



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111807339 B

(45) 授权公告日 2022.04.05

(21) 申请号 202010725880.4 *C09K 11/70* (2006.01)
(22) 申请日 2020.07.24 *B82Y 30/00* (2011.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *B82Y 40/00* (2011.01)
申请公布号 CN 111807339 A 审查员 林丹丹
(43) 申请公布日 2020.10.23
(73) 专利权人 大连海事大学
地址 116000 辽宁省大连市甘井子区凌水
街道凌海路1号
(72) 发明人 刘剑桥 符策 聂伊辰 薛微婷
金国华 翟朝霞
(74) 专利代理机构 大连至诚专利代理事务所
(特殊普通合伙) 21242
代理人 杨威 刘丽媛
(51) Int. Cl.
C01B 25/02 (2006.01) 权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种黑磷量子点的水基制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种黑磷量子点的水基制备方法,包括以下步骤:将红磷与去离子水混合后,进行水热法处理,处理温度为200-220℃,处理时间为24-72小时,得到黑磷量子点水溶液。本发明仅以水溶液为溶剂,通过与红磷发生水热反应制备黑磷量子点,解决了传统黑磷量子点制备过程使用大量有毒易爆有机溶剂的问题,所制备的黑磷量子点具有无毒、环境友好的优点。

1. 一种黑磷量子点的水基制备方法,其特征在于:包括以下步骤:将红磷与去离子水混合后,进行水热法处理,处理温度为200-220℃,其中红磷的细度为80-300目,红磷与去离子水的质量比为1:(32-1800),处理时间为24-72小时,得到黑磷量子点水溶液。

2. 根据权利要求1所述的一种黑磷量子点的水基制备方法,其特征在于:处理温度为200-210℃。

3. 根据权利要求1所述的一种黑磷量子点的水基制备方法,其特征在于:处理时间为48-72小时。

一种黑磷量子点的水基制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于低维半导体材料领域,具体涉及一种黑磷量子点的水基制备方法。

背景技术

[0002] 黑磷(BP)由于高载流子迁移率、可调节的直接带隙和独特的平面内各向异性,被广泛应用于纳米光电材料与器件的研发。而其量子点不仅具备了黑磷的优异特性,还展现出量子点的尺寸效应、限域效应、隧道效应和表面效应,与其它材料相比在光电性能上有独特优势,被广泛的投入到用于化学传感、环境修复、生物标记等领域的光电器件研发之中。

[0003] 目前已有一些黑磷量子点的制备技术。通过将白磷高压转化或通过红磷(RP)和Sn、SnI₄共烧制备可得到块体黑磷,在此基础之上使用机械剥离法可将块状黑磷剥离,形成黑磷二维材料,但获得的材料尺寸较大。或使用液相剥离法,可获得晶体结构完整、没有缺陷、一维尺寸可控的黑磷量子点(BPQD)。但这一过程需要使用大量的有毒易爆的有机溶剂,如果应用于实际生产,不仅需要在生态环境保护、人员安全防护方面投入极大的成本,还会给存储、转移、生产等各个环节带来安全隐患。因此,需要找到一种简单廉价、环境友好的黑磷纳米材料制备方法。

发明内容

[0004] 本发明针对以上问题的提出,而研究设计一种黑磷量子点的水基制备方法,来解决传统方法制备的黑磷量子点尺寸较大、制备过程会使用有毒易爆的有机溶剂、存在安全隐患的缺点。本发明采用的技术手段如下:

[0005] 一种黑磷量子点的水基制备方法,包括以下步骤:将红磷与去离子水混合后,进行水热法处理,处理温度为200-220℃,处理时间为24-72小时,得到黑磷量子点水溶液。

[0006] 优选地,红磷与去离子水的质量比为1:(32-1800)。

[0007] 优选地,处理温度为200-210℃。

[0008] 优选地,处理时间为48-72小时。

[0009] 优选地,红磷的细度为80-300目。

[0010] 与现有技术比较,本发明所述的一种黑磷量子点的水基制备方法的有益效果如下:本发明仅以水溶液为溶剂,通过与红磷发生水热反应制备黑磷量子点,解决了传统黑磷量子点制备过程使用大量有毒易爆有机溶剂的问题,所制备的黑磷量子点具有无毒、环境友好的优点。

附图说明

[0011] 图1为本发明实施例中水基制备的黑磷量子点(a) HRTEM形貌图和(b)高分辨晶格衍射图及(c)对应黑磷结构示意图。

[0012] 图2为本发明实施例中制备的黑磷量子点的荧光发射光谱及其与水溶液浓度的关系图。

[0013] 图3为本发明实施例中红磷的X射线衍射图谱和制得黑磷量子点溶液烘干后的X射线衍射图谱。

具体实施方式

[0014] 黑磷量子点的合成方法,包括以下步骤:

[0015] (1) 在红磷使用量范围0.01g-0.5g中从小到大每隔一段不小于0.001的距离选取一个点X;

[0016] (2) 在去离子水使用量16ml-18ml中从小到大每隔一段不小于0.1的距离选取一个点Y;

[0017] (3) 在温度范围200-220摄氏度中从小到大间距为5选取一个点T;

[0018] (4) 在反应时间范围24-72小时中从小到大间距为12选取一个点H;

[0019] (5) 称取量为Xg的红磷混合于量为Yml的去离子水中,装入容量为20ml的水热釜中,将其置于恒温箱中经T度H小时的水热反应,得到澄清透明的黑磷量子点水溶液;

[0020] (6) 选用不同的条件参数:前驱体粒径(80目、200目、300目,目越大粒径越细)、溶质溶剂比(1:32到1:1800之间)、水热反应温度(200、205、210、215、220℃)、时间(24、36、48、60、72小时)进行组合,重复上述步骤(1)-(5),得到多组黑磷量子点水溶液;

[0021] (7) 对得到的不同条件参数的黑磷量子点水溶液进行荧光分光光度计测定,可以看出不同参数条件下的黑磷转化效果。

[0022] 图1为本发明实施例中水基制备的黑磷量子点(a) HRTEM形貌图和(b) 高分辨晶格衍射图及(c) 对应黑磷结构示意图。由图1可知,采用HRTEM分析表明,所制得黑磷量子点平均尺寸约为3.7nm,其典型晶面间距为0.203nm,与理论值0.207nm十分接近。

[0023] 图2为本发明实施例中制备的黑磷量子点的荧光发射光谱及其与水溶液浓度的关系图。采用PL分析已制得的不同黑磷量子点溶液,结果如图2所示,当图中曲线左边小峰(红磷峰)与右边大峰(黑磷峰)的高度差越大,则红磷的转化率越高。图中曲线分别对应的步骤为:将0.005g、0.01g、0.02g、0.05g、0.06g或0.084g粒径为80目的RP与体积为16.2ml的去离子水混合,在200℃恒温箱中反应48小时。对比可以看出,红磷使用量为0.02g附近时,得到的黑磷量子点溶液浓度最高,即黑磷转化效果最好。

[0024] 图3为本发明实施例中红磷的X射线衍射图谱和制得黑磷量子点溶液烘干后的X射线衍射图谱。由图3可知,XRD显示了晶体的衍射峰,不同晶体的衍射峰不同,这样可以证明物质发生了变化。对原始红磷晶体和已制得溶液烘干后得到的晶体做XRD分析,发现二者的衍射峰不同,可以推断出新制得溶液中产生了新物质,即通过本发明提供的方法制备出了黑磷量子点。

[0025] 本发明以红磷为原料,利用自下而上的黑磷量子点水基制备方法,通过改变红磷粒径(80目、200目、300目,目越大粒径越细)、溶质溶剂比(1:32到1:1800)、水热反应温度(200、205、210、215、220℃)、时间(24、36、48、60、72小时)等条件参数,总结水溶液中晶体生长过程规律,通过荧光分光光度计测定荧光谱得到的曲线分析总结,获得黑磷量子点产率较高(荧光谱曲线峰值高)的环境友好制备方法。

[0026] 以上所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行了描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方

案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

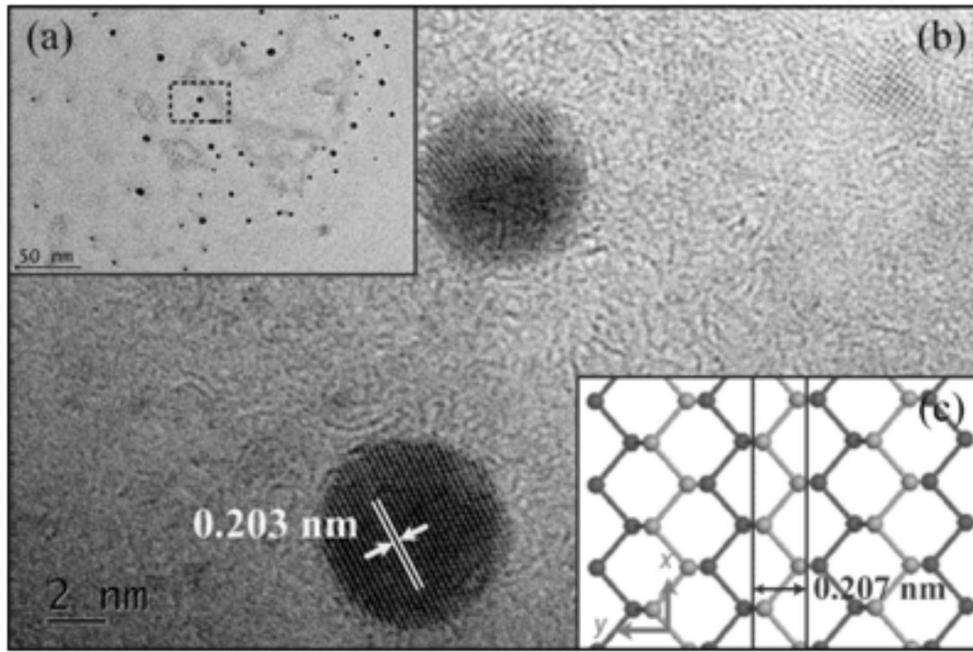


图1

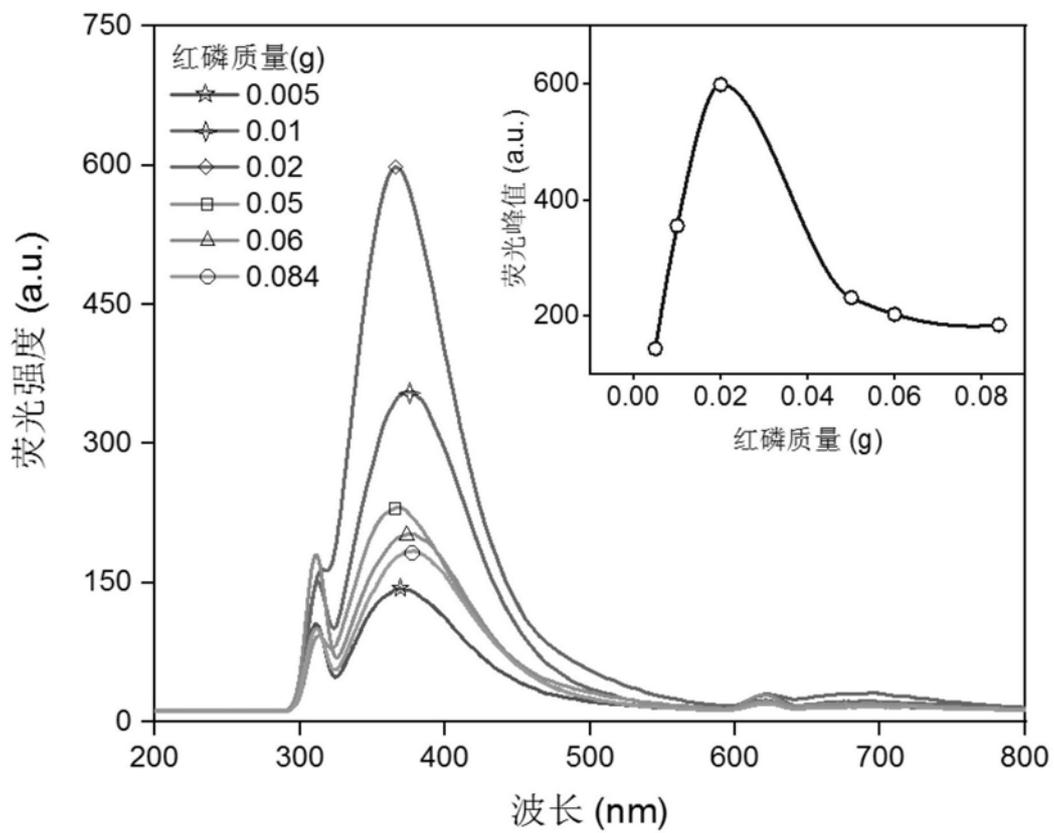


图2

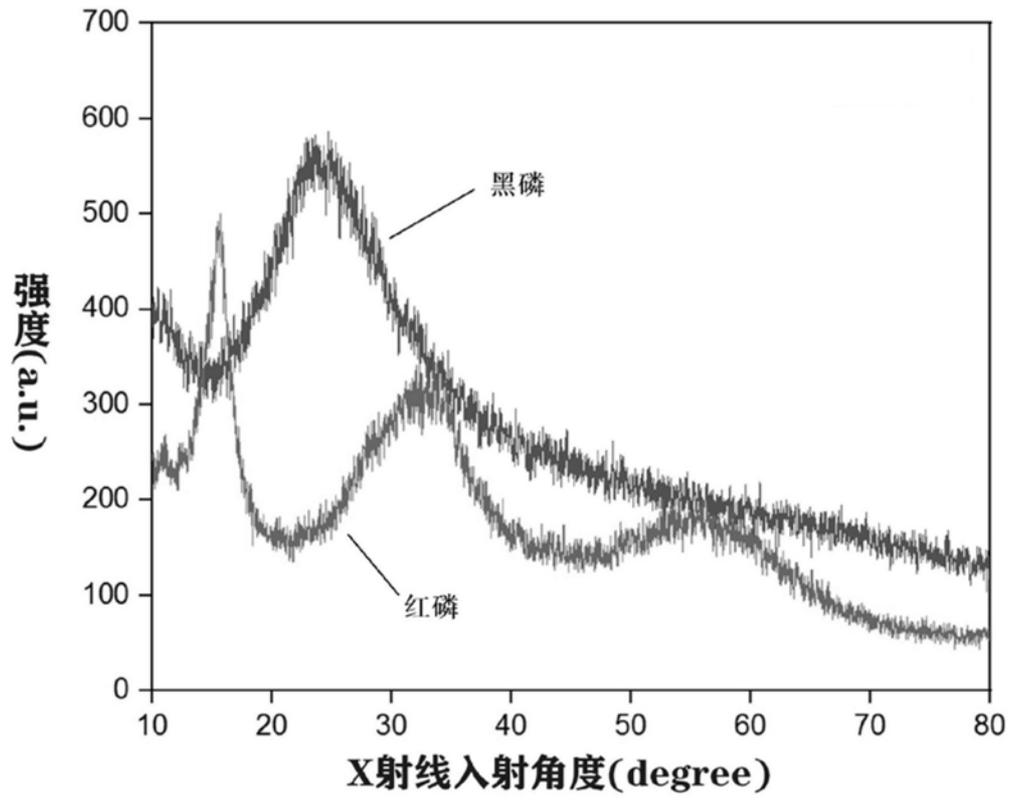


图3