

# 红磷单质光催化剂在能源转化和环境净化领域的研究进展

敬 林, 吴春晓, 邓积光, 刘雨溪, 戴洪兴  
(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

**摘 要:** 单质红磷(red P)作为一种新型的可见光响应的半导体光催化剂,具有合适的带隙、独特的电子结构、稳定的化学性质、价廉易得等优点,在可见光光催化能源转化和环境保护领域受到人们的广泛关注. 综述了近年来红磷单质光催化剂的物化性质、制备方法、改性研究以及红磷基纳米复合光催化剂的催化原理,并对红磷单质光催化剂的发展方向及应用前景进行了展望.

**关键词:** 光催化; 红磷; 单质光催化剂; 水分解; 氢能; 污染物降解

中图分类号: U 461; TP 308

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2020)06-0645-10

doi: 10.11936/bjutxb2019120024

## Research Progress of Elemental Red Phosphorus Photocatalyst for Energy Conversion and Environmental Remediation

JING Lin, WU Chunxiao, DENG Jiguang, LIU Yuxi, DAI Hongxing

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** As a newly developed visible-light responsive semiconductor photocatalyst, elemental red phosphorus (red P) has attracted extensive attention in the field of visible-light driven photocatalytic energy conversion and environmental remediation due to its advantages of suitable band gap, unique electronic structure, stable chemical properties, low price and easy availability. The physical and chemical properties, preparation methods, modification research of elemental red phosphorus photocatalyst, as well as the photocatalytic reaction mechanism of red phosphorus based composite photocatalysts were thoroughly reviewed in this paper. Moreover, perspectives for the future development of red phosphorus photocatalyst were proposed.

**Key words:** photocatalysis; red phosphorus; elemental photocatalyst; water splitting; hydrogen energy; pollutant degradation

光催化技术被认为是解决能源和环境问题的最重要的途径之一<sup>[1-4]</sup>. 自从1972年Fujishima等<sup>[5]</sup>首次发现光照二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)半导体电极具有分解水的功能,半导体光催化技术便引起了广泛的关注. 目前,已有数百种光催化剂得到开发,其中绝大多数属于过渡金属基半导体化合物,包括氧化物(例

如TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O等)<sup>[6-11]</sup>、氮化物(例如Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>等)<sup>[12-15]</sup>、硫化物(例如CdS、MoS<sub>2</sub>等)<sup>[16-19]</sup>等. 然而,大多数光催化剂材料由于较窄的光吸收范围、较低的光吸收率,以及较低的电荷分离效率,较难完全实现理想的社会实用性和经济价值. 另外,部分光催化剂在进行光催化过程时会释放出金属离子,也

收稿日期: 2019-12-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51902008)

作者简介: 敬 林(1987—),男,校聘教授,主要从事光(电)催化相关方面的研究,E-mail:jinglin@bjut.edu.cn

可能还会对环境造成二次污染。

近年来,元素单质半导体(比如硅、硫和磷等)得到了开发,可以作为太阳能-化学能转换的有效光催化剂<sup>[20]</sup>。这些单质催化剂具有来源广、价廉、易得等优点,是一类有发展前景的新型光催化剂。其中,磷元素(P)存在多种同素异形体,比如白磷、黑磷、红磷等。白磷具有低维分子结构,是活性最强的磷同素异形体。但它毒性和可燃性极强,无法直接使用,所以白磷通常作为制备其他磷同素异形体的起始材料。黑磷为层状结构的二维材料,具有优异的电学、光学和声子学特性,在电池、光伏器件和传感器等领域具有潜在的应用前景<sup>[21-25]</sup>。然而,商用黑磷的成本很高,而且制备条件苛刻(高温/高压),且产量较低。此外,长时间暴露在空气中的黑磷会表现出较低稳定性,限制了其实际使用价值。相比于白磷和黑磷,红磷则具备制备成本低、无毒性、来源广泛、稳定性好等优点,在材料科学领域更具有发展前景。在半导体性质方面,红磷具备较窄且可调节的禁带宽度(1.6~2.4 eV),可见光吸收范围可达700 nm,对太阳光的利用率高,因而更加适合可见光光催化技术<sup>[26]</sup>。

## 1 红磷简介

### 1.1 红磷同素异形体

红磷具有多种同素异形体,根据不同的晶型被命名为Type I~V型。I型为非晶态相,也就是商用红磷,被广泛应用于工业和日常生活。结晶相红磷包括II型(六角形)、III型(亚稳态)、IV型(纤维晶型)和V(Hittorf's)。非晶态相红磷(I型)自1847年发现以来,其化学结构一直未知,直到2019年才由Zhang等<sup>[27]</sup>利用扫描隧道显微镜和凝胶渗透色谱法确认了其线性无机聚合物的结构。1865年,Johann Wilhelm Hittorf首次在铅存在的环境下,将非晶态红磷在530°C的密封管中加热制备了具有结晶态结构的磷单质;1969年,Thurn等进一步确定了这种磷单质的晶体结构,并以“Hittorf's红磷”命名<sup>[28-29]</sup>。2005年,Ruck等<sup>[30]</sup>首次利用加热-冷却法,以碘作为催化剂,通过非晶红磷升华-凝华的变化过程,制备了纤维晶型的红磷,并对它的分子结构进行了研究。

在这些红磷的同素异形体中,对Hittorf's和纤维晶型红磷的研究较为广泛。两者的分子结构相似,都是由具有五边形截面的聚合管组成,而聚合管又是由3个不同的结构单元的规则序列组成,形成一个褶皱的阶梯结构(见图1)<sup>[31]</sup>。研究表明,

Hittorf's红磷和纤维晶型红磷都具有以下特点:磷原子的共价键和聚合链之间的范德华力是维持其分子结构的内力,这决定了红磷的能带结构,然而这些结构将导致相对较低的导电率和较弱的机械强度;它们都有层状结构,这可能为光催化带来新的应用潜力;无论哪个晶面优先暴露,磷原子都将直接与空气或者溶液接触而发生反应,这意味着磷原子和表面所吸附的分子(如染料或水)的接触对于进一步了解其光催化反应机理至关重要。另外,红磷的晶型和结构也会对光催化活性产生直接影响。例如,非晶态红磷在所有红磷的同素异形体中表现出最低的光催化活性;相比之下,结晶态红磷单质的光催化活性则得到明显提升<sup>[31]</sup>。

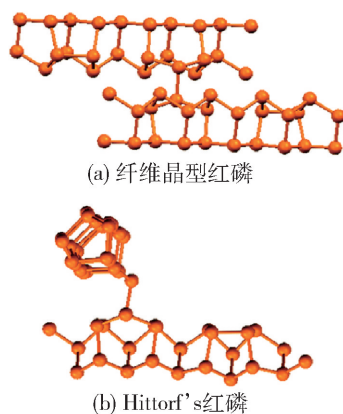


图1 纤维晶型红磷和Hittorf's红磷的分子结构<sup>[31]</sup>

Fig. 1 Molecular structure of fibrous phosphorus and Hittorf's phosphorus<sup>[31]</sup>

### 1.2 光催化机理和光催化特征

红磷的光催化作用机理(见图2):红磷的能带结构由高能级的导带(CB)和低能级的价带(VB)构成,两者之间的间隙为禁带宽度( $E_g$ )。在光的照射下,当光子的能量大于或等于红磷的禁带宽度时,可激发红磷价带上的光生电子( $e^-$ )跃迁到导带,同时价带上产生光生空穴( $h^+$ ),实现了光生电荷的有效分离。光生电子具有超强的还原性,可进一步与水发生还原反应制备氢气。同时,在红磷表面的溶解氧捕获光生电子变为超氧负离子( $O_2^-$ ),空穴吸附红磷表面氢氧根离子,将水氧化变为羟基自由基( $\cdot OH$ )。  $O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 都具有强氧化性,可以把有机物氧化成 $CO_2$ 和 $H_2O$ ,实现污染物降解。红磷作为一种新型的光催化剂,由于拥有稳定的物理化学性质、合适且可调节的禁带宽度(1.6~2.4 eV)、广泛的可见光吸收等光催化特征优势,在缓解环境和能源危机方面有着巨大的应用潜能。

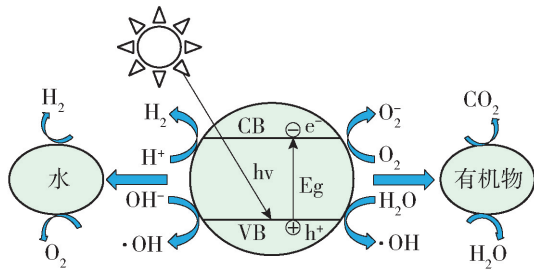


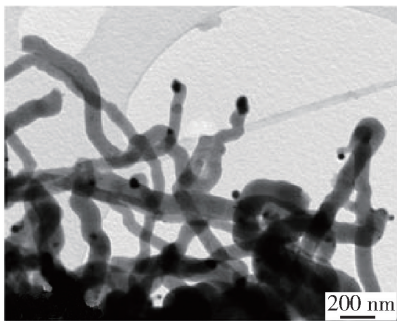
图2 光催化反应机理

Fig. 2 Mechanism of photocatalytic reaction

### 1.3 制备方法

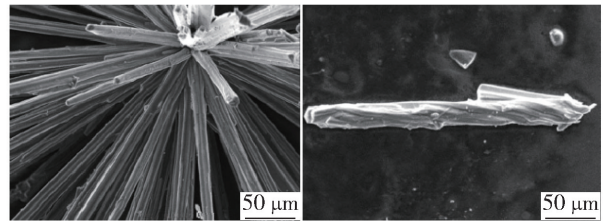
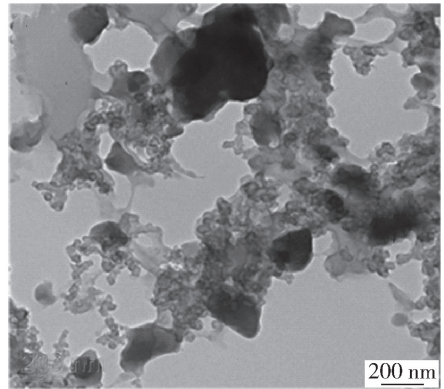
结晶态红磷的制备主要是通过化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 或球磨法将非晶相红磷进行转化得到。其中 CVD 法的应用更为广泛, 它是在真空环境下, 利用红磷固体受热后升华变为磷蒸汽, 之后冷却凝固结晶的物理过程得到结晶态红磷。

2009年, Winchester等<sup>[32]</sup>通过引入铋单质作为助催化剂, 利用CVD法成功制备了Type II晶型的红磷纳米线(见图3)。将白磷和表面附着铋粉的硅片放入密封的石英试管中, 通过控制煅烧温度(300~460℃)和时间(4~18h), 制得了不同长度和直径的红磷纳米线。其形貌结构的形成机制与碳纳米管的原位生长机制类似<sup>[33-36]</sup>, 金属铋成为了红磷纳米线生长的活性位点。

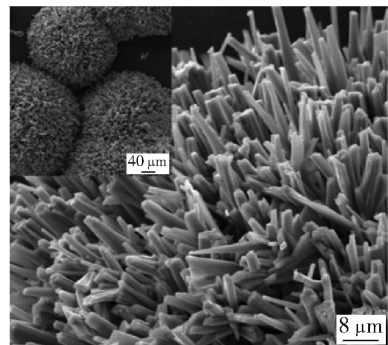
图3 红磷纳米线的透射电镜图<sup>[32]</sup>Fig. 3 TEM image of red phosphorus nanowires<sup>[32]</sup>

2013年, Eckstein等<sup>[37]</sup>以CuCl<sub>2</sub>为矿化剂, 通过CVD法制备了单相纤维晶型的红磷。在真空压力下将红磷和CuCl<sub>2</sub>放入石英玻璃管中密封, 并在马弗炉中550℃加热15h, 随后分别缓慢降温至275℃(75h)和室温(75h), 制得了纤维棒状的红磷样品(见图4)。

2015年, Yu等<sup>[38]</sup>采用球磨法, 在氩气环境下, 将商用红磷在不锈钢球磨机中以400 r/min的转速研磨1000 min, 制备了小粒径的Hittorf's红磷(见图5)。

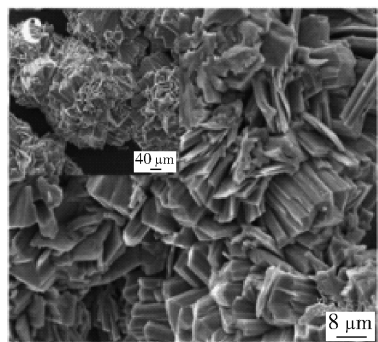
图4 在石英管壁上生长的纤维磷晶体的SEM图<sup>[37]</sup>Fig. 4 SEM pictures of fibrous phosphorus crystals grown as crystal bunches on the ampoule wall<sup>[37]</sup>图5 红磷/石墨烯复合材料的扫描电镜图<sup>[38]</sup>Fig. 5 SEM image of red phosphorus on the graphene<sup>[38]</sup>

2018年, Chen等<sup>[39]</sup>采用CVD法, 以碘单质作为助催化剂, 成功制备了棒状的纤维红磷(见图6)以及片状的Hittorf's红磷(见图7)。将商业红磷与碘混合放入真空密封的石英管中, 加热至893 K保持30 min, 随后分别缓慢降温至758 K(135 min)和室温(465 min), 最后在石英管的顶端和管壁上分别收集到了红色的纤维红磷和紫色的Hittorf's红磷。

图6 纤维棒状红磷的扫描电镜照片<sup>[39]</sup>Fig. 6 SEM image of fibrous red phosphorus rods<sup>[39]</sup>

## 2 红磷光催化剂的研究进展

近几年, 对于红磷在光催化技术的研究已经开始受到越来越多的关注, 近期的文献报道也证明了

图7 Hittorf's 红磷的扫描电镜图<sup>[39]</sup>Fig. 7 SEM image of Hittorf's phosphorus<sup>[39]</sup>

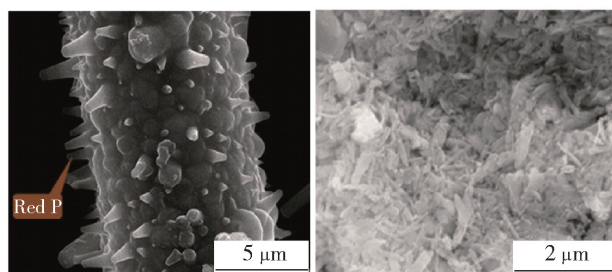
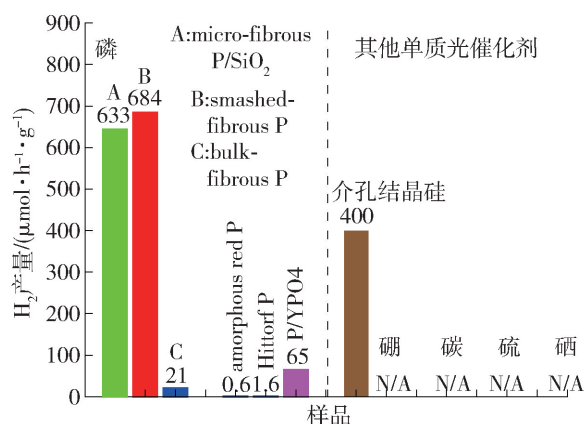
它在光催化能源转化和环境保护领域的巨大应用潜力。

## 2.1 光催化分解水制氢性能和机理研究

2012年,香港中文大学 Jimmy C. Yu 教授团队首次开发了新型的红磷单质光催化剂,具有较宽的可见光吸收范围和高效的光催化活性<sup>[40]</sup>. 研究表明,在可见光的照射下,红磷的光生电子可以通过光催化作用将水分解制备氢气,氢气的生成速率为  $0.08 \mu\text{mol}/\text{h}$ . 进一步通过理论计算证实了光生电子的还原能力,同时确认了红磷的 P 型半导体性质,为以红磷为基础的光催化剂应用于水分解制氢领域开辟了道路。

2016年,Hu 等<sup>[41]</sup>通过 CVD 法制备了 2 种小尺寸的纤维晶型的红磷催化剂,分别为亚微米尺寸的纤维红磷负载的  $\text{SiO}_2$  (micro-fibrous P/ $\text{SiO}_2$ , 见图 8(a)), 以及块状单相纤维红磷(smashed-fbrous P, 见图 8(b)), 作为光催化析氢半导体催化剂. 两者在可见光驱动下的产氢速率分别达到  $633 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$  和  $684 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ , 远远高于之前报道的非晶态红磷(amorphous red P) 和 Hittorf's P, 是当时单质光催化剂中的最高纪录(见图 9). 通过理论计算和光电化学性质分析,证实了纤维红磷的半导体性质以及纤维红磷结构中高的载流子浓度和高的电荷转移效率. 这一发现有利于进一步了解红磷的半导体性质,为单质光催化剂的进一步开发奠定了基础。

2016年,Ding 等<sup>[42]</sup>系统地研究了块状红磷和纳米尺寸红磷的电子结构、能带边缘、电荷迁移率以及光学性质. 理论计算结果表明无论是块状还是单层形式的红磷,都适用于光催化水分解制氢(见图 10). 其中,块状红磷作为一种间接带隙半导体,具有理想的带隙能 ( $1.99 \text{ eV}$ ), 拥有较强的光吸收能力,且具备合适的导带最小电势和价带最大电势. 该研究丰富了人们对元素单质半导体的认识,证明

图8 亚微米尺寸的纤维红磷负载的  $\text{SiO}_2$  以及块状单相纤维红磷的扫描电镜图<sup>[41]</sup>Fig. 8 SEM images of micro-fibrous P/ $\text{SiO}_2$  and smashed-fibrous P<sup>[41]</sup>图9 不同单质光催化剂的产氢活性对比<sup>[41]</sup>Fig. 9 Comparison of activity of photocatalytic hydrogen evolution on different elemental photocatalysts<sup>[41]</sup>

了红磷基催化剂在多个领域潜在的应用价值。

2016年,Shi 等<sup>[43]</sup>通过沉淀法制备了一系列新型红磷/CdS 复合光催化剂. 在可见光照射下,并以  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  作为空穴牺牲剂,评估了样品的光催化活性. 其中,磷物质的量比为 10% 的复合光催化剂具有最高的析氢速率 ( $923 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ ), 大约是纯的 CdS 样品的 2.53 倍,并展现出良好的光稳定性. 该复合材料高的光催化活性可以归因于红磷和 CdS 之间形成的异质结,促进了高效的电荷分离(见图 11). 这项工作不仅证明了红磷可以作为复合材料中的重要组分,提升复合材料中光生电荷的有效分离,还介绍了一种将红磷与金属硫化物半导体相复合的简单策略。

2017年,Jing 等<sup>[44]</sup>采用一步无模板 CVD 法,以单质非晶相红磷为起始原料,制备了红磷负载的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料. 研究表明,磷元素的掺杂可以弥补  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  化学结构的缺陷,抑制  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光生电荷

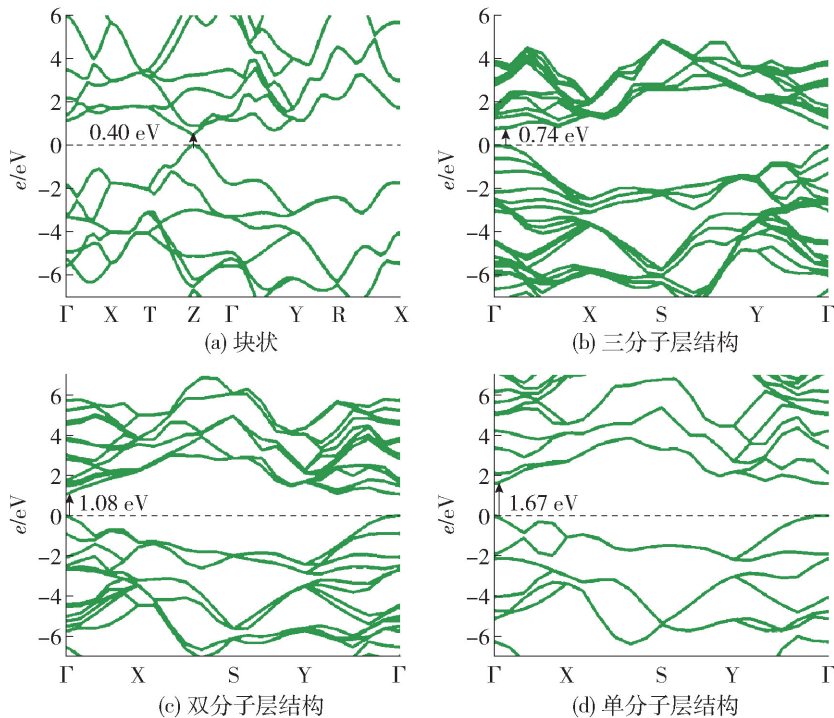


图 10 不同能带结构的红磷的 HSE06 计算函数<sup>[42]</sup>

Fig. 10 Calculated band structures of red phosphorus using the HSE06 functional

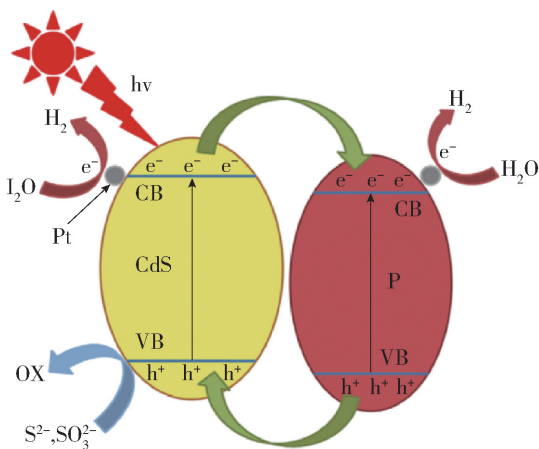


图 11 红磷/CdS 复合材料的光生电荷转移原理图<sup>[43]</sup>

Fig. 11 Schematic of photogenerated charge transfer in the red P/CdS system under visible light<sup>[43]</sup>

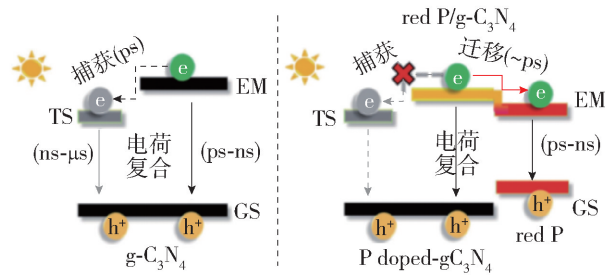


图 12 电荷转移示意图((左)纯  $g-C_3N_4$ , (右)红磷/ $g-C_3N_4$ )<sup>[44]</sup>

Fig. 12 Schematic representation of proposed charge trapping model in  $g-C_3N_4$  (left) and red P/ $g-C_3N_4$  (right)<sup>[44]</sup>

进入更深且失活的陷阱状态. 同时, 表面分布良好的红磷纳米片可进一步有效提取  $g-C_3N_4$  的光生电荷, 显著延长  $g-C_3N_4$  中活性电荷的寿命, 使其在可见光下具有优越和稳定的光催化析氢活性 ( $2565 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ), 大约是纯  $g-C_3N_4$  的 6 倍. 红磷与  $g-C_3N_4$  之间的化学键是增强析氢速率的关键 (见图 12). 红磷与  $g-C_3N_4$  的有效复合, 缩小了  $g-C_3N_4$  的带隙, 拓宽了可见光吸收范围, 增强了电荷转移, 从而阻碍了光生电子和空穴的复合.

2017 年, Zhao 等<sup>[45]</sup> 采用逐步沉积的方法制备了一系列红磷/二硫化钼/ $g-C_3N_4$  三元复合材料. 当红磷和二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 的负载量质量分数分别为 3.18% 和 0.52% 时, 展现出最高的析氢速率 ( $257.9 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ), 此值大约是在相同条件下纯  $g-C_3N_4$  的 197 倍. 此三元复合材料展现出的高活性是由 3 种组分之间的协同效应造成的 (见图 13), 即红磷的负载抑制了  $g-C_3N_4$  电荷的复合, 二硫化钼的存在加速了样品的电荷分离和转移.

2018 年, Zhang 等<sup>[46]</sup> 采用水热法, 制备了非晶态红磷负载的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (ZIS) 花状微球结构. 在可见光照射下, 磷负载质量分数为 1% 的 ZIS 展现出最

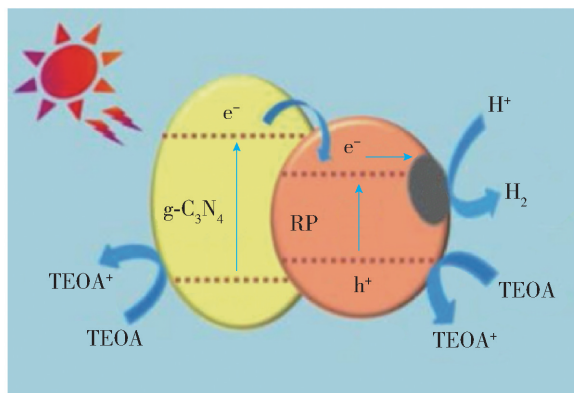


图 13 红磷/二硫化钼/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  三组分催化剂的光催化产氢机理<sup>[45]</sup> (TEOA: 三乙醇胺)

Fig. 13 Mechanism of photocatalytic hydrogen production of red P/ $\text{MoS}_2$ / $g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[45]</sup>

佳的产氢活性. 这是由于磷的加入不仅可以拓宽催化剂在可见光波长内的响应范围, 而且可以促进光生电子和空穴的有效分离和转移(见图 14).

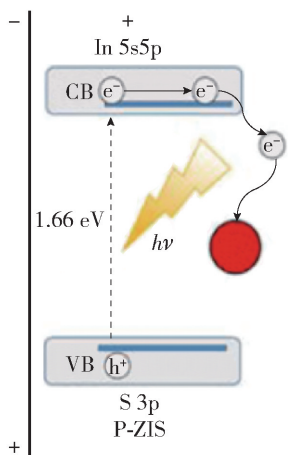


图 14 在可见光照射下红磷负载的 ZIS (P-ZIS) 的光催化机理<sup>[46]</sup>

Fig. 14 Photocatalytic mechanism of ZIS (P-ZIS) system under visible light irradiation<sup>[46]</sup>

2018年, Chen等<sup>[47]</sup>在真空条件下采用简单的煅烧法制备了一系列氧化锌/红磷异质结光催化剂, 展现出了优异的光催化析氢活性. 研究表明, 当红磷掺杂量为5%时, 氧化锌/红磷复合材料的产氢量达到最优值( $594.30 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ), 与纯氧化锌相比提高了20.8倍(见图15). 该催化剂光催化活性的提高, 可归因于光生电子和空穴在氧化锌和红磷的异质结界面上的快速转移和有效分离, 从而延长了载流子的有效寿命.

2019年, Liu等<sup>[48]</sup>采用一步湿化学法, 成功制备出红磷/黑磷Z型异质结光催化剂. 在不使用牺

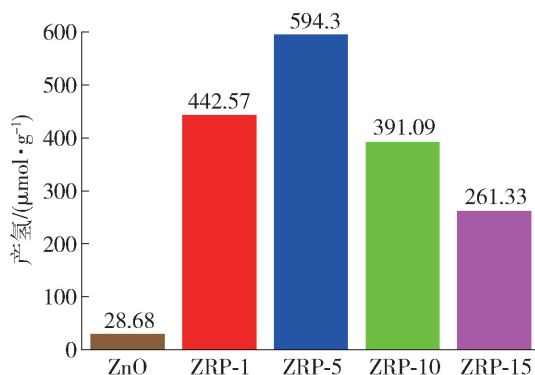


图 15 不同红磷含量的氧化锌/红磷异质结光催化剂在6 h内的光催化产氢性能对比<sup>[47]</sup>

Fig. 15 Comparison of photocatalytic hydrogen production performance of zinc oxide/red phosphorus heterojunction photocatalysts with different red phosphorus content in 6 h<sup>[47]</sup>

牲剂的情况下, 可在可见光下将水分解为氢气和氧气, 实现了水的全分解. 红磷与黑磷合适的能带结构以及两者之间形成的紧密的界面接触, 提高了光生电子和空穴的有效分离和迁移, 促进了其光催化活性的提升. 该研究提供了一个简单的一步合成红磷/黑磷光催化异质结的方法, 证明了其在光催化全解水方面的应用潜能.

2019年, Liu等<sup>[49]</sup>通过CVD法在铋纳米液滴的存在下制备了单晶红磷微米带, 首次在纯结晶态单质红磷中观察到光致电荷极化效应. 在光催化系统中, 电子结构、电荷转移与光子利用和催化活性密切相关, 电荷极化可以促进载流子的转移从而加速化学反应. 该材料光催化产氢速率为 $513.3 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ (见图16), 大约是无定型红磷( $49.2 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ )的10倍. 这项工作为今后基于红磷的高效光催化装置和系统的发展提供了新思路.

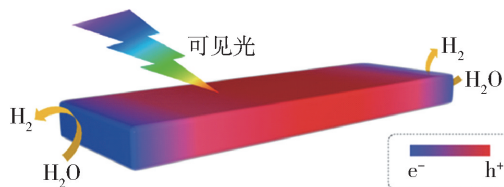


图 16 红磷微米带的电荷极化结构及产氢机理<sup>[49]</sup>

Fig. 16 Charge polarization structure and hydrogen production mechanism of red phosphorus microbelts<sup>[49]</sup>

2019年, Liu等<sup>[50]</sup>首次采用原位水热法, 以纳米级红磷和氯化镍为原料, 制备了氯化镍/红磷异质结复合材料, 此异质结具有良好的界面接触和稳定性. 纯红磷的表面边缘是光催化反应位点, 在可见

光照射下,磷化镍质量分数为3%的磷化镍/红磷样品的析氢速率为 $2\ 183\ \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,是铂负载红磷样品的2.95倍,是纯红磷的7.41倍。磷化镍的引入可以提高红磷捕获可见光的能力和加速电荷分离的能力,从而增强光催化强度,提供更加优异的光催化析氢性能。

2019年,Zhu等<sup>[51]</sup>利用CVD法,成功将Hittorf's红磷负载在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上(PCN)。在可见光照射下,该复合材料展现出了优异的光催化活性(见图17)。研究表明,生长在PCN上的红磷纳米棒可以提高可见光吸收范围。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与红磷之间的N键可以加速 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 向红磷纳米棒的光生电子转移,加速了光生电子和空穴的分离,从而提高光催化活性。

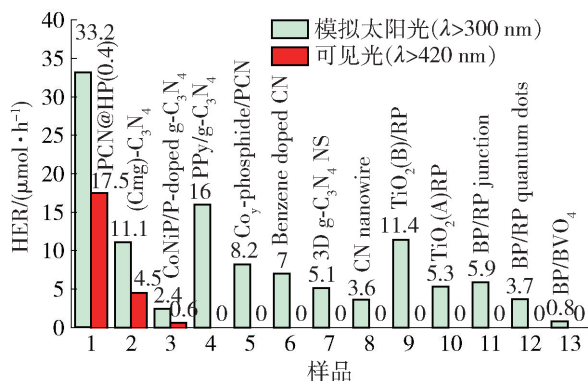


图17 红磷负载的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和其他磷基光催化剂在不同波长照射下的析氢催化活性对比<sup>[51]</sup>

Fig. 17 Comparison of photocatalytic hydrogen production activity of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  supported by red phosphorus and other phosphorous-based photocatalysts under different wavelength irradiation<sup>[51]</sup>

## 2.2 光催化污染物降解

2014年,Shen等<sup>[52]</sup>采用“胶囊”CVD法,制备了直径为 $150\ \text{nm} \sim 2\ \mu\text{m}$ 的纤维晶型红磷。在可见光照射下,该材料表现出优异的罗丹明B的降解活性。研究表明,纤维红磷优异的光催化活性可归因于其对可见光较宽的吸收范围,以及纤维红磷自身的层状结构更有利于光生电子和空穴的有效分离。

2018年,Ren等<sup>[53]</sup>采用水热法和超声处理法制备了具有大比表面积的红磷光催化剂。相比于商业红磷,该催化剂表现出了优异的罗丹明B和对硝基苯酚的降解活性。提高的光催化活性可归因于该催化剂比表面积的提高,有效增强了材料表面的物理吸附能力,增加了反应活性位点。

2019年,Zhang等<sup>[54]</sup>用纯化后的商业红磷作为起始原料,利用CVD法,在钛铂上制得了红磷薄膜,

该薄膜表面由一个个不规则的金字塔阵列所组成,且对1,3-二苯基异苯并咪唑表现出优异的降解活性。研究表明,优异的降解性能可归因于该材料在近红外区域有很强的光吸收和光催化活性。这项工作为在低压条件下制备非金属催化剂提供了有效途径。

2019年,Roshith等<sup>[55]</sup>利用CVD法制备了海胆状形貌的纤维晶型红磷,其最佳带隙为 $1.9\ \text{eV}$ ,具有良好的可见光吸收范围。通过在可见光下对大肠杆菌进行失活处理,纤维晶型红磷表现出良好的光催化除菌活性,30 min内可使大肠杆菌完全失活。该研究表明红磷在处理污水中的常见细菌方面具有潜在的应用价值,为水中污染物的处理提供了新途径。

## 2.3 非光催化领域的应用研究

红磷在材料领域还被广泛作为复合材料中的重要组分,与其他材料相复合形成具有高活性的复合催化剂,应用于钠离子电池和锂离子电池等领域。

2013年,Kim等<sup>[56]</sup>采用球磨法首次制备了非晶红磷/碳复合材料,作为钠离子电池的阴极材料。该复合材料具有高的还原能力、良好的传递电荷能力以及优良的可循环性能。研究表明,非晶红磷的电化学性质与化学电导率以及在碱化与脱碱过程中的体积变化密切相关,适用于钠离子电池的负极材料,为红磷应用于电化学领域做出重大贡献。

2014年,Li等<sup>[57]</sup>制备了红磷/多孔碳纳米纤维的自支撑材料,作为锂离子电池的阴极材料。该材料具有良好的循环能力和导电性能,这主要归因于该复合材料特殊的结构设计。在循环过程中,多孔碳纳米纤维的空隙可以有效地容纳晶体红磷的体积电荷,使其不暴露于电解液中从而保持稳定。该类型的自支撑电极为改善绝缘电极材料在锂电池或储能系统中的电化学性能提供了良好的应用前景。

2015年,Zhu等<sup>[58]</sup>通过蒸发冷凝法制备了红磷/碳纳米复合材料,应用于钠离子电池的阴极材料。该材料具有高的稳定性和导电性,呈现出高的钠离子储存容量与长期循环稳定性能。红磷与碳的均匀复合,提高了复合材料的导电效率。

2016年,Gao等<sup>[59]</sup>采用蒸汽再分配策略,制备了碳/红磷/石墨烯气凝胶复合材料,使粒径为 $10 \sim 20\ \text{nm}$ 的红磷纳米颗粒均匀分布在该复合材料上。该材料作为钠离子电池的阳极材料,表现出高的循环稳定性。这是由于红磷纳米粒子被有效地保留在多孔结构内部,不直接暴露于电解液中,使其在后续充电或者放电过程中保持了良好循环稳定性。

### 3 结论与展望

本综述对红磷的物化性质、制备方法以及在光催化水分解制氢和有机污染物降解等方面的研究做了阐述。总结了红磷在结构、晶型、光响应范围、禁带宽度、电荷迁移率、光催化产氢、降解等方面的出色研究工作。红磷由于其独特的物化性质,以及其对可见光广泛的吸收范围,在光催化环境净化和能源转化领域具备潜在的应用价值。对于新型红磷单质光催化剂及其复合材料的研究和机理探索也被认为是今后5~10年在光催化技术领域非常重要的研究课题之一。

红磷光催化技术在近几年已经取得了较大的发展,但仍然存在一些关键问题需要深入研究和突破。因此,对今后研究高活性的红磷光催化剂进行了以下几点展望:

1) 需通过实验制备方法的改善和创新,提高红磷的产率和纯度,同时完善其他新型晶型结构和形貌的红磷的制备。

2) 红磷的开发和研究还处于起步阶段,其整体的光催化性能还有很大的提升空间,需要进一步优化和提高。

3) 对于红磷的光催化反应作用机制的研究仍然欠缺。与传统化合物光催化剂相比,单质光催化剂在结构上存在特殊性,这意味着单质光催化剂可能存在不同于化合物光催化剂的光催化反应动力学过程。因此,为了能更有效地提升红磷的光催化活性,应及时填补其反应机理研究的空缺,从根本上找到提高其活性的解决方案。

#### 参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, ZHANG X, TRYK D A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena [J]. Surface Science Report, 2008, 63(12): 515-582.
- [2] ZHENG N C, OUYANG T, CHEN Y B, et al. Ultrathin CdS shell-sensitized hollow S-doped CeO<sub>2</sub> spheres for efficient visible-light photocatalysis [J]. Catalysis Science & Technology, 2009, 9(6): 1357-1364.
- [3] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials [J]. Chemical Review, 2014, 114(19): 9919-9986.
- [4] MALATO S, IBANEZ P F, MALDONADO M I, et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends [J]. Catalysis Today, 2009, 147(1): 1-59.
- [5] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(6): 37-38.
- [6] LINSEBIGLER A L, LU G L, YATES J T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735-758.
- [7] HU Y S, KLEIMAN S A, FORMAN A J, et al. Pt-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films active for photoelectrochemical water splitting [J]. Chemistry of Material, 2008, 20(12): 3803-3805.
- [8] HARA M, KONDO T, KOMODA M, et al. Cu<sub>2</sub>O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation [J]. Chemical Communications, 1998, 3: 357-358.
- [9] HASHIMOTO K, IRIE H, FUJISHIMA A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(12): 8269-8285.
- [10] NIU M T, HUANG F, CUI L F, et al. Hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalysis of SnO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor nanoheterostructures [J]. ACS Nano, 2010, 4(2): 681-688.
- [11] XU L, JIANG L P, ZHU J J. Sonochemical synthesis and photocatalysis of porous Cu<sub>2</sub>O nanospheres with controllable structures [J]. Nanotechnology, 2009, 20(4): 045605.
- [12] WANG J J, FANG T, ZHANG L, et al. Effects of oxygen doping on optical band gap and band edge positions of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> photocatalyst: A GGA + U calculation [J]. Journal of Catalysis, 2014, 309: 291-299.
- [13] CHEN S S, SHEN S, LIU G J, et al. Interface engineering of a CoO<sub>x</sub>/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> photocatalyst for unprecedented water oxidation performance under visible-light irradiation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(10): 3047-3051.
- [14] CHEN S S, QI Y, DING Q, et al. Magnesia interface nanolayer modification of Pt/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> for promoted photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation [J]. Journal of Catalysis, 2016, 339: 77-83.
- [15] JIANG Y H, LIU P P, CHEN Y C, et al. Construction of stable Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> metal/non-metal nitride hybrids with enhanced visible-light photocatalysis [J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 392-403.
- [16] YAN H J, YANG J H, MA G J, et al. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst [J]. Journal of



- Catalysis, 2009, 266(2): 165-168.
- [17] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Synergetic effect of MoS<sub>2</sub> and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(15): 6575-6578.
- [18] REUTERGARDH L B, LANGPHASUK M. Photocatalytic decolorization of reactive azo dye: a comparison between TiO<sub>2</sub> and CdS photocatalysis [J]. Chemosphere, 1997, 35(3): 585-596.
- [19] LI Q, ZHANG N, YANG Y, et al. High efficiency photocatalysis for pollutant degradation with MoS<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures [J]. Langmuir, 2014, 30(29): 8965-8972.
- [20] LI D H, LI J J, JIN Q W, et al. Photocatalytic reduction of Cr (VI) on nano-sized red phosphorus under visible light irradiation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 537: 256-261.
- [21] LI L K, YU Y J, YE G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 372-377.
- [22] TRAN V, SOKLASKI R, LIANG Y F, et al. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus [J]. Physical Review, 2014, 89(23): 235319.
- [23] YUAN H T, LIU X G, AFSHINMANESH F, et al. Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p-n junction [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(8): 707-713.
- [24] BUSCEMA M, GROENENDIJK D J, STEELE B G A, et al. Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors [J]. Nano Letters, 2014, 14(6): 3347-3352.
- [25] QIAO J S, KONG X H, HU J X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus [J]. Nature Communications, 2014, 5: 4475.
- [26] HAN X P, HAN J P, LIU C, et al. Promise and challenge of phosphorus in science, technology, and application [J]. Advanced Functional Material, 2018, 28(45): 1803471.
- [27] ZHANG S, QIAN H J, LIU Z H, et al. Towards unveiling the exact molecular structure of amorphous red phosphorus by single-molecule studies [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(6): 1659-1663.
- [28] BACHHUBER F, APPEN J V, DRONSKOWSKI R, et al. The extended stability range of phosphorus allotropes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(43): 11629-11633.
- [29] THURN V H, KREBS H. Uber struktur und eigenschaften der halbmetalle. XXII. die kristallstruktur des hittorfschen phosphors [J]. Acta Crystallographica, 1969, 25: 125-135.
- [30] RUCK M, HOPPE D, WAHL B, et al. Fibrous red phosphorus [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(46): 7616-7619.
- [31] HU Z F, SHEN Z R, YU J C. Phosphorus containing materials for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Green Chemistry, 2017, 19(3): 588-613.
- [32] WINCHESTER R A L, WHITBY M, SHAFFER M S P. Synthesis of pure phosphorus nanostructures [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(20): 3616-3621.
- [33] KANG X H, MAI Z B, ZOU X Y, et al. A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode [J]. Analytical Biochemistry, 2007, 363(1): 143-150.
- [34] MANCHADO M A, VALENTINI L, BIAGIOTTI J, et al. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing [J]. Carbon, 2005, 43(7): 1499-1505.
- [35] KUAN H C, MA C C M, CHANG W P, et al. Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(11): 1703-1710.
- [36] HUANG J J, JIANG Z Y. The preparation and characterization of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/carbon nano-tubes for lithium ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(26): 7756-7759.
- [37] ECKSTEIN N, HOHMANN A, WEIHRICH R, et al. Synthesis and phase relations of single-phase fibrous phosphorus [J]. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2013, 639(15): 2741-2743.
- [38] YU Z X, SONG J X, GORDIN M L, et al. Phosphorus-graphene nanosheet hybrids as lithium-ion anode with exceptional high-temperature cycling stability [J]. Advanced Science, 2015, 2(1/2): 1400020.
- [39] CHEN Z Y, ZHU Y, WANG Q, et al. Fibrous phosphorus: a promising candidate as anode for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2019, 295: 230-236.
- [40] WANG F, NG W K H, YU J C, et al. Red phosphorus: an elemental photocatalyst for hydrogen formation from

- water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111: 409-414.
- [41] HU Z F, YUAN L Y, LIU Z F, et al. An elemental phosphorus photocatalyst with a record high hydrogen evolution efficiency [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(33): 9580-9585.
- [42] DING K N, WEN L L, HUANG S P, et al. Electronic properties of red and black phosphorous and their potential application as photocatalysts [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(84): 80872-80884.
- [43] SHI Z S, DONG X F, DANG H F. Facile fabrication of novel red phosphorus-CdS composite photocatalysts for H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(14): 5908-5915.
- [44] JING L, ZHU R X, PHILLIPS D L, et al. Effective prevention of charge trapping in graphitic carbon nitride with nanosized red phosphorus modification for superior photo (electro) catalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(46): 1703484-1703493.
- [45] ZHAO H, SUN S N, WU Y, et al. Ternary graphitic carbon nitride/red phosphorus/molybdenum disulfide heterostructure: an efficient and low cost photocatalyst for visible-light-driven H<sub>2</sub> evolution from water [J]. *Carbon*, 2017, 119: 56-61.
- [46] ZHANG X Y, DING S P, LUO X X, et al. Engineering amorphous red phosphorus onto ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hollow microspheres with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2018, 232: 78-81.
- [47] CHEN J Q, HUANG S L, LONG Y J, et al. Fabrication of ZnO/red phosphorus heterostructure for effective photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from water splitting [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(10): 835-846.
- [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] LIU Y, HU Z F, YU J C. Liquid bismuth initiated growth of phosphorus microbelts with efficient charge polarization for photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 247: 100-106.
- [50] LIU E Z, QI L L, CHEN J B, et al. In situ fabrication of a 2D Ni<sub>2</sub>P/red phosphorus heterojunction for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 115: 27-36.
- [51] ZHU Y K, LV C X, YIN Z C, et al. [001]-oriented Hittorf's phosphorus nanorods/polymeric carbon nitride heterostructure for boosting wide-spectrum-responsive photocatalytic hydrogen evolution from pure water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58: 2-8.
- [52] SHEN Z R, HU Z F, WANG W J, et al. Crystalline phosphorus fibers: controllable synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(23): 14163-14167.
- [53] REN Z P, LI D H, XUE Q, et al. Facile fabrication nano-sized red phosphorus with enhanced photocatalytic activity by hydrothermal and ultrasonic method [J]. *Catalysis Today*, 2020, 340: 115-120.
- [54] ZHANG Q, LIU X M, TAN L, et al. A near infrared-activated photocatalyst based on elemental phosphorus by chemical vapor deposition [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 258: 117980.
- [55] ROSHITH M, KUMAR M S, KUMAR A K N, et al. Urchin-like fibrous red phosphorus as an efficient photocatalyst for solar-light-driven disinfection of *E. coli* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2019, 384: 112034.
- [56] KIM Y J, PARK Y, CHOI A, et al. An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(22): 3045-3049.
- [57] LI W H, YANG Z Z, JIANG Y, et al. Crystalline red phosphorus incorporated with porous carbon nanofibers as flexible electrode for high performance lithium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2014, 78: 455-462.
- [58] ZHU Y J, WEN Y, FAN X L, et al. Red phosphorus-single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 3254-3264.
- [59] GAO H, ZHOU T F, ZHENG Y, et al. Integrated carbon/red phosphorus/graphene aerogel 3D architecture via advanced vapor-redistribution for high-energy sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Material*, 2016, 6(21): 1601037.

(责任编辑 张 蕾)