



二次电池磷基异质结构负极材料研究进展

苏祉祎, 张书涵, 张智源, 吴 欢, 彭张秋缘, 刘晓静, 颜 波, 杨学林
(三峡大学材料与化工学院, 储能技术研究院 (分析测试中心), 湖北 宜昌 443002)

摘 要: 磷基材料因其极高的理论容量与适宜的工作电位, 已成为构建下一代高比能二次电池极具前景的负极材料。然而, 磷本征电导率低、合金化反应引发的巨大体积效应及界面与结构不稳定等问题严重制约了其实际应用。异质结构兼备独特的界面电子效应及组分协同作用, 可显著提升电荷传输效率、缓冲体积应变并维持循环稳定, 已成为克服磷基负极性能瓶颈的关键策略。本文从磷同素异形体 (白磷、红磷、黑磷、紫磷、蓝磷) 的结构特征与物化性质出发, 系统归纳了不同磷材料的储能特性、差异与优劣, 重点探讨了磷-磷、磷-碳、磷-金属及磷-无机/有机化合物等多类型异质结构的设计构筑与界面构效关系。通过解析异质界面处的化学键合特征、能带对齐及内建电场等微观物理化学机制, 揭示了其离子/电子扩散动力学、抑制可溶性多磷化物穿梭及维持电极结构完整的共性规律。最后, 展望了磷基异质结构的发展方向, 指出精准界面工程与多尺度结构设计是实现高性能、长寿命储能器件的关键路径。

关键词: 磷; 同素异形体; 异质结构; 负极材料; 二次电池

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0486

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 10-3880-15

Recent advances in phosphorus-based heterostructure anodes for rechargeable batteries

SU Zhiyi, ZHANG Shuhan, ZHANG Zhiyuan, WU Huan, PENG Zhangqiuyuan, LIU Xiaojing,
YAN Bo, YANG Xuelin

(College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Institute of Energy Storage Technology & Analysis and Testing Center, Yichang 443002, Hubei, China)

Abstract: Phosphorus-based materials are promising anode candidates for next-generation high-energy-density rechargeable batteries because of their high theoretical capacity and suitable operating potential. However, their practical application is still hindered by several intrinsic challenges, including low electrical conductivity, severe alloying-reaction-induced volume expansion, and cycling-triggered electrode-interface/structure instability. Consequently, heterostructure engineering has emerged as an effective strategy for overcoming the long-standing limitations of phosphorus anodes. Benefiting from unique interfacial electronic effects and synergistic interactions between different components, heterostructures effectively promote charge transport, alleviate mechanical strain, and improve structural stability during repeated cycling. This review begins with an overview of the structural characteristics and

收稿日期: 2026-06-09; 修改稿日期: 2026-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金 (52572239)。

第一作者: 苏祉祎 (2006—), 女, 本科, 研究方向为新能源材料, E-mail: 3408206442@qq.com; 通信作者: 刘晓静, 实验师, 研究方向为电化学储能, E-mail: liuxiaojing@ctgu.edu.cn; 杨学林, 教授, 研究方向为电化学储能, E-mail: xlyang@ctgu.edu.cn。

引用本文: 苏祉祎, 张书涵, 张智源, 等. 二次电池磷基异质结构负极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(10): 3880-3894.

Citation: SU Zhiyi, ZHANG Shuhan, ZHANG Zhiyuan, et al. Recent advances in phosphorus-based heterostructure anodes for rechargeable batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(10): 3880-3894.

physicochemical properties of phosphorus allotropes, including white, red, black, violet, and blue phosphorus. Thereafter, it systematically summarizes their energy storage behaviors, distinctions, advantages, and limitations. The review particularly explores the design and construction of various phosphorus-based heterostructures, including phosphorus-phosphorus, phosphorus-carbon, phosphorus-metal, and phosphorus-inorganic/organic systems, together with their interfacial structure-property relationships. By elucidating the underlying heterointerface physicochemical mechanisms, especially chemical bonding characteristics, band alignment, and built-in electric fields, the review further clarifies the fundamental principles governing the transport kinetics of ions and electrons, the suppression of soluble-polyphosphide shuttling, and the preservation of electrode structural integrity. Finally, the review discusses future perspectives for phosphorus-based heterostructures, emphasizing that the combination of precise interfacial engineering with multiscale structural design will be indispensable for developing high-performance, long-lifespan energy storage devices.

Keywords: phosphorus; allotropes; heterostructures; anode materials; rechargeable batteries

新能源汽车、智能电网及便携式电子设备的飞速发展,对电池能量密度、快速充电能力及安全性提出了严苛要求^[1]。基于插层反应机制的碳素负极材料,一方面理论比容量较低,性能已接近理论极限;另一方面在低温或高倍率运行时存在枝晶生长引发的安全隐患,导致其难以满足下一代高性能电池的使用需求^[2-4]。基于合金反应机制的材料,充放电过程中可与碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)发生多电子反应,每个原子可容纳至少一个碱金属离子形成合金相,其理论容量较碳素材料呈数量级提升^[5]。在众多合金负极中,磷基材料因极高的理论容量与丰富的资源储量而备受瞩目。磷与锂/钠发生合金反应的理论比容量高达 2596 mAh/g,与钾反应的理论比容量为 865 mAh/g,其工作电位为 0.4~0.7 V,略高于碱金属沉积电位,可有效抑制枝晶生长,兼具大电流能力与安全性优势^[6]。

磷存在多种同素异形体,主要包括白磷(WP)、红磷(RP)、黑磷(BP)、蓝磷及紫磷(VP)(图1)。白磷毒性强,通常不直接用作电极材料^[7];红磷是目前研究最广泛的磷负极材料^[8-9];黑磷因层状结构与优异导电能力,被认为最具发展潜力^[10-15]。紫磷和蓝磷等新兴同素异形体则展现出更高的热稳定性或独特的电子特性,为磷负极研究提供了新的可能^[16-18]。然而,磷负极面临的核心挑战在于合金化反应引发的巨大体积膨胀:生成 Li_3P 、 Na_3P 和 KP 物相时,体积膨胀率分别高达 300%、490%和 200%,极易造成材料粉化、副反应加剧、电极结

构破坏以及容量快速衰减^[10-18]。构筑复合材料是克服上述问题最有效的改性策略。目前,磷基复合材料主要包括三类:磷与石墨烯、碳纳米管、介孔碳等碳质材料复合;磷与 Bi 、 TiO_2 、 β "- Al_2O_3 、 MoS_2 等金属单质或化合物复合;磷与聚苯胺(PANI)、硫化聚丙烯腈(SPAN)等有机物复合。其中,碳质材料的引入已成为复合材料设计中的普遍共识,因其可形成导电网络促进电子传导,同时能缓冲体积膨胀。

然而,随着理论计算深度介入材料基础研究,对复合材料表界面结构的认识已从宏观现象描述深入到原子/分子层面的机制解析。借助密度泛函理论(DFT)等计算手段,可精确获取界面处的电荷分布、电子态密度、离子扩散能垒等关键参数,从而揭示不同组分间的协同本质。由此可见,磷基复合物构筑策略均可归属于异质结构改性范畴^[19]。异质结构是由两种或多种不同材料在原子/纳米尺度上接触形成的具有明确相界面过渡区域的复合体系。由于费米能级平衡、晶格失配及能带对齐等效应,界面区域会形成独特的电子结构,包括:电荷重新分布诱导的内建电场、能带弯曲调控的载流子浓度以及离子吸附能与扩散路径的优化,为异质结构的理性设计与优化提供了理论依据^[7]。另外,异质界面还可作为应力缓冲层吸收体积变化,防止结构粉化。近年来,异质结构的设计、构筑与改性已成为突破磷负极性能瓶颈、发展高比能二次电池的重要研究方向^[20]。

本文基于磷同素异形体的结构特征与物化性质,系统总结了磷材料优缺点及其用作二次电池负极的储能特性,深入探讨了磷与金属/非金属单质、无机/有机化合物所构建异质结构的性能优势与储能机制,旨在凸显磷基异质结构在推动碱金属离子电池发展中的关键作用与借鉴价值,并对其核心瓶颈及未来研究进行展望。

1 磷单质结构与储能特性

磷作为VA族元素的重要成员,具有丰富的同素异形体,其晶体结构与化学键合方式差异显著(图1),因此,深入理解不同磷同素异形体的结构特征、物理化学性质与储能行为,对于合理设计高性能磷基电极材料具有重要意义。

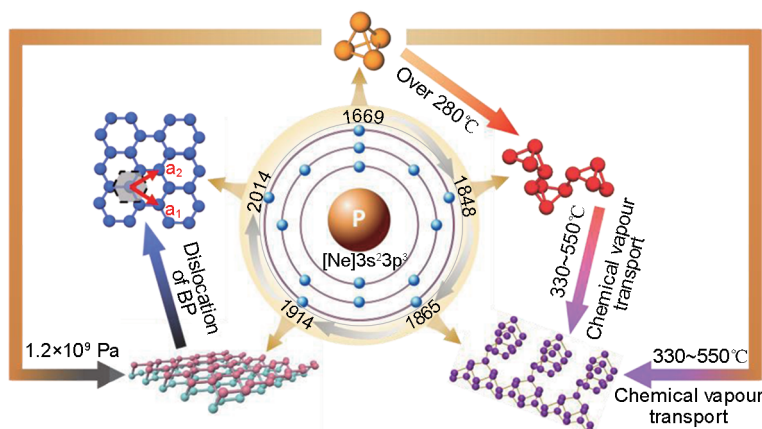


图1 磷五种同素异形体及相互转化关系

Fig. 1 Five allotropes of phosphorus and their interconversion relationships

1.1 白磷

白磷(P_4)是元素磷中反应活性最高的同素异形体,其发现可追溯至1669年,由Brandt首次制得^[21]。在常温常压下,白磷以四面体笼状分子结构存在,每个分子由6个P—P键构成^[22],其自燃点极低,在湿空气中约40℃即可着火,且具有较强毒性。目前工业上主要采用电炉法生产,即高温下用焦炭还原磷酸钙与二氧化硅的混合物。白磷的 P_4 四面体结构使其易于发生活化、断裂与官能化反应,生成一系列磷簇或有机磷化合物。鉴于其高反应活性与毒性,白磷不直接用作电极材料,主要作为制备其他磷同素异形体的前驱体^[7],如在热、 γ 射线或光作用下,白磷可发生降解聚合,转化为热力学更稳定的红磷或黑磷等同素异形体^[6,23]。

1.2 红磷

红磷在常温下呈暗红色,其结构由 P_4 四面体单元通过共价键连接,形成无序的链状或网状聚合物,化学性质较白磷更为稳定^[24-25]。红磷结构有非晶态和晶态两类:非晶态红磷可直接由白磷在惰性气体中温和加热(约300℃)或通过光照转化获得^[23];进一步热处理可获得晶态红磷,其中两种典型结构为Ruck氏纤维状红磷和Hittorf氏紫磷。

红磷储锂与储钠的机制相似,遵循完全合金化路径,每个磷原子能够可逆地结合3个 Li^+ 或 Na^+ ,最终形成 Li_3P 或 Na_3P ^[24-25],相应理论比容量高达2596 mAh/g,但钠化过程的体积膨胀较锂化更为剧烈^[11]。在钾离子电池中,红磷完全放电产物为KP,理论比容量为843 mAh/g,体积膨胀约为241%^[12]。红磷最大的优势在于成本低廉、毒性小,是构建高能量密度二次电池的潜在负极材料^[24-25];然而,其面临两大固有挑战:一是本征电导率极低(约 10^{-14} S/cm),严重制约倍率性能^[10];二是合金化反应中巨大的体积膨胀(锂化约300%,钠化约490%)导致活性材料粉化、SEI膜反复破裂,引发容量快速衰减^[26]。尽管如此,研究人员通过改性策略仍在持续探究其用于储能器件的理论和现实可行性,相关研究已引起广泛关注。

1.3 黑磷

黑磷(BP)是磷热力学上最稳定的同素异形体,其发现可追溯至1914年。黑磷呈现褶皱蜂窝状层状结构:层内磷原子通过 sp^3 杂化相互连接,形成沿一个方向排列的褶皱六元环,赋予其强烈的各向异性;层间通过范德华力堆叠,层间距约5.3 Å,可通过剥离形成少数层甚至单层磷烯^[13]。黑磷的合

成方法多样, 包括以白磷为原料的高压法、以红磷为原料的高压/高温法、高能机械球磨法, 以及矿化剂辅助化学气相传输法等^[27-29]。

黑磷具备可调的带隙 ($0.3\sim 2.0\text{ eV}$), 与其适宜的电化学工作窗口相匹配, 其较大的层间距为碱金属离子提供快速扩散通道, 理论扩散势垒可低至 $0.04\sim 0.08\text{ eV}$ ^[14]。在碱金属二次电池中, 黑磷经历“插层-合金化”两阶段反应路径: 碱金属离子优先沿锯齿方向扩散 (Na^+ 能垒 0.18 eV), 体积膨胀主要发生在 $[001]$ 和 $[010]$ 方向^[30]。基于完全合金化反应, 黑磷同样拥有出众的理论比容量; 然而, 其应用受限於两大挑战: 一是环境不稳定性, 层边缘活性位点易与水 and 氧气反应导致氧化降解^[15]; 二是合金化循环中层间方向存在显著扩张, 具有超过 300% 的巨大体积膨胀, 导致电极粉化与容量衰减^[31]。黑磷的优势在于可调带隙、高载流子迁移率、大层间距及快速离子扩散能力, 被认为是最具发展潜力的磷负极材料。

1.4 其他磷

紫磷 (VP) 是除黑磷外另一种层状半导体磷同素异形体, 于 1865 年被发现。紫磷空气中稳定性优异, 其热分解温度约为 512°C , 高于黑磷的约 400°C , 克服了黑磷环境敏感性瓶颈。紫磷烯的制备无需惰性气体或真空环境, 可在常压下通过机械或溶液法直接剥离获得, 操作更为简便^[32]。紫磷的储能研究尚处于起步阶段, 理论上紫磷具有比黑磷更大的层间距, 更利于碱金属离子快速扩散与电子传输, 但实际反应路径较为复杂, 如紫磷储锂时 $[\text{P}8]$ 笼原子优先与锂反应, 而 $[\text{P}9]$ 笼提供结构支撑, 紫磷层状结构允许锂离子先在层间插层, 随后发生合金化反应, 引入了多步相变能垒和中间相演化路径, 相关热力学和动力学机制有待深入研究。此外, 高压下紫磷可发生绝缘体-金属转变, 暗示其在电化学应力下可能经历复杂结构演化。

蓝磷于 2014 年被理论预测证实, 研究人员以黑磷为前驱体、 $\text{Au}(111)$ 为基底, 采用分子束外延技术成功制备^[15]。单层蓝磷呈现褶皱六方晶格结构, 为间接带隙半导体, 其对 Li/Na 离子具有强吸附能力, 扩散能垒低至 0.11 eV ^[17-18]。然而, 蓝磷的瓶颈同样显著: 其一, 合成条件苛刻, 需要在高温高压的极端条件下制备, 产率低且难以规模化; 其二, 常温常压下热力学不稳定, 易发生结构转变,

不利于存储与运输; 其三, 低电子电导率与高化学敏感性制约了其实际应用, 故目前将其用作电池电极的研究报道极少。

2 磷异质结构与储能机制

异质结构从概念上明显有别于同质结, 它是一个范围更广、应用更广泛的术语, 广义上说具有明确相过渡区域的两相或多相体系均属于异质结构。然而, 同质结通常是由两种半导体材料经特殊工艺或技术 (如外延生长、真空沉积等) 形成的功能结构, 具体可分为同型异质结 (P-p 结或 N-n 结) 和异型异质结 (P-n 结或 p-N 结)。在碱金属二次电池研究领域, 构建异质结构已被证明是提升电极材料电化学性能的有效策略, 其优势主要源于如下几个方面: 首先, 异质界面处因费米能级差异形成的内建电场, 可显著促进离子和电子的定向传输, 有效降低扩散能垒, 从而改善反应动力学; 其次, 异质界面作为应力缓冲层, 可有效吸收充放电过程中因离子反复脱嵌所产生的晶格应力与体积变化, 防止活性材料结构粉化, 大幅提升循环稳定性; 最后, 异质结构允许对各组分功能进行优化整合 (如一种组分提供高容量, 另一种提供高导电性或结构支撑), 实现协同增强^[33-34]。基于此, 下文将从异质结构类型出发, 具体探讨其在储能中结构与性能之间的构效关系, 以便促进对异质结构设计、构筑与改性所起关键作用的深层次理解。

2.1 磷-单质异质结构

磷-单质异质结构是指磷材料与其他单质元素 (如碳、金属等) 之间形成的界面复合结构, 通过构建高导电网络或形成稳定界面化学键, 有效提升电子传输能力并缓解体积膨胀问题。另外, 不同单质之间的电子结构差异可在界面处形成电荷重新分布, 从而调控电极反应动力学。特别是, 界面附近的受限空间、孔道内部、核壳结构的夹层区域等, 可实现对反应物种的限域、导向与催化转化; 这种从传统“表面化学”向“空间化学”的认知跨越, 可为反应过程与路径的精细调控提供有益指导。

2.1.1 磷-磷异质结构

不同磷同素异形体构筑的全磷异质结构可避免异质元素引入带来的界面相容性问题, 同时实现功能互补^[35-37]。通过分析异质界面的电荷密度分布与差分电荷密度, 研究人员发现界面处的电子重构和

内建电场的形成是优化反应动力学的关键^[36-37]。例如：Muhammad等^[36]构建了黑磷/蓝磷范德华异质结构。理论计算表明，该异质结构在不发生结构畸变的前提下最多可容纳66个锂原子，结合能为1.95 eV，显著低于金属锂的结合能，可有效抑制锂的团聚现象；同时，其理论比容量达552.8 mAh/g，锂化过程最大面积变化小于2%，结构稳定性优异。此外，锂吸附原子引发的电荷转移驱动异质结构发生从半导体到金属的相变，可显著提升结构电子导电性。扩散动力学分析显示，该异质结构沿特定方向的锂离子扩散势垒低至0.16 eV，远优于单一组

分[图2(a)~(c)]，充分展示了异质结构的储能优势。

Ma等^[17]针对红磷(RP)电子导电性低以及黑磷(BP)稳定性差的问题，成功构筑了RP@BP核壳异质结构，并将其锚定于三维氮掺杂石墨烯基底，形成RP@BP/3DNG复合材料[图2(d)]。理论与实验分析表明电子云从外层BP向内层RP迁移，说明界面处存在显著的电子相互作用，内建电场的形成有效提升了离子/电子传输动力学[图2(e)]，同时核壳结构本身构成了限域环境，在物理空间上抑制内层RP体积效应，并能将多磷化物锚定于结构中，抑制其溶解穿梭。电化学测试证实，该材料在

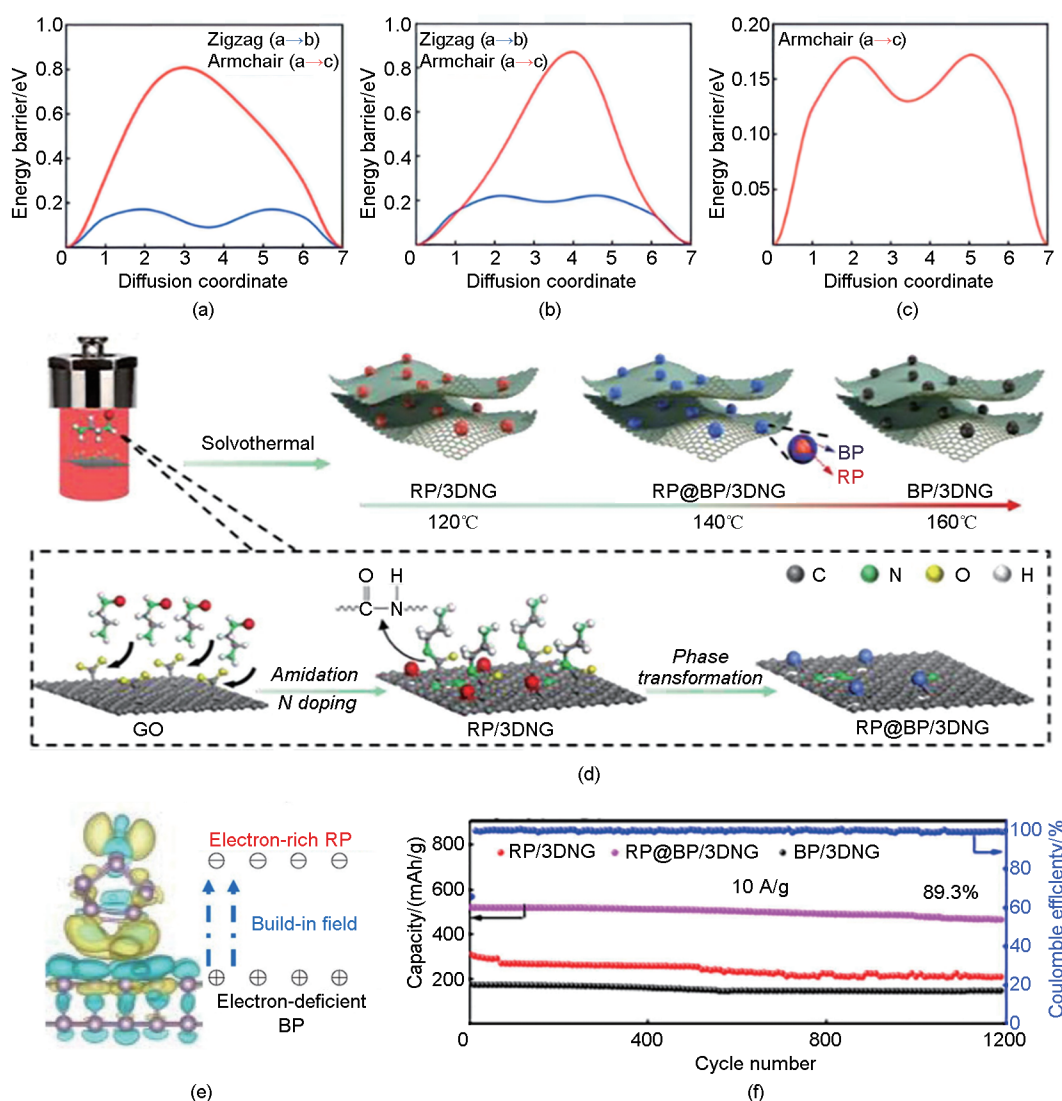


图2 (a)~(c) BLK-P/BLE-P 异质结构的 Li⁺ 扩散能垒^[36]; (d) RP@BP/3DNG 的制备过程及结构示意图; (e) BP/RP 异质结构的差分电荷密度图; (f) RP@BP/3DNG 的循环性能^[17]

Fig. 2 (a)~(c) Li⁺ diffusion barriers of the BLK-P/BLE-P heterostructure^[36]; (d) Schematic illustration of the synthesis process and structure of RP@BP/3DNG; (e) Charge density difference of the BP/RP heterostructure; (f) Cycle performance of the RP@BP/3DNG^[17]

0.05 A/g 电流密度下初始放电容量达 1440.2 mAh/g, 在 10.0 A/g 高电流密度下循环 1200 次后容量仍保持 465.5 mAh/g, 保持率高达 89.3% [图 2(f)]。值得注意的是, 该异质结构在暴露于空气后, 拉曼和 XPS 光谱中仍能清晰观察到 BP 和 RP 的特征峰, 展现出优异的空气稳定性。反之, RP/3DNG 和 BP/3DNG 样品的拉曼光谱中几乎无法检测到原始 RP 或 BP 材料的特征振动峰, 表明异质结构还实现了材料的协同稳定。

2.1.2 磷-碳异质结构

将碳材料 (如石墨烯、碳纳米管、多孔碳等) 与磷在纳米甚至原子尺度有机结合, 构建具有界面协同效应的磷-碳异质结构, 已成为提升磷基负极电化学储能性能的关键策略^[38-41]。该类结构不仅能有效缓解磷在循环中的巨大体积膨胀, 更能显著提升电子导电性与结构稳定性^[42]。结构上, 磷-碳异质结主要分为通过范德华力堆叠的垂直异质结构和通过共价键连接的面内横向异质结构, 后者可形成原子级尖锐的界面, 具备较高结构稳定性^[16,43]。譬如, 当磷烯锯齿形边缘与石墨烯扶手椅形边缘连接时, 具有最低界面形成能, 表明该构型在能量上最易形成且最为稳定^[43-44]。

Deshmukh 等^[45]利用激光诱导技术构建了石墨烯钝化的纳米黑磷 (BP-LIG) 异质结构, 经证实 P—C 及 P—O—C 键的形成有效增强了界面结合强度, 并抑制了黑磷体积膨胀与石墨烯堆叠。态密度计算结果表明, 无论 Li⁺ 嵌入磷烯层或石墨烯层, 异质结构整体均保持金属性, 这赋予了电极优异的本征电子导电性, 使其在 0.8 A/g 下储锂容量约 860 mAh/g, 且 700 次循环后仍保持近 100% 库仑效率。Jin 等^[46]通过球磨工艺使黑磷边缘与石墨烯形成 P—C 共价键 [图 3(a)], 理论计算显示该共价键合界面的形成能为 -2.01 eV, 热力学稳定性良好; 锂离子跨越界面的扩散势垒仅为 0.16 eV, 远低于循环重构黑磷边缘的 0.52 eV [图 3(b)]。电化学测试表明, 在 2.6 A/g 电流密度下, 复合异质结构循环 2000 次后储锂容量仍保持 910 mAh/g, 且在 13.0 A/g 超高倍率下循环 2000 次后容量仍达 440 mAh/g [图 3(c)]。

此外, Fang 等^[47]将红磷与富含氧的衍生电解碳 (EC) 高能球磨复合, 构筑了富含 P—O—C 键的磷/碳 (P/EC) 材料, 并探究了其储钠性能。研

究显示, 该键合结构可有效缓解磷活性物质粉化, 维持材料结构完整性。电化学测试证实, P/EC 电极在 0.26 A/g 下循环 200 次后容量为 871.6 mAh/g, 容量保持率 88.6%; 在 5.2 A/g 大电流密度下储钠容量仍保持 321.3 mAh/g。Liu 等^[48]制备了红磷-碳纳米笼异质结构材料 (RP@CNCs), 碳纳米笼的微孔结构不仅在空间上限域了红磷的体积膨胀, 更重要的是通过孔道尺寸的精准调控 (微孔孔径与磷簇 P₄、P₆ 尺寸相匹配), 实现了对磷活性物种反应空间的选择性约束^[49]。第一性原理计算揭示磷原子在具有微孔的石墨层上的吸附能 (约 0.78 eV) 高于无孔石墨层 (约 0.66 eV), 说明 CNCs 的微孔结构更利于磷的锚定与生长。该材料在 0.1 A/g 下循环 150 次后储钠容量高达 1363 mAh/g, 且在 5.0 A/g 下循环 1300 次后容量保持率超过 80%。

类似地, Chen 等^[35]将黑磷与超高孔隙碳 (SPC) 复合, 成功构建富含 P—C 键的 BP-SPC 异质结构 [图 3(d)]。DFT 计算揭示 [图 3(e)], 黑磷与碳层间形成的 P—C 键可有效抑制黑磷边缘重构, 避免离子通道收缩; 特别是, K⁺ 经 BP-SPC 界面进入黑磷内部的能垒仅为 0.13 eV, 远低于经重构黑磷边缘的 0.42 eV, 使得该材料在 20.0 A/g 大电流密度下循环 1000 次后储钾容量仍保持 351.2 mAh/g [图 3(f)], 展现出优异的快速储钾能力与结构稳定性。

2.1.3 磷-金属异质结构

金属单质具有更高的本征电子导电性和振实密度, 有望在提升材料导电性的同时改善储能体系体积能量密度。理论计算表明, 金属与磷之间形成的异质界面能够有效调控电荷分布、降低离子扩散能垒, 而碳基骨架及非均匀界面处存在较高扩散势垒, 一定程度限制了复合材料的快速充电能力, 因此构筑磷-金属基异质结构也引起了研究人员的兴趣。

Zhang 等^[50]通过球磨法将黑磷和 Bi 晶体相邻嵌入非晶石墨基体, 成功构建 Bi-P/C 复合材料。得益于 Bi 略高于 P 的起始锂化电位与略低于 P 的起始脱锂电位, Bi 在锂化过程中优先“捕获”Li⁺、在脱锂过程中优先“释放”Li⁺, 促进 Li⁺ 和电子均匀分布, 降低循环过程中的应力集中。DFT 计算进一步证实 Bi 对多磷化物中间体 (LiP₇、LiP₆) 具有显著高于碳基底的吸附能, 有助于避免活性物质损失并加速

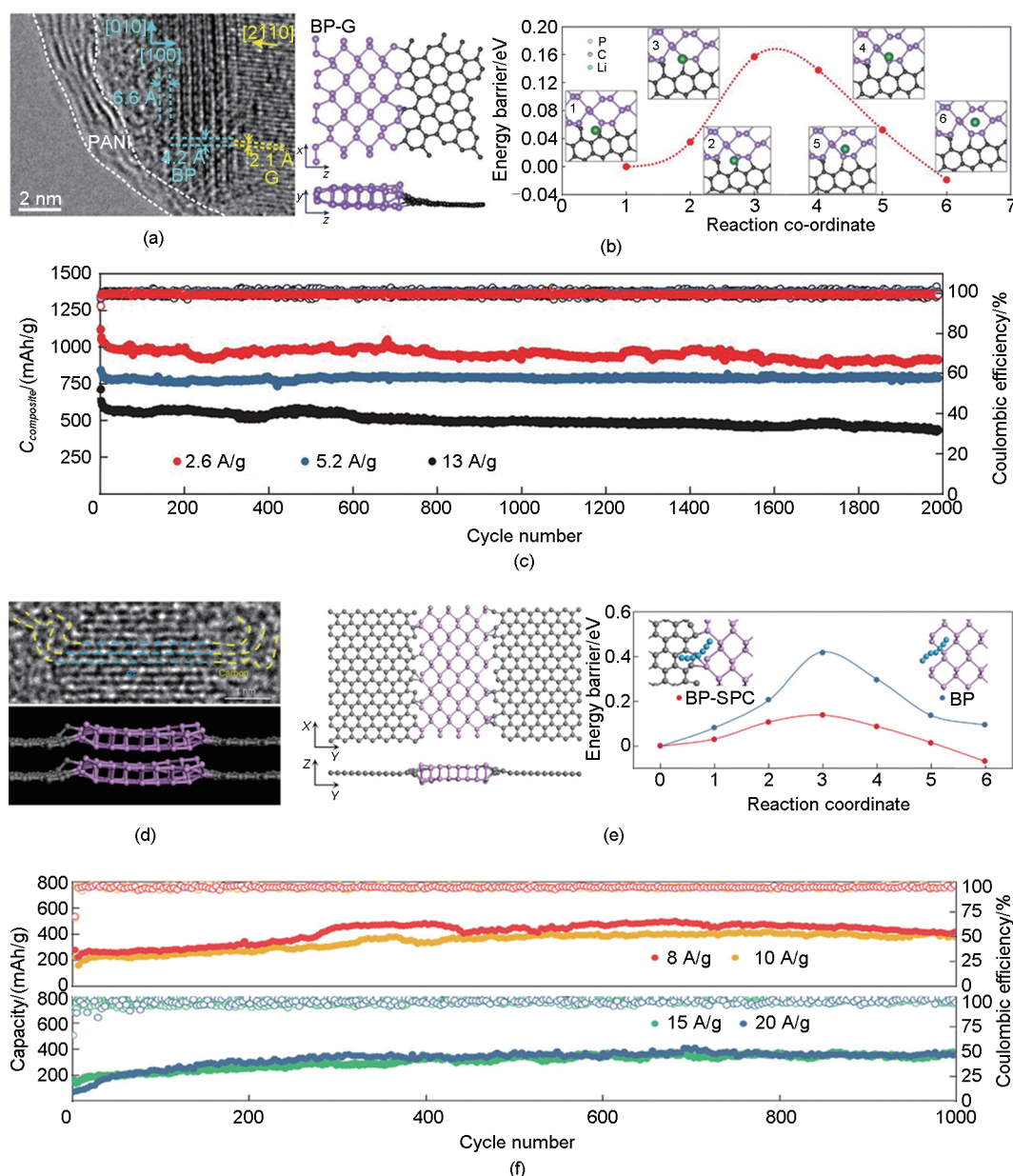


图3 (a) BP-G异质结构的HRTEM图; (b) Li^+ 在BP-G中的扩散路径及能垒; (c) (BP-G)/PANI复合电极的循环性能^[46]; (d) BP-SPC异质结构的HRTEM图; (e) K^+ 在BP-SPC中的扩散路径及能垒; (f) BP-SPC电极的循环性能^[35]

Fig. 3 (a) HRTEM image of the BP-G heterostructure; (b) Diffusion pathways and energy barriers for Li^+ in BP-G; (c) Cycling performance of (BP-G)/PANI electrodes^[46]; (d) HRTEM image of the BP-SPC heterostructure; (e) Diffusion pathways and energy barriers for K^+ in BP-SPC; (f) Cycling performance of BP-SPC electrodes^[35]

其转化,同时P—Bi与P—C键的存在还能稳定电极结构。电化学测试显示,该材料在7.8 A/g大电流密度下循环300次后储锂容量仍保持1515.5 mAh/g,容量保持率约86.3%;在10.4 A/g超高电流密度下仍可提供1839.4 mAh/g的可逆容量,具有出众的倍率能力。

Liu等^[51]通过化学镀沉积结合化学脱合金技术,成功构筑了厚度可控的Ni-P壳层包覆改性的红磷复

合材料(RP@Ni-P)。该Ni-P外层中,非晶Ni-P组分具有高电子电导率,同时实现了与内层红磷的紧密接触,此结构既提供了空间屏障阻止多磷化物外逸,又通过外层Ni-P组分赋予了其丰富的催化转化位点。得益于此,RP@Ni-P负极在0.26 A/g下表现出高达1256.2 mAh/g的储钠容量,同时5.0 A/g大电流下初始容量约491 mAh/g,且循环2000次后储钠容量维持在409 mAh/g,兼具优异的倍率能

力与循环稳定性。

2.2 磷-化合物异质结构

磷-单质异质结构在克服磷导电性和稳定性方面取得了诸多标志性研究成果，但为进一步拓展磷基材料的功能边界，构建磷与无机物、有机物等材料形成的多元异质结构成为研究热点。该类异质结构通过界面处的能带弯曲、电荷转移以及空间受限环境（如多级孔道的限域腔体等）或分子桥接（如聚合物涂层的化学锚定位点），能够起到调控材料微观电子结构与宏观形貌构造的双重功能，并能从空间尺度上实现对反应物/产物的导向调控，为高性能储能器件设计与性能优化提供了更广阔的调控空间。

2.2.1 磷-无机氧化物异质结构

有鉴于 P—C 和 P—O—C 等化学键在增强磷反应动力学和稳定结构方面产生的有益影响，研究人员尝试在球磨过程中引入 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 TiO_2 等氧化物，构建 P—Ti 或 P—O—Ti 键，进一步增强复合材料的电化学性能。理论计算揭示，P—O—Ti 键的形成诱导了界面处电荷的重新分布，优化了碱金属离子吸附能并降低了扩散能垒，与 P—C、P—O—C 键类似 P—Ti 或 P—O—Ti 键被证实放电结束时仍能稳定存在，亦可起到抑制电极体积膨胀、维持结构完整的作用^[52-54]。

Mei 等^[52]将黑磷纳米片嫁接到修饰有 TiO_2 的二维石墨烯水凝胶上，成功制备了 2D- TiO_2 -2D 范德华异质结构材料（BPNs@ TiO_2 @G）。该结构中， TiO_2 纳米颗粒的桥接作用不仅为电子/离子提供快速的传输通道并增强电荷界面存储能力，同时有效分隔了二维黑磷与石墨烯，抑制纳米片循环时重构堆叠，还保留了二维材料固有的结构特性，如短的扩散路径、大的体积应变容纳能力及枝晶抑制能力。在 0.2 A/g 电流密度下，该异质结构负极初始储锂容量高达 1336.1 mAh/g，且在 5.0 A/g 大电流下可逆容量约 271.1 mAh/g，展示出了增强的储锂性能。

Song 等^[54]通过一步高能球磨 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ （NTO）、炭黑与黑磷构筑了 NTO/C-BP 复合结构，其物相界面处形成了稳定的 P—O—Ti 键及 P—C 键。经证实该界面键合不仅促使了 NTO/C 与黑磷的致密均匀复合，还产生了显著协同效应：一方面高理论容量的黑磷使复合材料储钠能力较 NTO 明显提升（0.02 A/g 下容量达 225 mAh/g，库仑效率高达 99.5%）；另

一方面，化学键合提升了黑磷复合结构在空气中的稳定性，同时缓解了黑磷在合金化反应中的巨大体积效应（0.2 A/g 下循环 400 次后储钠容量维持在 143.3 mAh/g）。

为克服钛氧化物非离子导体难以提升材料离子电导率的问题，Yan 等^[53]将钠快离子导体 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 引入黑磷和碳球磨过程中，构建出具有三维电子/离子混合导电网络的 BP/ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ /C 复合异质结构 [图 4(a)]。特别是，该结构中黑磷与电子和离子导体通过形成 P—C 和 P—Al 键实现了化学焊接，有效降低了活性相与导电相物理接触之间的空间位阻。动力学分析显示，BP/ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ /C 负极的 Na^+ 扩散系数较 BP/C 电极提升近一个数量级。另外，结合三维交联水性黏结剂，该复合负极在 1.0 A/g 下循环 400 圈后储钠容量仍保持 967.4 mAh/g，容量保持率高达 87.8% [图 4(b)]。

2.2.2 磷-其他无机物异质结构

除了与氧化物构建异质结构，金属硫化物、氮化物、有机框架化合物等因具有更高的电子电导率、更强的极性，以及更易调控的结构，为构筑磷基异质结构提供了丰富选择与广阔空间。

Zhang 等^[55]建立了界面限域策略，在黑磷纳米片上原位生长超薄 MoS_2 纳米片，构建出匹配良好的二维层状 MoS_2 /BP 异质结构，其不仅充分发挥了 BP 高电导率与 MoS_2 大层间距的优势，还实现了界面电子的深度耦合及电化学反应动力学的优化。DFT 计算表明界面耦合导致体系能带隙消失，并呈现出类金属导电特性；特别是， Na^+ 在异质界面处的吸附能（-0.58~-0.60 eV）较单一组分显著增强，有效改善了电荷转移与传输能力。该异质结构在 10.0 A/g 高电流密度下循环 1000 次后储钠容量仍保持 263.2 mAh/g，且主要由界面效应诱导的赝电容行为主导。

此外，过渡金属氮化物凭借优异的电子导电性、良好的电化学稳定性及较高的机械强度，展现出独特的应用潜力。Han 等^[56]将软质红磷（RP）纳米颗粒与硬质 TiN 纳米片及碳纳米管进行高能球磨，使 RP 与 TiN 界面处原位生成了导电 TiP_2 相，并成功构造出 RP/TiN/CNT 多元异质结构 [图 5(a)]。密度泛函理论（DFT）计算表明 [图 5(b)]，TiN（200）晶面对 Li^+ 的扩散能垒仅为 0.43 eV，与单壁碳纳米管相当，远低于黑磷沿锯齿方向的 0.84 eV

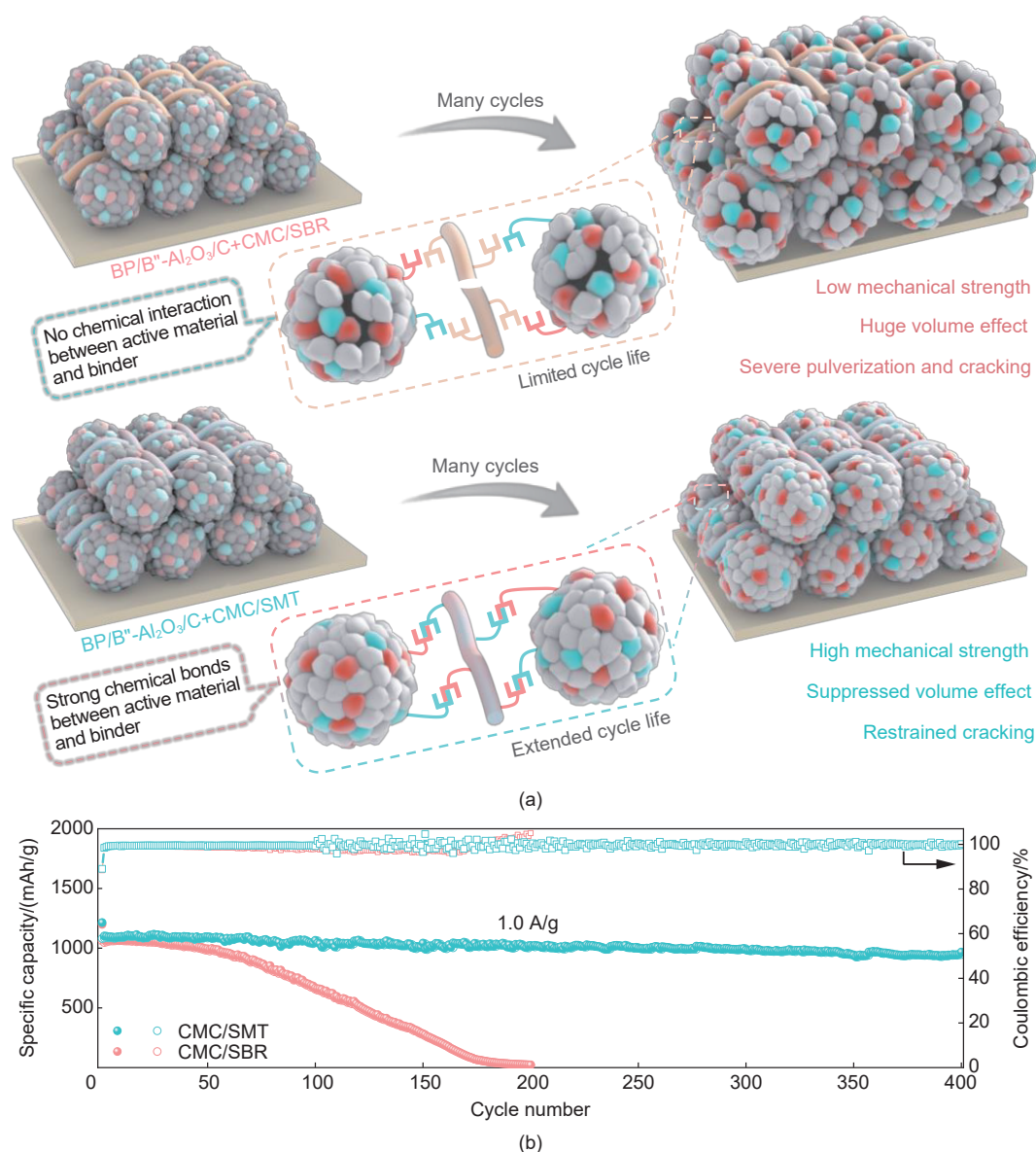


图4 (a) CMC/SMT黏结剂相较传统CMC/SBR黏结剂用于BP/β"-Al₂O₃/C电极的结构优势示意图; (b) BP/β"-Al₂O₃/C复合电极的循环性能^[63]

Fig. 4 (a) Schematic diagram showing the structural superiority of the BP/β"-Al₂O₃/C electrode using a CMC/SMT binder over a traditional CMC/SBR binder; (b) Cycling performance of the BP/β"-Al₂O₃/C composite electrode^[63]

及多种金属氧化物/硫化物,证实了TiN基质对Li⁺传输动力学的高效促进作用;同时,TiN较高的表面能(-2.0 J/m²)赋予其优异的抗断裂能力,为结构循环稳定性提供了力学保障。更为关键的是,原位形成的TiP₂相不仅自身具备金属导电性(带隙0 eV),其与RP之间形成的P—Ti键及P—Ti—N键,构建了稳固的化学界面连接,有效抑制了磷与电解液的副反应,并缓解了红磷在合金化反应中约300%的体积膨胀。电化学测试显示,该复合负极在2.3 A/g电流密度下循环850次后仍可保持868.7 mAh/g的

储锂容量,容量保持率高达96.9%[图5(c)];特别在快充性能方面,经活化后的电极在8.0 A/g(约3 C倍率)下循环200次后,仍持有436.6 mAh/g的容量,相应容量保持率达92.6%。

除此之外,金属有机框架材料(MOF)具备灵活可控的结构,为活性组分的纳米限域与界面锚定提供了理想平台。Liu等^[67]确立了黑磷量子点(BQ)的截面尺寸(1.2 Å)远小于普鲁士蓝类似物(PBA)平均晶格尺寸(5.8 Å)的尺寸匹配原理,在PBA骨架配位组装过程中将BQ原位限域于

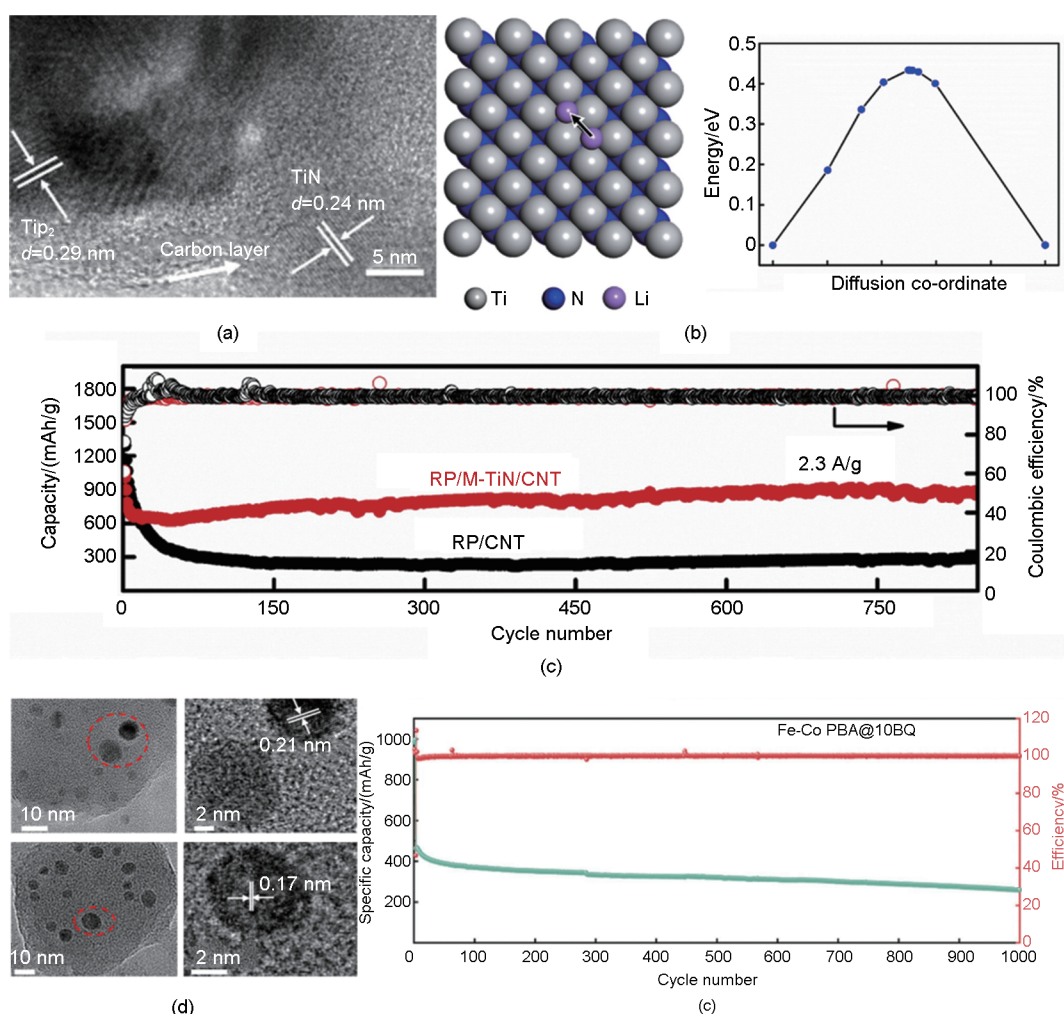


图5 (a) RP/TiN/CNT复合材料的HRTEM图; (b) Li⁺在TiN(200)晶面上的扩散路径与能垒; (c) RP/TiN/CNT的循环性能^[56]; (d) PBA@BQ复合材料的TEM及HRTEM图; (e) PBA@BQ复合电极的循环性能^[57]

Fig. 5 (a) HRTEM image of the RP/TiN/CNT composite; (b) Diffusion pathway and energy barrier for Li⁺ on the TiN(200) crystal plane; (c) Cycling performance of the RP/TiN/CNT electrode^[56]; (d) TEM and HRTEM images of the PBA@BQ composite; (e) Cycling performance of the PBA@BQ electrode^[57]

孔道内, 成功构筑了Co/Fe基PBA@BQ复合结构[图5(d)]。经证实BQ与PBA骨架之间形成了P—N键, 其中P原子将孤对电子捐赠给N⁴⁺, 导致BQ表面电子密度降低, 同时使Co 2p和Fe 2p的结合能升高, 且该界面处的强电子耦合作用不仅引入了额外的活性中心, 还有效增强了储锂反应动力学, 同时对BQ起到了抑制其氧化失活的表面保护作用。电化学测试表明, 该复合负极在0.5 A/g下循环500次后容量保持率达到70%, 其容量较未封装BQ的PBA提升了187.4 mAh/g, 且经1000次长循环后储锂容量仍保持158.5 mAh/g[图5(e)], 证实基于尺寸匹配与界面耦合在构筑异质结构、增强电化学

性能方面的协同潜力。

2.2.3 磷-有机物异质结构

与无机材料相比, 有机物对基体具有更强的兼容性, 同时自身柔韧性和电解液亲和性更高, 一方面可有效包覆活性材料增强结合强度, 另一方面可在电极与电解液之间构筑保护层, 提升固态电解质界面(SEI)膜的稳定性, 并缓解体积膨胀, 故而展现出增强的电化学性能(表1)。特别是, 诸如聚苯胺PANI、聚吡咯PPy、聚噻吩PTH等导电聚合物, 其具备改善材料电子导电性, 降低大电流极化的特性, 因此与导电聚合物等有机材料构筑异质结构, 也成为了提升磷负极储能性能的重要研究方向。

表 1 典型磷基异质结构负极材料的电化学性能

Sample	Alkali metal ions	Reversible capacity/(mAh/g)	Cyclability/(mAh/g)/Current density/(A/g)/Cycles	References
RP@BP/3DNG	Na ⁺	1440.2 (0.05 A/g)	466/10.0/1200	[17]
BP-SPC	K ⁺	744.8 (0.1 A/g)	351/20.0/1000	[35]
BP-LIG	Li ⁺	860.0 (0.8 A/g)	259/2.0/700	[45]
(BP-G)/PANI	Li ⁺	2170 (0.26 A/g)	440/13.0/2000	[46]
P/EC	Na ⁺	1234.9 (0.26 A/g)	340/2.6/2000	[47]
RP@CNCs	Na ⁺	1363.0 (0.1 A/g)	610/5.0/1300	[48]
Bi-P/C	Li ⁺	1738.6 (0.13 A/g)	1516/7.8/300	[50]
RP@Ni-P	Na ⁺	1256.2 (0.26 A/g)	409/5.0/2000	[51]
BPNs@TiO ₂ @G	Li ⁺	1336.1 (0.2 A/g)	502/1.25/180	[52]
BP/ β -Al ₂ O ₃ /C	Na ⁺	1539.7 (0.1 A/g)	967/1.0/400	[53]
MoS ₂ /BP	Na ⁺	592 (0.1 A/g)	263/10.0/1000	[55]
RP/TiN/CNT	Li ⁺	1168.7 (0.15 A/g)	437/8.0/200	[56]
Co/Fe PBA@BQ	Li ⁺	672.6 (0.1 A/g)	468/0.5/500	[57]
BP-GO-PANI	Li ⁺	2380.0 (0.1 A/g)	958/5.0/2000	[58]
BP/CNT@PI	Li ⁺	1539.2 (0.05 A/g)	798/1.0/150	[60]
P-SPAN	Na ⁺	1890.0 (0.52 A/g)	1355/0.52/100	[61]

Wang 等^[58]通过液相剥离法制备了少层黑磷 (BP) 纳米片, 继而经溶剂热反应使 BP 与氧化石墨烯 (GO) 键合, 并采用原位聚合法包覆聚苯胺 (PANI), 成功构筑了 BP-GO-PANI 三元复合结构。研究表明 PANI 包覆层实现了对复合结构的完整封装, 且材料界面处形成了 P—C 及 P—O—C 共价键合, 这有效抑制了 HF 对电极的侵蚀等不利界面副反应, 保障了快速的电荷传输, 同时稳定了电极结构。断面形貌分析显示复合电极循环 100 次后体积膨胀率仅 13.4%, 远低于少层 BP (50.5%) 和体相 BP (381.1%)。另外, 该复合负极在 0.1 A/g 下初始储锂容量达 884 mAh/g, 初始库仑效率由纯 BP 的 18% 提升至 38%; 尤其在 5.0 A/g 高电流密度下循环 2000 次后仍保持 958 mAh/g 的可逆容量, 展现出优异的倍率性能与循环寿命。

Sun 等^[60]通过原位聚合法在 BP/CNT 表面包覆导电聚吡咯 (PPy), DFT 计算表明 PPy 对 P、LiP、LiP₂ 及 Li₃P 的吸附能分别为 -0.87 eV、-1.95 eV、-2.57 eV 和 -2.91 eV, 证实聚合物 PPy 可通过强化学吸附有效锚定多磷化物, 抑制其穿梭并促进其转化[图 6(a)]。上述强化学吸附作用本质上是在分子尺度上建立了聚合物与多磷化物之间的分子桥接, 亦即将游离的多磷化物物种锚定于涂层内部空间, 而非仅依靠物理阻隔。该复合负极在 0.26 A/g 电流密度下循环 200 次后仍保持 1376.3 mAh/g 的可逆容量

[图 6(b)], 远高于未包覆的 BP/CNT (530.1 mAh/g), 且倍率性能显著提升^[60]。更进一步, 该团队将 PPy 层替换为聚酰亚胺 (PI) 涂层, 不仅阻隔了多磷化物溶解, 还凭借 PI 优异的力学强度、空气阻隔性和热稳定性, 同步解决了磷体积膨胀 (循环后膨胀率由 193% 降至 6%)、空气降解 (60℃ 高湿下无黏稠化) 及热安全 (点燃温度从 397℃ 升至 498℃) 等问题。特别是, 该复合负极在 1.0 A/g 下循环 150 次后储锂容量仍保持 798.1 mAh/g (约超未包覆材料 16 倍), 且初始库仑效率提升至 75%, 即使在 10.0 A/g 超高电流密度下输出容量仍可达 708 mAh/g, 这说明一体化多功能集成策略为克服磷负极存在的问题提供了更全面的解决方案^[60]。

此外, Hu 等^[61]将功能性导电剂硫化聚丙烯腈 (SPAN) 引入红磷球磨体系, 借助 S—S 低键能特性诱导生成 P—S 键, 成功制备出 P-SPAN 杂化结构[图 6(c), (d)]。经证实导电 SPAN 基质通过共价键与磷颗粒紧密连接, 显著改善了复合材料的电子导电率; 同时, P—S 键作为“化学桥”将磷锚定于柔性导电网络上, 有效缓冲了其钠化/去钠化过程中超过 300% 的体积膨胀, 从而维持了电极结构完整。另外, P-SPAN 电极的 Na⁺ 扩散系数显著高于物理混合的 P/SPAN 电极, 证实了 P—S 键对反应动力学的增强作用。在 0.52 A/g 下, P-SPAN 负极初始储钠容量达 1890 mAh/g (磷利用率达

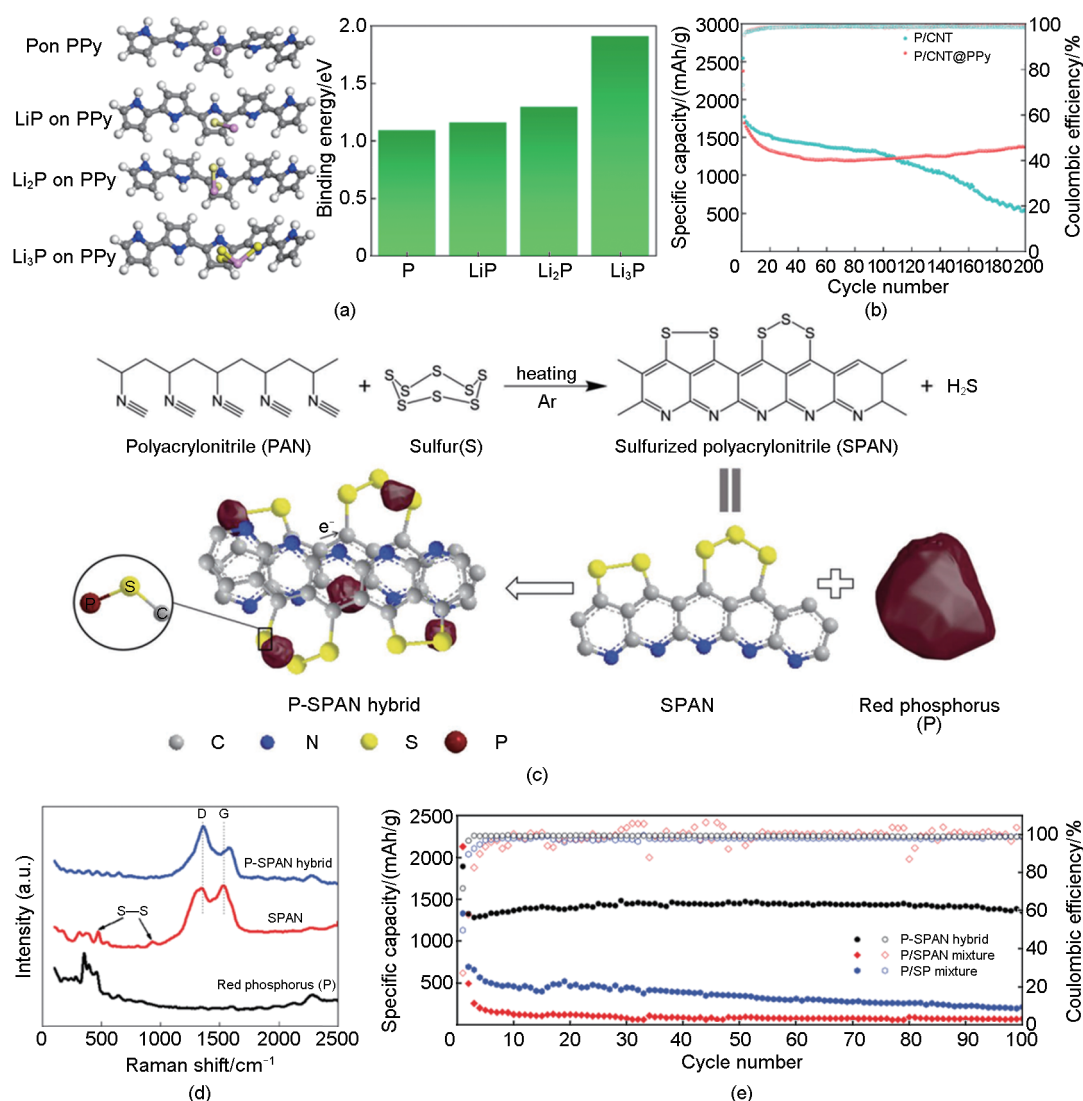


图6 (a) PPy与P、LiP、Li₂P及Li₃P结合后的优化构型与结合能; (b) 在0.26 A/g下BP/CNT@PPy电极的循环性能^[59]; (c) P-SPAN杂化物制备示意图; (d) 红磷、SPAN及P-SPAN杂化物的拉曼光谱; (e) P-SPAN负极在0.52 A/g下的循环性能^[61]

Fig. 6 (a) Optimized structures and binding energies of PPy combined with P, LiP, Li₂P, and Li₃P; (b) Cycling performance of the BP/CNT@PPy electrode at 0.26 A/g^[59]; (c) Schematic illustration of the preparation process of the P-SPAN hybrid; (d) Raman spectra of the RP, SPAN, and P-SPAN hybrids; (e) Cycling performance of the P-SPAN anode at 0.52 A/g^[61]

73%), 初始库仑效率为71.7%, 且循环100次后容量保持率约91%[图6(e)]。该研究展示了功能性导电聚合物通过界面键合参与构建异质结构的优势与潜力。

3 总结与展望

磷基材料因其极高的理论容量与适宜的工作电位, 已成为突破传统石墨负极性能瓶颈、构建下一代高比能二次电池的关键候选材料。然而, 磷导电

性差、合金化反应引发的巨大体积膨胀及界面不稳定等问题严重制约了实际应用。异质结构的构筑为应对上述挑战提供了有效途径。本文系统梳理了磷同素异形体的结构特征与储能特性, 重点综述了磷-金属/非金属单质及磷-无机/有机化合物等多类型异质结构的设计策略、界面调控机制及储能增强规律, 得出以下结论:

(1) 同素异形体本征特性决定改性路径。红磷改性应侧重导电网络构建与体积缓冲; 黑磷改性需

聚焦表面钝化与界面保护；紫磷、蓝磷等高稳定性或可调带隙特性则为功能拓展提供了新方向。

(2) 异质结构通过多重机制协同改善性能。内建电场可降低离子扩散能垒（如 K^+ 经 $P-C$ 键合界面的扩散能垒仅 0.13 eV ）；异质界面能有效缓冲体积膨胀（如 PPy 涂层将黑磷循环膨胀率降至 6% ）；组分功能互补进一步增强电化学性能。其中，磷-碳异质结构（ $P-C/P-O-C$ 键）最为成熟，磷-金属/化合物及磷-有机物异质结构则分别实现了多重协同与多功能集成。

(3) 界面化学键合与电子结构调控是本源。 $P-C$ 、 $P-O-C$ 、 $P-Bi$ 、 $P-N$ 及 $P-S$ 等共价键的形成，通过界面处的能带对齐诱导电荷重新分布，产生内建电场，从而优化离子/电子的吸附能与扩散能垒，并强化异质界面的机械稳定性。理论计算为异质结构的理性设计提供了分子层面的微观依据。

尽管磷基异质结构材料已取得显著研究进展，但其实际应用仍面临若干关键科学问题与技术挑战，未来可从以下研究方向重点突破：

(1) 深化异质界面反应机制的原位与多尺度研究。结合原位表征与多尺度计算，动态追踪充放电时异质界面的结构演化、电荷输运及可溶性多磷化物的生成与穿梭行为，包括其与电解液溶剂化结构的空间耦合以及溶剂给体数/受体数对多磷化物的作用与调控机制，揭示界面结构与电化学性能的本征关联。

(2) 发展多策略协同的精准结构设计范式。将异质结构设计、缺陷工程、纳米调控、功能涂层等策略深度融合，构建多级次复合结构，实现对电子/离子传输、应力缓冲、界面稳定及可溶性产物抑制的综合优化。

(3) 突破高负载与实用化条件下的性能瓶颈。针对高活性物质载量下体积膨胀与界面失效加剧的问题，开发新型电解液/黏结剂体系及干法电极等先进工艺，通过多级孔网络与界面化学锚定提升结构完整性与反应均一性。

(4) 拓展磷基异质结构在新型储能体系中的应用。探索其在多价态离子电池、固态电池及柔性器件中的潜力，尤其是利用磷基材料与聚合物电解质的界面相容性及异质结构对离子传输的调控优势，开发高安全、高能量密度的下一代电池。

综上，磷基异质结构凭借其精巧的界面设计与多重的协同增强机制，为解决磷材料的关键科学问题提供了有效途径，展现出突破传统负极材料性能瓶颈的巨大潜力。随着界面调控理论的深化、原位表征技术的进步以及多策略协同设计范式的完善，磷基异质结构材料有望在下一代高性能、高安全、长寿命储能系统中发挥关键作用。

参考文献

- [1] LU D, LI R H, RAHMAN M M, et al. Ligand-channel-enabled ultrafast Li-ion conduction[J]. *Nature*, 2024, 627(8002): 101-107. DOI:10.1038/s41586-024-07045-4.
- [2] WANG C Y, LIU T, YANG X G, et al. Fast charging of energy-dense lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2022, 611(7936): 485-490. DOI:10.1038/s41586-022-05281-0.
- [3] ZHANG H, YANG Y, REN D S, et al. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 147-170. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.12.027.
- [4] HUANG Z J, LYU H, GREENBURG L C, et al. Stabilizing lithium-metal electrodes with polymer coatings[J]. *Nature Energy*, 2025, 10(7): 811-823. DOI:10.1038/s41560-025-01767-z.
- [5] XUE J J, SUN Z X, SUN B W, et al. Covalent organic framework-based materials for advanced lithium metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(27): 17439-17468. DOI:10.1021/acsnano.4c05040.
- [6] LIU T, MA G Z, QIU Q J, et al. Iodine weakened phosphorus-sodium interaction enables near-complete reversible sodium-ion storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(24): e17460. DOI:10.1002/adfm.202517460.
- [7] YANG H, HE F X, LIU F F, et al. Simultaneous catalytic acceleration of white phosphorus polymerization and red phosphorus potassiation for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(3): 2306512. DOI: 10.1002/adma.202306512.
- [8] WANG H P, LIU S C, LIU Z F, et al. Probing the strain direction-dependent nonmonotonic optical bandgap modulation of layered violet phosphorus[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(19): 2305770. DOI:10.1002/adma.202305770.
- [9] ZHANG W, WANG J, ZHONG X F, et al. Black phosphorus nanoribbons: From synthesis to applications[J]. *Small*, 2025, 21(32): 2501934. DOI:10.1002/smll.202501934.
- [10] ZHANG J L, ZHAO S T, HAN C, et al. Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: A new phase of two-dimensional phosphorus[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(8): 4903-4908. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01459.
- [11] ANSARI M Z, ALI ANSARI S, PARVEEN N, et al. Exploring graphdiyne, MXene, borophene, and phosphorene as advanced 2D materials for next-generation metallic ion batteries[J]. *Progress in Materials Science*, 2026, 158: 101617. DOI:10.1016/j.pmatsci.2025.101617.

- [12] ISHAQ M, JABEEN M, MA Z, et al. A review on phosphorus and metal phosphides as anodes for sodium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2025, 44(8): 5115-5164. DOI:10.1007/s12598-024-03190-x.
- [13] CASTELLANOS-GOMEZ A, DUAN X F, FEI Z, et al. Van der Waals heterostructures[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2022, 2: 58. DOI:10.1038/s43586-022-00139-1.
- [14] HU T T, FENG P P, CHU H Q, et al. Regulation of the built-in electric fields of MIL-125(Ti)@Ti-Ce-MOF yolk-shell Z-scheme heterojunctions via ligand defects toward optimized photocatalytic performances[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(10): 2416556. DOI:10.1002/adfm.202416556.
- [15] GAO X, LIU L, ZU L, et al. Facile fabrication of fibrous phosphorus as anode material for lithium-ion batteries with long cycle life and high rate performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 595: 234077. DOI: 10.1016/j.jpowsour. 2024. 234077.
- [16] MANSOURI Z, SIBARI A, AL-SHAMI A, et al. Graphene/Phosphorene nano-heterostructure as a potential anode material for (K/Na) -ion batteries: Insights from DFT and AIMD[J]. *Computational Materials Science*, 2022, 202: 110936. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110936.
- [17] MA X D, JI C, LI X K, et al. Red@Black phosphorus core-shell heterostructure with superior air stability for high-rate and durable sodium-ion battery[J]. *Materials Today*, 2022, 59: 36-45. DOI: 10.1016/j.mattod.2022.08.013.
- [18] DONG X X, CHEN X Y, TONG X, et al. Red/black phosphorus heterostructure anchored on graphene for lithium-sulfur batteries with accelerated conversion kinetics and improved long-term stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 519: 164704. DOI:10.1016/j.cej.2025.164704.
- [19] BONOMETTI L, SANSONE G, RIVERA-ALMAZO M, et al. Toward a thermodynamic stability order of the phosphorus allotropes[J]. *RSC Advances*, 2025, 15(50): 43028-43035. DOI: 10.1039/d5ra06696d.
- [20] ZHOU Y X, ELLIOTT S R, DERINGER V L. Structure and bonding in amorphous red phosphorus[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(24): e202216658. DOI: 10.1002/anie.202216658.
- [21] GIFFIN N A, MASUDA J D. Reactivity of white phosphorus with compounds of the p-block[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255(11/12): 1342-1359. DOI:10.1016/j.ccr.2010.12.016.
- [22] YAN P X, YU D W, ZHANG Y H, et al. Two nm atomic thickness amorphous red phosphorus enables ultrafast and ultrastable sodium-ion storage[J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(10): e18768. DOI:10.1002/adma.202518768.
- [23] SANTHOSHKUMAR P, SHAJI N, NANTHAGOPAL M, et al. Multichannel red phosphorus with a nanoporous architecture: A novel anode material for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 470: 228459. DOI: 10.1016/j.jpowsour. 2020.228459.
- [24] BANERJEE S, PATI S K. Anodic performance of black phosphorus in magnesium-ion batteries: The significance of Mg-P bond-synergy[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(54): 8381-8384. DOI:10.1039/c6cc04236h.
- [25] 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[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 4: 130-136. DOI:10.1016/j.ensm.2016.04.003.
- [26] KEYES R W. The electrical properties of black phosphorus[J]. *Physical Review*, 1953, 92(3): 580-584. DOI: 10.1103/physrev. 92.580.
- [27] PARK C M, SOHN H J. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries[J]. *ChemInform*, 2007, 38(46): 200746009. DOI:10.1002/chin.200746009.
- [28] LIU H, NEAL A T, ZHU Z, et al. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 4033-4041. DOI:10.1021/nn501226z.
- [29] 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. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.03.008.
- [30] YAN Z, HE X X, SHE L N, et al. Solvothermal-assisted liquid-phase exfoliation of large size and high quality black phosphorus [J]. *Journal of Materiomics*, 2018, 4(2): 129-134. DOI:10.1016/j.jmat.2018.01.003.
- [31] BRENT J R, SAVJANI N, LEWIS E A, et al. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(87): 13338-13341. DOI: 10.1039/c4cc05752j.
- [32] WU X, LAN X X, HU R Z, et al. Tin-based anode materials for stable sodium storage: Progress and perspective[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(7): 2106895. DOI:10.1002/adma.202106895.
- [33] HEMBRAM K P S S, JUNG H, YEO B C, et al. Unraveling the atomistic sodiation mechanism of black phosphorus for sodium ion batteries by first-principles calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(27): 15041-15046. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b05482.
- [34] SUN J, LEE H W, 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. DOI:10.1038/nnano.2015.194.
- [35] CHEN W, DENG H L, GUO Y, et al. Deep P-C interface reconstruction for high-performance potassium storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(9): 2416361. DOI: 10.1002/adfm.202416361.
- [36] MUHAMMAD N, MUZAFFAR M U, DING Z J. Black phosphorene/blue phosphorene van der Waals heterostructure: A potential anode material for lithium-ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(32): 17392-17401. DOI: 10.1039/d1cp01509e.
- [37] KIM Y, KOO D, HA S, et al. Two-dimensional phosphorene-derived protective layers on a lithium metal anode for lithium-oxygen batteries[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4419-4430. DOI:10.1021/acsnano.8b00348.

- [38] XIN J Q, GUO Y G. Bulk photovoltaic effect in the elemental blue phosphorus-based polar homojunction and heterojunction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, 128(23): 9705-9711. DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c01207.
- [39] LIAO L, ZHOU C, ZHENG X X, et al. Armoring black phosphorus quantum dot with Ti_3C_2 MXene for hybrid potassium-ion capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 643: 237040. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.237040.
- [40] ZHU L Q, XU K L, FANG Y Y, et al. Se-induced fibrous nano red P with superior conductivity for sodium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(33): 2302444. DOI: 10.1002/adfm.202302444.
- [41] LIU X H, YE Q T, YAO R Z, et al. Blue phosphorus-like layered GeTe for high rate and long cycle Li-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 63: 103039. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.103039.
- [42] YAN Y H, XU H Y, PENG C X, et al. 3D phosphorus-carbon electrode with aligned nanochannels promise high-areal-capacity and cyclability in lithium-ion battery[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 489: 734-740. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.329.
- [43] YANG Z H, WU M S, LUO W W, et al. Structural, electronic, and transport properties of phosphorene-graphene lateral heterostructure anodes: Insights from first-principles calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(20): 8928-8937. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c02083.
- [44] LIU Q, ZHANG X, WANG J H, et al. Crystalline red phosphorus nanoribbons: Large-scale synthesis and electrochemical nitrogen fixation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(34): 14383-14387. DOI: 10.1002/anie.202006679.
- [45] DESHMUKH S, JAKOBCZYK P, PYRCHLA K, et al. Laser-induced heterostructuring of graphene passivated nanoscale black phosphorus frameworks for lithium-ion battery anodes[J]. *Small*, 2025, 21(41): e04480. DOI: 10.1002/sml.202504480.
- [46] JIN H C, XIN S, CHUANG C H, et al. Black phosphorus composites with engineered interfaces for high-rate high-capacity lithium storage[J]. *Science*, 2020, 370(6513): 192-197. DOI: 10.1126/science.aav5842.
- [47] FANG Z Y, DU K F, LIU M H, et al. High-performance phosphorus/carbon anodes with P—O—C bonds enabled by oxygen-rich CO_2 -derived carbon for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2025, 243: 120483. DOI: 10.1016/j.carbon.2025.120483.
- [48] LIU W L, DU L Y, JU S L, et al. Encapsulation of red phosphorus in carbon nanocages with ultrahigh content for high-capacity and long cycle life sodium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 5679-5688. DOI: 10.1021/acsnano.1c00924.
- [49] SHI Y C, ZHANG W D, XU L G, et al. Structural changes and reaction pathway during alloying-dealloying of violet phosphorus [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2026, 37(6): 111077. DOI: 10.1016/j.cclet.2025.111077.
- [50] ZHANG S J, ZHANG Y M, ZHANG Z Y, et al. Bi works as a Li reservoir for promoting the fast-charging performance of phosphorus anode for Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(19): 2103888. DOI: 10.1002/aenm.202103888.
- [51] LIU S, FENG J K, BIAN X F, et al. A controlled red phosphorus@Ni-P core@shell nanostructure as an ultralong cycle-life and superior high-rate anode for sodium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(5): 1222-1233. DOI: 10.1039/c7ee00102a.
- [52] MEI J, ZHANG Y W, LIAO T, et al. Black phosphorus nanosheets promoted 2D- TiO_2 -2D heterostructured anode for high-performance lithium storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 19: 424-431. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.03.010.
- [53] YAN B, CHEN L F, LI Y P, et al. *In-situ* bond-assisted aqueous binder for enhancing sodium storage in ionic conductor-modified black phosphorus/carbon anodes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 103: 188-199. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.11.065.
- [54] SONG T B, CHEN H, XU Q J, et al. Black phosphorus stabilizing $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ each other with an improved electrochemical property for sodium-ion storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 37163-37171. DOI: 10.1021/acsami.8b14971.
- [55] ZHANG C R, LIANG T T, DONG H L, et al. Interfacial electron modulation of MoS_2 /black phosphorus heterostructure toward high-rate and high-energy density half/full sodium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(17): 6639-6647. DOI: 10.1039/d1qm00786f.
- [56] HAN X P, ZHANG Z X, HAN M Y, et al. Fabrication of red phosphorus anode for fast-charging lithium-ion batteries based on TiN/TiP_2 -enhanced interfacial kinetics[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 26: 147-156. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.12.044.
- [57] LIU X B, YU M X, WU S G, et al. Composite nanoarchitectonics for efficient lithium storage by encapsulating black phosphorus quantum dots in cobalt/iron based Prussian blue analogues[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 969: 172291. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172291.
- [58] WANG J Q, LIU W, WANG C Q. Superior rate and long-lived performance of few-layered black phosphorus-based hybrid anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 403: 139697. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139697.
- [59] SUN J T, LIU C, WANG H L, et al. Core-shell structure of a polypyrrole-coated phosphorus/carbon nanotube anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(4): 4112-4118. DOI: 10.1021/acsaem.1c00459.
- [60] HAN M Y, ZHANG S J, CAO Y, et al. A one-for-all strategy of polyimide coating layer for resolving the comprehensive issues of phosphorus anode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 70: 276-282. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.02.035.
- [61] HU Y, LI B, JIAO X X, et al. Stable cycling of phosphorus anode for sodium-ion batteries through chemical bonding with sulfurized polyacrylonitrile[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(23): 1801010. DOI: 10.1002/adfm.201801010.