块状和少层黑磷的合成

徐林

南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210023

Synthesis of Bulk and Thin-Layer Black Phosphorus

Lin Xu

School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, P. R. China.

Email: xulin001@njnu.edu.cn.

Published online: December 26, 2019.

块状黑磷合成及电化学剥离制备少层黑磷示意图^{3,4}。

黑磷(Black Phosphorus, BP)具有层状结构,而少层黑磷作为一种二维材料,则具有各向异性和随层数可调的性质。与石墨烯相比,黑磷具有可调的带隙;而与过渡金属二硫化物相比,黑磷具有较高的载流子迁移率,因此黑磷在半导体领域崭露头角。黑磷亦具有光热特性和优异的生物相容性,在生物领域如肿瘤治疗等方面应用前景广阔。此外,黑磷的电学和层状性质也促进了其在能源领域的应用。然而,目前黑磷的可控合成仍然颇具挑战,限制了其进一步发展。

最初,黑磷由红磷(Red Phosphorus, RP)或白磷在高温高压条件下合成,直至2007年,化学气相传输法(Chemical Vapor Transport, CVT)首次被应用于块状黑磷的合成。与高温高压法相比,该方法较温和,且获得的黑磷品质较高,因此长期被用于块状黑磷合成¹。然而,黑磷在应用于各领域时,多为少层黑磷,因此少层黑磷的制备更为关键²。

近期,南京工业大学谢小吉教授课题组对块状和少层黑磷的可控制备做了一系列探索。他们用电化学法自上而下地对块状黑磷进行剥离,剥离过程在水相体系中进行,阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵作为电解质,块状黑磷作为阴极,铂网作为阳极,施加30 V电压后,块状黑磷立刻被剥离,体系迅速变浑浊。通过产物表征他们发现,十六烷基三甲基铵阳离子在电场作用下插层进入块状黑磷并分解产生气体,从而克服黑磷层间的范德华作用力,形成少层黑磷(层数 ≈ 10)³。特别地,十六烷基三甲基铵阳离子吸附在少层黑磷表面,对其结构形成保护,使其能在水溶液中稳定存在1–2周。而洗去阳离子后,少层黑磷可以直接被应用,延长了其保存和使用周期。

通过自上而下途径剥离块状黑磷获得的少层黑磷尺寸一般在微米级以下,而在实际应用中,大面积的少层黑磷薄膜则更具优势。自下而上途径,

如化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD), 常被用来制备二维材料薄膜, 然而大面积少层黑磷薄膜的合成尚未实现。这是因为不同于石墨烯和过渡金属二硫化物, 黑磷的生长需要活性位点, 且其生长机理尚不明确。谢小吉教授课题组通过调控化学气相传输法中使用的矿化剂, 对黑磷生长过程、产物上的生长活性位点进行表征, 提出反应过程中, 矿化剂先形成少量 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$, 在这个活性位点上, 气态 P_4 分子以类似聚合的方式外延生长, 形成块状黑磷⁴。这一研究明确了黑磷生长的活性位点, 对少层黑磷的自下而上生长具有指导意义。

基于对本领域的探索和理解, 谢小吉课题组以黑磷和过渡金属二硫化物为例, 对化学气相传输法用于二维材料的合成进行了总结²。未来, 希望利用成熟但并不热门的化学气相传输法, 通过调控反应温度, 控制传输速率, 引入活性位点和高取向性的基板材料等措施调控黑磷的生长, 以期实现大面积少层黑磷的可控合成, 促进其广泛应用。

此外该课题组还与南京工业大学董晓臣教授课题组合作探索了黑磷在光热/光动力协同肿瘤治疗方面的应用⁵; 与南京工业大学朱纪欣教授课题组合作研究了黑磷在锂离子电池方面的应用⁶。上

述相关研究成果发表在 *Small*, *ACS Applied Nano Materials*, *Frontiers in Chemistry*, *Chemical Science*, *Journal of Power Sources* 等期刊上²⁻⁶。这一系列工作将加深人们对于黑磷合成的理解与认知, 促进大面积少层黑磷薄膜的可控合成。

References

- (1) Lange, S.; Schmidt, P.; Nilges, T. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4028. doi: 10.1021/ic062192q
- (2) Wang, D.; Luo, F.; Lu, M.; Xie, X.; Huang, L.; Huang, W. *Small* **2019**, 15, 1804404. doi: 10.1002/sml.201804404
- (3) Luo, F.; Wang, D.; Zhang, J.; Li, X.; Liu, D.; Li, H.; Lu, M.; Xie, X.; Huang, L.; Huang, W. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 3793. doi: 10.1021/acsanm.9b00667
- (4) Wang, D.; Yi, P.; Wang, L.; Zhang, L.; Li, H.; Lu, M.; Xie, X.; Huang, L.; Huang, W. *Front. Chem.* **2019**, 7, 21. doi: 10.3389/fchem.2019.00021
- (5) Yang, X.; Wang, D.; Zhu, J.; Xue, L.; Ou, C.; Wang, W.; Lu, M.; Song, X.; Dong, X. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 3779. doi: 10.1039/c8sc04844d
- (6) Li, D.; Wang, D.; Rui, K.; Ma, Z.; Xie, L.; Liu, J.; Zhang, Y.; Chen, R.; Yan, Y.; Lin, H.; *et al.* *J. Power Sources* **2018**, 384, 27. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.069