



## 红磷的纳米化及其在钠离子电池中的应用

张宇 白金 赵海雷

### Preparation of nanosized red phosphorus and its application in sodium-ion batteries

ZHANG Yu, BAI Jin, ZHAO Hai-lei

引用本文:

张宇, 白金, 赵海雷. 红磷的纳米化及其在钠离子电池中的应用[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(4): 590–600. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2021.09.18.001

ZHANG Yu, BAI Jin, ZHAO Hai-lei. Preparation of nanosized red phosphorus and its application in sodium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(4): 590–600. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2021.09.18.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2021.09.18.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 具有核壳结构的 $\text{FeS}_2$ 微米球与碳纳米管原位复合介孔材料的构建及其在锂离子电池中的应用

Mesoporous composite of core-shell  $\text{FeS}_2$  micron spheres with multi-walled CNTs and its application in lithium ion batteries

*工程科学学报*. 2019, 41(4): 489 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.04.009>

#### 具有微米纤维碳的硅/石墨/碳复合材料的制备及在锂离子电池中的应用

Preparation of silicon/graphite/carbon composites with fiber carbon and their application in lithium-ion batteries

*工程科学学报*. 2019, 41(10): 1307 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.06.08.001>

#### 无烟煤制备高性能锂离子电池负极材料的研究

High-performance anode materials based on anthracite for lithium-ion battery applications

*工程科学学报*. 2020, 42(7): 884 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.07.11.005>

#### 高性能锂离子电池负极材料—氧化锰/石墨烯复合材料的合成

Synthesis of  $\text{MnO}$ /reduced graphene oxide composites as high performance anode materials for Li-ion batteries

*工程科学学报*. 2017, 39(3): 407 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.03.013>

#### 锂离子电池安全性研究进展

Research progress on safety of lithium-ion batteries

*工程科学学报*. 2018, 40(8): 901 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.08.002>

# 红磷的纳米化及其在钠离子电池中的应用

张宇, 白金, 赵海雷<sup>✉</sup>

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: [hlzhao@ustb.edu.cn](mailto:hlzhao@ustb.edu.cn)

**摘要** 钠离子电池(SIBs)具有成本低廉、安全性高、环境友好等优点,且可以兼容现有的锂离子电池生产设备,在大规模储能以及电动汽车领域都有着广泛的应用前景。在众多的SIBs负极材料中,红磷拥有超高的理论比容量( $2596 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )、合适的氧化还原电位( $0.4 \text{ V vs Na/Na}^+$ )以及丰富的资源储量,是极具潜力的SIBs负极材料。然而红磷极低的本征电导率和在储钠过程中巨大的体积效应极大的限制了其容量利用率、长期循环稳定性和倍率性能。目前对红磷基负极材料改性的最有效方法之一是红磷的纳米化,纳米化可以改善红磷的电化学活性和长期循环稳定性。为了便于研究者了解纳米红磷的制备方法,本文系统总结了纳米红磷的制备方法,包括球磨、升华冷凝、热还原、气相生长、溶剂热、化学沉淀等,并对各种方法的优缺点进行了分析比较,最后对未来的研究方向进行了展望。希望能以此促进红磷负极的发展及其在钠离子电池中的实际应用。

**关键词** 电池; 钠离子; 负极; 红磷; 纳米化

**分类号** TM912;TB332

## Preparation of nanosized red phosphorus and its application in sodium-ion batteries

ZHANG Yu, BAI Jin, ZHAO Hai-lei<sup>✉</sup>

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: [hlzhao@ustb.edu.cn](mailto:hlzhao@ustb.edu.cn)

**ABSTRACT** Sodium-ion batteries (SIBs) are highly desirable energy storage devices because of their low cost, high safety, and environmental compatibility. Therefore, SIBs have wide application prospects in the fields of large-scale energy storage and electric vehicles. SIBs have a similar energy storage mechanism as that of lithium-ion batteries (LIBs) and can be fabricated using existing LIB production equipment. Thus, SIBs are the most promising alternative to LIBs. However, the radius of  $\text{Na}^+$  is  $\sim 34\%$  larger than that of  $\text{Li}^+$ ; therefore, many electrode materials developed for LIBs are unsuitable for SIBs. The exploration of novel electrode materials for SIBs has garnered significant interest in recent years. Among various candidate anode materials for SIBs, red phosphorus is a promising material owing to its ultrahigh theoretical specific capacity ( $2596 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ), suitable oxidation–reduction potential ( $0.4 \text{ V vs Na/Na}^+$ ), and abundance. However, the capacity utilization, long-term cycle stability, and rate performance of red phosphorous are limited due to its low intrinsic conductivity and a large volume effect upon sodium storage. At present, an effective approach for the modification of red phosphorus anodes is to prepare nanosized red phosphorus (NRP). Miniaturizing red phosphorus prevents structural damage *via* large volume changes during charge/discharge processes and also shortens  $\text{Na}^+$  transmission distances, which enables high electrochemical activity and long-term cycling stability. Herein, recent studies on NRP preparation for advanced SIBs are extensively reviewed. NRP preparation methods typically include ball milling, vaporization condensation, and chemical deposition. Other novel approaches such as thermal reduction, vapor growth, and solvothermal synthesis have also been reported. Ball milling is straightforward and scalable; however, strict guidelines are required to prevent the red phosphorus from burning and exploding, and slight oxidation and particle

收稿日期: 2021–09–18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1637202, 52074023); 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0905600); 北京市教委和自然科学基金委联合基金资助项目(KZ201910005003)

aggregation are unavoidable. Vaporization-condensation strategies are suitable for the uniform deposition of NRP onto a matrix but are limited by low phosphorus loading and residual white phosphorus. Chemical deposition methods are promising due to their simplicity, control over particle size, and scalability. There are two main chemical deposition strategies, *i.e.*, the reduction of phosphorus-containing compounds and the dissolution and deposition of phosphorus amines. The former method is facile and compatible with ambient temperatures, while the latter method is safe, cost effective, and has high yields. Further studies should focus on morphology design, increasing phosphorus loading, and developing novel chemical reduction methods. We hope that this review promotes the development of red phosphorous anodes for application in SIBs.

**KEY WORDS** batteries; sodium ion; anodes; red phosphorus; nano-size

自 1991 年索尼率先商业化锂离子电池以来, 锂离子电池凭借着电压高、循环稳定、自放电低、无记忆效应等诸多优点, 在大规模储能、电动汽车及消费电子领域得到了广泛的应用。但是锂在地壳中的含量较少, 只占 0.0065%, 随着对锂离子电池需求的快速增长, 锂资源日益紧缺, 因此开发新型储能电池体系成为了亟待解决的问题之一。

在众多新型储能电池体系中, 钠离子电池有着与锂离子电池相似的储能机理, 安全性更高, 同时钠储量丰富, 钠离子电池制备亦可借鉴锂离子电池的设备和产线。因而钠离子电池近年在世界范围内受到研究者的关注。然而由于钠离子半径 (0.106 nm) 远大于锂离子 (0.076 nm), 因而许多锂离子电池的电极材料, 对钠离子电池并不适用。高性能钠离子电池正负极材料的研究开发, 是目前该领域的研究热点之一。目前研究的钠离子电池正极材料主要包括层状结构氧化物<sup>[1]</sup>、隧道结构氧化物<sup>[2]</sup>、聚阴离子型化合物<sup>[3]</sup>、普鲁士蓝类化合物<sup>[4]</sup>等。负极材料主要有硬碳<sup>[5]</sup>、钛酸钠<sup>[6]</sup>、金属及合金<sup>[7-8]</sup>、金属硫化物<sup>[9]</sup>、金属氧化物<sup>[10]</sup>、金属磷化物<sup>[11]</sup>、单质磷<sup>[12-13]</sup>等。相比于其他的负极材料, 单质磷有着极高的理论比容量 (2596 mA·h·g<sup>-1</sup>) 和合适的氧化还原电位 (0.4 V vs Na/Na<sup>+</sup>), 同时其储量丰富, 因而是一种极具潜力的钠离子电池负极材料。

磷主要有三种同素异形体, 白磷、黑磷以及红磷。白磷是一种易燃的剧毒物质, 化学性质十分活泼, 40 °C 左右即可燃烧, 不适宜用于钠离子电池负极。黑磷是半导体, 具有石墨状片层结构, 并且可以被剥离成二维的磷烯, 是一种理想的钠离子电池负极材料。但是黑磷的制备条件十分严苛, 往往需要高温、高压和催化剂的作用, 这极大的限制了黑磷在钠离子电池中的实际应用。

红磷 (RP) 的成本低廉、化学性质相对稳定且易于制备, 其最有希望实现在钠离子电池中的实际应用。然而红磷也存在一些问题, 如其电导率 (约 10<sup>-12</sup> S·m<sup>-1</sup>) 极低, 且在充放电过程中伴随着的巨大体积效应 (≥400%), 这极大的制约了红磷的倍率性

能和长循环稳定性。针对这些问题, 目前的主要改进策略包括: (1) 制备纳米红磷 (NRP) 缓解由于体积效应引起的红磷粉化, 同时缩短 Na<sup>+</sup> 的传输路径, 改善材料的电极反应动力学; (2) 将红磷与高导电相材料复合, 可以对红磷的进行物理限域, 防止充放电过程中的电化学反应团聚; 同时高导电相可以改善电子传导, 均化活性颗粒表面电流密度, 使得红磷均匀膨胀, 减少应力集中, 防止红磷粉化。这两类方法通常结合使用, 共同改善红磷负极的电化学性能。

目前, 纳米红磷的制备仍然面临着许多挑战。本文总结了纳米红磷的制备方法, 包括球磨法、升华冷凝法、还原法、气相生长法、溶剂热法、化学沉淀法等, 并对各种方法的优缺点进行了比较、总结。本文最后, 讨论了纳米红磷负极目前面临的挑战和未来的发展方向。希望这篇综述可以使读者较为全面地了解目前纳米红磷的特性以及研发现状, 以促进红磷在钠离子电池中的实际应用。

## 1 机械力法—球磨

球磨可以通过机械力的不断作用将大尺寸材料破碎、研磨至纳米尺度, 是制备纳米材料最常见的方法之一, 也被广泛的用于纳米红磷的制备。鉴于红磷存在的导电性差和体积效应问题, 通常将红磷与高导电相材料一起球磨制备复合材料, 以改善材料的电化学活性和循环稳定性。常见的高导电相材料主要为碳材料, 如炭黑<sup>[12,14]</sup>、碳纳米管<sup>[15-17]</sup>、石墨烯<sup>[18-19]</sup>等。此外, 因为强机械力的持续作用, 在某些情况下红磷可以和碳材料形成 P-C 键<sup>[20-21]</sup>或 P-O-C 键<sup>[15,18-19,22]</sup>, 这有利于增强红磷和碳材料之间的结合, 改善红磷的循环性能。如将红磷与堆叠石墨烯一起球磨, 柔韧而大比面积的石墨烯在提高红磷导电性、缓释充放电过程中体积变化的同时, 还与红磷形成 P-O-C 键, 促进红磷和石墨烯之间的紧密结合<sup>[18]</sup>。制备出的磷碳 (P/G) 复合纳米结构负极表现出 2077 mA·h·g<sup>-1</sup> 的可逆容量, 循环 60 圈后仍能保持 1700 mA·h·g<sup>-1</sup> 的可逆比容量 (图 1(a) 和 (b))。

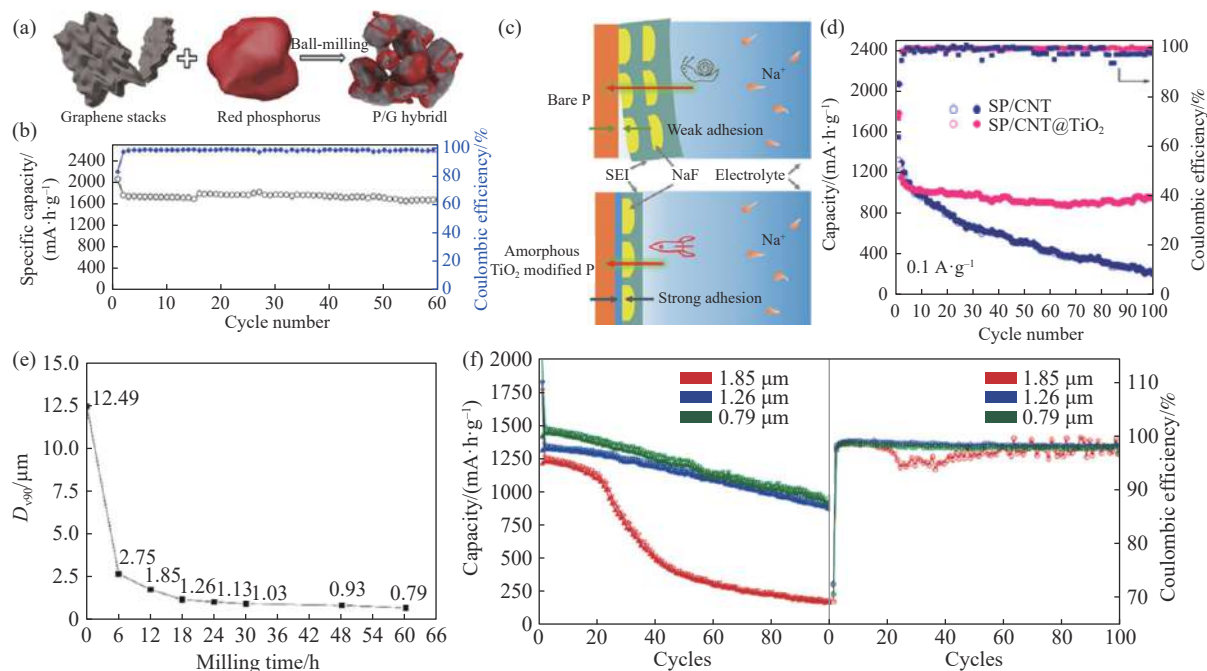


图 1 (a)P/G 复合材料制备示意图<sup>[18]</sup>; (b)P/G 复合材料在  $260 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下的循环性能<sup>[18]</sup>; (c)SEI 组分对钠离子存储性能的影响<sup>[29]</sup>; (d)SP/CNT 和 SP/CNT@TiO<sub>2</sub> 的循环性能<sup>[29]</sup>; (e) $D_{90}$  随球磨时间的变化曲线<sup>[30]</sup>; (f)不同  $D_{90}$  的球磨红磷的循环性能和库仑效率<sup>[30]</sup>

Fig.1 (a) Schematic of synthesis of P/G hybrid<sup>[18]</sup>; (b) cycling performance of P/G hybrid anode at a current density of  $260 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[18]</sup>; (c) illustration of different components of the SEI film and their contribution to sodium storage in different electrodes<sup>[29]</sup>; (d) cycling performance of SP/CNT and SP/CNT@TiO<sub>2</sub><sup>[29]</sup>; (e) change curve of  $D_{90}$  with ball milling time<sup>[30]</sup>; (f) cycling performance and Coulombic efficiencies of ball-milled red phosphorus with different  $D_{90}$ <sup>[30]</sup>

此外, 导电高分子<sup>[23]</sup>、金属<sup>[24-27]</sup>、金属氧化物<sup>[14,22]</sup>、金属氮化物<sup>[20]</sup>、钛酸盐<sup>[28]</sup> 等也被用于与红磷球磨以改善其电化学性能。Zhang 等<sup>[29]</sup> 发现使用无定形的 TiO<sub>2</sub> 在红磷表面构建保护层不仅可以在表面构建快速的钠离子传输层, 还可以增强与固体电解质界面膜 (SEI 膜) 中 NaF 的作用力, 改善 SEI 膜与电极之间的结合提高电极的循环稳定性 (图 1(c) 和 (d))。

研究发现, 红磷尺寸与球磨时间, 并非呈线性关系。球磨初期尺寸下降较快, 球磨后期颗粒尺寸变化缓慢。颗粒尺寸对电化学性能有显著影响。 $D_{90}$  为  $1.86 \mu\text{m}$  的红磷负极在循环 20 圈后容量快速衰减, 而  $D_{90}$  为  $1.26 \mu\text{m}$  的红磷负极的循环寿命显著提高, 循环 100 次后仍保持初始比容量的 67%。但随着研磨时间的进一步增加, 红磷的粒径减小只会导致比容量增加, 而不会显著改善循环寿命 (图 1(e) 和 (f))。球磨过程中, 使用乙二醇或者水可以有效提高球磨效率, 但是因为水易与红磷反应, 容易在球磨过程中引入杂质, 因此并不适合用作球磨介质<sup>[30]</sup>。

球磨法制备纳米红磷复合材料有着方法简单、易于操控、适用范围广的特点, 但是也存在着一些问题: (1) 红磷遇明火、高热、摩擦、撞击有燃

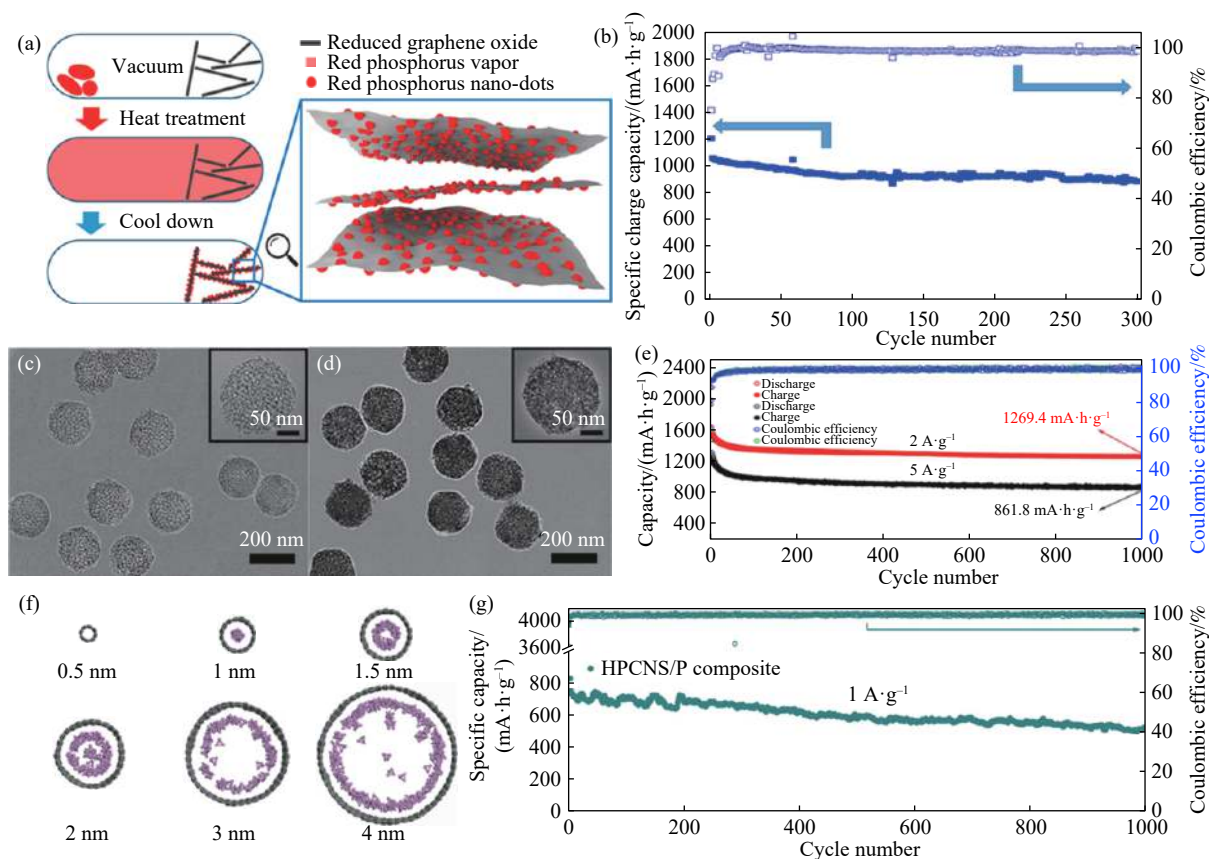
烧、爆炸的危险, 需要湿法球磨或者在惰性气氛的保护下球磨, 增加了操作难度; (2) 红磷在球磨过程中会有部分不可避免的氧化, 形成磷的氧化物, 造成容量的不可逆损失; (3) 球磨法制备的纳米红磷颗粒尺寸均一性差, 且团聚严重。

## 2 热化学法

### 2.1 升华冷凝

对易气化的材料, 升华冷凝法常被用于制备其纳米材料。红磷可以在  $416 \text{ }^\circ\text{C}$  时升华为小分子的白磷 P<sub>4</sub> 气体, 冷却时白磷气体可以在基体材料表面沉积为纳米白磷, 并在后续的保温过程中 ( $260 \sim 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 再次转变为红磷, 从而形成纳米红磷的复合材料。

与球磨法相似, 为了在减小红磷粒径的同时改善红磷的导电性, 目前升华冷凝法常用的基体材料也主要为碳材料, 如多孔碳<sup>[31-33]</sup>、石墨烯<sup>[34-35]</sup>、碳纳米管<sup>[36-38]</sup>、碳纤维<sup>[39-42]</sup>、空心碳球<sup>[43-44]</sup> 等。如 Liu 等<sup>[35]</sup> 使用柔性的还原氧化石墨烯 (rGo) 为基体材料制备了具有 61.4% 高磷载量的柔性的 P@rGO 自支撑薄膜, 直接用作钠离子电池负极材料, 在  $1593.9 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 300 圈后仍能保持  $914 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的高可逆比容量 (图 2(a) 和 (b))。



**图 2** (a) P@rGO 的制备示意图<sup>[35]</sup>; (b) P@rGO 在  $1593.9 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下的循环性能<sup>[35]</sup>; (c, d) HHPNCNSs 和 HHPNCNSs/P 的 TEM 照片<sup>[45]</sup>; (e) HHPNCNSs/P 在  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下的循环性能<sup>[45]</sup>; (f)  $\text{P}_4$  吸附到直径为 0.5、1、1.5、2、3 和 4 nm 的纳米管后平衡形态顶视图<sup>[43]</sup>; (g) HPCNS/P 在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下的长期循环性能图<sup>[43]</sup>

**Fig.2** (a) Schematic of P@rGO synthesis<sup>[35]</sup>; (b) cycling performance of P@rGO at a current density of  $1593.9 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[35]</sup>; (c, d) TEM image of HHPNCNSs and HHPNCNSs/P<sup>[45]</sup>; (e) cycling performance of P@rGO at a current density of 2 and  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[45]</sup>; (f) top view of the equilibrium morphologies after  $\text{P}_4$  adsorption into the nanotubes of 0.5, 1, 1.5, 2, 3, and 4-nm diameter<sup>[43]</sup>; (g) long-term cycle stability of the HPCNS/P composite electrode for 1000 cycles at  $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[43]</sup>

碳纤维、石墨烯或者其他的一些一维、二维材料有着巨大的比表面积, 可以吸附大量的红磷。然而吸附在其表面的红磷, 部分会因为充放电过程中的反复体积变化而从其表面脱落, 失去电接触, 造成容量的不可逆损失。相比于碳纤维以及石墨烯, 多孔碳可以通过毛细作用力吸附白磷气体并最终将红磷沉积在其孔道之中, 可以对红磷起到物理限域的作用, 避免红磷在充放电过程中从多孔碳中脱落、失去电接触<sup>[31-33,46-47]</sup>。对于具有超高孔体积 ( $3.258 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) 的中孔介孔纳米碳球 (HHPNCNSs), 大的孔体积可为负载红磷和缓冲红磷的膨胀提供充足的空间, 并可对红磷起到物理限域的作用, HHPNCNSs/P 在  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下循环 1000 圈后仍然保持  $1269.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆比容量, 容量保持率 81.2%<sup>[45]</sup>(图 2(c)~(e))。

在多孔碳材料中, 孔径分布对红磷的沉积形态也有很大的影响, 通过模拟  $\text{P}_4$  分子在直径 0.5~4 nm 的碳纳米管中的沉积情况发现, 当直径

<0.9 nm 时  $\text{P}_4$  分子无法在孔中沉积。当直径达到 1 nm 时,  $\text{P}_4$  分子在孔中呈链状分布, 并随着直径的增加  $\text{P}_4$  分子由链状分布向着管状分布变化(图 2(f))。1~2 nm 的孔洞可以提升磷的负载量, 并对磷起到更好的物理限域作用。当微孔尺寸主要为 1~2 nm 的微孔碳球 (HPCNS) 作为基体材料时, HPCNS/P 表现出了良好的循环稳定性<sup>[43]</sup>(图 2(g))。

在一些特定条件下, 升华冷凝也可以通过形成 P-C 键或 P-O-C 键来提高红磷和碳材料之间的作用力, 从而改善电极的循环稳定性<sup>[38,40,43-45,47-50]</sup>。但是形成 P-C 键或 P-O-C 键的具体条件目前仍不清楚。

通过升华冷凝法制备的红磷复合材料负极往往红磷的粒径细小, 甚至几个纳米, 空间分布均匀、粒径均一, 有着良好的循环稳定性。但是也存在以下几个主要问题。(1) 升华冷凝法制备纳米红磷必须用到基体材料, 无法制备单一的纯纳米红磷;(2) 红磷复合材料负极的红磷含量往往受制于基体材料的比表面积和孔体积, 含量往往很难超

过 50%, 极大的限制了其能量密度; (3) 红磷升华冷凝后会转化为白磷. 为了防止白磷的泄露、自燃并使白磷充分转化为红磷, 制备过程需要在密闭的容器中长时间的保温, 且在热处理结束后需要清洗除去材料中多余的白磷. 这增加了该方法大规模应用的难度.

## 2.2 热还原

工业上, 通常在 1400 °C 以上碳热还原  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

制备白磷, 其反应式为:  $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} = 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + 10\text{CO}$ . 基于碳热还原的基本想法, Sun 等<sup>[51]</sup> 将  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  作为磷源, PEG 作为碳源, 在 900 °C 碳热还原制备纳米红磷填充于三维球形碳网络中的磷/碳(P/C)复合材料( $\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{C} \leftrightarrow 4\text{P} + 10\text{CO}$ ). 所制备的 P/C 复合材料在 520  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 160 圈后仍具有 920  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆比容量(图 3(a)~(c)).

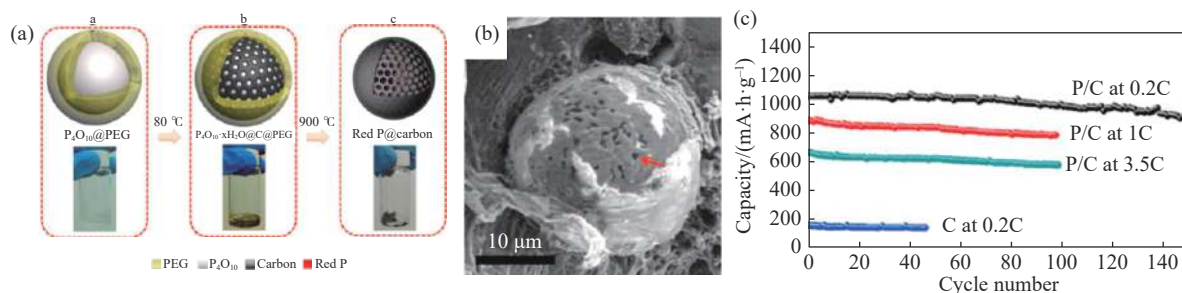


图 3 (a) P/C 复合材料的制备示意图; (b) P/C 复合材料的 SEM 照片; (c) P/C 复合材料在不同电流密度下的循环性能<sup>[51]</sup>

Fig.3 (a) Schematic and digital photographs of the synthesis procedure for P/C composite; (b) SEM image of the P/C composite; (c) cycling performance of the P/C composite at different current densities<sup>[51]</sup>

为了降低还原时的温度, Li 等<sup>[52]</sup> 发现在  $\text{AlCl}_3$  存在的情况下, 金属 Zn 可以在 50 °C 的低温下还原  $\text{PCl}_5$  制备纳米红磷 ( $2\text{PCl}_5\cdot\text{AlCl}_3 + 5\text{Zn} = 2\text{P} + 5\text{ZnCl}_2 + 2\text{AlCl}_3$ ). 共价盐  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{PCl}_5$  可以形成  $[\text{PCl}_4^+]$  基团和  $[\text{AlCl}_4^-]$  基团的加成化合物  $\text{PCl}_5\cdot\text{AlCl}_3$ , 将体系熔点从 200 °C 降低至 50 °C, 简化了制备工艺. 有意思的是, 此方法也可以在 180 °C 下还原  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 还可以用于制备金属磷化物. 此外, 研究发现使用  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3$  为低温共熔盐, 金属 Mg 为还原剂和模板, 可以利用 Kirkendall 效应在 220 °C 还原制备多孔纳米红磷 ( $5\text{Mg} + 2\text{PCl}_5 \rightarrow 5\text{MgCl}_2 + 2\text{P}$ )<sup>[53]</sup>.

## 2.3 气相生长

气相生长法主要用于晶体纳米红磷的制备, 目前常见的方法为化学气相沉积(CVD)、化学气相输运(CVT)以及气-液-固生长法(VLS). CVD 法常用的基质材料包括  $\text{SiO}_2$  管<sup>[54]</sup>、 $\text{SiO}_2$  纤维<sup>[55]</sup>、Si 纳米纤维板<sup>[55]</sup>、钛板<sup>[55]</sup>等. 以红磷或者白磷为原料, 通过较为简单的热处理就可以得到针状或者棒状的纳米纤维红磷.

VLS 法是利用在合金熔体液滴的约束下, 气相基元在液相的金属催化剂基元中的不断溶解与析出, 生长一维晶体结构<sup>[56-57]</sup>. 因为金属铋熔点较低且对  $\text{P}_4$  蒸汽有着低但显著的溶解性, 基于 VLS 的生长机理, 可以制备出多晶红磷纳米线和单晶红磷纳米带(图 4(a)~(c))<sup>[58-59]</sup>.

CVT 法以碘作为输运剂和矿化剂, 高温侧 (480 °C) 无定形红磷升华形成的  $\text{P}_4$  气体与碘蒸汽反应生成气态的  $\text{PI}_x$ ,  $\text{PI}_x$  在温度梯度的作用下输送到温度较低成核侧 (450 °C), 然后分解为晶体红磷和碘. 形成的晶体红磷通过超声处理可以得到晶体红磷纳米带(图 4(d)~(f))<sup>[60]</sup>.

由于晶体红磷的产率和成本问题, 目前, 晶体红磷多用于催化领域, 在锂/钠离子电池领域的应用较少.

## 3 湿化学法

### 3.1 溶剂热

溶剂热法是制备纳米材料的常用方法, 在高温、高压溶剂热条件下, 可以为各种前驱体的溶解、反应和结晶提供一个在常压条件下无法实现的特殊物理和化学环境, 使得一些在常温常压下很难甚至无法进行的化学反应得以发生. Zhou 等<sup>[61]</sup> 将  $\text{NaN}_3$  作为还原剂,  $\text{PCl}_5$  作为磷源, 甲苯作为溶剂, 通过溶剂热还原制备了直径约 300 nm、壳厚约 40 nm 的中空多孔红磷纳米球(HPNs). 其反应方程式为:  $10\text{NaN}_3 + 2\text{PCl}_5 \rightarrow 2\text{P} + 10\text{NaCl} + 15\text{N}_2$ . 反应过程中生成的  $\text{N}_2$  气体可以作为模板为红磷提供形核位点, 而当温度冷却、压力降低后, 被红磷壳包裹的  $\text{N}_2$  气体被释放, 形成了中空多孔纳米红磷球(图 5(a) 和 (b)). 当用作钠离子电池负极时, HPNs 在 520  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  循环 80 圈后仍能保持 1364.7  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$

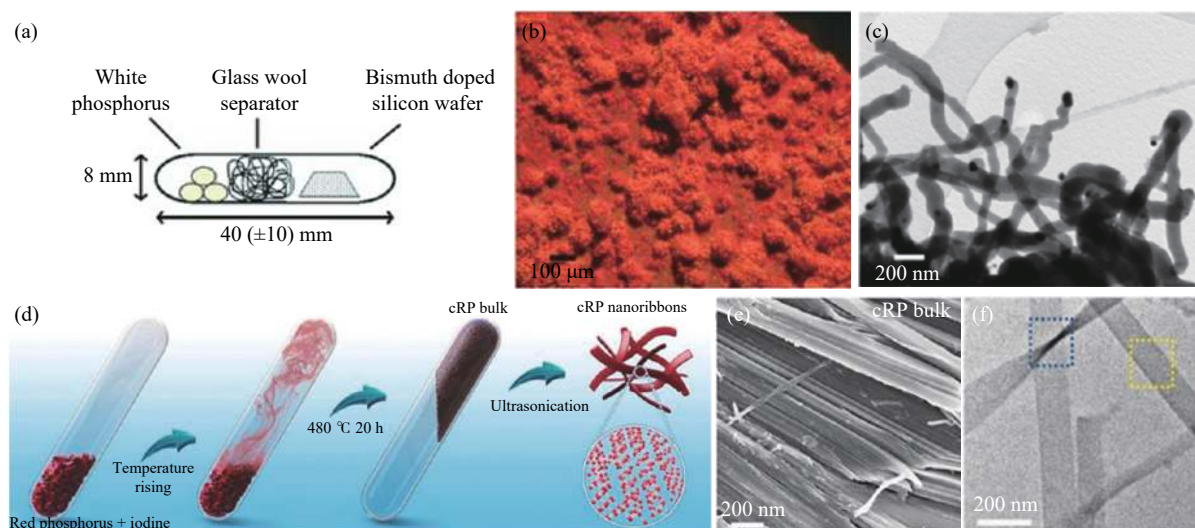


图4 (a)晶体红磷纳米线的制备示意图<sup>[58]</sup>; (b)热处理后的光学照片<sup>[58]</sup>; (c)晶体红磷纳米线的 TEM 照片<sup>[58]</sup>; (d)块状晶态红磷和晶体红磷纳米带的制备示意图<sup>[60]</sup>; (e)块状晶体红磷的 SEM 照片<sup>[60]</sup>; (f)晶体红磷纳米带的 TEM 照片<sup>[60]</sup>

Fig.4 (a) Schematic of the synthesis of crystalline red phosphorus nanowire<sup>[58]</sup>; (b) optical micrographs of the product after heat treatment<sup>[58]</sup>; (c) TEM image of the crystalline red phosphorus nanowire<sup>[58]</sup>; (d) schematic of the synthesis of red phosphorus bulk and nanoribbons<sup>[60]</sup>; (e) SEM image of red phosphorus bulk<sup>[60]</sup>; (f) TEM image of red phosphorus nanoribbons<sup>[60]</sup>

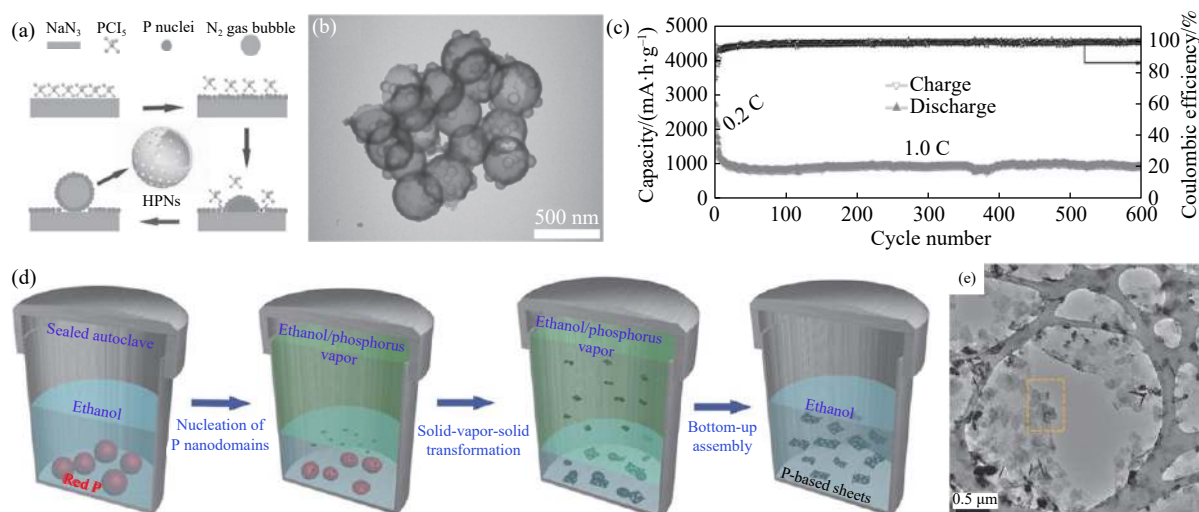


图5 (a)HPNs的生成机理图<sup>[61]</sup>; (b)HPNs的 TEM 照片<sup>[61]</sup>; (c)HPNs在  $2.6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下的循环性能图<sup>[61]</sup>; (d)磷纳米片的生成机理图<sup>[62]</sup>; (e)磷纳米片的 TEM 照片<sup>[62]</sup>

Fig.5 (a) Schematic of the formation mechanism of HPNs<sup>[61]</sup>; (b) TEM image of HPNs<sup>[61]</sup>; (c) cycling performance of HPNs at a current density of  $2.6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[61]</sup>; (d) schematic of the formation of phosphorus nanosheets<sup>[62]</sup>; (e) TEM image of phosphorus nanosheets<sup>[62]</sup>

的可逆比容量,  $2600 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下循环 600 圈后仍能保持  $969.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆比容量(图 5(c))。

Zhang 等<sup>[62]</sup> 将商用红磷作为磷源, 乙醇作为溶剂进行溶剂热反应。在  $400^\circ\text{C}$ 、 $5.07 \text{ MPa}$  的超临界状态下, 红磷不断的升华—冷凝, 持续的固—气—固转变促使孤立的磷纳米畴形成临界晶核, 并进一步的通过自下而上的组装形成磷纳米片(图 5(d) 和 (e))。所形成的纳米片主要由无定形红磷、黑磷以及磷的氧化物组成, 多孔且薄( $<5 \text{ nm}$ ), 表现出良好的电化学性能<sup>[62]</sup>。然而, 此方法需要将乙醇密闭加热至  $400^\circ\text{C}$ , 条件严苛且危险, 限制了其实际应用。

与之相似的是以水作为溶剂, 在  $200^\circ\text{C}$  下水热反应 24 h, 也可以制备红磷纳米颗粒(RPQDs)和具有网状结构的红磷纳米线(RPNWs)。当与 rGO 进行复合后, RPQDs/rGO 复合电极表现出约  $900 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆比容量和良好的循环性能<sup>[63]</sup>。作者对 RPQDs 和 RPNWs 形成机理的解释与 Zhang 等相同, 但是我们认为这可能是一种类似文献中提到的水刻蚀机理<sup>[64]</sup>。一方面, 红磷与水中的氧反应生成磷的氧化物, 并进一步与水反应生成磷酸。另一方面, 红磷可以直接和水反应生成磷酸和  $\text{PH}_3$  气体<sup>[65]</sup>。这首先造成大块红磷被腐蚀成多孔

结构,并进一步的溶解、破碎成 RPQDs 和 RPNWs.

相比于球磨法和升华冷凝法,溶剂热法可以制备形貌特殊的纳米红磷,制备过程也较为简单.然而,较高的反应温度和压力以及较低的产率极大地限制了该技术的实际应用.

### 3.2 化学沉淀

相比于其他纳米材料制备方法,化学沉淀法制备成本低、方法简单快捷、易于工业化生产.目前化学沉淀法制备纳米红磷主要有两个方向:(1)基于含磷化合物的还原反应;(2)基于单质磷在溶剂中的溶解沉淀.

2017年,Chang等<sup>[66]</sup>首先找到了一种通过液相法大规模制备纳米红磷的方法.他们发现, $\text{PI}_3$ 可以溶解在碘苯溶液中形成均匀溶液,将这一溶液加入到含有十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的乙二醇溶液中,可以在几秒钟内沉淀出球型度良好、粒径100~150 nm的纳米红磷颗粒(RPNPs)(图6(a)~(c)).与此同时,少量的碘离子可以掺杂到红磷中,显著提高纳米红磷的导电率,使其导电性接近半导体锗(图6(d)).纯的RPNPs电极表现出良好的循环稳定性(图6(e)),RPNPs的产率可达20%,并且制备工艺便于放大,表现出不错的实用前景.

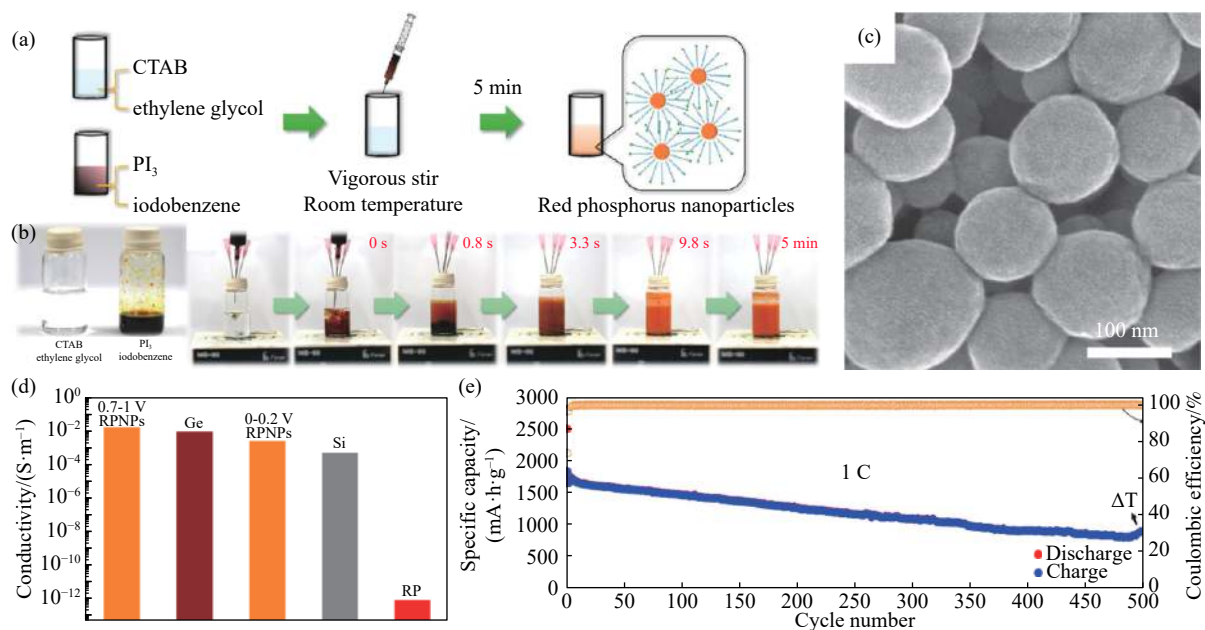


图6 (a,b)RPNPs的制备示意图;(c)RPNPs的SEM照片;(d)Ge、Si、RPNPs以及RP的电导率;(e)RPNPs在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环性能图<sup>[66]</sup>

Fig.6 (a, b) Schematic of the synthesis of RPNPs; (c) SEM image of RPNPs; (d) conductivity of Ge, Si, RPNPs, and RP; (e) cycling performance of RPNPs at a current density of  $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[66]</sup>

基于这一方法,多孔纳米红磷<sup>[67]</sup>,中空纳米多孔红磷<sup>[68]</sup>,多孔道纳米红磷<sup>[69]</sup>也被制备出来.其中,Liu等<sup>[67]</sup>在CTAB中加入氧化石墨烯(GO),并在氨水还原后得到 $\text{RP}@r\text{GO}$ .离心后将浸入在碘苯、乙二醇和氨水混合残液中的 $\text{RP}@r\text{GO}$ 真空干燥,溶液沸腾产生气泡,rGO表面的红磷颗粒依附于气泡自发组装形成多孔纳米红磷(NPRP),形成的 $\text{NPRP}@r\text{GO}$ 复合材料在 $173.26\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环150圈后任保持 $1249.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量,并表现出良好的倍率性能.

与上述方法相似,将 $\text{PCl}_3$ 加入到 $\text{HSiCl}_3\text{-Pr}_3\text{N-CH}_2\text{Cl}_2$ 的混合溶液中,也可以在几秒内快速地沉淀出纳米红磷颗粒<sup>[70]</sup>.与使用 $\text{PI}_3$ 的制备方法相比,该方法制备的纳米红磷的球型度较差,但是尺寸更小(50~100 nm)、产率更高(38%).且与 $\text{PI}_3$

相比, $\text{PCl}_3$ 的价格低廉,更适合工业生产.

基于 $\text{PI}_3$ 和 $\text{PCl}_3$ 的方法可以批量制备纳米红磷,然而其产率仍然偏低.且 $\text{PI}_3$ 价格昂贵、易水解, $\text{HSiCl}_3$ 极易燃、易爆,限制了以上两种方法的实际应用.磷—胺法则较好的避免了这些问题.2019年,Li等<sup>[71]</sup>首先报道了胺可以诱导白磷相转变至红磷和黑磷.伯胺和叔胺可以通过自我电离产生胺基阴离子,胺基阴离子作为亲核试剂攻击白磷分子的3d未占满轨道,使得P-P键断裂,生成四面体的磷胺阴离子.作为中间体的四面体磷胺阴离子可以继续作为亲核试剂攻击白磷分子,生成聚磷阴离子.当使用 $\text{H}^+$ 中和多余的胺之后,聚磷阴离子沉积下来生成无序的纳米磷,而通过控制加热的时间可以获得不同结构的纳米磷.



不久后, Liu 等<sup>[72]</sup>发现也可以通过将红磷溶解在乙二胺(EN)中制备纳米红磷(图 7(a)和(b)). 通过控制加入  $H^+$  的浓度, 可以调节纳米红磷颗粒的生成速率和粒径大小, 且产率高达 80%. 使用 rGO 作为基体材料, 5~10 nm 的纳米红磷颗粒可以均匀沉积在 rGO 的表面, 在降低纳米红磷粒径的同

时增强其电子传导, 改善其电化学性能(图 7(c)和(d))<sup>[72]</sup>. 利用碳纳米笼(CNCs)作为基体材料, 拥有 85.3% 超高红磷负载量的 RP@CNC 复合材料, 在  $5000 mA \cdot g^{-1}$  下循环 1300 圈后仍能保持  $750 mA \cdot h \cdot g^{-1}$  的可逆比容量, 容量保持率超过 80%, 表现出优异的循环稳定性和倍率性能(图 7(e)~(g))<sup>[73]</sup>.

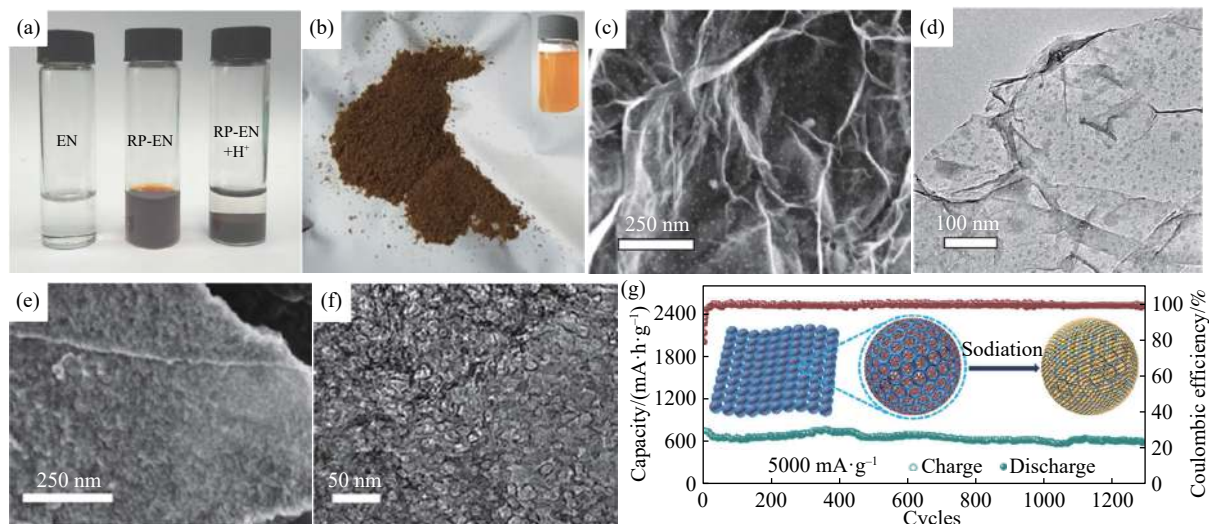


图 7 (a)EN 溶液、RP-EN 溶液、RP-EN 溶液混合稀 HCl 的光学照片<sup>[72]</sup>; (b)NRP 粉体和 NRP 胶体的光学照片<sup>[72]</sup>; (c)NRP-rGO 的 SEM 照片<sup>[72]</sup>; (d)NRP-rGO 的 TEM 照片<sup>[72]</sup>; (e, f)RP@CNC 的 SEM 和 TEM 照片<sup>[73]</sup>; (g)RP@CNCs 在  $5 A \cdot g^{-1}$  下的循环性能图<sup>[73]</sup>

Fig.7 (a) Photographs of the EN solution, RP-EN complex solution, and RP-EN complex mixed with dilute hydrochloric acid<sup>[72]</sup>; (b) photographs of the NRP powder and NRP colloid<sup>[72]</sup>; (c) SEM image of NRP-rGO<sup>[72]</sup>; (d) TEM of NRP-rGO<sup>[72]</sup>; (e, f) SEM and TEM images of RP@CNC<sup>[73]</sup>; (g) cycling performance of RP@CNC at a current density of  $5 A \cdot g^{-1}$ <sup>[73]</sup>

相较于其他方法, 化学沉淀是最有潜力的纳米红磷的制备方法. 其中, 基于含磷化合物还原反应的方法, 具有前处理时间短、无须加热、制备周期短等优势. 但其产率较低、原料价格昂贵、化学性质活泼, 这些影响了该方法的广泛应用. 基于磷-胺法的溶解沉淀技术路线具有产率高(80%)、制备过程安全、便捷, 原料成本低等优势. 但该方法主要问题在于以白磷作为原料极度危险, 制备过程中磷的溶解缓慢、制备周期长.

#### 4 总结与展望

红磷作为钠离子电池负极材料, 有着极高的理论比容量、合适的氧化还原电位以及丰富的资源储量, 可以大幅度提升钠离子电池能量密度, 是极具潜力的钠离子电池负极材料. 纳米化, 作为制备红磷负极材料的关键一环, 是缩短钠离子传输路径、改善红磷倍率性能, 减小红磷体积效应、实现长期循环稳定的重要手段. 纳米红磷的制备方法包括球磨、升华冷凝、热还原、气相生长、溶剂热、化学沉淀等, 各方法均有优势和不足. 未来针

对红磷纳米化的研究可以围绕以下几个方面开展: (1) 提升复合材料中的磷含量以提升电极材料整体的能量密度. 尤其针对升华冷凝法, 其磷含量往往低于 50%, 可着重寻找合适的基体材料或对基体材料进行表面改性以提升磷含量. (2) 注重结构设计, 将纳米化和结构设计结合起来, 以共同改善电极的电化学性能. 尤其针对纳米红磷较低的首次库仑效率, 应更注重结构设计的实用化. (3) 化学沉淀法未来应重点关注. 一方面可以着重研究基于廉价且稳定的磷氯化物(如  $PCl_3$ 、 $PCl_5$ ) 的还原法, 以代替昂贵的磷碘化物. 另一方面可重点关注强极性溶剂<sup>[74]</sup> 和亲核试剂<sup>[75]</sup> 的选择, 以缩短磷的溶解时间, 提高磷-胺法的制备效率.

#### 参 考 文 献

- [1] Hwang J Y, Myung S T, Aurbach D, et al. Effect of nickel and iron on structural and electrochemical properties of  $O_3$  type layer cathode materials for sodium-ion batteries. *J Power Sources*, 2016, 324: 106
- [2] Wang Y S, Mu L Q, Liu J, et al. A novel high capacity positive electrode material with tunnel-type structure for aqueous sodium-

- ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(22): 1501005
- [3] Jian Z L, Zhao L, Pan H L, et al. Carbon coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2012, 14(1): 86
- [4] Wang W L, Gang Y, Hu Z, et al. Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries. *Nat Commun*, 2020, 11: 980
- [5] Li Y Q, Lu Y X, Meng Q S, et al. Regulating pore structure of hierarchical porous waste cork-derived hard carbon anode for enhanced Na storage performance. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(48): 1902852
- [6] Kong D Z, Wang Y, Huang S Z, et al. Surface modification of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanofibre arrays using N-doped graphene quantum dots as advanced anodes for sodium-ion batteries with ultra-stable and high-rate capability. *J Mater Chem A*, 2019, 7(20): 12751
- [7] Liu J, Wen Y R, van Aken P A, et al. Facile synthesis of highly porous Ni-Sn intermetallic microcages with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage. *Nano Lett*, 2014, 14(11): 6387
- [8] Sottmann J, Herrmann M, Vajeeston P, et al. How crystallite size controls the reaction path in nonaqueous metal ion batteries: The example of sodium bismuth alloying. *Chem Mater*, 2016, 28(8): 2750
- [9] Xie X Q, Makaryan T, Zhao M Q, et al.  $\text{MoS}_2$  nanosheets vertically aligned on carbon paper: A freestanding electrode for highly reversible sodium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(5): 1502161
- [10] Liu S H, Wang Y W, Dong Y F, et al. Ultrafine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  quantum dots on hybrid carbon nanosheets for long-life, high-rate alkali-metal storage. *ChemElectroChem*, 2016, 3(1): 38
- [11] Shi S S, Sun C L, Yin X P, et al. FeP quantum dots confined in carbon-nanotube-grafted P-doped carbon octahedra for high-rate sodium storage and full-cell applications. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(10): 1909283
- [12] Qian J F, Wu X Y, Cao Y L, et al. High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries. *Angewandte Chemie Int Ed*, 2013, 52(17): 4633
- [13] Zhao R Z, Qian Z, Liu Z Y, et al. Molecular-level heterostructures assembled from layered black phosphorene and  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene as superior anodes for high-performance sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2019, 65: 104037
- [14] Lan D N, Li Q. Manipulating local chemistry of phosphorus for high-performance sodium ion battery anode applications. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(1): 661
- [15] Song J X, Yu Z X, Gordin M L, et al. Advanced sodium ion battery anode constructed via chemical bonding between phosphorus, carbon nanotube, and cross-linked polymer binder. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11933
- [16] Zhang Z J, Li W J, Chou S L, et al. Effects of carbon on electrochemical performance of red phosphorus (P) and carbon composite as anode for sodium ion batteries. *J Mater Sci Technol*, 2021, 68: 140
- [17] Li W J, Chou S L, Wang J Z, et al. Simply mixed commercial red phosphorus and carbon nanotube composite with exceptionally reversible sodium-ion storage. *Nano Lett*, 2013, 13(11): 5480
- [18] Song J, Yu Z, Gordin M L, et al. Chemically bonded phosphorus/graphene hybrid as a high performance anode for sodium-ion batteries. *Nano Lett*, 2014, 14(11): 6329
- [19] Feng N, Liang X Q, Pu X, et al. Rational design of red phosphorus/reduced graphene oxide composites for stable sodium ion storage. *J Alloys Compd*, 2019, 775: 1270
- [20] Li W J, Han C, Gu Q F, et al. Three-dimensional electronic network assisted by TiN conductive Pillars and chemical adsorption to boost the electrochemical performance of red phosphorus. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4609
- [21] Li W J, Chou S L, Wang J Z, et al. Significant enhancement of the cycling performance and rate capability of the P/C composite via chemical bonding (P-C). *J Mater Chem A*, 2016, 4(2): 505
- [22] Zhang Y K, Tao H C, Li J H, et al. Achieving a high-performance P/C anode through P-O-C bond for sodium ion batteries. *Ionics*, 2020, 26(7): 3377
- [23] Hu Y, Li B, Jiao X X, et al. Stable cycling of phosphorus anode for sodium-ion batteries through chemical bonding with sulfurized polyacrylonitrile. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(23): 1801010
- [24] Wang Y T, Yang X D, Zhao C Y, et al. Improving the structure stabilization of red phosphorus anodes via the shape memory effect of a Ni-Ti alloy for high-performance sodium ion batteries. *Chem Commun*, 2019, 55(32): 4659
- [25] Walter M, Erni R, Kovalenko M V. Inexpensive antimony nanocrystals and their composites with red phosphorus as high-performance anode materials for Na-ion batteries. *Sci Rep*, 2015, 5: 8418
- [26] Chin L C, Yi Y H, Chang W C, et al. Significantly improved performance of red phosphorus sodium-ion anodes with the addition of iron. *Electrochimica Acta*, 2018, 266: 178
- [27] Liu Y, Ru Q, Gao Y Q, et al. Synthesis and electrochemical research of milled antimony and red phosphorus hybrid inlaid with graphene sheets as anodes for lithium-sodium storage. *Energy Technol*, 2019, 7(6): 1801022
- [28] Mi H W, Wang Y T, Chen H, et al. Boosting Na-ion diffusion by piezoelectric effect induced by alloying reaction of micro red-phosphorus/ $\text{BaTiO}_3$ /graphene composite anode. *Nano Energy*, 2019, 66: 104136
- [29] Zhang J, Zhang K, Yang J, et al. Engineering solid electrolyte interphase on red phosphorus for long-term and high-capacity sodium storage. *Chem Mater*, 2020, 32(1): 448
- [30] Capone I, Hurlbutt K, Naylor A J, et al. Effect of the particle-size distribution on the electrochemical performance of a red phosphorus-carbon composite anode for sodium-ion batteries. *Energy Fuels*, 2019, 33(5): 4651
- [31] Fang K, Liu D, Xiang X Y, et al. Air-stable red phosphorus anode for potassium/sodium-ion batteries enabled through dual-

- protection design. *Nano Energy*, 2020, 69: 104451
- [32] Yu Z X, Song J X, Wang D W, et al. Advanced anode for sodium-ion battery with promising long cycling stability achieved by tuning phosphorus-carbon nanostructures. *Nano Energy*, 2017, 40: 550
- [33] Tian W F, Wang L, Huo K F, et al. Red phosphorus filled biomass carbon as high-capacity and long-life anode for sodium-ion batteries. *J Power Sources*, 2019, 430: 60
- [34] Zhou J B, Liu X J, Zhu L Q, et al. High-spin sulfur-mediated phosphorous activation enables safe and fast phosphorus anodes for sodium-ion batteries. *Chem*, 2020, 6(1): 221
- [35] Liu Y, Zhang A, Shen C, et al. Red phosphorus nanodots on reduced graphene oxide as a flexible and ultra-fast anode for sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5530
- [36] Zhu Y J, Wen Y, Fan X L, et al. Red phosphorus-single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 3254
- [37] Wu N, Yao H R, Yin Y X, et al. Improving the electrochemical properties of the red P anode in Na-ion batteries via the space confinement of carbon nanopores. *J Mater Chem A*, 2015, 3(48): 24221
- [38] Ruan J, Mo F, Long Z, et al. Tailor-made gives the best fits: Superior Na/K-ion storage performance in exclusively confined red phosphorus system. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 12222
- [39] Liu Y H, Liu Q Z, Jian C, et al. Red-phosphorus-impregnated carbon nanofibers for sodium-ion batteries and liquefaction of red phosphorus. *Nat Commun*, 2020, 11: 2520
- [40] Wu Y, Xing F F, Xu R, et al. Spatially confining and chemically bonding amorphous red phosphorus in the nitrogen doped porous carbon tubes leading to superior sodium storage performance. *J Mater Chem A*, 2019, 7(14): 8581
- [41] Sun X Z, Li W H, Zhong X W, et al. Superior sodium storage in phosphorus@porous multichannel flexible freestanding carbon nanofibers. *Energy Storage Mater*, 2017, 9: 112
- [42] Ruan B Y, Wang J, Shi D Q, et al. A phosphorus/N-doped carbon nanofiber composite as an anode material for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3(37): 19011
- [43] Yao S S, Cui J, Huang J Q, et al. Rational assembly of hollow microporous carbon spheres as P hosts for long-life sodium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(7): 1702267
- [44] Jin H L, Lu H, Wu W Y, et al. Tailoring conductive networks within hollow carbon nanospheres to host phosphorus for advanced sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2020, 70: 104569
- [45] Liu B, Zhang Q, Li L, et al. Encapsulating red phosphorus in ultralarge pore volume hierarchical porous carbon nanospheres for lithium/sodium-ion half/full batteries. *ACS Nano*, 2019, 13(11): 13513
- [46] Xu J, Ding J N, Zhu W J, et al. Nano-structured red phosphorus/porous carbon as a superior anode for lithium and sodium-ion batteries. *Sci China Mater*, 2018, 61(3): 371
- [47] Han L F, Wang J L, Mu X W, et al. Anisotropic, low-tortuosity and ultra-thick red P@C-Wood electrodes for sodium-ion batteries. *Nanoscale*, 2020, 12(27): 14642
- [48] Zhao D, Li B B, Zhang J Y, et al. A hierarchical phosphorus nanobarbed nanowire hybrid: Its structure and electrochemical properties. *Nano Lett*, 2017, 17(6): 3376
- [49] Qin G, Duan J, Yang Y, et al. Magnetic field facilitated resilient chain-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C/red P with superior sodium storage performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(7): 6441
- [50] Cheng J, Zhang G, Wang P, et al. Confined red phosphorus in edible fungus slag-derived porous carbon as an improved anode material in sodium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(51): 47948
- [51] Sun J, Lee H W, Pasta M, et al. Carbothermic reduction synthesis of red phosphorus-filled 3D carbon material as a high-capacity anode for sodium ion batteries. *Energy Storage Mater*, 2016, 4: 130
- [52] Li T Q, Lin N, Han Y, et al. Metallothermic reduction of molten adduct [PCl<sub>4</sub>][AlCl<sub>4</sub>] at 50 °C to amorphous phosphorus or crystallized phosphides. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(49): 42469
- [53] Zhu L, Zhu Z, Zhou J, et al. Kirkendall effect modulated hollow red phosphorus nanospheres for high performance sodium-ion battery anodes. *Chem Commun (Camb)*, 2020, 56(79): 11795
- [54] Hu Z F, Lu Y L, Liu M H, et al. Crystalline red phosphorus for selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into CO. *J Mater Chem A*, 2021, 9(1): 338
- [55] Hu Z F, Yuan L Y, Liu Z F, et al. An elemental phosphorus photocatalyst with a record high hydrogen evolution efficiency. *Angewandte Chemie Int Ed*, 2016, 55(33): 9580
- [56] Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl Phys Lett*, 1964, 4(5): 89
- [57] Wu Y Y, Yang P D. Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(13): 3165
- [58] Winchester R, Whitby M, Shaffer M. Synthesis of pure phosphorus nanostructures. *Angewandte Chemie Int Ed*, 2009, 48(20): 3616
- [59] Liu Y, Hu Z F, Yu J C. Liquid bismuth initiated growth of phosphorus microbelts with efficient charge polarization for photocatalysis. *Appl Catal B: Environ*, 2019, 247: 100
- [60] Liu Q, Zhang X, Wang J H, et al. Crystalline red phosphorus nanoribbons: Large-scale synthesis and electrochemical nitrogen fixation. *Angewandte Chemie Int Ed*, 2020, 59(34): 14383
- [61] Zhou J B, Liu X Y, Cai W L, et al. Wet-chemical synthesis of hollow red-phosphorus nanospheres with porous shells as anodes for high-performance lithium-ion and sodium-ion batteries. *Adv Mater*, 2017, 29(29): 1700214
- [62] Zhang Y Y, Rui X H, Tang Y X, et al. Wet-chemical processing of phosphorus composite nanosheets for high-rate and high-capacity lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(10): 1502409
- [63] Zeng G, Hu X, Zhou B, et al. Engineering graphene with red phosphorus quantum dots for superior hybrid anodes of sodium-

- ion batteries. *Nanoscale*, 2017, 9(38): 14722
- [64] Zhu J L, Liu Z G, Wang W, et al. Green, template-less synthesis of honeycomb-like porous micron-sized red phosphorus for high-performance lithium storage. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 1880
- [65] Somayajulu M R, Gautam G K, Rao A S. Stabilisation of red phosphorus to prevent moisture absorption and suppression of phosphine release. *Def Sci J*, 2007, 57(6): 817
- [66] Chang W C, Tseng K W, Tuan H Y. Solution synthesis of iodine-doped red phosphorus nanoparticles for lithium-ion battery anodes. *Nano Lett*, 2017, 17(2): 1240
- [67] Liu S, Xu H, Bian X, et al. Nanoporous red phosphorus on reduced graphene oxide as superior anode for sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 7380
- [68] Liu S, Xu H, Bian X F, et al. Hollow nanoporous red phosphorus as an advanced anode for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2018, 6(27): 12992
- [69] Santhoshkumar P, Shaji N, Nanthagopal M, et al. Multichannel red phosphorus with a nanoporous architecture: A novel anode material for sodium-ion batteries. *J Power Sources*, 2020, 470: 228459
- [70] Wang F, Zi W, Zhao B X, et al. Facile solution synthesis of red phosphorus nanoparticles for lithium ion battery anodes. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13(1): 356
- [71] Li Y, Jiang S, Qian Y, et al. Amine-induced phase transition from white phosphorus to red/black phosphorus for Li/K-ion storage. *Chem Commun (Camb)*, 2019, 55(47): 6751
- [72] Liu W, Ju S, Yu X. Phosphorus-amine-based synthesis of nanoscale red phosphorus for application to sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 974
- [73] Liu W, Du L, Ju S, et al. Encapsulation of red phosphorus in carbon nanocages with ultrahigh content for high-capacity and long cycle life sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 5679
- [74] Jo M, Dragulescu-Andrasi A, Miller L Z, et al. Nucleophilic activation of red phosphorus for controlled synthesis of polyphosphides. *Inorg Chem*, 2020, 59(8): 5483
- [75] Dragulescu-Andrasi A, Miller L Z, Chen B H, et al. Facile conversion of red phosphorus into soluble polyphosphide anions by reaction with potassium ethoxide. *Angewandte Chemie Int Ed*, 2016, 55(12): 3904