

# 二维氮化碳( $C_xN_y$ )材料的结构、性质及应用研究进展

梁家毓<sup>1,2</sup>, 袁清红<sup>2\*</sup>

1. 中国计量大学光学与电子科技学院, 杭州 310018

2. 华东师范大学精密光谱科学与技术高等研究院, 上海 200241

\* 联系人, E-mail: [qhyuan@phy.ecnu.edu.cn](mailto:qhyuan@phy.ecnu.edu.cn)

2025-03-28 收稿, 2025-08-19 修回, 2025-08-20 接受, 2025-08-21 网络版发表

**摘要** 二维氮化碳( $C_xN_y$ )材料作为新兴二维材料家族, 因其高度可调的结构和优异的物理化学性质, 成为材料科学的研究热点. 本综述构建了氮类型关联的“结构-性质-应用”全链条框架, 系统揭示了 $C_xN_y$ 材料从原子尺度结构到宏观性能的演化规律. 基于氮原子配位环境的差异, 深入分析了吡啶氮、石墨氮、吡咯氮等类型对电子结构和化学键合的调控机制, 并通过密度泛函理论计算与实验验证, 阐述了其结构多样性的热力学和动力学理论基础. 本综述全面探讨了 $C_xN_y$ 材料的多元性能, 包括热力学稳定性、可调电子能带结构、电化学活性、光谱响应及催化性能, 并基于构效关系, 分析了其在能源存储与转换(如锂离子电池、超级电容器)、环境治理(如光催化、 $CO_2$ 还原)、电子器件及传感检测等领域的应用前景, 建立了性能与结构参数的关联. 针对当前挑战, 如可控合成、规模化制备、缺陷调控机制、理论与实验协同及跨尺度建模等问题, 本综述提出了未来发展方向: 开发精准合成技术、构建多尺度理论模型、探索多元优化策略及推进工程化应用. 通过系统的理论分析和前瞻性展望, 本综述旨在为 $C_xN_y$ 二维材料的基础研究和应用开发提供全面的科学指导, 推动该领域向高性能化和产业化方向发展.

**关键词** 二维碳氮材料, 氮类型调控, 构效关系, 能源催化, 可控合成

随着二维材料研究的深入发展, 具有明确化学计量比的二维氮化碳材料( $C_xN_y$ ,  $x, y \in \mathbb{N}$ )因其可精确调控的电子结构与独特的物理化学性质, 已成为材料科学、化学与物理学交叉前沿的研究热点. 与传统的无定形氮掺杂碳材料不同, 这类材料具有长程有序的原子排列和确定的化学组成, 包括实验验证的石墨相氮化碳(g- $C_3N_4$ )、 $C_3N$ 、 $C_2N$ 等结构, 以及理论预测的 $C_5N$ 、 $C_4N_3$ 等新型二维晶体<sup>[1~4]</sup>. 相较于石墨烯的零带隙局限和过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDs)的化学多样性不足,  $C_xN_y$ 材料通过C-N共价键的精确拓扑设计, 实现了带隙(1.2~3.3 eV)、载流子迁移率( $10^{-2} \sim 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )和表面活性位点密度的原子级调控. 这种结构-性能关系的可控性, 为光催化水分解、高性能场效应晶体管和高效电化学 $CO_2$ 还原

等关键技术提供了创新路径.

$C_xN_y$ 材料的独特性能源于其多样化的结构特征. 这些结构高度依赖于碳氮原子比例、键合方式和合成条件, 形成丰富的二维网络构型. 以g- $C_3N_4$ 为例, 其由 $sp^2$ 和部分 $sp^3$ 杂化的碳氮原子构成三嗪或七嗪环单元, 通过氮桥连形成层状结构, 赋予约2.7 eV的适中带隙、优异热化学稳定性和丰富的路易斯碱性位点<sup>[1,5,6]</sup>.  $C_3N$ 保留石墨烯骨架, 氢化后迁移率高达 $220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[2]</sup>.  $C_2N$ 的多孔设计提供巨大比表面积( $280.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>, 而 $\alpha$ - $C_3N_2$ 的高氮含量则增强电子给体特性和催化活性<sup>[7]</sup>. 此外, 如 $C_5N$ 、 $C_4N$ 等结构通过碳氮比例和拓扑结构调整, 进一步拓展电子结构多样性. 这种原子级精细调控奠定了 $C_xN_y$ 材料的功能设计基础.

凭借这些结构优势,  $C_xN_y$ 材料在能源、催化、电

**引用格式:** 梁家毓, 袁清红. 二维氮化碳( $C_xN_y$ )材料的结构、性质及应用研究进展. 科学通报, 2025, 70: 4728–4743

Liang J, Yuan Q. Research progress on the structure, properties, and applications of two-dimensional carbon nitride ( $C_xN_y$ ) materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4728–4743, doi: [10.1360/CSB-2025-0381](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0381)

子和环境领域展现出广阔应用前景。在能源存储中,其丰富氮位点和可调控孔隙结构支持高效离子传输,例如g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基电极在锂/钠离子电池中实现372 mAh g<sup>-1</sup>比容量和>85%容量保持率(>1000次循环)。光催化领域,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的合适带隙驱动可见光水分解和污染物降解。在电催化领域,吡啶氮、吡咯氮等位点助力氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)、析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)和二氧化碳还原反应(CO<sub>2</sub> reduction reaction, CO<sub>2</sub>RR),性能媲美贵金属催化剂。电子器件中,通过组成和缺陷调控,C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>可从半导体向半金属转变,适用于场效应晶体管、光电探测器和气体传感器。这些应用凸显了结构驱动的性能优化潜力。

现有二维氮化碳材料综述多采用单一材料描述<sup>[8]</sup>、分类罗列<sup>[2,5,9]</sup>或应用专题模式,虽信息丰富,但缺乏系统理论框架,无法揭示结构与性能的内在规律,难以指导理性设计。为填补这一空白,本综述对现阶段实验合成及理论预测的二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料进行氮类型分类,构建结构-性质间的构效关系,首次定量剖析氮原子配位环境(吡啶氮、石墨氮、吡咯氮等)对电子参数(带隙、迁移率、功函数、态密度)的调控机制,并构建这些微观参数与宏观性能指标(电导率、催化活性、电化学容量、光学响应)的关联模型。这种模型化方法提供从原子结构到应用预测的科学工具,推动领域从经验驱动向理论指导转型。在内容组织上,本综述采用递进式的逻辑架构:首先,深入剖析不同化学计量比C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料的原子结构模型、化学键合特性和电子结构演变规律,建立结构基础;其次,系统探讨材料的多元性能特征(包括稳定性、电子性质、电化学特性、光学性质、催化性能等)及其在不同应用场景中的表现,总结结构、性质与应用之间的内在联系,揭示结构-性质-应用关联规律;最后,结合当前挑战,前瞻性地展望未来发展趋势和突破方向。

## 1 二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料的结构

### 1.1 基本结构特征

二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料以石墨烯的六角蜂窝状结构为基础模板,碳氮原子按照特定化学计量比进行周期性排列而形成。与简单的氮掺杂石墨烯不同,这类材料具有明确的化学计量比和长程有序结构,氮原子的引入不仅改变了晶格参数,更从根本上重构了电子密度分布和

化学键特性。在这类结构中,碳氮原子主要通过sp<sup>2</sup>杂化形成共价键,构建稳定的π共轭体系,从而赋予材料优异的化学稳定性、特定的光吸收特性和良好的电子传输性能。氮原子在C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料中呈现多种化学配位环境,这种多样性是材料功能可调控的关键基础。石墨型氮直接替代六元环中的碳原子,与三个碳原子形成σ键并贡献一个p电子到π共轭体系,显著影响材料的电子密度分布和能带结构。吡啶型氮位于六元环边缘,与两个碳原子成键的同时贡献一个p电子到π体系,其拥有的孤对电子为材料提供路易斯碱性位点,成为催化反应的重要活性中心。吡咯型氮存在于五元环结构中,与两个碳原子成键并向π体系贡献两个p电子,其引入通常导致平面结构发生局部变形,进而影响材料的电子性质和机械性质。这些不同配位环境的氮原子赋予C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料差异化的物理化学性质,使其成为结构和功能均可精确调控的新型二维材料平台。

### 1.2 C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料结构多样性分类

为了系统性地理解C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料的结构特性,可根据氮原子的配位类型将其分类为以下四大类:(i) 石墨氮型C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料;(ii) 吡啶氮型C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料;(iii) 石墨氮和吡啶氮共存型C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料;(iv) 其他氮型C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料。不同类型C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料的典型结构特征及其主要应用领域如图1所示。

(i) 石墨氮型C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料。在这类材料中,氮原子主要以三配位的石墨氮形式存在,构成类石墨烯的二维网络。例如C<sub>7</sub>N,它由含sp<sup>2</sup>氮的五、七元环构成,形成休克尔(Hückel)体拓扑结构,表现出近半金属性<sup>[10]</sup>。C<sub>5</sub>N和C<sub>3</sub>N则可视作石墨烯衍生物,其中部分碳原子被石墨氮周期性取代(图1)。在C<sub>5</sub>N中,氮的取代比例为1/6<sup>[11]</sup>;而在C<sub>3</sub>N中,该比例提高到1/4,形成一个无孔网络,并打开了约1.23 eV的带隙<sup>[12,13]</sup>。此外,像C<sub>9</sub>N<sub>7</sub><sup>[14]</sup>和C<sub>7</sub>N<sub>6</sub><sup>[15,16]</sup>这类结构,则是由石墨氮原子连接多环单元而成。这些石墨氮材料共同的特点是具有类石墨烯的六角蜂窝状结构,这赋予了它们优异的结构稳定性与电子传导性,在电子和传感领域极具应用潜力。

(ii) 吡啶氮型C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料。吡啶氮型C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料中氮原子主要以两配位吡啶氮形式存在,常形成规则的多孔网络结构,代表性材料包括C<sub>2</sub>N、C<sub>4</sub>N、C<sub>5</sub>N<sub>2</sub>、g-C<sub>10</sub>N<sub>3</sub>、CN以及α-C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>等。其中,C<sub>2</sub>N作为典型代表,其1/3碳原子被吡啶氮取代,苯环通过吡啶氮连接形成六

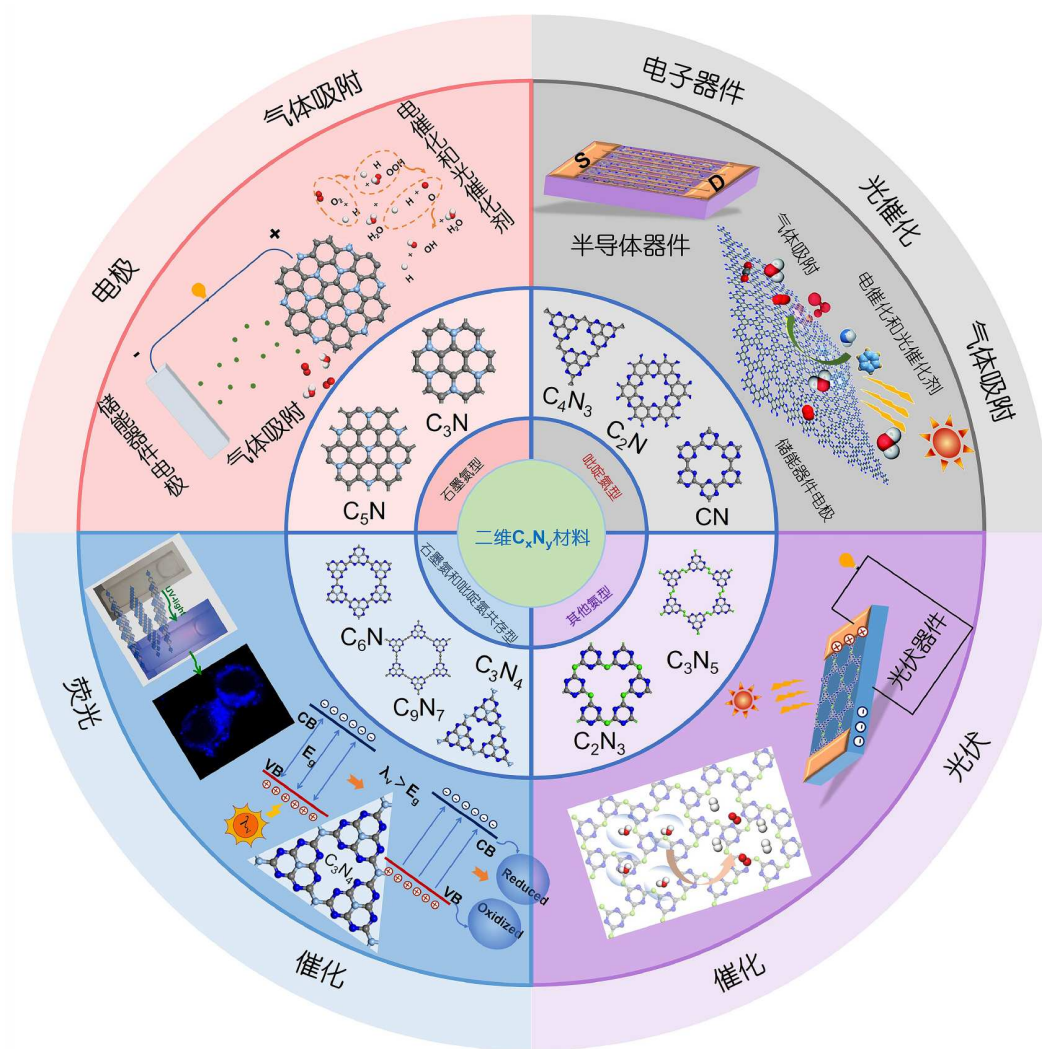


图 1 (网络版彩色)不同氮配位类型的代表性 $C_xN_y$ 材料结构及其应用领域示意图. 其中, 浅蓝色原子代表石墨型氮(graphitic nitrogen), 深蓝色原子代表吡啶型氮(pyridinic nitrogen), 绿色原子代表其他类型氮原子

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of representative  $C_xN_y$  structures with different nitrogen types and their application fields. Light blue represents graphitic nitrogen, dark blue represents pyridinic nitrogen, and green represents other types of nitrogen

角孔洞结构(图1)<sup>[17]</sup>, 孔径约8.3 Å, 理论比表面积高达1250 m<sup>2</sup>/g.  $C_4N$ 由全碳六元环和含氮六元环构成周期性多孔结构, 而 $C_5N_2$ 单层与 $C_2N$ 相似, 但单胞由吡啶桥接的五个类苯环组成, 含吡啶氮<sup>[18]</sup>.  $g-C_{10}N_3$ 的六角多孔结构中每个含氮六元环仅有一个吡啶氮<sup>[19]</sup>,  $CN$ 则由碳氮交替排列形成蜂窝状网络, 碳原子连接三个氮原子, 氮原子连接两个碳原子(图1)<sup>[20]</sup>. 通过在类黑磷氮中插入 $C_2$ 二聚体, 可形成稳定的 $C_2N_2$ 纳米片, 呈现黑磷般的褶皱结构,  $C-C$ 链与 $N-N$ 链交替排列<sup>[21]</sup>.  $\alpha-C_3N_2$ 具有六方对称性, 由碳氮交联形成带微孔的网络结构<sup>[7]</sup>;  $g-C_4N_3$ 由 $g-C_3N_4$ 桥连石墨氮被碳取代形成(图1)<sup>[4]</sup>;  $g-$

$C_{10}N_9$ 则由萘和苯衍生单元连接成九角孔洞结构<sup>[22]</sup>. 这些材料中的吡啶氮提供孤对电子和Lewis碱性位点, 使其成为金属配位、催化反应及分子识别的理想平台, 展现出广阔的应用前景.

(iii) 石墨氮和吡啶氮共存型 $C_xN_y$ 材料. 这类材料中同时含有三配位石墨氮和二配位吡啶氮, 形成结构和性能更为复杂的二维网络.  $g-C_3N_4$ 是最广泛研究的具有石墨氮和吡啶氮共存型的 $C_xN_y$ 材料, 其结构由三嗪环或七嗪环基本单元通过氮原子连接形成, 氮原子既以环内吡啶氮形式存在, 也以桥连石墨氮形式存在<sup>[23~25]</sup>, 这种结构特性赋予材料约2.7 eV的带隙和良



好的光催化性能。此外,  $C_4N$ 也存在石墨氮和吡啶氮共存的无孔型结构( $C_4N$ -I型和 $C_4N$ -II型)<sup>[26]</sup>。 $C_9N_4$ 由全碳六元环和含氮六元环(两个对位氮和四个碳原子)组成周期性六角孔洞结构<sup>[27]</sup>, 石墨氮和吡啶氮的共存使材料同时具备良好的电子传导性和良好的催化活性。 $C_5N_3$ 的晶体结构由四元环、五元环和六元环共轭连接形成复杂多孔网络<sup>[28]</sup>, 其独特的拓扑排布方式可调控电子能带结构并显著提升催化活性。 $C_6N_7$ 系列材料的构筑策略是通过 $C_2$ 、BN、 $C_2H_2$ 或 $N_2$ 等分子桥联七嗪单元(heptazine)<sup>[29,30]</sup>, 从而形成具有可调孔径与表面化学性质的二维层状材料。对于高氮含量的 $C_3N_5$ 、 $C_3N_6$ 及 $C_3N_7$ 体系, 三嗪环、四嗪环等富氮杂环常被用作基本构筑单元, 其中N-N键通过杂环共轭效应实现稳定化<sup>[31,32]</sup>。这类材料通过石墨氮和吡啶氮的协同作用, 实现了电子结构和催化性能的精细调控, 在光电转换、电催化和能源存储等领域展现出独特优势。

(iv) 其他氮型 $C_xN_y$ 材料。此类材料中存在多种非典型氮配位构型(如吡咯型氮)及氮-氮键合拓扑, 显著扩展了二维网络的化学多样性。以pc- $C_3N_2$ 为例, 其骨架由类酞菁的平面扩展网络构成, 其中氮原子以五元环中的吡咯型氮为基本配位单元, 形成两种不同的四角孔洞结构: 第一类孔洞中吡咯氮的间位为氮原子, 而第二类孔洞的间位则为碳原子, 这种差异导致局域电子云再分布(图1)<sup>[33]</sup>。 $g-C_2N_3$ 则通过芳叠氮五边形和平面三嗪六边形的交替排列形成曲面分形结构, 这种特殊的结构形态使其具有非常高的析氢效率, 远远优于基于 $g-C_3N_4$ 的Pt和其他已报道的光催化剂<sup>[34]</sup>。另一种 $C_{10}N_3$ 通过3个全碳五元环共用顶点碳原子形成基本单元, 再通过氮原子连接, 形成周期性多孔结构<sup>[35]</sup>。值得注意的是, 当N浓度较低时,  $C_xN_y$ 材料中常常为石墨型无孔结构。例如, 当C:N比为5:1和3:1时, 除石墨氮的相对分布不同外, 均呈现类石墨烯的六角蜂窝状结构, 且仅含石墨氮一种氮型<sup>[36]</sup>。随N浓度的增加,  $C_xN_y$ 材料中常常表现出氮配位构型的协同效应。例如, 当C:N比为5:3时, 材料既可以形成石墨型无孔结构, 也可以形成其他氮型混合结构, 但其他氮型混合结构相较于石墨型无孔结构更为稳定<sup>[36]</sup>。进一步升高N浓度, 在C:N比为1:1时, 体系会形成由石墨型和其他氮型混合构成的多孔平面网络结构, 或者是由石墨氮和吡啶氮共存型与其他氮型混合形成的平面网络结构。而这种氮配位环境的复杂组合进一步丰富了 $C_xN_y$ 材料的结构多样性和性能可调性, 使其能够适应从催化、传感到能源存储

等多种应用场景的需求。

二维 $C_xN_y$ 材料的结构类型与氮含量之间存在一定的关联。通常情况下, 氮含量较低时, 材料多以石墨氮为主, 形成六角蜂窝状结构; 随着氮含量升高, 吡啶氮和吡咯氮等其他氮类型的占比逐渐增加, 材料结构也随之改变。这种结构变化可能受到氮原子键合特性差异、空间位阻以及热力学稳定性等多种因素的共同影响。此外, 具体的结构与成分关系还会受到合成条件和制备方法等因素的明显制约。

## 2 二维 $C_xN_y$ 材料的性质和应用

### 2.1 稳定性及应用

二维 $C_xN_y$ 材料展现出优异的热力学、动力学、化学和机械稳定性, 为其在极端条件下的应用提供了坚实基础。从热力学角度看,  $C_3N$ 材料的内聚能远高于室温下原子的平均热能, 表明其堆垛结构在常温下稳定<sup>[37]</sup>, 分子动力学模拟显示其单层结构可承受4000 K高温而不崩塌, 证明了卓越的热稳定性<sup>[38]</sup>。类似地,  $g-C_6N_7$ 单层膜在高温及锂原子修饰后仍保持结构完整, 显示出良好的热力学和动力学稳定性<sup>[39]</sup>。

在动力学和化学稳定性方面, 相关研究通过第一性原理计算和声子频率分析, 确认 $C_2N$ 、 $C_3N$ 和 $g-C_3N_4$ 等材料在布里渊区内无虚频模式, 证明其动力学稳定性和结构刚性。富氮型材料如 $C_5N_3$ 和 $C_7N_6$ 的稳定性也通过密度泛函理论计算得到验证<sup>[15,16,28]</sup>。化学稳定性上,  $g-C_3N_4$ 在复杂水溶液中表现出抗腐蚀和长期稳定性, 适用于水相催化和环境治理<sup>[40~43]</sup>。钌基催化剂 $Ru@C_2N$ 在强酸碱介质中亦保持结构完整, 对电催化反应至关重要<sup>[44]</sup>。机械稳定性方面,  $C_3N$ 单层可承受12%单轴应变和10%双轴应变<sup>[37]</sup>,  $C_5N_3$ 也具备抗变形能力<sup>[28]</sup>, 而多孔 $C_2N$ 在锂电池循环中体积变化小, 适合能源存储应用<sup>[45]</sup>。

氮原子键合类型对材料稳定性有显著影响。石墨氮通过三配位 $sp^2$ 杂化形成稳定六元环, 提供结构刚性和热稳定性; 吡啶氮虽引入电子富集区域, 但强C-N键有助于化学稳定性; 吡咯氮因五元环结构略降低局部稳定性, 却增加活性位点。石墨氮与吡啶氮共存的复合结构常通过协同效应提升综合稳定性。氮含量和分布均匀性也很关键, 适中含量(20%~40%)和均匀分布利于稳定晶格, 过高含量或氮原子聚集可能导致应力集中, 影响长期稳定性。

## 2.2 电子性质及应用

二维 $C_xN_y$ 材料的电子性质是决定其功能化应用的关键因素,主要包括能带结构、带隙特性、导电行为、载流子迁移率以及电荷分布等方面。这些电子性质与材料的碳氮原子比例、氮原子键合类型密切相关,同时受到杂原子掺杂种类、掺杂浓度、结构缺陷类型与密度以及层间堆垛方式等多种因素的综合调控。

### 2.2.1 带隙特性

二维 $C_xN_y$ 材料因其原子构型和化学计量比的多样性,具备从金属、半金属到半导体的全范围电子特性调控潜力,为探索新型多功能电子器件奠定了材料基础。

碳氮比例(C/N)对材料电子性质的影响尤为显著:高碳氮比的 $C_5N$ 结构(主要含有石墨氮)具有典型的金属导电特性,费米能级处存在较高态密度<sup>[3]</sup>;随着碳氮比的逐渐减小, $C_4N$ 材料表现出半导体的电子性质,理论计算得到的带隙值为1.99 eV<sup>[46]</sup>,属于中等带隙半导体范畴,在光电转换应用中具有良好前景。

$C_3N$ 作为具有更低碳氮比且主要含石墨氮的二维 $C_xN_y$ 材料,其带隙数值存在争议。Yang等人<sup>[47]</sup>基于PBE泛函计算得到的带隙仅为0.39 eV,并发现量子限域效应可将 $C_3N$ 量子点的光学带隙从1.57 eV调控至2.74 eV。然而,Mahmood等人<sup>[12]</sup>通过STS技术直接测得单层 $C_3N$ 的带隙为2.67 eV。为解释这种不一致性,多个研究团队采用HSE06杂化泛函计算得到 $C_3N$ 单层带隙为1.04~1.23 eV(图2(a))<sup>[13,37,48]</sup>,建立了较为一致的认识。此外,层间堆垛构型对多层 $C_3N$ 带隙具有显著调控效应,从AA型堆垛(0.30 eV)转变为AB型堆垛(0.89 eV)时,带隙增幅接近三倍<sup>[13]</sup>。

对于氮含量相对较高的 $C_2N$ 材料,理论计算预测带隙为1.70 eV,实验测量值为1.96 eV<sup>[17]</sup>,理论与实验结果的良好一致性验证了计算方法的可靠性。HSE06杂化泛函的高精度修正将其带隙进一步精确为2.38 eV(图2(a))<sup>[37]</sup>。对 $C_7N_6$ 单层材料,理论研究表明其具有宽带隙直接半导体特性,这种直接带隙的特征使其在光电子器件应用中具有潜在优势<sup>[15,16]</sup>。

对于碳氮比更低的吡啶氮型g-CN结构,Srinivasu等人<sup>[49]</sup>通过系统的方法学比较发现:标准PBE泛函因低估电子关联效应而给出偏小的带隙值(1.54 eV);HSE03和HSE06杂化泛函分别给出2.89和3.18 eV的带隙,其中HSE03结果与实验更为接近,HSE06预测也得

到Shi等人的独立验证。基于这些高精度计算结果,杂原子掺杂为g-CN电子性质调控提供了有效而精准的途径<sup>[49]</sup>:氧掺杂因电负性相似,几乎不改变本征带隙(2.81 eV);硫和磷掺杂通过引入杂质态和改变能带边缘位置,分别将带隙调节至2.49和2.31 eV,为可见光催化应用的性能优化提供了重要的理论指导。

作为最具代表性和应用前景的光催化材料,g- $C_3N_4$ 的电子结构调控研究最为深入和系统。实验测得其带隙约2.7 eV<sup>[23]</sup>,HSE06计算值为3.16 eV(图2(a))<sup>[37]</sup>,理论与实验在合理误差范围内保持良好一致性。通过分子工程策略在纳米片边缘锚定结构匹配的有机官能团,或者向基体中掺杂不同类型的杂原子(如硫、硼、氧等),可以实现对其带隙的精确调控,将光响应范围调节到适合特定光催化反应的理想区间(图2(b))<sup>[50]</sup>。这种多元化的结构设计策略不仅拓宽了g- $C_3N_4$ 的光谱响应范围,还优化了载流子分离效率和催化活性位点的电子环境。

除了上述具有良好半导体特性的材料外,某些特殊组成的 $C_xN_y$ 材料展现出截然不同的电子性质特征。具有类黑磷褶皱结构的bp- $C_2N_2$ 纳米片为间接带隙半导体,带隙为2.56/3.58 eV<sup>[21]</sup>。 $C_6N_7$ 材料的HSE06计算带隙(2.09 eV)<sup>[30]</sup>与实验合成 $(C_6N_7)_n$ 的测量值(2.05 eV)<sup>[29]</sup>高度吻合。然而, $C_3N_5$ 材料的带隙研究中出现了实验差异:一项研究报告为2.2 eV<sup>[57]</sup>,而Kumar等人<sup>[58]</sup>的结果为1.76 eV。 $C_3N_6$ 材料(MCN9)的带隙分布在2.25~2.5 eV范围内<sup>[59]</sup>,明显低于传统的g- $C_3N_4$ 材料。

更引人注目的是, $C_5N_3$ 和g- $C_4N_3$ 材料展现出半金属电子特性<sup>[4,28]</sup>。其中, $C_5N_3$ 具有高度各向异性的狄拉克锥结构,各向异性比达55.8%,费米速度高达 $7.26 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$ <sup>[28]</sup>,这种超高载流子迁移率为高频电子器件应用提供了巨大潜力。g- $C_4N_3$ 材料能够通过外界环境调控实现可逆的电子性质转变:当材料表面吸附14.3%的氢原子后,其电子性质从半金属完全转变为带隙2.93 eV的半导体<sup>[60]</sup>。

总的来说,二维 $C_xN_y$ 材料中氮原子的配位类型与材料带隙之间呈现出明确的构效关系。在以石墨氮为主导的材料中,如 $C_5N$ 、 $C_4N$ 和 $C_3N$ ,带隙随N浓度的升高表现出先增大后减小的规律: $C_5N$ 呈现金属导电特性, $C_4N$ 的带隙约为1.99 eV,而 $C_3N$ 的带隙为1.04~1.23 eV。当材料中氮原子配位类型转变为以吡啶氮为主导时,总体展现半导体特性,如g-CN和 $C_2N$ 结构,它们表现出~2 eV的带隙特征。g- $C_3N_4$ 材料中石墨

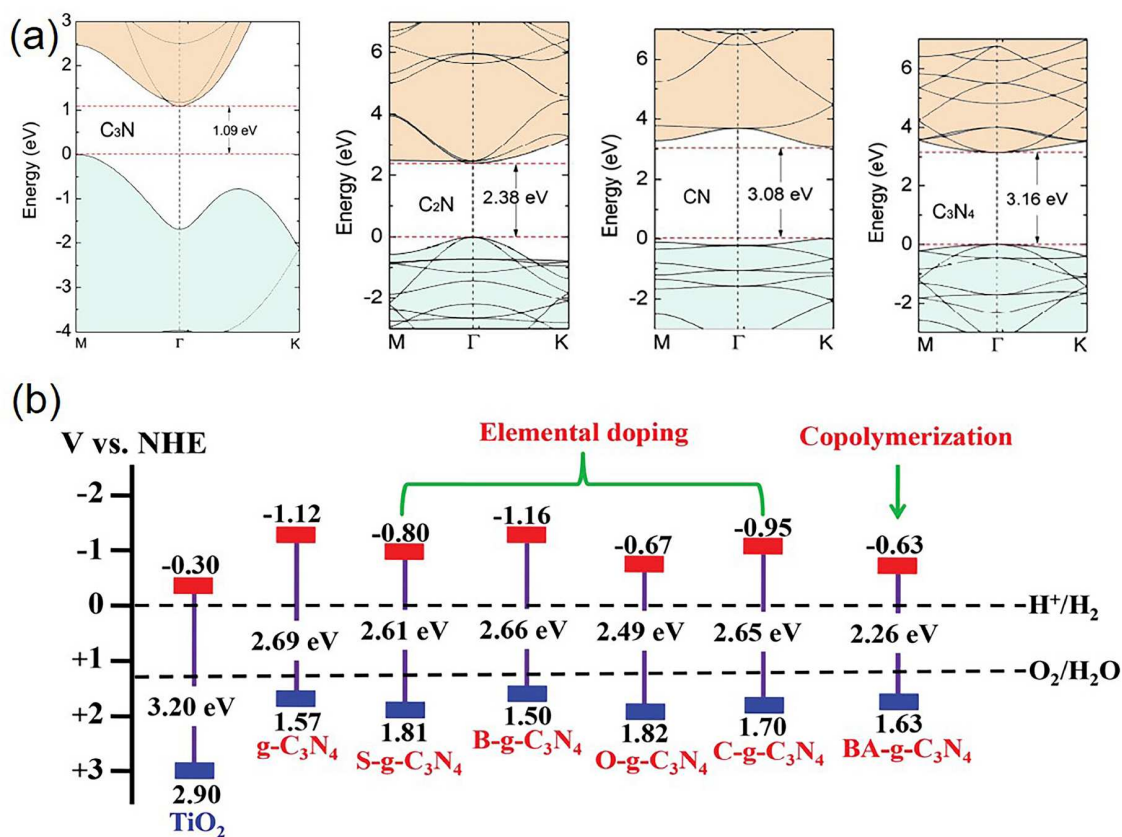
氮和吡啶氮共存的混合配位结构产生了协同效应,使 $g-C_3N_4$ 展现出2.7~3.18 eV的宽带隙特征。

## 2.2.2 载流子迁移率

理论计算研究表明,二维氮化碳材料具有优异的载流子传输性能。Bu等人<sup>[61]</sup>利用形变势理论计算了 $C_3N$ 和 $C_2N$ 材料间载流子传输的差异化特性: $C_2N$ 的最大电子迁移率( $730.62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ )高于 $C_3N$  ( $529.67 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ),而 $C_3N$ 的最大空穴迁移率( $2205.39 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ )则远超 $C_2N$  ( $332.30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ )。Su等人<sup>[38,62]</sup>通过将电子-声子相互作用纳入迭代玻尔兹曼输运方程,获得了更准确的 $C_3N$ 载流子迁移率预测结果:在300 K时,电子和空穴迁移率分别高达 $8.54 \times 10^2$

和 $3.26 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 。 $C_5N_3$ 则因具有各向异性比为55.8%、费米速度为 $7.26 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$ 的狄拉克锥,表现出独特的半金属电子传输特性<sup>[28]</sup>。

实验测量结果表明,本征 $C_3N$ 表现出双极性导电行为,狄拉克点位于-37 V,平均电导率为0.72 S/cm。经盐酸掺杂后,电导率大幅提升至 $1.41 \times 10^3 \text{ S/cm}$ <sup>[12]</sup>。掺杂温度对电学性能具有重要影响,优化电导率的最低温度约为100℃。实验测得的 $C_3NH_{0.125}$ 载流子迁移率相对较低,空穴和电子迁移率分别为180和 $220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ,低于理论预测值。bp- $C_2N_2$ 纳米片展现出与黑磷烯类似各向异性传输特性,其空穴迁移率各向异性比高达85<sup>[15,16,21]</sup>。



**图 2** (网络版彩色) $C_xN_y$ 化合物的电子能带特性。(a) 代表性二维 $C_xN_y$ 材料(包括 $C_2N$ 、 $CN$ 、 $C_3N_4$ 和 $C_3N$ 单分子层)的第一性原理能带结构,采用HSE06杂化密度泛函理论方法计算,费米能级校准至零点<sup>[37]</sup>;(b) 本征 $g-C_3N_4$ 以及各种杂原子掺杂修饰的 $g-C_3N_4$ 材料与 $TiO_2$ 半导体的能带排列示意图<sup>[50]</sup>,展示了包括 $g-C_3N_4$ <sup>[51]</sup>、硫掺杂 $g-C_3N_4$ (S- $g-C_3N_4$ )<sup>[52]</sup>、硼掺杂 $g-C_3N_4$ (B- $g-C_3N_4$ )<sup>[53]</sup>、氧掺杂 $g-C_3N_4$ (O- $g-C_3N_4$ )<sup>[54]</sup>、碳自掺杂 $g-C_3N_4$ (C- $g-C_3N_4$ )<sup>[55]</sup>、巴比妥酸功能化体系 $g-C_3N_4$ (BA- $g-C_3N_4$ )<sup>[56]</sup>等改性材料的能级匹配关系。Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**Figure 2** (Color online) Electronic band properties of  $C_xN_y$  materials. (a) Accurate band structure diagrams of typical two-dimensional  $C_xN_y$  materials ( $C_2N$ ,  $CN$ ,  $C_3N_4$ , and  $C_3N$  monolayers) calculated using the HSE06 hybrid functional with the Fermi level set as the zero reference point<sup>[37]</sup>. (b) Schematic illustration of band structure alignment between pristine  $g-C_3N_4$  and various heteroatom-doped  $g-C_3N_4$  modifications with titanium dioxide ( $TiO_2$ )<sup>[50]</sup>, including pristine  $g-C_3N_4$ <sup>[51]</sup>, sulfur-doped  $g-C_3N_4$  (S- $g-C_3N_4$ )<sup>[52]</sup>, boron-doped  $g-C_3N_4$  (B- $g-C_3N_4$ )<sup>[53]</sup>, oxygen-doped  $g-C_3N_4$  (O- $g-C_3N_4$ )<sup>[54]</sup>, carbon self-doped  $g-C_3N_4$  (C- $g-C_3N_4$ )<sup>[55]</sup>, barbituric acid-functionalized  $g-C_3N_4$  (BA- $g-C_3N_4$ )<sup>[56]</sup>, and other modified systems showing their energy level matching relationships. Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



基于优异的载流子传输性能, 二维碳氮材料在电子器件中展现出重要应用前景. 单层 $C_3N$ 基背栅场效应晶体管表现出超高通断电流比(达 $5.5 \times 10^{10}$ )<sup>[47]</sup>, 而 $C_2N$ 基器件在相同架构下的通断比约为 $4.6 \times 10^7$ <sup>[17]</sup>. 即使在严格条件下,  $C_2N$ 晶体管的平均通/关断电流比仍高达 $2.1 \times 10^5$ , 表明这两种材料在场效应晶体管领域均具有显著应用潜力<sup>[17]</sup>.

## 2.3 电化学性质及应用

### 2.3.1 离子扩散动力学

电极材料的离子扩散势垒直接决定了电池体系的充放电速率特性. Zhang等人<sup>[63]</sup>通过理论计算研究了 $Li^+$ 和 $Mg^{2+}$ 离子在二维 $C_xN_y$ 材料中的迁移机制: 在 $C_2N$ 材料的大孔洞区域,  $Li^+$ 和 $Mg^{2+}$ 的面内扩散势垒分别仅为0.070和0.034 eV, 表现出超低的扩散能垒. 然而, 当离子迁移路径涉及大孔洞连接处或跨层扩散时,  $Li^+$ 的势垒急剧升高至7.80 eV(面内)和5.48 eV(面外), 表明 $C_2N$ 中的离子传输高度依赖于大孔洞结构形成的二维扩散通道. 对比研究发现,  $g-C_3N_4$ 中 $Li^+/Mg^{2+}$ 的稳定迁移路径需通过石墨氮-碳桥位, 其扩散势垒分别高达1.86和2.25 eV, 显著高于 $C_2N$ 体系<sup>[63]</sup>. 对于高碳氮比的 $C_9N_4$ 结构, 其与 $Li/Na/K$ 离子的强结合作用(吸附能达 $-3.5 \sim -4.2$  eV)导致扩散势垒升高, 虽不利于快速充放电, 但可有效抑制金属离子的团聚现象, 提升电极结构稳定性<sup>[64]</sup>.

### 2.3.2 离子理论容量

二维 $C_xN_y$ 材料的理论容量与其化学组成和结构密切相关. Xu等人<sup>[45]</sup>通过实验证实, 层状 $C_2N$ -450和 $C_3N$ 在0.1 C倍率下的可逆容量分别达933.2和40.1 mAh  $g^{-1}$ , 但在10 C高倍率时容量急剧衰减至383.3和179.5 mAh  $g^{-1}$ . Zhang等人<sup>[63]</sup>的理论计算显示:  $C_2N$ -Li的理论容量(671.7 mAh  $g^{-1}$ )约为商用石墨阳极(372 mAh  $g^{-1}$ )的两倍, 虽然低于石墨烯(约2000 mAh  $g^{-1}$ ), 但显著高于 $MoS_2$ (335 mAh  $g^{-1}$ )<sup>[65]</sup>、 $VS_2$ (466 mAh  $g^{-1}$ )<sup>[65]</sup>和氢化硼烯(504 mAh  $g^{-1}$ )<sup>[66]</sup>等二维材料.

材料形貌对储能性能有显著影响. Pan<sup>[67]</sup>发现,  $g-C_3N_4$ 纳米管在Li浓度为0.57时可达1250 mAh  $g^{-1}$ 的容量, 远高于单层 $g-C_3N_4$ 的结果<sup>[63]</sup>. 调整C/N比例至3:2所得的 $\alpha-C_3N_2$ 单层膜, 增加的氮含量和孔隙率提供了更多吡啶氮位点, 实现了高达2791 mAh  $g^{-1}$ 的理论容量. 此外,  $C_9N_4$ 单层经碱金属(Li/Na/K)修饰后可实现11.9wt%的储氢能力<sup>[64]</sup>;  $C_7N$ 对Na/K离子的存储容量达

1366 mAh  $g^{-1}$ , 对 $Ca^{2+}$ 离子的存储容量更是高达2730 mAh  $g^{-1}$ <sup>[10]</sup>.

### 2.3.3 离子电池电压

开路电压作为电极材料性能的核心指标, 其数值直接影响电池体系的能量密度与工作效率. 研究表明, 二维 $C_xN_y$ 材料中 $C_7N$ 的开路电压显著优于石墨烯、 $MoS_2$ 等传统二维材料, 体现了该材料家族在电压调控方面的独特优势<sup>[10]</sup>.

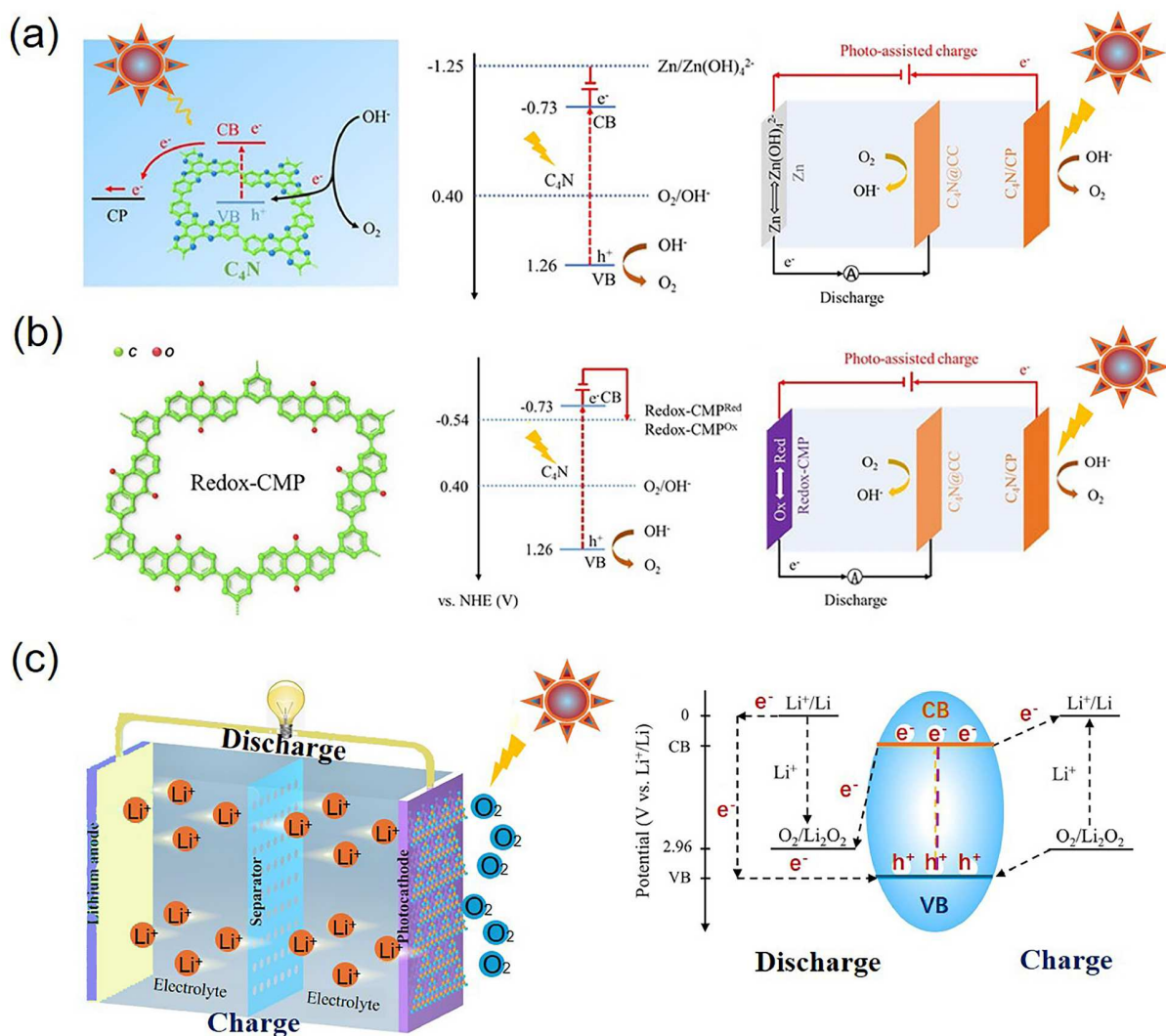
氮原子含量和离子浓度显著影响材料的电压特性. Zhang等人<sup>[63]</sup>通过理论计算发现,  $C_2N$ 在低离子浓度条件下(Li/Mg吸附量 $<0.5$  mmol  $g^{-1}$ )对 $Li^+$ 的开路电压可达2.8 V, 较 $g-C_3N_4$ -Li体系(2.3 V)提升21.7%; 但当离子浓度升高至2.0 mmol  $g^{-1}$ 以上时,  $g-C_3N_4$ -Li的开路电压(1.2 V)反而优于 $C_2N$ -Li(0.9 V), 这种氮原子含量和离子浓度依赖特性为材料在不同荷电状态下的应用提供了理论依据.

在新型电池体系构建方面, 基于 $C_4N$ 的可见光敏感-充电锌空电池(VLS-RZAB)表现出优异性能: 其充电电压低至1.35 V, 较传统锌空电池理论电压(1.65 V)降低18.2%, 能量效率高达97.78%, 这主要是由于 $C_4N$ 的CB电位高于 $Zn/Zn(OH)_4^{2-}$ 的电极电位(图3(a)), CB处的光电子很难直接还原 $Zn(OH)_4^{2-}$ , 而是被注入外电路,  $C_4N$ 电极在光激发下产生的光电压有望补偿VLS-RZAB的高电荷电位, 从而实现高能量效率<sup>[46]</sup>(图3(b)).

具有良好ORR和OER性能的 $g-C_3N_4$ 也可以用于光辅助Li-O<sub>2</sub>电池<sup>[68]</sup>. 图3(c)分别展示了双功能光催化剂 $g-C_3N_4$ 应用于光辅助Li-O<sub>2</sub>电池的常见结构及基本机理. 在光照下的放电和充电过程中, 光催化剂利用生成的 $e^-$ 和 $h^+$ 加速 $Li_2O_2$ 的形成和分解. 使用 $g-C_3N_4$ 作为光辅助Li-O<sub>2</sub>电池时, 除了具有3.38 V左右的良好充电电位外, 在光照条件下, 放电平台高达3.22 V, 超过了 $Li_2O_2$ 的热力学电压2.96 V.

针对 $C_2N$ 的开路电压特性, 不同研究团队的理论计算结果存在显著差异. Zhang等人<sup>[63]</sup>报道的低浓度 $C_2N$ -Li开路电压为2.8 V, 而Wu等人<sup>[69]</sup>通过不同计算方法获得的数值仅为1.5 V, 这种差异可能源于计算模型(如GGA与HSE泛函的选择)和离子浓度设置的差异.

关于 $\alpha-C_3N_2$ 单层材料的电压演化机制研究显示, 在锂化初始阶段( $C_3N_2Li$ )其开路电压约为1.8 V, 与 $Li^+$ 吸附能的绝对值高度吻合, 这源于平面内吸附位点对 $Li^+$ 的强结合作用. 随着锂离子浓度增加, 开路电压呈现单调下降趋势, 从初始的1.8 V逐步降至0.1~0.8 V



**图 3** (网络版彩色) $C_xN_y$ 基电池系统的电化性质与反应机理。(a)  $C_4N$ /CP(碳纸)复合电极材料的可见光催化析氧反应机理及其在可见光敏感型可充电锌空电池(VLS-RZAB)中的应用,详细展示了三电极构型VLS-RZAB的器件设计与光电化学工作机制<sup>[46]</sup>。Copyright © 2021, Wiley-VCH GmbH。(b) 具有氧化还原活性的共轭微孔聚合物(Redox-CMP)结构特征,以及可见光敏感型聚合物空气电池(VLS-RPAB)的光辅助充电过程机理,包括三电极VLS-RPAB系统的器件构型与运行原理<sup>[46]</sup>。(c)  $g-C_3N_4$ 基光辅助锂氧电池的系统构成示意图和对应的可见光催化反应机理<sup>[68]</sup>

**Figure 3** (Color online) Properties and mechanisms of  $C_xN_y$ -based battery systems. (a) Detailed mechanism of visible-light-driven oxygen evolution reaction (OER) catalyzed by  $C_4N$ /CP (carbon paper) composite materials, working principle of visible-light-sensitive rechargeable zinc-air batteries (VLS-RZAB) under photo-assisted charging mode, and device structure design with electrochemical working mechanism of three-electrode VLS-RZAB system<sup>[46]</sup>. Copyright © 2021, Wiley-VCH GmbH. (b) Structural schematic of redox-active conjugated microporous polymers (Redox-CMP), working mechanism of visible-light-sensitive polymer air batteries (VLS-RPAB) during photo-assisted charging process under illumination, and structural diagram with working principle of three-electrode VLS-RPAB<sup>[46]</sup>. (c) Simplified structural schematic and corresponding reaction mechanism of  $g-C_3N_4$ -based photo-assisted  $Li-O_2$  battery<sup>[68]</sup>

范围,平均电压稳定在0.62 V。该数值不仅处于理想负极材料电位区间(<1.0 V),且循环测试表明经过500次充放电后电压衰减率小于5%,证实了 $\alpha-C_3N_2$ 作为高稳定性锂电负极的应用潜力。

二维碳氮材料的储能性能与氮原子类型密切相关。

以吡啶氮为主导的 $C_2N$ 和 $\alpha-C_3N_2$ 具有优异的离子扩散通道和更多吸附位点,离子扩散阻力低,理论容量高。以石墨氮为主导的 $g-C_4N_3$ 中,离子需通过石墨氮-碳桥位迁移,扩散势垒较高,但具有独特的电压调控优势。石墨氮与吡啶氮共存的材料表现出浓度依赖的电压特



性,如g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在高离子浓度时的开路电压(1.2 V)优于纯吡啶氮体系的C<sub>2</sub>N(0.9 V).这种氮原子类型与储能性能的内在关联为高性能储能材料的理性设计提供了重要的分子基础.

## 2.4 光学性质及应用

### 2.4.1 光吸收

二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料在紫外-可见-红外光谱范围内表现出组成与结构依赖性.典型半导体g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在可见光蓝区(<590 nm)呈现强吸收<sup>[23-25]</sup>,与太阳光谱能量分布高度匹配,其能带位置满足光解水热力学要求.超薄g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片因量子限域效应,光致发光量子产率可达19.6%,在生物成像领域展现出应用潜力(图4(a))<sup>[70]</sup>.不同化学计量比的C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料展现出截然不同的光学特性.C<sub>4</sub>N的光电流响应较g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>显著增强<sup>[46]</sup>,显示出更优的光电转换潜力.单层C<sub>3</sub>N在可见-紫外宽谱区具有双吸收峰,其相对强度可通过应变工程调控<sup>[48]</sup>.C<sub>3</sub>N量子点通过尺寸调控可实现精准的光谱覆盖:当尺寸从5.5 nm减小至1.8 nm时,光吸收范围精确调谐至覆盖整个可见光谱.

g-CN的光吸收行为与上述材料存在显著差异,其在可见光区近乎透明,但在紫外区260~300 nm处出现强吸收峰,源于s-三嗪结构 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁<sup>[49]</sup>.B掺杂虽然使峰值略有展宽,但仍仅在UV区,而P掺杂则使吸收曲线向可见光区明显延伸.特殊结构的C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料展现出独特光学性质.类黑磷结构的bp-C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>在近紫外和中紫外波段表现出显著线性二色性, $x$ 与 $y$ 偏振方向的光吸收差异达10倍<sup>[21]</sup>.C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>基纳米片在紫外区表现出强吸收<sup>[30]</sup>;而氢化处理的g-C<sub>4</sub>N<sub>3</sub>则选择性地捕获400~450 nm蓝紫光<sup>[60]</sup>.

实验研究进一步揭示了组成-结构-光学性能的构效关系.Zhao等人<sup>[29]</sup>通过精准调控化学计量比,合成了吸收边红移至600 nm的(C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>)<sub>n</sub>材料,其带隙降至2.05 eV,光生载流子密度显著提升.Mane等人<sup>[57,71]</sup>制备的C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>材料展现出紫外-可见宽谱吸收,大幅增强了对太阳可见光的响应范围.材料光学特性与带隙的关联性可通过胶体颜色直观表征:随着氮含量增加,胶体颜色从g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的象牙色( $E_g \approx 2.7$  eV)逐渐过渡到C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>的棕黄色( $E_g \approx 2.1$  eV),而低氮含量的C<sub>3</sub>N纳米片(白色, $E_g > 3.1$  eV)因带隙过大仅响应紫外光<sup>[31]</sup>.这种颜色-带隙对应关系验证了组分调控对光吸收行为的决定性作用.

### 2.4.2 光响应

二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料凭借其可调控的能带结构与高效载流子输运特性,在光电探测与光催化领域展现出重要应用潜力.自2009年g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>首次被报道具有可见光响应能力( $\lambda > 420$  nm)以来<sup>[43]</sup>,该材料家族的光电性能研究持续深化.

以C<sub>4</sub>N/碳纸复合电极为例,其在暗态条件下仅产生可忽略的电流响应(<0.5  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ),但在365 nm紫外光辐照时(50 mW  $\text{cm}^{-2}$ )无需外加偏压,即可输出37.7  $\mu\text{A cm}^{-2}$ 的稳定光电流<sup>[46]</sup>.值得注意的是,该电极在可见光区仍保持24.6  $\mu\text{A cm}^{-2}$ 的光电流密度<sup>[46]</sup>,较同条件下的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(18.2  $\mu\text{A cm}^{-2}$ )和TiO<sub>2</sub>(9.8  $\mu\text{A cm}^{-2}$ )分别提升35.2%和151%.新型C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料的光电性能持续突破.Zhao等人<sup>[29]</sup>开发的(C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>)<sub>n</sub>材料表现出宽谱光吸收特性,其光电转换量子效率显著高于常规g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.Mane等人<sup>[57,71]</sup>制备的C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>则通过优化载流子迁移率,有效抑制了光生电子-空穴对的复合,从而大幅增强了光催化活性.

为突破本征性能限制,多尺度改性策略被系统开发:P掺杂使g-CN的光响应范围拓展至可见光区<sup>[49]</sup>;Fe掺杂则降低了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的载流子复合率<sup>[72,73]</sup>.此外,C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料可与TiO<sub>2</sub>、ZnO等半导体构建异质结,通过界面电荷分离效应增强光电转换效率<sup>[74-80]</sup>.

综合上述文献报道,可以看出二维氮化碳材料的光学性质与氮原子类型存在明确的构效关系:石墨氮为主的材料形成刚性共轭网络,在可见-紫外区表现出特征性的吸收峰.而吡啶氮为主的材料具有差别于石墨氮型材料的电子结构和光电响应特征,其光吸收在可见光区几乎透明.氮原子类型的比例直接决定了材料的带隙宽度和光学响应范围,随着氮含量和氮原子配位类型的变化,材料带隙可从宽带隙调节至窄带隙,光吸收范围相应从紫外区扩展至可见光区.

## 2.5 催化性质及应用

二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料在催化领域展现出优异性能,其催化活性与能带结构及氮原子配位密切相关.在光催化水分解中,材料需满足可见光吸收及热力学要求:导带底(CBM)需高于水还原电位(0.26 eV vs. NHE),价带顶(VBM)需低于水氧化电位(1.41 eV vs. NHE)<sup>[40-42]</sup>.g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(CBM  $\approx -1.1$  eV, VBM  $\approx +1.6$  eV)能带位置合适,尽管其载流子复合率较高,仍可驱动水分解<sup>[5,41]</sup>,并对CO<sub>2</sub>光还原和有机物光氧化有效<sup>[40-42]</sup>.g-CN及B/P掺杂后仍保持适宜能带结构,具备可见光催化潜力<sup>[49]</sup>.

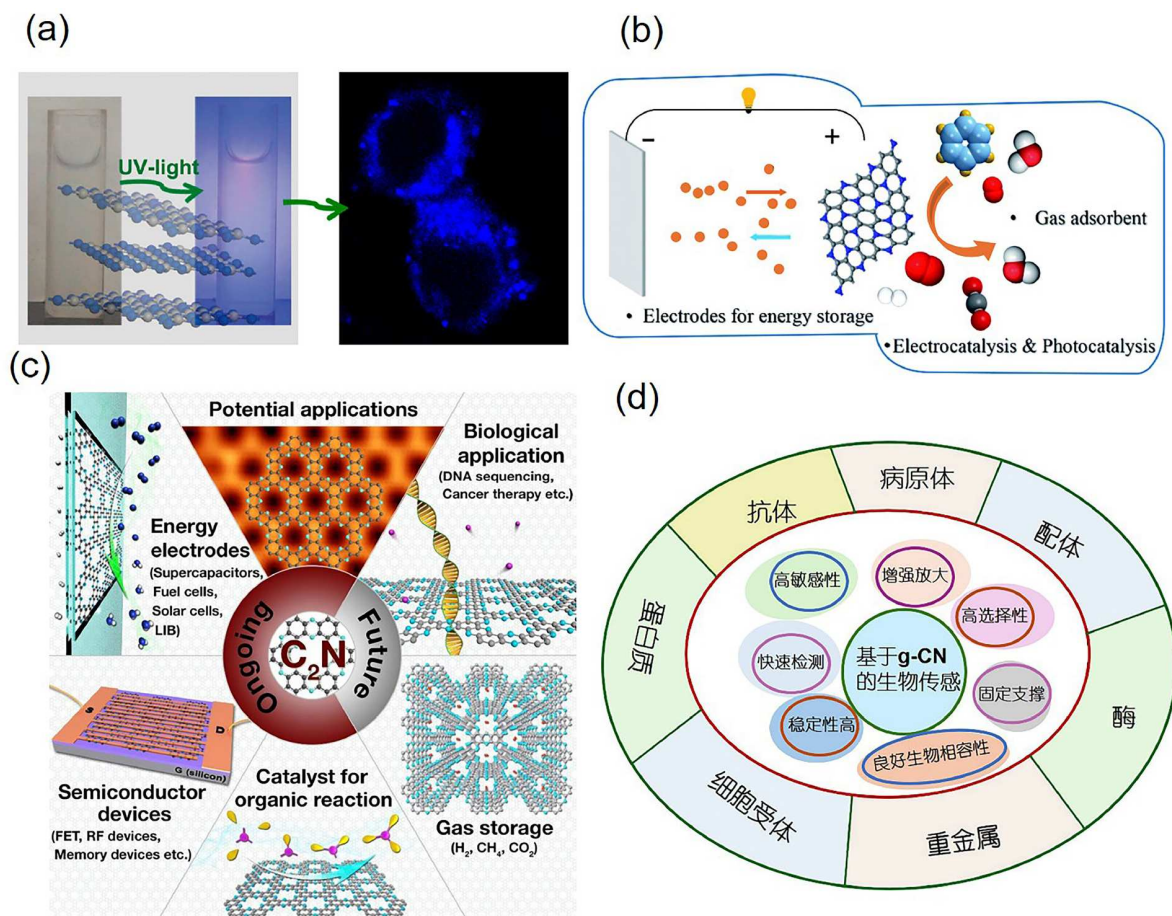


图4 (网络版彩色) $C_xN_y$ 材料的典型应用。(a) 超薄 $g-C_3N_4$ 纳米片的光响应行为及细胞成像应用<sup>[70]</sup>。Copyright © 2013, American Chemical Society. (b)  $C_3N$ 的应用前景<sup>[2]</sup>。Copyright © 2013, Royal Society of Chemistry. (c)  $C_2N-h2D$ 在能源、催化、存储等领域的应用潜力<sup>[17]</sup>。(d) 石墨相氮化碳生物传感应用<sup>[96]</sup>

Figure 4 (Color online) Typical applications of  $C_xN_y$  materials. (a) Photoresponsive behavior of ultrathin  $g-C_3N_4$  nanosheets and their cellular imaging applications<sup>[70]</sup>. Copyright © 2013, American Chemical Society. (b) Application prospects of  $C_3N$ <sup>[2]</sup>. Copyright © 2013, Royal Society of Chemistry. (c) Application potential of  $C_2N-h2D$  in energy, catalysis, storage and other fields<sup>[17]</sup>. (d) Biosensing applications of graphitic carbon nitride<sup>[96]</sup>

在氧电催化中, 结构差异显著影响性能。有序介孔 $C_3N_7$ 的ORR性能优于 $g-C_3N_4$ 和 $C_3N_6$ , 活性位点为四嗪单元中的氮原子<sup>[32]</sup>。 $C_4N$ 通过吡嗪氮邻近碳位点实现ORR/OER双功能催化<sup>[46]</sup>, 并借助光生载流子提升OER性能<sup>[46]</sup>。 $C_{10}N_3$ 在OER/ORR/HER三重催化中展现协同效应, 为多功能催化剂设计提供思路<sup>[19,35]</sup>。在氮还原反应(NRR)中, 三唑基材料( $C_3N_{4.8}$ 、 $C_3N_6$ 、 $C_3N_7$ )因更负的导带位置, NRR活性高于 $g-C_3N_4$ <sup>[31]</sup>。其中,  $C_3N_7$ 因其高氮含量以及合适的导带位置而表现出最优的NRR活性。优化后的 $(C_6N_7)_n$ 在可见光光催化氧化二苯基胂生成偶氮苯和光催化降解酚类物质中表现出超高的光催化活性<sup>[29]</sup>。

元素掺杂对催化性能调控效果不一。O/S掺杂 $g-CN$ 引入复合中心, 导致催化效率降低<sup>[49]</sup>。P掺杂 $g-CN$ 不仅避免引入中间态, 还能减小材料带隙, 将光响应范围从紫外区拓展至可见光区, 显著提升可见光催化活性<sup>[49]</sup>。B掺杂 $C_3N$ 在ORR中过电位仅0.6 V, 接近商用Pt (0.45 V)<sup>[81]</sup>。氢化 $g-C_4N_3$ 通过优化CBM和VBM位置, 促进水氧化与还原<sup>[60]</sup>。

作为单原子催化剂载体,  $C_6N_6$ 负载Cu后光催化氧化活性提升3.6倍, 显著超越传统光催化体系<sup>[82]</sup>。 $(C_6N_7)_n$ 产氢速率达 $108.59 \mu\text{mol h}^{-1}$ , 成为当前性能最优的碳氮基光催化剂之一<sup>[29]</sup>。金属-碳氮杂化体系进一步突破性能瓶颈: Cu配位 $C_3N_3$ 的光电阴极在零偏压下

实现 $2.3 \text{ mA cm}^{-2}$ 的电流密度<sup>[83]</sup>；Ru@C<sub>2</sub>N催化剂的HER活性媲美Pt/C，展现清洁能源转化潜力<sup>[44]</sup>。

总之，C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料催化性能与氮原子类型及配位环境相关。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中石墨氮与吡啶氮共存满足水分解热力学要求，而三唑基材料(C<sub>3</sub>N<sub>4.8</sub>、C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>N<sub>7</sub>)因氮含量和配位差异，在NRR中表现更优。

## 2.6 其他性质和应用场景

C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料在分子吸附与过滤领域展现出独特优势。C<sub>3</sub>N对H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>等具有良好吸附作用(图4(b))<sup>[2]</sup>。C<sub>2</sub>N中吡啶氮原子和多孔结构增强了碳材料与液体、溶剂化离子或气体的特异性相互作用(图4(c))<sup>[17,84-92]</sup>。C<sub>9</sub>N<sub>4</sub>膜在较宽温度范围内对He的分离选择性与渗透性显著优于其他气体<sup>[27]</sup>。通过调节电荷状态或施加外部应变，可动态调控g-C<sub>9</sub>N<sub>7</sub>膜的孔隙尺寸和CO<sub>2</sub>渗透能力，实现CO<sub>2</sub>分离性能的可逆控制<sup>[14]</sup>。

在传感器领域，C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料在环境检测与生物医药中具有重要价值。C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>对NO和H<sub>2</sub>S气体具有高灵敏度与选择性<sup>[93]</sup>，可作为高效气体传感器。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>不仅对废水中的阳离子染料具有快速选择吸附性，可以进行污染物降解<sup>[94,95]</sup>。其功能化设计还可实现生物传感应用(图4(d))<sup>[96]</sup>，在可穿戴设备和生物医学领域也应用广泛<sup>[97]</sup>：负载dye-labeled single-strand DNAs (dye-ssDNAs)和叶酸的氮化碳纳米片(CNNSs)探针，可用于细胞内多组分microRNA的原位荧光成像与传感<sup>[98]</sup>。

## 3 挑战与展望

二维氮化碳材料凭借其可调的化学组成、丰富的

结构多样性和独特的电子性质，在能源转换、环境修复、电子器件等关键技术领域展现出变革性的应用潜力。尽管理论预测和实验研究已证实了多种二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料的优异性能，但该领域的发展仍面临重大挑战。

当前二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料的制备普遍依赖高温热解、化学气相沉积等复杂工艺，不仅能耗高、成本昂贵，更重要的是难以实现结构精准调控和批次稳定性。这种“实验室到产业化”的鸿沟严重制约了材料的实际应用。二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料性能由氮原子类型、配位环境、层间相互作用等多重因素协同决定，但现有研究缺乏系统性的构效关系理论框架。如何通过调控吡啶氮/石墨氮比例来优化光电性能，如何设计氮原子分布来增强催化活性位点，这些关键科学问题亟需解决。传统基于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的材料设计思路已难以满足高性能应用需求，需要突破现有设计范式，发展基于机器学习辅助的高通量材料筛选、多组分协同设计等新策略。

面向这些挑战，未来研究应重点发展液相剥离、模板导向自组装等温和高效的制备方法，实现结构可控的规模化生产。同时需要构建多尺度理论模型，揭示从原子级配位到宏观性能的跨尺度关联机制，并探索C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/金属、C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/二维材料等杂化体系的协同效应，突破单一材料的性能极限。此外，应积极开发面向量子信息、神经形态计算等前沿应用的新型二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料，推动材料科学与信息技术的深度融合。随着理论认识的深化以及应用领域的拓展，二维C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>材料有望成为下一代功能材料的重要组成部分，为解决能源危机、环境污染等全球性挑战提供创新解决方案，具有重要的科学意义和战略价值。

## 参考文献

- 1 Dong G, Zhang Y, Pan Q, et al. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *J PhotoChem PhotoBiol C-PhotoChem Rev*, 2014, 20: 33–50
- 2 Tan L, Nie C, Ao Z, et al. Novel two-dimensional crystalline carbon nitrides beyond g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: structure and applications. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 17–33
- 3 Wang D, Li H, Zhang L, et al. 2D nitrogen-containing carbon material C<sub>5</sub>N as potential host material for lithium polysulfides: a first-principles study. *Advcd Theor Sims*, 2019, 2: 1800165
- 4 Du A, Sanvito S, Smith S C. First-principles prediction of metal-free magnetism and intrinsic half-metallicity in graphitic carbon nitride. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 197207
- 5 Yang H, Wang Z, Liu S, et al. Molecular engineering of C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>: topologies, electronic structures and multidisciplinary applications. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 3047–3054
- 6 Zhao B, Zhong W, Chen F, et al. High-crystalline g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts: synthesis, structure modulation, and H<sub>2</sub>-evolution application. *Chin J Catal*, 2023, 52: 127–143
- 7 Cai X, Yi W, Chen J, et al. A novel 2D porous C<sub>3</sub>N<sub>2</sub> framework as a promising anode material with ultra-high specific capacity for lithium-ion



- batteries. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 6551–6559
- 8 Zhang J, Chen Y, Wang X. Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: synthesis, functionalization, and applications. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3092–3108
  - 9 Kumar S, Battula V R, Kailasam K. Single molecular precursors for  $C_xN_y$  materials—Blending of carbon and nitrogen beyond  $g-C_3N_4$ . *Carbon*, 2021, 183: 332–354
  - 10 Hajiahmadi Z, Ghasemi S A, Kühne T D, et al. First-principles study of 2D Haeckelite  $C_7N$  as a high-capacity anode for post-lithium-ion batteries. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 12862–12870
  - 11 Wu Q, Hu Q, Hou Y, et al. Ground-state structures, physical properties and phase diagram of carbon-rich nitride  $C_5N$ . *J Phys-Condens Matter*, 2018, 30: 385402
  - 12 Mahmood J, Lee E K, Jung M, et al. Two-dimensional polyaniline ( $C_3N$ ) from carbonized organic single crystals in solid state. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 7414–7419
  - 13 Wei W, Yang S, Wang G, et al. Bandgap engineering of two-dimensional  $C_3N$  bilayers. *Nat Electron*, 2021, 4: 486–494
  - 14 Li X, He W, Liu Z, et al. Highly selective  $CO_2/C_2H_2$  separation with porous  $g-C_9N_7$  nanosheets by charge and strain engineering. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134737
  - 15 Mortazavi B, Shahrokhi M, Shapeev A V, et al. Prediction of  $C_7N_6$  and  $C_9N_4$ : stable and strong porous carbon-nitride nanosheets with attractive electronic and optical properties. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 10908–10917
  - 16 Wu Y, Chen Y, Ma C, et al. Monolayer  $C_7N_6$ : room-temperature excitons with large binding energies and high thermal conductivities. *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 064001
  - 17 Mahmood J, Lee E K, Jung M, et al. Nitrogenated holey two-dimensional structures. *Nat Commun*, 2015, 6: 6486
  - 18 Yang C, Yang Z D, Zhang R, et al. Band structures tuning for 2D porous graphene-like sheets with specific CN stoichiometric ratio: theoretical investigation. *Chem Phys*, 2019, 517: 104–112
  - 19 Zhu H, Feng Y, Zheng D, et al. Theoretical prediction of emerging high-performance trifunctional ORR/OER/HER single-atom catalysts: transition metals anchored into  $\pi$ - $\pi$  conjugated graphitic carbon nitride ( $g-C_{10}N_3$ ). *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 31983–31994
  - 20 Yang L, Li X, Zhang G, et al. Combining photocatalytic hydrogen generation and capsule storage in graphene based sandwich structures. *Nat Commun*, 2017, 8: 16049
  - 21 Wang Y, Ding Y. Stable puckered  $C_2N_2$  nanosheet with giant anisotropic hole carrier mobility: insights from first-principles. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 15655–15663
  - 22 Chang X, Zhu L, Xue Q, et al. Charge controlled switchable  $CO_2/N_2$  separation for  $g-C_{10}N_9$  membrane: insights from molecular dynamics simulations. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2018, 26: 294–301
  - 23 Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
  - 24 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. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4467–4471
  - 25 Groenewolt M, Antonietti M. Synthesis of  $g-C_3N_4$  nanoparticles in mesoporous silica host matrices. *Adv Mater*, 2005, 17: 1789–1792
  - 26 Li L, Li J, Yu Y, et al. Rectangular carbon nitrides  $C_4N$  monolayers with a zigzag buckled structure: quasi-one-dimensional Dirac nodal lines and topological flat edge states. 2024, arXiv: 240103402
  - 27 Wei X, Liu Z, Hou Q, et al. Theoretical design of an effective He separation membrane based on nanoporous  $C_9N_4$  monolayer. *J Industr Eng Chem*, 2024, 131: 329–336
  - 28 Tan R, Chen X, Dai L, et al. Strong mechanical anisotropy and an anisotropic Dirac state in 2D  $C_5N_3$ . *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26: 11782–11788
  - 29 Zhao X, Zhao Y, Tan H, et al. New carbon nitride close to  $C_6N_7$  with superior visible light absorption for highly efficient photocatalysis. *Sci Bull*, 2021, 66: 1764–1772
  - 30 Mortazavi B, Shojaei F, Shapeev A V, et al. A combined first-principles and machine-learning investigation on the stability, electronic, optical, and mechanical properties of novel  $C_6N_7$ -based nanoporous carbon nitrides. *Carbon*, 2022, 194: 230–239
  - 31 Yoon A, Kim T, Kim D, et al. Exfoliation of triazole-based  $C_3N_{4.8}$ ,  $C_3N_6$ , and  $C_3N_7$  nanosheets for efficient photocatalytic ammonia production. *Nanoscale*, 2025, 17: 2438–2443
  - 32 Kim I Y, Kim S, Premkumar S, et al. Thermodynamically stable mesoporous  $C_3N_7$  and  $C_3N_6$  with ordered structure and their excellent performance for oxygen reduction reaction. *Small*, 2020, 16: 1903572
  - 33 Tsetseris L. Phthalocarbonitride: an *ab initio* prediction of a stable two-dimensional material. *2D Mater*, 2016, 3: 021006
  - 34 Tang D, Shao C, Jiang S, et al. Graphitic  $C_2N_3$ : an allotrope of  $g-C_3N_4$  containing active azide pentagons as metal-free photocatalyst for abundant  $H_2$  bubble evolution. *ACS Nano*, 2021, 15: 7208–7215

- 35 Chen C, Xiang J, Ye L, et al. Enhanced physical hydrogen storage in g-C<sub>10</sub>N<sub>3</sub> monolayer with lithium decoration: a first-principles study. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 95: 747–754
- 36 Feng Y, Yao X, Wang M, et al. The atomic structures of carbon nitride sheets for cathode oxygen reduction catalysis. *J Chem Phys*, 2013, 138: 164706
- 37 Shi L B, Zhang Y Y, Xiu X M, et al. Structural characteristics and strain behavior of two-dimensional C<sub>3</sub>N: first principles calculations. *Carbon*, 2018, 134: 103–111
- 38 Su Y, Cao S, Shi L B, et al. Phonon-limited mobility for novel two-dimensional semiconductors of BC<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>N: first-principles calculation. *Appl Surf Sci*, 2020, 531: 147341
- 39 Tong X, Yang S, Zhu G, et al. Lithium doped g-C<sub>6</sub>N<sub>7</sub> monolayer as a reversible hydrogen storage media. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 50: 1477–1488
- 40 Zhou Z, Zhang Y, Shen Y, et al. Molecular engineering of polymeric carbon nitride: advancing applications from photocatalysis to biosensing and more. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2298–2321
- 41 Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. 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? *Chem Rev*, 2016, 116: 7159–7329
- 42 Zheng Y, Lin L, Wang B, et al. Graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 12868–12884
- 43 Wang X, Maeda K, Chen X, et al. Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1680–1681
- 44 Mahmood J, Li F, Jung S M, et al. An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 441–446
- 45 Xu J, Mahmood J, Dou Y, et al. 2D frameworks of C<sub>2</sub>N and C<sub>3</sub>N as new anode materials for lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702007
- 46 Fang Z, Li Y, Li J, et al. Capturing visible light in low-band-gap C<sub>4</sub>N-derived responsive bifunctional air electrodes for solar energy conversion and storage. *Angew Chem*, 2021, 133: 17756–17762
- 47 Yang S, Li W, Ye C, et al. C<sub>3</sub>N—A 2D crystalline, hole-free, tunable-narrow-bandgap semiconductor with ferromagnetic properties. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605625
- 48 Zhou X, Feng W, Guan S, et al. Computational characterization of monolayer C<sub>3</sub>N: a two-dimensional nitrogen-graphene crystal. *J Mater Res*, 2017, 32: 2993–3001
- 49 Srinivasu K, Modak B, Ghosh S K. Porous graphitic carbon nitride: a possible metal-free photocatalyst for water splitting. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 26479–26484
- 50 Cao S, Low J, Yu J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Adv Mater*, 2015, 27: 2150–2176
- 51 Yan S C, Lv S B, Li Z S, et al. Organic–inorganic composite photocatalyst of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TaON with improved visible light photocatalytic activities. *Dalton Trans*, 2010, 39: 1488–1491
- 52 Hong J, Xia X, Wang Y, et al. Mesoporous carbon nitride with *in situ* sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light. *J Mater Chem*, 2012, 22: 15006–15012
- 53 Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Langmuir*, 2010, 26: 3894–3901
- 54 Li J, Shen B, Hong Z, et al. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with superior visible-light photoreactivity. *Chem Commun*, 2012, 48: 12017
- 55 Dong G, Zhao K, Zhang L. Carbon self-doping induced high electronic conductivity and photoreactivity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Chem Commun*, 2012, 48: 6178
- 56 Zhang J, Chen X, Takanabe K, et al. Synthesis of a carbon nitride structure for visible - light catalysis by copolymerization. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 441–444
- 57 Mane G P, Talapaneni S N, Lakhi K S, et al. Highly ordered nitrogen-rich mesoporous carbon nitrides and their superior performance for sensing and photocatalytic hydrogen generation. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8481–8485
- 58 Kumar P, Vahidzadeh E, Thakur U K, et al. C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>: a low bandgap semiconductor containing an azo-linked carbon nitride framework for photocatalytic, photovoltaic and adsorbent applications. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 5415–5436
- 59 Talapaneni S N, Mane G P, Park D H, et al. Diaminotetrazine based mesoporous C<sub>3</sub>N<sub>6</sub> with a well-ordered 3D cubic structure and its excellent photocatalytic performance for hydrogen evolution. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 18183–18192
- 60 Hu T, Hong J. Hydrogenated g-C<sub>4</sub>N<sub>3</sub> for metal-free photocatalysis: a first-principles study. *J Nanosci Nanotechnol*, 2016, 16: 5029–5033
- 61 Bu S, Yao N, Hunter M A, et al. Design of two-dimensional carbon-nitride structures by tuning the nitrogen concentration. *npj Comput Mater*, 2020, 6: 128

- 62 Wang X, Li Q, Wang H, et al. Anisotropic carrier mobility in single- and bi-layer  $C_3N$  sheets. *Physica B-Condensed Matter*, 2018, 537: 314–319
- 63 Zhang J, Liu G, Hu H, et al. Graphene-like carbon-nitrogen materials as anode materials for Li-ion and Mg-ion batteries. *Appl Surf Sci*, 2019, 487: 1026–1032
- 64 Kaur S P, Hussain T, Kaewmaraya T, et al. Reversible hydrogen storage tendency of light-metal (Li/Na/K) decorated carbon nitride ( $C_3N_4$ ) monolayer. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 26301–26313
- 65 Jing Y, Zhou Z, Cabrera C R, et al. Metallic  $VS_2$  monolayer: a promising 2D anode material for lithium ion batteries. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 25409–25413
- 66 Jena N K, Araujo R B, Shukla V, et al. Borophane as a benchmark of graphene: a potential 2D material for anode of Li and Na-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 16148–16158
- 67 Pan H. Graphitic carbon nitride nanotubes as Li-ion battery materials: a first-principles study. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 9318–9323
- 68 Wang G, Yang Y, Zhang Q, et al. Graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) based photo-assisted Li– $O_2$  batteries: Progress, challenge, and perspective. *Coord Chem Rev*, 2024, 511: 215879
- 69 Wu D, Yang B, Chen H, et al. Nitrogenated holey graphene  $C_2N$  monolayer anodes for lithium- and sodium-ion batteries with high performance. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 574–580
- 70 Zhang X, Xie X, Wang H, et al. Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase  $C_3N_4$  nanosheets for bioimaging. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18–21
- 71 López-Salas N, Albero J.  $C_xN_y$ : new carbon nitride organic photocatalysts. *Front Mater*, 2021, 8: 772200
- 72 Nguyen Van M, Mai O, Pham Do C, et al. Fe-doped  $g-C_3N_4$ : high-performance photocatalysts in rhodamine B decomposition. *Polymers*, 2020, 12: 1963
- 73 Gao J, Wang Y, Zhou S, et al. A facile one-step synthesis of Fe-doped  $g-C_3N_4$  nanosheets and their improved visible-light photocatalytic performance. *ChemCatChem*, 2017, 9: 1708–1715
- 74 Alcudia-Ramos M A, Fuentez-Torres M O, Ortiz-Chi F, et al. Fabrication of  $g-C_3N_4/TiO_2$  heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Ceramics Int*, 2020, 46: 38–45
- 75 Zhang X, Jiang S P. Layered  $g-C_3N_4/TiO_2$  nanocomposites for efficient photocatalytic water splitting and  $CO_2$  reduction: a review. *Mater Today Energy*, 2022, 23: 100904
- 76 Yang S, Wang K, Chen Q, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production of S-scheme  $TiO_2/g-C_3N_4$  heterojunction loaded with single-atom Ni. *J Mater Sci Tech*, 2024, 175: 104–114
- 77 Geng X, Wang L, Zhang L, et al.  $H_2O_2$  production and in situ sterilization over a  $ZnO/g-C_3N_4$  heterojunction photocatalyst. *Chem Eng J*, 2021, 420: 129722
- 78 Zhang C, Jia M, Xu Z, et al. Constructing 2D/2D N-ZnO/ $g-C_3N_4$  S-scheme heterojunction: efficient photocatalytic performance for norfloxacin degradation. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132652
- 79 Das D, Nandi P. ZnO/ $g-C_3N_4$  heterostructures: synthesis, characterization and application as photoanode in dye sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2022, 248: 112002
- 80 Ge W, Liu K, Deng S, et al. Z-scheme  $g-C_3N_4/ZnO$  heterojunction decorated by Au nanoparticles for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Appl Surf Sci*, 2023, 607: 155036
- 81 He B, Shen J, Ma D, et al. Boron-doped  $C_3N$  monolayer as a promising metal-free oxygen reduction reaction catalyst: a theoretical insight. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 20312–20322
- 82 Hong Q, Yang H, Fang Y, et al. Adaptable graphitic  $C_6N_6$ -based copper single-atom catalyst for intelligent biosensing. *Nat Commun*, 2023, 14: 2780
- 83 Feng J, Li M. Large - scale synthesis of a new polymeric carbon nitride— $C_3N_3$  with good photoelectrochemical performance. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2001502
- 84 Yar M, Ahsan F, Gulzar A, et al. Adsorption and sensor applications of  $C_2N$  surface for G-series and mustard series chemical warfare agents. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 317: 110984
- 85 Bhattacharyya K, Pratik S M, Datta A. Controlled pore sizes in monolayer  $C_2N$  act as ultrasensitive probes for detection of gaseous pollutants ( $HF$ ,  $HCN$ , and  $H_2S$ ). *J Phys Chem C*, 2018, 122: 2248–2258
- 86 Yong Y, Cui H, Zhou Q, et al.  $C_2N$  monolayer as  $NH_3$  and  $NO$  sensors: a DFT study. *Appl Surf Sci*, 2019, 487: 488–495
- 87 Su Y, Ao Z, Ji Y, et al. Adsorption mechanisms of different volatile organic compounds onto pristine  $C_2N$  and Al-doped  $C_2N$  monolayer: a DFT investigation. *Appl Surf Sci*, 2018, 450: 484–491
- 88 Mushtaq M, Tit N. Magnetic single atom catalyst in  $C_2N$  to induce adsorption selectivity toward oxidizing gases. *Sci Rep*, 2021, 11: 15848
- 89 Gao Z, Huang Z, Meng Y, et al. Theoretical study on the mechanism of  $CO_2$  adsorption and reduction by single-atom M (M = Cu, Co, Ni) doping  $C_2N$ . *Chem Phys Lett*, 2022, 804: 139902



- 90 Tian Z, López-Salas N, Liu C, et al. C<sub>2</sub>N: a class of covalent frameworks with unique properties. [Adv Sci](#), 2020, 7: 2001767
- 91 Paraknowitsch J P, Thomas A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. [Energy Environ Sci](#), 2013, 6: 2839–2855
- 92 Walczak R, Kurpil B, Savateev A, et al. Template - and metal-free synthesis of nitrogen-rich nanoporous “noble” carbon materials by direct pyrolysis of a preorganized hexaazatriphenylene precursor. [Angew Chem Int Ed](#), 2018, 57: 10765–10770
- 93 Wang Z, Zhang R, Liu Z, et al. C<sub>6</sub>N<sub>7</sub> monolayer as an innovative sensor and scavenger for NO, H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>: a first-principles study. [Surfs Interfaces](#), 2023, 39: 102971
- 94 Stefa S, Griniezaki M, Dimitropoulos M, et al. Highly porous thin-layer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced adsorption capacity. [ACS Appl Nano Mater](#), 2023, 6: 1732–1743
- 95 He F, Wang Z, Li Y, et al. The nonmetal modulation of composition and morphology of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. [Appl Catal B-Environ](#), 2020, 269: 118828
- 96 Deshmukh S, Pawar K, Koli V, et al. Emerging graphitic carbon nitride-based nanobiomaterials for biological applications. [ACS Appl Bio Mater](#), 2023, 6: 1339–1367
- 97 Zhang Y, Sun S, Wu Y, et al. Emerging roles of graphitic carbon nitride-based materials in biomedical applications. [ACS BioMater Sci Eng](#), 2024, 10: 4645–4661
- 98 Liao X, Wang Q, Ju H. Simultaneous sensing of intracellular microRNAs with a multi-functionalized carbon nitride nanosheet probe. [Chem Commun](#), 2014, 50: 13604–13607

Summary for “二维氮化碳( $C_xN_y$ )材料的结构、性质及应用研究进展”

# Research progress on the structure, properties, and applications of two-dimensional carbon nitride ( $C_xN_y$ ) materials

Jiayu Liang<sup>1,2</sup> & Qinghong Yuan<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China

\* Corresponding author, E-mail: [qhyuan@phy.ecnu.edu.cn](mailto:qhyuan@phy.ecnu.edu.cn)

Two-dimensional carbon nitride ( $C_xN_y$ ) materials have emerged as highly promising 2D low-dimensional materials due to their highly tunable atomic structure and exceptional physicochemical properties. With their diverse structural variants and rich nitrogen chemical characteristics, these materials offer a unique platform for exploring novel quantum phenomena, customizing band structures, and achieving multifunctional properties. This review presents an innovative and comprehensive “structure-performance-application” framework for nitrogen type correlation, systematically revealing the evolution of  $C_xN_y$  materials from atomic-scale structure to macroscopic properties, and closely linking theoretical and experimental research. It provides an in-depth discussion of the multifunctional properties of  $C_xN_y$  materials, including stability, tunable electronic band structure, electrochemical activity, spectral response, and catalytic performance. Based on structure-property relationships, the review analyzes their potential applications in energy storage and conversion (e.g., lithium-ion batteries, supercapacitors), environmental remediation (e.g., photocatalysis,  $CO_2$  reduction), electronic devices, and sensing, while establishing quantitative predictive models for performance and structural parameters. Firstly, the review introduces the regulation mechanisms of various nitrogen types, such as pyridinic nitrogen, graphitic nitrogen, and pyrrolic nitrogen, on electronic structure and chemical bonding. Based on the differences in nitrogen atomic coordination environments,  $C_xN_y$  materials are briefly classified into four main categories: graphitic nitrogen type, pyridinic nitrogen type, coexistence of graphitic and pyridinic nitrogen types, and other nitrogen types. The structural forms composed of different coordination types for each of the four categories of  $C_xN_y$  materials are then discussed in detail. Next, a systematic summary of the various properties of two-dimensional  $C_xN_y$  materials is provided, along with an overview of their corresponding applications. In terms of stability, the theoretical foundation of the thermodynamic, kinetic, chemical, and mechanical stability of  $C_xN_y$  materials is explained through density functional theory calculations and experimental verification, highlighting the role of nitrogen types in regulating the stability of two-dimensional  $C_xN_y$  materials. Regarding electronic properties, a comprehensive analysis is presented on the band structure, band gap characteristics, electrical conductivity, carrier mobility, and charge distribution of two-dimensional  $C_xN_y$  materials. The structure-property relationships between the C/N ratio and the band gap, as well as between nitrogen types and the band gap, are summarized. In the domain of electrochemical properties, the review outlines the regulatory mechanisms of nitrogen type and nitrogen content on the ion diffusion kinetics, theoretical ion capacity, and ion battery voltage of two-dimensional  $C_xN_y$  materials. For optical properties, the dependence of light absorption and light response in the ultraviolet-visible-infrared spectral range on composition and structure is systematically discussed. The relationship between optical properties of two-dimensional  $C_xN_y$  materials and nitrogen atomic types is also summarized. Specifically, the type and ratio of nitrogen atoms directly determine the material's band gap width and optical response range. As nitrogen content and coordination types vary, the band gap of the material can be adjusted from wide to narrow, and the light absorption range can extend from the ultraviolet to the visible region. In terms of catalytic properties, the review elaborates on how nitrogen types, coordination environments, and doping influence the catalytic performance of two-dimensional  $C_xN_y$  materials. Additionally, other properties and application scenarios of two-dimensional  $C_xN_y$  materials are introduced, including molecular adsorption and filtration, environmental monitoring and sensing, pollutant degradation, wearable devices, and biomedical applications. Finally, the challenges and future prospects for the development of two-dimensional  $C_xN_y$  materials are outlined. Future directions are proposed to address issues such as controllable synthesis, scalable production, defect regulation mechanisms, theory-experiment synergy, and multi-scale modeling: developing precise synthesis techniques, constructing multi-scale theoretical models, exploring multi-dimensional optimization strategies, and advancing engineering applications. Through systematic theoretical analysis and forward-looking perspectives, this review aims to provide comprehensive scientific guidance for the fundamental research and application development of  $C_xN_y$  materials, promoting the field's advancement towards higher performance and industrialization.

**two-dimensional carbon nitride, nitrogen doping regulation, structure-activity relationship, energy catalysis, controlled synthesis**

doi: [10.1360/CSB-2025-0381](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0381)