

低维黑磷的合成及其抗氧化研究

王琴, 余夏辉, 符明富, 邓书康, 冯小波, 杨雯*, 杨培志**

云南师范大学可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500

摘要 二维黑磷(2D-BP)和黑磷量子点(BP-QDs)等低维黑磷材料在结构和光电性能方面表现出巨大的潜在应用价值,但其仍面临着合成不可控和抗氧化性差等问题。通过引入微波法实现了低维黑磷的简便、低成本合成;研究了微波退火温度和退火时间对低维黑磷结构、形貌和光致发光性能的影响;通过原子层沉积法在 BP-QDs 样品表面沉积氧化铝(Al_2O_3)保护层,研究了 Al_2O_3 薄膜厚度对 BP-QDs 抗氧化性的影响。结果表明:随着微波退火温度的增加,量子点尺寸逐渐减小,光致发光发射峰出现蓝移,这说明反应温度会影响材料的尺寸,进而影响其带隙和光致发光特性;当微波退火时间持续增加时,黑磷纳米片被逐渐剥离并形成 BP-QDs;当微波退火温度和时间分别为 250 °C 和 4 h 时,BP-QDs 分布均匀且尺寸更小;随着 Al_2O_3 膜厚的增加,保护性能越来越好;当 Al_2O_3 薄膜厚度为 20 nm 时,BP-QDs 在空气中的抗氧化性最佳。

关键词 材料;二维黑磷;黑磷量子点;微波法;原子层沉积法;抗氧化

中图分类号 TB321

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1016001

Synthesis and Antioxidation of Low-Dimensional Black Phosphorus

Wang Qin, Yu Xiahui, Fu Mingfu, Deng Shukang, Feng Xiaobo, Yang Wen*, Yang Peizhi**

Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, Yunnan, China

Abstract Low-dimensional black phosphorus materials, such as two-dimensional black phosphorus (2D-BP) and black phosphorus quantum dots (BP-QDs), show great potential application value in structural and photoelectric properties. However, they are still faced with problems including uncontrollable synthesis and poor antioxidation performance. In this research, the simple and low-cost synthesis of low-dimensional black phosphorus was achieved by the microwave method. The effects of microwave annealing temperature and annealing time on the structure, morphology, and photoluminescent properties of such black phosphorus were studied. An aluminium oxide (Al_2O_3) protective layer was deposited on the surface of BP-QDs samples through atomic layer deposition, and the influence of Al_2O_3 film thickness on the antioxidation performance of BP-QDs was investigated. The results show that the size of the quantum dots gradually decreases as the microwave annealing temperature rises and the photoluminescence emission peak exhibits blue shift, which demonstrates that the reaction temperature affects the size of the material and then affects the band gap and photoluminescent properties of the material. The black phosphorous nanosheets are gradually peeled off to form BP-QDs as the microwave annealing time increases. The BP-QDs are uniformly distributed and smaller in size when the microwave annealing temperature and time are 250 °C and 4 h, respectively. In addition, a thicker Al_2O_3 film offers better protection. Specifically, BP-QDs present the optimal antioxidation performance in the atmosphere when the thickness of the Al_2O_3 film is 20 nm.

Key words materials; two-dimensional black phosphorus; black phosphorus quantum dots; microwave method; atomic layer deposition; antioxidation

收稿日期: 2021-09-23; 修回日期: 2021-10-08; 录用日期: 2021-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(U1802257)、云南省高校科技创新团队资助计划

通信作者: *wenyang1972@hotmail.com; **pzhyang@hotmail.com

1 引言

低维材料因具有独特的光学、电子及热学性质而备受青睐,研究人员主要针对制备合成途径及其在生物工程、能源电气、催化等领域上的应用进行研究^[1-3]。其中,二维黑磷因具有较高的载流子迁移率(约 $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[4]、高开关比(约 10^4)^[5]和带隙可调^[6]等特点而受到广泛关注^[7-9]。目前,黑磷材料仍面临着合成成本高、抗氧化性差和不够稳定等问题^[10-13],因此有必要对上述问题进行深入研究^[14-16]。

低维黑磷的制备方法大致可分为 4 类:机械剥离法、化学气相沉积法、液相剥离法和溶剂热合成法。其中机械剥离法、化学气相沉积法操作简便,但产量较低,不易合成 BP-QDs。液相剥离法分为超声法、电化学法和剪切法。超声法操作简便,应用广泛,但耗时较长,Brent 等^[17]用时 24 h 制备出厚度不等的低维黑磷;电化学法的仪器便宜,可用电压实现精准控制,但产量极低^[18];剪切法对设备要求低,操作简便,但得到的低维黑磷材料厚度不均,尺寸不一^[19]。溶剂热合成法主要应用于制备 BP-QDs,已成功制备出尺寸小于 3 nm 的黑磷量子点,但很少有采用溶剂法制备单纯 2D-BP 的报道,大部分报道均关于制备 2D-BP 与 BP-QDs 混合材料^[20]。本文引入微波法制备低维黑磷,该方法是对单纯溶剂热合成法的一种改进,微波法具有操作简便、加热快、热场均匀、热能利用率高和反应稳定等优点。同时,微波法不易引入杂质,制备出的尺寸较大、厚度较薄的 2D-BP 十分有利于其在器件上的应用。黑磷剥离过程不仅需要破坏层间的范德瓦尔斯力,还需要保护层内的共价键不受破坏。本文通过优化微波法剥离块状黑磷的合成条件,成功获得形貌尺寸较为均匀

的 2D-BP,并制备出具有潜在应用价值的 BP-QDs。

此外,低维黑磷具有尺寸较小、厚度较薄、表面存在孤对电子、亲水性强和易氧化性等特点^[4,21-23],导致低维黑磷的稳定性较差,简单制备出的低维黑磷难以长时间存在,因此其在电子和光学器件等方面的应用面临巨大挑战^[24-25]。为此,研究者们开展了大量研究,以解决这一问题。最常见的方法是给黑磷表面覆盖一层保护膜,如 h-BN、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BN}$ 、 Al_2O_3 等,以避免或者减少黑磷与空气的接触^[26];另外一种方法是对黑磷进行掺杂,如取代掺杂、插层掺杂、表面电荷转移掺杂和静电载流子掺杂,掺杂不仅可能提高黑磷的抗氧化能力,还是优化材料电子、光学或其他独特性能的有效方法^[27];此外,研究者们还开发出许多黑磷类似物,如 Te, SnS 等^[28]。本文采用直接保护法提升低维黑磷的稳定性,分别采用微波退火和原子层沉积方法对 2D-BP 及 BP-QDs 表面进行抗氧化处理,并研究了工艺参数对其稳定性的影响。

2 实验方法

2D-BP 的微波合成:如图 1 所示,将块体黑磷(质量分数是 99.998%,南京先丰纳米材料科技有限公司)放入氮气保护的手套箱(Super1220 型,上海米开罗那机电技术有限公司)内,研磨至细小颗粒,取 10 mg 该颗粒,通过继续研磨得到粉末黑磷。将粉末黑磷转移至烧瓶中,加入 20 mL 二甲基亚砷(99.99%,阿拉丁)后,将其置于超声清洗机(CJ-100SD 型,深圳市超洁科技实业有限公司)中超声清洗 30 min,待分散均匀后转移至微波合成仪[Initiator+型,拜泰齐贸易(上海)有限公司]中,设置温度为 $175 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 4 h。反应结束后将混合液装入离心管中,以 3000 r/min 的转速离心 15 min

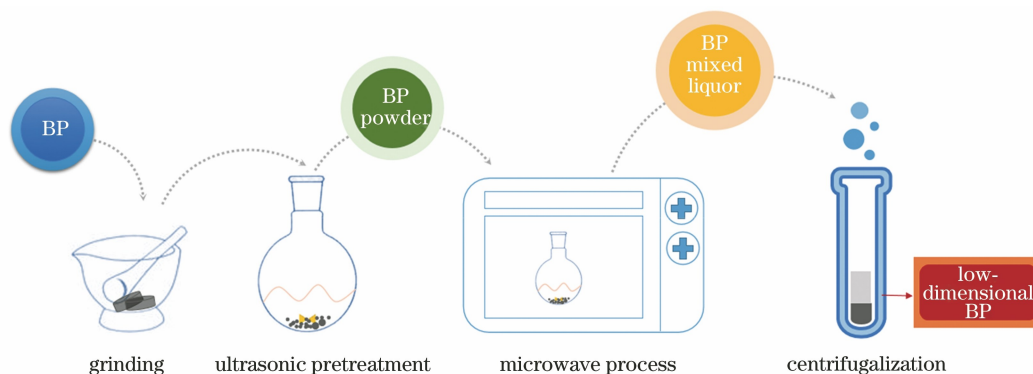


图 1 低维黑磷合成示意图

Fig. 1 Synthesis diagram of low-dimensional black phosphorus

(TD4A 型离心机, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司), 取上层清液, 再以 6000 r/min 的转速离心 15 min, 去除上清液, 得到 2D-BP。

BP-QDs 的微波合成: 取 10 mg 黑磷置于研钵中, 加入二甲基亚砜 20 mL, 研磨 15 min 后将其转移至烧瓶中, 再放入超声清洗仪中超声 30 min, 使其分散均匀。此后, 将该混合液置于微波合成仪中, 设置相应的反应温度和反应时间, 待反应完成后, 将混合液在 10000 r/min 下离心 20 min, 取上层清液保存备用。

2D-BP 的微波退火处理: 取 2D-BP 样品, 在真空中将其旋涂于硅片表面 (KW-4A 型旋涂仪, 中国科学院微电子研究所; 单面抛光硅片, 浙江立晶硅材

料有限公司) 并转移至微波材料学工作站石英管内, 将石英管密封后抽真空到 8 Pa 以下, 分别设置对应的退火温度 (150, 200, 250, 300 °C), 退火 30 min, 降温后将样品取出, 置于大气环境中保存 7 d 后对样品进行 XPS 表征。

BP-QDs 的原子层沉积薄膜保护法处理: 取所制得的 BP-QDs 悬浮液, 将其在真空中旋涂在硅片上, 并将样品放入原子层沉积设备中 (R-200 型, PICOSUN 公司, 芬兰), 参数设置如表 1 所示, 以三甲基铝为铝源, 以超纯水为氧源制备 Al_2O_3 薄膜。沉积结束后, 将表面覆盖 Al_2O_3 薄膜的 BP-QDs 样品置于空气中静置 15 d 后进行 XPS 表征。

表 1 制备 Al_2O_3 薄膜抗氧化层时原子层沉积设备参数

Table 1 Parameters of atomic layer deposition equipment for preparing Al_2O_3 film antioxidant layers

Parameter	Value	Parameter	Value
Chamber temperature / °C	200	Cycle index	84,167,250,334
Flow rate of water / (mL·min ⁻¹)	150	Flow rate of trimethylaluminum / (mL·min ⁻¹)	120
Pulse time / s	0.2	Purging time / s	5.0

3 分析与讨论

3.1 低维黑磷的制备探索

图 2(a) 和图 2(b) 分别为 2D-BP 的 SEM 和

TEM 图, 从图中可知, 微波法制备的 2D-BP 分布均匀, 且大部分为长方形结构。经统计测量可得, 2D-BP 纳米片的长约为 400 nm, 宽约为 200 nm。此外, 样品的透明度较高, 表明样品的厚度较薄。图 2(c)

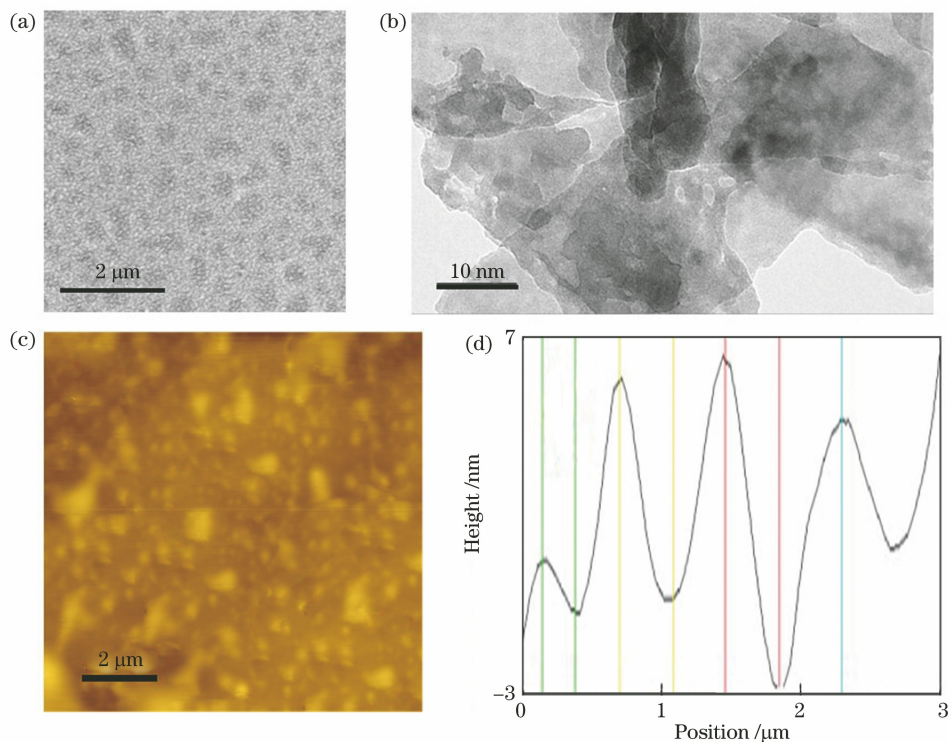


图 2 2D-BP 样品的 SEM 图、TEM 图、AFM 图 and 高度统计图。(a) SEM 图; (b) TEM 图; (c) AFM 图;

(d) 高度统计图 (图中竖线表示峰值所处的相对位置)

Fig. 2 SEM image, TEM image, AFM image, and height statistics charts of 2D-BP sample. (a) SEM image; (b) TEM image; (c) AFM image; (d) height statistics charts of 2D-BP sample (vertical lines in figure indicate relative positions of peaks)

和图 2(d)分别为 2D-BP 的 AFM 图和高度统计图。样品的平均厚度约为 7 nm, 除去基底后, 根据单层黑磷厚度为 0.53 nm, 计算得到该样品约有 12 层^[29]。综上所述, 通过微波法可制备出平面尺寸较大(400 nm × 200 nm)和厚度(7 nm)较小的 2D-BP 纳米片。

从制备 BP-QDs 的过程中可知, 当合成温度为

150 °C 时, 只能制备出形貌不规则的大块黑磷片; 当温度增至 175 °C 时, 样品为较规则的 2D-BP; 但当温度增至 200 °C 及以上时, 有 BP-QDs 形成。图 3(a)~(e)分别为 BP-QDs 的 TEM 图、尺寸统计图、晶格条纹图、AFM 图及高度统计图。由图 3(a)和图 3(b)可知, BP-QDs 的直径大小与温度负相关, 当

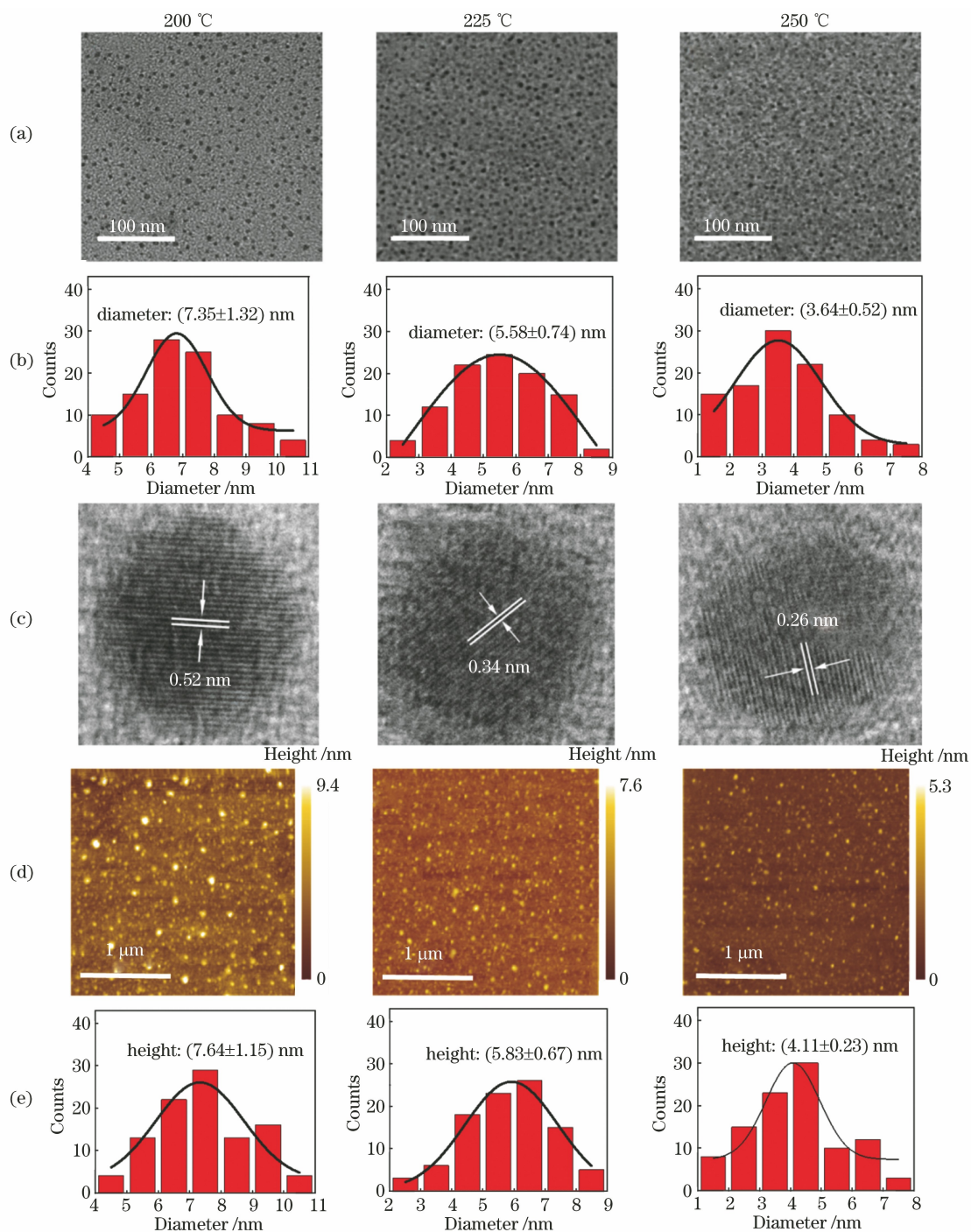


图 3 BP-QDs 的 TEM 图、尺寸统计图、晶格条纹图、AFM 图和高度统计图。(a) TEM 图;(b)尺寸统计图;(c)晶格条纹图;(d) AFM 图;(e)高度统计图

Fig. 3 TEM images, size statistics charts, lattice fringe patterns, AFM images, and height statistics charts of BP-QDs samples. (a) TEM images; (b) size statistics charts; (c) lattice fringe patterns; (d) AFM diagrams; (e) height statistics charts

温度从 200 °C 升高至 250 °C 时,量子点的平均尺寸从 7.35 nm 减小至 3.64 nm,这意味着制备温度的高低直接影响 BP-QDs 的尺寸。温度继续升高,则会导致反应瓶中压力过大。因此,在后续实验中以 250 °C 为最佳反应温度:一方面,为了防止温度升高产生危险;另一方面,250 °C 时可得到 3.64 nm 左右的 BP-QDs,其尺寸已很小,能够满足应用需求。图 3(c)为量子点的晶格条纹图,从图中可知,在不同温度下制得的 BP-QDs 均呈现出明显的晶格条纹。0.52 nm 晶格间距对应其(020)晶面,0.34 nm 晶格间距对应其(021)晶面,0.26 nm 晶格间距对应其(040)晶面,这些结果表明该方法可获得晶格结构清晰的 BP-QDs。

通过 AFM 测试可进一步验证量子点的尺寸,

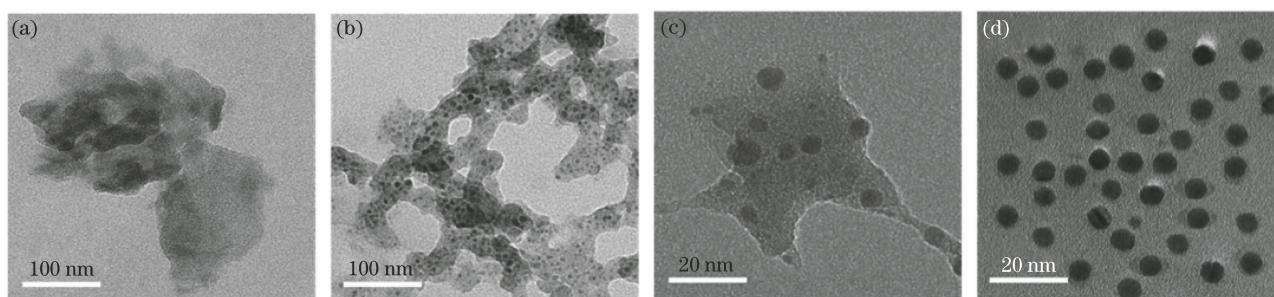


图 4 不同微波退火时间下 BP-QDs 的 TEM 图。(a) 1 h;(b) 2 h;(c) 3 h;(d) 4 h

Fig. 4 TEM images of BP-QDs prepared at different microwave annealing time. (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h; (d) 4 h

然而,过长的反应时间并非有利于 BP-QDs 的形成,剥离时间的延长会导致量子点结构的损伤,且存在能源浪费的问题。同时,延长反应时间也未能进一步改善 BP-QDs 形貌质量和性能。因此,4 h 为该微波法制备 BP-QDs 的最佳剥离时间。

3.2 低维黑磷的光谱性能

图 5(a)为低维黑磷的吸收光谱图。2D-BP 样品的吸收光谱在 350~500 nm 之间出现一个平缓的吸收峰,随着波长的增大,吸收峰缓慢减小直至平缓。不同尺寸的低维黑磷样品的吸收光谱有一定的差异,当尺寸越小时,样品对长波长的吸收随之降低。一方面,这是因为对于小尺寸样品,其层间作用力更小,带隙更大,不利于长波吸收;另一方面,这是因为小尺寸样品需要更高的剥离能,相同方法所获得的量子点浓度更低。图 5(b)~(d)为不同温度下的 BP-QDs,由图可见,在 320~470 nm 光激发下的发射光谱中,每种 BP-QDs 都存在最佳激发波长,随着温度的升高,发射峰出现蓝移。通常认为尺寸的减小会导致量子限域效应更加明显,因此,反应温度会直接影响量子点的尺寸,进而影响量子点的带隙和光致发光特性。因此,通过制备方

法及其工艺参数可调控 BP-QDs 的物化性质。这就意味着在太阳能电池的应用中,将带隙可调的低维黑磷材料作为太阳能电池的吸收层,可减少吸收层的光吸收缺陷,增强光吸收能力,最终提高太阳能电池的光电转换效率。

如图 3(d)所示。图 3(d)为 BP-QDs 的 AFM 图,进一步验证了 BP-QDs 尺寸与制备温度间的关系。图 3(e)为高度的正态分布统计图,与图 3(a)、(b)呈现的规律一致,可以看出制备温度越高,BP-QDs 的直径越小。这是由于温度越高,微波功率越高,则反应瓶中压力越大,化学键能越易破坏,进而实现 BP-QDs 的有效剥离。

在退火温度为 250 °C 下,研究了退火时间对 BP-QDs 制备的影响。图 4 为不同微波退火时间获得的 BP-QDs 的 TEM 图。由图可见,BP-QDs 的形成与微波退火时间密切相关,当退火时间较短(如 1~3 h)时,仅得到片层结构或少量子点,当退火时间达到 4 h 时,可获得均匀的 BP-QDs。

法及其工艺参数可调控 BP-QDs 的物化性质。这就意味着在太阳能电池的应用中,将带隙可调的低维黑磷材料作为太阳能电池的吸收层,可减少吸收层的光吸收缺陷,增强光吸收能力,最终提高太阳能电池的光电转换效率。

3.3 低维黑磷材料的抗氧化研究

低维黑磷材料的稳定性差,遇空气极易在很短时间内被氧化。为了改善低维黑磷材料的稳定性,抗氧化研究至关重要。本文对低维黑磷材料进行抗氧化处理,并采用 XPS 表征其抗氧化性能。图 6 为低维黑磷材料的 XPS 图,其中,图 6(a)为全谱图,图 6(b)为 P2p 的分峰拟合谱,129.6 eV(2p_{3/2})和 130.5 eV(2p_{1/2})对应于黑磷结构的特征峰,133.7 eV 则对应于磷的氧化峰。这表明样品在转移和表征时因短时间暴露在空气中而生成氧化磷。因此,可通过 XPS 表征观察到低维黑磷材料的固有特征峰和氧化特征峰变化,进而判断低维黑磷材料是否被氧化。

采用微波退火的方式对 2D-BP 材料进行抗氧化处理,并将其置于大气环境中保存 7 d,观察其抗氧化效果。

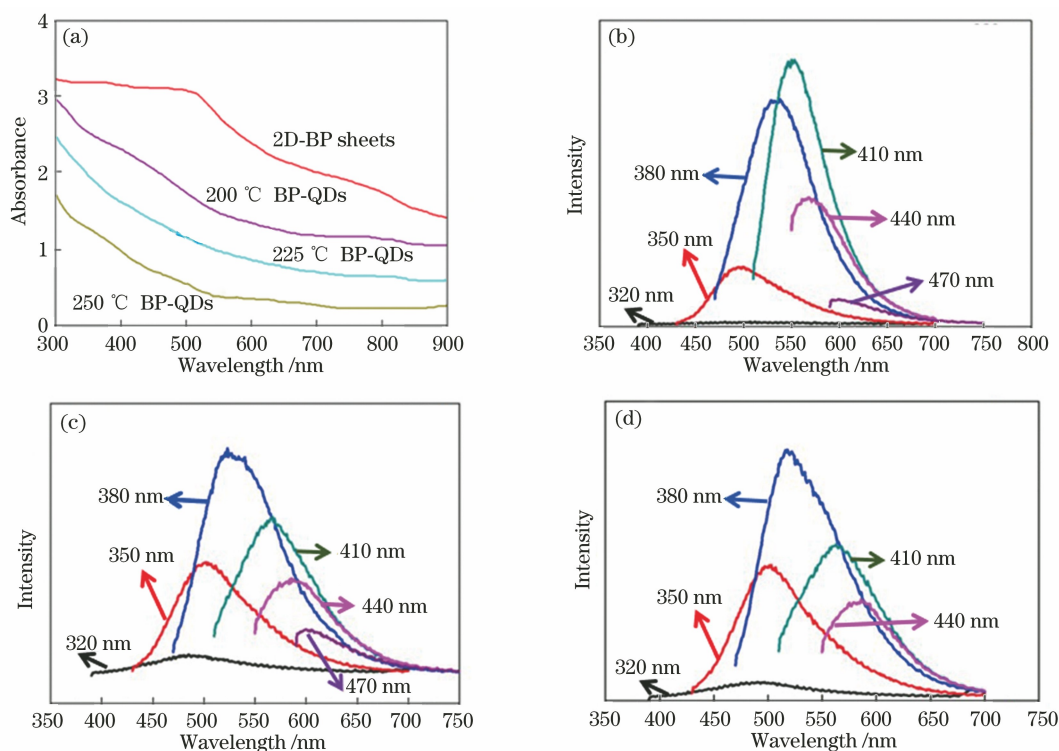


图 5 2D-BP 及 BP-QDs 样品的吸收光谱图及不同制备温度下 BP-QDs 的荧光光谱图。(a) 2D-BP 及 BP-QDs 样品的吸收光谱图；(b)~(d) 不同制备温度下 BP-QDs 的荧光光谱图

Fig. 5 Absorption spectra of 2D-BP and BP-QDs samples and fluorescence spectra of BP-QDs prepared at different temperatures. (a) Absorption spectra of 2D-BP and BP-QDs samples; (b)–(d) fluorescence spectra of BP-QDs prepared at different temperatures

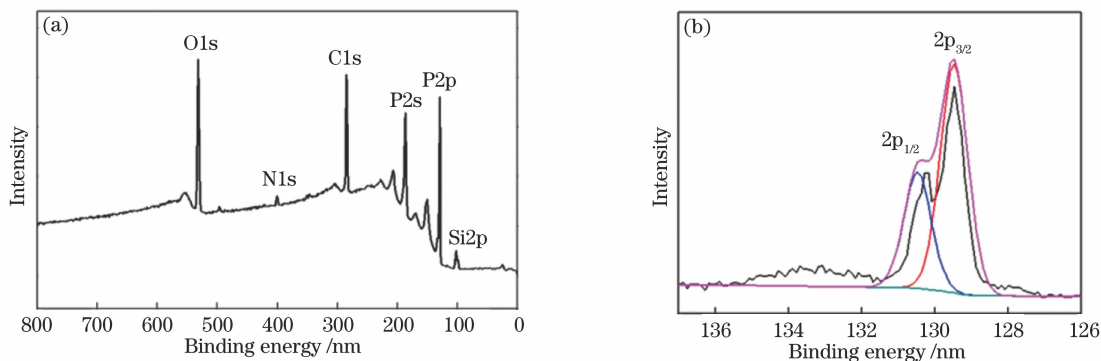


图 6 BP-QDs 样品的 XPS 图。(a) 全谱图；(b) P2p 分峰拟合谱图

Fig. 6 XPS diagrams of BP-QDs samples. (a) Full spectrum; (b) P2p peak fitted spectra

图 7 为退火温度与黑磷的抗氧化效果间的关系,129.6 eV 和 130.5 eV 处分别为黑磷的氧化峰和黑磷的特征峰。随着温度的升高,氧化峰逐渐减小,直至变为一条直线,特征峰则呈先升高后降低的趋势,并最终变为一条直线。这些结果表明:随着退火温度的升高,2D-BP 的抗氧化性提高,但当温度过高时,黑磷会直接升华。因此,微波退火温度越高则越易去除材料表面的散射中心,这可在一定程度上减少 2D-BP 与氧的结合,提升 2D-BP 的稳定性,但仍不能完全避免黑磷被氧化;过高的退火温度会导

致 2D-BP 的损伤。也有报道认为制备氧化磷保护层更有利于黑磷的保护,在高温富氧条件下可形成致密的黑磷氧化物作为外保护层,使其更稳定^[21]。对比两种抗氧化法,微波退火法的效果并不优于氧化物保护层法,但它不形成额外的化合物,只是对黑磷本身性能进行改善,便于材料后续应用,具有明显优势。

在进一步研究中,采用不同厚度的 Al₂O₃ 薄膜对 BP-QDs 进行原子层沉积薄膜包覆抗氧化处理,并将其在大气环境中暴露 15 d。XPS 结果如图 8 所

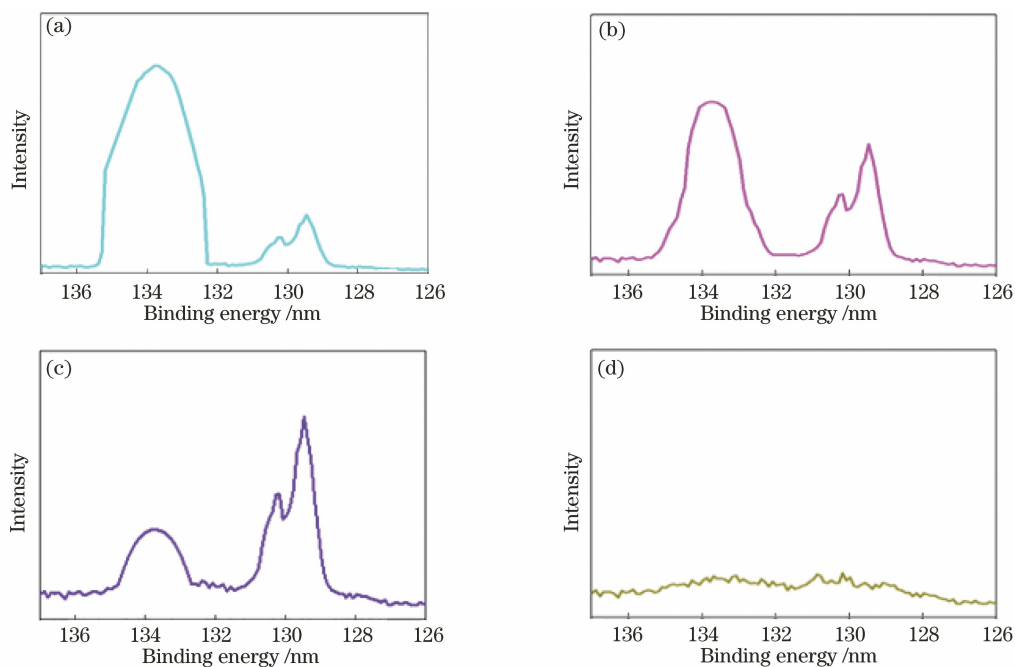


图 7 不同退火温度下 2D-BP 样品的 XPS 图。(a) 150 °C ;(b) 200 °C ;(c) 250 °C ;(d) 300 °C
 Fig. 7 XPS diagrams of 2D-BP samples annealed at different temperatures. (a) 150 °C ; (b) 200 °C ;
 (c) 250 °C ; (d) 300 °C

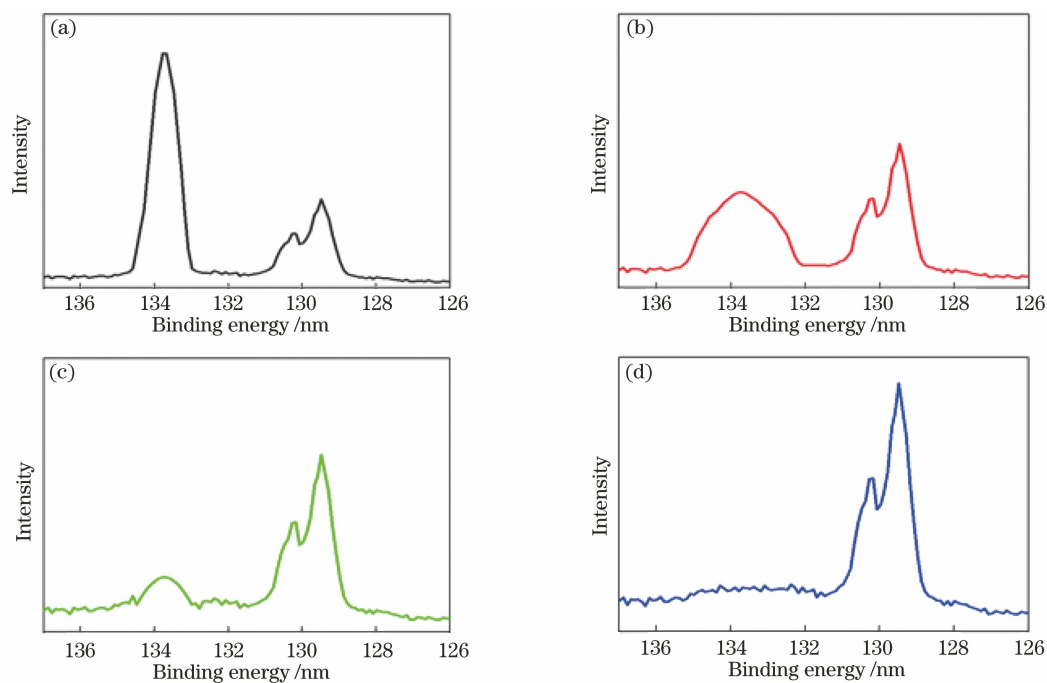


图 8 不同 Al₂O₃ 包覆厚度的 BP-QDs XPS 图。(a) 5 nm ;(b) 10 nm ;(c) 15 nm ;(d) 20 nm
 Fig. 8 XPS diagrams of BP-QDs protected by Al₂O₃ films of different thickness. (a) 5 nm ; (b) 10 nm ;
 (c) 15 nm ; (d) 20 nm

示。从图 8 中可知,5 nm 氧化铝包覆的 BP-QDs 样品在 133.7 eV 处出现明显的氧化峰,且其在 129.6 eV 和 130.5 eV 处对应的固有特征峰位出现明显下降,这表明在 5 nm 的厚度下,BP-QDs 的抗氧化性差。当薄膜厚度增加,黑磷固有峰升高,氧化

峰降低。厚度达到 20 nm 时,XPS 谱图中未见明显的氧化峰,说明在此厚度下 BP-QDs 的抗氧化性得到有效提高。

上述结果表明:可有效使用原子层沉积氧化铝法对低维黑磷进行抗氧化保护处理,其最佳保护厚

度为 20 nm。抗氧化处理时,薄膜厚度越厚,越有助于提高低维黑磷材料的抗氧化性,其稳定性更高;低维黑磷材料转移过程应尽量避免与空气接触,否则空气中的水和氧气会加速其氧化,影响表面平整度,随后制备的抗氧化薄膜也会凹凸不平,难起保护作用。

4 结 论

研究了微波法可控合成 2D-BP 纳米片及 BP-QDs 的结构、形貌和光学性能。结果表明,2D-BP 纳米片长约 400 nm,宽约 200 nm,厚度约为 7 nm;采用微波法(高于 200 °C)制备出 BP-QDs,且量子点尺寸随温度的升高而减小;微波作用时间会影响 BP-QDs 的形成,时间较短则仅能得到黑磷片,当时间达到 4 h 及以上时,可获得均匀的 BP-QDs。采用微波退火技术可改善 2D-BP 的抗氧化性。结果表明,250 °C 以下退火有助于提高 2D-BP 的稳定性,退火温度过高会导致 2D-BP 分解。针对 BP-QDs 的抗氧化处理,通过原子层沉积法在 BP-QDs 样品表面沉积 Al_2O_3 保护层。随着 Al_2O_3 膜厚的增加,BP-QDs 的抗氧化性增强;当 Al_2O_3 薄膜厚度为 20 nm 时,BP-QDs 的抗氧化性最佳,这为 BP-QDs 的防氧化保护提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] 殷录桥,张豆豆,王胜,等. 基于 CsPbBr_3 钙钛矿量子点的白光 LED 器件的电流稳定性研究[J]. 光学学报, 2021, 41(19): 1923002.
Yin L Q, Zhang D D, Wang S, et al. Research on current stability of white LED devices based on CsPbBr_3 perovskite quantum dots[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(19): 1923002.
- [2] 曾凡菊,谭永前,张小梅,等. 锡掺杂 CsPbBr_3 量子点的合成及其光电性能研究[J]. 光学学报, 2021, 41(4): 0416001.
Zeng F J, Tan Y Q, Zhang X M, et al. Synthesis of Sn-doped CsPbBr_3 quantum dot and research on its photoelectric properties [J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(4): 0416001.
- [3] 胡雅萌,张豆豆,张建华,等. CdSe/ZnS 量子点白光器件的热稳定性[J]. 光学学报, 2020, 40(8): 0823002.
Hu Y M, Zhang D D, Zhang J H, et al. Thermal stability of CdSe/ZnS quantum dot white light device [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(8): 0823002.
- [4] Chen X L, Wu Y Y, Wu Z F, et al. High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations [J]. Nature Communications, 2015, 6: 7315.
- [5] Gillgren N, Wickramaratne D, Shi Y M, et al. Gate tunable quantum oscillations in air-stable and high mobility few-layer phosphorene heterostructures[J]. 2D Materials, 2014, 2(1): 011001.
- [6] Qiao J, Kong X, Hu Z X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus [J]. Nature Communications, 2014, 5: 4475.
- [7] Jing Y, Tang Q, He P, et al. Small molecules make big differences: molecular doping effects on electronic and optical properties of phosphorene [J]. Nanotechnology, 2015, 26(9): 095201.
- [8] Liang L, Wang J, Lin W, et al. Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials[J]. Nano Letters, 2014, 14(11): 6400-6406.
- [9] Dai J, Zeng X C. Bilayer phosphorene: effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(7): 1289-1293.
- [10] Pei J, Gai X, Yang J, et al. Producing air-stable monolayers of phosphorene and their defect engineering[J]. Nature Communications, 2016, 7: 10450.
- [11] He L D, Lian P C, Zhu Y Z, et al. Heteroatom-doped black phosphorus and its application: a review [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39(3): 690-700.
- [12] Paredes J I, Villar-Rodil S. Biomolecule-assisted exfoliation and dispersion of graphene and other two-dimensional materials: a review of recent progress and applications[J]. Nanoscale, 2016, 8(34): 15389-15413.
- [13] Ambrosi A, Sofer Z, Pumera M. Electrochemical exfoliation of layered black phosphorus into phosphorene[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2017, 56(35): 10443-10445.
- [14] Zeng G D, Chen Y P. Surface modification of black phosphorus-based nanomaterials in biomedical applications: strategies and recent advances[J]. Acta Biomaterialia, 2020, 118: 1-17.
- [15] Tahir M B, Fatima N, Fatima U, et al. A review on the 2D black phosphorus materials for energy applications [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2021, 124: 108242.
- [16] Xing C, Zhang J H, Jing J Y, et al. Preparations, properties and applications of low-dimensional black phosphorus [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 120-135.
- [17] Brent J R, Savjani N, Lewis E A, et al. Production

- of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(87): 13338-13341.
- [18] Li J, Chen C, Liu S L, et al. Ultrafast electrochemical expansion of black phosphorus toward high-yield synthesis of few-layer phosphorene [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(8): 2742-2749.
- [19] Li J, Chen C, Liu S L, et al. Ultrafast electrochemical expansion of black phosphorus toward high-yield synthesis of few-layer phosphorene [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(8): 2742-2749.
- [20] 梁一尊, 葛艳清, 王驰, 等. 低维黑磷的制备及其在光催化降解领域的应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(2): 845-858.
- Liang Y Z, Ge Y Q, Wang C, et al. Research progress on preparation of low-dimensional black phosphorus and its applications in photodegradation field [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(2): 845-858.
- [21] Xu Y P, Zhu X H, Lu Z B, et al. Effects of oxygen atoms and oxygen molecules on the electronic properties of modified black phosphorus [J]. *Chemical Physics*, 2021, 550: 111285.
- [22] Shaikh J S, Shaikh N S, Sabale S, et al. A phosphorus integrated strategy for supercapacitor: 2D black phosphorus-doped and phosphorus-doped materials[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 21: 100480.
- [23] Molle A, Grazianetti C, Chiappe D, et al. Hindering the oxidation of silicene with non-reactive encapsulation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(35): 4340-4344.
- [24] Castellanos-Gomez A, Vicarelli L, Prada E, et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus[J]. *2D Materials*, 2014, 1(2): 025001.
- [25] Cai W, Cai T M, He L X, et al. Natural antioxidant functionalization for fabricating ambient-stable black phosphorus nanosheets toward enhancing flame retardancy and toxic gases suppression of polyurethane [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121971.
- [26] Wang M K, Zhu J, Zi Y, et al. Functional two-dimensional black phosphorus nanostructures towards next-generation devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 12433-12473.
- [27] Hu H G, Shi Z, Khan K, et al. Recent advances in doping engineering of black phosphorus [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(11): 5421-5441.
- [28] Huang W C, Li C, Gao L F, et al. Emerging black phosphorus analogue nanomaterials for high-performance device applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(4): 1172-1197.
- [29] Qu Z C, Wu K, Meng W H, et al. Surface coordination of black phosphorene for excellent stability, flame retardancy and thermal conductivity in epoxy resin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125416.