

薄层黑磷的分离与尺寸分析系统的开发

吴章国, 吴欣宜, 谭志强, 胡立刚, 黎刚, 任文强, 张庆华

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 黑磷是热力学性能最为稳定的磷单质, 由其剥离得到的二维材料薄层黑磷是一种性能优异的半导体材料。薄层黑磷在实际环境中容易降解为各种磷酸盐, 这极大地限制了其实际应用。利用中空纤维流场流分离技术与电感耦合等离子体质谱仪联用, 可对薄层黑磷和离子态磷开展准确的分离和薄层黑磷尺寸分析。该联用系统分离条件温和、分析速度快、定量结果准确, 有助于实时检测薄层黑磷在复杂环境条件下的化学降解过程, 从而为科学评估薄层黑磷在实际环境中的应用性能提供重要依据。

关键词: 中空纤维流场流分离技术; 薄层黑磷; 化学降解

Development of a system for separation and size analysis of few-layered black phosphorus

WU Zhangguo, WU Xinyi, TAN Zhiqiang, HU Ligang, LI Gang, REN Wenqiang, ZHANG Qinghua

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Black phosphorus is the most thermodynamically stable phosphorus elementary substance, and the two-dimensional material obtained from its exfoliation, the few-layered black phosphorus, is a kind of high-performance semiconductor material. Few-layered black phosphorus is easily degraded to various phosphates in the real environment, which greatly limits its practical application. In this study, we utilized a hollow fiber flow field flow fractionation coupled with an inductively coupled plasma mass spectrometry to carry out accurate separation and size analysis of few-layered black phosphorus and ionic phosphorus. The coupled system has a mild separation condition, fast analysis speed and accurate quantitative results, which helps detect the chemical degradation process of few-layered black phosphorus in real time under complex environmental conditions, and thus provides an important basis for the scientific evaluation of the application performance of few-layered black phosphorus in real environments.

Keywords: hollow fiber flow field flow fractionation; few-layered black phosphorus; chemical

degradation

1 引言

磷单质有四种同素异形体，包括白磷，红磷，紫磷和黑磷。其中，黑磷可以由白磷或红磷制得，最为稳定^[1]。2014年，研究者首次证实可以通过胶带机械剥离得到厚度小于10 nm的薄层黑磷（few-layered black phosphorus, FLBP），这种新型二维材料具有可改变的带隙和超高的载流子迁移率，逐渐被证明是一种优良的半导体材料^[2]，受到了研究者的广泛关注，在光电子器件^[3]、光催化^[4]、生物医学^[5]等领域展现出了广阔的应用前景。

FLBP中的磷原子由于 sp^3 杂化形成褶皱状的蜂窝结构，其相邻原子层之间通过弱范德华力相互作用^[6]。在环境条件下，氧气和水分子可以通过化学键吸附在FLBP表面，导致其在环境条件下降解为亚磷酸盐、次磷酸盐和正磷酸盐等离子态磷^[7]。这种易降解的特性极大地限制了其在实际环境尤其是复杂水环境中的应用。推动FLBP在实际环境中的应用亟需FLBP的准确分析方法。然而当前的FLBP分析方法主要是电镜技术和光谱技术的结合，包括高角环形暗场扫描透射电子显微镜、原子力显微镜和拉曼光谱等^[8-10]。这些技术无法有效分离离子态磷和FLBP，从而难以提供准确的磷元素定量结果和分析FLBP的形态变化。此外，这些技术通常需要较长的制样时间且制样和分析过程中可能导致FLBP的降解，无法动态追踪FLBP的形态变化过程。

中空纤维流场流分离技术（hollow-fiber flow field-flow fractionation, HF5）具有分离度高、分离条件温和、尺寸分离范围宽、在线净化基质等特点，易与高特异性、高灵敏的检测系统联用。通过自主研发的HF5分离FLBP和化学降解产生的离子态磷，将HF5与电感耦合等离子体质谱仪（Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICPMS）联用对FLBP和降解产生的离子态磷开展准确的分析。通过磷的形态变化实时检测FLBP的化学降解，阐明FLBP在环境条件下的化学降解机制。

2 系统搭建

如图1所示，HF5-ICPMS分离系统用于开展FLBP的分离和尺寸分析。其中，柱塞泵用于稳定地输送载流和样品；FLBP在中空纤维分离通道中与磷酸盐分离，进入二极管阵列检测器（diode array detector, DAD）和ICPMS被检测；四通阀、三通阀A和三通阀B由软件控制，自动控制HF5切换分离步骤。HF5分离FLBP的过程包括聚焦和洗脱两个步骤：在聚焦步骤中，FLBP在流场和自身布朗运动作用下向分离通道壁迁移，最终在距离分离通

道壁一定距离处达到平衡位置，FLBP 降解产生的磷酸盐从中空纤维膜中透出，进入 DAD 和 ICPMS，通过 ICPMS 实时检测磷酸盐峰面积可以计算 FLBP 降解产生的磷酸盐浓度；在洗脱步骤中，小尺寸 FLBP 在平衡时比大尺寸 FLBP 更靠近轴向液流中心，因此在分离过程中将先于大尺寸 FLBP 被洗脱。不同尺寸的 FLBP 最终进入 ICPMS，通过 ICPMS 中 FLBP 样品峰的面积和保留时间可以计算出 FLBP 的浓度和分析 FLBP 的尺寸大小。

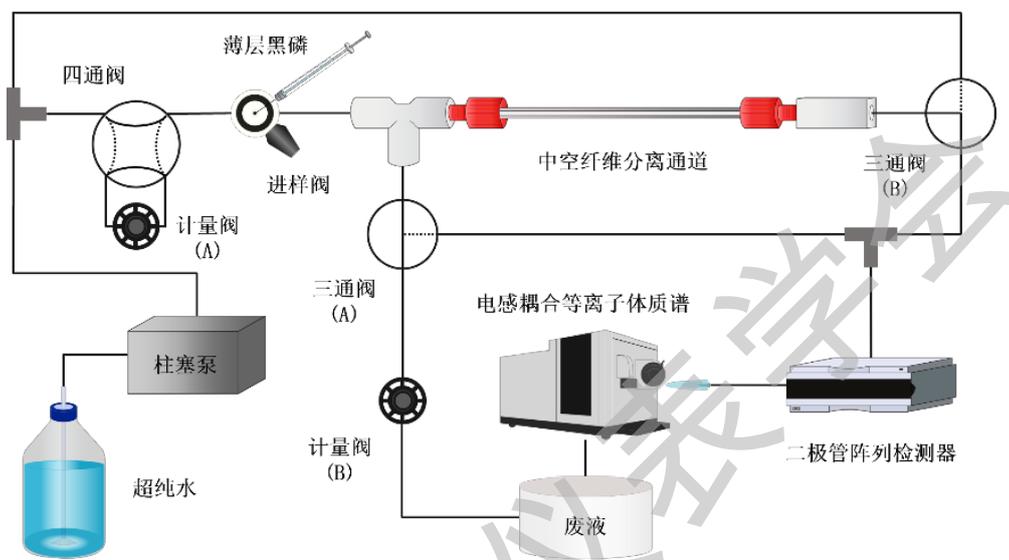


图 1 HF5-DAD-ICPMS 系统示意图

3 系统优化

为了得到最佳的分离分析效果，对 HF5-DAD-ICPMS 系统分离 FLBP 的分离参数进行了优化与验证。系统考察了中空纤维膜材质（聚丙烯腈和聚醚砜）、载流液组成（超纯水、0.1% FL-70、0.05% 十二烷基硫酸钠、0.05% Triton X-114）、径向流速（0.1~0.7 mL/min）、聚焦时间（2~12 min）等主要分离条件对 HF5 分离 FLBP 的影响。如图 2 A-B 所示，只有在聚醚砜材质的中空纤维膜和超纯水载流中，FLBP 才可以在 HF5 系统中保留且得到良好的信号，可能是由于：聚丙烯腈膜与 FLBP 的相互作用更强，导致信号降低；复杂的载流可能增强了 FLBP 和中空纤维膜的相互作用，导致 FLBP 信号降低。

径向流速对 FLBP 分离的影响如图 2 C 所示，当径向流速由 0.1 mL/min 增大，FLBP 的保留时间也随之增大；当径向流速大于等于 0.55 mL/min，FLBP 的保留时间几乎不变，说明 0.55 mL/min 的径向流速提供的流场足以分离 FLBP。图 2 D 显示聚焦时间对 FLBP 的保留时间的影响，当聚焦时间小于 6 min 时，FLBP 的样品峰面积较小，说明样品聚焦不完全；当聚焦时间大于 10 min 时，FLBP 的样品峰面积开始减小。说明随着聚焦时间增加，样品可能吸附在中空纤维膜上，这不利于样品洗脱，因此选择最优的聚焦时间为 8 分钟。

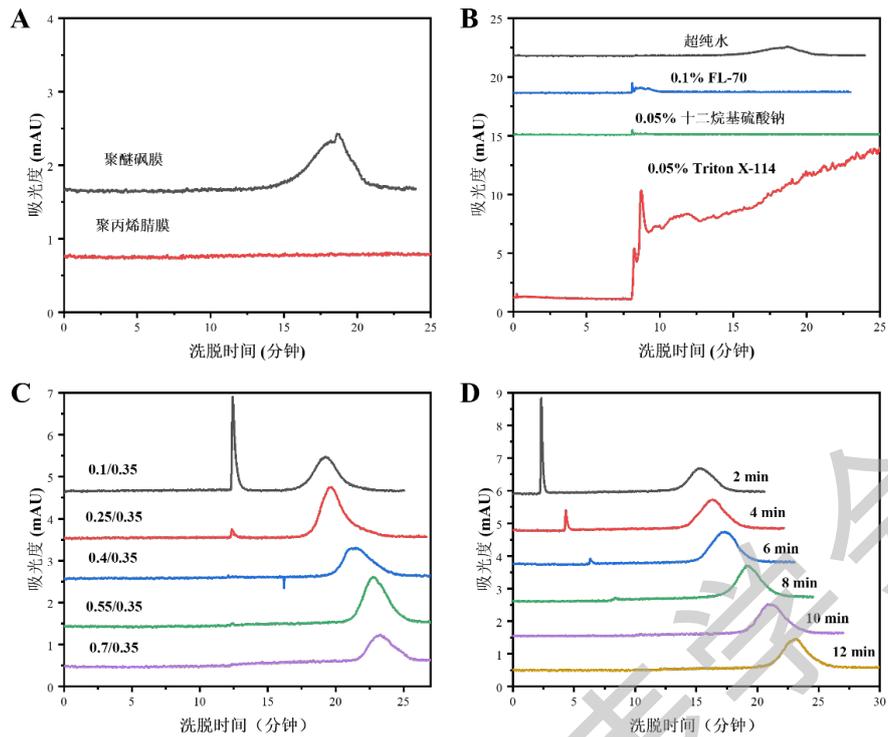


图2 (A) 中空纤维膜; (B) 载流液组成; (C) 径向流速; (D) 聚焦时间对 FLBP 分离效果的影响

将优化条件后的 HF5 与 ICPMS 联用, 可以对 FLBP 的浓度进行定量分析。不同浓度的 FLBP 的样品峰如图 3 A 所示, FLBP 浓度与样品峰面积成正相关, 拟合结果与一次函数的拟合度良好 ($R^2=0.998$) (图 3 B), 说明 HF5-ICPMS 可以对不同总磷浓度的 FLBP 进行准确的定量分析。

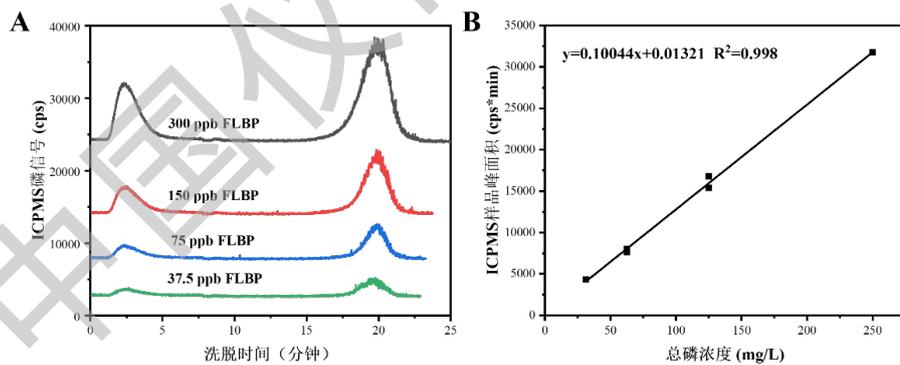


图3 (A) HF5-ICPMS 分析不同总磷浓度的 FLBP; (B) FLBP 的总磷浓度与 ICPMS 样品峰面积的拟合结果

采用 HF5 可以快速表征 FLBP 的流体动力学直径。根据尺寸标准品聚苯乙烯乳胶球在 HF5 中的分离结果可计算得到尺寸校准曲线: $\log t_r=0.937 \log d-1.007$ (图 4), 根据 FLBP 在相同分离条件下的保留时间可计算出其流体动力学直径为 145.56 nm。

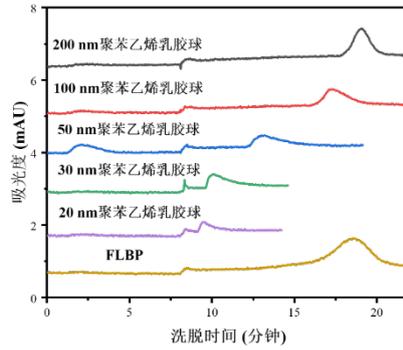


图4 尺寸标准品和FLBP在HF5中的分离特征

4 系统应用

利用搭建好的HF5-ICPMS系统分析FLBP在实验室环境下的老化过程(图5A)。随着老化天数的增加,在聚焦阶段(0-8分钟)的磷酸盐信号增加,而在洗脱阶段(8-25分钟)的样品峰信号降低,长期老化后FLBP几乎完全降解为磷酸盐(图5B-C)。以上结果表明HF5-ICPMS系统可以有效地分析FLBP降解后产生的磷酸盐和FLBP降解后的尺寸变化。

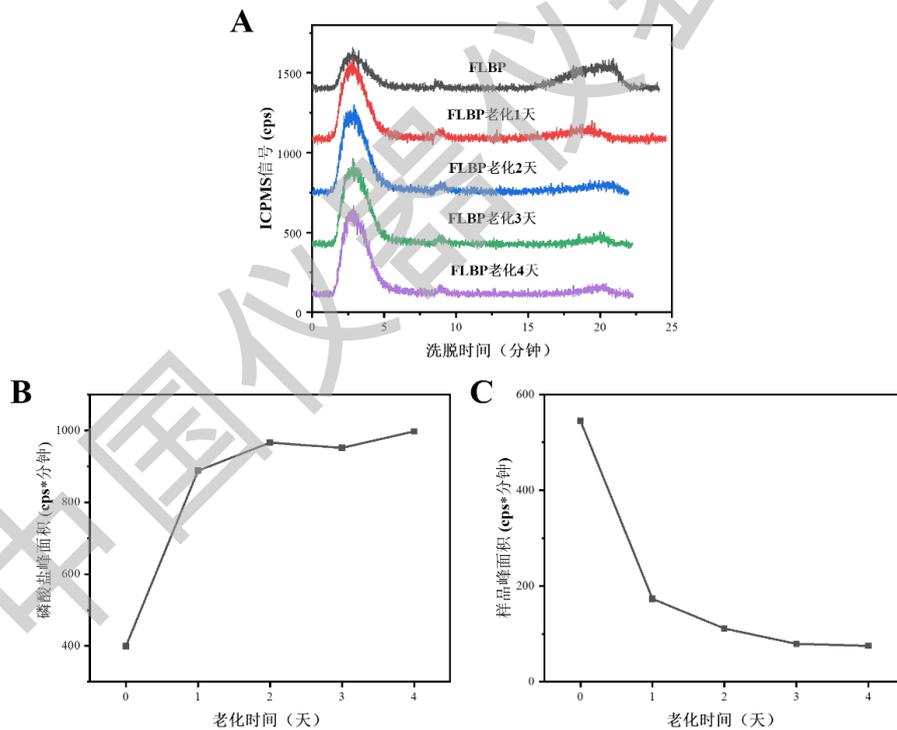


图5 (A) FLBP在实验室环境下老化后的场流分离图; (B) 磷酸盐峰面积和 (C) 样品峰面积的变化图

5 结语

HF5-ICPMS系统有助于开展FLBP的快速分离分析,为复杂环境条件下实时检测FLBP的形态变化提供了一种快速、准确的分析方法,从而推动FLBP在实际环境中的有效应用。

参考文献:

- [1] Cheng J, Gao L, Li T, et al. Two-dimensional black phosphorus nanomaterials: emerging advances in electrochemical energy storage science[J]. *Nano-Micro Lett.*, 2020, 12: 1-34.
- [2] Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(5): 372-377.
- [3] Zhang M, Wu Q, Zhang F, et al. 2D black phosphorus saturable absorbers for ultrafast photonics[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(1): 1800224.
- [4] Zhao G Q, Hu J, Long X, et al. A critical review on black phosphorus-based photocatalytic CO₂ reduction application[J]. *Small*, 2021, 17(49): 2102155.
- [5] Ge X, Xia Z, Guo S. Recent advances on black phosphorus for biomedicine and biosensing[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(29): 1900318.
- [6] Li B, Lai C, Zeng G, et al. Black phosphorus, a rising star 2D nanomaterial in the post-graphene era: synthesis, properties, modifications, and photocatalysis applications[J]. *Small*, 2019, 15(8): 1804565.
- [7] Qu G, Xia T, Zhou W, et al. Property–activity relationship of black phosphorus at the nano–bio interface: from molecules to organisms[J]. *Chem. Rev.*, 2020, 120(4): 2288-2346.
- [8] Abellán G, Wild S, Lloret V, et al. Fundamental insights into the degradation and stabilization of thin layer black phosphorus[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(30): 10432-10440.
- [9] Wang H, Yang X, Shao W, et al. Ultrathin black phosphorus nanosheets for efficient singlet oxygen generation[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(35): 11376-11382.
- [10] Favron A, Gaufres E, Fossard F, et al. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus[J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(8): 826-832.