_1\text{-phosphide/PCN}$, CoP cluster/PCN , and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photoanodes and average lifetimes of the photocarriers (τ_n) obtained from the OCVD results^[65]

非金属的碳量子点 (CDots) 作为另一类用于光催化的助催化剂的代表在光诱导电子转移和电子储存方面表现出独特的性质, 而且 CDots 可以有效地促进 H_2O_2 的分解^[30,54,66]。由 CDots 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 组成的催化体系具有较高活性 (在光波长 420 nm 时 $\text{AQE} \approx 16\%$) 并且具有非常好的催化稳定性^[30]。与四电子全解水反应不同, CDots- C_3N_4 复合材料通过两电子/两电子途径催化纯水分解。在这个催化循环中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 首先将水氧化得到 H_2O_2 然后由 CDots 催化 H_2O_2 分解成 H_2 和 O_2 。其他助催化剂如 MnO_2 也可以与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成复合光催

化剂, 并且在可见光照射下高效地分离纯水^[67]。

4.2 2D/2D 混合结构

构建复合结构或多组分光催化剂是得到高性能光催化剂的有效途径之一^[68]。除了零维材料之外, 具有合适能带结构的二维材料也可与二维高分子复合得到异质结, 以此实现光催化全解水。尤其是 2D/2D 的复合结构是非常理想的异质结构, 通过有效的 2D/2D 组装可以获得大面积接触的界面从而显著增强界面电荷的转移和分离^[69,70]。例如, 将 α - Fe_2O_3 胶体分散液与三聚氰胺进行混合并在空气中煅烧, 通过一步生长方法得到新颖的夹层状二维杂化 α - Fe_2O_3 /2D g- C_3N_4 结构 (图 6a)^[71]。 α - Fe_2O_3 和 2D g- C_3N_4 复合的能带结构呈 Z 型能带结构, 在可见光照射下, α - Fe_2O_3 产生的光生电子与 2D g- C_3N_4 产生的光生空穴能够在杂化结构界面处快速复合, 剩余的光生电子和空穴转移到界面, 分别发生氧化还原反应从而实现光催化全光解水 (图 6b)。光催化测试结果表明, 单独沉积 RuO_2 和 Pt 助催化剂的纯的 2D g- C_3N_4 没有光催化全解水活性, 而沉积 RuO_2 和 Pt 助催化剂的 α - Fe_2O_3 /2D g- C_3N_4 混合物分解纯水产生 H_2 和 O_2 的速率分别达到 38.2 和 $19.1 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ (图 6c), 进一步说明形成 2D/2D 混合结构对于实现以及提升二维高分子光催化全解水性能起着非常重要的作用。

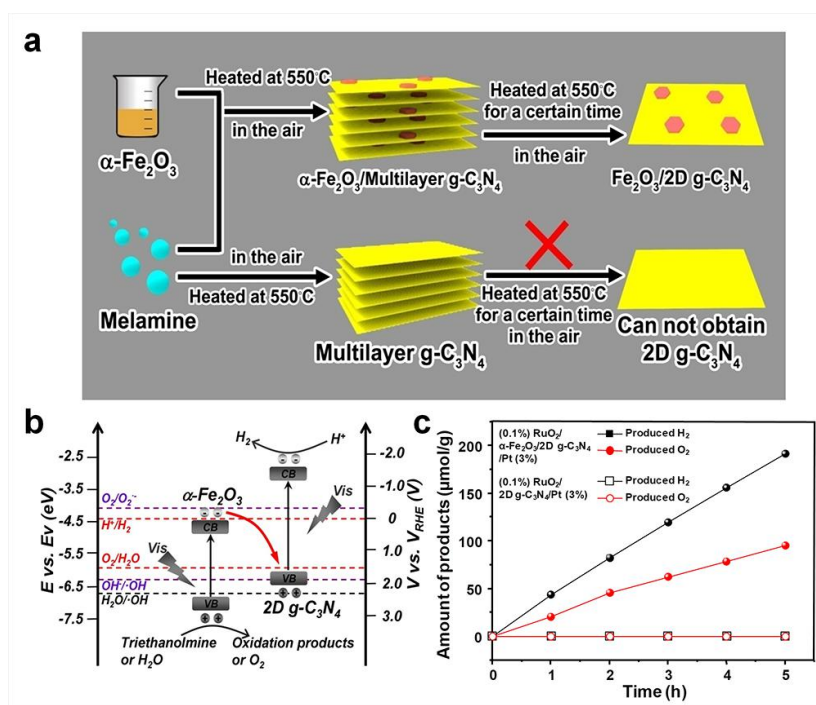


图 6 (a) α - Fe_2O_3 /2D g- C_3N_4 的合成路线示意图, (b) 在 pH = 0 时 α - Fe_2O_3 /2D g- C_3N_4 杂化物中 Z 型体系机理的能带结构示意图, (c) 在可见光照射下($\lambda > 400 \text{ nm}$)利用(0.1%) RuO_2 /α- Fe_2O_3 /2D g- C_3N_4 /Pt(3%)催化纯水分解生成 H_2 和 O_2 的测试结果^[71]

Fig. 6 (a) Schematic illustration of the synthetic route toward the α - Fe_2O_3 /2D g- C_3N_4 hybrids for photocatalytic overall water splitting. (b) Energy band diagram of Z-scheme mechanism in α - Fe_2O_3 /2D g- C_3N_4 hybrids at pH = 0. (c) Time course of H_2 and O_2 evolution using (0.1%) RuO_2 /α- Fe_2O_3 /2D g- C_3N_4 /Pt (3%) under visible-light

irradiation ($\lambda > 400 \text{ nm}$)^[71]

4.3 2D/2D 共面堆叠式异质结构

利用高分子/无机混合物构建的 Z 型体系在光催化全解水应用中已经取得非常成功, 然而, 发展用于光催化全解水的非金属 Z 型光催化体系仍然是一个挑战。在 Z 型催化剂体系中, 不同组分之间界面处发生高效电荷转移对于实现高效光催化反应至关重要^[32,46,49,50,69,72]。在这种情况下, 通过具有合适能带结构的超薄高分子纳米片构成共面堆叠的 2D/2D 异质结构是构建光催化全解水 Z 型催化体系的一种可行策略, 而实现上述策略的重点是寻找到合适能带结构的二维共轭高分子材料。

最近, 基于超薄 aza-CMP 和 C_2N 纳米片所构建的范德华异质结成功应用于光催化全解水。在这个体系中, aza-CMP 和 C_2N 纳米片分别作为产氧光催化剂和产氢光催化剂 (图 7a)^[71]。TEM 图片证实可以通过使用液相剥离法获得 aza-CMP 和 C_2N 超薄纳米片 (图 7b 和 7c), 同时, 在 TEM 下可以清楚地观察到不同高分子纳米片之间形成有效的堆叠 (图 7d)。元素氮 (N) 的 X 射线吸收近边光谱测试 (XANES) 证实在形成异质结后 aza-CMP 和 C_2N 纳米片之间发生强烈的层间相互作用 (图 7e)。397.72 和 398.95 eV 处的 N 的近边吸收峰分别对应为混合前的 C_2N 和 aza-CMP 中的 $\text{C-N}=\text{C}$ 结构, 在形成范德华异质结构后 C_2N 中 N 的近边吸收峰移动到 398.03 eV 而 CMP 中 N 的近边吸收峰移位到 398.56 eV, 这种能量转移证实 C_2N 的 $\text{C-N}=\text{C}$ 结构中的 N 从 aza-CMP 接受电子。

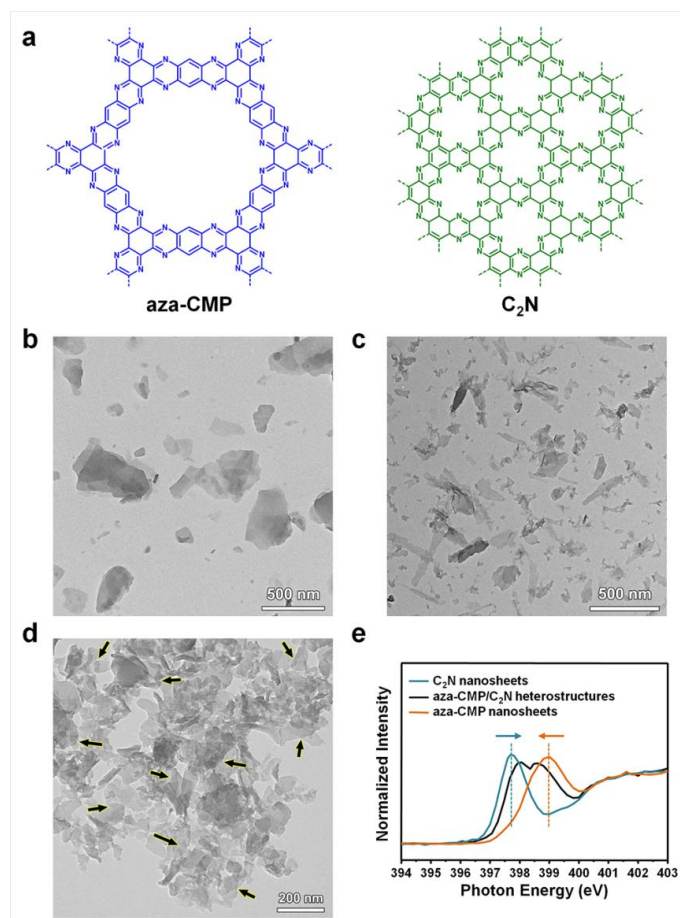


图 7 (a) aza-CMP 和 C_2N 二维纳米片的化学结构式, (b)和(c) 分别为剥离后的 aza-CMP 和 C_2N 纳米片的 TEM

图片, (d) aza-CMP/C₂N 异质结的 TEM 图片, 图中箭头标注的是纳米片重叠的部分, (e) aza-CMP, C₂N, 和 aza-CMP/C₂N 异质结构的氮近边吸收谱图^[73]

Fig.7 (a) Chemical structures of the ultrathin aza-CMP and C₂N nanosheets. TEM images of the exfoliated (b) aza-CMP and (c) C₂N nanosheets. (d) TEM image of aza-CMP/C₂N heterostructures. The arrows indicate the overlapped interfaces. (e) The N *K*-edge XANES of aza-CMP, C₂N, and aza-CMP/C₂N heterostructures. ^[73]

如图 8a 所示, aza-CMP 和 C₂N 的能带结构非常匹配, 形成异质结后的电子能带结构满足光催化全解水的要求。在光照条件下, aza-CMP 产生的光生电子和 C₂N 产生的光生空穴在异质结界面处迅速发生复合而剩余的光生空穴和电子分别留在原组分中以驱动氧化还原反应。光催化测试表明 aza-CMP/C₂N 异质结的光催化性能与两者混合的组分比例非常相关 (图 8b), 当 aza-CMP 和 C₂N 的质量比为 1: 1 时产氢速率达到最大值~5.0 $\mu\text{mol h}^{-1}$ 。还原的氧化石墨烯 (RGO) 作为良好的电子转移媒介可以进一步提高光生电子的转移效率, 将 RGO 与 aza-CMP 和 C₂N 进行掺杂后, aza-CMP 与 C₂N 被铆钉在 RGO 片上 (图 8c), 形成了 aza-CMP/RGO/C₂N 的异质结构。当 aza-CMP/RGO/C₂N 中 RGO 的质量比为 3% wt 时催化剂的性能达到最佳值, 其平均 H₂ 产率达到约 10.0 $\mu\text{mol h}^{-1}$ 。上述催化剂体系在持续反应 32 小时后其催化活性未出现显著降低, 这表明 aza-CMP/RGO/C₂N 异质结能够在可见光照射下实现稳定的光催化全解水反应 (图 8d)。

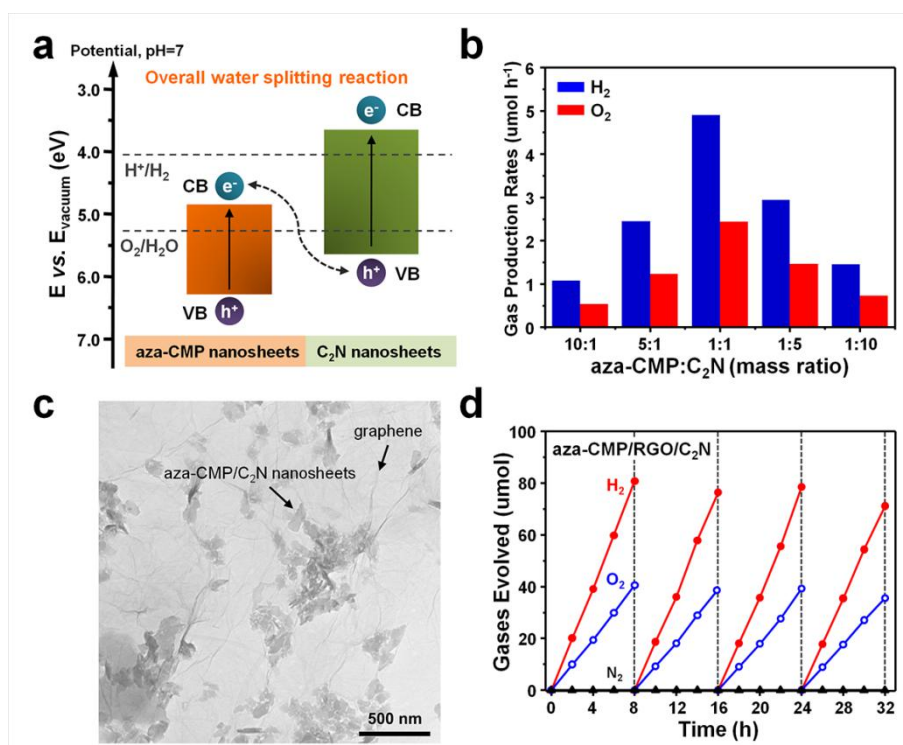


图 8 (a) aza-CMP 和 C₂N 纳米片复合得到的 Z 型体系能带结构示意图, (b) 不同组分比例的 aza-CMP/C₂N 异质结的光催化全解水性能, (c) aza-CMP/RGO/C₂N 的 TEM 图片, (d) 在可见光照射下 aza-CMP/RGO/C₂N 的光催化全解水性能及其循环测试结果^[73]

Fig. 8 (a) Chemical structures of the ultrathin aza-CMP and C₂N nanosheets. (b) Schematic illustration of the electronic band structures of aza-CMP and C₂N nanosheets, resulting in a Z-scheme structure. (c) TEM image of the aza-CMP/RGO/C₂N photocatalyst. (d) Typical time course of H₂ and O₂ production using the aza-CMP/RGO/C₂N photocatalyst under visible light irradiation^[73]

通过对照实验还发现 aza-CMP/C₂N 异质结的光催化活性还受到两种不同光催化剂之间复合界面的影响, 未剥离的块状 CMP 和块状 C₂N 组成的异质结构光催化全解水的性能极差。同时, 通过在 aza-CMP 纳米片上复合 C₂N 或在 C₂N 纳米片上复合 aza-CMP 得到的异质结构其光催化性能也很差。因此, 以上结果说明超薄片状结构有利于构建具有高效电荷迁移以及利用率的异质结构从而提高光催化活性。该非金属 Z 型体系光催化体系的 STH 值达到 0.23%, 而当使用还原氧化石墨烯纳米片作为固体电子转移媒介时, STH 值可以提供到 0.40%。此外, 利用两种高分子纳米片表面大量的配位点, 通过将 Pt/Co 助催化剂沉积到高分子纳米片上的方法可将 STH 值进一步提高至 0.73%。通过对其光电化学的进一步研究表明 aza-CMP 和 C₂N 纳米片形成的异质结构可以有效促进电荷分离和迁移。这项研究工作表明, 合理设计的二维高分子异质结在光催化全解水研究中非常有希望。

4.4 2D/2D 面内异质结构

精确合成由超薄二维高分子纳米片组装形成的高度有序范德华异质结难度极大。同时, 由于范德华力的弱驱动力会不可避免的在异质界面内发生电荷复合^[74,75]。除了共面堆叠的范德华异质结构, 在全解水研究中, 控制面内二维高分子电荷动力学和电子结构的另一种代表性方法是构建面内二维异质结构。对于无机二维材料而言, 精确合成面内二维异质结构是非常具有挑战性的。相比之下, 二维高分子的成键反应是多种多样的, 可以通过固态反应或湿化学法进行合成, 使得二维高分子在构建面内异质结构方面具有明显的优势。例如通过三聚氰胺和葡萄糖共混加热, 可以简单得到基于 g-C₃N₄ 结构的面内(C_{ring})-C₃N₄ 异质结构(图 9a)。这种材料具有合适的能带结构和面内 π 共轭键, 而三嗪环边缘处拥有大量孤对电子的端氨基结构为异质结构的界面连接提供了位点。(C_{ring})-C₃N₄ 平面异质结构中碳环的均相 sp² 杂化 π 共轭键可快速捕获光激发电子并将其驱动到局部微 π 共轭连接单元中的合适活性位点, 从而显着提高光载流子分离效率(图 9a)。利用(C_{ring})-C₃N₄ 进行光催化全解水产生 H₂ 和 O₂ 的循环测试如图 9b 所示, 其 H₂ 和 O₂ 生成速率分别高达 371 和 184 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。特别值得注意的是在可见光 ($\geq 420 \text{ nm}$) 照射下样品的光催化 H₂ 析出速率高达 150 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 而其表观量子效率可达到 5% (图 9c)^[76]。与 g-C₃N₄ 相比, 其光生载流子的扩散距离和寿命均提高了 10 倍。密度泛函理论计算的进一步表明新型面内异质结构在费米能级附近产生了高电子密度分布, 因此, 光生电子-空穴对的复合得到了极大地抑制并且可以有效地利用光生电荷以增强表面反应动力学。鉴于高分子合成与设计具有丰富的成键反应, 可以设想在不久的将来能够开发得到更多的面内异质结构并实现光催化全解水。

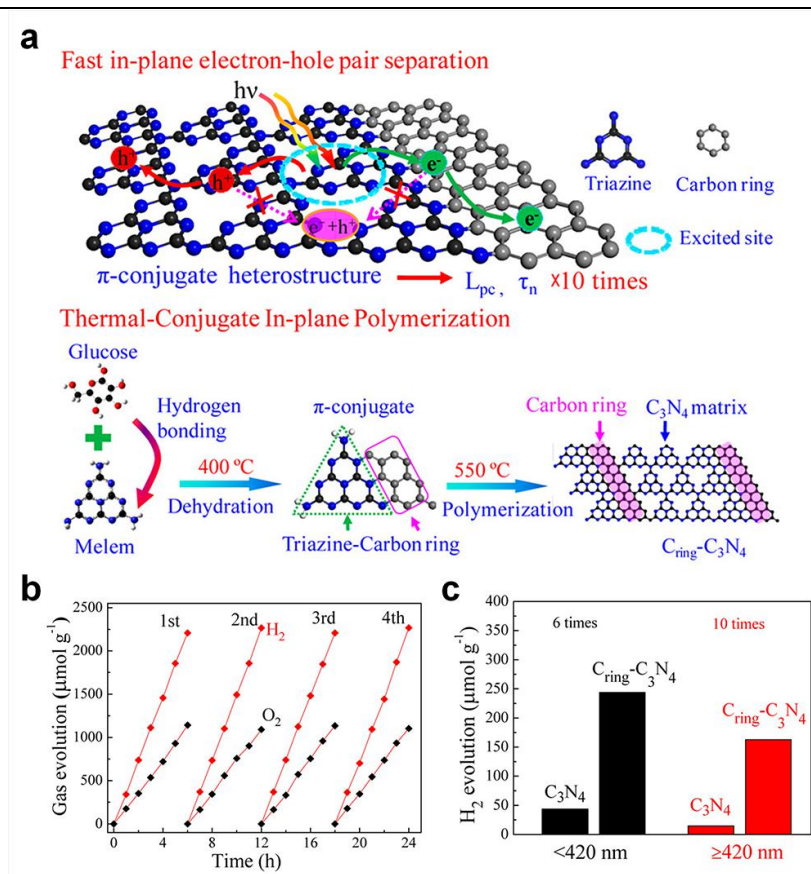


图 9 (a) $(C_{ring})-C_3N_4$ 平面异质结中光生载流子转移路径以及合成路线示意图, 其中 L_{pc} 和 τ_n 分别代表光生载流子扩散长度和寿命, (b) $(C_{ring})-C_3N_4$ 光催化全解水循环测试图, (c) $(C_{ring})-C_3N_4$ 在紫外光($< 420 nm$)和可见光($\geq 420 nm$)照射下的产氢结果柱状图^[76]

Fig. 9 (a) Schematic illustration of the photocarrier transfer process in $(C_{ring})-C_3N_4$, where L_{pc} and τ_n represent the photocarrier diffusion length and lifetime, respectively. Meanwhile, the synthetic route toward the in-plane heterostructure of $(C_{ring})-C_3N_4$ is also included. (b) Typical time course of H_2 and O_2 evolution for $(C_{ring})-C_3N_4$ photocatalyst. (c) Photocatalytic H_2 evolution rates under UV ($< 420 nm$) and visible light ($\geq 420 nm$) irradiation

[76]

5 结论和展望

光催化全解水在基础科学研究中意义重大并且在可持续能源发展中越来越重要, 利用二维高分子进行全解水的最新研究进展表明二维高分子及其复合物/异质结对于太阳能驱动光催化全解水具有广阔的应用前景。尽管对于高分子催化剂的研究已经在光催化全解水领域取得了显著的进展, 但是当前仍面临着许多挑战。首先, 合成高分子光催化剂的有机单体多种多样并且这些单体间可以发生的化学反应也很多, 但是现有的可以用于全解水的高分子光催化剂仍然非常有限。相比之下, 有机高分子已经在电子和光电子器件中得到了广泛应用, 包括发光二极管, 场效应晶体管和太阳能电池等^[77-79]。同时, 大量可控合成厚度均匀、尺寸和原子结构有序的二维高分子仍极具挑战性。这就需要更多的高分子化学家参与到这个新兴的研究领

域中以改进合成工艺并发展更多的共轭结构。其次,大量研究工作已经证明改变二维高分子的电子结构和表面性质将对光催化性能产生重要影响。除了元素掺杂,助催化剂沉积或构建异质结构等方法以外,需要研究出更多更有效的策略。第三,二维高分子用于光催化全解水的研究仍处于起步阶段,利用先进的原位表征手段和超快瞬态吸收光谱等技术对水分解过程的实验研究非常必要。二维结构为建立简单的水分解反应模型提供了一个有效的平台,以此确定可能的反应中心并在催化过程中辨别出可能的中间体。此外,理论计算的应用对于阐明光催化反应中的反应途径以及为高分子光催化剂的物理化学行为提供深入见解都具有非常高的价值。

机遇与挑战并存:合成方法学,表征技术和理论计算方法的发展,特别是在它们交叉领域的研究无疑扩大了光催化全解水的研究领域。除了利用太阳能将水分解之外,可以对二维高分子进行设计以及优化从而开发更多的应用。自然界光合作用仅将水分解成 O_2 而剩余的质子和电子转移到分离的光系统中并参与暗反应以产生碳水化合物。因此我们需要开发出更复杂的基于二维高分子的光催化系统用于 CO_2 还原、 N_2 固定和其他形式的光催化或者光合成反应。

参考文献:

- [1] Bard A J, Fox M A. Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1995, 28(3): 141-145.
- [2] Han H, Li C. Photocatalysis in solar fuel production[J]. *National Science Review*, 2015, 2(2): 145-147.
- [3] Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant J R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(8): 511-518.
- [4] Li X, Wen J, Low J, *et al.* Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO_2 to solar fuel[J]. *Science China Materials*, 2014, 57(1): 70-100.
- [5] McConnell I, Li G, Brudvig G W. Energy conversion in natural and artificial photosynthesis[J]. *Chemistry & Biology*, 2010, 17(5): 434-447.
- [6] Zhang P, Wang T, Chang X, *et al.* Effective charge carrier utilization in photocatalytic conversions[J]. *Accounts of chemical research*, 2016, 49(5): 911-921.
- [7] Tong H, Ouyang S, Bi Y, *et al.* Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2): 229-251.
- [8] Yuan L, Han C, Yang M Q, *et al.* Photocatalytic water splitting for solar hydrogen generation: fundamentals and recent advancements[J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2016, 35(1): 1-36.
- [9] Chen S, Takata T, Domen K. Particulate photocatalysts for overall water splitting[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(10): 17050.

-
- [10] Zhou Z, Peng P, Xiang Z. N-rich covalent organic polymer in situ modified TiO₂ for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(6): 369-375.
- [11] Yang R, Teng X, Lu X, *et al.* Effect of Interface Contact Between C and C₃N₄ on Photocatalytic Water Splitting[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(5): 1435-1444.
- [12] Yu H, Shi R, Zhao Y, *et al.* Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(43): 9454-9477.
- [13] Domen K, Naito S, Soma M, *et al.* Photocatalytic decomposition of water vapour on an NiO-SrTiO₃ catalyst[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1980 (12): 543-544.
- [14] Yanagida S, Kabamoto A, Mizumoto K, *et al.* Poly(p-phenylene)-catalysed photoreduction of water to hydrogen[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1985 (8): 474-475.
- [15] Zhang G, Lan Z A, Wang X. Conjugated polymers: catalysts for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(51): 15712-15727.
- [16] Vyas V S, Lau V W, Lotsch B V. Soft photocatalysis: organic polymers for solar fuel production[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(15): 5191-5204.
- [17] Li L, Hadt R G, Yao S, *et al.* Photocatalysts Based on Cobalt-Chelating Conjugated Polymers for Hydrogen Evolution from Water[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(15): 5394-5399.
- [18] 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.
- [19] Bi J, Fang W, Li L, *et al.* Covalent Triazine-Based Frameworks as Visible Light Photocatalysts for the Splitting of Water[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2015, 36(20): 1799-1805.
- [20] Ou H, Chen X, Lin L, *et al.* Biomimetic Donor-Acceptor Motifs in Conjugated Polymers for Promoting Exciton Splitting and Charge Separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(28), 8729-8733.
- [21] Wang L, Wan Y, Ding Y, *et al.* Photocatalytic oxygen evolution from low-bandgap conjugated microporous polymer nanosheets: a combined first-principles calculation and experimental study[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(12): 4090-4096.
- [22] Yang S, 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.
- [23] Zhang Z, Long J, Yang L, *et al.* Organic semiconductor for artificial photosynthesis: water splitting into hydrogen by a bioinspired C₃N₃S₃ polymer under visible light irradiation[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(9):

1826-1830.

- [24] YANG L, YU Y, JIANG L, *et al.* Methods on Improvement of Photocatalytic Efficiency and Interface Bonding of TiO₂ Composites with Large Conjugating Molecules[J]. Journal of Functional Polymers, 2017, 30(2):121-141.
- [25] LI X, YU H, ZHOU Y, HU G. Anchoring ZnO Clusters on PAN Nanofiber Membrane by Multiple Impregnation Method and Its Photocatalytic Performance[J]. Journal of Functional Polymers, 2016, 29(4):404-410.
- [26] Sprick R S, Jiang X J, Bonillo B, *et al.* Tunable organic photocatalysts for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(9): 3265-3270.
- [27] Vyas V S, Lotsch B V. Materials chemistry: organic polymers form fuel from water[J]. Nature, 2015, 521(7550): 41-42.
- [28] Wang L, Wan Y, Ding Y, *et al.* Conjugated microporous polymer nanosheets for overall water splitting using visible light[J]. Advanced Materials, 2017, 29(38): 1702428.
- [29] Martin D J, Reardon P J T, Moniz S J A, *et al.* Visible light-driven pure water splitting by a nature-inspired organic semiconductor-based system[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(36): 12568-12571.
- [30] Liu J, Liu Y, Liu N, *et al.* Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[J]. Science, 2015, 347(6225): 970-974.
- [31] Zheng D, Cao X N, Wang X. Precise formation of a hollow carbon nitride structure with a janus surface to promote water splitting by photoredox catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(38): 11512-11516.
- [32] Zhao G, Huang X, Fina F, *et al.* Facile structure design based on C₃N₄ for mediator-free Z-scheme water splitting under visible light[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(6): 3416-3422.
- [33] Li S, Li B, Ma L, *et al.* A facile template approach for the synthesis of mesoporous Fe₃C/Fe-N-doped carbon catalysts for efficient and durable oxygen reduction reaction[J]. Chinese Chemical Letters, 2017, 28(11): 2159-2163.
- [34] Di J, Xiong J, Li H, *et al.* Ultrathin 2D Photocatalysts: Electronic-Structure Tailoring, Hybridization, and Applications[J]. Advanced Materials, 2018, 30(1): 1704548.
- [35] Li Y, Li Y L, Sa B, *et al.* Review of two-dimensional materials for photocatalytic water splitting from a theoretical perspective[J]. Catalysis Science&Technology, 2017, 7(3): 545-559.
- [36] Deng D, Novoselov K S, Fu Q, *et al.* Catalysis with two-dimensional materials and their

- heterostructures[J]. *Nature nanotechnology*, 2016, 11(3): 218-230.
- [37] Low J, Cao S, Yu J, *et al.* Two-dimensional layered composite photocatalysts[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(74): 10768-10777.
- [38] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Graphene-based semiconductor photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 782-796.
- [39] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, *et al.* Electronics based on two-dimensional materials[J]. *Nature nanotechnology*, 2014, 9(10): 768-779.
- [40] Walter M G, Warren E L, McKone J R, *et al.* Solar water splitting cells[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6446-6473.
- [41] Liao L, Zhang Q, Su Z, *et al.* Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst[J]. *Nature nanotechnology*, 2014, 9(1): 69-73.
- [42] Takanabe K. Photocatalytic water splitting: quantitative approaches toward photocatalyst by design[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(11): 8006-8022.
- [43] Garcia-Esparza A T, Takanabe K. A simplified theoretical guideline for overall water splitting using photocatalyst particles[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(8): 2894-2908.
- [44] Wirth J, Neumann R, Antonietti M, *et al.* Adsorption and photocatalytic splitting of water on graphitic carbon nitride: a combined first principles and semiempirical study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(30): 15917-15926.
- [45] Zhang G, Lan Z A, Lin L, *et al.* Overall water splitting by Pt/g-C₃N₄ photocatalysts without using sacrificial agents[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(5): 3062-3066.
- [46] Maeda K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts[J]. *Acs Catalysis*, 2013, 3(7): 1486-1503.
- [47] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells[J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2425-2427.
- [48] Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho D A, *et al.* Charge transport in organic semiconductors[J]. *Chemical reviews*, 2007, 107(4): 926-952.
- [49] Low J, Jiang C, Cheng B, *et al.* A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts[J]. *Small Methods*, 2017, 1(5): 1700080.
- [50] Jiang L, Yuan X, Zeng G, *et al.* Construction of an all-solid-state Z-scheme photocatalyst based on graphite carbon nitride and its enhancement to catalytic activity[J]. *Environmental Science: Nano*, 2018,

- 5(3): 599-615.
- [51] Bard A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors[J]. *Journal of Photochemistry*, 1979, 10(1): 59-75.
- [52] Zhang Z, Huang J, Fang Y, et al. A Nonmetal Plasmonic Z-Scheme Photocatalyst with UV- to NIR-Driven Photocatalytic Protons Reduction[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(18): 1606688.
- [53] Sasaki Y, Kato H, Kudo A. $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ and $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$ electron mediators for overall water splitting under sunlight irradiation using Z-scheme photocatalyst system[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(14): 5441-5449.
- [54] Zhang K, Wang L, Sheng X, et al. Tunable bandgap energy and promotion of H_2O_2 oxidation for overall water splitting from carbon nitride nanowire bundles[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(11): 1502352.
- [55] Wu X, Zhu C, Wang L, et al. Control Strategy on Two-/Four-Electron Pathway of Water Splitting by Multidoped Carbon Based Catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(3): 1637-1645.
- [56] Sprick R S, Bonillo B, Clowes R, et al. Visible-light-driven hydrogen evolution using planarized conjugated polymer photocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(5): 1792-1796.
- [57] Xu Y, Jin S, Xu H, et al. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(20): 8012-8031.
- [58] Bai S, Yin W, Wang L, et al. Surface and interface design in cocatalysts for photocatalytic water splitting and CO_2 reduction[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(62): 57446-57463.
- [59] Servalli M, Schlüter A D. Synthetic Two-Dimensional Polymers[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2017, 47: 361-389.
- [60] Guo F, Chen J, Zhang M, et al. Deprotonation of g- C_3N_4 with Na ions for efficient nonsacrificial water splitting under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(28): 10806-10809.
- [61] Mateo D, Esteve-Adell I, Alberio J, et al. Oriented 2.0.0 Cu_2O nanoplatelets supported on few-layers graphene as efficient visible light photocatalyst for overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 582-590.
- [62] Lee R L, Tran P D, Pramana S S, et al. Assembling graphitic-carbon-nitride with cobalt-oxide-phosphate to construct an efficient hybrid photocatalyst for water splitting application[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(7): 1694-1698.
- [63] Lin L, Wang C, Ren W, et al. Photocatalytic overall water splitting by conjugated semiconductors with

- crystalline poly(triazine imide) frameworks[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(8): 5506-5511.
- [64] Yang Y, Gu J, Young J L, *et al.* Semiconductor interfacial carrier dynamics via photoinduced electric fields[J]. *Science*, 2015, 350(6264): 1061-1065.
- [65] Liu W, Cao L, Cheng W, *et al.* Single-Site Active Cobalt-Based Photocatalyst with a Long Carrier Lifetime for Spontaneous Overall Water Splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129(32): 9440-9445.
- [66] Ming H, Ma Z, Liu Y, *et al.* Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(31): 9526-9531.
- [67] Liu J, Liu N Y, Li H, *et al.* A critical study of the generality of the two step two electron pathway for water splitting by application of a C₃N₄/MnO₂ photocatalyst[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(23): 11956-11961.
- [68] Moniz S J A, Shevlin S A, Martin D J, *et al.* Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review[J]. *Energy&Environmental Science*, 2015, 8(3): 731-759.
- [69] Ran J, Guo W, Wang H, *et al.* Metal-Free 2D/2D Phosphorene/g-C₃N₄ Van der Waals Heterojunction for Highly Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂ Production[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(25): 1800128.
- [70] Luo B, Liu G, Wang L. Recent advances in 2D materials for photocatalysis[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(13): 6904-6920.
- [71] She X, Wu J, Xu H, *et al.* High Efficiency Photocatalytic Water Splitting Using 2D α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Z-Scheme Catalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700025.
- [72] Srinivasan N, Sakai E, Miyauchi M. Balanced excitation between two semiconductors in bulk heterojunction Z-scheme system for overall water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(4): 2197-2200.
- [73] Wang L, Zheng X, Chen L, *et al.* Van der Waals Heterostructures Comprised of Ultrathin Polymer Nanosheets for Efficient Z - Scheme Overall Water Splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(13): 3512-3516.
- [74] Hou Y, Laursen A B, Zhang J, *et al.* Layered nanojunctions for hydrogen - evolution catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125(13): 3709-3713.
- [75] Zhang Y, Mori T, Niu L, *et al.* Non-covalent doping of graphitic carbon nitride polymer with graphene: controlled electronic structure and enhanced optoelectronic conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(11): 4517-4521.
- [76] Che W, Cheng W, Yao T, *et al.* Fast photoelectron transfer in (C_{ring})-C₃N₄ plane heterostructural nanosheets

- for overall water splitting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(8): 3021-3026.
- [77] LIU J, NIU Y, QIU L, *et al.* Synthesis and Transistor Properties of Pyrrolo-Pyridazine-Dione Based Semiconductor Conjugated Polymer[J]. Journal of Functional Polymers, 2016, 29(4):411-417.
- [78] WANG F, ZHANG X, LIANG Z, *et al.* Effect of Fluorine on the Photovoltaic Property of Benzotriazole-Based Copolymers Containing Thieno[3,2-*b*]thiophene π Bridge[J]. Journal of Functional Polymers, 2018, 31(2):128-139.
- [79] CHEN C, CHANG W, YOSHIMURA K, *et al.* An efficient triple-junction polymer solar cell having a power conversion efficiency exceeding 11%[J]. Advanced Materials, 2014, 26(32): 5670-5677.