

文章编号 1672-6634(2024)02-0050-12

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023110006

黑磷光催化研究进展

李 舟^{1,2}, 周维创², 虞梦雪², 伍晓锋², 黄子宾¹, 吕康乐²

(1. 华东理工大学 化工学院, 上海 200237; 2. 资源转化与污染控制国家民委重点实验室,
中南民族大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430074)

摘要 非金属晶体黑磷(BP)是最稳定的磷的同素异形体, 不会在空气中发生自燃。而磷烯作为一种薄片状的黑磷, 因其广泛的来源、高化学稳定性以及优良的电导率而在环境净化和能源转换领域引起了广泛的关注。对黑磷结构特征与制备方法进行了介绍; 对黑磷的形貌调控策略(溶剂热法、机械破碎法等)及其应用(光催化二氧化碳还原、光催化裂解水产氢、光催化固氮以及放射性元素提取)进行了总结; 最后, 对黑磷在光催化领域的发展提出了展望。

关键词 黑磷; 光催化; 半导体; 2D 纳米材料

中图分类号 O643.36; O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Progress of Black Phosphorus in Photocatalysis

LI Zhou^{1,2}, ZHOU Weichuang², YU Mengxue², WU Xiaofeng²,
HUANG Zibin¹, LÜ Kangle²

(1. School of Chemical Engineering, East China of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Key Laboratory of Resources Conversion and Pollution Control of the State Ethnic Affairs Commission, College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract As a kind of non-metallic crystal, black phosphorus (BP) is the most stable one among the allotropes of phosphorus, which will not occur spontaneous combustion in the air. As a kind of thin black phosphorus, thin phosphorus has wide sources, high chemical stability, and excellent electrical conductivity, which has attracted wide attention in the field of environmental purification and energy conversion. In this paper, the structural characteristics and preparation methods of black phosphorus are introduced, and the morphology control strategies (the solvothermal method, mechanical crushing method etc.) and applications of black phosphorus (photocatalytic carbon dioxide reduction, photocatalytic cracking of aquatic hydrogen, photocatalytic nitrogen fixation, and extraction of radioactive elements) are summarized. Finally, the outlook on the BP future research development direction of the development in the field of photocatalysis is discussed.

Key words black phosphorus; photocatalysis; semiconductor; 2D nanomaterial

收稿日期: 2023-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51672312); 湖北省自然科学基金-黄石联合项目(2022CFD001)资助

通信作者: 黄子宾, 男, 汉族, 博士, 研究方向: 化学反应工程, E-mail: zbhuang@ecust.edu.cn; 吕康乐, 男, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 环境科学与工程, E-mail: lvkangle@mail.scuec.edu.cn.

0 引言

为了满足当前工业现代化发展的需要,化石能源大量消耗造成的环境污染且其不可再生性而导致的能源枯竭问题亟待解决。因此,风能^[1]、潮汐能^[2]、太阳能等绿色可再生资源走进了大家的视野^[3]。而利用太阳能进行光催化是解决环境污染和能源危机的有效途径之一。光催化技术的关键是开发高效稳定的光催化剂,光催化剂可以从阳光中捕获光子并产生电子空穴对,从而引发氧化还原反应^[4],其中光解水产氢^[5-7]、光催化二氧化碳还原^[8-12]、氮氧化物降解^[13-15]、污染物降解^[16]以及大气固氮^[17]等是当今社会的重点研究内容。

自从藤岛昭和本多健首次通过 n 型二氧化钛电极光电化学裂解水产生氢气以来,广大学者在该领域探索了许多半导体光催化剂^[18],比如氮化碳^[19,20]、二氧化钛等。这些光催化材料主要集中于含金属的无机物,如金属氧化物^[21]、金属氮化物、金属硫化物^[22]及其复合材料。无机光催化剂已经获得了较高的光催化效率,但对于某些含金属的光催化剂则存在高成本、毒性、光腐蚀和不稳定性等问题^[23]。

2014 年黑磷被成功剥离得到磷烯^[24],发现其具有高载流子迁移率、平面内各向异性以及与红外光强的相互作用等^[25]特性,而成为传感^[26,27]、医疗^[28,29]、电化学储能^[30]以及晶体管^[31]等领域的研究热点。近来,越来越多的文献报道了黑磷在光催化二氧化碳还原、光解水产氢和光催化固氮方面表现出较好的光催化性能,这引起了材料科学家们的广泛关注^[29]。为此,本文重点检索了自 2014 年以来黑磷在光催化领域方面的研究情况,发现黑磷光催化领域的研究论文数量[图 1(a)]及其引用次数[图 1(b)]都得到了急剧增长,显示出其强劲的发展趋势。同时,全面总结了黑磷在光催化领域的研究进展,包括二维黑磷材料的制备、结构改性及其在环境与能源领域中的应用,并对其未来的发展趋势进行了展望。

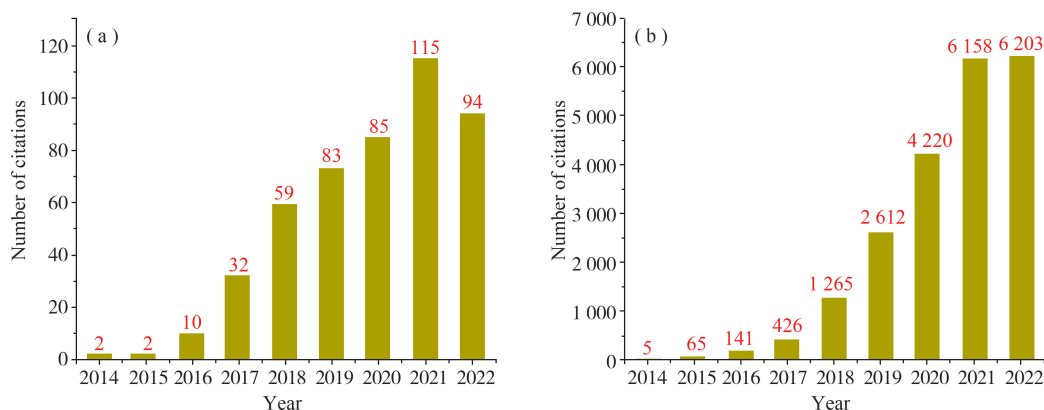


图1 在 Web of Science 数据库中以“photocatal *”和“black phosphorus”为关键词检索出的黑磷光催化(a)论文数量及(b)引用次数年度分布图

Fig. 1 (a) Number of the journal publications and (b) number of citations searched on Web of Science using “photocatal *” and “black phosphorus” as keywords

1 晶体结构

单质磷有多种同素异形体,其中常见的有白磷、红磷、紫磷和黑磷。黑磷最早是由 P. W. Bridgman 教授于 1914 年合成^[32]。与白磷和红磷不同,黑磷具有较高的化学稳定性,当暴露在空气中时不能自发燃烧也不容易被火柴点燃,即使是在空气中加热到 400 °C 也不会自燃^[22]。通过晶体结构可以更好地理解黑磷的性质。白磷是由四个磷原子构成,每个磷原子通过 sp 轨道与其它三个相邻的原子成键。然而白磷的键角是 60°而不是 109.28°,所以白磷极其不稳定^[33]。而块状黑磷晶体被认为是磷在室温下热力学最稳定的二维层状材料,具有层状正交晶结构,空间群为 *Cmca* (64),其中范德华相互作用沿晶体 y 轴[图 2(a)]。黑磷层由一个皱缩的蜂窝状结构组成,在每个黑磷层中,每个磷原子与其他 3 个原子结合,其中 3 个原子位于同一平面上,第 4 个原子位于平行的邻平面上[图 2(b)]。黑磷相对稳定的结构使得形貌调控更为容易,研究人员开发了多种形貌结构,包括黑磷纳米片[图 2(c)]^[34]、黑磷量子点[图 2(d)]^[35]等。

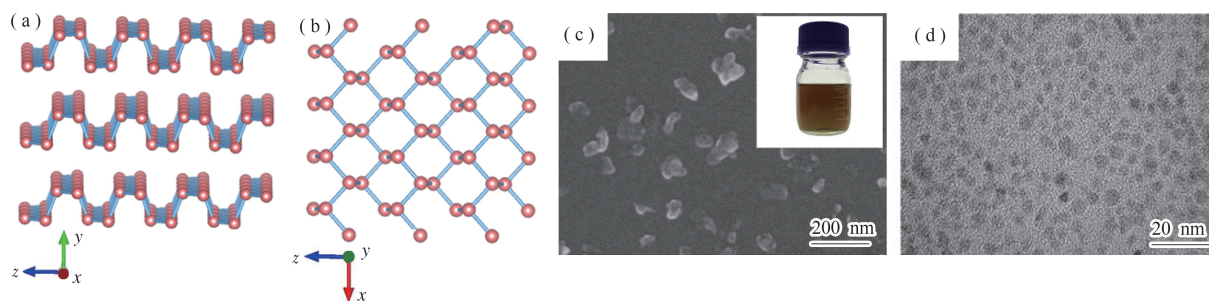


图2 块状BP的(a)层状晶体结构示意图与及其(b)对应的俯视图^[35];
(c) 黑磷纳米片的SEM图像^[34]; (d) 黑磷量子点的TEM图像^[35]

Fig. 2 (a) Illustration of the crystal structure of layered BP and (b) the corresponding top view^[35];
(c) SEM image of BP nanoflakes^[34]; (d) TEM image of black phosphorus quantum dots^[35]

2 合成方法

目前尚未在自然界发现天然黑磷的存在,黑磷主要是由白磷、红磷和紫磷作为磷源在一定的条件下转变而成的。本文对合成不同形貌的黑磷所涉及到的方法进行了总结。

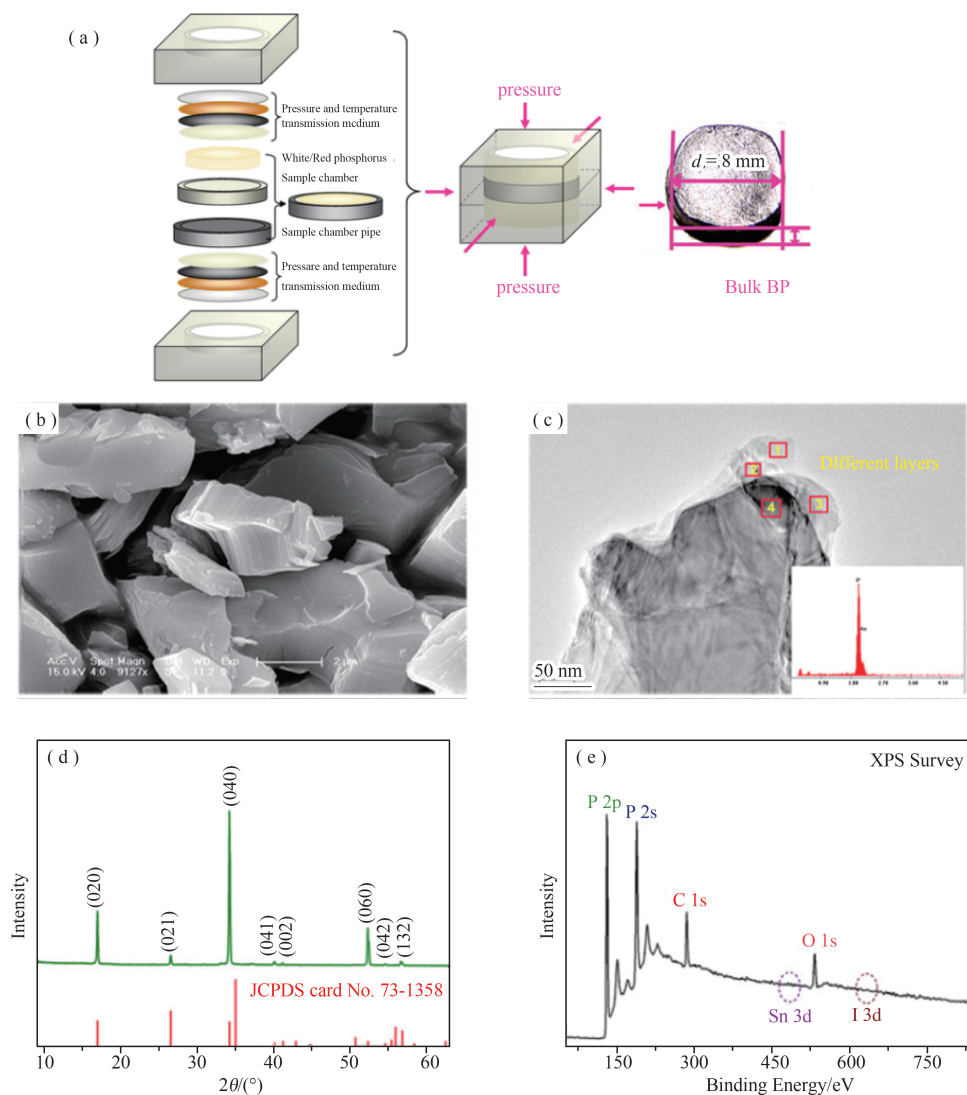


图3 高温高压法生产块状黑磷的(a)实验示意图;块状BP的(b)SEM图像,(c)TEM图像^[36], (d)XRD谱图和(e)XPS谱图^[37]

Fig. 3 (a) The schematic diagram of the high-pressure and high-temperature method to produce BP; (b) SEM image,
(c) TEM image^[36], (d) XRD pattern and (e) XPS spectrum of bulk BP^[37]

2.1 块状黑磷的合成

黑磷的合成可以追溯到 1914 年^[32], Bridgman 通过高温高压法在 200 °C 及 1.2~1.3 GPa 的压力下制得块状黑磷, 其密度为 2.69 kg/m³, 远高于普通白磷(1.83 kg/m³)和红磷(2.05~2.34 kg/m³)。Sun 等^[36]通过高温高压法, 使用白磷和红磷作为起始材料制得具有金属光泽的黑磷[图 3(a)], 并使用 SEM 和 TEM 技术探究了所得黑磷的表面形貌[图 3(b,c)]; 然而, 在制备过程中从白磷到黑磷的转变并不完全, 仍有少量的红磷和白磷并未转化, 因此, 所得到的黑磷晶体并不是最纯的。Wang 等^[37]采用矿化法将红磷、锡以及四碘化锡在低压加热的条件下制备得块状的黑磷, 通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)证明得到了高纯度的黑磷样品[图 3(d,e)]。此外, Yu 等^[34]采用高能球磨法将钢球和红磷按照 30:1 的比例在球磨机中成功制得块状黑磷粉末, 同时通过 XRD、拉曼散射光谱等技术对块状黑磷粉末的结构进行了表征, 拉曼散射光谱表明了块状黑磷粉末的振动包括 A_g^1 、 B_{2g} 和 A_g^2 等振动模式。

2.2 片状黑磷的合成

黑磷纳米片的制备方法主要有高温高压法、湿化学法。红磷作为磷源常被用来做合成黑磷的原料, 低产率和反应条件苛刻是该方法的两个缺点。为了提高黑磷晶体的纯度和产率, Xia 等^[38]在 700 °C 和 1.5 GPa 条件下, 用红磷在 5 mm 蓝宝石基底上合成了高结晶薄膜黑磷[图 4(a)]。拉曼光谱[图 4(b)]和红外消光光谱[图 4(c,d)]表明, 合成的约 50 nm 厚的黑磷薄膜为多晶, 晶体域尺寸在 40~70 μm 之间, BP 表面呈现一种波纹状图样[图 4(c)插图]。同时, 拉曼光谱展现的三种震动模式符合典型的黑磷薄片的拉曼光谱结果, 并且当波长为 532 nm 的激发激光的偏振方向沿着垂直波纹方向时, A_g^2 模式的强度达到最大。合成的 BP 薄膜[图 4(c)]和剥离的 BP 薄膜[图 4(d)]进行的红外消光测量结果类似, 表明合成的 BP 薄膜在测量区域内具有单一取向。

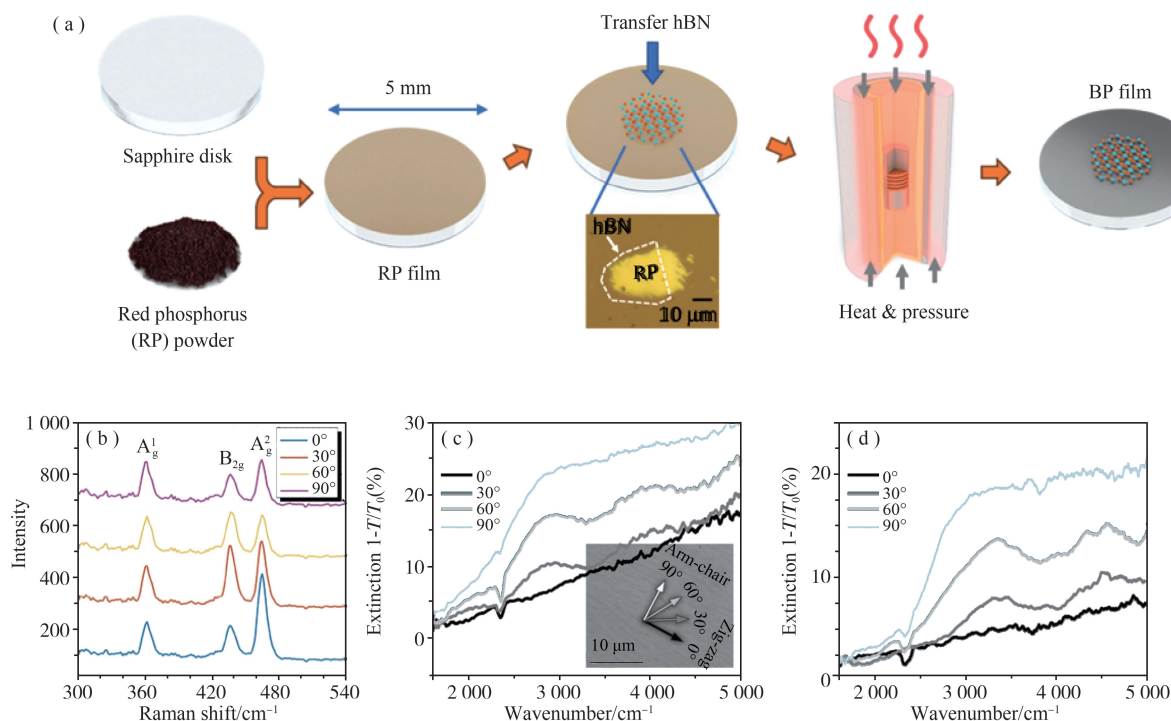


图4 (a) BP 合成工艺流程; BP 薄膜的(b) 偏振拉曼散射光谱和(c) BP 薄膜在四种不同入射光偏振方向下的红外消光光谱; (d) 在蓝宝石上剥离的约 50 nm 厚 BP 薄膜的红外消光光谱^[38]

Fig. 4 (a) The synthesis process of BP; (b) polarization Raman spectra and (c) infrared extinction spectra under four incident light with different polarization directions of BP films; (d) infrared extinction spectra of BP films with a thickness of around 50 nm peeled on sapphire^[38]

黑磷相比于其它同素异形体在常温常压下具有良好的稳定性, 但制备条件要求较高、产量较少。为此,

研究工作者开发了新的制备途径。Tian 等^[39]报道了以白磷为原料,乙二胺为溶剂,采用低温湿化学法成功制备 BP 纳米片[图 5(a)]。粉末样品的 XRD 图谱证实了黑磷的正交晶体结构(*Cmca*),没有任何其他杂相[图 5(d)]。此外,XRD 衍射峰的强度随温度的升高而增加,这表明结晶度有所提高,高角环形暗场扫描透射电子显微镜图及元素分布图表明该产品主要由磷元素组成[图 5(e)],在原子力显微镜(AFM)图像中可以清晰地观察到 BP 薄片,BP 薄片的厚度在 1~15 nm 范围内[图 5(b,c)],对应于 BP 的 2~28 个原子层,层间距为 0.53 nm。

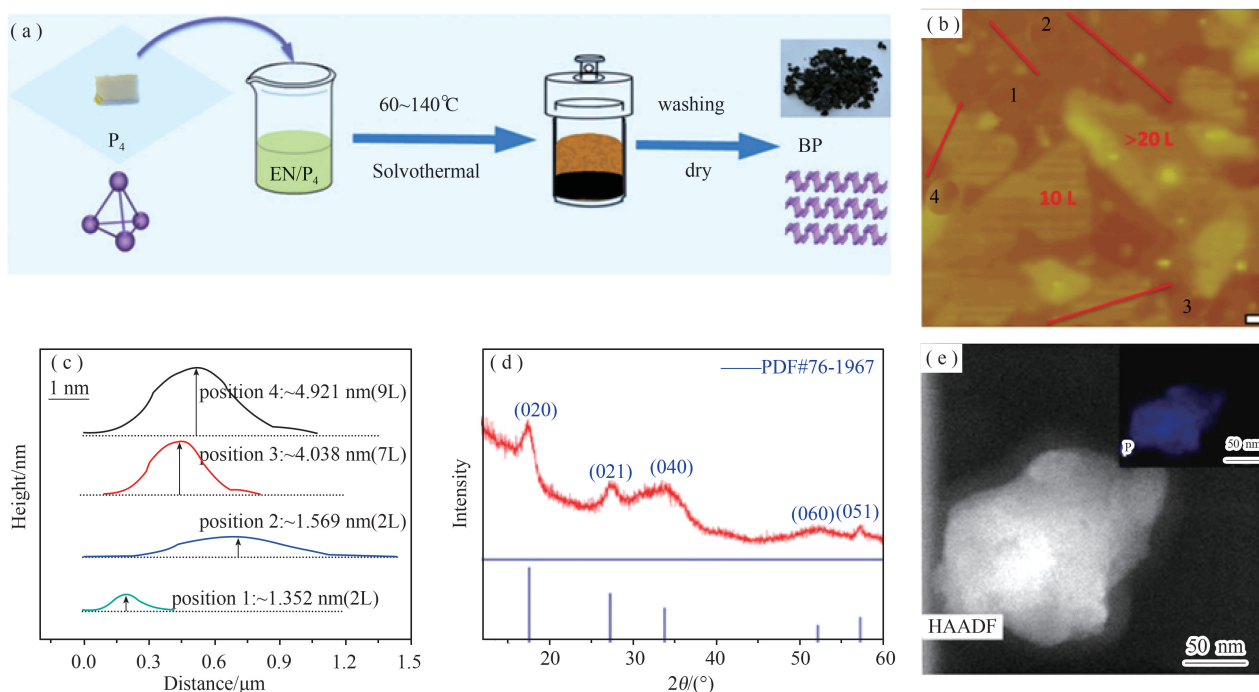


图 5 (a) 少层 BP 纳米片的合成过程; (b) BP 纳米片的原子力显微镜图像及(c) 对应的层数厚度; (d) BP 纳米片的 X 射线衍射图像; (e) BP 纳米片的高角环形暗场扫描透射电子显微镜图及元素分布图^[39]

Fig. 5 (a) The synthesis process of few-layered BP nanosheets; (b) the Atom Force microscope and (c) corresponding layer thickness of BP nanosheets; (d) XRD spectra of BP nanosheets; (e) high-angle annular darkfield scanning transmission electron microscopy and elemental distribution map of BP nanosheets^[39]

2.3 黑磷量子点的合成

除了二维的黑磷纳米片,零维的黑磷量子点(BPQDs)由于具有量子限域和边缘效应而引起了人们的极大关注^[35]。目前黑磷量子点的合成方法包括微波法^[40]、电化学剥离法^[41]、溶剂热处理^[42]、搅拌机破碎^[43]、磨碎^[44]和脉冲激光照射^[45]等。2015 年,Zhang 等^[35]首次在液相中合成了 BPQDs[图 6(a~f)],获得的黑磷量子点的平均直径和平均厚度分别为 4.9 nm 和 1.9 nm。随后,Yu 等采用探针超声法和冰浴超声法相结合的液体剥离法合成了黑磷量子点(BPQDs),得到了平均直径和平均厚度分别为 2.6 nm 和 1.5 nm 的量子点。在此基础上,他们最近开发了一种电化学剥离和同步氟化(EESF)方法,以提供一种新型的磷烯衍生物—氟化磷烯[FP,图 6(j,k)],该氟化磷烯由于氟诱导的抗氧化和抗水化行为而具有优越的空气稳定性。

3 黑磷基材料的应用

作为二维(2D)材料的“热门”成员,黑磷自 2014 年以来在物理、化学、材料和生物医学^[46]等各个领域受到越来越多的关注。可调的能带结构、高电荷迁移率^[34]和面内各向异性等优异特性使 BP 在能源转换和存储等方面展现出巨大的发展空间和应用价值,尤其是在光催化分解水产氢、空气中氮气的固定,以及二氧化碳还原等方面的研究,一直以来都是国内外相关领域科研人员的研究重点^[47]。单组分黑磷很容易发生光生电子空穴的复合,也易被氧化,使得它的催化效率很低^[48]。为此,研究人员把它作为一种助催化剂与其它半

导体材料复合进行应用。

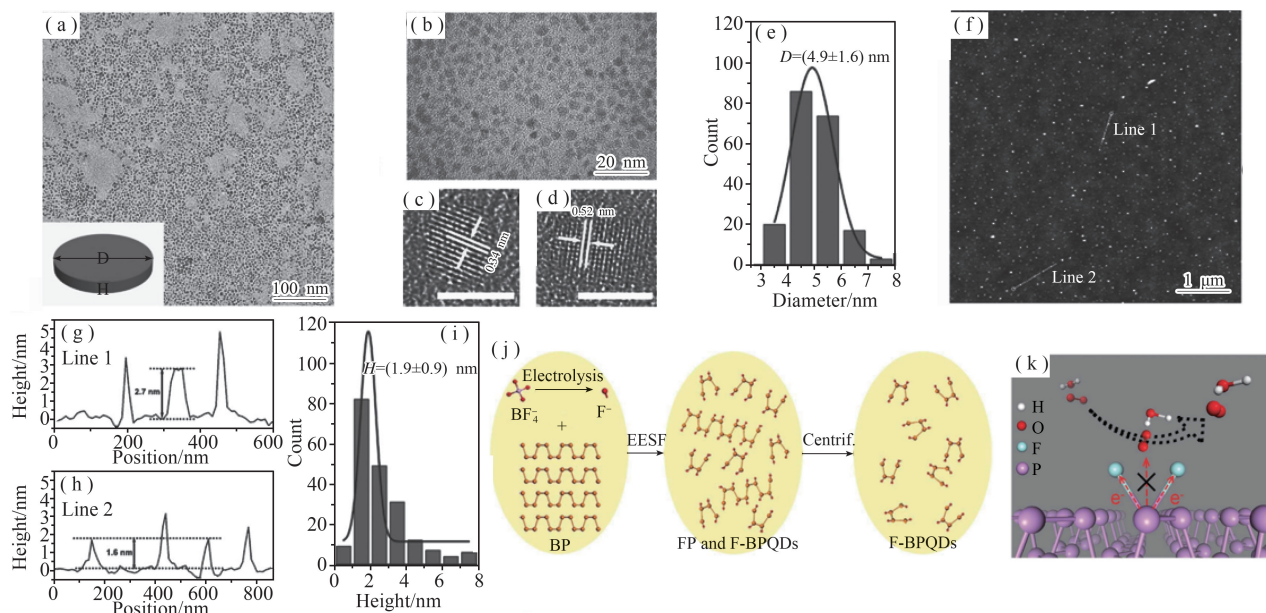


图6 BPQDs的形貌表征:(a)BPQDs的透射电子显微镜(TEM)图像及其形貌示意图,(b)BPQDs的放大TEM图像,(c和d)具有不同晶格条纹的BPQDs的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像,(e)对从TEM图像中测量到的200个BPQDs的大小进行统计分析结果,(f~h)BPQDs的AFM图像及沿(f)中白色线的高度轮廓,(i)对AFM测量的200个BPQDs的高度进行统计分析结果^[35];F-BPQDs的(j)合成示意图及其(k)在空气中的稳定机理示意图^[41]

Fig. 6 Morphological characterization of BPQDs: (a) TEM images of BPQDs and their morphological sketches, (b) enlarged TEM images of BPQDs, (c, d) HRTEM images of BPQDs with different lattice fringes, (e) statistical analysis of the sizes of the 200 BPQDs measured from the TEM images, (f~h) AFM images of BPQDs along the height contours of the white line in (f), (i) statistical analysis of the heights of 200 BPQDs measured by AFM^[35]; (j) Schematic of synthesis and (k) schematic model of the stabilization mechanism of F-BPQDs^[41]

3.1 光催化产氢

氢(H_2)作为最清洁的可再生燃料,具有143 MJ/kg的高能量,且使用过程零碳排放,被认为是缓解全球能源危机的理想能源载体^[49,50]。作为一种非金属催化剂,黑磷受关注主要是由于它成本低、来源丰富、环境友好、带隙可调^[51]以及活性位点丰富^[52]的特性。析氢反应(HER)是水中的氢离子得到电子生成了氢气。根据理论计算得到,黑磷的价带顶(VBM)氧化还原电位并没有比 O_2/H_2O (1.23 V vs. NHE)氧化还原电位更正,表明在光照下黑磷不能析出 O_2 ;但是它导带底(CBM)的氧化还原电位比 H^+/H_2 (0 V vs. NHE)更负,使得 H_2 可以产生^[33]。

虽然黑磷有着诸多的优点,但它近似零带隙的性质使它很难产生大量的光生电子^[53]。为此,Chen等^[48]采用湿化学方法制备了一种黑磷/红磷(BP/RP)异质结光催化剂(图7),并通过拉曼光谱、X射线衍射及透射电子显微镜进一步证明了BP/RP异相结催化剂的形成[图7(a~d)],通过功函数推测出这种异相结之间存在内建电场[图7(e)]。在异相结界面上,红磷的导带(CB)中的光生电子很容易与黑磷的价带(VB)中的光生空穴重新结合,因此,黑磷的导带(CB)中电子的强还原性和红磷的价带(VB)中空穴的强氧化性被保留以驱动氧化还原反应。这两种用于异相结的半导体具有相同的化学成分但不同的晶体晶格,因此提供了一个构建具有原子精度的完美界面的机会。受益于它们合适的能带结构交错排列和高质量的界面接触形成原位生长的BP/RP矩阵,光生电子和空穴被有效分离,从而使水的还原和氧化反应分别发生在黑磷和红磷的导带和价带上[图7(f)]。该异质结催化剂产氢活性高达 $3\ 300\ \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,分别是纯黑磷以及纯红磷的3.3和2.5倍。

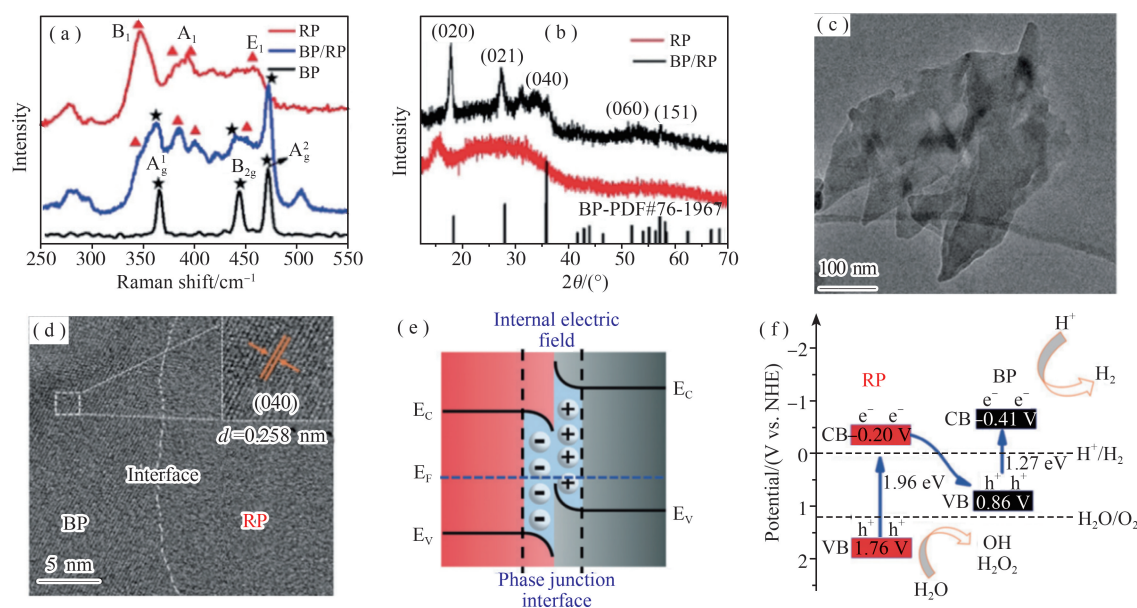


图7 黑磷/红磷异质结的(a)拉曼光谱,(b)X射线衍射图谱,(c)TEM和(d)高分辨TEM图像,

(e)能带偏移图和异相结界面电荷性质,(f)直接Z型电荷转移路径示意图^[48]

Fig. 7 (a) Raman spectra, (b) XRD patterns, (c) TEM and (d) high-resolution TEM images, (e) band offset diagram and interfacial charge properties, and (f) schematic diagram of direct Z-Scheme charge transfer path of BP/RP heterojunction^[48]

3.2 光催化固氮

氨(NH_3)是制备尿素、硝酸铵、硝酸等多种含氮化合物的重要原料。工业上,氨的合成通常是使用 Haber-Bosch 方法,该方法所需要的反应环境不仅苛刻,同时还会消耗大量的能量,并产生温室气体二氧化碳。因此,急需开发一种高效、经济以及环境友好的催化剂能够使 N_2 转化成 NH_3 。合成氨的标准吉布斯自由能是 -32.9 kJ/mol ,而非极性 $\text{N} \equiv \text{N}$ 共价三键的热力学能为 946 kJ/mol ,导致 N_2 具有很强的化学惰性,这对氮还原反应是巨大挑战^[54]。Yuan 等^[55]报道了一种油浴加热法,该方法可以简单、快速地大规模合成少层黑磷纳米片/硫化镉的复合物,以硫化镉作为光采集半导体光催化剂进行光催化固氮[图 8(a)]。图 8(b~e)分别为块状黑磷的 SEM 图像、黑磷纳米片的 SEM 图像、黑磷纳米片的 TEM 图像和高分辨 TEM 图像。通过比较块状黑磷和黑磷纳米片的表面形貌,可以看出,块状黑磷的厚度超过 $100 \mu\text{m}$ 。所得到的黑磷纳米片具有表面光滑和边缘清晰的特点,证明黑磷纳米片晶化良好。高分辨 TEM 图像表明黑磷纳米片的晶格间距为 0.26 nm ,对应于黑磷晶体的(040)面。图 8(f)为黑磷纳米片的原子力显微镜图像,显示其厚度大约为 6 nm [图 8(g)]。图 8(h)是块状黑磷和黑磷纳米片的 XRD 图谱,从图中可知,两种形态的黑磷都在 2θ 为 16.8° 、 34.2° 和 52.3° 处出现了黑磷的特征衍射峰,但黑磷纳米片的衍射峰宽度更宽,强度更弱,这些变化表明黑磷纳米片具有更薄的厚度。图 8(i)是块状黑磷和黑磷纳米片的拉曼光谱,两者都具有磷原子的三种振动模式,但黑磷纳米片的拉曼峰表现出明显的红移,这是黑磷纳米片层数减少所导致的现象。黑磷纳米片更薄的厚度意味着其更大的比表面积,这不仅为 N_2 还原反应提供了丰富的活性位点,而且有利于硫化镉纳米粒子的生长(负载)。黑磷纳米片与硫化镉之间的紧密连接有利于光生载流子的快速分离和转移,从而表现出优异的光催化固氮性能。

3.3 光催化二氧化碳还原

化石燃料的开发促进了经济发展,提高了人们的生活质量。然而,化石燃料的持续消费加剧了环境的恶化,燃烧过程中释放出大量的 CO_2 ,破坏了环境中的 CO_2 平衡, CO_2 的增加带来了严重的温室效应,破坏了生态平衡,冰川融化导致海平面上升。因此,降低大气中 CO_2 的浓度已成为一个亟待解决的问题,将 CO_2 有效转化为碳基化学品和燃料具有良好的前景^[56]。然而 C—O 键的解离能较高(750 kJ/mol),使得 CO_2 的还原较难实现^[57],但是通过增加催化剂的表面吸附位点,在催化剂表面增加官能团的修饰,可以促进 CO_2

还原反应的进行。Huang 等^[58]报道了一种简单直接的固态反应策略,利用黑磷偶联黑钛制备均匀的黑磷-黑钛材料,该材料具有典型的晶核-非晶壳($\text{TiO}_2 @ \text{TiO}_{2-x}$)结构,增强了广谱阳光吸收性能,层中有大量的富电子磷,表现出良好的太阳能-化学转化性能,有效地将 CO_2 催化还原为 CH_4 。由紫外可见漫反射光谱可以看出,黑磷-黑钛相比于纯的黑磷和二氧化钛在可见光,甚至近红外光都表现出良好的光响应[图 9(a)]。在光催化过程中,催化剂表面大量磷的存在进一步提高了表面碱性和对酸性 CO_2 基质的吸附能力[图 9(b)]。Xu 等^[59]设计并成功使用液氮辅助剥离法,制备了一种表面修饰有羟基官能团的单层黑磷(M-BP-OH),羟基官能团占据孤对电子位置,羟基的引入可以阻止二氧化碳进入表面从而限制了黑磷的氧化。因此,M-BP-OH 具有较好的光活性和稳定性,最终形成稳定的单分子层黑磷[图 9(c,d)]。结合 DFT 计算进一步证明,量子限域效应使黑磷的导电率更高,价带更低,带隙更宽,载流子转移更快,羟基的引入成功地阻止了黑磷单层膜的快速氧化,从而提高了催化 CO_2 还原的活性。

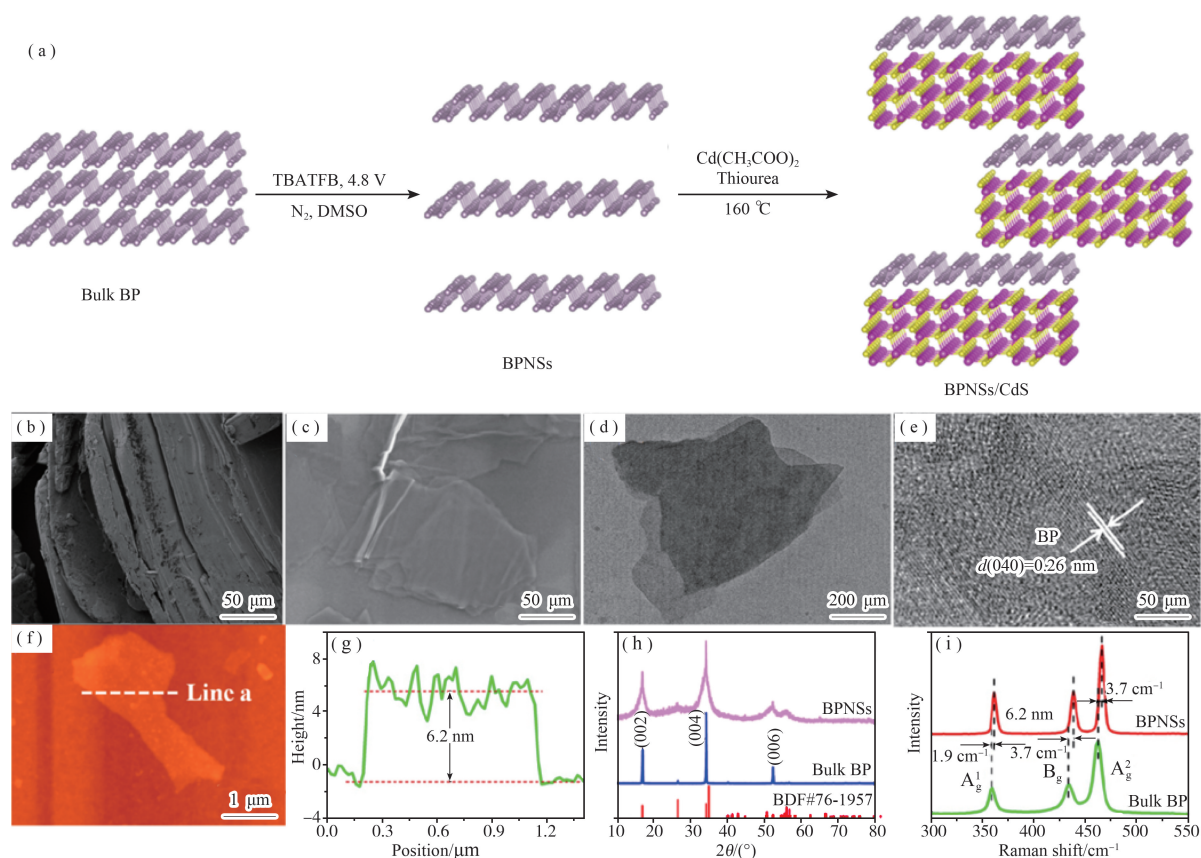


图8 (a)黑磷纳米片/硫化镉光催化剂的制备工艺;(b)块状黑磷和(c)黑磷纳米片的 SEM 图像;黑磷纳米片的(d)TEM 和 (e)高分辨 TEM 图像;黑磷纳米片的(f)原子力显微镜图像以及(g)沿着白线的高度轮廓;块状黑磷和黑磷纳米片的(h)XRD 图谱及(i)拉曼光谱^[55]

Fig. 8 (a) The preparation of BP nanosheets/CdS photocatalysts; TEM images of (b) bulk BP and (c) BP nanosheets; (d) TEM and (e) high-resolution TEM images of BP nanosheets; (f) AFM image and (g) the height profile along the white line of BP nanosheets; (h) XRD patterns and (i) Raman spectra of bulk BP and BP nanosheets^[55]

3.4 其它应用

可再生资源是人类可持续发展的迫切需要。核能因其极高的能量密度和非温室气体排放而长期受到人们的青睐^[56]。铀主要用作核能的燃料,目前,铀主要是通过矿产开采获得的,随着能源需求的增加,预计将出现短缺^[60]。Liu 等^[61]成功设计并合成了 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ /黑磷量子点(MOF/BPQDs)异质结,并将其锚定在纳米纤维素(CNF)气凝胶表面,用于从天然海水中提取铀(图 10)。该种形貌拥有更小的晶体尺寸、更高的质量负载、良好覆盖性、高附着力,同时表面还负载有大量的羧基和羟基。此外,该材料还有良好的机械灵活性,这可以归因于 CNF 之间的物理相互纠缠,以及 MOF 晶体与 CNF 气凝胶之间的强结合作用。

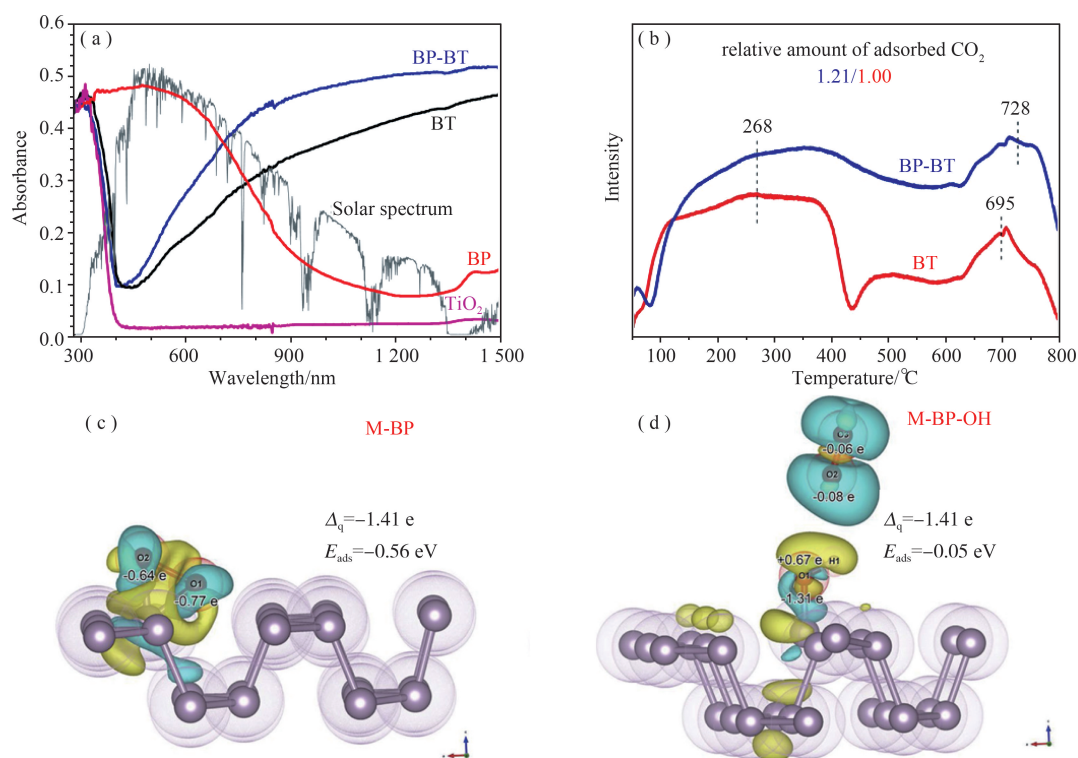


图9 (a)样品的紫外可见光谱图,(b)BT和BP-BT样品在室温下的CO₂程序升温脱附谱图^[58];
吸附氧在(c)M-BP和(d)M-BP-OH片上的电荷差^[59]

Fig. 9 (a) UV-Vis diffusion reflect spectra of the samples; (b) CO₂ temperature-programmed desorption spectra of BT and BP-BT samples at room temperature^[58]; charge difference of adsorbed oxygen on (c) M-BP and (d) M-BP-OH sheets^[59]

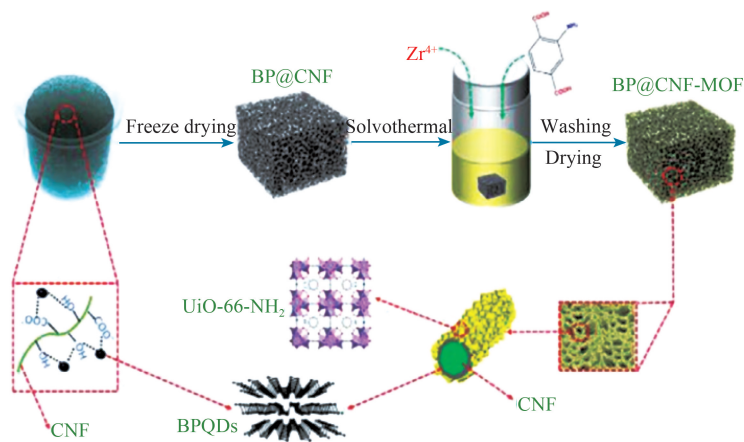


图10 BP@CNF-MOF气凝胶的制备示意图^[61]

Fig. 10 Schematic diagram of the preparation of BP@CNF-MOF aerogel^[61]

4 总结与展望

黑磷具有广阔的应用前景。传统方法合成的块状黑磷的比表面积小,难以完全转化成黑磷,但可以通过形貌调控、溶剂热控制等方法得到片状黑磷和黑磷量子点。同时,薄层黑磷具有优异的导电性能,可以在催化剂合成过程中充当助催化剂,用于光催化还原二氧化碳、光催化裂解水产氢、放射性元素提取以及光催化固氮等,为解决能源和环境问题提供了广阔的思路。

上述方法在一定程度上解决黑磷在光催化领域应用的难题,但是要实现其大规模商业化还有很长的路要走。未来在黑磷光催化领域方面的研究,可以重点考虑在以下几个方面:(1) 发展绿色高效的黑磷剥离方

法。现有的方法虽然能够制备黑磷纳米片,但是低产率和高耗能等缺点限制了其大规模制备。未来要发展黑磷纳米片制备的绿色高效新方法,在提高产率的同时,要避免有害溶剂的使用。(2) 黑磷的结构修饰与改性。单一的黑磷材料因为其半导体能带结构限制,导致其光催化氧化和还原性能不高,且光生载流子易复合。因此,需要进一步探索黑磷的结构修饰与改性,包括表面官能团修饰以增强底物吸附性能和元素掺杂调节其能带结构。特别是具有二维结构的黑磷纳米片,可以通过范德华力与其它二维材料(MXene 和 MoS₂ 等)构建超薄 2D/2D 复合半导体材料,通过紧密的界面接触促进电荷转移,来提升其光催化性能。(3) 黑磷光催化机理研究。目前关于黑磷光催化方面的研究,主要集中在动力学方面,对活性中心方面的研究较少。将来需要采用原位表征技术和理论计算相结合的方式,从分子层面深刻理解黑磷作为助催化剂在光催化活性增强方面的作用机制,最终为高效的黑磷催化剂的设计提供指导。(4) 拓展黑磷光催化应用范围。目前黑磷光催化应用主要集中在固氮、产氢和 CO₂ 还原。今后可以进一步拓展黑磷光催化应用,如有机合成、过氧化氢制备、氮氧化物去除和杀菌等,让黑磷在环境和能源领域的应用,奠定更加坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] WANG F, WANG Z, ZHOU Y, et al. Windmill-inspired hybridized triboelectric nanogenerators integrated with power management circuit for harvesting wind and acoustic energy[J]. *Nano Energy*, 2020, 78:105244.
- [2] CHENG S, DAI Z, FU J, et al. Towards large-scale electrochemical energy storage in the marine environment with a highly-extensible “paper-like” seawater supercapacitor device[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(1): 622-631.
- [3] YAN J Q, VERMA P, KUWAHARA Y, et al. Recent progress on black phosphorus-based materials for photocatalytic water splitting[J]. *Small Methods*, 2018, 2(12):1800212.
- [4] CHENG J, HU Z, LV K, et al. Drastic promoting the visible photoreactivity of layered carbon nitride by polymerization of dicyandiamide at high pressure[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 330-339.
- [5] LI Z, HUANG W, LIU J, et al. Embedding CdS@Au into ultrathin Ti_{3-x}C₂T_y to build dual Schottky barriers for photocatalytic H₂ production[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(14): 8510-8520.
- [6] HOU S Q, GAO C W, WANG S J, et al. Design, precise defect engineering on graphitic carbon nitrides for boosted solar H₂ production[J]. *Small*, 2023. DOI: 10.1002/smll.202302500.
- [7] 孙涛, 李晨曦, 鲍钰鹏, 等. S-型 MnCo₂S₄/g-C₃N₄ 异质结光催化产氢性能研究[J]. *物理化学学报*, 2023, 39(6): 2212009.
- [8] DENG H, FEI X, YANG Y, et al. S-scheme heterojunction based on p-type ZnMn₂O₄ and n-type ZnO with improved photocatalytic CO₂ reduction activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 127377.
- [9] KIM B, KWON D, BAEG J O, et al. Dual-atom-site Sn-Cu/C₃N₄ photocatalyst selectively produces formaldehyde from CO₂ reduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(19): 2212453.
- [10] LIU Z D, MA J L, HONG M, et al. Potassium and sulfur dual sites on highly crystalline carbon nitride for photocatalytic biorefinery and CO₂ reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(3): 2106-2117.
- [11] ZHANG J L, LI Z, HE J, et al. Reinforced photogenerated electrons in few-layer C₃N₅ for enhanced catalytic NO oxidation and CO₂ reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(1): 785-795.
- [12] ZHOU J C, GAO B, WU D F, et al. Enhanced photocatalytic activity of lead-free Cs₂TeBr₆/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst and its mechanism[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023. DOI: 10.1002/adfm.202308411.
- [13] LI R, OU X, ZHANG L, et al. Photocatalytic oxidation of NO on reduction type semiconductor photocatalysts: effect of metallic Bi on CdS nanorods[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(78): 10067-10070.
- [14] LI C J, ZHANG J L, CHEN X L, et al. Upgraded charge transfer by an internal electric field in 2D/2D BiOCl/ N-rich C₃N₅ heterojunctions for efficiently visible-light catalytic NO removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143753.
- [15] ZHANG Y J, HU Z, ZHANG H, et al. Uncovering original Z scheme heterojunctions of COF/MO_x (M = Ti, Zn, Zr, Sn, Ce, and Nb) with ascendant photocatalytic selectivity for virtually 99.9% NO-to-NO₃⁻ oxidation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(42): 2303851.
- [16] 杨水金, 陈飘, 单明清, 等. Bi₂WO₆ 的制备及其光催化性能研究[J]. *徐州工程学院学报(自然科学版)*, 2022, 37(4): 22-29.
- [17] HE L, WU J, ZHU Y, et al. Covalent immobilization of black phosphorus quantum dots on mxene for enhanced electrocatalytic nitrogen reduction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(15): 5443-5450.

- [18] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature* 1972, 238(5358): 37-38.
- [19] 常世鑫, 虞梦雪, 俞迨, 等. 石墨相氮化碳光催化还原 CO_2 研究进展[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2023, 42(6): 721-732.
- [20] CHEN P, DONG X A, HUANG M, et al. Rapid self-decomposition of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ during gas-solid photocatalytic CO_2 reduction and its effects on performance assessment[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(8): 4560-4570.
- [21] 李金林, 白瑞洁, 张煜华, 等. $\text{Cu/ZnO-In}_2\text{O}_3$ 催化剂用于 CO_2 加氢制甲醇的催化性能[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2022, 41(3): 257-262.
- [22] 李腾, 张利君, 李小红, 等. Cu_3P 修饰改性 CdS 光催化析氢性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(2): 25-34.
- [23] ZHENG Y, CHEN Y L, GAO B F, et al. Black phosphorus and carbon nitride hybrid photocatalysts for photoredox reactions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(30):2002021.
- [24] LI L, YU Y, YE G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [25] HAN X, HAN J, LIU C, et al. Promise and challenge of phosphorus in science, technology, and application[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(45):1803471.
- [26] LEE S, PENG R, WU C, et al. Programmable black phosphorus image sensor for broadband optoelectronic edge computing[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1485.
- [27] LIU W, DONG A, WANG B, et al. Current advances in black phosphorus-based drug delivery systems for cancer therapy[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(5): 2003033.
- [28] 邹菁, 王浩, 阳曼, 等. 二维黑磷的制备及电化学传感应用研究进展[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(3): 64-73.
- [29] 葛会成, 宋文科, 彭珣, 等. 单质磷基半导体材料的制备及其光催化应用[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2022, 35(4): 98-110.
- [30] SUI Y, ZHOU J, WANG X, et al. Recent advances in black-phosphorus-based materials for electrochemical energy storage[J]. *Materials Today*, 2021, 42: 117-136.
- [31] CHENG R, YIN L, HU R, et al. Modulation of negative differential resistance in black phosphorus transistors[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(25): e2008329.
- [32] BRIDGMAN P W. Two new modifications of phosphorus[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1914, 36: 1344-1363.
- [33] LI B S, LAI C, ZENG G M, et al. Black phosphorus, a rising star 2D nanomaterial in the post-graphene era: synthesis, properties, modifications, and photocatalysis applications[J]. *Small*, 2019, 15(8):18084565.
- [34] BIAN S, WEN M, WANG J H, et al. Edge-rich black phosphorus for photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(3): 1052-1058.
- [35] ZHANG X, XIE H, LIU Z, et al. Black phosphorus quantum dots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(12): 3653-3657.
- [36] SUN L Q, LI M J, SUN K, et al. Electrochemical activity of black phosphorus as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(28): 14772-14779.
- [37] WANG H, JIANG S L, SHAO W, et al. Optically switchable photocatalysis in ultrathin black phosphorus nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(9): 3474-3480.
- [38] LI C, WU Y, DENG B, et al. Synthesis of crystalline black phosphorus thin film on sapphire[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(6): 1703748.
- [39] TIAN B, TIAN B N, SMITH B, et al. Facile bottom-up synthesis of partially oxidized black phosphorus nanosheets as metal-free photocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(17): 4345-4350.
- [40] BATMUNKH M, MYEKHLAI M, BATI A S R, et al. Microwave-assisted synthesis of black phosphorus quantum dots: efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(21): 12974-12978.
- [41] TANG X, CHEN H, PONRAJ J S, et al. Fluorination-enhanced ambient stability and electronic tolerance of black phosphorus quantum dots[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1800420.
- [42] XU Y, WANG Z, GUO Z, et al. Solvothermal synthesis and ultrafast photonics of black phosphorus quantum dots[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(8): 1223-1229.
- [43] ZHU C, XU F, ZHANG L, et al. Ultrafast preparation of black phosphorus quantum dots for efficient humidity sensing[J]. *Chemistry*, 2016, 22(22): 7357-7362.
- [44] SUN C, WEN L, ZENG J, et al. One-pot solventless preparation of PEGylated black phosphorus nanoparticles for photoacoustic imaging and photothermal therapy of cancer[J]. *Biomaterials*, 2016, 91: 81-89.
- [45] REN X, ZHANG F, ZHANG X. Synthesis of black phosphorus quantum dots with high quantum yield by pulsed laser ablation for cell

- bioimaging[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13:1842-1846.
- [46] SUN Z, XIE H, TANG S, et al. Ultrasmall black phosphorus quantum dots: synthesis and use as photothermal agents[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(39): 11526-11530.
- [47] TIAN Y, WANG H D, LI H N, et al. Recent advances in black phosphorus/carbon hybrid composites: from improved stability to applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(9): 4647-4676.
- [48] LIU F L, SHI R, WANG Z, et al. Direct Z-Scheme hetero-phase junction of black/red phosphorus for photocatalytic water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(34): 11791-11795.
- [49] 李艳, 李卓, 刘恩周, 等. NiMoO₄/ZnIn₂S₄ S-scheme 异质结的制备及光催化产氢性能增强机制[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(2): 1-10.
- [50] 江吉周, 李方轶, 熊志国, 等. 二维改性碳基材料用于高效光催化产氢[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(1): 73-84.
- [51] 徐文, 包粉琳, 陈玉梅, 等. 改性黑磷光催化水解产氢研究进展[J]. *河南化工*, 2023, 40(2): 12-16.
- [52] 刘树剑. 溶剂热法一步制备黑磷/红磷异质结材料及其光催化性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
- [53] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197-200.
- [54] CHEN J G, CROOKS R M, SEEFELDT L C, et al. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations[J]. *Science*, 2018, 360(6391): 873.
- [55] SHEN Z K, YUAN Y J, WANG P, et al. Few-layer black phosphorus nanosheets: a metal-free cocatalyst for photocatalytic nitrogen fixation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(15): 17343-17352.
- [56] TANG T M, WANG Z L, GUAN J Q. Optimizing the electrocatalytic selectivity of carbon dioxide reduction reaction by regulating the electronic structure of single-atom M-N-C materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(19): 2111504.
- [57] 杨海健, 聂亨, 文勤, 等. 双功能金属锌催化剂催化氮杂环丙烷与 CO₂ 环加成反应的研究[J]. *徐州工程学院学报(自然科学版)*, 2022, 37(2): 28-35.
- [58] BI Q Y, HU K Y, CHEN J C, et al. Black phosphorus coupled black titania nanocomposites with enhanced sunlight absorption properties for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120211.
- [59] ZHU X W, HUANG S Q, YU Q, et al. In-situ hydroxyl modification of monolayer black phosphorus for stable photocatalytic carbon dioxide conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118760.
- [60] PIECHOWICZ M, ABNEY C W, ZHOU X, et al. Design, synthesis, and characterization of a bifunctional chelator with ultrahigh capacity for uranium uptake from seawater simulant[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(15): 4170-4178.
- [61] CHEN M W, LIU T, ZHANG X B, et al. Photoinduced enhancement of uranium extraction from seawater by MOF/black phosphorus quantum dots heterojunction anchored on cellulose nanofiber aerogel[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(22): 2100106.

(责任编辑:蒲锡鹏)