



磷烯改性修饰及其阻燃研究进展

汪坤鑫^{1,2,3,4}, 吴昆^{1,4*}

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650; 2. 中国科学院新型特种精细化学品工程实验室, 广东 广州 510650; 3. 国科广化韶关新材料研究院, 广东 韶关 512400; 4. 中国科学院大学, 北京 101408)

摘要:自二维纳米材料作为阻燃剂制备阻燃复合高分子材料以来,其突出的优势引起了广泛关注。得益于富磷结构、二维形貌等特征,磷烯阻燃效率高、可修饰改性空间大,被视为极具发展潜力的纳米阻燃剂。对磷烯的历史、改性修饰方法、聚合物阻燃领域应用进行了阐述,并且展望了其未来的发展。

关键词:磷烯; 纳米; 阻燃; 聚合物; 复合材料

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)05-0983-17

引文格式:汪坤鑫,吴昆. 磷烯改性修饰及其阻燃研究进展[J]. 材料研究与应用,2023,17(5):983-999.

WANG Kunxin, WU Kun. Research Progress of Modification and Flame Retardancy on Phosphorene[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(5): 983-999.

0 引言

高分子材料自问世以来,广泛应用于机械工业、包装印刷和农业设施等各种领域中^[1-6]。例如,聚合物材料使工业机械产品从传统的体型重量巨大、高消耗向轻巧便捷、寿命长和成本低廉方向转变^[7-12]。与此同时,开发柔性高分子材料对发展可穿戴式的设备具有重要意义。然而,由于传统的聚合物是由碳氢键和碳碳键在催化剂存在条件下聚合而成,导致聚合物材料极易燃烧,从而限制了其在特殊情况下的应用^[13-18]。因此,为了保证人身和财产安全,提高聚合物材料的阻燃性能成为亟待需要解决的问题。在过去的几十年中,传统的阻燃添加剂得到了广泛而深入的研究,包括聚磷酸铵^[19]、金属氢氧化物^[20]、红磷^[21]、卤化物等^[22]。然而,在传统阻燃剂带来巨大便利的同时,传统阻燃剂中也包含着一些不可忽视的缺点。例如:在赋予聚合物复合材料最佳防火安全性前提下,加入大量的聚磷酸铵^[23]和金属氢氧化物^[24]将损害聚合物复合材料的机械性能和可加工性^[25];同时,作为添加剂的红磷和卤化物在燃烧过程中会释放出大量的活性自由基并与链传播的自由基反应,从而阻止燃烧过程^[26],这种阻燃机理不可避免地产生更多烟雾颗粒和有毒气体而增加火灾风险^[27]。

磷系阻燃基按照组成成分不同可以分为无机磷基阻燃剂和有机磷基阻燃剂^[28-31],其中无机磷基阻燃剂中有效磷含量高于有机磷基阻燃剂。由于磷元

素在燃烧过程中,起到捕捉自由基和催化成炭等作用,故有效磷含量较多的无机磷基阻燃剂的阻燃效率明显优于有机磷基阻燃剂^[32]。现今应用更为广泛的无机磷基阻燃剂为红磷基阻燃剂,由于其富磷结构,在燃烧过程中更能发挥出优异的阻燃效果。但是红磷基阻燃剂存在难以纳米化、与高分子相容性差、易析出和易潮解等缺点^[21,33-35]。因此,开发一种新型高效的无机磷基阻燃剂成为了研究人员迫切需要解决的问题。

自二维纳米材料作为阻燃剂制备阻燃复合高分子材料以来,其突出的优势引起了广泛关注^[36-39]。目前,无机二维纳米材料是纳米材料/聚合物复合材料的研究热点^[40-43]。然而,无机二维纳米材料在提高聚合物复合材料阻燃性能方面的应用受到限制。例如,石墨烯自身的高电导率与电子封装材料的低电导率之间相互矛盾,此外石墨烯的主要作用是基于其层层堆叠结构,该结构可以抑制热量和热解产物的传递^[44-48]。由于石墨烯在催化CO转化为CO₂方面具有一定的局限性,因此寻找与石墨烯性能互补的二维纳米材料成为了研究人员急需解决的重要问题。图1为不同种二维材料的结构、性能与应用三者之间的联系。材料的特殊结构往往决定了所具备的独特性能,进而决定材料的应用场景。自石墨烯被发现之后,磷烯作为二维材料家族中的重要一员,由于其独特的化学结构而引起了研究热潮^[49-52]。

收稿日期:2023-05-23

作者简介:汪坤鑫,博士研究生,研究方向为高分子阻燃复合材料,E-mail:wangkx@gic.ac.cn。

通信作者:吴昆,博士,研究员,研究方向为高分子导热与阻燃,E-mail:wukun@gic.ac.cn。

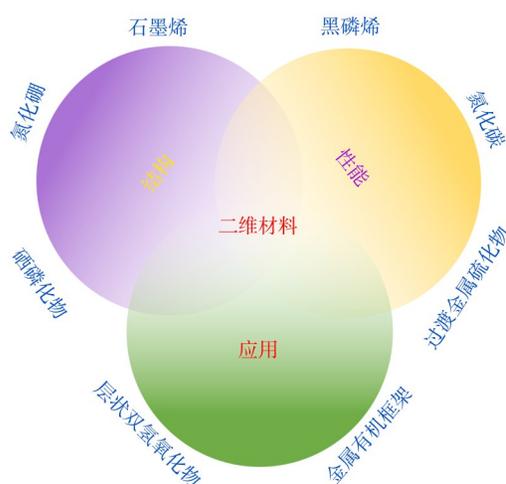


图1 不同种二维材料之间结构、性能及应用之间的联系

Figure 1 The relationship between the structure, performance, and application of different two-dimensional materials

黑磷晶体在外界条件下剥离成二维层状结构称为磷

烯,得益于磷烯的富磷结构、二维形貌等特征,近些年来被用作提升高分子复合材料阻燃性能的纳米阻燃剂^[53]。以磷烯基阻燃剂为代表的新型无机磷基阻燃剂的有关研究盛行于世,但是与之对应的相关系统性总结报道寥寥可数。基于当前研究背景,本文综述了黑磷的合成、磷烯的制备、改性方法,以及磷烯在阻燃方向上的应用。最后,简要评述了磷烯在聚合物阻燃复合材料中的工业应用和挑战。

1 黑磷的制备

在自然界中,磷元素主要以磷酸盐的形式存在。现阶段,磷单质包含了4种重要的同素异形体,分别为红磷、白磷、紫磷和黑磷,他们之间相互转化关系如图2所示^[54]。黑磷在4种磷单质的同素异形体中较为稳定,常温下表现出金属光泽。迄今为止,制备黑磷晶体主流的方法有3种,分别为固相法、气相法和液相法^[55]。其中,固相法包括高压法、铋熔化法、机械球磨法和矿化法等,而气相法有气相沉积法、液相法有溶剂热法,各方法的优缺点列于表1。

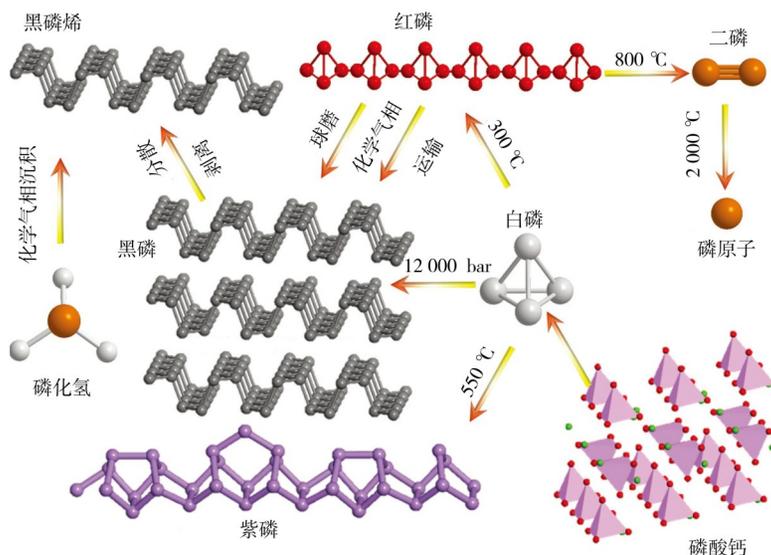


图2 磷的同素异形体和重要化合物以及之间的转化关系

Figure 2 Phosphorus allotropes, important compounds and their transformation relationships

表1 黑磷的制备方法及其优缺点

Table 1 Preparation methods, advantages and disadvantages of black phosphorus

制备方法	优点	缺点
高压法	无添加剂、纯度高、晶型完整	设备复杂、能耗高、产率低、危险性高、不能长时间操作
铋熔化法	纯度高、结晶性好	反应条件苛刻、制备过程繁琐、危险性高
机械球磨法	操作简单、效率高	设备依赖度高、产物结构差异大
矿化法	反应条件温和、危险系数低、设备简单、纯度较高、晶型完整、时间短	—
气相法	可控性好	转化率低
液相法	反应时间短、成本低、制备路线简单	杂质多、晶型种类多

1.1 固相法

1.1.1 高压法

1914年, Bridgman^[56]首次使用红磷在高温、高压条件下制备了黑磷晶体, 首先将红磷放置于高压容器中, 对其施加高达1.2 GPa的压力, 然后在200—240 °C高温下将红磷转变为黑磷晶体, 成功地获得黑磷晶体。随后, Robert和Cartz等^[57]采用类似的方法也成功合成出了黑磷晶体。Li等^[58]在高温1 000 °C、高压1.0 GPa的条件下, 将红磷转变为黑磷晶体。Moua等^[59]在高温、高压条件下, 将反应时间缩短至1 h, 成功地制备了黑磷晶体。

高压法的优势在于反应无添加剂, 所得到的黑磷晶体纯度较高、晶型保持较完整。然而, 高压法对容器的耐高压性能要求严格, 以及消耗能量较高、产率较低、危险性较高和不能长时间操作等缺点。

1.1.2 铋熔化法

1981年, Maruyama团队^[60]首次采用铋熔化法在真空环境下成功合成了黑磷单晶, 随后对铋熔化法进行完善成功制备了黑磷晶体, 先将红磷放置于密闭容器一端而在另一端加入金属铋, 同时在两端进行加热, 此时固体红磷转变为白磷蒸汽而流入另一端的熔融金属铋, 成功获得黑磷晶体。完善后的铋熔化法相比之前Brown等人的合成方法, 安全性更高且产物的纯度和结晶度更高。

然而, 铋熔化法也存在着缺陷, 由于反应过程中仍然有少量白磷晶体出现, 并且必须在真空环境中运行, 因此危险性较高、制备过程繁琐, 以及应用于实际中较为困难。

1.1.3 机械球磨法

2001年, Suryanarayana团队^[61]以红磷为原料, 采用混合球磨机和行星球磨机共同对红磷进行球磨, 成功制备了黑磷晶体。Motohiro团队^[62]采用99%纯度的红磷进行球磨而制备了黑磷晶体, 为防止已经转化的黑磷晶体与空气中的氧气和水蒸气发生反应, 在制备过程中需通入惰性气体作为保护气。

由于不同设备对红磷进行球磨所得到的黑磷晶体也会有较大差异, 并且混合球磨机制备得到的黑磷晶体的晶型更加完整。因此, 球磨法制备的黑磷晶体存在差异性。

1.1.4 矿化法

矿化法是现今制备黑磷晶体的主流方法, 该法是指在一定条件下, 用矿化剂使红磷转变为黑磷晶体。2007年, Lange团队^[63]首次使用矿化法成功地制备了黑磷晶体, 随后并对其进行了改进, 以SnI₄和AuSn为矿化剂制备了黑磷晶体, 由于矿化剂含

有贵金属而造成制备黑磷晶体的成本较高。2014年, KÖPF团队^[64]又对矿化剂进行了完善, 采用Sn/SnI₄为矿化剂, 可得到尺寸大且纯度高的黑磷晶体(见图3), 将Sn/SnI₄作为矿化剂和高纯度的红磷一起放置于石英管中, 并对其抽真空后端口密封处理, 随后采用升温 and 降温程序, 红磷即可转变为黑磷晶体。

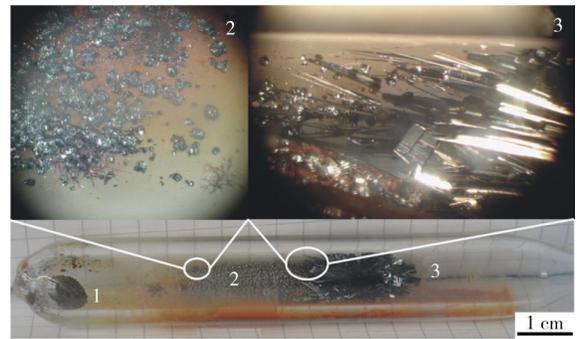


图3 经过程序反应后的产物数码图片(1、2和3分别代表了残余物、紫磷晶体和主产物黑磷晶体)

Figure 3 The digital images of the product after reaction procedure (the 1, 2, and 3 represent the residue, violet phosphorus, and main product black phosphorus crystal, respectively)

矿化法制备黑磷晶体的优势在于反应条件温和、危险系数低、所需设备较为简便, 以及获得的黑磷晶体的纯度较高且晶型保持较为完整, 是目前大规模制备黑磷晶体的主流方法。

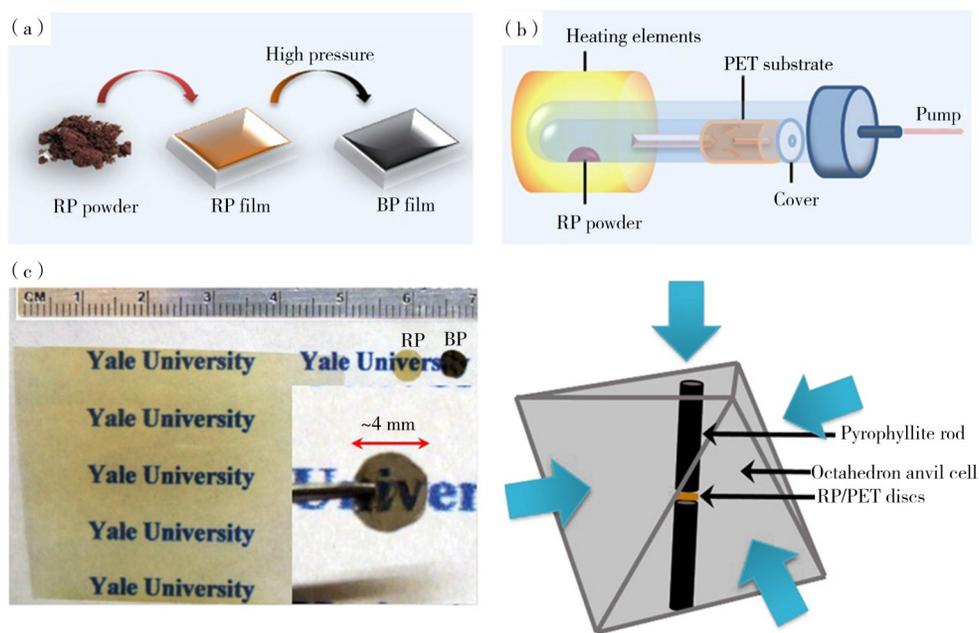
1.2 气相法

2015年, 耶鲁大学Li等^[65]采用气相沉积法制备得到黑磷晶体(见图4), 将固体红磷在高温下转化为红磷蒸汽, 随后沉积到基材材料上而形成红磷薄膜, 红磷薄膜在高压条件下转化为黑磷薄膜。Jiang等^[66]在高温下将固体红磷加热转变为红磷蒸汽并保温2 h, 红磷蒸气经冷却后沉积到钛箔和碳纳米管上, 所得产物即为黑磷晶体。

气相沉积法制备黑磷晶体的优势在于通过改变合成条件, 可达到控制产物黑磷晶体的厚度。但是, 该法的转化率较低, 大部分的磷蒸汽转化为白磷晶体而粘附在设备管壁上或者随惰性气体流出。

1.3 液相法

Tian团队^[67]首次采用溶剂热法成功制备了黑磷纳米片(见图5), 以白磷为原料, 乙二胺作为溶剂, 搅拌后转移至水热反应釜中, 在一定温度下加热, 待反应结束后自然冷却至室温, 经处理后所得产物即为二维黑磷。



(a)一合成黑磷薄膜的示意图;(b)一红磷薄膜沉积示意图;(c)一基板上的红磷薄膜(左)和黑磷薄膜(右);(d)一用于转换的高压电池的示意图(箭头表示在转换过程中施加压力的方向)。
 (a) —schematic diagram of synthesized black phosphorus film;(b) —schematic diagram of red phosphorus film deposition;(c) —red phosphorus film (left) and black phosphorus film (right) on the substrate;(d) —schematic diagram of a high-voltage battery used for conversion (with arrows indicating the direction of applied pressure during the conversion process).

图4 气相沉积法合成黑磷晶体示意图

Figure 4 Schematic diagram of synthesizing black phosphorus crystals through vapor deposition method

溶剂热法的优势在于所需时间较短、成本较低、制备路线简单,同时解决了合成过程中磷烯易氧化的问题。但是,该法的缺点在于产物所含杂质较多、晶型种类多。

2 磷烯的表面修饰方法

由于磷烯具有可调节的带隙、特殊的面内各向异性结构,现在已成为继石墨烯之后的一种新型二维材料。然而,磷烯中磷原子上带有孤对电子,导致其容易与空气中的氧气和水蒸气发生相互作用而发生化学降解,进而限制了磷烯的实际应用。迄今为止,科研人员不断探索出对磷烯进行表面修饰的新方法,其中按照成键角度分为共价修饰和非共价修饰。共价修饰包括自由基加成、硝基加成、亲核取代、金属配位。此外,非共价修饰也是一种高效的修饰手段,包括范德华相互作用、静电相互作用和阳离子- π 相互作用。

2.1 共价修饰

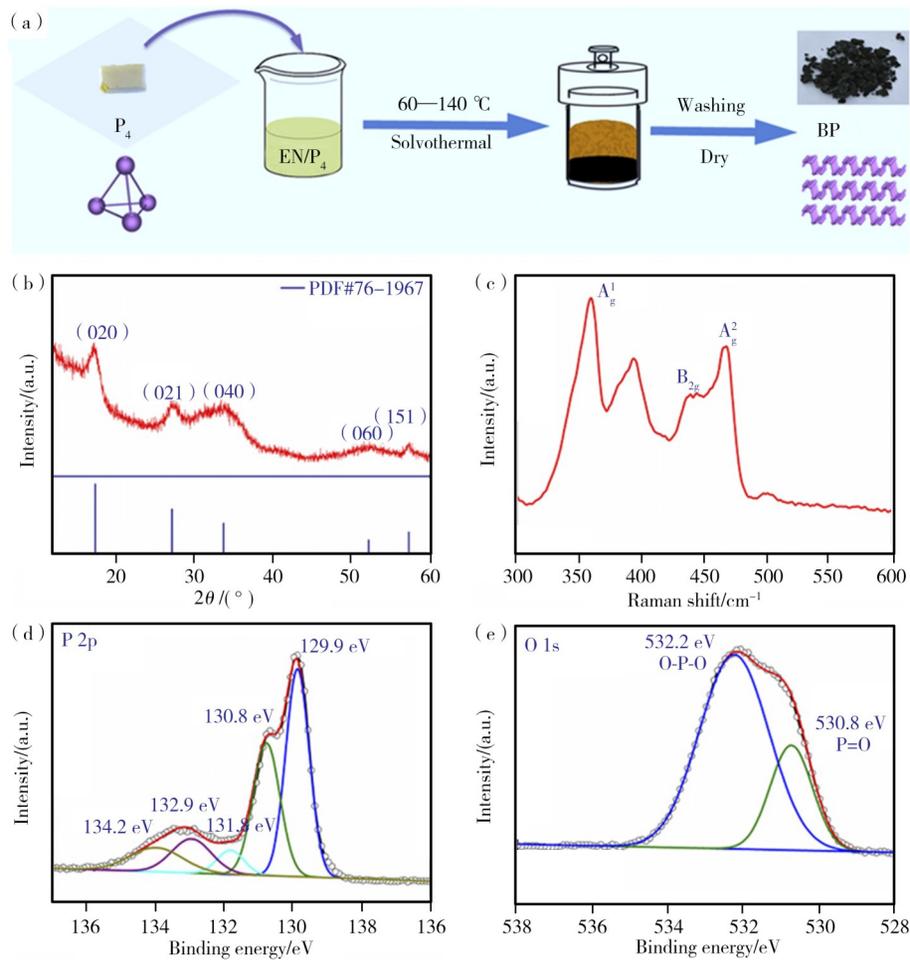
通过在磷烯表面上直接形成P—C或P—O—C键,可以实现各种功能分子/聚合物连接到磷烯

上^[68]。研究人员探索出了不同反应中间体的修饰方法,如共价修饰中的自由基加成、硝基加成和碳阳离子加成等方法。如在磷烯表面上引入P—C和P—O—C键,不仅可以钝化磷原子上的孤对电子,而且还可以赋予磷烯新的性质^[69]。另外,在修饰过程中,P—P键断裂在很大程度上将会改变磷烯的内部结构。

2.1.1 自由基加成

根据之前的报道^[70],采用重氮盐衍生的自由基对石墨烯、过渡金属硫化物和其他二维材料进行共价修饰,是一种有效的策略。磷烯与石墨烯等二维材料类似,可采用重氮反应,球磨法和P—P键断裂等方式对磷烯进行共价修饰。例如,磷烯表面上磷原子的孤对电子与重氮盐发生相互作用,重氮盐释放氮气分子后产生具有高度反应活性的苯基基团,随后迁移到磷烯的表面形成P—C共价键^[71]。

Hersam等^[72]采用重氮盐对磷烯进行修饰(见图6),首先采用机械剥离法在二氧化硅基体上剥离少层磷烯,然后用4-硝基重氮苯和4-甲氧基重氮苯四氟硼酸盐对磷烯进行化学改性,结果表明:P—C键



(a)一溶剂热法合成二维黑磷的示意图;(b)一黑磷纳米片的XRD图;(c)一黑磷纳米片的拉曼光谱图;(d)一黑磷纳米片的P2p光谱图;(e)一黑磷纳米片的O1s光谱图。

(a)—schematic diagram of the solvothermal synthesis of two-dimensional black phosphorus; (b)—XRD pattern of black phosphorus nanosheets; (c)—Raman spectra of black phosphorus nanosheets; (d)—P2p spectroscopy of black phosphorus nanosheets; (e)—O1s spectroscopy of black phosphorus nanosheets.

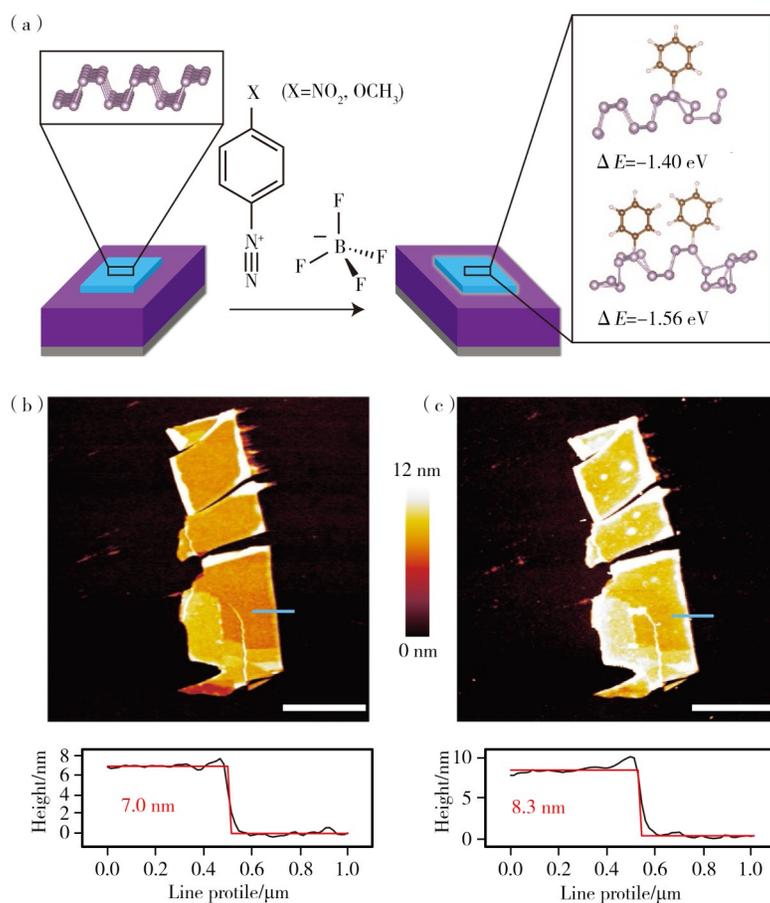
图5 溶剂热法制备黑磷纳米片及相关结构表征

Figure 5 Schematic diagram and related structural characterization of black phosphorus nanosheets prepared by solvothermal method

在热力学上的形成是可行的,磷烯薄片的高度增加了约1.5 nm,重氮盐修饰后的磷烯的表面粗糙度增加,间接表明重氮盐对磷烯成功修饰,这是由于磷烯上的单电子迁移到重氮盐的表面上结合形成氮气,由此生成了反应型自由基与苯基结合而形成了P—C键,其中重氮盐与磷烯的结合是反应的限速步骤,由于4-甲氧基重氮苯四氟硼酸盐比4-硝基重氮苯的还原性更低,导致了4-硝基重氮苯的电子转移比4-甲氧基重氮苯四氟硼酸盐更容易发生,即表现出生成P—C键生成速率的快慢;将两种修饰后的产物暴露于外界环境中3周后,与未经修饰的磷烯相比,采用重氮盐修饰后的磷烯的稳定性优于未被修饰的

磷烯。

Chen等^[73]为了提高磷烯的在空气中的稳定性和在溶剂中的分散性,采用4-溴苯-二氮鎓功能化磷烯合成了一种共轭聚合物衍生物改性的磷烯,即聚1,4-二乙基苯-9,9-二(4-二苯基氨基苯基)苄共价接枝的磷烯(见图7)。首先在N-甲基吡咯烷酮中液相剥离磷烯,然后将4-溴苯-二氮鎓共价连接到磷烯表面,再将4-溴苯-二氮鎓修饰的磷烯与1,4-二乙基苯-9,9-二(4-二苯基氨基苯基)苄进行Sonogashira偶联反应,最后制备出功能化磷烯,发现在XPS光谱及红外光谱中分别在284 eV处和828.53 cm⁻¹处存在特征峰,表明成功形成了P—C键。



(a)—反应流程图;(b)—未经修饰磷烯的AFM图与高度分布图;(c)—修饰后磷烯的AFM图与高度分布图。

(a)—preparation reaction diagrammatic;(b)—AFM map and height distribution map of unmodified black phosphorene;(c)—AFM diagram and height distribution diagram of modified black phosphorene.

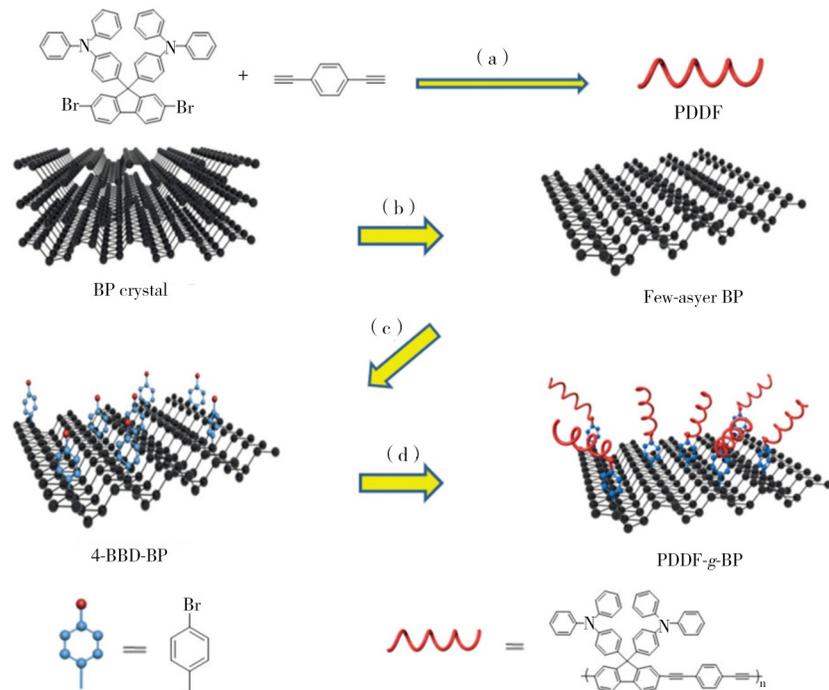
图6 重氮盐修饰磷烯及AFM测试结果

Figure 6 Phosphorene modified by diazonium salt and AFM test results

Yu团队^[74]利用荧光染料尼罗蓝通过重氮化反应修饰磷烯,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,在液相中剥离尺寸约为35 nm的磷烯,然后将四氟硼酸重氮盐与剥离的磷烯进行反应,通过芳基-重氮偶联在磷烯表面上形成稳定的P—C键,与未经修饰的磷烯相比,重氮盐修饰的磷烯的荧光强度和光热性能更加优越,表明重氮盐成功地修饰了磷烯,该项研究为光、电、热或压电响应材料与磷烯之间的连接铺平了道路。Collines等^[75]采用了芳基碘鎓盐对液相剥离的少层磷烯进行共价功能化,同时与重氮盐修饰的磷烯进行了对比,结果表明:使用芳基碘鎓盐修饰的磷烯表现出优异的稳定性,这是由于缺电子的二芳基碘鎓盐中的芳基碘化物对氧和磷具有亲核进攻而芳基化的能力,使磷烯在室温下能共价功能化,同时具有优异的稳定性;使用碘鎓盐的芳基化比使用重

氮盐的芳基化展现出更大程度的功能化,这是由于亲核试剂磷或氧可以通过配体交换反应达到去除芳基碘化物的离去基团,或者通过自由基反应去除离去基团。与重氮盐修饰的磷烯相比,使用碘鎓盐功能化的磷烯的稳定性更强,这归因于碘鎓盐与磷烯之间具有更高的功能化程度,为磷烯的共价修饰提供了一条有效的途径。

在重氮盐修饰磷烯中,P—C单键的形成在磷原子上保留了一个不成对的电子,这可能会减弱钝化效应。为解决上述问题,Yang等^[73]报道了叠氮化物共价修饰磷烯,磷原子与氮原子之间形成P—N双键,从而在很大程度上钝化了高反应活性的磷烯,在N,N-二甲基甲酰胺中对黑磷晶体进行液体剥离并与4-叠氮苯甲酸混合,随后将反应混合物在140℃的惰性条件下搅拌48 h以产生功能化的磷烯,这是



(a)—PDDF的合成过程;(b)—黑磷晶体剥离成磷烯示意图;(c)—4-BBD修饰磷烯过程示意图;(d)—PDDF与4-BBD修饰的磷烯接枝过程示意图。

(a)—the synthesis process of PDDF;(b)—schematic diagram of phosphorene exfoliated by black phosphorus crystals;(c)—schematic diagram of Phosphorene modified by 4-BBD cation process;(d)—schematic diagram of the grafting process between PDDF and 4-BBD-BP.

图7 共轭聚合物衍生物修饰磷烯的过程示意图

Figure 7 Schematic diagram of the process of phosphorene modified by conjugated polymer derivatives

由于原位生成中间体的硝基烯攻击磷原子上的孤对电子而形成P—N键,通过红外光谱、固态核磁共振磷谱、X射线光电子能谱并结合理论计算对所制备的功能化磷烯进行表征,表明存在P—N双键。

2.1.2 涉及P—P键断裂的反应

采用偶氮二异丁腈分子的碳自由基共价功能化磷烯(见图8)。根据理论预测^[76],偶氮二异丁腈中

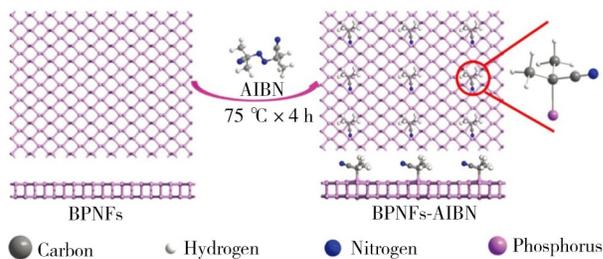


图8 偶氮二异丁腈修饰磷烯过程示意图

Figure 8 Schematic diagram of the process of modifying black phosphorene with azodiisobutyronitrile

的碳自由基和磷原子的超晶胞上形成P—C键,将偶氮二异丁腈与分散在N-甲基吡咯烷酮和甲苯(体积比为1:3)的混合物中,并在75 °C下的氩气气氛下反应4 h,可制备尺寸为200—400 nm的偶氮二异丁腈-磷烯,原子力显微镜和高分辨率投射电子显微镜结果表明,碳自由基修饰后的磷烯的原始形态和结晶状态得以保留,偶氮二异丁腈修饰的磷烯在空气和水溶液中的稳定性显著提高。

2.1.3 亲核取代

由于磷原子上含有的孤对电子,在亲电试剂存在的情况下磷烯可以作为亲核试剂。在某些条件下,表面引入的羟基的磷烯也能发生亲核取代反应。Pumera团队^[77]证明了磷烯的共价修饰可以形成P—C键或基于亲核取代的P—O—C键,在氩气气氛下有机溶剂结合超声处理来制备磷烯,并且磷烯可与烷基卤化物直接发生反应,或者先用亚硫酰氯处理磷烯以形成氯化的磷烯,其可以进一步与脂肪族醇类发生反应,X射线光电子能谱、拉曼光谱和傅里叶红外光谱结果证明发生了亲核取代反应。利用石

墨烯优异的化学性能优势, Hirsch等^[78]使用碱金属(钾和钠)制备了磷烯嵌入化合物, 然后将其与亲电烷基卤化物反应形成P—C共价键, 通过超声将活化的磷烯嵌入化合物分散在四氢呋喃中, 再用烷基卤化物猝灭而得到深灰色粉末的功能化磷烯(见图

9), 拉曼光谱数据显示分别在 145 cm^{-1} 处和在 $250\text{—}300\text{ cm}^{-1}$ 范围内有新的特征峰, 表明P—C键成功形成。理论计算的结果与上述拉曼光谱结果一致, 并揭示了自由基的形成和磷烯的晶格中P—P键断裂。

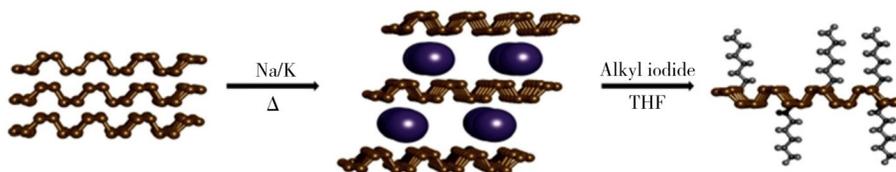


图9 碱金属修饰磷烯过程示意图

Figure 9 Schematic diagram of alkali metal modified black phosphorene process

2.1.4 金属配位

磷烯上的孤对电子可以通过配位键与正电金属的空位轨道或缺电子分子共享而得到有效保护。Chu等^[79]设计了一种磺酸钛配体与磷烯反应形成磺酸钛配位的磷烯, 以增强其在水中和潮湿空气中的稳定性, 首先通过四异丙氧基钛与对甲苯磺酸在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下及乙醇作为溶剂反应3 h来合成磺酸钛配体, 采用液相剥离法在N-甲基吡咯烷酮中制备少层磷烯, 在室温下将剥离好的磷烯与磺酸钛配体在N-甲基吡咯烷酮中反应15 h制备平均尺寸为 3.3 nm 的功能化磷烯, 透射电子显微镜下观察到黑磷晶体的(014)晶面, 其对应于 2.1 \AA 的晶格条纹, 核磁共振氢谱中磺酸钛修饰的磷烯曲线与磺酸钛的曲线相似, 表明磺酸钛成功地配位到磷烯上。

2.2 非共价修饰磷烯

2.2.1 静电相互作用

液相剥离法制备的磷烯带有负的Zeta电位, 这使得可以通过静电相互作用将带正电的物质(如小分子、聚合物)非共价修饰磷烯。Sabherwal等^[80]将纳米结构的磷烯作为电化学传感器的平台, 用于检测心脏病生物标记的肌红蛋白, 以水为介质、表面活性剂为辅助剂, 采用液相剥离法制备了稳定的少层磷烯, 用阳离子聚合物聚赖氨酸对磷烯进行非共价修饰并发现, 通过聚赖氨酸和脱氧核糖核酸之间的库仑相互作用将带负电的脱氧核糖核酸固定在磷烯上。

由于表面活性剂中存在的离子基团可以与磷原子的孤对电子相互作用, Jain等^[81]利用一种具有长链疏水的离子表面活性剂溴化十六铵修饰磷烯(见图10), 在脱氧去离子水中通过液相剥离制备了少层磷烯, 表面活性剂在低浓度时在磷烯表面上横向取向, 在高浓度时在其表面上垂直取向, 这种组装导

致了磷烯在高浓度表面活性剂水溶液中能稳定分散, 与不含表面活性剂的脱氧去离子水中剥离的磷烯和在结构可变的表面活性剂氢氧化四丁基铵存在下剥离的磷烯相比, 在溴化十六铵中剥离的磷烯显示出 $3\text{—}10\text{ nm}$ 的较小厚度, 这表明溴化十六铵的结构有利于磷烯在水中的有效剥离。

2.2.2 范德华相互作用

除了静电相互作用外, 分子与分子之间的范德华相互作用也可以用来对磷烯进行非共价修饰。Pumera团队^[82]采用氧化还原活性蒽醌用于非共价修饰磷烯, 通过在表面活性剂胆酸钠水溶液中剥离磷烯, 制备了厚度为 $(19.1\pm 9.7)\text{ nm}$ 的少层磷烯, 然后用氧化还原活性蒽醌对磷烯进行修饰, 最终得到氧化还原活性蒽醌-磷烯复合物, 结果表明: 高分辨率X射线光电子能谱显示磷烯在 134.1 eV 处的含磷氧化物的信号比氧化还原活性蒽醌-磷烯的信号更强烈, 说明氧化还原活性蒽醌-磷烯复合物更能抗氧化, 并且氧化还原活性蒽醌-磷烯复合物的C—O基团丰度相对于磷烯较高, 氧化还原活性蒽醌成功修饰了磷烯; 当暴露于外界环境1个月后, 未经修饰的磷烯表现出比氧化还原活性蒽醌-磷烯复合物更快速地降解, 这表明使用疏水性氧化还原活性蒽醌对磷烯进行非共价修饰可作为降低磷烯降解速率的一种解决方案。

2.2.3 离子- π 相互作用

从磷烯的结构来看, 磷原子上的孤对电子均匀分布在磷烯层的两侧, 孤对电子间可以进一步相互作用形成共轭 π 键, 金属阳离子和共轭 π 键之间可以形成相互作用。Yu团队^[83]采用机械剥离法制备少层磷烯, 并通过聚二甲基硅氧烷薄膜转移到厚 300 nm 的硅晶片上, 然后将样品浸入含有硝酸银的N-甲基吡咯烷酮溶液中2 h后用氩气干燥, 即可制备得到银离子修饰的磷烯, 金属离子与共轭 π 键产

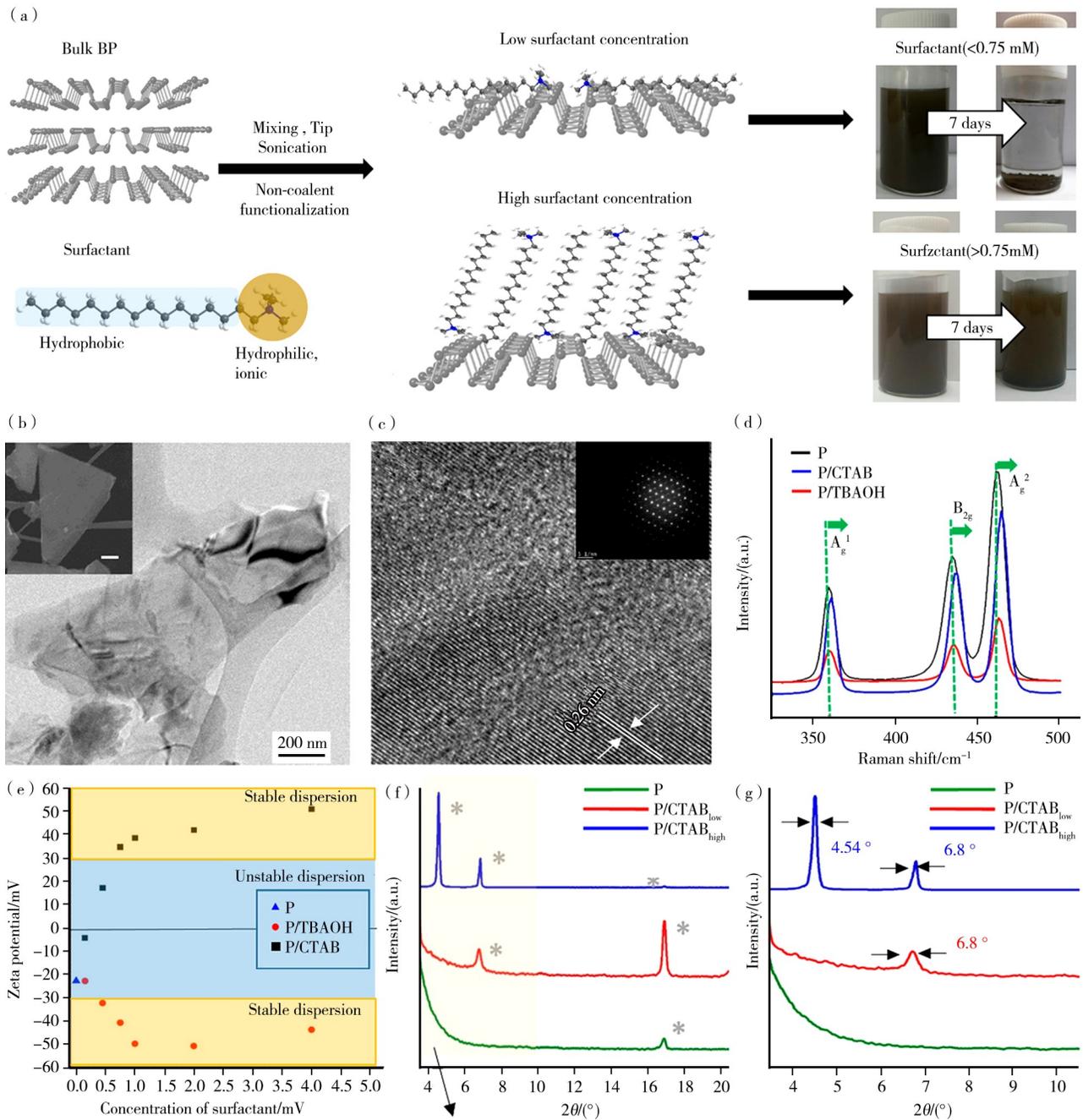


图 10 表面活性剂修饰磷烯及其结构表征

Figure 10 Phosphene modified by surfactant and structural characterization

生相互作用,即阳离子- π 相互作用。理论计算结果显示,银离子和磷烯之间的结合能为 -9.99 J ,表明游离的银离子可以稳定地吸附在磷烯表面,从而获

得银离子修饰的磷烯。阳离子- π 相互作用可以扩展到其他金属离子,包括 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Hg^{2+} ,该方法为提高磷烯的稳定性提供了新的策略。

2.2.4 机械球磨法

机械球磨法是一种可将石墨剥离成少层石墨烯的简单方法。Yang等^[84]采用无水氢氧化锂作为添加剂对黑磷晶体进行球磨,成功制备了稳定的少层磷烯,在无贵金属作为催化剂的情况下球磨后的磷烯表现出显著增强的可见光催化析氢速率,优于未经任何修饰的磷烯,研究发现:氢氧化锂作为添加剂,对于制备稳定和良好析氢活性的磷烯至关重要;在没有任何添加剂的情况下,对黑磷晶体进行球磨会产生含磷氧化物;与未经处理的磷烯相比,球磨后的磷烯的稳定性得到了提升,这是由于形成了边缘羟基功能化的磷烯。

磷烯的边缘功能化保留了磷烯的性能,同时为功能化磷烯引入新的性能。Yang等^[85]报道了通过碳60分子与磷烯形成P-C共价键,在不破坏其表面完整性的前提下有效钝化磷烯,采用简单的一步法机械球磨路线制备黑磷-碳60杂化物,产物的平均厚度约为2.5 nm,大约为4层纳米片,结果表明:通过XRD数据分析,显示球磨后磷烯的晶体结构得以保留;与球磨后的磷烯相比,磷烯-碳60杂化物在外界环境条件下的结构稳定性得到了改善;此外,磷烯-碳60杂化物的高分辨率透射电子显微镜图像显示,沿着磷烯的边缘观察到直径约为1.0 nm的中空纳米球,表明在磷烯-碳60杂化物中碳60分子主要吸附着在磷烯的边缘;傅里叶红外光谱显示了碳60的特征振动峰,进一步证明了磷烯-碳60杂化物中存在碳60分子。

3 磷烯基聚合物阻燃体系

聚合物阻燃复合材料根据阻燃剂的有效组成元素划分为卤系、磷系、氮系及无机阻燃剂等类型^[86]。早期研究人员发现,卤系阻燃剂的阻燃效果较好,但是也存在燃烧过程中释放大量有毒气体等缺点,故卤素阻燃剂在许多领域中的应用受到了限制。近年来,磷系阻燃剂和磷氮复合阻燃剂组合受到广大科研人员的青睐。磷系阻燃剂按照组成元素的不同可分为有机磷系阻燃剂和无机磷系阻燃剂两大类,其中磷酸酯、膦腈等有机磷系阻燃剂的优势在于阻燃效率高、烟雾量少等,但也存在分子尺寸小、易迁移及热稳定性差等不足^[31]。相对于有机阻燃剂,红磷、磷酸铵等无机磷系阻燃剂的优势在于成本低、环境友好、热稳定性强等,但是阻燃效率却不及有机磷系阻燃剂。目前,无机磷系阻燃剂广泛应用于聚合物复合阻燃材料领域中,尤其是磷系阻燃剂对含氧或者含氮聚合物的阻燃效果甚佳^[31]。

目前,研究人员提出的阻燃机理种类繁多,其中

磷系阻燃剂的阻燃机理一般为气相阻燃作用、凝聚相阻燃作用和协同阻燃作用^[87]。以红磷为代表的无机磷系阻燃剂在燃烧时,受到高温热分解后结合空气中的水蒸气形成磷酸,使催化聚合物形成炭层,以此达到隔绝氧气和热量的传递而起到了物理阻隔的作用。磷系阻燃剂在高温作用下裂变为磷自由基,其与氧气产生的自由基结合进而终止燃烧反应,但是要达到良好的阻燃效果,需要加入大量的红磷,红磷的加入往往损害了材料的加工性能,并且红磷的颗粒大、与基体材料相容性差、分散不均等问题限制了其实际应用^[88]。与红磷相比,作为红磷的同素异形体黑磷是化学惰性物质,在电池、半导体及光电等领域中有着广泛应用。由于黑磷的性能稳定且不易燃烧,其对提升聚合物阻燃性能具有显著效果。将二维材料作为阻燃剂加入聚合物中将提升复合材料的力学性能,二维材料和聚合物之间的界面会产生强相互作用,纳米材料限制了聚合物链的运动,进而提升了力学性能。以石墨烯为代表,弹性模量及极限断裂强度高达1.1 TPa和130 GPa^[89]。磷烯与石墨烯类似,将磷烯加入至聚合物基体中,在界面处将产生强相互作用进而提升材料的力学性能。

3.1 环氧树脂/磷烯阻燃体系

环氧树脂作为聚合物种类中应用最为广泛的材料,具有优良的物理机械和电绝缘性能,且易粘接和加工,可被加工成复合材料、胶粘剂、覆铜板、模压材料和注射成型等材料,在国民经济的各个领域中得到广泛的应用^[90]。然而,环氧树脂易燃烧的缺点限制了其在高端领域中的应用,因此开发阻燃型环氧树脂成为研究人员关注的焦点。如卤素阻燃剂在发挥优异的阻燃效果的同时会产生大量有毒气体,因此开发环境友好型阻燃剂成为了社会的关注热点。而磷系阻燃剂兼具有优异阻燃效果且不会产生有毒气体,在燃烧过程产生自由基终止燃烧反应,从而抑制火焰。

Qiu等^[91]将少层磷烯与4,4'-二氨基二苯醚和六氯环三磷腈混合,采用原位聚合的方式制备了聚磷腈微胶囊化的磷烯,并且将其作为阻燃剂加入至环氧树脂中,探究聚磷腈微胶囊化的磷烯对环氧树脂的阻燃和抑烟性能(见图11),实验结果表明:加入了2%(质量分数)的阻燃剂后环氧树脂的阻燃性能得到了显著地提升,其中峰值热释放速率下降了59.4%、总热释放量下降了63.6%,而烟雾释放速率和总烟雾释放量均呈现下降趋势;热重-红外联用表征测试结果显示,有毒气体和易燃气体的产生量均有不同程度地下降。

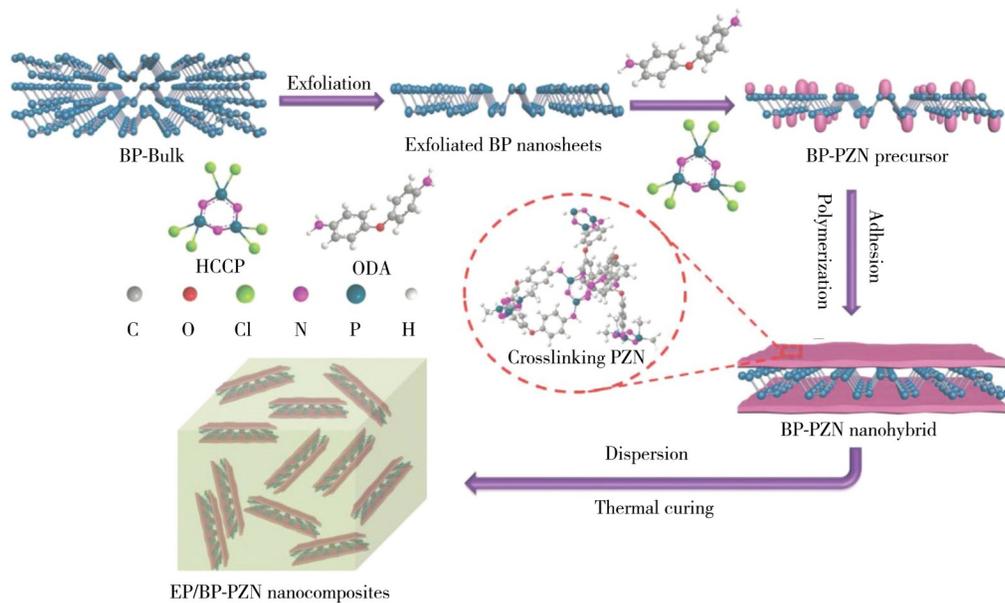


图 11 环氧树脂阻燃复合材料制备过程示意图

Figure 11 Schematic diagram of the preparation process of epoxy resin flame-retardant composite materials

Qu 等^[92]采用三聚氰胺-甲醛对磷烯进行功能化,密度泛函理论数据显示吸附能为 -0.63 eV,表明磷烯和三聚氰胺-甲醛之间存在强烈的相互吸附,随后将其作为填料加入至环氧树脂中,研究其对环氧树脂的阻燃性和热稳定性的影响,结果显示:当加入了质量分数为 1.2% 时,残炭率提高了 70.9% ,这是由于磷烯在燃烧过程中产生的自由基与氧气产生的自由基结合而形成了含磷氧化物,该物质与空气中的水蒸气结合形成磷酸衍生物催化聚合物而形成炭层;极限氧指数测试结果显示,加入三聚氰胺-甲醛修饰的磷烯后,极限氧指数增加了 25.9% ,且达到了UL-94V-0等级;锥形量热数据显示,峰值热释放速率降低了 43.3% 、火焰蔓延速率下降了 41.2% ;当燃烧温度低于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时三聚氰胺升华吸收热量,当温度高于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时磷烯具有捕捉自由基并催化聚合物形成炭层的作用,通过添加少量的磷烯即可达到较高的阻燃效率。

作为一种新型技术,等离子体逐渐被大众所关注。由于等离子体球磨制备磷烯具有操作简单、时间短、效率高、易大量制备等优点,故采用此方法剥离少层磷烯,并将其加入至环氧树脂基体材料中,探究其对环氧树脂的阻燃和稳定性的影响(见图12),结果表明:同步辐射光谱中的吸收系数增加了 16.91% ,说明磷烯受到了氩等离子体的有效保护;理论计算结果显示,氩等离子体修饰的磷烯与氧气的结合能为 4.44 eV,意味着反应不能自发进行;锥

形量热数据显示,总热释放量、总烟雾释放量、总烟雾产生量及CO和CO₂量分别下降了 30.40% 、 24.41% 、 24.10% 、 33.23% 和 37.60% ;热重红外联用实验结果显示,有毒气体和易燃物的释放量呈降低趋势,这是因为氩修饰的磷烯在燃烧过程中发挥了气相阻燃和凝聚相阻燃作用^[93]。

3.2 聚氨酯/磷烯体系

聚氨酯具有良好的稳定性、耐化学腐蚀、回弹性和机械性能等优点,被广泛应用于电子封装、交通运输、航天航空等重要领域中。然而,大多数聚合物是由C—C和C—O聚合而成,所以易燃烧成为限制其应用于高端领域中的缺陷,并且聚氨酯在燃烧过程中会产生过度溶滴而更易使火势蔓延。开发新型阻燃聚氨酯,将扩大其应用领域范围。Qiu 等^[94]采用电化学法剥离少层磷烯,随后采用植酸钴对磷烯进行修饰,并将其作为阻燃剂加入至光固化聚氨酯中,探究其对聚氨酯阻燃和机械性能的影响,结果显示:当阻燃剂的添加量为 3% 时,聚氨酯复合材料的拉伸强度增加了 59.8% 、断裂伸长率增加了 88.10% ;微型量热测试结果显示,峰值热释放速率降低了 44.50% 、总热释放量降低了 34.50% ;此外,热重红外联用表征结果显示,有毒气体和易燃气体的释放量呈现下降的趋势。

低剥离率和大量消耗有机溶剂,已成为限制二维纳米材料商业化应用的重要问题。电化学剥离作为一种有效且环保的方法,受到了研究人员的广泛

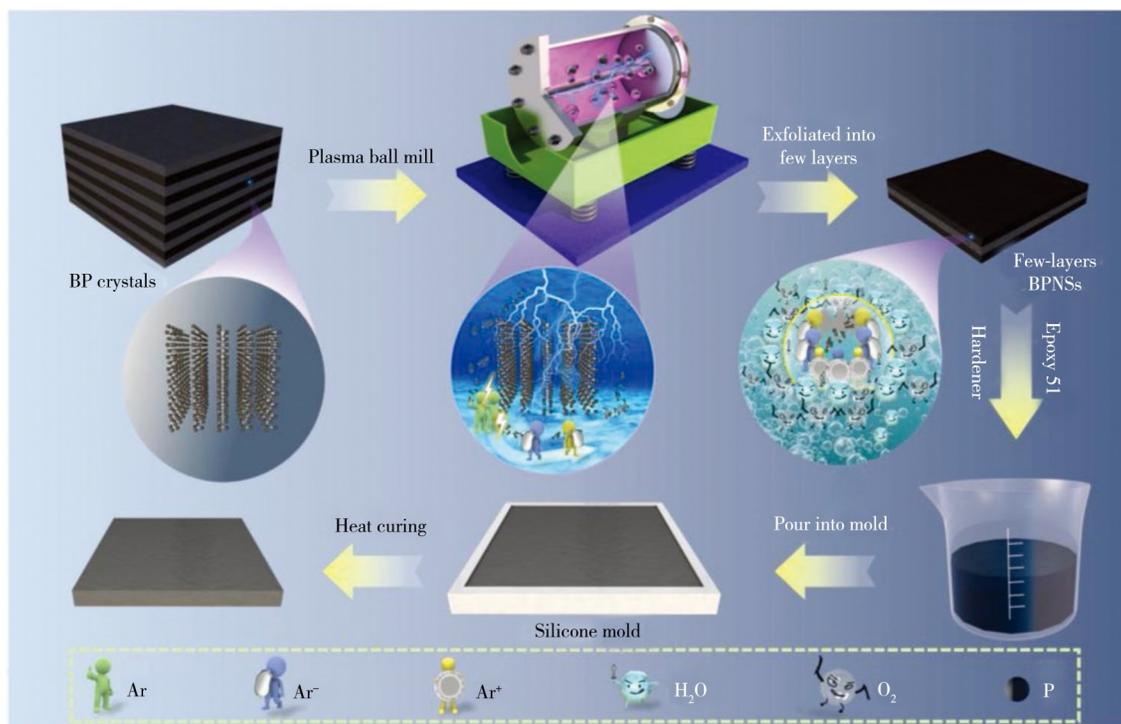


图12 环氧树脂/氩等离子体修饰磷烯阻燃复合材料制备过程示意图

Figure 12 Schematic diagram of the preparation process of epoxy resin/argon plasma modified black phosphorene flame retardant composite material

关注。He等^[95]采用了一种简单环保的双电极电化学剥离方法,在不消耗任何有机溶剂的情况下制备了磷烯-MXene(BP-Ti₃C₂)复合阻燃剂,磷烯和MXene的结合赋予了水性聚氨酯更高的防火安全性和更加优异的机械性能,当加入了质量分数为2.0%的磷烯-MXene后,水性聚氨酯的峰值热释放速率、总热释放量、总产烟量及CO₂量分别降低了42.2%、12.9%、12.6%和16.5%,展现出良好的阻燃效果。

近年来,磷烯作为一种新兴的纳米材料,在聚合物纳米复合材料的防火安全方面取得了显著的进步。然而,磷烯对改善聚合物复合材料的防火安全是建立在将热解产物转化为烟雾颗粒的基础上,这也不可避免地促进了烟雾颗粒的形成和释放。从提高整体消防安全角度来看,同时抑制聚合物/磷烯复合材料的热释放速率和烟雾产生速率至关重要。Cai等^[96]通过静电作用驱动自组装工艺制备了以三聚氰胺为媒介的石墨烯/磷烯复合阻燃剂,并将其引入热塑性聚氨酯中以探究对聚氨酯阻燃性能的影响,结果表明:在燃烧过程中,石墨烯的热稳定层状结构提供的阻隔功能使磷烯热解产物保留在凝聚相中,并催化聚合物形成炭层;与纯聚氨酯基体材料相比,质量分数为2%的复合阻燃剂使聚氨酯复合材

料的峰值热释放速率、总热释放量及总CO₂释放量分别降低54.7%、23.5%和32.5%;此外,与聚氨/磷烯复合材料相比,加入复合阻燃剂后,有毒烟雾及CO气体的释放率分别降低了46.7%和49.4%。

3.3 聚苯乙烯/磷烯阻燃体系

Zou等^[97]采用一种靶向修饰黑磷策略,在协同改善复合材料韧性、光热愈合和防火安全性能方面取得显著的效果。以磷烯为模板,采用共价三嗪类聚合物对其进行修饰,并将其加入聚苯乙烯基体材料中,同时探究共价三嗪类聚合物-磷烯复合阻燃剂对聚苯乙烯阻燃性能、机械性能和光热自修复性能的影响(见图13),结果表明:当复合阻燃剂的添加量(质量分数)的梯度分别为1%、2%和4%时,聚苯乙烯基复合材料的断裂伸长率分别提高了61.59%、74.60%和62.82%,这是由于磷烯和共价三嗪类聚合物分别作为应力传导单元和界面分散改进剂的协同作用;此外,当复合阻燃剂的添加量为4%时,聚苯乙烯基复合材料的热释放速率和峰值热释放分别降低了61.77%和69.85%。

3.4 聚碳酸酯/磷烯阻燃体系

受“Cannikin定律”概念的启发,Qian等通过水热法引入MIL-53(A1)功能化磷烯制备复合阻燃剂,

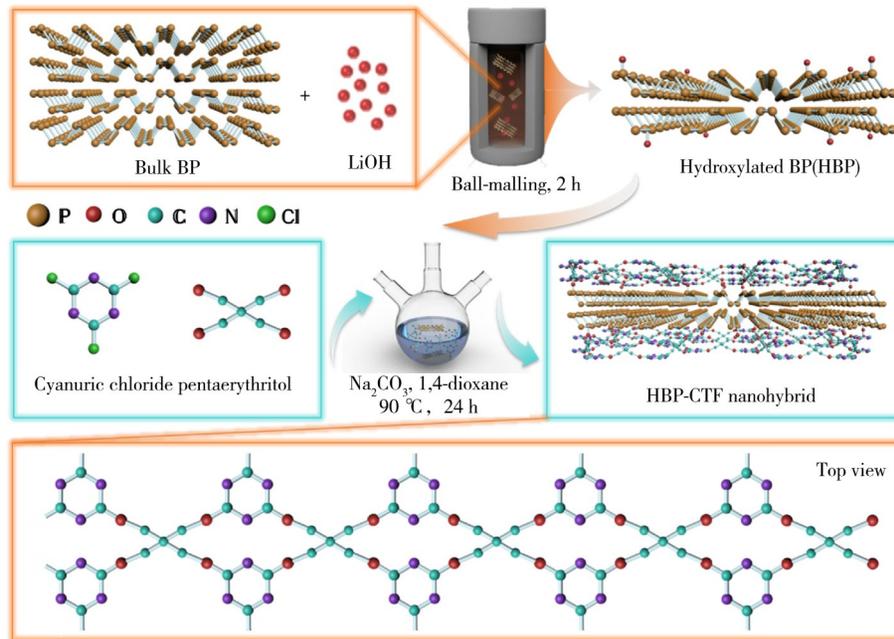


图 13 环氧树脂/共价三嗪骨架修饰磷烯阻燃复合材料制备过程示意图

Figure 13 Schematic diagram of the preparation process of epoxy resin/covalent triazine skeleton modified black phosphorene flame retardant composite material

随后探究复合阻燃剂对聚碳酸酯的阻燃性能的影响,结果表明:当复合阻燃剂的添加量(质量分数)为1.0%时,在氮气、空气不同气氛中复合材料质量损失1%时对应的温度分别增加了32和41℃,并且热释放速率及峰值热释放速率分别降低了49.4%和19.3%;此外,聚碳酸酯复合材料的极限氧指数值为30.5%,且达到了UL-94-V-0级,达到了同时提高聚碳酸酯的热稳定性和阻燃性的双重目的^[98]。

4 结语

自2014年首次发现磷烯以来,由于其具有稳定性好、比表面积大、多活性位点等优点而被广泛应用于催化、光电材料、半导体材料等领域中。由于磷烯中磷原子上的孤对电子较为活泼,因此研究人员对磷烯的表面修饰都是基于对磷原子上的孤对电子的修饰,以期达到拓展磷烯的应用领域范围。

磷烯具有含磷丰富的内部结构及较好的热稳定性,故研究人员将其应用于阻燃领域中。然而,目前磷烯基阻燃复合材料的研究仍处于实验室阶段,尚存在很大的工业应用潜力。在制备磷烯的过程中,由于磷烯极易与空气中的氧气和水蒸气发生相互作用,进而导致磷烯在空气中发生潮解、变质等问题,因此开发新的制备工艺仍是目前研究人员所需关注的焦点。磷烯的修饰主要分为物理修饰和化学修饰两大类,其中化学修饰法存在着溶剂消耗量大、耗时

长、不能大批量制备等问题,而物理修饰磷烯的相关报道却寥寥无几,但是相对于化学修饰法,物理修饰法的操作简单、危险系数小、且可以大批量制备,所以物理修饰方法可以为磷烯的表面修饰开辟一条新的道路。此外,磷烯基聚合物阻燃复合材料的机理探究仍处于探索阶段。根据之前的相关报道指出,磷烯在燃烧过程中是通过产生自由基来终止燃烧反应的,但是目前对自由基的论证相关报道屈指可数。因此,完善磷烯阻燃聚合物的相关机理将为磷烯在阻燃领域开辟新的空间。磷烯阻燃效率高、可修饰改性空间大,是极具应用潜力的磷系阻燃剂。未来磷烯的发展需在基础创新和应用工程两方面同时寻求突破,推动磷烯不断向前发展。

参考文献:

- [1] 吴胡,管吴. 高分子材料在现代医疗器械中的应用[J]. 塑料助剂,2023(1):76-79.
- [2] 李展鹏,李肖瑶,关耀威. 高分子聚合物材料中邻苯二甲酸酯类化合物的测量不确定度评定[J]. 材料研究与应用,2022,16(6):1058-1063.
- [3] 刘海旺,王相茹,芮梁,等. 生物可降解高分子材料在外科领域的应用[J]. 材料科技应用,2022,49(12):90-93.
- [4] 陈东初,贺全国,梁奕清,等. 纳米SiO₂表面PMMA高分子接枝改性及分散性的研究[J]. 材料研究与应用,2009,3(2):102-106.

- [5] 朱正利. 高分子材料在医用领域中的应用研究及展望[J]. 科技创新, 2023(1):135-137.
- [6] 全安乾, 王庆磊, 康海刚. 高分子复合材料在航空领域中的应用信息记录材料[J]. 信息记录材料, 2023, 24(1):51-53.
- [7] 周郑. 高分子硅凝胶材质护理垫的性能优势及应用方法效果比效[J]. 材料科技应用, 2023, 50(3):102-104.
- [8] 梁敏, 邹丰谦. 新型材料-导电聚合物在电子工业中的应用[J]. 化工技术与开发, 2013, 42(6):19-21.
- [9] 王秀连, 刘王, 张何. 无机纳米粒子_聚合物复合电纺纤维的制备及其仿生矿化研究[J]. 材料研究与应用, 2020, 14(4):294-300.
- [10] 赵刚, 张兵临, 恭知本, 等. 高分子聚合物材料激光处理及其在微电子工业中应用[J]. 光电子技术, 1998, 18(1):66-69.
- [11] 赵锐, 张森林, 屈年瑞, 等. 共轭聚合物材料在光催化领域的研究进展与潜在挑战[J]. 燕山大学学报, 2023, 47(4):307-318.
- [12] 周芸悦, 刘柯阳, 李树杰. 电话性聚合物材料研究进展[J]. 机械工程师, 2023(5):85-91.
- [13] 秦毅, 赵旻王. 层状双金属氢氧化物阻燃高分子材料的制备及研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(10):5-9.
- [14] 岑陈胜, 李泽洋, 陈伟杰, 等. 微胶囊膨胀石墨对EPDM_PP阻燃性能影响的研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(2):275-281.
- [15] 黄罗颖. 新型高分子材料阻燃剂的研究进展[J]. 广东化工, 2022, 15(49):72-75.
- [16] 陈轲, 刘鸣飞, 赵彪, 等. 有机硅改性高分子材料阻燃及耐烧蚀性能研究进展[J]. 中国塑料, 2022, 36(6):149-154.
- [17] 王帅中, 王健, 张嘉玲, 等. 氧化石墨烯基含能配位聚合物推进剂热分解及燃烧催化作用[J]. 火炸药学报, 2021, 44(3):308-315.
- [18] 高喜平, 李小童, 齐晨晨, 等. 纳米无机粒子协同聚磷酸铵阻燃高分子材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(5):27-31.
- [19] 鲁玉鑫, 卢林刚. 聚磷酸铵-单宁酸-三聚氰胺/环氧树脂复合材料的阻燃及力学性能[J]. 材料导报, 2023, 37:270-277.
- [20] 秦旻, 王亚茹, 赵毅. 层状双金属氢氧化物阻燃高分子材料的制备及研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 50:5-9.
- [21] 徐亮, 吴文安, 朱江, 等. 玻纤增强PA66和PA6共混红磷阻燃材料熔点偏移研究[J]. 化工设计通讯, 2023, 49(3):53-55.
- [22] 徐星驰, 王时远, 陈锐, 等. 协效阻燃剂和增韧剂对卤素阻燃玻纤增强PBT材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(2):152-157.
- [23] 徐亮, 王珂, 陈希磊. 柠檬酸铜协同聚磷酸铵制备阻燃TPU[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2023, 44(3):45-53.
- [24] 邹炎君, 笪鹏, 谢李昭, 等. 聚碳硅烷/双金属氢氧化物增强阻燃聚氨酯弹性体[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(9):1-6.
- [25] 冯伟丽, 康兴隆, 鲁哲宏, 等. 天然纤维及其聚合物基复合材料阻燃改性研究进展[J]. 中国塑料, 2019, 33(9):125-131.
- [26] 董玲玲, 林倬仕, 李平阳, 等. 自由基型阻燃改性聚丙烯的制备及性能评估[J]. 上海塑料, 2021, 49(4):33-38.
- [27] 黄李骏, 吴雪生. 焦锑酸钠协效卤素阻燃PPA复合材料的制备和研究[J]. 辽宁化工, 2022, 51(11):1526-1528.
- [28] 刘畅, 段尊斌, 汪建南, 等. 新型无机磷基阻燃剂的研究进展[J]. 无机盐工业, 2022, 54(11):8-17.
- [29] 高凯, 来水利, 胡雯, 等. 有机磷改性水性聚氨酯阻燃抑尘剂的制备及应用[J]. 现代化工, 2023, 43(4):113-118.
- [30] 高振昊, 任向征, 苗志伟. 磷系阻燃剂阻燃聚碳酸酯研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(11):1191-1199.
- [31] 吴义迎, 吴凡, 王兴龙, 等. 有机磷系阻燃剂的研究现状及展望[J]. 山东化工, 2022, 51(18):87-89.
- [32] 刘晓双. 磷系阻燃剂的应用及研究进展[J]. 山东化工, 2022, 51(13):83-84.
- [33] 付晓婷, 李谦, 朱凯, 等. 包覆红磷阻燃增强PA66的性能研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(9):130-133.
- [34] 肖体峰, 胡钰佳, 章星栋, 等. 尼龙材料采用不同包覆工艺红磷阻燃剂对交流接触器通电性能的影响及分析[J]. 绝缘材料, 2021, 54(9):65-68.
- [35] 陆金杰, 王芳, 韩沛岑, 等. 红磷包覆技术及有效含量检测研究进展[J]. 当代化工研究, 2022, (23):47-49.
- [36] 金旭, 汪滨, 丁姗姗, 等. MXene在火灾预警传感器中的应用研究进展[J]. 精细化工, 2022, 39(10):2016-2026.
- [37] 王照颖, 魏建斐, 王锐, 等. 氧化石墨烯改性阻燃聚酯的非等温结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 39(1):57-66.
- [38] 徐志胜, 赵雯筠, 颜龙, 等. 羟基化氮化硼与磷酸二氢铵在致密化木材中的阻燃作用[J]. 中国安全生产科学技术, 2023, 19(6):151-157.
- [39] 徐刚. 阻燃型聚碳酸酯/石墨烯复合材料力学性能和耐侵蚀性能研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(5):37-41.
- [40] 吕功业, 梁峰, 邱丹阳, 等. Tin+1CnTx-MXenes二维材料的制备及其陶瓷基复合材料的研究现状[J]. 陶瓷学报, 2023, 44(1):28-37.
- [41] 姚海伟, 王荟琪, 蒲卓林, 等. 二维材料/二氧化钛复合材料的催化研究进展[J]. 材料热处理学报, 2023, 44(2):13-29.
- [42] 郑雪琴, 王恒睿, 刘森. 导电二维材料基聚合物复合材料

- 料的制备与吸波性能研究进展[J]. 闽江学院学报, 2022, 43(5): 68-77.
- [43] 陈逸兴, 杨梦召, 孙博雅, 等. 层状二维MXene及其复合材料在储能领域的研究进展[J]. 电源技术, 2023, 47(6): 700-704.
- [44] 杨金, 陈鹏然, 高培鑫. DIDOPO与POSS/EG协同阻燃环氧树脂泡沫及机理研究[J]. 中国塑料, 2022, 36(9): 38-45.
- [45] 梁文俊, 贾仕奎, 弥晨, 等. 一种有机金属化合物与磷-氮阻燃剂在环氧树脂中的协同效应与阻燃机理[J]. 塑料工业, 2022, 50(10): 154-159.
- [46] 林士文, 何超雄, 黄宝奎, 等. 新型环保阻燃剂阻燃HIPS及其机理研究[J]. 广东化工, 2023, 50(3): 36-38.
- [47] 樊梅. 纸张阻燃化学品的阻燃机理及应用技术分析[J]. 化纤与纺织技术, 2022, 51(7): 52-54.
- [48] 石保社, 石明阳, 董合军, 等. 聚氯乙烯用阻燃剂的研究进展[J]. 广州化工, 2022, 50(11): 10-12.
- [49] 蒋运才, 付姣, 李雪梅, 等. 纳米黑磷应用在阻燃领域的研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36(12): 20-26.
- [50] 李凯, 曹宁, 蒋岳航, 等. 膨胀石墨/黑磷阻燃硬质聚氨酯泡沫的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(6): 21-30.
- [51] 杨文娟, 何宾宾, 朱桂华, 等. 黑磷在新兴领域的应用研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(2): 19-23.
- [52] 孙旗, 高兴, 崔雪梅, 等. 黑磷烯纳米阻燃剂研究进展[J]. 中国塑料, 2022, 36(5): 133-139.
- [53] 李策. 黑磷(烯)聚合物复合材料制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [54] PANG Jinbo, ALICJA B, YIN Yin, et al. Applications of phosphorene and black phosphorus in energy conversion and storage devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8(8): 1702093.
- [55] 尹思浩, 任新林, 廉培超. 黑磷制备及其在阻燃领域的应用研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(9): 48-52.
- [56] BRIDGMAN P W. Two new modifications of phosphorus [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1914, 36: 1344-1363.
- [57] AKAHAMA Y, MIYAKAWA M, TANIGUCHI T, et al. Structure refinement of black phosphorus under high pressure [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2020, 153(1): 14704.
- [58] LI L K, YU Y J, YE G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [59] DAHBI M, YABUUCHI N, FUKUNISHI M, et al. Black phosphorus as a high-capacity, high-capability negative electrode for sodium-ion batteries: investigation of the electrode/interface [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(6): 1625-1635.
- [60] MARUYAMA Y, SUZUKI S, KOBAYASHI K, et al. Synthesis and some properties of black phosphorus single-crystals [J]. *Physica B & C*, 1981, 105(1-3): 99-102.
- [61] SURYANARAYANA C. Mechanical alloying and milling [J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46(1-2): 1-184.
- [62] NAGAO M, HAYASHI A, TATSUMISAGO M. All-solid-state lithium secondary batteries with high capacity using black phosphorus negative electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6902-6905.
- [63] NILGES T, KERSTING M, PFEIFER T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(8): 1707-1711.
- [64] KOPF M, ECKSTEIN N, PFISTER D, et al. Access and in situ growth of phosphorene-precursor black phosphorus [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 405: 6-10.
- [65] LI X S, DENG B C, WANG X M, et al. Synthesis of thin-film black phosphorus on a flexible substrate [J]. *2D Materials*, 2015, 2(3): 31002.
- [66] JIANG Q Q, XU L, CHEN N, et al. Facile synthesis of black phosphorus: An efficient electrocatalyst for the oxygen evolving reaction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(44): 13849-13853.
- [67] TIAN B, TIAN B N, 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 of the United States of America*, 2018, 115(17): 4345-4350.
- [68] ZHANG L, WANG Z J, MA B, et al. Covalent carbene modification of 2D black phosphorus [J]. *Chinese Chemical Letters*. 2022, 33(10): 4640-4644.
- [69] 陈威林. 黑磷的共价修饰及阻变特性研究[D]. 宁波: 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2020.
- [70] QIU S L, LIANG J, HOU Y B, et al. Hindered phenolic antioxidant passivation of black phosphorus affords air stability and free radical quenching [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 1395-1409.
- [71] WANG J W, QIU S L, CHEN W J, et al. Synthesis of nitrogen-rich black phosphorus via a diazotization strategy for efficient flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(8): 2200143.
- [72] RYDER C R, WOOD J D, WELLS S A, et al. Covalent functionalization and passivation of exfoliated

- black phosphorus via aryl diazonium chemistry [J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(6):597-602.
- [73] CAO Y, TIAN X, GU J, et al. Covalent functionalization of black phosphorus with conjugated polymer for information storage [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57, 4543-4548.
- [74] ZHAO Y, TONG L, LI Z, et al. Stable and multifunctional dye-modified black phosphorus nanosheets for near-infrared imaging-guided photothermal therapy [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(17): 7131-7139.
- [75] VAN DRUENEN M, DAVITT F, COLLINS T, et al. Covalent functionalization of few-layer black phosphorus using lodonium salts and comparison to diazonium modified black phosphorus [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(14):4667-4674.
- [76] HU H G, GAO H, GAO L L, et al. Covalent functionalization of black phosphorus nanoflakes by carbon free radicals for durable air and water stability [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(13):5834-5839.
- [77] SOFER Z, LUXA J, BOU? A D, et al. The covalent functionalization of layered black phosphorus by nucleophilic reagents [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56:9891-989.
- [78] WILD S, FICKERT M, MITROVIC A, et al. Lattice opening upon bulk reductive covalent functionalization of black phosphorus [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58:5763-5768.
- [79] ZHAO Y, WANG H, HUANG H, et al. Surface coordination of black phosphorus for robust air and water stability [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5003-5007.
- [80] KUMAR V, BRENT J R, SHORIE M, et al. Nanostructured aptamer-functionalized black phosphorus sensing platform for label-free detection of myoglobin, a cardiovascular disease biomarker [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 35:22860-22868.
- [81] JAIN R, SINGH Y, CHO S Y, et al. Ambient stabilization of few layer phosphorene via noncovalent functionalization with surfactants-systematic 2D NMR characterization in aqueous dispersion [J]. *Chem Mater*, 2019, 31:2786-2794.
- [82] GUSMAO R, SOFER Z, PUMERA M. Functional protection of exfoliated black phosphorus by noncovalent modification with anthraquinone [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6):5666-5673.
- [83] GUO Z, CHEN S, WANG Z, et al. Metal-ion-modified black phosphorus with enhanced stability and transistor performance [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(42): 1703811.
- [84] ZHU X, ZHANG T, SUN Z, et al. Black phosphorus revisited: a missing metal-free elemental photocatalyst for visible light hydrogen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17):1605776.
- [85] SHAO L Y, SUN H M, MIAO L C, et al. Facile preparation of NH₂-functionalized black phosphorene for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(6): 2494-2499.
- [86] 朱元昭. 聚磷腈微纳材料形貌结构对PET阻燃性能的影响研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- [87] 林士文, 何超雄, 黄宝奎, 等. 新型环保阻燃剂阻燃HIPS及其机理研究[J] *广东化工*, 2023, 50(3):36-38.
- [88] 贺云鹏, 李行, 刘继纯. 微胶囊红磷对高抗冲聚苯乙烯的阻燃作用及机理[J]. *塑料科技*, 2019, 47(9): 119-123.
- [89] 安飞, 曹国鑫. 基于气压鼓泡法研究石墨烯力学性能 [J] *力学季刊*, 2023, 44(1):56-64.
- [90] 王智敏, 张祥凯, 谢建强. 氟化环氧树脂的进展[J]. *塑料*, 2023, 52(2):82-88.
- [91] QIU S L, ZHOU Y F, ZHOU X, et al. Air-stable polyphosphazene-functionalized few-layer black phosphorene for flame retardancy of epoxy resins [J]. *Small*, 2019, 15(10):1805175.
- [92] QU Z C, WU K, JIAO E X, et al. Surface functionalization of few-layer black phosphorene and its flame retardancy in epoxy resin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382:122991.
- [93] WANG K, LI X E, YUAN G, et al. A Spear and shield-inspired Ar plasma safeguard few-layer black phosphorene with firefighting of epoxy resin [J]. *Small*, 2023, 19(34):2301430.
- [94] QIU S L, ZOU B, SHENG H B, et al. Electrochemically exfoliated functionalized black phosphorene and its polyurethane acrylate nanocomposites: Synthesis and applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(14): 13652-13664.
- [95] HE L X, JIANG X, ZHOU X, et al. Integration of black phosphorene and MXene to improve fire safety and mechanical properties of waterborne polyurethane [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 581:152386.
- [96] CAI W, LI Z X, MU X W, et al. Barrier function of graphene for suppressing the smoke toxicity of polymer/black phosphorous nanocomposites with mechanism change [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404:124106.
- [97] ZOU B, QIU S L, QIAN Z Y, et al. Ultra-tough, photothermal healing and fire safety polystyrene/hydroxylated black phosphorus-triazine COF

composites [J]. *Composites Part B-Engineering*, 2022, 244:110166.

[98] QIAN Z Y, ZOU B, XIAO Y L, et al. Targeted modification of black phosphorus by MIL-53 (Al)

inspired by "cannikin's law" to achieve high thermal stability of flame retardant polycarbonate at ultra-low additions [J]. *Composites Part B-Engineering*, 2022, 238:109943.

Research Progress of Modification and Flame Retardancy on Phosphorene

WANG Kunxin^{1,2,3,4}, WU Kun^{1,4*}

(1. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. CAS Engineering Laboratory for Special Fine Chemicals, Guangzhou 510650, China; 3. CASH GCC Shaoguan Research Institute of Advanced Materials, Nanxiong 510650, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China)

Abstract: Since two-dimensional nanomaterials were used as flame retardants to prepare flame retardant polymer composite materials, their outstanding advantages have attracted widespread attention. Because of its phosphorus-rich structure and two-dimensional morphology, phosphorene has high flame retardancy efficiency and strong modifiability, making it a highly promising flame nano retardant. This article discusses the history, modification methods, and application in the field of polymer flame retardancy of phosphorene, and its future development is prospected.

Keywords: phosphorene; nanometer; flame retardant; polymer; composite material

(学术编辑:褚欣)