

# 二维纳米催化剂的研究进展与展望

张伟, 王超, 康永

(江苏理文化工有限公司, 江苏 常熟 215500)

**摘要:** 文中介绍了长期以来一直被认为是一般催化应用的研究热点的典型二维纳米催化剂, 依次讨论它们的分类、结构、合成方法和表征等方面的内容。此外, 我们提供了关于基于二维纳米材料的催化应用的讨论, 主要集中在环境处理和生物化学技术方面, 包括染料降解、有毒物质消除、析氢反应 (HER)、析氧反应 (OER)、二氧化碳还原反应 (CO<sub>2</sub>RR) 和癌症治疗等。最后, 我们描述了二维纳米催化剂的机遇、挑战和发展方向。本综述的目的是激发和引导对这一研究领域的兴趣, 以促进未来二维纳米材料在催化领域的创新。

**关键词:** 二维纳米材料; 光催化; 电催化; 电化学; 光电化学

**中图分类号:** TQ340.471

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1009-797X(2024)04-0001-10

**DOI:** 10.13520/j.cnki.rpte.2024.04.001

如今, 我们都使用各种各样的药物和个人护理产品, 这些产品进入生态系统后会导致不可逆转的损害<sup>[1]</sup>。抗生素及其代谢物在非耐药微生物、浮游植物、鱼类和其他水生生物方面具有潜在的毒理风险, 可能破坏水生食物链<sup>[2]</sup>。它们很难通过传统的生物处理过程完全降解, 并且随着在水生态系统中积累, 它们的毒性可能进一步增强<sup>[3]</sup>。因此, 有必要探索能够在水环境中破坏有机化合物的先进技术。据报道, 现代催化技术的发展有效解决了上述难题<sup>[4-9]</sup>。

为了提高光催化和电催化性能, 人们越来越关注开发具有良好电导性和大表面积的二维纳米材料。与传统的三维块状纳米材料相比, 这些原子薄的二维纳米材料因其特殊的稳定性和活性而在环境和能源相关的研究领域引起了关注, 通常是由于其高比表面积、坚固的机械结构和优异的电导性。此外, 二维纳米材料也被视为更昂贵的贵金属 (如铂和铑) 的经济替代品<sup>[10]</sup>。最近在多种原子薄的二维纳米材料方面取得了突破性进展; 二维纳米材料的合成、性质、表面化学和催化应用也有了快速发展<sup>[11]</sup>。迄今为止, 对于高效二维纳米材料基催化剂的合理设计、构建以及与工业规模应用相关的问题的详细理解仍然不够全面<sup>[12]</sup>。因此, 仍然需要全面的综述来提供有关最新发展的制备和应用的新见解, 并需要进行基础研究, 以明确反应过程, 以提高成熟的工业应用中的催化性能<sup>[13-15]</sup>。

## 1 二维纳米催化剂

### 1.1 分类

原子薄层二维石墨烯纳米材料的发展推动了相关超薄二维纳米材料的进展<sup>[16]</sup>。一般来说, 大多数二维纳米材料可以被粗略地归类为层状材料, 其中层间的范德华相互作用使得层叠成为可能, 而层内的原子层通常具有强的化学键<sup>[17]</sup>。催化领域中典型的二维层状纳米材料包括石墨烯、石墨状氮化物、一系列单元素化合物、过渡金属二硫化物 (TMDs)、共轭有机框架 (COFs)、金属碳化物和氮化物 (MXenes)、层状双金属氢氧化物 (LDHs)、基于铈的层状化合物、六角硼氮化物 (h-BN)、金属有机框架 (MOFs) 和二维金属纳米材料等。

石墨的结构是通过单晶 X 射线衍射确定的, 其中石墨烯通常被认为是一个原子薄层的单层石墨晶体<sup>[18]</sup>。原子薄层的石墨烯纳米材料是具有超越传统半导体的催化应用性能的有希望的材料。然而, 石墨烯纳米材料是一种零带隙半金属<sup>[19]</sup>, 因此通常被认为是一个辅助催化剂或有效的催化剂支撑材料, 而不是直接的催化剂<sup>[20]</sup>。

最著名的结构类似于石墨烯的二维纳米材料之一是石墨氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sup>[21]</sup>。通常情况下, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

作者简介: 张伟 (1984-), 女, 本科, 中级工程师, 现从事化工工程审计工作。

收稿日期: 2024-01-23

纳米材料由于在强酸或强碱环境下的化学惰性而能够在众多氧化还原反应中充当潜在的催化剂<sup>[22]</sup>。然而,高电荷载流子复合率、低比表面积和质量传递差等挑战可能限制了催化效率,因此人们考虑采用异质结耦合、表面缺陷工程和元素掺杂等方法来解决这个问题<sup>[23]</sup>。

氮族元素是VA族的单元素化合物,具有高能量和功率密度,并且可以通过堆叠具有不同特性的层状材料来创建异质结构,以结合每种材料的优点<sup>[24]</sup>。作为典型的单元素化合物家族,正交相黑磷(BP)的超薄二维结构首次在1914年合成<sup>[25]</sup>。与石墨相比,黑磷可以将比容量从372提高到4 200 mAh g<sup>-1</sup>,并与锂和钠发生可逆反应<sup>[26]</sup>。此外,它们在电子应用中具有热力学稳定性,能够在极端温度和湿度条件下运行,从而实现高效和稳定的催化反应。

过渡金属二硫化物(TMDs)通常由硫族原子层和过渡金属原子层交替构成。通过改变晶体中的层数,可以调节TMDs的带隙。作为典型的TMD材料,基于MoS<sub>2</sub>的纳米材料具有独特的晶格振动特性、高催化活性、低成本和丰富的资源。到目前为止,二维层状MoS<sub>2</sub>纳米材料由于其独特的特性,在各种应用中展示出取代石墨烯纳米材料的巨大潜力。利用MoS<sub>2</sub>在N<sub>2</sub>还原反应中实现了杰出的催化性能。相比其他报道的催化剂,在相同条件下,法拉第效率和氨产率分别达到了1.17%和 $8.08 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。

共轭有机框架(COFs)是通过可逆共价键从有机配体形成的,被认为是先进的晶态多孔材料。在2005年,首次展示了利用动态共价化学原理,将小型对称有机结构单元连接到多孔晶体的共价有机骨架中的示例。某团队探索了一种绿色简便的方法,利用COF和pillar芳烃还原的金纳米颗粒(P6-Au),形成了一种2D异质P6-Au-COF混合纳米材料,对硝基酚异构体的还原表现出高催化性能。

类似石墨烯的MXenes已经通过卷曲和层状堆积的方式合成,包括单过渡金属和双过渡金属MXenes。单层MXenes由于其费米能级附近的高电子态浓度而显示出金属性质。费米能级附近的高电子态浓度表明MXenes是潜在的用于催化应用的层状材料。MXenes具有优异的电子导电性、高弹性模量和良好的亲水性,已经在混合电化学超级电容器和锂离子电池阳极等多种应用中得到利用。

层状双氢氧化物(LDHs)由类似镁羟石的宿主层和介层结构水分子以及带正电荷和带负电荷的阴离子

构成。LDHs,特别是含有过渡金属的LDHs,被广泛报道为具有高催化活性的有前景的催化剂,适用于与氧气和氢气生成相关的应用。据报道超薄NiFe-LDH纳米片,厚度为0.6 nm,并在电催化水分解反应中实现了254 mV的过电位,并展示了优异的电荷传递性能。

作为一种环境友好的金属,铋具有广泛的有趣特性,适用于多种应用,包括催化。基于铋的二维层状纳米材料已经报道在能量转换和储存设备中展示出高性能。通过引入各种阳离子和阴离子到固有结构中,可以调控带隙从0.3~3.6 eV,相应的光响应范围涵盖了紫外到近红外。此外,光发电载流子的有效质量和迁移率受到限制和改善,这对于光电能量转换、光检测和光催化等应用是有益的。

h-BN是一种具有类石墨层状结构的六方晶体系统。由于其高温抗性、高热导率(约为 $390 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )、极其稳定的化学性质、强酸腐蚀抗性和良好的电绝缘性,它已被用作催化剂载体或催化剂。然而,由于其低电导率,人们尝试通过与电导材料(如还原石墨烯氧化物(rGO)和碳纳米管(CNTs))的组合来功能化h-BN单层,以扩展其应用范围。

研究表明一种由刚性有机配体和过渡金属合成的二维结构的配位化合物,作为一种金属有机框架(MOF)。MOFs具有单层片状结构,厚度仅为一个原子,具有高纵横比和后合成改性的可能性,可以实现定制孔隙用于选择性吸附和催化,并将功能基团引入MOFs中。由于过渡金属在MOF中占据很大比例,因此有利于提供大孔径尺寸、大表面积和形成多种类型MOF结构的多功能性。

二维金属纳米材料,特别是贵金属,被合成为纳米片、纳米盘、纳米板、纳米带、纳米环和纳米带等形式。由于其有趣的电子和结构特性,二维金属纳米材料已经在各种催化反应中得到应用。曾有研究表明二维Pd纳米片在甲酸氧化反应中相对于商业Pd黑催化剂表现出的显著增强效果,这归因于催化剂表面丰富的活性位点。

## 1.2 合成

自顶向下和自底向上方法被认为是合成2D层状纳米材料的两种主要方法。自顶向下合成通常被认为是通过外部力量对层状块材料进行分离过程。该方法的关键是破坏层间弱范德华相互作用,并沿着层平面断裂键,以获得2D超薄纳米片。有许多途径可以通过自顶向下方法合成2D纳米材料,包括液体/气体剥

离、机械剥离、振动处理、湿式球磨、超声处理和化学蚀刻等。对于 2D 层状纳米材料，自底向上合成通常是基于小分子在垂直方向上的非均质组装和生长限制。自底向上的湿化学合成方法更容易实现大规模生产，并提供了对 2D 纳米材料更可控的合成。这些方法包括表面活性剂辅助合成，表面活性剂自组装，化学气相沉积，模板辅助合成，无机-有机层状和溶剂热合成。

液体剥离方法被认为是制备多种 2D 层状纳米材料的最流行方法之一，其合成机制基于通过引入客体分子来削弱层间相互作用，增大层间间距，并通过超声处理形成稳定溶胶的界面解聚。有人利用 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液剥离少层黑磷纳米片，合成了 2D 层状电催化剂，并在氧气产生应用中实现了高电催化性能。

机械剥离法也是制备多种 2D 层状纳米材料的常见方法之一。某研究团队利用超锐钻石楔子辅助超声振荡来剥离面积约为  $300 \times 900 \mu\text{m}^2$  的 2D 石墨烯层。著名的透明胶带法被认为是最常见的机械剥离方法之一，它导致了石墨烯的发现，并能够制备具有理想性能的高质量 2D 单层纳米材料。例如，Führer 团队通过类似于石墨烯使用胶带 (3 M Scotch) 剥离的方式，形成了一个具有强光学性质的大单晶二硒化二铟 ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ )，其厚度约为 100 nm。

湿式球磨法是一种将材料、溶剂和氧化锆球按一定比例研磨成纳米级浆料的方法。曾有研究报道了一种湿式球磨和超声剥离的方法，通过该方法合成了具有高结晶度、大侧向面积和 1 nm 厚度的超薄层状金属有机框架 (MOFs)，其中旋转速度为低速的 60 r/min，超声剥离使用的溶剂是丙醇和甲醇。

尽管自上而下的方法可以通过简单的途径制备具有卓越性能的 2D 纳米材料，从而提供低成本的产品，但这些方法仍然存在一些限制，限制了 2D 纳米材料在实际应用中的使用。这些限制包括不稳定纳米片的形成、层数不可控、均匀性差、仅限于层状材料、产物收率低以及剥离的纳米片经常会断裂和重新堆叠。因此，我们认为有必要进行自上而下的 2D 纳米材料合成的基础研究，通过策略和开发的进展有望改善这些问题，例如插层辅助膨胀和剥离，以及在层状材料中含有离子或分子的剥离。

有研究者通过自下而上的溶剂热法合成了原子层二元金属有机框架 (MOF) 纳米片，并在基于 N,N-二甲基乙酰胺溶液的溶剂中实现了优异的氧气产生电催

化性能。化学气相沉积是一种常用的大规模 2D 材料制备方法，具有在实际应用中可控的尺寸和厚度优势。某团队提出了一种基于化学气相沉积的方法来合成 2D 黑磷，其平均面积通常超过  $3 \mu\text{m}^2$ 。曾有研究工作展示了化学气相沉积生长高质量 h-BN 纳米材料，其厚度通常在两到五个原子层之间。在这项工作中，氨硼烷被用作 BN 的前体，随后以约  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  的温度下，通过 Ar/ $\text{H}_2$  气流进行沉积，生长时间为 30~60 min。

然而，传统的自下而上合成策略通常需要基底材料和表面活性剂的辅助。因此，很难制备分散的 2D 纳米材料，并且产品中残留的表面活性剂很难去除，这可能限制了它们的应用。

### 1.3 表征

在上述的小节中，我们已经讨论了 2D 纳米催化剂的分类和合成。除了这些主题，表征技术的进步也推动了 2D 纳米材料在催化领域的快速发展。到目前为止，已经出现了一系列复杂的 2D 纳米材料表征技术，包括多种光学、电子和探针显微术以及各种光谱学方法，可以揭示材料的形貌、缺陷、晶相、电子态密度等信息。在本小节中，我们将简要介绍几种用于区分 2D 纳米材料的典型表征技术。

光学显微镜 (OM) 可以快速提供材料的位置和形貌信息。有研究结果展示了  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  异质结构的层叠层之间的明显区别，并通过颜色对比进行了展示。然而，更准确的材料形貌信息需要更精确的表征，如电子显微镜和探针显微镜。扫描电子显微镜 (SEM) 是用于纳米催化剂结构、拓扑和形貌表征的最常见技术，其分辨率通常达到几纳米。透射电子显微镜 (TEM) 是另一种用于纳米催化剂形貌、晶体性和相特性表征的强大技术；此外，它还可以与选区电子衍射 (SAED) 图案相结合，获得更多的晶体性信息。研究人员制备了一种  $\text{CO}_2$  还原复合光催化剂  $\text{TiO}_2$ -graphene- $\text{MoS}_2$ ，并通过 SEM 观察了复合结构和形貌，通过 TEM 观察了结晶性和相信息。扫描探针显微镜 (SPM) 可以获得 2D 纳米催化剂更准确的厚度信息和电子性质，例如原子力显微镜 (AFM)、扫描隧道显微镜 (STM)、开尔文探针力显微镜 (KPFM) 和静电力显微镜 (EFM)。某研究团队利用单层石墨烯可视化了在云母上的水分子吸附层，其平均高度为  $0.37 \pm 0.02\ \text{nm}$ 。有研究人员通过 STM 控制了  $\text{MoS}_2$  电催化剂的不同活性位点，并通过 STM 确定了这些活性位点，结果表明 HER 电催化活性与催化活性位点的数

量呈线性关系。此外, EFM 被用于分析  $\text{MoS}_2$  原子薄层的静电屏蔽效应。

除了先进的显微镜技术外, 还有各种复杂的非破坏性光谱学方法用于 2D 纳米材料的表征, 包括拉曼光谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线吸收光谱 (XAS)。拉曼光谱提供了对 2D 纳米材料的电子和结构信息的空间分辨率和高光谱分辨率。XPS 能够区分 2D 纳米催化剂中的不同晶相。研究人员利用 XPS 定量计算了  $\text{WS}_2$  纳米片的每个晶相浓度。XAS 可以表征原子尺度的结构信息, 包括原子的种类、配位化学和氧化态。曾经有学者提出了一种坑孔限定的  $\text{CeO}_2$  纳米片平台, 用于在各种活性催化中心评估催化 CO 氧化反应, 在 XAS 分析中指出, 当人工  $\text{CeO}_2$  纳米片中坑孔占据率约为 20% 时, 坑周围铈位点的平均配位数为 4.6。

在本节中, 我们概述了 2D 纳米催化剂的分类、合成和表征。我们讨论了包括石墨烯、石墨状碳氮化物、一系列元素化合物、过渡金属二硫化物 (TMDs)、共价有机框架 (COFs)、MXenes、层状双氢氧化物 (LDHs)、基于铋的层状化合物、氮化硼 (h-BN)、金属有机框架 (MOFs) 和 2D 金属纳米材料在内的一系列 2D 纳米催化剂。2D 纳米材料的常见合成方法基于自上而下和自下而上的方法。自上而下的方法包括液体/气体剥离、机械剥离、化学蚀刻、震荡处理、湿式球磨和超声处理。自下而上的方法包括表面活性剂辅助合成、表面活性剂自组装、化学气相沉积、模板辅助合成、溶剂热合成和无机-有机层状合成。此外, 我们介绍了一系列典型的 2D 纳米材料表征技术, 包括光学显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM)、透

射电子显微镜 (TEM)、扫描探针显微镜 (SPM) 以及拉曼光谱、X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线吸收光谱 (XAS) 等光谱学方法。

## 2 2D 纳米材料的催化应用

### 2.1 染料降解

就染料降解而言, 应强调 2D 纳米材料适用于氧化性染料光降解反应, 因为它们具有较小的动力学壁垒和最佳的厚度, 提供了较大的表面积。例如, 有学者通过水热法合成了高结晶度的  $\text{BiOCl}$  单晶纳米片。

图 1 展示了  $\text{BiOCl}$  纳米材料的光激发降解,  $\text{BiOCl}$ -001 和  $\text{BiOCl}$ -010 的直接半导体降解效率分别为 99% 和 59%。相比之下, 间接半导体的光催化活性较低,  $\text{BiOCl}$  纳米材料在紫外光下比可见光下表现出更高的光激发性能。此外, 杨等人构建了  $\text{BiOCl}$  和  $\text{BiOCl}$ -OH 光催化剂, 用于紫外光照射下 365 nm 波长的废水中罗丹明 B 染料的高效光催化和降解, 如图 2 所示。

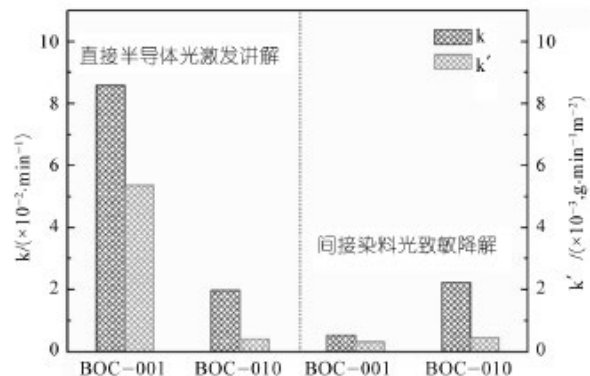


图 1 在紫外光下, 单晶  $\text{BiOCl}$  纳米片直接半导体光激发降解污染物

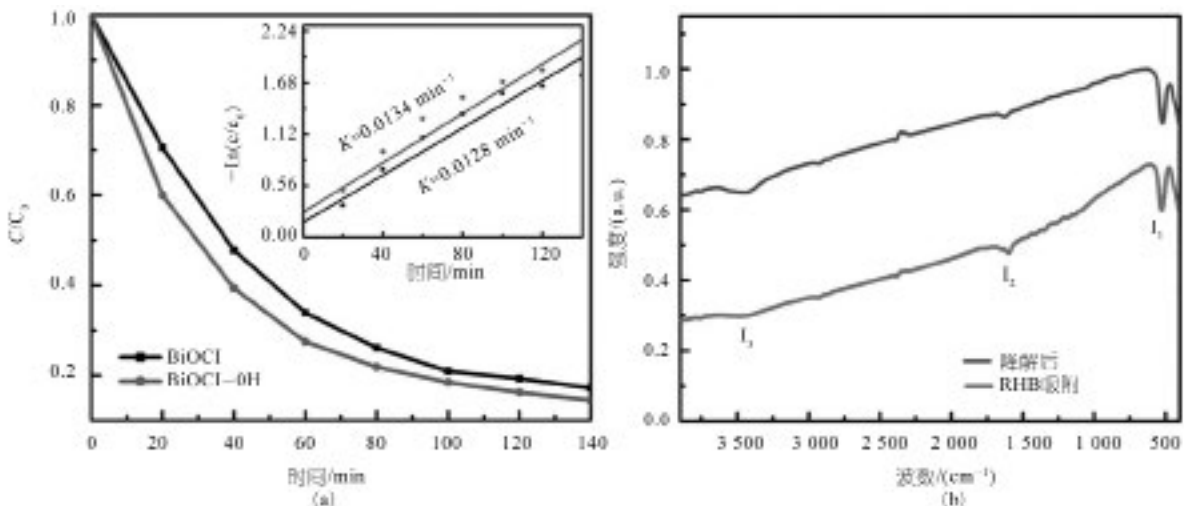


图 2  $\text{BiOCl}$  和  $\text{BiOCl}$ -OH 光催化剂用于紫外光驱动的光催化染料降解

与纯  $\text{BiOCl}$  相比,  $\text{BiOCl-OH}$  显示出增强的光催化活性, 因为紫外光诱导了氧空位数量的增加, FT-IR 光谱中的峰对应于羟基团, 表明羟基团在罗丹明 B 染料降解的光催化活性中起着重要作用。也有学

者开发了一种层状异质结构的黑磷/石墨状碳氮化物 (BP/CN) 纳米材料, 用于高效光催化染料降解和产生高活性的过氧化氢物种, 如图 3 所示。

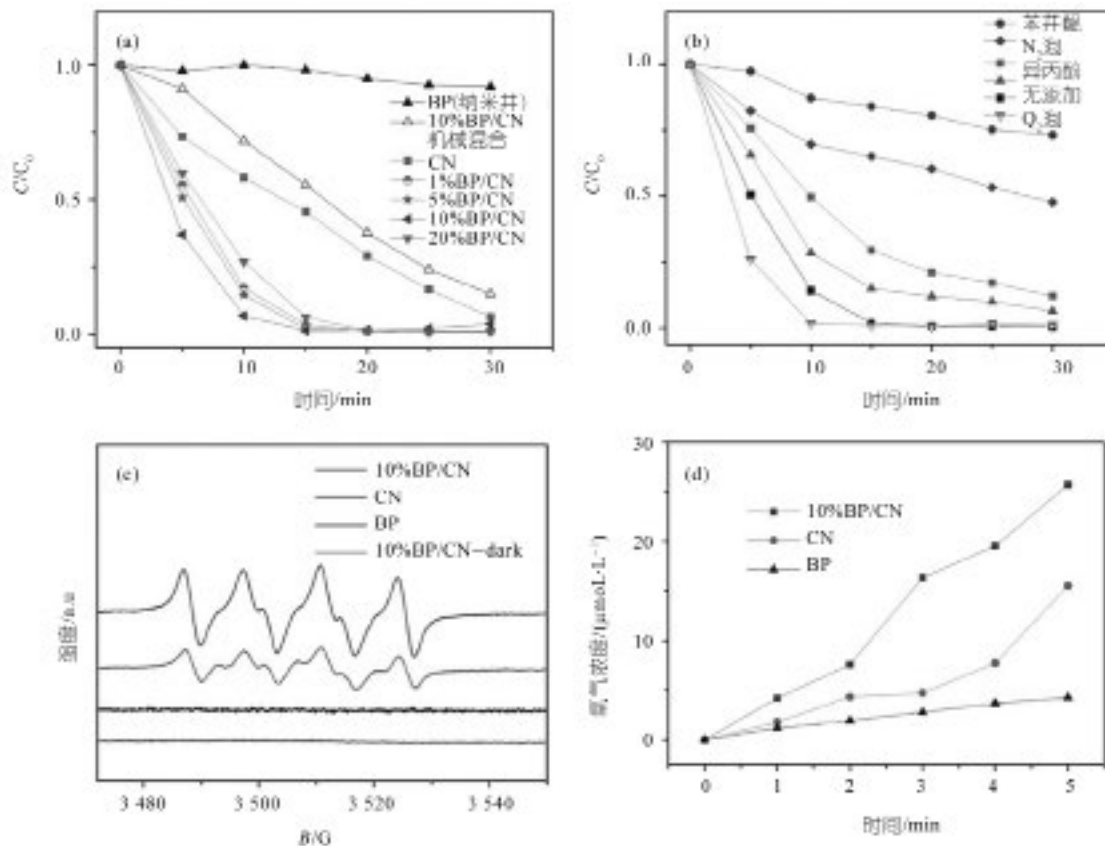


图 3 层状异质结构的黑磷/石墨状碳氮化物 (BP/CN) 纳米材料用于高效光催化

## 2.2 消除有毒物质

酚类化合物是高度有毒的有机污染物, 污染水体。这些化合物来自制药、印刷、染料、农药和石油精炼等行业。工业废水中酚类的存在使得地表水极易受到污染。因此, 寻找高效安全的降解技术值得全球关注。例如, 某学者发现基于  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$  (掺入 3% (质量分数) 的  $\text{rGO}$ ) 的异质结光催化剂在光照和太阳光照射下, 对布洛芬的光催化降解分别实现了 86% 和 98% 的降解率。

抗生素能够在人体中容易积累, 导致不可逆的损害, 光催化氧化已被应用于废水处理中抗生素去除的有效方法。有研究结果证明, 在夏季条件下, 抗生素四环素在生物量浓度和化学需氧量 (COD) 为 4 和 7 天的水力停留时间下可以减少 93% 和 99%, 尽管冬季的光降解较低可能导致总体去除效率降低。这些结果首次在室外废水环境中有效地证明了四环素的去除,

并表明藻类废水处理相比传统生物废水处理具有更高的去除能力。

## 2.3 析氢反应 (HER)

在当前全球环境污染和能源危机日益严重的背景下, 迫切需要开发新能源。氢能作为一种新型清洁能源资源, 不仅没有二次污染, 而且具有高能量密度, 已经成为低碳和零碳能源。HER 是阴极反应, 也被称为水分解的一半。在酸性溶液中, HER 的详细过程可以分为质子吸附和氢解吸两个主要步骤, 其基本机理是基于 Volmer 机理、Heyrovsky 机理和 Tafel 机理, 其中电催化剂的吸附位点对 HER 起着重要作用。许多研究致力于开发二维材料催化剂, 探索其作为高效 HER 活性的潜在催化剂的吸引力物理化学性质。例如, Ma 等人从大块黑磷制备了冰辅助剥离的  $\text{BP}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片, 具有高产品质量、低密度的异常结构缺陷和大的横向尺寸的特点。

图 4 展示了合成的 BP/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的相应特性。BP、-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BP/-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的吸收光谱表明, BP 纳米片的吸收带在紫外、可见和近红外区域广泛分布, 而 -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BP/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的吸收边缘分别为 466nm 和 474 nm。此外, 对 BP/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的不同组分比例进行了分析, 与单独的 BP 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催

剂相比, BP/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片在光催化产氢速率和总产物量方面提供了明显的光催化增强效果。BP 的存在扩大了 BP/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的吸收带, 而 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的添加不仅保护了 BP 免受氧化, 而且为复合光催化剂中的电荷分离提供了浅陷阱界面, 从而减少了 BP 或 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片中快速载流子复合的限制。

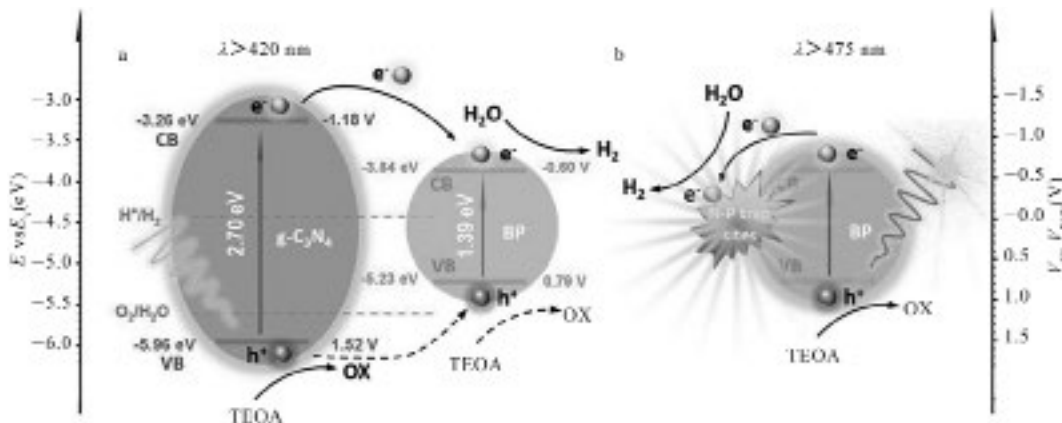


图 4 具有高质量、大侧向尺寸和较低异常结构缺陷特性的 BP/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片

### 2.4 析氧反应 (OER)

作为水分解的另一半反应, 氧发生反应 (OER) 可以被视为一个需要四个电子和质子转移的氧化反应, 导致过电位要求和动力学缓慢的响应。由于其原子级薄度、大比表面积和大量表面原子, 二维层状双金属氢氧化物 (LDH) 纳米片能够显著提高催化性能。某研究团队通过液相剥离的方法制备了层状 LDH 纳米片, 提出了一种用于催化 OER 增强的正交方法。

如图 5 所示, 与剥离的单层 LDH 纳米片相比, 体块层状 LDH 表现出较低的 OER 性能。此外, Qin 等人合成了一种二维 CoCo-LDH 纳米网作为 OER 电催化剂, 其中富含具有低配位度的高活性原子, 并且 CoCo-LDH 纳米网的介孔结构改善了反应物和产物的扩散, 如图 6 所示。

### 2.5 二氧化碳还原反应 (CO<sub>2</sub>RR)

目前, 科学家们发现大气中的 CO<sub>2</sub> 浓度超过了过去 2 300 万年的水平, 并以前所未有的速度增加。CO<sub>2</sub> 被认为是最强大的温室污染物之一, 其浓度的增加与气候变化密切相关。捕集和高效利用 CO<sub>2</sub> 是一个紧迫的全球问题。因此, 二维层状纳米材料在光催化和电催化 CO<sub>2</sub>RR 应用方面引起了关注, 以将 CO<sub>2</sub> 转化为无毒有机物。有学者利用层厚为 4.7 nm 的均匀 Zn-MOF 纳米材料实现了高效的 CO<sub>2</sub>RR, CO<sub>2</sub> 吸附容量为 103.8 cm<sup>3</sup>/g, 如图 7 所示。

与低效率的块体 MOFs 相比, 光生电荷的寿命延长的协同效应为使用具有理想催化 CO<sub>2</sub>RR 活性的 2D 层状 MOF 纳米片提供了可能。曾有学者利用二维 ZnO 进行光催化 CO<sub>2</sub>RR, 如图 8 所示。与它们的块体对应物相比, 2D ZnO 纳米片具有理想的带隙、光吸收能力和大表面催化活性位点, 用于 CO<sub>2</sub>RR。

### 2.6 癌症治疗

在最近几十年中, 癌症是人类和社会健康面临的巨大威胁之一, 这激发了对具有理想特性和适用于癌症治疗的功能性纳米材料的发展。学者通过使用基于稀土金属的二维纳米材料展示了癌症治疗的效果。也有研究团队通过水热合成的 2D O-BiOCl-PVP 纳米片实现了肿瘤的高效消融, 这归因于其物理化学性质和光催化效应的结合, 在紫外光照射下, 材料表面形成了氧空位, 如图 9 所示。这项最新研究为纳米材料的缺陷工程策略提供了新方向, 并扩大了二维层状纳米材料在生物医学应用方面的应用范围。

在本节中, 我们讨论了二维纳米材料在各种催化应用中的应用, 包括环境处理和生物化学技术, 包括染料降解、有毒物质的消除、氢析出反应 (HER)、氧发生反应 (OER)、二氧化碳还原反应 (CO<sub>2</sub>RR) 以及癌症治疗。

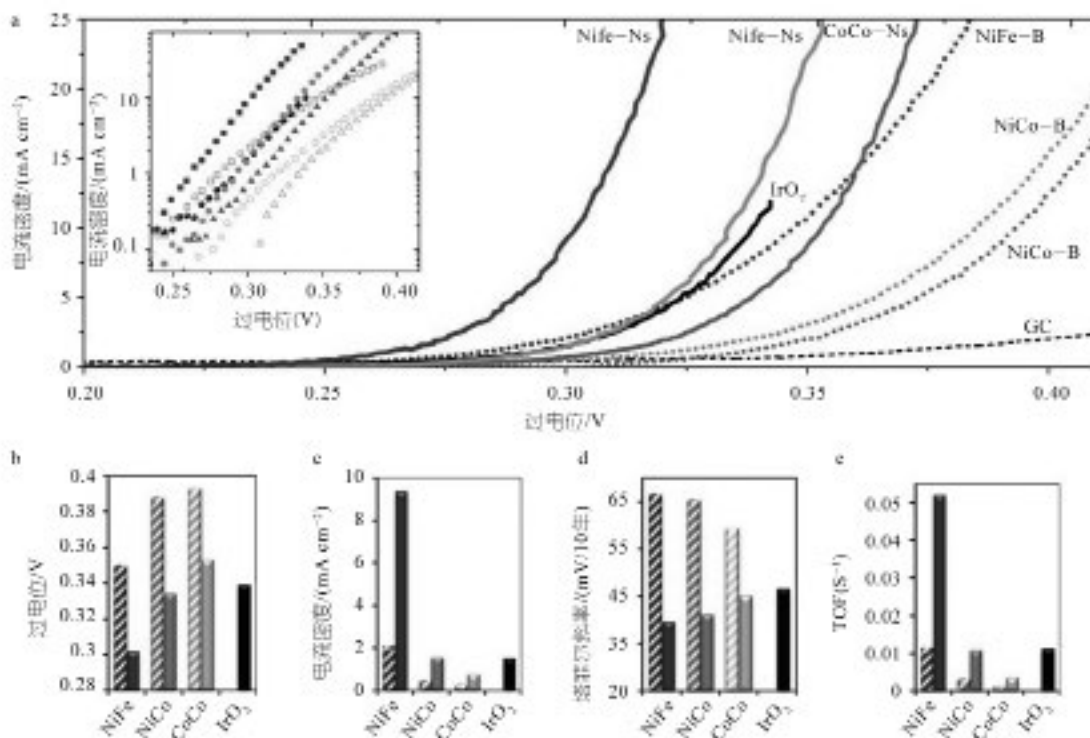


图5 用于催化氧气进化反应(OER)增强的层状双氢氧化物(LDH)纳米片

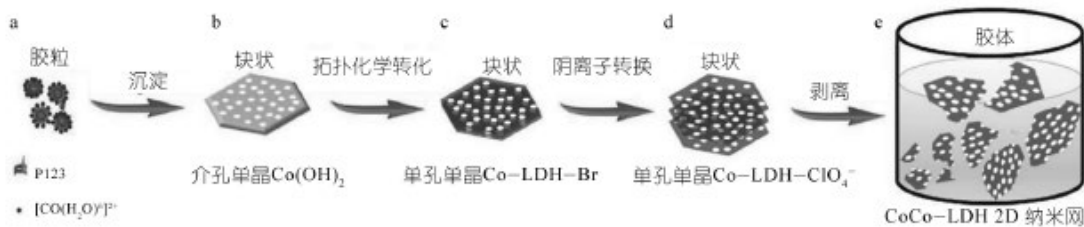


图6 CoCo-LDH 2D 纳米网格用于增强氧气进化

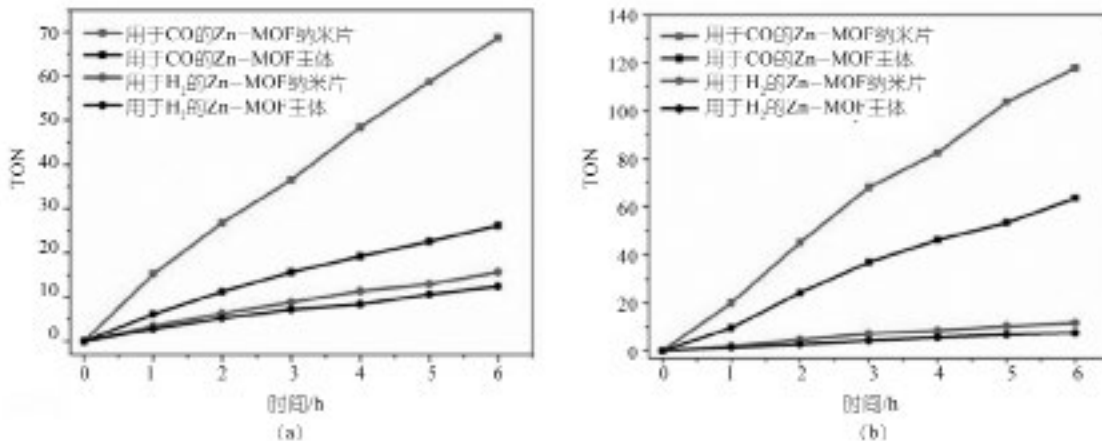


图7 超薄的2D Zn-MOF 纳米片, 用于将CO<sub>2</sub>光还原为CO

### 3 未来展望和挑战

现在, 我们对近期在光催化和电催化应用中的二

维纳米材料的进展提供一个整体的视角。首先, 我们介绍了不同结构和合成方法的范围。然后, 我们重点

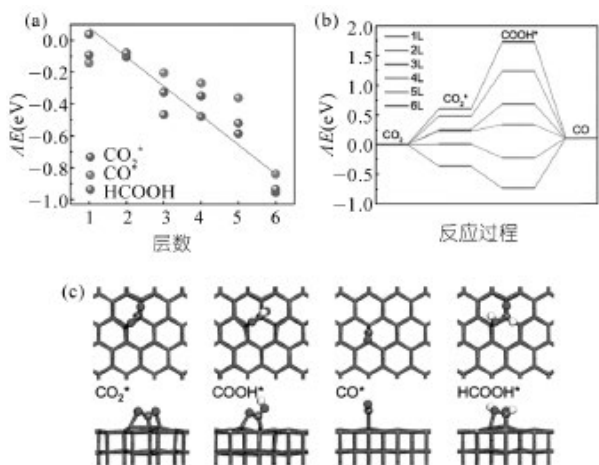


图8 用于选择性光还原 CO<sub>2</sub> 的 2D ZnO 纳米材料

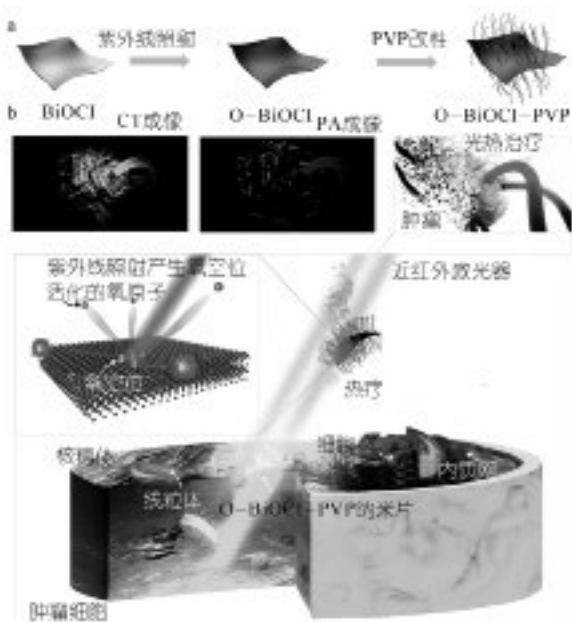


图9 具有光催化效应的 2D BiOCl 纳米片，用于光子肿瘤治疗

关注通过增强光吸收能力、增加反应位点、加速载流子分离和电荷迁移、改善表面反应等方面来提高催化性能的新兴策略。我们还强调了它们在环境治理和生物化学技术领域的应用。

与传统的块状纳米尺度催化剂相比，二维层状纳米材料在光催化和电催化领域具有特定的优势，如暴露更多活性位点、更有利于反应物扩散和更大的比表面积。此外，通过改变层厚度、表面修饰和外部刺激，对这些材料进行了大量的优化工作，以增强其稳定性、电学性能和机械性能。二维纳米催化剂的研究进展和

未来方向旨在解决一系列问题和挑战，总结如下：

宏观和可控的二维纳米材料生产对于催化的实际应用至关重要。化学气相沉积和液相剥离是生产二维层状纳米材料的潜在合成方法。最近，已经开发出能够在材料合成过程中检测热力学和动力学反应的原位表征设备，这对于深入了解二维纳米材料的生长机制非常有益。除了在受控微环境中制造二维纳米催化剂的现有进展外，使用受限合成可能是一种重要的生长方法，可以在分子水平上提供对二维纳米材料合成的精确控制，以用于催化应用。从长远来看，仍需开发大规模制备具有固有催化活性的非层状原子厚度纳米片的可控结构，这面临着重大挑战，特别是在实现对高质量和均匀的二维纳米材料生产的精确控制方面。

一般而言，催化活性与二维纳米催化剂的结构和表面特性密切相关，这些特性可以调节电子属性和电子转移。二维纳米材料的结构和表面特性与其尺寸(层间距离、厚度和横向尺寸)、暴露表面原子密度、表面杂质的存在、附加功能基团和表面能态相关。值得强调的是，与基面相比，二维纳米材料丰富的边缘使其具有更高的电子转移活性。因此，二维催化纳米材料的设计可以通过调控缺陷、杂原子掺杂以及调节边缘和平面来获益。

在二维纳米材料中创建具有混合复合结构已成为激烈研究的课题，其中两种或更多具有不同各向异性和特性的化合物为催化应用的二维纳米复合材料的设计创造了新的可能性。此外，通过组合个体材料构建的异质结构在提供结构和电子特性的控制方面显示出有希望的潜力。因此，二维纳米材料在催化相关应用领域的未来方向可能涉及创建夹层结构、受限空间结构和强电子相互作用。此外，多系统耦合的概念为多种机制的协同运作提供了新的机会。例如，压电半导体同时具有压电效应和光伏效应。通过结合这两种效应，通过内部压电场耦合压电和光伏效应，可以增强光催化活性。

关于对二维纳米材料中催化机制的更深入的理论理解，已经提出了将实验结果和理论分析联系起来的模型。然而，目前对二维纳米材料的催化研究更加注重催化活性的提升，而非催化机制的基础科学，许多基于二维纳米催化剂的催化研究都是通过试错进行的。此外，与三维块状材料相比，使用二维层状纳米催化剂使反应系统更加复杂；因此，二维催化纳米材料基础科学的新发展对于材料设计和发现是有益的。例如，



在光催化方面,光激发下半导体催化剂的带隙是一个主导因素。目前,二维纳米材料和三维块状材料的维度对于控制能带隙位置的基本机制和具体影响尚不清楚。迄今为止,二维纳米材料的理论催化机制仍不容易适用于真实的复杂反应系统,因此对催化机制的更多理论和基础研究值得探索。

除了用于大规模生产的技术发展外,催化剂成型的能力也受到关注,以满足最终应用的需求。当二维纳米材料以散装粉末的形式使用时,它们可能会团聚,限制了它们的应用。将二维纳米材料固定在基底上提供了改善其易用性的有希望的方法。例如,二维纳米材料可以外延生长在其他材料的表面上,组装成泡沫状,或者支持在碳纤维纸或镍泡沫上以提高催化活性。

#### 参考文献:

- [1] W.Q. Qian, Z. Wu, Y.M. Jia, et al. Thermo-electrochemical coupling for room temperature thermocatalysis in pyroelectric ZnO nanorods[J]. *Electrochemistry communications*, 2017, 45(81):124–127.
- [2] Y.T. Xia, Y.M. Jia, W.Q. Qian, et al. Pyroelectrically induced pyro-electro-chemical catalytic activity of BaTiO<sub>3</sub> nanofibers under room-temperature cold-hot cycle excitations[J]. *Metals-Basel*, 2017, 7(122):124–131.
- [3] M. Gavrilescu, K. Demnerova, J. Aamand, S. Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation[J]. *New Biotechnology*, 2015, 45(32):147–156.
- [4] H. Jin, C. Guo, X. Liu. Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis[J]. *Chem. Rev.*, 2018, 54(118):6 337–6 408.
- [5] B. Luo, G. Liu, L. Wang. Recent advances in 2D materials for photocatalysis[J]. *Nanoscale*, 2016,32(8):6 904–6 920.
- [6] H. Wang, X. Liu, P. Niu, et al. Porous two dimensional materials for photocatalytic and electrocatalytic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2020, 45(2):1 377–1 413.
- [7] D. Qin, Y. Zhou, W. Wang, et al., Recent advances in two-dimensional nanomaterials for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: Insights into performance, theories and perspective[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2020,15(8):19 156–19 195.
- [8] K. Khan, A.K. Tareen, M. Aslam, et al. Recent progress, challenges, and prospects in two-dimensional photo-catalyst materials and environmental remediation[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 42(12):167–175.
- [9] C. Tan, X. Cao, X.J. Wu, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. *Royal Society of Chemistry Chemical Society Reviews*, 2017, 117(12):6 225–6 331.
- [10] J. Kibsgaard, Z. Chen, B.N. Reinecke. Engineering the surface structure of MoS<sub>2</sub> to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 11(2):963–969.
- [11] G. Wang, J. Tao, Y. Zhang. Engineering two-dimensional mass-transport channels of the MoS<sub>2</sub> nanocatalyst toward improved hydrogen evolution performance[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 32(10):25 409–25 414.
- [12] S. Zhang, B. Li, X. Wang. Recent developments of two-dimensional graphene-based composites in visible-light photocatalysis for eliminating persistent organic pollutants from wastewater[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 39(25):124–132.
- [13] W.Q. Qian, W.Y. Yang, Y. Zhang. Piezoelectric materials for controlling electro-chemical processes[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(21):149–159.
- [14] J. Wu, Z. Wu, W. Qian. Electric field-treatment-induced enhancement of photoluminescence in Er<sup>3+</sup>-doped (Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> piezoelectric ceramic[J]. *Letters*, 2016, 184(28):131–133.
- [15] Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu. Molecule level g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coordinated transition metals as a new class of electrocatalysts for oxygen electrode reactions[J]. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 2017, 139(54):3 336–3 339.
- [16] T. Su, Q. Shao, Z. Qin. Role of interfaces in two-dimensional photocatalyst for water splitting[J]. *ACS Catal*, 2018, 32(8):2 253–2 276.
- [17] Y.L. Li, P.P. Li, J.S. Wang. Water soluble graphitic carbon nitride with tunable fluorescence for boosting broad-response photocatalysis[J]. *Appl. Catal. B-Environ*, 2018, 225(32):519–529.
- [18] W.J. Ong, L.L. Tan, Y.H. Ng. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(56):7 159–7 329.
- [19] N. Nitta, G. Yushin. High-capacity anode materials for lithium-ion batteries: Choice of elements and structures for active particles[J]. *Part Part Syst. Char*, 2014, 31(21):317–336.
- [20] G. Abellan, S. Wild, V. Lloret. Fundamental insights into the degradation and stabilization of thin layer black phosphorus[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(32):10 432–10 440.
- [21] O.I. Malyi, K.V. Sopiha, C. Draxl. Stability and electronic properties of phosphorene oxides: From 0-dimensional to amorphous 2-dimensional structures[J]. *Nanoscale*, 2017, 35(9):2 428–2 435.
- [22] D. Hanlon, C. Backes, E. Doherty. Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics[J]. *Nat. Commun*, 2015, 36(12):1 563–1 572.
- [23] Q. Zhang, S. Huang, J. Deng. Ice-assisted synthesis of black phosphorus nanosheets as a metal-free photocatalyst: 2D/2D heterostructure for broadband H<sub>2</sub> evolution[J]. *Adv. Funct.*

Mater, 2019, 29(17):190–202.

[24] L. Zhang, X.Q. Ji, X. Ren. Electrochemical ammonia synthesis via nitrogen reduction reaction on a MoS<sub>2</sub> catalyst: Theoretical and experimental studies[J]. Adv. Mater, 2018, 30(17):172–181.

[25] M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M.Q. Zhao. Conductive two-dimensional titanium carbide “clay” with high volumetric capacitance[J]. Nature, 2014, 56,(24):78–81.

[26] J. Halim, M.R. Lukatskaya, K.M. Cook. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films[J]. Chem. Mater, 2014, 26(14):2 374–2 381.

## Research progress and prospects of two-dimensional nano catalysts

Zhang Wei, Wang Chao, Kang Yong

(Jiangsu Lee & Man Chemical Co. LTD., Changshu 215500, Jiangsu, China)

**Abstract:** This article introduces typical two-dimensional nanocatalysts that have long been considered a research hotspot in general catalytic applications, and discusses their classification, structure, synthesis methods, and characterization in sequence. In addition, we have provided discussions on catalytic applications based on two-dimensional nanomaterials, mainly focusing on environmental treatment and biochemical technologies, including dye degradation, toxic substance elimination, hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER), carbon dioxide reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR), and cancer treatment. Finally, we described the opportunities, challenges, and development directions of two-dimensional nanocatalysts. The purpose of this review is to stimulate and guide interest in this research field, in order to promote innovation in the catalytic field of two-dimensional nanomaterials in the future.

**Key words:** 2D nanomaterials; photocatalysis; electrocatalysis; electrochemistry; photoelectrochemistry  
(R-03)

## 全新轮胎法规将启用

### New tire regulations will come into force introduced

目前，联合国欧洲经济委员会（UNECE）宣布，将引入一种测量轮胎颗粒物排放的方法，就像对制动系统采用的类似方法一样。

轮胎由天然橡胶和合成橡胶以及聚合物和其他化学物质组成，轮胎因与路面摩擦而磨损，例如当车辆转弯、加速或制动时，将小颗粒释放到空气中并释放到路边和周围环境中。

在污染和能源工作组的支持下，噪音和轮胎工作组根据联合国第 117 号条例批准了两种测量轮胎磨损的方法：在行驶 8 000 km 的车队的开放道路上进行测试，以及对超过 5 000 km 的磨损滚动滚筒进行实验室测试。

由于磨损而造成的轮胎重量损失将以轮胎上每吨负载的毫克 / 公里为单位。这些方法将应用于市场评估工作，以收集各种轮胎尺寸、型号和品牌的磨损数据，确定磨损限值，并在 2025 年 9 月之前纳入联合国第 117 号法规，用于乘用车轮胎（C1 轮胎）。

一旦修订后的法规生效，轮胎制造商将不得不确保所有销售的轮胎都符合这些限制。超过限制的制造商将需要调整其材料成分或制造工艺。该提案由法国和欧盟委员会牵头，将作为欧盟欧 7 提案的参考方法。

预计该方法将在 2026~2027 年扩展到涵盖配备 C2 和 C3 轮胎的较重车辆，从而有助于显著减少微塑料对环境的污染。

编自“中国轮胎商务网”

(R-03)