

文章编号 1672-6634(2023)03-0064-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022090003

二维黑磷的制备及电化学传感应用研究进展

邹菁,王浩,阳曼,邹逸伦,王海涛,江吉周

(武汉工程大学 化学与环境工程学院、环境生态与生物工程学院,湖北 武汉 430205)

摘要 黑磷,作为一种新兴的二维材料,因拥有独特的蜂窝褶皱状结构、良好的生物相容性、较快的载流子迁移率及可调的能带间隙等优势,在生物医疗、光电催化、锂离子电池和电化学传感等领域展现出广阔的应用潜力。尤其是单层或少层黑磷纳米片,凭借其比表面积大、活性位点丰富等特性,引起了电化学传感领域研究者的广泛关注。基于此,本文首先详细介绍了二维黑磷的常见制备方法;然后系统论述了近年来二维黑磷基复合材料在电化学传感领域中的应用研究进展;最后对二维黑磷及其复合材料在该领域未来的发展方向和研究挑战提出了相应的见解,有望为二维黑磷在电化学传感中的应用提供重要参考。

关键词 二维黑磷;制备方法;复合材料;电化学传感

中图分类号 TQ126.31;O657.1

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research Progress on Preparation and Electrochemical Sensing of Two-Dimensional Black Phosphorus

ZOU Jing, WANG Hao, YANG Man, ZOU Yilun,
WANG Haitao, JIANG Jizhou

(School of Chemistry and Environmental Engineering, School of Environmental Ecology and Biological Engineering,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract As a newly emerging two-dimensional material, black phosphorus exhibits great application potential in biomedicine, photo/electrocatalysis, lithium-ion batteries and electrochemical sensing fields, due to its unique honeycomb pleated structure, good biocompatibility, fast charge carrier mobility and tunable band gap. Therein, single or few-layer black phosphorus nanosheets have attracted extensive attention from researchers in the field of electrochemical sensing because of their large specific surface area and abundant surface-active sites. In this review, the common preparation methods of two-dimensional black phosphorus are introduced firstly. Then, the recent research progress of two-dimensional black phosphorus-based nanocomposites in the field of electrochemical sensing is reviewed systematically. Finally, the corresponding future development directions and research challenges for this research field are proposed insightfully, which is expected to provide an important reference for the application of two-dimensional black phosphorus in electrochemical sensing.

收稿日期: 2022-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(62004143); 湖北省重点研发计划项目(2022BAA084); 中央引导地方科技发展专项资金项目(2020ZYD033); 湖北省自然科学基金项目(2021CFB133)资助

通讯作者: 王海涛, 男, 汉族, 博士, 校聘副教授, 研究方向: 非贵金属基二维光电催化剂的合成与应用, Email: wanghaitao@wit.edu.cn; 江吉周, 男, 汉族, 博士, 特聘教授, 研究方向: 新型二维材料的制备及其光电应用, Email: 027wit@163.com.

Key words two-dimensional black phosphorus; preparation methods; composite materials; electrochemical sensor

1 引言

黑磷作为一种新兴的二维材料,具有独特的蜂窝褶皱状结构,可由白磷或红磷在高温高压环境下经相转换过程制得,是单质磷的同素异形体之一^[1,2]。与红磷和白磷相比,黑磷拥有较好的稳定性、抗燃性和热导性能^[3]。黑磷通常有立方、正交和斜方三种晶体结构,其中正交晶系是最常见且研究最广泛的黑磷晶体形态。在正交晶系的黑磷结构中,每个磷原子均与邻近的其它三个磷原子相连,共同构成一个相互链接的六元环结构^[4]。黑磷,最早由 Bridgman 等人在 1914 年,以白磷为前驱体,在高温(473 K) 高压(1.2 GPa) 环境下,经相转化过程成功制得^[1]。以后的研究中,虽然对该方法进行了一定的改进,但高温和高压的制备条件往往是必须的,这极大限制了黑磷的规模化应用^[5-9]。除了化学方法制备黑磷,红磷超声法^[10-11]、白磷高能球磨法^[12]等诸多物理合成方法也相继被应用。

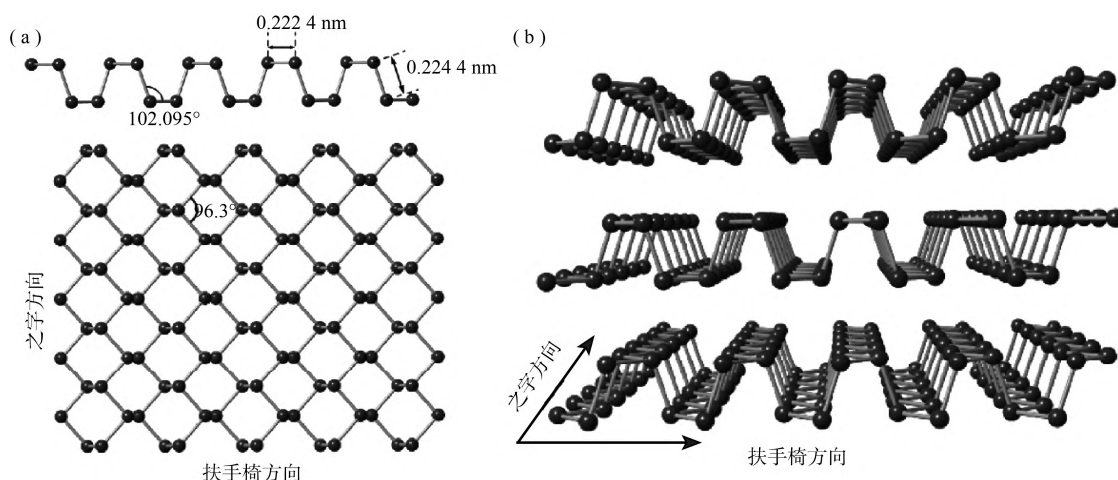


图1 二维黑磷结构图^[13]

块体黑磷经剥离后得到的二维黑磷纳米片,具有与石墨烯类似的层状结构,层内的磷原子以 sp^3 杂化的共价键相连^[14],不同的是石墨烯只有一种键,而在黑磷片层结构中存在两种长度不同的 P-P 键,见图 1(a)。其中,如图 1(b) 所示,同一平面内的键长较短,仅为 0.224 nm,而不同平面内的 P-P 键则较长,可达 0.244 nm,分别在 x 轴和 y 轴方向上称为“椅”型和“之”字形,面间距为 0.55 nm,两个键角分别为 96.3° 和 102.095° ^[15-17]。二维黑磷独特的片层结构,使其具有较高的载流子迁移率和可调的能带间隙,在储能、光电器件、催化、生物医疗以及传感等诸多领域表现出巨大的应用潜力^[18-21]。本文重点总结了二维黑磷(少层黑磷纳米片)及其复合材料(二维黑磷/非金属、二维黑磷/贵金属及二维黑磷/非贵金属材料)的制备方法(图 2),然后类比归纳了各种二维黑磷基复合材料在电化学传感领域中的发展现状,最后对二维黑磷在电化学传感领域中存在的挑战和未来的发展方向做出了展望。

2 二维黑磷的制备

二维黑磷的制备主要分为自下而上法和自上而下法。自下而上法是指将合适的前驱体通过化学方法直

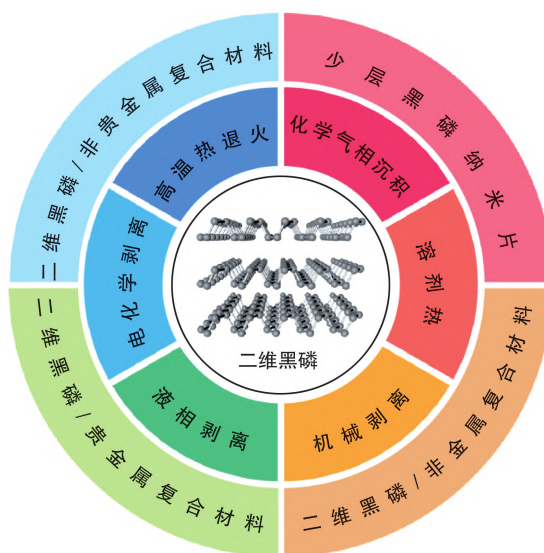


图2 二维黑磷及其复合材料的制备

接合成二维黑磷的方法,例如常见的溶剂热法和化学气相沉积法;而自上而下法则借助机械剪切力或分子/离子的插层作用,打破块体黑磷层间的范德华力,从而实现少层或单层二维黑磷的制备。常见方法包括机械剥离法、液相剥离法、电化学剥离法等。

2.1 自下而上

2.1.1 化学气相沉积法。化学气相沉积法是以基片为承载单元,将其暴露在一种或多种挥发性前驱体气氛中,使前驱体在基片表面分解或反应进而沉积形成产物的合成方法,被广泛应用于二维材料的制备。化学气相沉积法按照气压高低可分为低压气相沉积、常压气相沉积、高真空气相沉积等^[22]。另外,根据辅助条件不同,还可分为等离子体增强化学气相沉积法和激光化学气相沉积法^[23]。气相沉积法制备二维黑磷,通常采用红磷作为前驱体,在高温高压环境下将红磷转化为黑磷。例如,2015年, Li 等人^[24]利用化学气相沉积法成功制备出半径为 40 mm、厚度为 40 nm 左右的圆形黑磷薄膜,见图 3(a,b)。如图 3(c)所示, Hao 等人^[25]报道了一种脉冲激光化学沉积方法。该方法以块状单晶黑磷为原料,在云母衬底上,通过激光轰击块状黑磷,在高真空环境下实现了厘米级黑磷薄膜的可控生长。此外,2019年, Izquierdo 等人^[26]还成功以红磷为前驱体, Sn 和 SnI_4 做矿化剂,在硅衬底上制备出厚度为 115 nm 左右的黑磷薄膜,见图 3(d)。

2.1.2 溶剂热法。溶剂热法是一种能直接制备二维黑磷的途径。通常采用红磷或白磷作前驱体,以无机或有机试剂(氟化铵、乙醇、乙二胺等)为溶剂。Zhang 等人^[27]在高压反应釜内,以乙醇做溶剂,采用溶剂热法成功制得厚度在 0.5~4 nm 间的二维薄层黑磷纳米片;如图 3(e)所示,2018年, Tian 等人^[28]首次以乙二胺做溶剂,采用溶剂热法一步制得少层黑磷纳米片;进一步研究发现,温度在 100 °C 以下时厚度随温度的升高而减小,而当温度在 100 °C 以上时结果则恰恰相反。溶剂热法虽然是制备少层黑磷纳米片的有效方法,但所制得二维黑磷往往热稳定性较差而且容易被氧化^[29]。

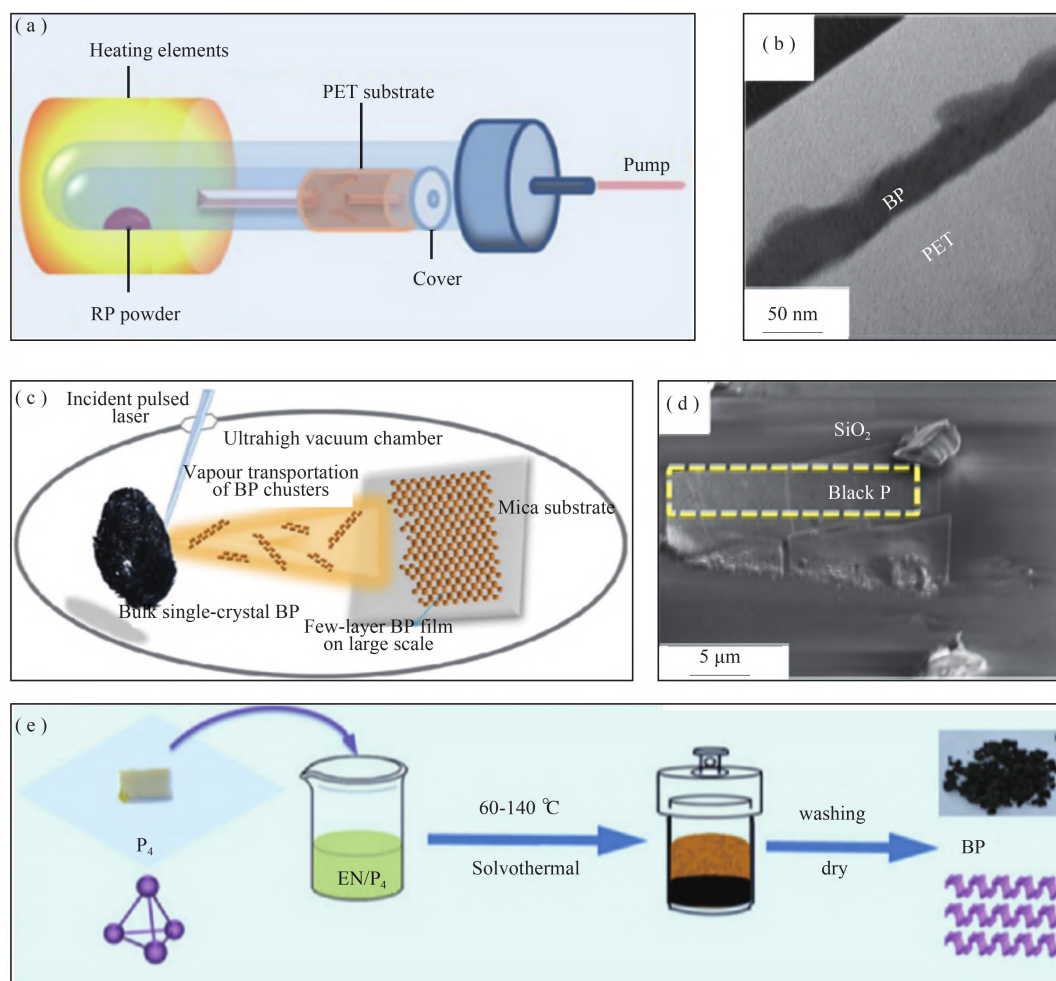


图3 (a,b) 圆形黑磷薄膜的制备方法和 TEM 图^[24]; (c) 脉冲激光化学沉积制备黑磷薄膜示意图^[25]; (d) 为二氧化硅基面上的黑磷薄膜 TEM 图像^[26]; (e) 乙二胺溶剂热法制备黑磷纳米片示意图^[28]

2.2 自上而下

2.2.1 机械剥离法。机械剥离法是通过机械力的作用剥离块体黑磷,直接获得少层黑磷纳米片的方法。如2014年 Zhang 等人^[30]用塑料胶带机械剥离法制备片状黑磷。该方法虽操作简便,但产率低,且片层黑磷表面会留下粘接物杂质。同年,Castellanos-Gomez 等人^[31]对该方法加以改进,采用中间粘弹性表面的胶带,将粘有黑磷的胶带轻压在聚二甲基硅氧烷基板上进行剥离,不仅提高了二维黑磷的产量,而且显著减少了杂质的污染,但由于成本较高,因此只适合小规模生产。

高能球磨法也是机械剥离黑磷的一种常见手段。高能球磨过程中,高速运转的不锈钢球或玛瑙球不断撞击块状的黑磷,破坏其层间的范德华力,从而获得少层黑磷^[32]。相比于胶带粘连法,球磨法剥离产率有较大提升,但剥离出的二维黑磷碎片化严重。针对这一问题,如图4(a~c)所示,Shi 等人^[33]提出了一种氧化铝微球辅助的超声波球磨法,显著改善了传统球磨法剥离纳米片碎片化、晶体质量下降等问题。

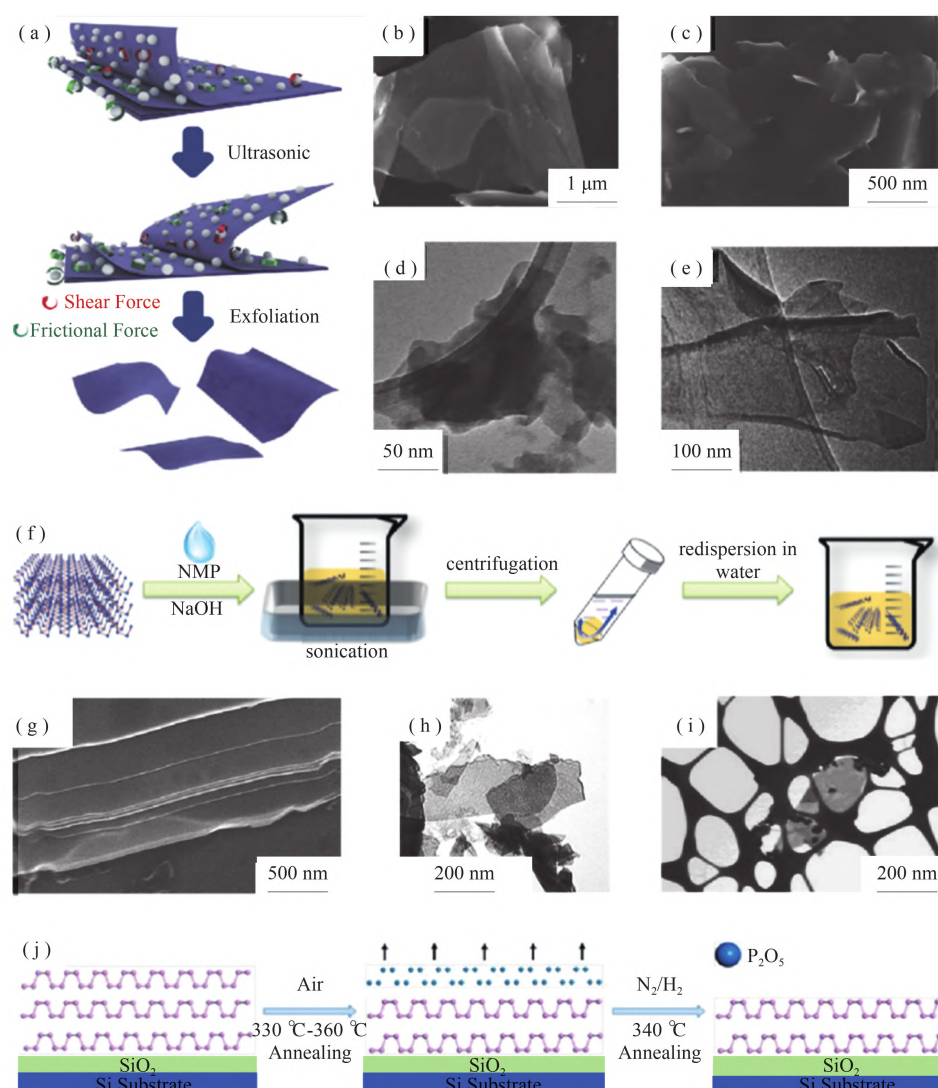


图4 (a~c) 氧化铝微球辅助超声波球磨法制备黑磷纳米片示意图及 SEM^[33]; (d) 以 NMP 为溶剂液相剥离制得黑磷纳米片的 TEM 图^[34]; (e, f) 在 NMP 中加入 NaOH 液相剥离制得黑磷纳米片的 TEM 图及过程示意图^[35]; (g, h) Na_2SO_4 溶液中电化学剥离制得黑磷纳米片的 SEM 和 TEM 图^[38]; (i) H_2SO_4 溶液中电化学剥离制得黑磷纳米片的 TEM 图^[39]; (j) 热退火法制备黑磷纳米片示意图^[40]

2.2.2 液相剥离法。液相剥离法是将块体黑磷置于水或有机溶剂中,经超声处理打破黑磷层间的范德华力,制备少层或单层黑磷的方法,是目前使用较为广泛的二维黑磷剥离方法,见图4(d~f)。液相剥离法常用的有机溶剂有 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、异丙醇(IPA)等。Brent 等人^[34]首次以 NMP 为溶剂制备出超薄片状黑磷。Guo 等人^[35]在 NMP 中引入 NaOH 进行液相剥离

成功制得片状黑磷,并证实碱的加入不仅可以显著提升片层黑磷的产率,而且还能有效增强二维黑磷化学稳定性。液相剥离法虽然应用广泛,但也存在一些问题,如产率较低,片层分布不均匀,获得的材料表面有机溶剂和表面活性剂残留,对后续研究可能有不利的影响^[36,37]。

2.2.3 电化学剥离法。电化学剥离法制备二维黑磷主要是通过电场驱动电解液中的某些特定离子插入块体黑磷层间,弱化其层间范德华作用力,从而获得单层或少层黑磷。2015年,Erande等人^[38]在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液中,对块体黑磷施加7 V的正偏电压,成功剥离出黑磷纳米片,见图4(g,h),然而所得二维黑磷片层较厚,薄层黑磷含量较少。基于此,Ambrosi等人^[39]在同浓度的 H_2SO_4 中将电压减少至3 V^[39],成功获得大量单层或少层黑磷纳米片,见图4(i)。电化学剥离法虽然操作简单、产率更高,但所得二维黑磷往往会出现不同程度的氧化现象,因此在电化学剥离过程中需要格外注意外界环境,并严格控制剥离电压或电解质浓度等参数。

2.2.4 热退火剥离法。除了上述几种主流自上而下剥离方法外,还有一些新兴的剥离方法。如图4(j)所示,Wu等人^[40]在2017年首次提出热退火法,利用空气中黑磷的高氧化速率以及氧化磷相对低的升华温度,采取两步退火法,让原料在空气和 N_2/H_2 混合物中依次退火剥离制得黑磷薄片,整个热退火剥离过程可在几分钟内完成^[40]。而且后续研究证实,在 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下,仅需要2 min可成功获得结晶度的单层黑磷纳米片。

3 二维黑磷基电化学传感应用

二维黑磷因具有比表面积高和电子转移速度快的优点,在电化学传感、生物传感以及离子检测等领域表现出巨大的应用前景。但由于二维黑磷的化学不稳定性,其在电化学传感领域单独应用的研究较少。研究者们通常将二维黑磷与非金属材料、贵金属材料、非贵金属材料等复合来获得优异的电化学传感性能。

3.1 黑磷纳米片

少层或单层黑磷纳米片(BPNS)表面反应活性较高,在环境中的稳定性较差,因此目前单独BPNS修饰的电化学传感电极还未得到实际应用。但研究者们并未停止BPNS在电化学传感领域中的研究与探索。如Shen等人^[41]对比了块体黑磷在异丙醇(IPA)、乙醇(EtOH)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)四种有机溶剂中的剥离效果,并证实以异丙醇作为溶剂,在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)辅助作用下块体黑磷的剥离效率最高,见图5(a~c)。随后将制备的修饰电极PVP@BPNS/GCE用于1,4-硝基酚的检测。结果显示,BPNS对1,4-硝基酚的检测具有较高的选择性,检测范围在 $0.1\sim 5.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 内,检测限低至 $0.028\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如图5(d~g)所示,Ding等人^[42]也将液相剥离的黑磷纳米片用于过氧化氢的检测,并证实黑磷纳米片对过氧化氢的最低检测限为 $0.96\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外,Tian等^[43]也利用超声辅助液相剥离法制得BPNS,并将其用于抗坏血酸的电化学传感检测,见图5(h,i)。结果表明BPNS修饰的电极对抗坏血酸的最低检测限可达 $0.3\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这些研究揭示了二维黑磷纳米片在电化学传感领域中的潜在应用价值。

3.2 二维黑磷复合材料

将二维黑磷与其它材料进行复合,是改善片层黑磷环境稳定性和热稳定性差,提升其电化学传感性能的有效途径。目前,与黑磷复合的材料主要分为非金属、贵金属和非金属材料,它们共同组成了黑磷复合材料的庞大体系。

3.2.1 二维黑磷/非金属复合材料。在电化学传感领域,与二维黑磷复合的非金属材料通常包括有机碳材料或石墨烯基材料。Cai等人^[44]成功合成了多孔石墨烯功能化二维黑磷复合材料(PG-BP),并将其用于生物样品中双酚A的电化学传感检测,见图6,研究表明,石墨烯的复合不仅可以显著促进电极表面的电子转移速率,而且还能有效增强黑磷纳米片的抗干扰性和稳定性,因此表现出对双酚A较高的检测灵敏度^[45]。此外,如图7所示,Song等人^[46]利用 π - π 堆叠作用将二维黑磷与电正性的有机碳材料硫堇(TH)进行复合(BPNS/TH),并证实硫堇的存在不仅阻止了二维黑磷片层上的氧化降解,而且还能有效保持黑磷纳米片较高的比表面积和高效的电子转移能力等固有特性,因此该复合物表现出具有较宽的过氧化氢检测范围($0.001\sim 3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和较低检测限($0.013\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

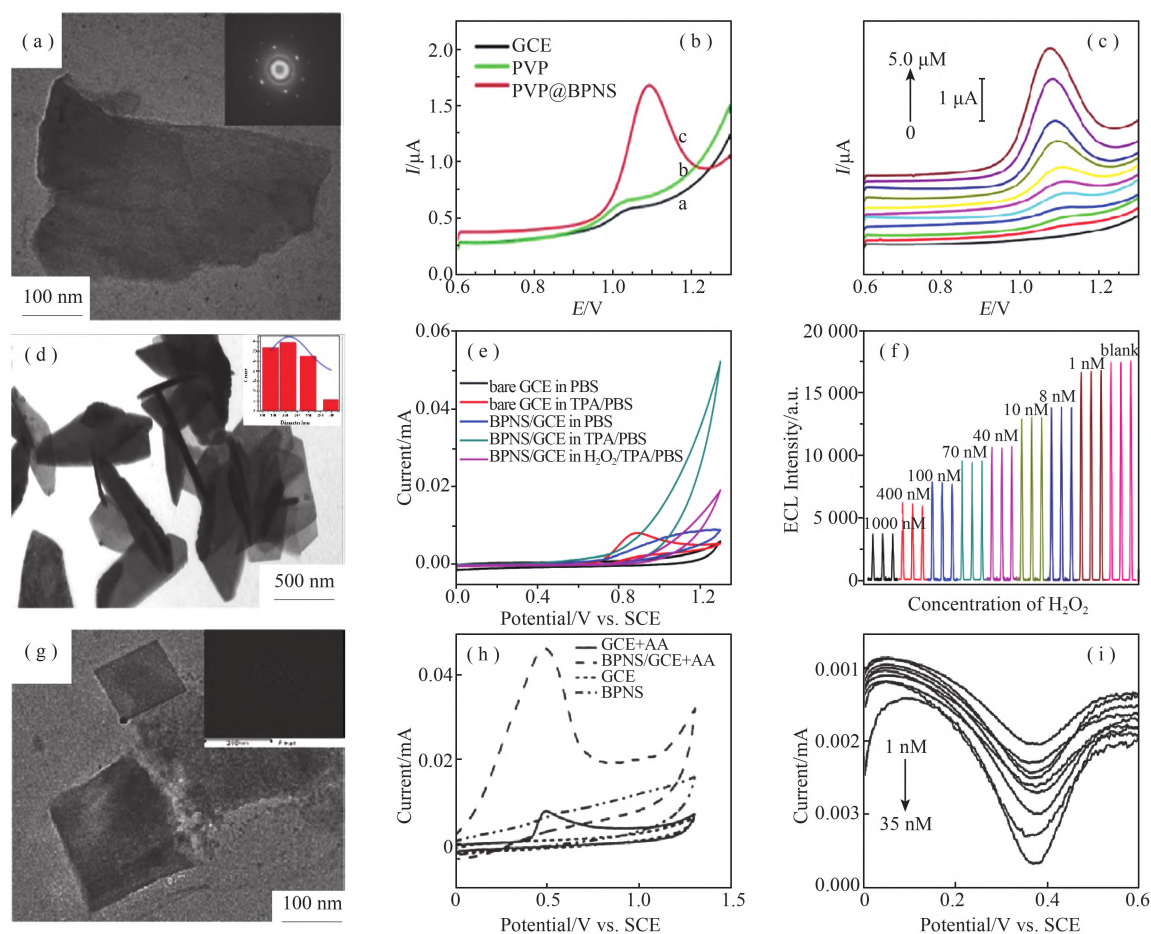


图5 (a) 所得黑磷纳米片 TEM 图及其(b,c) 对 1,4-硝基酚的传感性能^[41]; (d~f) 液相剥离所得黑磷纳米片的 TEM 图及其修饰电极对过氧化氢的检测性能^[42]; (g~i) BPNS 的 TEM 图及其修饰电极对抗坏血酸的传感性能^[43]

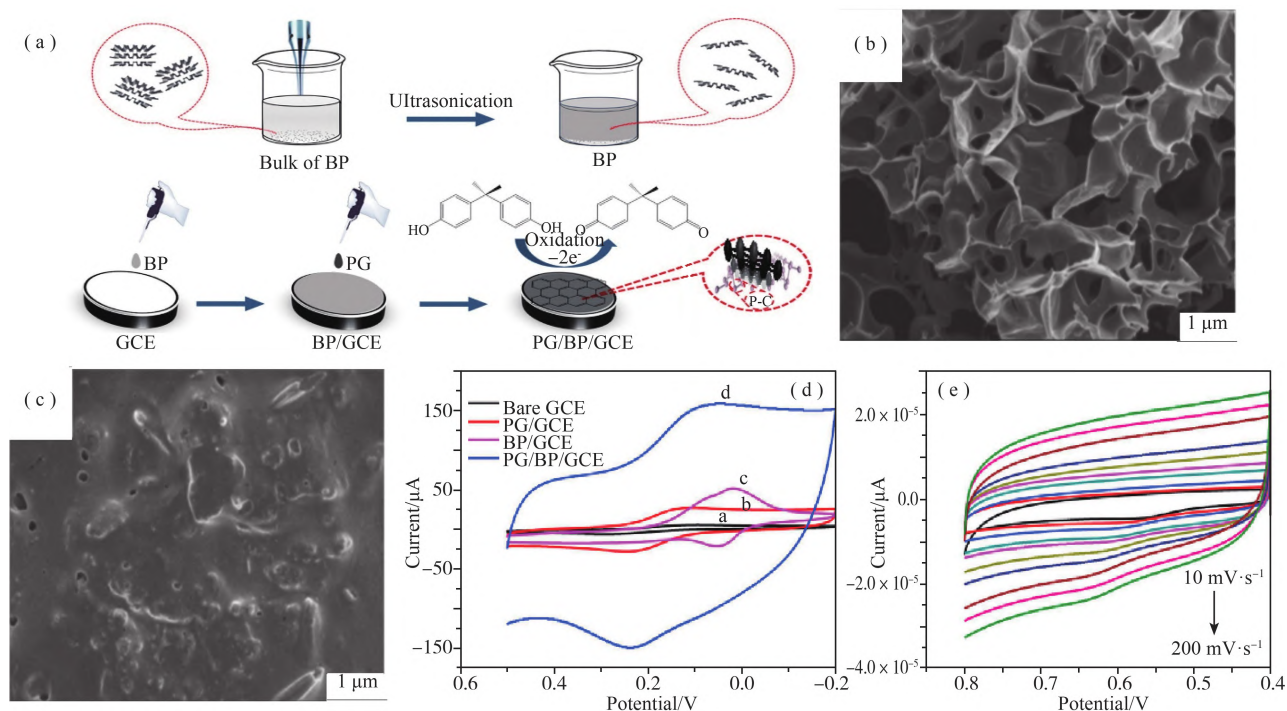


图6 (a) PG-BP 制备示意图; (b,c) PG-BP 和 BP 的 SEM 图像; (d,e) PG-BP 对双酚 A 的电化学传感响应和抗干扰性结果^[44]

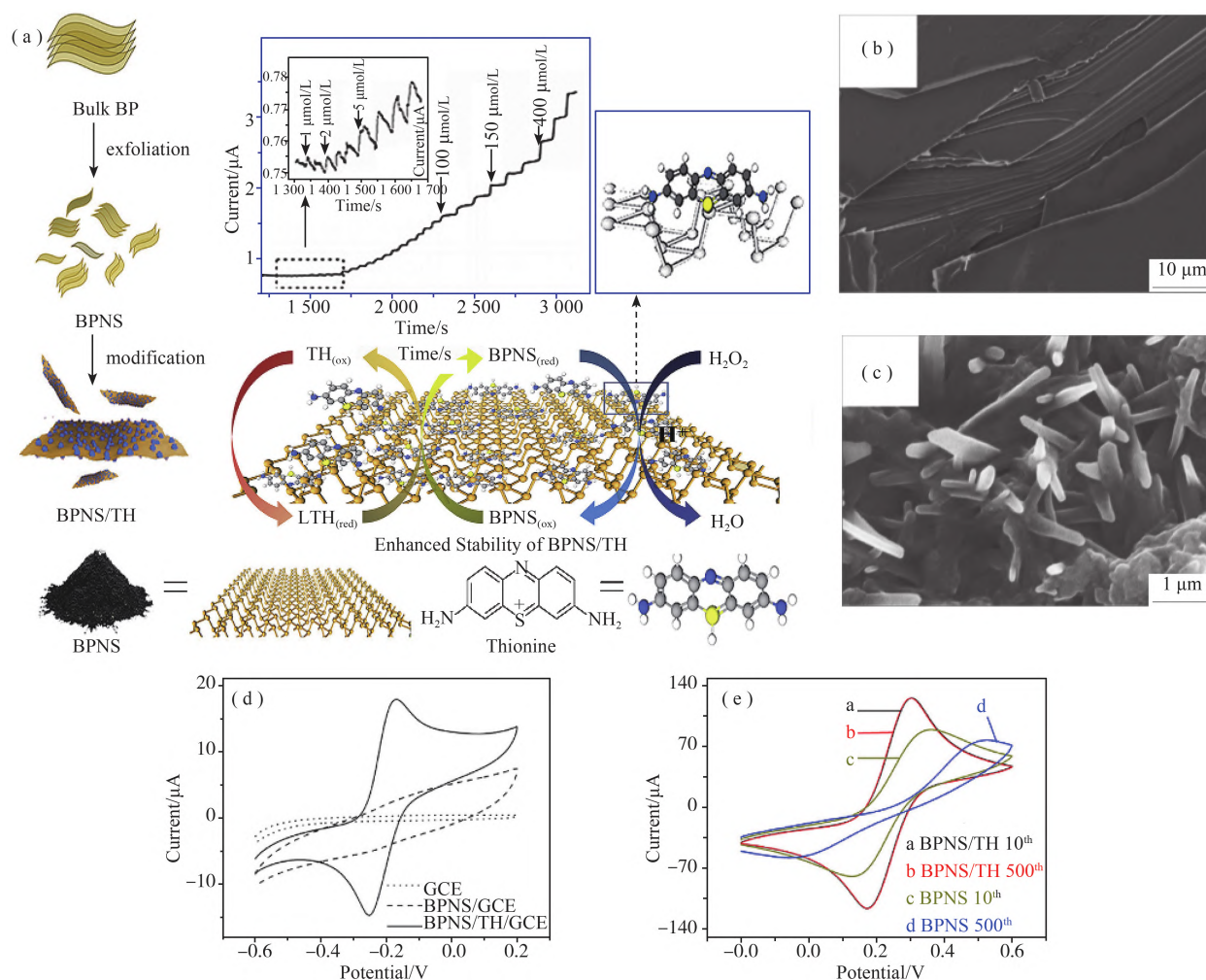


图7 (a) BPNS/TH 制备示意图;(b,c) BP 和 BPNS/TH 的 SEM 图;(d,e) BPNS/TH 修饰电极对过氧化氢的传感活性和稳定性^[46]

3.2.2 二维黑磷/贵金属复合材料。贵金属主要包括金、银、钯、铂、钌、铑、铱和钯 8 种金属元素,其表面易吸附反应物,且强度适中,利于形成活性中间物,同时还具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀等综合优良特性,将其与二维黑磷复合并用于电化学传感领域也是研究者们热衷的一个方向。如 Ramalingam 等人^[47]以氯金酸作为前驱体,采用水热法成功制备出负载金纳米颗粒的黑磷基复合物(BP-Au NC),并将其用于冈田酸(OA)的无标记检测,见图 8(a~c),进一步的传感性能测试结果表明 BP-Au NC 能够检测最低 8 $\text{pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 OA 样品,同时具有良好的抗干扰性能,并成功用于现场检测点的 OA 分析。另外,Jian 等人^[48]通过超声法成功构筑了二维黑磷与 Au 和 Ag 的复合材料(BP@Au-Ag),制备的 BP@Au-Ag/GCE 对过氧化氢具有良好的峰值电流响应,见图 8(d~f),检测限低至 1.09 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,该工作为探索新型二维黑磷/贵金属复合传感材料提供了新的思路。

3.2.3 二维黑磷/非贵金属复合材料。黑磷/非贵金属复合材料,通常包括黑磷/金属氧化物、黑磷/金属硫化物及黑磷/过渡金属纳米粒子等。如 Li 等^[49]成功构筑出 ZnO 和二维黑磷的异质结复合材料(ZnO-BP),并将其用于二氧化氮气体分子的检测,性能测试结果表明,ZnO-BP 对二氧化氮气体分子的检出限为 1×10^{-9} 。ZnO-BP 如此灵敏的传感性能是由于 ZnO 耦合后显著增强了二维黑磷的载流子迁移率和的电荷转移速率。该工作为寻找具有优良气敏性能的二维黑磷基材料提供了一条可行的途径。除此之外,如图 8(g~i)所示,Zhao 等^[50]利用壳聚糖电聚合修饰法,将二维黑磷纳米片和铜纳米粒子复合,成功制得铜纳米粒子-壳聚糖-黑磷(CuNPs-Chit-BP) 复合材料并用于过氧化氢的传感检测。结果表明,引入二维黑磷不仅可以增大电极的电化学活性表面积,而且还能加速铜的电子转移速率,从而提高对过氧化氢的电化学传感性

能。测试结果表明,该传感器对过氧化氢的最低检测限为 $0.39 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

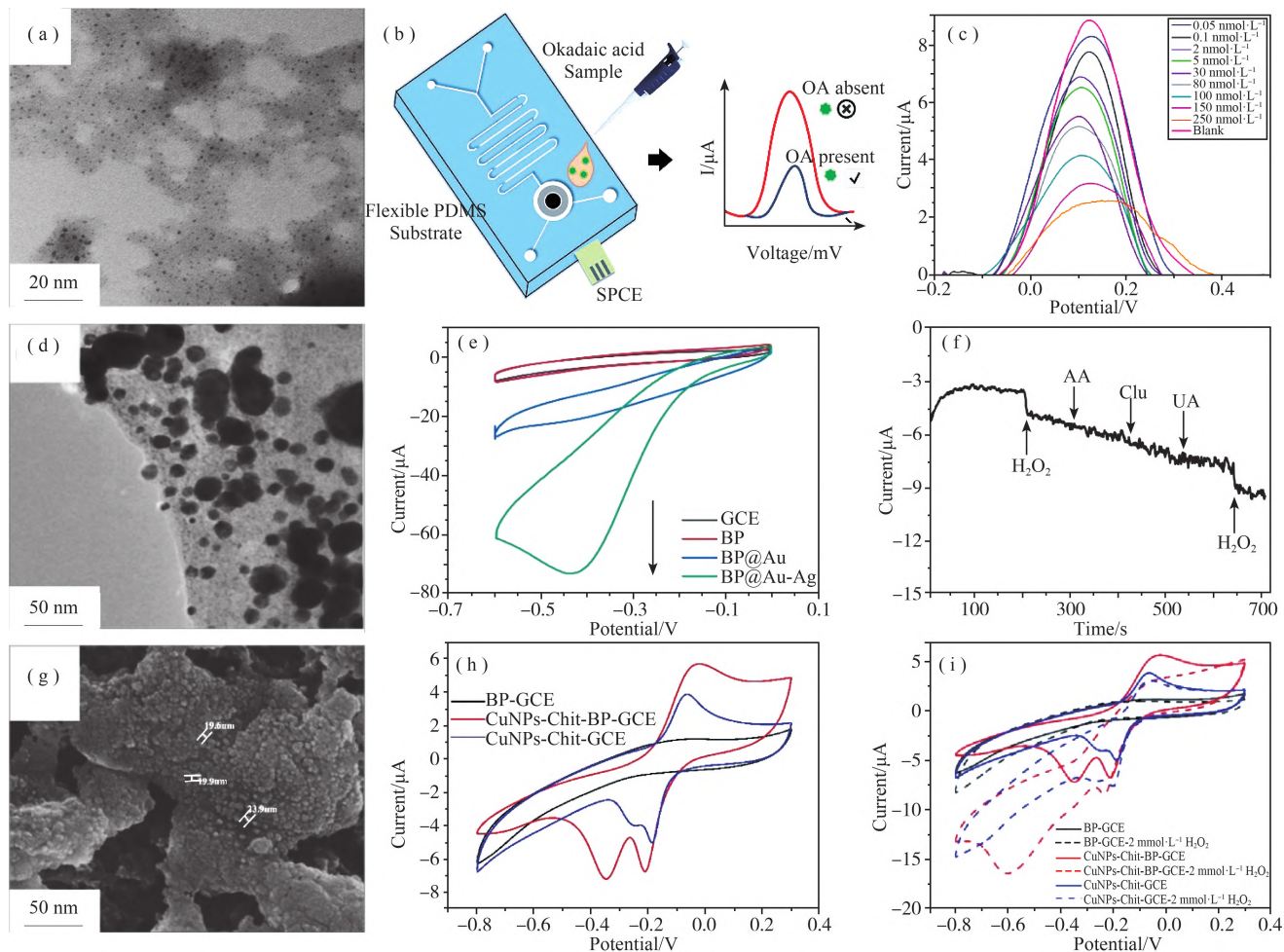


图8 (a) BP-Au NC 的 TEM 图; (b) BP-Au NC 微控电化学适体传感器检测示意图; (c) BP-Au NC 为对不同浓度 OA 的检测活性^[47]; (d) BP@Au-Ag 的 TEM 图; (e, f) BP@Au-Ag 对过氧化氢的电化学传感活性和抗干扰性^[48]; (g) CuNPs-Chit-BP 的 SEM 图^[49]; (h, i) CuNPs-Chit-BP 电极检测过氧化氢的电化学传感选择性^[50]

表1 黑磷基化学修饰电极的电化学性能

材料	检测物	检测方法	实际样品	线性范围/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测限/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	参考文献
PVP@BPNS	对硝基酚	DPV	过滤废水	$10^{-1} \sim 5.0$	2.8×10^{-2}	[41]
BPNS	过氧化氢	ECL	人血清	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	9.6×10^{-4}	[42]
BPNS	抗坏血酸	DPV	维生素 C 药片	$10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-5}$	3×10^{-4}	[43]
PG-BP	双酚 A	DPV	尿液	$4.3 \times 10^{-2} \sim 55$	7.8×10^{-3}	[44]
BPNS/TH	过氧化氢	CV	无	$1 \sim 3 \times 10^3$	1.34×10^{-2}	[46]
BP-Au NC	冈田酸	DPV	贻贝组织提取物	$10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-1}$	8×10^{-6}	[47]
BP@Au-Ag	过氧化氢	CV	无	$5 \sim 2.36 \times 10^3$	1.09	[48]
CuNPs-Chit-BP	过氧化氢	CV& 电流测定法	无	$10 \sim 1.03 \times 10^4$	0.39	[50]

4 总结与展望

黑磷作为一种新兴的二维材料,凭借其优异的物理化学性质,在电化学传感领域展现出巨大的应用潜力。本文首先全面总结了二维黑磷的常见制备方法,包括自下而上法(化学气相沉积法、溶剂热法)和自上而下法(机械剥离法、液相超声剥离法、电化学剥离法、热退火法)。随后,从单层或少层黑磷纳米片型、黑

磷/贵金属复合材料型、黑磷/非贵金属复合型和黑磷/非金属复合型四大类,对黑磷基电化学传感电极材料进行了详细的类比分析与讨论。其中,黑磷既可作为电极基底提供反应活性位点,又可促进电子转移效率,显著增强了电极材料对重金属离子、气体分子、酚类物质、生物小分子等的电化学传感性能。但如何快速且高效的制备单层或少层黑磷纳米片,以及如何有效提升二维黑磷的化学稳定性,这两大问题仍亟待解决。因此,作者认为未来二维黑磷在电化学传感领域的研究应围绕如下几个方面:

改进二维黑磷的剥离方法,使少层黑磷纳米片的制备向着更简单、更高效、低成本和无危害的方向发展。例如,目前黑磷液相剥离普遍使用的 NMP 有机溶剂具有微毒性和刺激性,筛选一种危害性小、极性更高的液相剥离有机溶剂迫在眉睫。(1) 目前常采用简便有效的高速离心法获取单层或少层黑磷,但长时间的离心会增加黑磷被氧化降解的概率。因此选择低温、无氧的离心条件,获得形貌规整和层数均一的黑磷纳米片,对提升黑磷基复合材料的传感器性能具有重要意义。(2) 选取合适的材料与二维黑磷复合。例如开展石墨烯和碳纳米管等碳基材料与黑磷纳米片复合材料在电化学传感领域的相关研究;另外,目前常与二维复合的贵金属常以金和银为主,后续还可以尝试将其它贵金属材料,如钯和铂,与二维黑磷进行复合;亦或是复合其它磷的同素异形体,如紫磷、蓝磷等,构建磷基同质结。(3) 黑磷优良的生物相容性和较低的细胞毒性可为生物分子、抗体、酶和蛋白质等适配体提供良好的微环境,这为构筑高效的黑磷基生物传感器提供了可能,因此应该加强黑磷在生物传感器领域中的研究力度,拓宽二维黑磷纳米片的传感应用范围。

参 考 文 献

- [1] BRIDGMAN P W. Two new modifications of phosphorus[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1914, 36(7): 1344-1363.
- [2] KLEINBERG J. 无机合成[M]. 张颢华. 译. 北京: 科学出版社, 1974.
- [3] ZHU M, KIM S, MAO L, et al. Metal-free photocatalyst for H_2 evolution in visible to near-infrared region: black phosphorus/graphitic carbon nitride[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(37): 13234-13242.
- [4] ESWARAIAH V, ZENG Q, LONG Y, et al. Black phosphorus nanosheets: synthesis, characterization and applications[J]. *Small*, 2016, 12(26): 3480-3502.
- [5] ANTONATOS N, BOUSA D, KOVALSKA E, et al. Large-scale production of nanocrystalline black phosphorus ceramics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7381-7391.
- [6] ZHOU Y, LI L, HE Z, et al. Field enhancement for the composite MXene/black phosphorus-based metasurface[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(18): 3155.
- [7] BOUATOU M, HARSH R, CHACON C, et al. Black phosphorus for directed molecular assembly with weak electronic coupling[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(21): 2101644.
- [8] JIANG X Q, LI X K, CHEN S N, et al. Tunneling devices based on graphene/black phosphorus van der Waals heterostructures[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(1): 016310.
- [9] 严清峰, 张子明. 一种正交晶系黑磷单晶的制备方法: CN105133009A[P]. 2015-12-09.
- [10] EL MANJLI F, MOUNKACHI O, TIOUITCHI G, et al. From amorphous red phosphorus to black phosphorus crystal: an optimization, controllable and highest yield synthesis process[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2022, 577: 126408.
- [11] ALDAVE S H, YOGEESEH M N, ZHU W, et al. Characterization and sonochemical synthesis of black phosphorus from red phosphorus[J]. *2D Materials*, 2016, 3(1): 014007.
- [12] ZOU J, ZOU Y, WANG H, et al. Tailoring the electronic acceptor-donor heterointerface between black phosphorus and Co_3O_4 for boosting oxygen bifunctional electrocatalysis[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, doi: 10.1016/j.cclet.2022.03.101.
- [13] DU H, LIN X, XU Z, et al. Recent developments in black phosphorus transistors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(34): 8760-8775.
- [14] LIU Y, ZOU J, CHEN S, et al. Raman spectroscopy studies of black phosphorus[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 271: 120861.
- [15] ZHU Y, ZHENG W, WANG W, et al. Raman tensor of layered black phosphorus[J]. *Photonix*, 2020, 1(1): 1-9.
- [16] GAONKAR N, VAIDYA R G. Thermal conductivity transition regime of zigzag and armchair black phosphorus[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2021, 128: 114579.

- [17] DING Y, ZHONG Y, GUO J, et al. Anisotropic raman characterization and electrical properties of black phosphorus[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(3): 037801.
- [18] CHENG L, CAI Z, ZHAO J, et al. Black phosphorus-based 2D materials for bone therapy[J]. *Bioactive Materials*, 2020, 5(4): 1026-1043.
- [19] PAN T, FU W, XIN H, et al. Calcium phosphate mineralized black phosphorous with enhanced functionality and anticancer bioactivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(38): 2003069.
- [20] ZHUGE Z, TANG Y H, TAO J W, et al. Functionalized black phosphorus nanocomposite for biosensing[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(4): 1129-1133.
- [21] XU J, QIAO X, WANG Y, et al. Electrostatic assembly of gold nanoparticles on black phosphorus nanosheets for electrochemical aptasensing of patulin[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(4): 1-8.
- [22] XU Y, ZHANG X, CHEN Z, et al. Chemical vapor deposition of amorphous molybdenum sulphide on black phosphorus for photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 68: 1-7.
- [23] SMITH J B, HAGAMAN D, JI H F. Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(21): 215602.
- [24] LI X, DENG B, WANG X, et al. Synthesis of thin-film black phosphorus on a flexible substrate[J]. *2D Materials*, 2015, 2(3): 031002.
- [25] WU Z, LYU Y, ZHANG Y, et al. Large-scale growth of few-layer two-dimensional black phosphorus[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(9): 1203-1209.
- [26] IZQUIERDO N, MYERS J C, SEATON N C A, et al. Thin-film deposition of surface passivated black phosphorus[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 7091-7099.
- [27] ZHANG Y, RUI X, TANG Y, et al. Wet-chemical processing of phosphorus composite nanosheets for high-rate and high-capacity lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(10): 1502409.
- [28] TIAN B, TIAN B, 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*, 2018, 115(17): 4345-4350.
- [29] ZHAO G, WANG T, SHAO Y, et al. A novel mild phase-transition to prepare black phosphorus nanosheets with excellent energy applications[J]. *Small*, 2017, 13(7): 1602243.
- [30] LI L, YU Y, YE G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [31] CASTELLANOS-GOMEZ A, VICARELLI L, PRADA E, et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus[J]. *2D Materials*, 2014, 1(2): 025001.
- [32] BUZAGLO M, BAR I P, VARENIK M, et al. Graphite-to-graphene: total conversion[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(8): 1603528.
- [33] SHI D, YANG M, CHANG B, et al. Ultrasonic-ball milling: a novel strategy to prepare large-size ultrathin 2D materials[J]. *Small*, 2020, 16(13): 1906734.
- [34] 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.
- [35] GUO Z, ZHANG H, LU S, et al. From black phosphorus to phosphorene: basic solvent exfoliation, evolution of Raman scattering, and applications to ultrafast photonics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(45): 6996-7002.
- [36] FAN S, QIAO J S, LAI J, et al. Wet chemical method for black phosphorus thinning and passivation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9213-9222.
- [37] KARKI B, UNIYAL A, SHARMA T, et al. Indium phosphide and black phosphorus employed surface plasmon resonance sensor for formalin detection: numerical analysis[J]. *Optical Engineering*, 2022, 61(1): 017101.
- [38] ERANDE M B, SURYAWANSHI S R, MORE M A, et al. Electrochemically exfoliated black phosphorus nanosheets-prospective field emitters[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 2015(19): 3102-3107.
- [39] AMBROSI A, SOFER Z, PUMERA M. Electrochemical exfoliation of layered black phosphorus into phosphorene[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(35): 10579-10581.
- [40] FAN S, HEI H, AN C, et al. Rapid thermal thinning of black phosphorus[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(40): 10638-10644.
- [41] SHEN J, LIU L, HUANG W, et al. Polyvinylpyrrolidone-assisted solvent exfoliation of black phosphorus nanosheets and electrochemical sensing of p-nitrophenol[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1167: 338594.
- [42] DING H C, TANG Z R, ZHANG L, et al. Electrogenated chemiluminescence of black phosphorus nanosheets and its application in the detection of H_2O_2 [J]. *Analyst*, 2019, 144(4): 1326-1333.

(下转第 81 页)

- [19] 平兆艳.双钙钛矿结构 $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的光谱与 LED 封装特性[J].发光学报,2019,40(4): 432-439.
- [20] 张鑫,崔瑞瑞,袁高峰,等.橙红色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{GdNbO}_6:\text{Sm}^{3+},\text{Na}^+$ 的制备及发光性能[J].人工晶体学报,2021,50: 2262-2268.
- [21] 游潘丽. $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的制备与性能研究[J].光学学报,2015,35(5): 1-7.
- [22] 张王曦月,周琦,周恒为,等.近紫外激发 $\text{GdZnTiO}_6:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ 红色荧光粉的制备及荧光性能[J].人工晶体学报,2021,50: 2269-2275+2331.
- [23] KRIEKE G,ANTUZEVIC S,SMITS K,et al.Enhancement of persistent luminescence in $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ [J].Optical Materials,2021,113: 110842.
- [24] ZHAO D,ZHANG S R,FAN Y P,et al.Two-site occupancy induced a broad-band emission in phosphor $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ for white-light-emitting diode applications[J].ACS Sustainable Chemistry Engineering,2020,8(51): 18992-19002.
- [25] WANG Y C,DING J Y,ZHOU X F,et al.Promotion of efficiency and thermal stability by restraining dynamic energy migration based on the highly symmetric rigid structure in the n-UV excitation green emission garnet phosphors[J].Chemical Engineering Journal,2020,381: 122528.
- [26] KANG Z Y,WANG S C,SETO T,et al.A highly efficient Eu^{2+} excited phosphor with luminescence tunable in visible range and its applications for plant growth[J].Advanced Optical Materials,2021,9(22): 2101173.
- [27] XIANG R,LIANG X,XI Q,et al.A chromaticity-tunable white LED by screen-printing red phosphor coating on PiG plates[J].Ceramic International,2016,42: 19276-19282.
- [28] ZHU S Y,ZHAO D,DAI S J,et al.Thermal stability and self-reduction of a new red phosphor $\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ [J].CrystEngComm,2022,24: 2966-2975.
- [29] 赵丹,刘稳,邓玲,等.黄色荧光粉 $\text{LiBa}_2\text{Ga}(\text{P}_2\text{O}_7)_2:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及其性能的研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2022,35(1):78-83.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 73 页)

- [43] TIAN K J,HU L,DONG Y P,et al.Application of black phosphorus nanosheets modified electrode for electrochemical determination of ascorbic acid[J].Russian Journal of Electrochemistry,2019,55(12): 1221-1228.
- [44] CAI J,SUN B,LI W,et al.Novel nanomaterial of porous graphene functionalized black phosphorus as electrochemical sensor platform for bisphenol A detection[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2019,835: 1-9.
- [45] LIU H,SHI Y,WANG T.Black phosphorus-carbon nanotube gas sensor for detection of dimethyl methylphosphonate[J].Materials Letters,2021,293: 129728.
- [46] SONG Z,MA Y,YE J.Preparation of stable black phosphorus nanosheets and their electrochemical catalytic study[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2020,856: 113595.
- [47] RAMALINGAM S,CHAND R,SINGH C B,et al.Phosphorene-gold nanocomposite based microfluidic aptasensor for the detection of okadaic acid[J].Biosensors and Bioelectronics,2019,135: 14-21.
- [48] JIAN L,FU H,ZHAO L,et al.A novel enzyme-free biosensor for hydrogen peroxide based on black phosphorus@Au-Ag nanohybrids[J].ChemistrySelect,2022,7(14): e202200894.
- [49] LI Q,CEN Y,HUANG J,et al.Zinc oxide-black phosphorus composites for ultrasensitive nitrogen dioxide sensing[J].Nanoscale Horizons,2018,3(5): 525-531.
- [50] ZHAO Y,ZHUGE Z,TANG Y H,et al.Synthesis of a $\text{CuNP}/\text{chitosan}/\text{black phosphorus}$ nanocomposite for non-enzymatic hydrogen peroxide sensing[J].Analyst,2020,145(22): 7260-7266.

(责任编辑:蒲锡鹏)