

二维黑磷纳米片的液相剥离和稳定性研究

于 波 杨 娜 王佳宏 喻学锋

(中国科学院深圳先进技术研究院 生物医用材料与界面研究中心 深圳 518055)

摘 要 黑磷是一种具有天然褶皱结构的直接带隙二维半导体材料, 因其拥有诸多传统二维半导体材料不具备的优秀特性, 故自 2014 年起倍受研究人员的青睐。在该研究中, 首先, 通过液相剥离方法成功制备了不同尺寸大小的二维黑磷纳米片; 其次, 用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和原子力显微镜对样品的尺寸、形貌、厚度进行系统表征, 并对不同尺寸大小的二维黑磷的拉曼散射光谱进行了研究。由于黑磷在水中会逐渐反应生成磷酸或亚磷酸, 所以黑磷在水氧环境中会逐渐分解。而黑磷的可降解性是它作为可降解生物医用材料的重要基础, 故对不同尺寸的黑磷纳米片的降解特性进行了一系列的检测。研究不同尺寸黑磷纳米片水溶液的吸收光谱和 pH 值随时间变化过程发现, 黑磷纳米片在前 3 天会迅速降解, 之后其降解速率逐渐平稳; 同时发现纳米片的尺寸越小, 其降解速率越快。

关键词 黑磷; 二维材料; 纳米片; 液相剥离; 稳定性

中图分类号 TG 156 **文献标志码** A

Liquid Exfoliation and Stability of Different-Sized Black Phosphorus Nanosheets

YU Bo YANG Na WANG Jiahong YU Xuefeng

(Center of Biomedical Materials and Interfaces, Shenzhen Institutes of Advanced Technology,
Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract Black phosphorus (BP) is a kind of direct bandgap 2D semiconductor with natural fold structure. It has attracted lots of attentions since 2014 for its outstanding physical properties. In this article, different-sized 2D BP nanosheets were successfully prepared by liquid exfoliation. The sizes, morphologies and thicknesses were characterized by scanning electron microscope, transmission electron microscope and atomic force microscope. Then the size-dependent Raman scattering spectra were collected. The biodegradability provides a possibility of BP for the biomedical application. Thus, degradation characteristics of BP nanosheets in aqueous solution were investigated. The time-dependent absorption spectra and pH revolution both suggest that the smaller BP sheets degraded faster, the predominant degradation occurred in the incipient 3 days. The underlying mechanism is attributed to the generation of orthophosphoric acid or other phosphorous acid.

Keywords black phosphorus; 2D materials; nanosheets; liquid exfoliation; stability

收稿日期: 2017-11-09 修回日期: 2018-01-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51702352、51672305); 中国博士后科学基金面上资助(2017M612762); 深圳市科技计划项目基础研究(JCYJ20170307100227392)

作者简介: 于波, 本科, 研究方向为二维材料; 杨娜, 本科, 研究方向为二维材料; 王佳宏(通讯作者), 博士, 博士后, 研究方向为黑磷晶体生长及纳米化, E-mail: jh.wang1@siat.ac.cn; 喻学锋, 博士研究生导师, 研究方向为黑磷及贵金属纳米材料的合成及应用。

1 引言

1914 年, Bridgman 等^[1]首次在高温高压的条件下制得黑磷晶体, 但由于制备条件过于苛刻, 未能引起广泛关注。直到 2014 年, 复旦大学张远波教授团队首次揭示了寡层黑磷的特殊褶皱二维结构和高迁移率, 黑磷作为二维材料家族的新成员才重新吸引了研究人员的目光^[2]。作为一种直接带隙半导体材料, 块体黑磷的带隙大小约为 0.3 eV; 而单层黑磷的带隙约为 1.5 eV, 且其带隙大小可以通过层数进行调节^[3]。以往研究证明, 黑磷具有较高的电子迁移率, 可达 $103 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[4]; 高达 10^4 的开关比和很好的电流饱和特性^[5]。同时, 黑磷独特的晶体结构也诱导了非常明显的各向异性, 沿着扶手椅方向和锯齿方向的电学、力学、热学、光学等各方面的性质都大为不同^[6,7]。此外, 由于磷在生物体内的大量存在, 黑磷在纳米医药领域也具有非常好的应用前景。大量研究证明, 黑磷是良好的光热制剂、光声造影材料和药物载体^[8]。另外, 黑磷在水氧共存的环境下会逐渐降解为生物体内广泛存在的磷酸类分子。因此, 可以通过表面修饰或表面包覆的方式来控制黑磷的降解速率, 从而达到利用后降解、排出体外的目的^[9]。

和其他二维材料类似, 黑磷的层间为较弱的范德华力, 因此可以通过机械作用实现层状黑磷纳米片的剥离。受石墨烯等传统二维材料制备方法的启发, 各式各样的机械剥离方法被应用于黑磷纳米片的制备。Li 等^[4]通过手撕胶带的方法成功地剥离出少层的黑磷纳米片; Wang 等^[10]同样利用机械剥离的方法得到单层的黑磷(又称黑磷烯)。尽管机械剥离可以得到大面积、高质量、少缺陷的纳米薄片, 但其缺点也非常明显: 产量低、依赖经验、难以转移。

液相剥离的方法是目前黑磷纳米片制备中最

为简单的制备方法。Brent 等^[11]最早实现了黑磷纳米片的液相剥离制备。液相剥离的原理为, 当有机溶剂的表面化学能和二维黑磷的表面能相匹配时, 利用超声的空化作用产生空泡鼓动表面黑磷纳米片的振动, 从块体上剥离下来^[12]。在本工作中, 利用改进的液相剥离技术制备了不同尺寸的黑磷纳米片(其中尺寸为 $(2.8 \pm 0.3) \text{ nm}$ 的纳米片成为量子点), 随后用梯度离心将不同尺寸的黑磷纳米片进行分离, 并用多种技术进行表征。此外, 本文还特别重点研究了不同尺寸黑磷纳米材料在水溶液中的降解行为和机制。

2 实验

2.1 实验药品与仪器

高纯度黑磷晶体购买于 Smart Elements, 储存在充满氩气的手套箱中备用; N-甲基吡咯烷酮(NMP, AR>99.5%)购买于 Aladdin。

透射电子显微镜(TEM), JEM-3200FS; 高分辨场发射扫描电镜(SEM), ZEISS SUPRA 55; 原子力显微镜(AFM), Bruker MultiMode 8; 数控超声清洗仪, KQ-300DE; 高速台式冷冻离心机, Sigma 3-18K; 紫外可见分光光度计, 日立 U-3900; 超声细胞粉碎机, BILON-1800Y; pH 计, PB-10。

2.2 不同尺寸黑磷纳米片的制备

2.2.1 大尺寸和小尺寸纳米片制备

首先, 将块体黑磷与 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂按照 1 mg/mL 的浓度进行充分研磨, 再把得到的粗分散液放入恒温水浴槽中连续超声 10 h, 超声功率设置为 300 W, 超声过程中样品溶液的温度保持 10°C 以下。然后, 以 4 000 rpm 离心 15 min, 取上清液再次以 7 000 rpm 离心 15 min, 直接取沉淀无需洗涤, 得到大尺寸的黑磷纳米片, 称为 L-BPs。最后, 继续将 7 000 rpm 离心的上清液以 10 000 rpm 离心 15 min, 直接取

沉淀无需洗涤, 得到小尺寸的黑磷纳米片, 称为 S-BPs。

2.2.2 超小黑磷纳米片制备

首先, 将块体黑磷和溶剂 NMP 按照 1 mg/mL 的浓度进行充分研磨。其次, 把粗分散液用超声细胞粉碎机进行探头超声(工作 2 s、间歇 4 s), 10 h 后将溶液放入恒温水浴槽中继续以 300 W 的功率超声 10 h。最后, 将得到的样品用高速离心机以 10 000 rpm 离心 15 min, 取上清液, 再用 13 000 rpm 离心 15 min, 直接取沉淀无需洗涤, 得到超小黑磷纳米片, 称为黑磷量子点 (BPQDs)。

3 结果

3.1 不同尺寸黑磷纳米片的制备和表征

将 3 种不同尺寸的黑磷纳米片分别分散在 NMP 中, 用紫外可见分光光度计分别采集 L-BPs、S-BPs 和 BPQDs 等不同尺寸的黑磷片在 NMP 中的吸收光谱, 结果如图 1(a)~(c)所示。吸收光谱显示, 三种黑磷纳米片均有从紫外到近红外的吸收带。其中, L-BPs、S-BPs 的吸收光谱在 500 nm 处均有凸起, BPQDs 的吸收光谱则相对平滑。与纳米片的吸收带对应, 两种黑磷纳米片溶液的颜色是棕褐色, 而黑磷量子点溶液呈

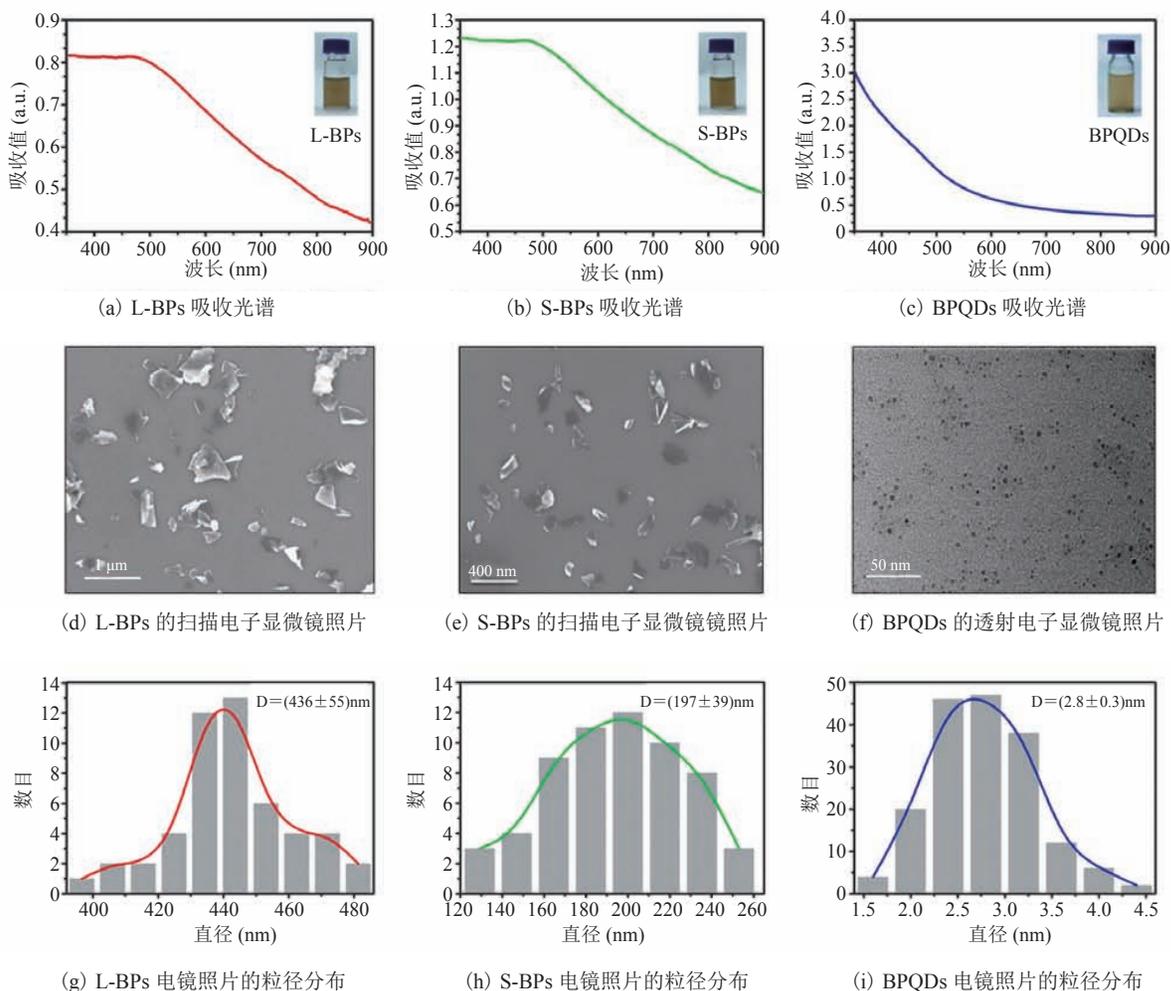


图 1 三种不同尺寸黑磷纳米片表征

Fig. 1 The characterizations of three different size black phosphorus nanosheets

黄色。

用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对3种尺寸的黑磷纳米片直径进行测量,具体结果如图1(d)~(i)所示。其中,L-BPs的平均直径为 (436 ± 55) nm(图1(d, g)),S-BPs的平均直径为 (197 ± 39) nm(图1(e, h)),BPQDs的平均直径为 (2.8 ± 0.3) nm(图1(f, i))。通过原子力显微镜(AFM)发现,L-BPs的厚度在28~45 nm(图2(a, d)),S-BPs的厚度在11~17 nm(图2(b, e)),BPQDs的厚度在1.7~3.2 nm(图2(c, f))。

3.2 与现有的液相剥离黑磷纳米片对比

液相剥离是二维纳米材料制备的经典方法。与前人的工作相比,我们对不同尺寸的黑磷纳米片的制备工艺进行了系统优化,能耗更低、得到的样品均匀度更高,对将来的黑磷纳米材料产业化有一定的指导意义。例如,在Brent等^[11]的工作中,黑磷晶体经过24 h超声后用6 000 rpm离心得到的纳米片尺寸为100~200 nm;相对而

言,我们不仅缩短了超声时间,并且只要提高离心转速便可以得到尺寸约200 nm的纳米片。在Guo等^[13]和Kang等^[2]的研究工作中,他们使用了15 000 rpm以上的高速离心,以获得特定尺寸的黑磷纳米;相对而言,我们的离心转速更低,产率更高,可以有效地减少能耗并降低对设备的要求。另外,在黑磷量子的制备方面,我们在Zhang等^[14]的研究基础上,延长超声时间、结合探头超声和水浴超声的两步作用,成功地将黑磷量子点的尺寸缩小了将近一半。不同制备方法之间的对比如表1所示。

3.3 不同尺寸黑磷纳米片的拉曼散射性质

拉曼散射光谱是研究二维材料结构和层数多寡的有力手段。本文使用633 nm的激光激发待测样品,收集其在 $350 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 范围的信号(图3)。从图3可以看到,有3个明显特征峰,峰值分别位于 361 cm^{-1} 、 432 cm^{-1} 和 461 cm^{-1} ;相对应的振动模式分别是: A^1_g 模式、 B_{2g} 模式和 A^2_g 模式。如图3所示,相比于块体黑磷的 A^1_g

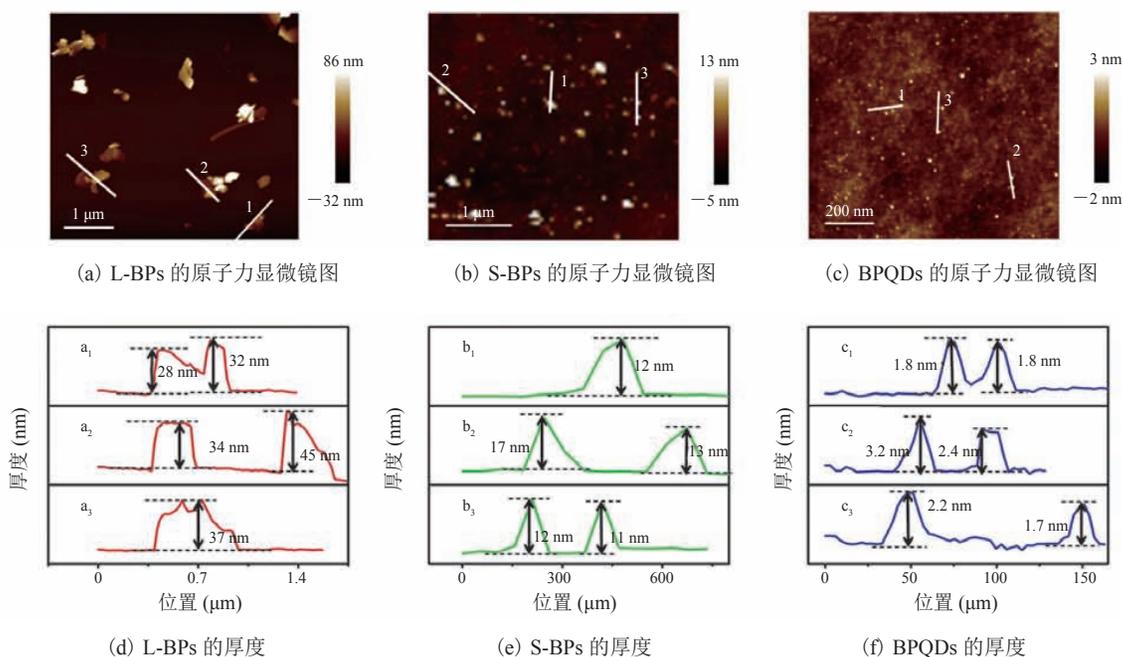


图2 三种不同尺寸黑磷纳米片厚度

Fig. 2 The thicknesses of three different size black phosphorus nanosheets

表 1 制备方法对比

Table 1 Comparison of preparation methods

研究成果	产物	超声方式	超声时间 (h)	功率 (W)	离心转速 (rpm)	尺寸 (nm)	厚度 (nm)
本文工作	BPs	水浴	10	300	4 000~7 000	436±55	28~45
	BPQDs	探头 水浴	10 10	1 080 300	7 000~10 000	197±39	11~17
Guo 等 ^[13]	BPs	探头	4	1 440	12 000	约 670	约 5.3
					18 000	约 210	约 2.8
Brent 等 ^[11]	BPs	探头	24	1 502	6 000	100~200	3.3~5.0
Kang 等 ^[2]	BPs	探头	1	30	15 000	660	16~128
Zhang 等 ^[14]	BPQDs	水浴	3	200	7 000	约 5	约 2

峰位置, L-BPs、S-BPs 和 BPQDs 的 A_1^g 峰位置分别红移了 4.0 cm^{-1} 、 6.4 cm^{-1} 和 8.0 cm^{-1} 。相比于块体黑磷的 B_{2g} 峰位置, L-BPs、S-BPs 和 BPQDs 的 B_{2g} 峰的位置也发生红移, 其红移的波数分别为 4.1 cm^{-1} 、 6.1 cm^{-1} 和 8.8 cm^{-1} 。相对于 A_2^g 峰, L-BPs、S-BPs 和 BPQDs 也分别红移了 3.9 cm^{-1} 、 5.4 cm^{-1} 和 7.6 cm^{-1} 。整体而言, 三种不同尺寸的黑磷纳米片的特征峰相比于块体黑磷的都发生了不同程度的红移, 并且随着制备过程中离心转速的增加, 黑磷纳米片的厚度减小, 其在拉曼图谱中的红移幅度增大。这说明随着黑磷纳米片尺寸的减小和厚度的变薄, 样品的振动频率变大。

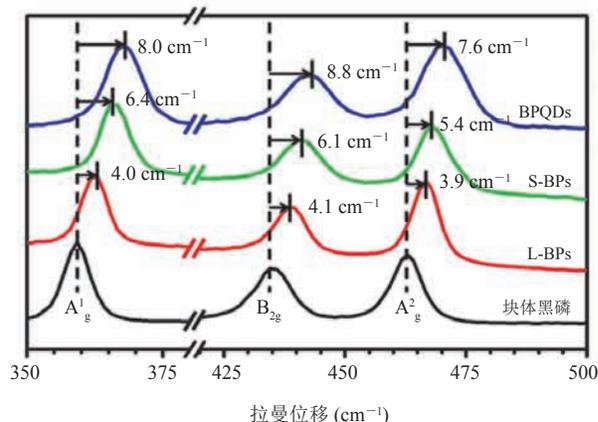


图 3 块体黑磷和不同尺寸黑磷纳米片拉曼图

Fig. 3 Raman spectra of bulk BP and different-sized phosphorus nanosheets

3.4 不同尺寸黑磷纳米片在水溶液中的降解特性研究

黑磷对氧气和水都非常敏感。当黑磷置于外界环境中时, 黑磷会被逐渐氧化成氧化磷, 随后氧化磷与水发生反应, 降解为磷酸根离子和亚磷酸根离子^[15]。当氧气和黑磷结合时, 氧气会插入黑磷纳米片层间, 可以扩大两磷原子层间距, 促使黑磷纳米片进一步氧化^[16,17]。在氧气和黑磷反应的初期, 黑磷纳米片的结构没有完全被破坏; 之后接触到水以后, 受到氧水之间氢键作用的影响, 从而导致 P—P 键断裂^[15]。此外, 当水和氧气同时存在时, 黑磷表面就会形成水氧团簇, 同时水的强极化效应可以提高氧的电子亲和能, 进而引发氧化^[18]。在有光存在的条件下, 黑磷纳米片的降解机制则分为两步: 首先, 在光激发下, 表面的黑磷从基态跃迁到激发态, 诱导产生空穴电子对; 然后, 处于激发态的黑磷向表面吸附的水分子中的氧分子转移电荷、反应生成活跃的中间产物(如超氧负离子), 之后与磷原子自发性反应生成磷氧化物^[19]。

本文将不同尺寸的黑磷纳米片分别置于水中, 使其与外界环境充分接触, 以研究其降解过程。根据图 4 中吸收光谱 808 nm 处的吸收强度变化(图 4(d))趋势图可以发现: 在水溶液中, 三种尺寸的黑磷纳米片在最初的几天中降

解比较快, 特别是第 1 天的变化最大, 其后的降解速率逐渐减缓。图 4(e) 为不同尺寸黑磷纳米片在 808 nm 处的降解率。和初始状态相比, 放置 3 天之后, 三种黑磷纳米片分别降解了 22% (L-BPs)、35% (S-BPs) 和 57% (BPQDs); 随后几天的降解变化趋于平缓。总体而言, 黑磷纳米片的尺寸越小, 其在水溶液中降解速率越快。

为了研究黑磷在降解过程中发生的变化, 本实验还检测了 3 种尺寸黑磷纳米片在水溶液中降解过程中的 pH 值变化情况。如图 4(f) 所示, 随着降解的进行, 溶液的 pH 值逐渐减小, 而且原始黑磷纳米片的尺寸越小, 其降解导致的 pH 值变化越大。这一结果也基本和吸收光谱的变化趋势一致。究其原因, 是因为黑磷在含氧的水溶液中会逐渐分解为磷酸和亚磷酸类物质。

4 结 论

本文首先介绍了通过优化后的液相剥离法和梯度离心法制备了 3 种不同尺寸的黑磷纳米材料, 分别是: 直径为 (436 ± 55) nm、厚度在 28~45 nm 的 L-BPs, 直径为 (197 ± 39) nm、厚度在 11~17 nm 的 S-BPs 和直径为 (2.8 ± 0.3) nm、厚度在 1.7~3.2 nm 的 BPQDs。其次, 验证了随着黑磷纳米片尺寸的减小会发生拉曼波数红移的现象。最后, 研究了这 3 种尺寸黑磷纳米片在水溶液中的降解行为。根据 3 种黑磷纳米材料的紫外可见吸收光谱和 pH 值的变化发现, BPQDs 在水溶液中降解得最快, S-BPs 次之, L-BPs 降解得最慢。结果充分表明, 黑磷作为一种可降解的无机二维纳米材料在生物医药领域具有广阔的应

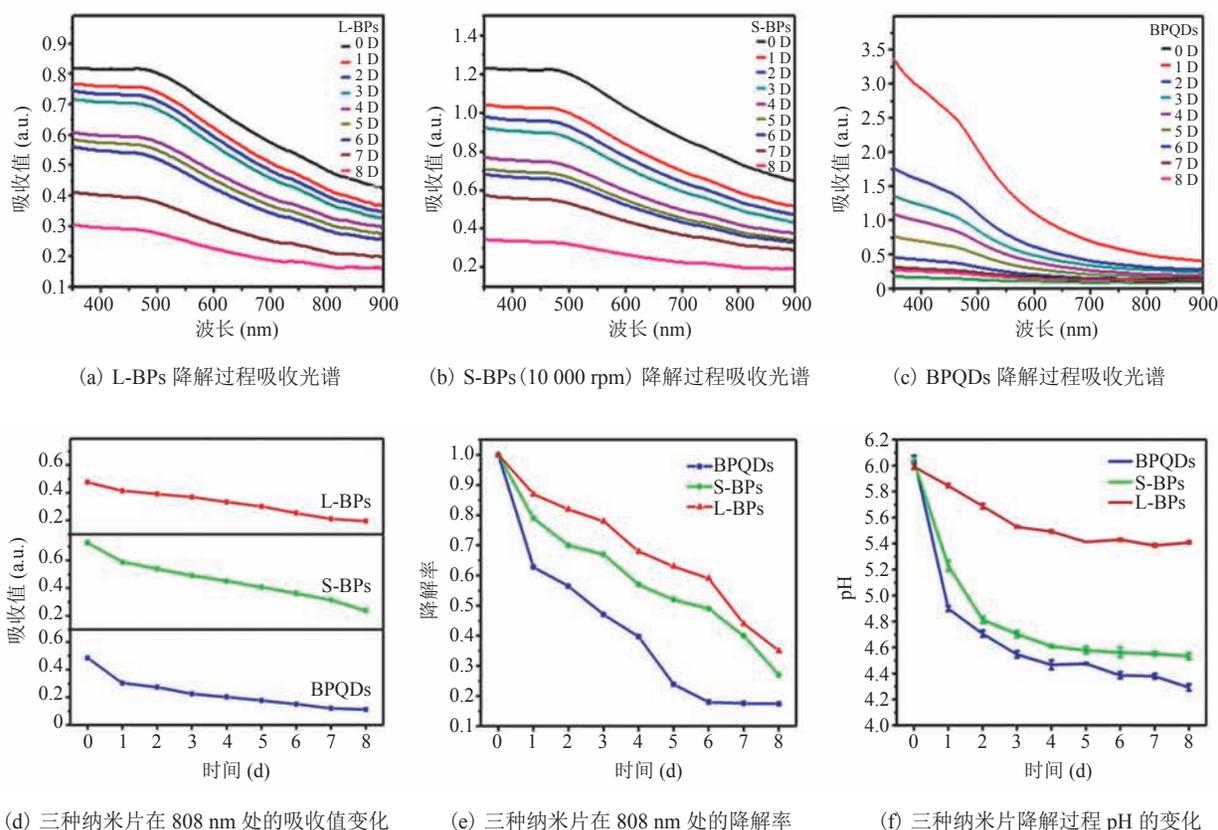


图 4 三种不同尺寸黑磷纳米片降解过程

Fig. 4 The degradations of three different size black phosphorus nanosheets

用前景。

参 考 文 献

- [1] Bridgman PW. Two new modifications of phosphorus [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1914, 36: 1344-1363.
- [2] Kang J, Wood JD, Wells SA, et al. Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 3596-3604.
- [3] Sun J, Lee HW, Pasta M, et al. A phosphorene-graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(11): 980-985.
- [4] Li LK, Yu YJ, Ye GJ, et al. Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [5] Sun LQ, Li MJ, Sun K, et al. Electrochemical activity of black phosphorus as an anode material for lithium-ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116(28): 14772-14779.
- [6] Lee S, Yang F, Suh J, et al. Anisotropic in-plane thermal conductivity of black phosphorus nanoribbons at temperatures higher than 100 K [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8573-8579.
- [7] Xia FN, Wang H, Jia YC. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4458-4563.
- [8] Shao JD, Xie HH, Huang H, et al. Biodegradable black phosphorus-based nanospheres for in vivo photothermal cancer therapy [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12967-12979.
- [9] Zhao YT, Wang HY, Huang H, et al. Surface coordination of black phosphorus for robust air and water stability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(16): 5003-5007.
- [10] Wang XM, Jones AM, Seyler KL, et al. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10: 517-521.
- [11] Brent JR, Savajani N, Lewis EA, et al. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 13338-13341.
- [12] Yuan ZZ, Liu DM, Tian N, et al. Structure, preparation and properties of phosphorene [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016, 74(6): 488-497.
- [13] Guo ZN, Zhang H, Lu SB, et al. From black phosphorus to phosphorene: basic solvent exfoliation, evolution of Raman scattering, and applications to ultra-fast photonics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(45): 6996-7002.
- [14] Zhang X, Xie HM, Liu ZD, et al. Black phosphorus quantum dots [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(12): 3653-3657.
- [15] Zhou QH, Chen Q, Tong YL, et al. Light-induced ambient degradation of few-layer black phosphorus: mechanism and protection [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(38): 11609-11613.
- [16] Ziletti A, Carvalho A, Campbell DK, et al. Oxygen defects in phosphorene [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(4): 046801.
- [17] Han C, Hu ZH, Carvalho A, et al. Oxygen induced strong mobility modulation in few-layer black phosphorus [J]. *2D Materials*, 2017, 4(2): 021007.
- [18] Hu ZH, Li Q, Lei B, et al. Water-catalyzed oxidation of few-layer black phosphorous in a dark environment [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(31): 9131-9135.
- [19] Favron A, Gaufrès E, Fossard F, et al. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus [J]. *Nature Materials*, 2015, 14: 826-832.