

ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Green Chemical Engineering—Review

黑磷基异质结构光催化剂

郑云^{a,b}, 陈亦琳^a, 高碧芬^a, 林碧洲^a, 王心晨^{b,*}

^a Xiamen Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Advanced Manufacturing, College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

^b State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2019

Revised 30 July 2019

Accepted 20 August 2019

Available online 4 June 2021

关键词

黑磷
异质结构
光催化
分解水
污染物降解

摘要

半导体光催化是解决全球能源短缺和环境污染问题的潜在途径。黑磷 (BP) 具有空穴迁移率高、带隙可调、光吸收范围宽等特点, 在光催化领域得到了广泛的应用。然而, 由于未经处理的BP的光生载流子分离效率较低, 其光催化活性仍然较低。BP基异质结构光催化剂具有更高的光生载流子分离效率, 其研制设计已成为近年来光催化领域的研究热点。本文总结了BP及其异质结构光催化剂的设计、合成、性能和应用方面的进展, 阐述了BP基异质结构光催化剂在分解水、污染物降解、二氧化碳还原、固氮、杀菌消毒和有机合成中的应用, 阐明了BP基异质结构光催化剂设计的机遇和挑战。该综述将促进BP基异质结构光催化剂在能量转换和环境修复中的发展和应用。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

光催化是能源和环境领域中一种有重要应用价值的经济、可再生技术[1,2]。1972年, Fujishima和Honda [3]在二氧化钛 (TiO₂) 电极光电化学水分解方面的开创性工作促进了半导体光催化的研究。迄今为止, 科学家已经设计和开发了大量光催化剂, 其中大多数是含有过渡金属的半导体。根据化学成分可将它们分为氧化物 (如TiO₂) [4]、硫化物 (如SnS₂) [5]、磷化物 (如CoP) [6]、氮化物 (如Ta₃N₅) [7]、氧氮化物 (如BaNbO₂N) [8]等。自从氮化碳 (简称CN) 聚合物被报道具有光催化分解水活性以来[9], 非金属光催化剂在光催化领域得到越来越多的关注[10]。这些非金属光催化剂包括硒[11]、

硫[12]、硼[13]、掺杂石墨烯[14]和红磷 (RP) [15]等。为了提高太阳能利用效率, 开发一种能有效利用可见光和近红外 (NIR) 光并且光生载流子分离/迁移效率高的光催化剂是非常重要的[16,17]。

近年来, 黑磷 (BP) 也被称为磷烯, 作为一种新兴的单元素二维 (2D) 材料在光催化领域备受关注。BP具有许多特性, 包括与厚度相关的直接带隙 (0.3~2.1 eV)、强可见光和近红外光吸收能力、高载流子迁移率 (约1000 cm²·V⁻¹·s⁻¹)、平面内结构的各向异性、低毒性和良好的生物兼容性[18–20]。这些特性使BP可以作为分解水和其他光氧化还原反应的催化剂[21,22]。然而, BP光催化剂也存在光生电子-空穴复合严重的缺点, 因而在许多光氧化还原反应中表现出较弱的催化活

* Corresponding author.

E-mail address: xcwang@fzu.edu.cn (X. Wang).

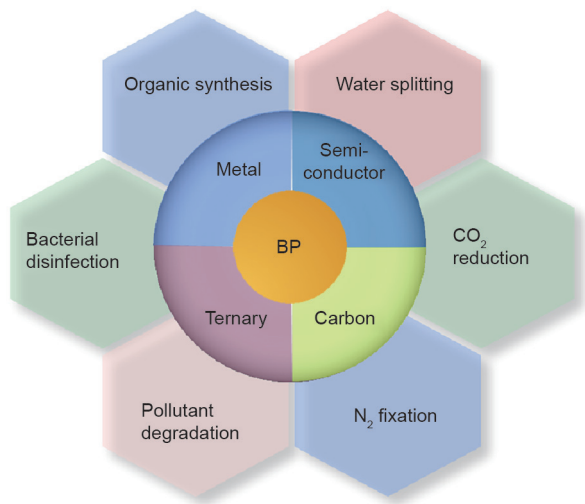


图1. 黑磷基异质结构的种类及其光催化应用示意图。

性[23]。通过构建BP基异质结构能够抑制光生载流子的复合，从而显著提高BP的光催化活性[24]。

本文总结了BP基异质结构光催化剂的设计、合成、性能和光催化应用。根据化学成分，BP基异质结构光催化剂可分为半导体/BP异质结构、碳材料/BP异质结构、金属/BP异质结构和BP基三元异质结构（图1）。本文介绍了BP基光催化剂在分解水、污染物降解、杀菌、二氧化碳（CO₂）还原、固氮和选择性有机合成方面的应用，并指出该领域的挑战和未来发展方向。这将激发化学、材料科学、物理和工程学领域科学家的研究兴趣。

2. 黑磷基光催化剂用于分解水

2.1. 黑磷纳米片分解水机理

采用密度泛函理论（DFT）计算方法推测了2D BP半导体的能带结构。在pH = 8.0的条件下，BP在沿 a 轴7%拉伸应变下的带隙为1.79 eV，而在沿 b 轴5%拉伸应变下的带隙为1.82 eV（图2）[25]。应变调控的BP导带底（CBM）位置比H⁺/H₂电势更负，而价带顶（VBM）位置比O₂/H₂O电势更正[25]。BP具有合适的带隙宽度和导带价带位置，因此可以作为可见光驱动分解水的光催化剂[25]。

2.2. 黑磷纳米片的设计合成与分解水应用

在过去的几十年中，人们对单层BP或少层BP纳米片（FP）的制备方法进行了大量的研究。2D BP的

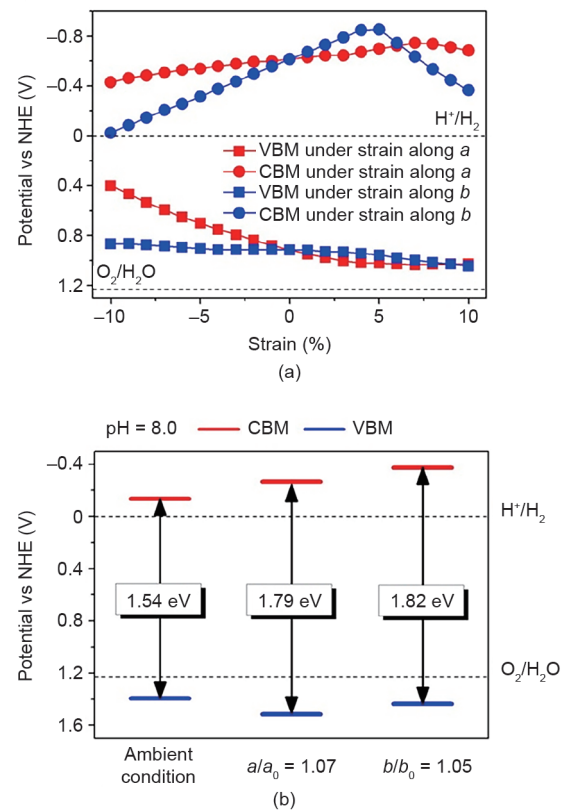


图2. (a) 采用Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06, 杂化泛函计算) 方法得出的引入单轴应变的BP导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 位置; (b) 通常条件或单轴应变调控下的BP能带位置。NHE: 一般氢电极。转载自参考文献[25], 经American Chemical Society许可, ©2014。

合成方法可分为自上而下法（如液相剥离法、微波剥离法、球磨法）和自下而上法（如水热法、溶剂热法）[26]。Zhu等[27]采用球磨法制备了BP纳米片（BP-BM），发现其在没有添加助催化剂的情况下表现出比块状BP更高的光催化产氢活性（图3）。BP纳米片的形成导致带隙变宽，电子还原能力增强，光生电子-空穴分离速率加快，比表面积增加，从而提高了光催化产氢活性[27]。此外，采用溶剂热法制备BP纳米片并在其表面负载铂（Pt），能够实现从纯水中制取氢气，其析氢速率比CN纳米片高24倍[28]。BP表面的部分氧化使BP纳米片的光催化活性和稳定性均有所提高[28]。采用自上而下或自下而上的方法合成FP纳米片，推动了BP基光催化剂在太阳能转化中的实际应用。

此外，通过表面改性和染料敏化能够提高BP纳米片光催化分解水的析氢速率（HER）[16]。三氯化铟、三（五氟苯基）硼烷和苄基功能化BP在通常条件下表现出较高的稳定性，其HER值高于未经过功能化的BP[16]。当以曙红Y作为光敏剂时，BP的HER活性显著提高[16]。

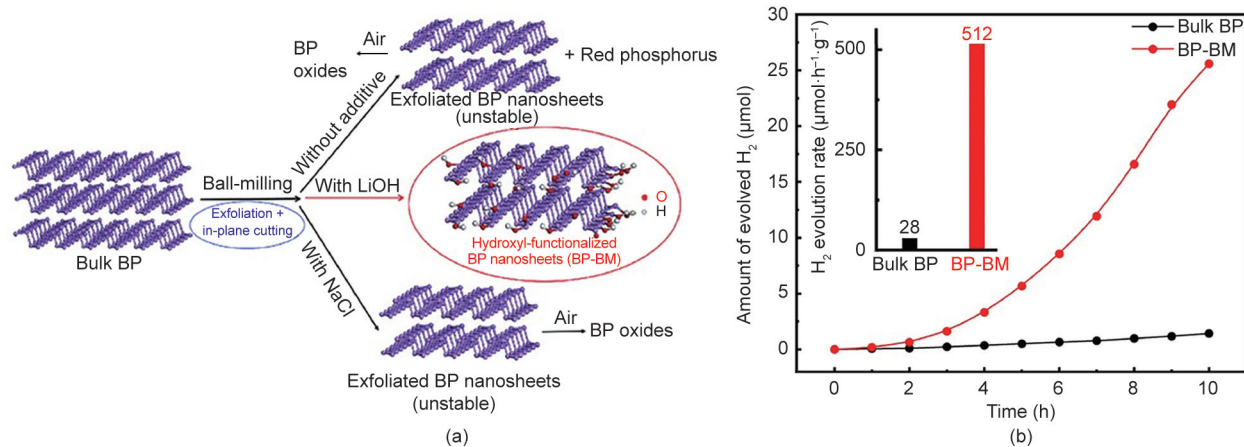


图3. (a) BP-BM的合成工艺; (b) BP-BM光催化剂在可见光 (波长 $\lambda > 420$ nm) 照射下的光催化分解水活性。转载自参考文献[27], 经Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA许可, ©2017.

2.3. 黑磷基异质结构光催化剂在分解水中的研究进展

尽管2D BP作为一种有前景的分解水光催化剂受到了极大关注, 但较高的光生载流子复合率和较弱的稳定性限制了其实际应用。通过构建异质结构可以促进光生电子和空穴的空间分离, 使光催化剂获得更高的光催化性能[29,30]。本节讨论金属/BP、半导体/BP、碳材料/BP和BP基三元异质结构在光催化分解水中的应用。表1总结了BP基光催化剂的光催化制氢活性[23,26–29,31–53]。

构建金属/BP异质结构是提高光催化析氢活性的重要方法之一。水热法制备的BP纳米片具有层状多晶结构和更强的光吸收能力。当以Pt为助催化剂时, 其表现出优异的光催化析氢活性[29]。

此外, 将BP与半导体 (如金属氧化物、金属硫化物、金属磷化物、金属钒酸盐和CN) 相结合可构成高效的光催化分解水体系[31,32]。在这些复合材料中, BP作为非金属助催化剂能够提高半导体在光催化分解水中的活性。BP具有以下优点: ①比表面积大, 活性位点多; ②带隙可调, 与其他半导体的能带结构相匹配; ③高的光生电荷迁移率[33]。例如, BP纳米片/ TiO_2 介晶复合材料能够吸收紫外线 (UV) 到近红外光, 并表现出高的电荷分离效率。将BP纳米片/ TiO_2 介晶复合材料作为光催化剂, 以Pt作为助催化剂时, 在可见光和近红外光下能够析出氢气[34]。此外, BP与硫化镉 (CdS) 的复合有助于提高光催化析氢速率[35]。合适的能带结构、高电荷迁移率和丰富的活性位点, 以及BP和CdS之间亲密的电子相互作用, 是提高BP/CdS光催化析氢活性的主要原因 (图4) [35]。此外, WS_2/BP [36]和 MoS_2/BP [37]的2D/2D异质结构光催化剂可

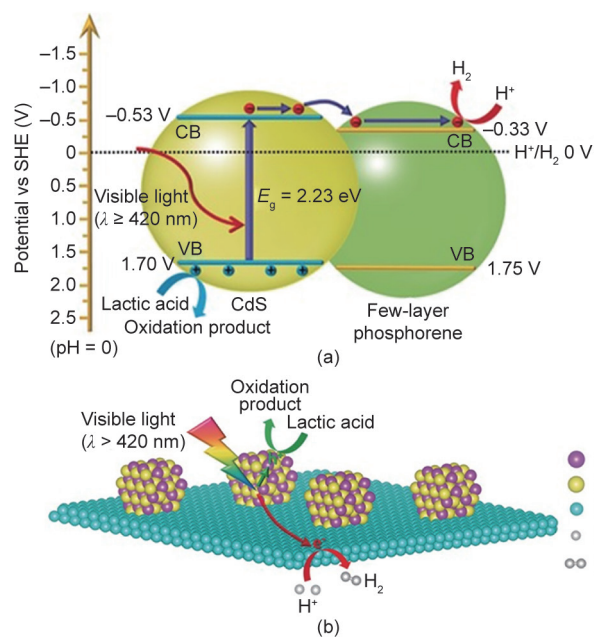


图4. CdS/BP复合物光催化分解水的机理示意图。SHE: 标准氢电极; CB: 导带; VB: 价带; E_g : 带隙能量。转载自参考文献[35], 经Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA许可, ©2017.

以有效加速光生载流子的分离, 并在可见光和近红外光照射下提高析氢速率。此外, 在不加牺牲剂或偏压的条件下在纯水中进行反应, 使用CoP/BP纳米片作为光催化剂时, 在波长为430 nm的光照射下的析氢表观量子效率 (AQE) 为42.55%, 太阳能到氢气的转换效率为5.4% [38]。BP纳米片对太阳光的有效利用和无定形CoP对光生载流子分离的促进作用有助于提高CoP/BP的光催化分解水活性[39]。

由BP和CN组成的无金属异质结构光催化剂被设计制备出来并应用于可见光和近红外光下的分解水反应

表1 BP基光催化剂的光催化产氢活性

Photocatalyst	Heterojunction type	Cocatalyst	Sacrificial agent	Light source	Mass of catalyst (mg)	HER ($\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)	AQE and wavelength	Stability	Ref.
BP-BM	—	—	$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Xe, 300 W, > 420 nm	5	2.6	0.47% (420 nm)	10 h	[27]
BP nanosheets	—	—	TEOA	Xe, 300 W, > 420 nm	0.2	0.01	—	40 h	[23]
BP nanoparticles	—	—	TEOA	Xe, 300 W, > 420 nm	0.8	0.04	—	40 h	[23]
BP nanosheets	—	—	TEOA	Xe, 300 W, > 420 nm	5	17.9	3.9% (420 nm)	36 h	[26]
BP nanosheets	—	Pt	Methanol	Xe, 300 W, > 420 nm	50	6.9	—	30 h	[29]
BP nanosheets	—	—	—	Xe, 300 W, > 420 nm	2.5	0.37	—	12 h + 4 months	[28]
BP nanosheets	—	Pt	—	Xe, 300 W, > 420 nm	2.5	11.2	3.8% (420 nm)	20 h	[28]
BP/TiO ₂	Z-scheme	Pt	TEOA	Xe, 300 W	2.5	51.7	18.23% (365 nm)	18 h	[33]
BP/TiO ₂ mesocrystal	Type II	Pt	Methanol	Asahi Spectra Hal-320,	2	1.9	7.1% (420 nm)	12 h	[34]
				200 mW·cm ⁻² , > 420 nm					
BP/TiO ₂ mesocrystal	Type II	Pt	Methanol	Asahi Spectra Hal-320,	2	0.41	1.2% (780 nm)	—	[34]
				200 mW·cm ⁻² , > 780 nm					
BP/CdS	Type II	—	Lactic acid	Xe, 300 W, > 420 nm	20	223.8	34.7% (420 nm)	20 h	[35]
Zn ₃ Cd _{1-x} S/BP	Type II	—	Lactic acid	Xe, 300 W, > 420 nm	20	186.5	21.5% (420 nm)	20 h	[31]
BP _{15.2} /Zn _{0.3} Cd _{0.5} S	—	—	$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Xe, 300 W, > 420 nm	10	1371.7	36.3% (420 nm)	27 h	[32]
BP _{15.2} /Zn _{0.3} Cd _{0.5} S	—	—	$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Xe, 300 W, > 510 nm	10	269.6	—	—	[32]
BP/WS ₂	—	—	EDTA	Xe, 320 W, ≥ 780 nm	0.22	0.8	2.06% (780 nm, 1.1 mg catalyst)	12 h + 1 month	[36]
BP/WS ₂	—	—	EDTA	Portable infrared laser, 2 W, 808 nm	0.22	0.5	—	3 h	[36]
BP/MoS ₂	—	—	$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Xe, 300 W, > 420 nm	10	12.86	1.2% (420 nm)	12 h	[37]
CoP/BP	—	—	—	Xe, 300 W, > 420 nm	40	15	42.55% (430 nm)	40 h	[38]
CoP/BP	—	—	Oxalic acid	Xe, 300 W, > 420 nm	2	1.4	—	16 h + 2 days	[39]
BP/BiVO ₄	Z-scheme	—	EDTA	Xe, 320 W, > 420 nm	5	2.5	0.89% (420 nm)	9 h	[47]
MBWO/BP	Z-scheme	Pt	TEOA	Xe, 300 W, Vis light, > 420 nm	20	84.1	—	2.5 h	[46]
BP/CN	Type I	—	Methanol	Xe, 320 W, > 420 nm	1.5	0.6	3.2% (420 nm, 10 mg catalyst)	21 h + 2 weeks	[40]
BP/CN	Type I	—	Methanol	Xe, 320 W, > 780 nm	1.5	0.2	1.1% (780 nm)	—	[40]
BP/CN	Type I	—	Lactic acid	Xe, 300 W, ≥ 400 nm	20	11.4	1.2% (420 nm)	14 h	[41]
BP/CN	Type I	—	Isopropanol	LED, 440–445 nm	2	1.57	—	18 h	[53]
BP QDs/CN	Type II	—	Methanol	Xe, 200 W, simulated sunlight	100	190	—	2.5 h	[42]
BP QDs/CN	Type II	—	Methanol	LED, 405 nm	100	133	—	5 h	[42]
BP QDs/CN	Type II	—	Methanol	LED, 420 nm	100	90	—	5 h	[42]
BP QDs/CN	Type II	—	Methanol	LED, 550 nm	100	10.4	—	5 h	[42]
BP QDs/CN	Type II	Pt	Methanol	Xe, 300 W, ≥ 420 nm	39.6	10.7	—	32 h	[43]
BP QDs/reticulated CN	Type II	Pt	TEOA	Xe, 300 W, > 420 nm	10	138.3	16.5% (420 nm)	36 h	[44]
BP/Pt/RGO	—	—	EDTA	Xe, 320 W, > 420 nm	0.375	1.3	8.7% (420 nm, 1.88 mg catalyst)	20 h	[45]
BP/Pt/RGO	—	—	EDTA	Xe, 320 W, > 780 nm	0.375	0.3	1.5% (780 nm, 1.88 mg catalyst)	4 h	[45]
BP/Pt/RGO	—	—	EDTA	Portable infrared laser, 2 W, 808 nm	0.375	0.2	—	4 h	[45]
BP-Au/La ₂ Ti ₂ O ₇	—	—	Methanol	Xe, 320 W, > 420 nm	1.5	1.1	—	12 h	[48]
BP-Au/La ₂ Ti ₂ O ₇	—	—	Methanol	Xe, 320 W, > 780 nm	1.5	0.5	—	12 h	[48]
BP QDs-Au-CdS	—	—	$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Xe, 300 mW·cm ⁻² , > 420 nm	20	172	2.3% (900 nm)	18 h + 3 weeks	[49]
BP QDs-CdS-La ₂ Ti ₂ O ₇	—	—	$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Xe, 300 mW·cm ⁻² , UV-Vis-NIR	20	19.2	—	15 h	[50]
BP QDs-CdS-La ₂ Ti ₂ O ₇	—	—	$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Xe, 300 mW·cm ⁻² , Vis-NIR, > 420 nm	20	16	2.2% (420 nm)	—	[50]
BP QDs-CdS-La ₂ Ti ₂ O ₇	—	—	$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$	Xe, 300 mW·cm ⁻² , NIR, > 700 nm	20	5.2	0.5% (700 nm)	—	[50]
CdS/BP-MoS ₂	—	—	Lactic acid	Xe, 150 W, 100 W·m ⁻² , a solar simulator, AM 1.5G filter	1	183.2	63.1% (425 nm)	60 h	[51]
Ni ₃ P at BP/CN	—	—	TEOA	Xe, 300 W, ≥ 420 nm	20	17.2	2.8% (420 nm)	20 h	[52]

AQE: apparent quantum efficiency; TEOA: triethanolamine; EDTA: ethylene diamine tetraacetic acid; MBWO: monolayered Bi₂WO₆; QD: quantum dot; LED: light-emitting diode; RGO: reduced graphene oxide; UV: ultraviolet; Vis: visible.

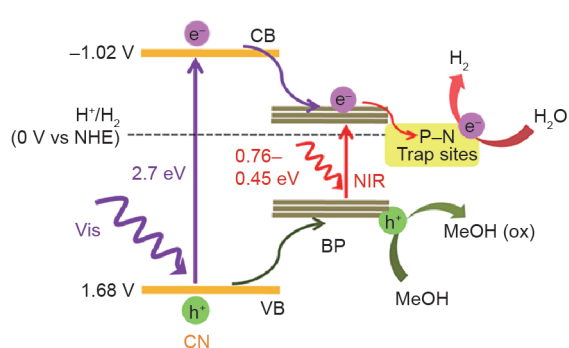


图5. BP/CN光催化分解水机理示意图。Ox: 氧化。转载自参考文献[40], 经American Chemical Society许可, ©2017。

[40]。N-P键的形成增强了BP和CN之间的界面接触并促进了电荷的转移, 有助于提高BP/CN复合材料的光催化析氢活性(图5)[40]。此外, 2D/2D范德华异质结构中加强的电子耦合作用与加速的电荷分离和迁移使得BP/CN异质结构在产氢中具有更好的光催化活性和稳定性[41]。此外, 黑磷量子点(BP QD)与层状CN耦合形成零维(0D)/2D异质结构, 能够促进光生载流子的分离并提高光催化分解水活性[42-44]。BP QD/CN更高的光催化活性归因于II型能带排列、P-C键的形成以及BP QD和CN之间的高效界面电荷分离。

为了提高BP的光催化活性, BP与碳材料结合形成的复合纳米结构引起了广泛关注。由于Pt/还原氧化石墨烯(RGO)和激发态BP纳米薄片之间存在高效电荷转移, BP/Pt/RGO复合材料可作为光催化剂在可见光和近红外光照射下分解水[45]。当Pt纳米粒子、BP和RGO共存时, 在可见-近红外($\lambda > 420$ nm)和近红外($\lambda > 780$ nm)光照4 h后的氢气生成量分别达到约5.13 μmol 和1.26 μmol [45]。

除了产氢半反应外, BP材料也被应用于水氧化半反应。在模拟太阳光照条件下, BP-氢氧化镍[Ni(OH)₂]杂化产物的氧气产率为每克催化剂每小时15.7 μmol 或每克BP每小时224.3 μmol [54]。此外, 通过构建2D BP/钒酸铋(BiVO₄)组成的Z-型异质结构人工光合成体系能够实现全水分解反应。在这个光系统中, 氧气生成反应是由BiVO₄价带(VB)中的光生空穴驱动的, 产氢反应是由BP导带(CB)中的光生电子引发的[47]。这些发现证明了半导体/BP异质结构光催化剂在分解水领域具有良好的发展前景。

BP基二元纳米复合材料的设计是光催化分解水领域关注的焦点。为了进一步提高BP的物化性能和光催化活性, 人们开发了BP基三元复合材料。将宽禁带半导体、窄禁带半导体和金属结合起来构建三元异质结

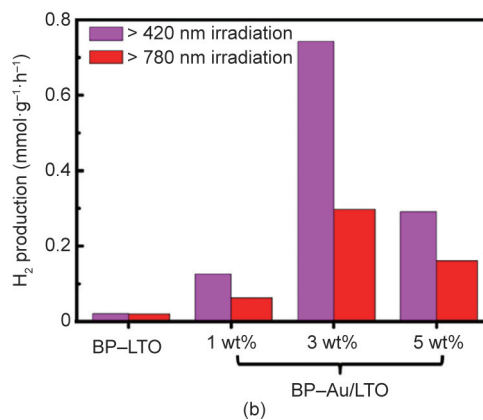
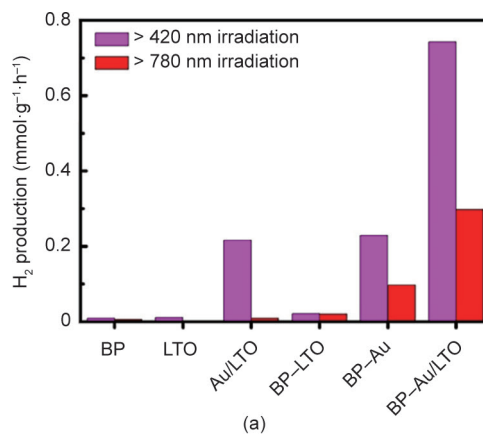


图6. (a) 在可见-近红外($\lambda > 420$ nm)和近红外($\lambda > 780$ nm)光照射下, BP-Au/La₂Ti₂O₇ (LTO)上的光催化产氢速率; (b) Au比例对BP-Au/La₂Ti₂O₇光催化析氢速率的影响。转载自参考文献[48], 经Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA许可, ©2017。

并充分利用各组分的优势, 为提高光催化性能提供了一条有效途径。BP-Au/La₂Ti₂O₇可以作为宽光谱响应光催化剂用于制氢, 这是由于金(Au)的等离子体共振效应和BP对宽光谱范围的光响应, 电子可以高效地从BP和Au迁移到La₂Ti₂O₇(图6)[48]。此外, BP QD-Au-CdS [49]、BP QD-CdS-La₂Ti₂O₇ [50]、CdS/BP-MoS₂ [51]异质结构可以在较宽的光谱范围内进行高效的光催化产氢, 并且表现出比二元复合材料更高的产氢速率。此外, 将2D BP负载的Ni₂P作为由地球丰富元素构成的助催化剂, 与2D多孔CN纳米片复合, 能够进一步提高可见光催化制氢活性[52]。这些研究工作证明了BP基异质结构光催化剂在分解水方面的优越性。

3. 黑磷基光催化剂用于污染物处理和杀菌

BP基光催化剂在污染物处理方面具有重要的应用, 得到了科学家的广泛关注。凭借其独特的电子结

构和理化性质, BP及其复合材料已被用于光催化降解多种污染物, 如罗丹明B (RhB)、活性黑5 (RB 5)、甲基橙 (MO)、亚甲基蓝 (MB)、2-氯苯酚 (2-CP)、双酚A (BPA)、1,3-二苯基异苯并呋喃 (DPBF)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、Cr(VI)和NO。本节讨论BP纳米片、BP QD和BP基异质结构光催化剂在污染物处理中的应用。

3.1. 黑磷纳米片和 BP QD 用于污染物处理

2D BP纳米片的分子氧活化和污染物降解性能引起了人们极大的研究兴趣。Wang等[55]通过超声辅助液相剥离方法在脱气的水中制备了超薄2D BP纳米片(图7)。BP纳米片作为光敏剂能够诱导单线态氧($^1\text{O}_2$)的产生, 具有高达约0.91的量子产率[55]。此外, 超薄BP纳米片在活性氧(ROS)的产生中呈现出一种奇异的、与激发能量相关的光开关效应[56]。BP纳米片在紫外线和可见光照射下的主要ROS产物分别是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 $^1\text{O}_2$, 且在不同光照条件下表现出优异的光催化降解MO活性[56]。此外, 当2D BP纳米片、氧、水和光共存时, $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是通过能量/电荷传递方式从激发态 P^* 转移到 O_2 基态而产生的[57]。2D BP纳米片具有较高的光降解DBP效率, 主要得益于 $^1\text{O}_2$ 的氧化作用, 而氧化反应性能较弱的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的影响可以忽略不计[57]。这些发现表明了2D BP光催化剂在去除水溶性有机污染物方面的广阔应用前景[57]。

此外, Yuan等[58]通过液相剥离方法在油酸和N-甲

基-吡咯烷酮混合溶剂中制备了带隙可调的BP QD。所制备的BP QD带隙为2.82 eV, 具有良好的光催化降解RhB活性[58]。主要ROS产物为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 对BP QD降解RhB的光催化活性起了重要作用。此外, 由于BP QD的敏化作用和对电荷分离的促进作用, BP QD和凹凸棒石(BP QD/ATP)的异质结构对BPA的分解表现出更高的光催化活性[59]。BP基光催化剂的发展为环境修复提供了新的机遇[59]。

3.2. 黑磷基异质结构光催化剂用于污染物处理和灭菌

科学家已经开发了多种类型的BP基异质结构光催化剂并将其应用于污染物降解, 包括半导体/BP、碳材料/BP、金属/BP和BP基三元复合材料[60]。本节讨论了这些异质结构在污染物降解方面的应用进展。表2总结了BP基光催化剂在污染物降解中的活性[46,53,55-59,61-68,70-75]。

将金属纳米粒子负载在BP上以构建金属/BP异质结构是提高光催化活性的重要方法之一。通过化学还原方法合成的等离子体Ag/BP纳米复合材料已被应用于光催化降解污染物(图8)[61]。当把BP纳米片的层数和厚度从多层削减为少层, 或者增大纳米银粒子的尺寸时, Ag/BP等离子体纳米复合材料在降解RhB染料时表现出比单独的BP纳米片更高的光催化活性。这一研究为等离子体金属/BP纳米复合材料在光催化降解污染物中的应用打开了新的思路[61]。

多种半导体材料, 如 TiO_2 、 CeO_2 、 MoS_2 、RP和

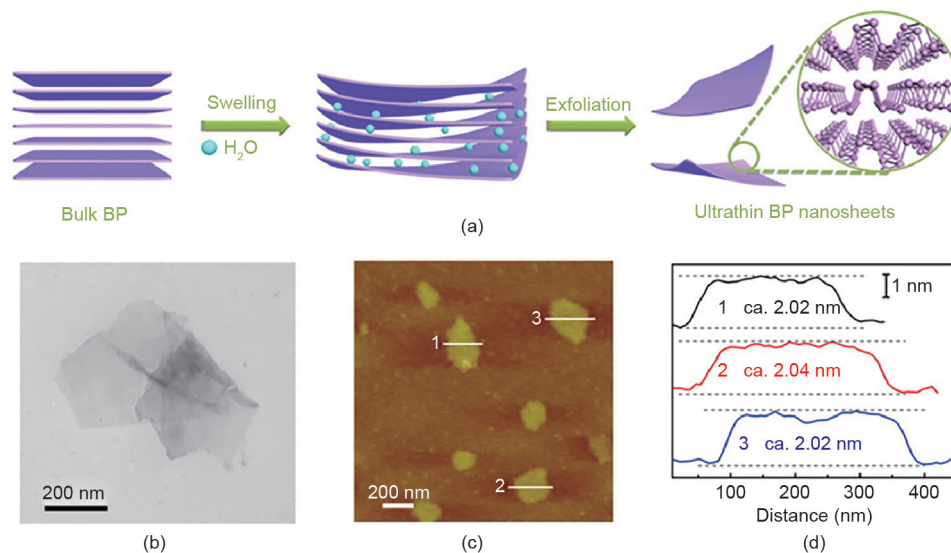
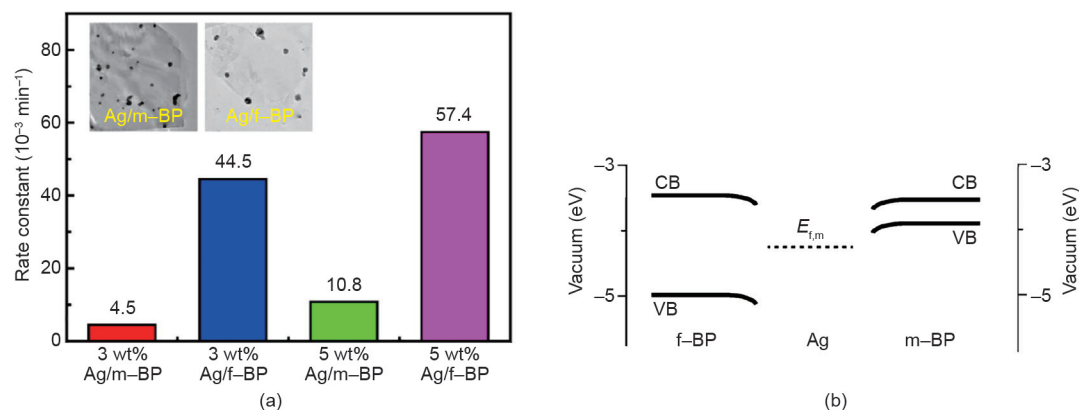


图7. (a) 超薄BP纳米片的合成过程; (b) 透射电子显微镜 (TEM) 图像; (c) 原子力显微镜图像; (d) 超薄BP纳米片的相应高度图像。转载自参考文献[55], 经American Chemical Society许可, ©2015。

表2 BP基光催化剂在污染物降解中的光催化活性

Photocatalyst	Heterojunction type	Pollutant	Light source	Time (min)	Removal rate (%)	Degradation rate (min^{-1})	Stability	Ref.
BP	—	MO	Xe, ≥ 600 nm	20	90	0.115	—	[55]
BP	—	DPBF	Xe, ≥ 600 nm	15	50	0.046	—	[55]
BP	—	MO	Xe, ≥ 420 nm	25	90	0.092	10 h	[56]
BP	—	DBP	Xe	360	45	0.0025	6 h	[57]
BP QDs	—	RhB	Xe, 300 W, > 420 nm	180	—	0.0135	9 h	[58]
Ag/BP	—	RhB	Xe, 300 W, > 420 nm	—	—	0.057	—	[61]
BP QDs/attapulgite	Type II	BPA	Xe, 300 W	180	90	0.013	3 h	[59]
BP/TiO ₂	—	RB 5	UV, 4W, < 365 nm	70	—	0.071	17.5 h	[63]
BP/TiO ₂	—	RB 5	Xe, 150 W, > 420 nm	70	—	0.040	17.5 h	[63]
BP/TiO ₂	—	RhB	UV, 4W, < 365 nm	70	—	0.077	17.5 h	[63]
BP/TiO ₂	—	RhB	Xe, 150 W, > 420 nm	70	—	0.034	17.5 h	[63]
TiO ₂ at BP	—	RhB	Xe, 300 W, UV-Vis light	120	98	—	6 h	[62]
BP/CeO ₂	Z-scheme	BPA	Xe, 300 W	180	82.3	—	3 h	[64]
BP QDs/MoS ₂	Type II	MO	Xe, 300 W, > 420 nm	40	—	0.052	8 h	[65]
BP QDs/MoS ₂	Type II	MO	Xe, 300 W, > 780 nm	60	—	0.03	2.2 h	[65]
ZIF-8/BP	—	MB	Hg, 500 W	60	90	0.045	1 h	[66]
MBWO/BP	—	NO	Xe, 300 W, Vis light	30	67	—	3 h	[46]
RP/BP	—	RhB	Xe, 300 W, > 420 nm	30	—	0.069	7 h	[67]
RP/BP	—	MB	Xe, 300 W, > 400 nm	180	91	—	3 h	[68]
BP/CN	Type I	RhB	Xe, 300 W, > 420 nm	30	—	0.288	6 h	[70]
BP/CN	Type I	RhB	LED, 440–445 nm	30	—	0.10	1.5 h	[53]
BP/C ₆₀	—	2-CP	Xe, 300 W, > 420 nm	50	—	0.112	5 h + 1 week	[71]
Graphene-BP	—	2-CP	Xe, 300 W, > 420 nm	180	87.08	0.011	15 d	[72]
BP-Ag/TiO ₂	—	MB	Xe, 300 W, > 420 nm	85	100	0.029	4.25 h	[73]
BP-Ag/TiO ₂	—	MB	Xe, 300 W, > 780 nm	85	25	0.003	4.25 h	[73]
Ag-BP NS/GO	—	MB	Xe, 300 W, > 420 nm	90	—	0.0313	9 h + 1 week	[74]
BP/CN/MOFs	—	NO	Xe, 300 W, Vis light	30	74	—	2.5 h	[75]

ZIF: zeolitic imidazolate framework.

图8. (a) 银/多层BP (m-BP) 和银/少层BP (f-BP) 异质结构在降解RhB染料时的光催化活性(插图展示的是Ag/m-BP和Ag/f-BP的透射电镜图像); (b) Ag/m-BP和Ag/f-BP的能带, $E_{f,m}$ 是费米能级。转载自参考文献[61], 经American Chemical Society许可, ©2016。

CN, 可与BP组合形成异质结构来提高光催化降解污染物的活性[62]。Lee等[63]首次将BP-二氧化钛 (BP@TiO₂) 复合物用于污染物降解和细菌消毒。与BP、TiO₂和P25相比, BP@TiO₂复合物在阴离子染料 (RB 5) 和阳离子染料 (RhB) 的分解过程中具有较高的速率常数, 并在可见光照射下的细菌消毒中表现出较高的光催化活性[63]。通过将电子从TiO₂的CB注入到BP, BP和TiO₂之间的异质结促进了光生载流子的分离, 而从BP和(或)TiO₂中的VB中捕获的空穴也具有更长的寿命[63]。此外, 通过水热和沉积方法制备了具有氧空位的CeO₂/BP复合材料[64]。CeO₂/BP复合材料对BPA的光催化降解率在180 min内达到82.3%, 高于单个对应物[64]。由于Z型异质结构具有高的光生载流子分离速率和高的氧化还原电位, 能够提高光催化降解活性[64]。此外, 通过研磨和超声处理方法将BP QD锚定到MoS₂纳米片上形成BP QD/MoS₂的0D/2D纳米复合材料[65]。由于II型能带的排列、光捕获能力的改进和空间电荷分离的加速, BP QD/MoS₂对MO的分解具有很强的光催化活性[65]。采用聚乙烯吡咯烷酮对BP进行功能化, 合成了由沸石咪唑盐骨架 (ZIF-8) 和BP组成的纳米复合材料 (ZIF-8/BP) [66]。2D BP作为一种有效的电子受体, 可以促进ZIF-8的电荷分离和转移, 因此ZIF-8/BP复合材料表现出更高的光催化降解MB活性[66]。除了对液相污染物的光催化降解, BP基异质结构光催化剂还可应用于NO气体的去除。单分子层Bi₂WO₆/BP (MBWO/BP) 构成的Z型2D/2D异质结构在去除NO的过程中展现出了较好的光催化性能[46]。反应中检测到O₂⁻、OH、NO₂和NO₃⁻物质 (图9) [46]。

除了构建含金属半导体和BP的复合材料之外, 无金属异质结构光催化剂的设计也激发了人们极大的研究兴趣。通过高能球磨法合成的RP/BP异质结构在光催化

降解RhB反应中的活性高于RP和CdS [67]。此外, 使用微波辅助液相合成法制备的RP/BP异质结构在可见光照射下显示出良好的光催化分解MB的性能[68]。

此外, 由BP/CN组成的无金属异质结构已被制备出来并应用于光催化降解RhB和还原Cr(VI) [69]。BP/CN复合材料是在*N*-甲基-吡咯烷酮中使用一步液相剥离法合成的[70]。BP/CN复合材料在降解RhB中表现出更好的光催化活性, 这主要归因于更强的可见光吸收能力、更高的电荷分离速率和更强的ROS生成能力 (图10) [70]。为了降低制备成本, 通过对尿素和RP进行球磨合成了BP/CN异质结构光催化剂[53]。BP/CN异质结构表现出良好的光催化降解RhB活性, 主要归因于光生载流子分离和迁移的加速以及P-N键的形成[53]。

碳材料/BP异质结构具有更强的稳定性和光催化活性, 在污染物降解方面显示出良好的性能。通过球磨方法使BP纳米片与C₆₀分子形成共价P-C键, 实现了BP纳米片的边缘选择性功能化[71]。C₆₀的引入诱导了光生电子由BP向C₆₀的转移, 并阻碍了光生载流子的复合, 从而提高了BP-C₆₀复合材料在降解RhB中的光催化活性和稳定性[71]。此外, 在温和的生长条件下使用化学气相传输法合成石墨烯-BP复合材料[72]。由于促进了光生载流子的转移, 石墨烯-BP复合材料的光催化去除2-CP性能优于BP [72]。这种BP纳米片与碳材料复合形成的材料为环境净化开辟了一条新的道路。

通过设计和开发BP基三元复合材料有望进一步提高其在污染物降解和空气净化中的光催化活性。得益于更强的太阳光收集能力和更高的电荷分离效率, BP纳米片敏化的Ag/TiO₂纳米复合材料 (BP-Ag/TiO₂) 在可见光和近红外光照射下表现出良好的光催化降解MB性能[73]。由于BP纳米片的宽光谱响应和Ag纳米粒子对电子的有效捕获, Ag-BP/氧化石墨烯在降解MB中表现

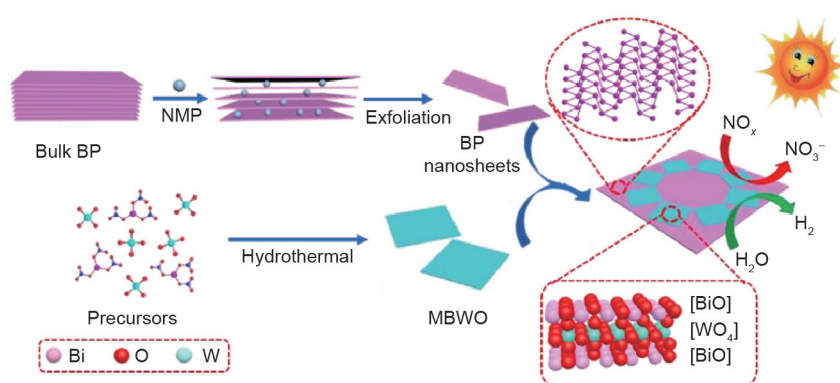


图9. MBWO/BP异质结构的合成过程。NMP: *N*-甲基-吡咯烷酮。转载自参考文献[46], 经Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA许可, ©2019。

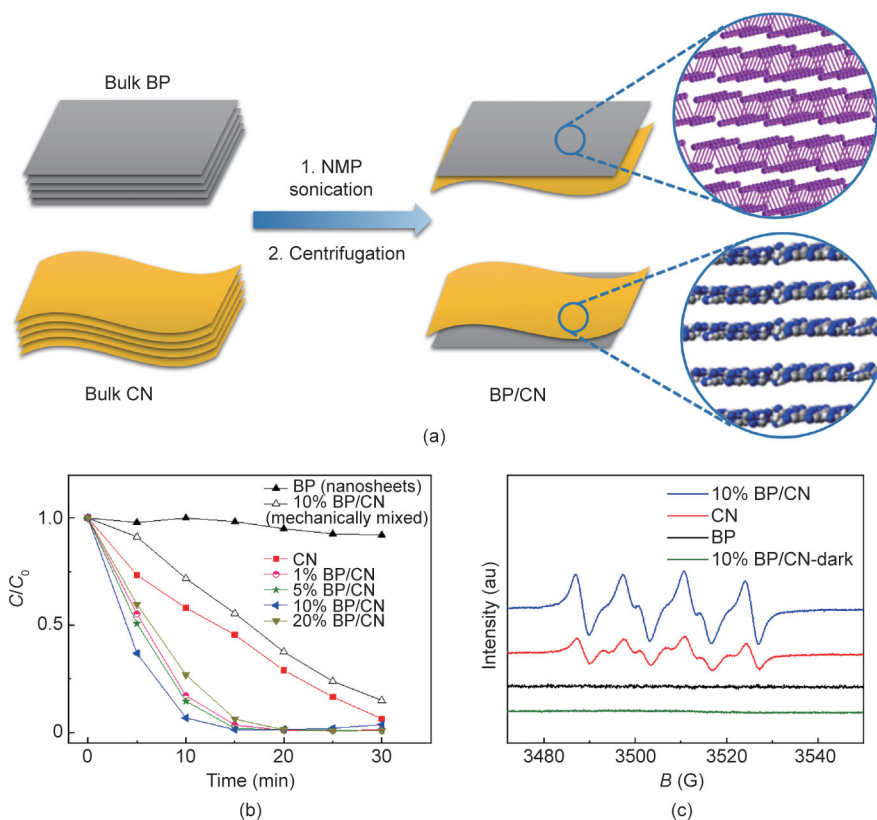


图10. (a) BP/CN异质结构合成过程示意图; (b) BP/CN复合材料光催化降解RhB的活性 (C_0 为RhB的初始浓度, C 为光催化反应后RhB的浓度); (c) 10% BP/CN复合材料的电子顺磁共振谱, 用于检测 $O_2^{\cdot-}$ 自由基 (B 是磁场, $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$)。转载自参考文献[70], 经Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA许可, ©2018。

出更高的光催化活性[74]。此外, 由BP、多孔CN和金属-有机骨架 (BP/CN/MOF) 构成的三元异质结可作为宏观膜材料用于光催化去除NO [75]。在可见光照射下, BP/CN/MOF纳米复合材料在去除NO方面表现出比CN相关异质结更高的光催化性能[75]。这些三元纳米复合材料将成为有效的环境修复光功能材料。

上述研究为高效BP基异质结构光催化剂的制备及其在环境修复中的应用提供了广阔的前景。

4. 黑磷基光催化剂用于氮气固定、二氧化碳还原和选择性有机光合成

除了在分解水和降解污染物方面的应用外, BP基异质结构还被用于固氮、 CO_2 还原和选择性有机光合成。BP和CN纳米片 (BPCNS) 的复合材料在光催化固氮方面表现出很高的活性 (图11) [69]。0.05BPCNS (0.05表示BP与CN纳米片的质量比为0.05) 的光催化固氮速率为 $347.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是CNS ($40.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的8倍多[69]。 π -共轭CN体系的改变和C-P键的形成使

0.05BPCNS的电子更容易被激发[69]。由于光生电子通过C-P键的形成而有效转移, 光生载流子的复合被抑制[69]。在0.05BPCNS中, C-P键的形成使磷原子上的一些孤电子对被占据, 并通过减少氧反应位点的数量来抑制BP的氧化。此外, BP QD修饰的CN复合材料可作为光催化还原 CO_2 反应的催化剂[76]。与CN ($2.65 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) 相比, BP/CN复合材料表现出更高

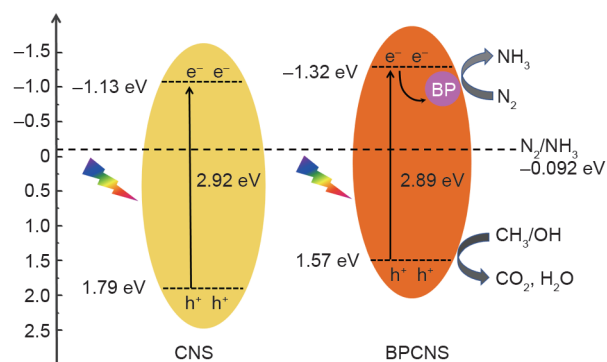


图11. 0.05BPCNS催化剂光催化固氮的机理。CNS: 氮化碳纳米片。转载自参考文献[69], 经Elsevier B.V.许可, ©2018。

的载流子分离效率和更高的光催化还原 CO_2 活性 ($6.54 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) [76]。

2D BP 还被用于太阳能到化学能的转化反应，其中三乙胺 (TEA) 被氧化为 TEA^+ ，氯 (三苯基膦) 金 (I) ($\text{Au}^{\text{I}}\text{TPP}$) 被转化为 $\text{Au}^{\text{I}}\text{BP}$ 并进一步被还原为金纳米颗粒 [77]。此外，Pt/BP 异质结构具有很强的 Pt-P 相互作用和良好的稳定性。在模拟太阳光照射下，Pt/BP 在苯乙烯和苯甲醛的加氢反应以及苯甲醇的氧化反应中表现出良好的性能 (图 12) [78]。

5. 结论

本文总结了 BP 基光催化剂的合成、改性和光催化应用。多种 BP 基异质结构光催化剂已经被设计和制备出来，包括金属氧化物/BP、金属硫化物/BP、金属磷化物/BP、金属钒酸盐/BP、金属钨酸盐/BP、MOF/BP、RP/BP、CN/BP、金属/BP、碳材料/BP 和 BP 基三元复合材料。这些 BP 基异质结构光催化剂在分解水、污染物降解、消毒、 CO_2 还原、固氮和有机合成中具有重要的应用。

尽管 BP 基光催化剂的开发取得了重要进展，但 BP 基光催化剂的性能还不能满足实际应用的需求。未来需要从以下方面去进一步改善。首先，仍然需要探索提高 BP 基材料光催化性能的有效方法。需要合理调整 BP 的能带结构和表面性质以设计高效光催化剂。其次，需要通过理论计算和原位表征技术对反应机理进行更全面的研究，以阐明催化过程的热力学和动力学机理以及光催化剂的构-效关系 [19,20]。再次，寻找合适的方法来提高 BP 基材料在光催化体系中的长期稳定性是非常必

要的。BP 的分解源于 O_2 与垂直于 BP 表面的孤对电子之间的反应，这可能会导致 PO_x 物质的产生 [79]。异质结构的形成通常可以提高 BP 的稳定性。还可以通过钝化、共价表面改性和保护层封装的方法来防止 BP 在空气中的氧化 [80]。最后，在实际应用前应对这些纳米结构光催化剂进行充分的环境风险评估；因为某些污染物在光催化降解过程中无法矿化，需要考虑中间产物的毒性 [81]。BP 基光催化剂的商业化和工业化应用需要更多的研究者朝着这个方向去共同努力，我们期待它能在未来得以实现。

致谢

感谢国家自然科学基金项目 (21902051、21861130353、U1905214、21961142019、22032002、21761132002、21425309)、中央高校基本科研业务费专项资金 (ZQN-807)、福建省自然科学基金项目 (2019J05090、2017J01014)、福建省石墨烯粉体及复合材料工程技术研究中心 (2017H2001)、华侨大学科研基金项目 (20171XD033)、福州大学能源与环境光催化国家重点实验室开放课题 (SKLPPE-KF201803)、国家科技支撑计划 (2018YFA0209301)、国家重点基础研究发展计划 (2013CB632405)、长江学者资助计划 (T2016147)、111 计划 (D16008) 对本研究工作的资助。

Compliance with ethics guidelines

Yun Zheng, Yilin Chen, Bifen Gao, Bizhou Lin, and Xinchun Wang declare that they have no conflict of interest

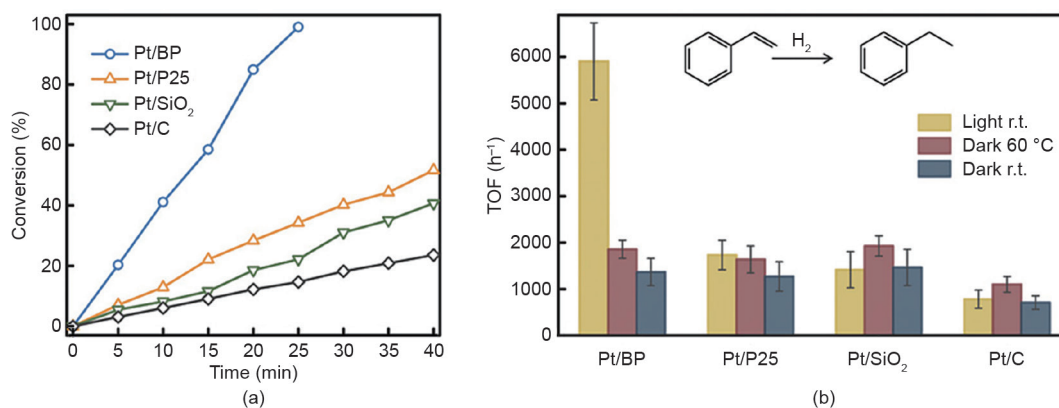


图 12. (a) 在模拟太阳光照射下 Pt/BP 催化剂将苯乙烯转化为乙苯的转化率; (b) Pt/BP 催化剂在苯乙烯加氢过程中的转化率 (TOF)。R.t.: 室温, 28 °C。转载自参考文献 [78], 经 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 许可, ©2018。

or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Shao B, Liu X, Liu Z, Zeng G, Liang Q, Liang C, et al. A novel double Z-scheme photocatalyst $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ with enhanced visible-light photocatalytic performance for antibiotic degradation. *Chem Eng J* 2019;368:730–45.
- [2] Shao B, Liu X, Liu Z, Zeng G, Zhang W, Liang Q, et al. Synthesis and characterization of 2D/0D g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ -nitrogen doped hollow carbon spheres (NHCs) composites with enhanced visible light photodegradation activity for antibiotic. *Chem Eng J* 2019;374:479–93.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972;238(5358):37–8.
- [4] Yu S, Yun HJ, Kim YH, Yi J. Carbon-doped TiO_2 nanoparticles wrapped with nanographene as a high performance photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation. *Appl Catal B* 2014;144:893–9.
- [5] Jiao X, Li X, Jin X, Sun Y, Xu J, Liang L, et al. Partially oxidized SnS_2 atomic layers achieving efficient visible-light-driven CO_2 reduction. *J Am Chem Soc* 2017;139(49):18044–51.
- [6] Tian J, Cheng N, Liu Q, Xing W, Sun X. Cobalt phosphide nanowires: efficient nanostructures for fluorescence sensing of biomolecules and photocatalytic evolution of dihydrogen from water under visible light. *Angew Chem Int Ed Engl* 2015;54(18):5493–7.
- [7] Su Z, Wang L, Grigorescu S, Lee K, Schmuki P. Hydrothermal growth of highly oriented single crystalline Ta_2O_5 nanorod arrays and their conversion to Ta_3N_5 for efficient solar driven water splitting. *Chem Commun* 2014;50(98):15561–4.
- [8] Hisatomi T, Katayama C, Moriya Y, Minegishi T, Katayama M, Nishiyama H, et al. Photocatalytic oxygen evolution using BaNbO_2N modified with cobalt oxide under photoexcitation up to 740 nm. *Energy Environ Sci* 2013;6(12):3595–9.
- [9] Wang X, Maeda K, Thomas A, Takahashi K, Xin G, Carlsson JM, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat Mater* 2009;8(1):76–80.
- [10] Shao B, Liu Z, Zeng G, Wu Z, Liu Y, Cheng M, et al. Nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres modified g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ direct dual semiconductor photocatalytic system with enhanced antibiotics degradation under visible light. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6(12):16424–36.
- [11] Chiou YD, Hsu YJ. Room-temperature synthesis of single-crystalline Se nanorods with remarkable photocatalytic properties. *Appl Catal B* 2011;105(1–2):211–9.
- [12] Liu G, Niu P, Yin L, Cheng HM. a-Sulfur crystals as a visible-light-active photocatalyst. *J Am Chem Soc* 2012;134(22):9070–3.
- [13] Liu G, Yin LC, Niu P, Jiao W, Cheng HM. Visible-light-responsive β rhombohedral boron photocatalysts. *Angew Chem Int Ed Engl* 2013;52(24):6242–5.
- [14] Xing M, Fang W, Yang X, Tian B, Zhang J. Highly-dispersed boron-doped graphene nanoribbons with enhanced conductivity and photocatalysis. *Chem Commun* 2014;50(50):6637–40.
- [15] Hu Z, Yuan L, Liu Z, Shen Z, Yu JC. An elemental phosphorus photocatalyst with a record high hydrogen evolution efficiency. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(33):9580–5.
- [16] Vishnoi P, Gupta U, Pandey R, Rao CNR. Stable functionalized phosphorenes with photocatalytic HER activity. *J Mater Chem A* 2019;7(12):6631–7.
- [17] Zheng Y, Chen Y, Gao B, Chen J, Du Z, Lin B. Polymeric carbon nitride hybridized by CuInS_2 quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution. *Mater Lett* 2019;254:81–4.
- [18] Li L, Yu Y, Ye GJ, Ge Q, Ou X, Wu H, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol* 2014;9(5):372–7.
- [19] Huang YC, Chen X, Wang C, Peng L, Qian Q, Wang SF. Layer-dependent electronic properties of phosphorene-like materials and phosphorene-based van der Waals heterostructures. *Nanoscale* 2017;9(25):8616–22.
- [20] Wang C, Peng L, Qian Q, Du J, Wang S, Huang Y. Tuning the carrier confinement in GeS/phosphorene van der Waals heterostructures. *Small* 2018;14(10):201703536.
- [21] Rahman MZ, Kwong CW, Davey K, Qiao SZ. 2D phosphorene as a water splitting photocatalyst: fundamentals to applications. *Energy Environ Sci* 2016;9(3):709–28. Erratum in: *Energy Environ Sci* 2016;9(4):1513–4.
- [22] Feng R, Lei W, Liu G, Liu M. Visible- and NIR-light responsive black-phosphorus-based nanostructures in solar fuel production and environmental remediation. *Adv Mater* 2018;30(49):e1804770.
- [23] Muduli SK, Varrila E, Xu Y, Kulkarni SA, Katre A, Chakraborty S, et al. Evolution of hydrogen by few-layered black phosphorus under visible illumination. *J Mater Chem A* 2017;5(47):24874–9.
- [24] Li B, Lai C, Zeng G, Huang D, Qin L, Zhang M, et al. Black phosphorus, a rising star 2D nanomaterial in the post-graphene era: synthesis, properties, modifications, and photocatalysis applications. *Small* 2019;15(8):e1804565.
- [25] Sa B, Li YL, Qi J, Ahuja R, Sun Z. Strain engineering for phosphorene: the potential application as a photocatalyst. *J Phys Chem C* 2014;118(46):26560–8.
- [26] Rahman MZ, Batmunkh M, Bat-Erdene M, Shapter JG, Mullins CB. p-Type BP nanosheet photocatalyst with AQE of 3.9% in the absence of a noble metal cocatalyst: investigation and elucidation of photophysical properties. *J Mater Chem A* 2018;6(38):18403–8.
- [27] Zhu X, Zhang T, Sun Z, Chen H, Guan J, Chen X, et al. Black phosphorus revisited: a missing metal-free elemental photocatalyst for visible light hydrogen evolution. *Adv Mater* 2017;29(17):201605776.
- [28] Tian B, Tian B, Smith B, Scott MC, Lei Q, Hua R, et al. Facile bottom-up synthesis of partially oxidized black phosphorus nanosheets as metal-free photocatalyst for hydrogen evolution. *Proc Natl Acad Sci USA* 2018;115(17):4345–50.
- [29] Zhao G, Wang T, Shao Y, Wu Y, Huang B, Hao X. A novel mild phase-transition to prepare black phosphorus nanosheets with excellent energy applications. *Small* 2017;13(7):201602243.
- [30] Liang Q, Liu X, Zeng G, Liu Z, Tang L, Shao B, et al. Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: mechanism, synthesis, recent advances and environmental application. *Chem Eng J* 2019;372:429–51.
- [31] Ran J, Wang X, Zhu B, Qiao SZ. Strongly interactive 0D/2D hetero-structure of a $\text{Zn,Cd}_{1-x}\text{S}$ nano-particle decorated phosphorene nano-sheet for enhanced visible-light photocatalytic H_2 production. *Chem Commun* 2017;53(71):9882–5.
- [32] Zhao H, Liu H, Sun R, Chen Y, Li X. A $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ photocatalyst modified by 2D black phosphorus for efficient hydrogen evolution from water. *ChemCatChem* 2018;10(19):4395–405.
- [33] Wu J, Huang S, Jin Z, Chen J, Hu L, Long Y, et al. Black phosphorus: an efficient co-catalyst for charge separation and enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *J Mater Sci* 2018;53(24):16557–66.
- [34] Elbanna O, Zhu M, Fujitsuka M, Majima T. Black phosphorus sensitized TiO_2 mesocrystal photocatalyst for hydrogen evolution with visible and near-infrared light irradiation. *ACS Catal* 2019;9(4):3618–26.
- [35] Ran J, Zhu B, Qiao SZ. Phosphorene co-catalyst advancing highly efficient visible-light photocatalytic hydrogen production. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(35):10373–7.
- [36] Zhu M, Zhai C, Fujitsuka M, Majima T. Noble metal-free near-infrared-driven photocatalyst for hydrogen production based on 2D hybrid of black phosphorus/ WS_2 . *Appl Catal B* 2018;221:645–51.
- [37] Yuan YJ, Wang P, Li Z, Wu Y, Bai W, Su Y, et al. The role of bandgap and interface in enhancing photocatalytic H_2 generation activity of 2D–2D black phosphorus/ MoS_2 photocatalyst. *Appl Catal B* 2019;242:1–8.
- [38] Tian B, Tian B, Smith B, Scott MC, Hua R, Lei Q, et al. Supported black phosphorus nanosheets as hydrogen-evolving photocatalyst achieving 5.4% energy conversion efficiency at 353 K. *Nat Commun* 2018;9(1):1397.
- [39] Liang Q, Shi F, Xiao X, Wu X, Huang K, Feng S. *In situ* growth of CoP nanoparticles anchored on black phosphorus nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen production. *ChemCatChem* 2018;10(10):2179–83.
- [40] Zhu M, Kim S, Mao L, Fujitsuka M, Zhang J, Wang X, et al. Metal-free photocatalyst for H_2 evolution in visible to near-infrared region: black phosphorus/graphitic carbon nitride. *J Am Chem Soc* 2017;139(37):13234–42.
- [41] Ran J, Guo W, Wang H, Zhu B, Yu J, Qiao SZ. Metal-free 2D/2D phosphorene/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ van der Waals heterojunction for highly enhanced visible-light photocatalytic H_2 production. *Adv Mater* 2018;30(25):1800128.
- [42] Kong LQ, Ji YJ, Dang ZZ, Yan JQ, Li P, Li YY, et al. g- C_3N_4 loading black phosphorus quantum dot for efficient and stable photocatalytic H_2 generation under visible light. *Adv Funct Mater* 2018;28(22):1800668.
- [43] Lei W, Mi Y, Feng R, Liu P, Hu S, Yu J, et al. Hybrid 0D–2D black phosphorus quantum dots-graphitic carbon nitride nanosheets for efficient hydrogen evolution. *Nano Energy* 2018;50:552–61.
- [44] Song T, Zeng G, Zhang P, Wang T, Ali A, Huang S, et al. 3D reticulated carbon nitride materials high uniformly capture 0D black phosphorus as /0D composites for stable and efficient photocatalytic hydrogen evolution. *J Mater Chem A* 2019;7(2):503–12.
- [45] Zhu M, Osakada Y, Kim S, Fujitsuka M, Majima T. Black phosphorus: a promising two dimensional visible and near-infrared-activated photocatalyst for hydrogen evolution. *Appl Catal B* 2017;217:285–92.
- [46] Hu J, Chen D, Mo Z, Li N, Xu Q, Li H, et al. Z-scheme 2D/2D heterojunction of black phosphorus/monolayer Bi_2WO_6 nanosheets with enhanced photocatalytic activities. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019;58(7):2073–7.
- [47] Zhu M, Sun Z, Fujitsuka M, Majima T. Z-scheme photocatalytic water splitting on a 2D heterostructure of black phosphorus/bismuth vanadate using visible light. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(8):2160–4.
- [48] Zhu M, Cai X, Fujitsuka M, Zhang J, Majima T. Au/ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanostructures sensitized with black phosphorus for plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen production in visible and near-infrared light. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(8):2064–8.
- [49] Cai X, Mao L, Yang S, Han K, Zhang J. Ultrafast charge separation for full solar spectrum-activated photocatalytic H_2 generation in a black phosphorus–Au–CdS heterostructure. *ACS Energy Lett* 2018;3(4):932–9.
- [50] Mao L, Cai X, Yang S, Han K, Zhang J. Black phosphorus–CdS– $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ternary composite: effective noble metal-free photocatalyst for full solar spectrum activated H_2 production. *Appl Catal B* 2019;242:441–8.
- [51] Reddy DA, Kim EH, Gopannagari M, Kim Y, Kumar DP, Kim TK. Few layered black phosphorus/ MoS_2 nanohybrid: a promising co-catalyst for solar driven hydrogen evolution. *Appl Catal B* 2019;241:491–8.
- [52] Boppella R, Yang W, Tan J, Kwon HC, Park J, Moon J. Black phosphorus supported Ni_3P co-catalyst on graphitic carbon nitride enabling simultaneous boosting charge separation and surface reaction. *Appl Catal B* 2019;242:422–30.

- [53] Wen M, Wang J, Tong R, Liu D, Huang H, Yu Y, et al. A low-cost metal-free photocatalyst based on black phosphorus. *Adv Sci* 2019;6(1):1801321.
- [54] Yan J, Ji Y, Kong L, Li Y, Navlani-García M, Liu S, et al. Black phosphorus-based compound with few layers for photocatalytic water oxidation. *ChemCatChem* 2018;10(16):3424–8.
- [55] Wang H, Yang X, Shao W, Chen S, Xie J, Zhang X, et al. Ultrathin black phosphorus nanosheets for efficient singlet oxygen generation. *J Am Chem Soc* 2015;137(35):11376–82.
- [56] Wang H, Jiang S, Shao W, Zhang X, Chen S, Sun X, et al. Optically switchable photocatalysis in ultrathin black phosphorus nanosheets. *J Am Chem Soc* 2018;140(9):3474–80.
- [57] Pan S, He J, Wang C, Zuo Y. Exfoliation of two-dimensional phosphorene sheets with enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight. *Mater Lett* 2018;212:311–4.
- [58] Yuan YJ, Yang S, Wang P, Yang Y, Li Z, Chen D, et al. Bandgap-tunable black phosphorus quantum dots: visible-light-active photocatalysts. *Chem Commun* 2018;54(8):960–3.
- [59] Li X, Li F, Lu X, Zuo S, Zhuang Z, Yao C. Black phosphorus quantum dots/attapulgite nanocomposite with enhanced photocatalytic performance. *Funct Mater Lett* 2017;10(6):1750078.
- [60] Yan J, Verma P, Kuwahara Y, Mori K, Yamashita H. Recent progress on black phosphorus-based materials for photocatalytic water splitting. *Small Methods* 2018;2(12):1800212.
- [61] Lei W, Zhang T, Liu P, Rodriguez JA, Liu G, Liu M. Bandgap- and local field-dependent photoactivity of Ag/black phosphorus nanohybrids. *ACS Catal* 2016;6(12):8009–20.
- [62] Liu Y, Zhou M, Zhang W, Chen K, Mei A, Zhang Y, et al. Enhanced photocatalytic properties of TiO₂ nanosheets@2D layered black phosphorus composite with high stability under hydro-oxygen environment. *Nanoscale* 2019;11(12):5674–83.
- [63] Lee HU, Lee SC, Won J, Son BC, Choi S, Kim Y, et al. Stable semiconductor black phosphorus (BP)/titanium dioxide (TiO₂) hybrid photocatalysts. *Sci Rep* 2015;5(1):8691.
- [64] He C, Qian H, Li X, Yan X, Zuo S, Qian J, et al. Visible-light-driven CeO₂/black phosphorus heterostructure with enhanced photocatalytic performance. *J Mater Sci Mater Electron* 2019;30(1):593–9.
- [65] Feng R, Lei W, Sui X, Liu X, Qi X, Tang K, et al. Anchoring black phosphorus quantum dots on molybdenum disulfide nanosheets: a 0D/2D nanohybrid with enhanced visible- and NIR-light photoactivity. *Appl Catal B* 2018;238:444–53.
- [66] Wang L, Xu Q, Xu J, Weng J. Synthesis of hybrid nanocomposites of ZIF-8 with two-dimensional black phosphorus for photocatalysis. *RSC Adv* 2016;6(73):69033–9.
- [67] Shen Z, Sun S, Wang W, Liu J, Liu Z, Yu JC. A black–red phosphorus heterostructure for efficient visible-light-driven photocatalysis. *J Mater Chem A* 2015;3(7):3285–8.
- [68] He D, Zhang Z, Qu J, Yuan X, Guan J. Facile one-step synthesis of black phosphorus via microwave irradiation with excellent photocatalytic activity. *Part Part Syst Charact* 2018;35(11):1800306.
- [69] Qiu P, Xu C, Zhou N, Chen H, Jiang F. Metal-free black phosphorus nanosheets-decorated graphitic carbon nitride nanosheets with C–P bonds for excellent photocatalytic nitrogen fixation. *Appl Catal B* 2018;221:27–35.
- [70] Zheng Y, Yu Z, Ou H, Asiri AM, Chen Y, Wang X. Black phosphorus and polymeric carbon nitride heterostructure for photoinduced molecular oxygen activation. *Adv Funct Mater* 2018;28(10):1705407.
- [71] Zhu X, Zhang T, Jiang D, Duan H, Sun Z, Zhang M, et al. Stabilizing black phosphorus nanosheets via edge-selective bonding of sacrificial C₆₀ molecules. *Nat Commun* 2018;9(1):4177.
- [72] Zhang Z, He D, Liu H, Ren M, Zhang Y, Qu J, et al. Synthesis of graphene/black phosphorus hybrid with highly stable P–C bond towards the enhancement of photocatalytic activity. *Environ Pollut* 2019;245:950–6.
- [73] Wang X, Xiang Y, Zhou B, Zhang Y, Wu J, Hu R, et al. Enhanced photocatalytic performance of Ag/TiO₂ nanohybrid sensitized by black phosphorus nanosheets in visible and near-infrared light. *J Colloid Interface Sci* 2019;534:1–11.
- [74] Wang X, Zhou B, Zhang Y, Liu L, Song J, Hu R, et al. In-situ reduction and deposition of Ag nanoparticles on black phosphorus nanosheets co-loaded with graphene oxide as a broad spectrum photocatalyst for enhanced photocatalytic performance. *J Alloys Compd* 2018;769:316–24.
- [75] Hu J, Ji Y, Mo Z, Li N, Xu Q, Li Y, et al. Engineering black phosphorus to porous g-C₃N₄-metal-organic framework membrane: a platform for highly boosting photocatalytic performance. *J Mater Chem A* 2019;7(9):4408–14.
- [76] Han C, Li J, Ma Z, Xie H, Waterhouse GIN, Ye L, et al. Black phosphorus quantum dot/g-C₃N₄ composites for enhanced CO₂ photoreduction to CO. *Sci Chin Mater* 2018;61(9):1159–66.
- [77] Hu J, Guo Z, McWilliams PE, Darges JE, Druffel DL, Moran AM, et al. Band gap engineering in a 2D material for solar-to-chemical energy conversion. *Nano Lett* 2016;16(1):74–9.
- [78] Bai L, Wang X, Tang S, Kang Y, Wang J, Yu Y, et al. Black phosphorus/platinum heterostructure: a highly efficient photocatalyst for solar-driven chemical reactions. *Adv Mater* 2018;30(40):1803641.
- [79] Zhou Q, Chen Q, Tong Y, Wang J. Light-induced ambient degradation of fewlayer black phosphorus: mechanism and protection. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(38):11437–41.
- [80] Tang X, Liang W, Zhao J, Li Z, Qiu M, Fan T, et al. Fluorinated phosphorene: electrochemical synthesis, atomistic fluorination, and enhanced stability. *Small* 2017;13(47):201702739.
- [81] Liu Y, Liu Z, Huang D, Cheng M, Zeng G, Lai C, et al. Metal or metal-containing nanoparticle@MOF nanocomposites as a promising type of photocatalyst. *Coord Chem Rev* 2019;388:63–78.