



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105948004 B

(45) 授权公告日 2021.05.07

(21) 申请号 201610297758.5

(22) 申请日 2016.05.06

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105948004 A

(43) 申请公布日 2016.09.21

(73) 专利权人 吉林大学  
地址 130000 吉林省长春市前进大街2699号

(72) 发明人 王晓峰 孙秋实

(74) 专利代理机构 北京汇捷知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11531

代理人 李宏伟

(51) Int.Cl.  
C01B 25/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102491294 A, 2012.06.13

CN 105535971 A, 2016.05.04

审查员 王晓娟

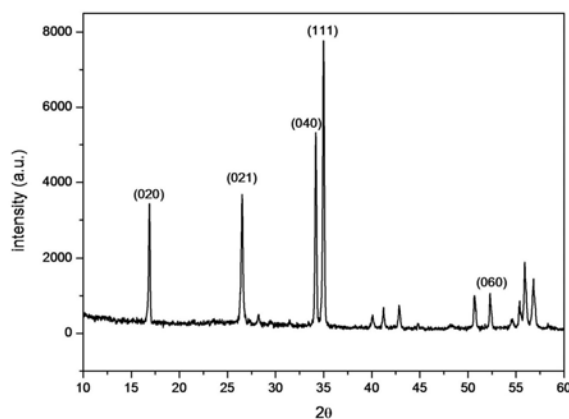
权利要求书1页 说明书2页 附图2页

(54) 发明名称

一种水自升压力下制备黑磷的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种水自升压力下制备黑磷的方法。将红磷球磨粉碎，球磨后封装入银管中，将银管置于填满水的高温高压水热釜中，升温至600℃，压力自升至高于300MPa，反应1小时，淬压，然后停止加热，自然冷却至室温，得到黑磷。在本发明体系中，淬压是将红磷转化为黑磷的必要条件，不经淬压直接降温无法得到黑磷而只能得到晶化红磷；原料红磷球磨的目的是提高红磷反应活性，从而提高黑磷产率；控制压力高于300MPa（一般为350MPa）目的是提高黑磷产率。此种方法合成工艺简单，对设备要求远低于传统高压合成方法，反应过程无污染，成本低，可用于工业化生产。



1. 一种水自升压力下制备黑磷的方法,将红磷球磨粉碎,球磨后封装入银管中,将银管置于填满水的高温高压水热釜中,升温至600℃,压力自升至350MPa,反应1小时,淬压,然后停止加热,自然冷却至室温,得到黑磷;

淬压,目的是将红磷转化为黑磷;

球磨红磷,目的是提高红磷反应活性,从而提高黑磷产率;

反应压力350MPa时,目的是提高黑磷产率;

所述水自升压力下制备黑磷的方法中反应所需压力完全由水的自升压压力来提供,无需额外增加高压装置来提供。

## 一种水自升压力下制备黑磷的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水自升压力下制备黑磷的方法,具体涉及一种在水体系下,通过升温使水自升压力的条件下将红磷转化为黑磷的方法。

### 背景技术

[0002] 黑磷作为一种作为磷的一种同素异形体,在近几年来受到广泛的关注。对黑磷的关注,缘于对石墨烯的研究开发。2004年,石墨烯被首次发现。2010年,石墨烯获得诺贝尔物理奖。至此,人们对二维材料在的研究兴趣日益浓厚。受到石墨烯的启发,黑磷烯同样是一种可以在自然界中稳定存在的二维单原子材料。石墨烯来源于石墨,一种层状的碳的同素异形体,通过打开石墨层之间的范德华力而获取石墨烯,而作为磷的一种同素异形体,黑磷具备与石墨类似的层状结构,这种层状结构是制备黑磷烯的基础。

[0003] 与此同时,黑磷烯比石墨烯有多更为优异的性质,在把黑磷做成纳米厚度的二维晶体后,发现其具有良好的半导体性质。其电子迁移率可以达到 $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,同时具有非常高的漏电流调制率,这种性质是石墨烯的10000倍,和硅很相似,使黑磷烯在未来代替硅成为可能。

[0004] 作为磷的同素异形体,在传统合成方法中,制备黑磷需要条件相对苛刻,需要高压装置中,以12000大气压以上的高压和200摄氏度的高温来进行合成。现阶段,制约黑磷烯应用的主要问题就是黑磷的制备。因此通过一种简单,高效的方法制备黑磷就显得尤为重要。

[0005] 目前,通过合成制备的黑磷的方法主要包括Sn,Au等金属元素作为催化剂的固相合成法,以及传统高压合成法等。其中专利CN104310326A、专利CN104630879A都是通过使用硒化物作为催化剂的催化固相合成方法,但是该方法反应时间较长,操作复杂,杂质难以去除。专利CN104787736A,在6000-8000大气压的高压条件下制备黑磷,之后通过超声波等方法处理样品得到黑磷。但是该方法反应条件比较苛刻,压力温度均较高,对设备要求高,无法量产。

[0006] 上述合成方法均存在着反应条件苛刻、反应步骤复杂,反应成本较高,难以进行大批量工业化生产。

### 发明内容

[0007] 本发明目的是提供一种水自升压力下制备黑磷的方法。此种方法合成工艺简单,对设备要求远低于传统高压合成方法,反应过程无污染,成本低,可用于工业化生产。

[0008] 本发明的技术方案是:一种水自升压力下制备黑磷的方法,其步骤为:将红磷球磨粉碎,球磨后封装入银管中,将银管置于填满水的高温高压水热釜中,升温至 $600^\circ\text{C}$ ,压力自升至高于300MPa,反应1小时,淬压,然后停止加热,自然冷却至室温,得到黑磷。

[0009] 本发明中将红磷球磨粉碎,目的是提高红磷的反应活性,从而提高黑磷的产率。

[0010] 本发明反应所需压力完全由水的自升压压力来提供,无需额外增加高压装置来提供。

[0011] 本发明所得到的产品进过X射线衍射仪、扫描电子显微镜和拉曼光谱测试。结果表明：所制得的产物为具有层状结构结晶度较好的黑磷。

[0012] 本发明的优点为：本发明所采用的原料廉价易得、合成工艺简单、反应周期短、压力小、温度低、能耗小、对环境友善、对设备要求远低于传统方法，可应用于工业化生产。

#### 附图说明

[0013] 图1实施例1制备得到的黑磷的XRD谱图

[0014] 图2实施例1制备得到的黑磷的拉曼谱图

[0015] 图3实施例1制备得到的黑磷的扫描电镜照片

#### 具体实施方式

[0016] 通过下列实例对本发明进行进一步阐述。

[0017] 实施例1：

[0018] 将红磷球磨粉碎后，封入银管中，放入填满水的高温高压水热反应釜中，在600℃，压力自升至350MPa (300MPa以上)，反应1小时，淬压，然后停止加热，自然冷却至室温，得到黑磷。

[0019] 比较例1：

[0020] 将原料红磷未经处理封入银管中，放入填满水的高温高压水热反应釜中，在600℃，压力自升至350MPa (300MPa以上)，反应1小时后，淬压，然后停止加热，冷却到室温。得到黑磷与无定型红磷的混相。

[0021] 比较例2：

[0022] 将原料红磷封入银管，放入填满水的高温高压水热反应釜中，在600℃，压力自升至350MPa (300MPa以上)，反应1小时后，不经过淬压，直接停止加热，自然冷却降压至室温，得到晶态红磷。

[0023] 比较例3：

[0024] 将红磷球磨粉碎后，封入银管中，放入填满水的高温高压水热反应釜中，在600℃，控制压力在低于250MPa，反应1小时后，淬压，然后停止加热，冷却到室温。得到黑磷与无定型红磷的混相。

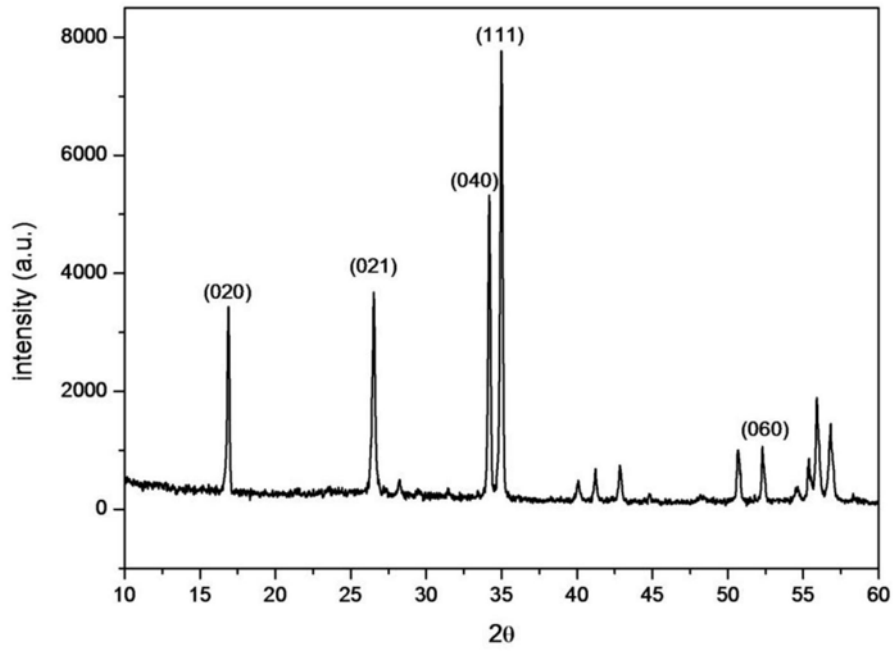


图1

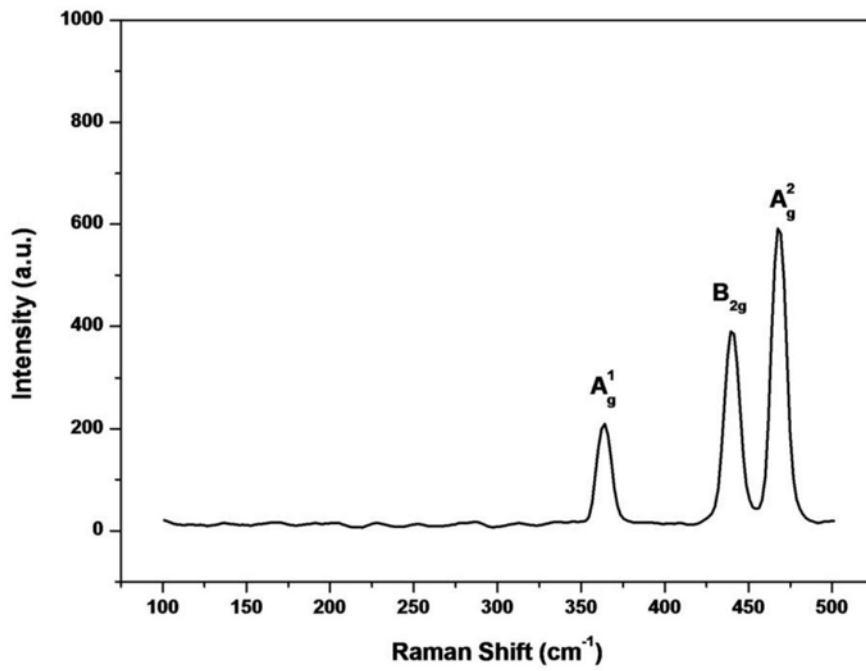


图2

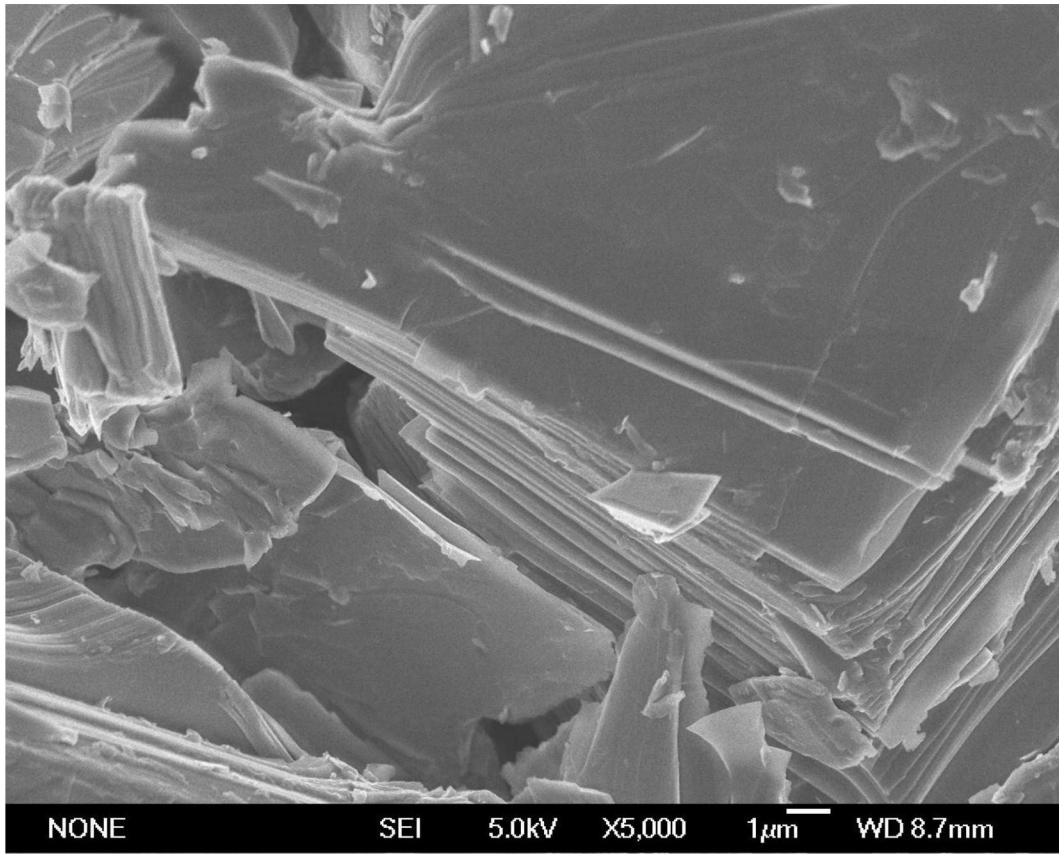


图3