



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110938867 B

(45) 授权公告日 2020.10.20

(21) 申请号 201911244505.1

(22) 申请日 2019.12.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110938867 A

(43) 申请公布日 2020.03.31

(73) 专利权人 深圳市中科墨磷科技有限公司
地址 518111 广东省深圳市龙岗区平湖街
道富康路6号宝能智创谷B栋6层602-4
专利权人 深圳先进技术研究院

(72) 发明人 喻学锋 汪建南 王佳宏

(51) Int. Cl.
C30B 29/02 (2006.01)
C30B 25/00 (2006.01)

审查员 赵永江

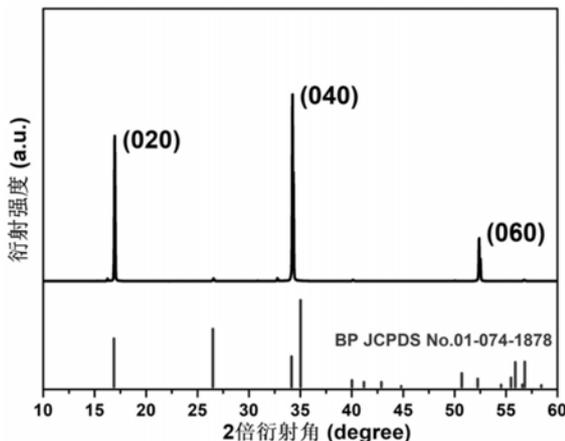
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种高效制备二维黑磷晶体的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高效制备二维黑磷晶体的方法。首先在惰性气氛下,称取按粒径与质量进行梯度配比的红磷原料、催化剂和输运剂于单头封口石英管底部,并利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部;随后通过优化的程序升温 and 降温对石英管进行加热处理;待反应结束后,最终制得高纯度、高质量的二维黑磷晶体。相比较于采用普通红磷(未进行梯度配比)为原料的制备方法,该方法能够更加高效的控制红磷原料的挥发速率,更有利于黑磷晶体成核与生长过程的精确控制,同时也能有效防止因为红磷原料挥发过快导致石英管内压强过大而造成的炸管现象的发生。该方法合成出的黑磷晶体杂质少、纯度高、质量好,更有利于实现黑磷晶体的工业化规模制备。



1. 一种制备二维黑磷晶体的方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 称取按粒径与质量进行梯度配比的红磷、催化剂和输运剂于单头封口石英管底部;

2) 迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部;

3) 将密封好的石英管置于马弗炉内,并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理,待反应结束后,最终制得二维黑磷晶体;

步骤1)中所述的红磷粒径定义的标准为:粒径小于等于0.01cm的为小尺寸红磷原料,粒径在0.01cm~0.5cm之间的为中尺寸红磷原料,粒径大于等于0.5cm的为大尺寸红磷原料;所述红磷按粒径与质量进行梯度配比的范围为,小尺寸红磷原料:中尺寸红磷原料:大尺寸红磷原料=1:1~10:1~100。

2. 根据权利要求1所述的制备二维黑磷晶体的方法,其特征在于,步骤1)中所述的称样氛围为惰性气体保护气氛,且称样结束后需用封口膜封住石英管开口。

3. 根据权利要求1所述的制备二维黑磷晶体的方法,其特征在于,步骤1)中所述的催化剂为Sn、Pb、In、Bi、Cd中的任意一种或至少两种的组合,或含有Sn、Bi、In、Pb、Cd中的任意一种或至少两种元素组合的合金,催化剂的纯度为98%以上;所述的输运剂为I₂、SnI₄、SnI₂、PbI₂、NH₄I、BiI₃、PI₃、SnCl₂、SnBr₂中的任意一种或至少两种的组合,输运剂的纯度为95%以上。

4. 根据权利要求1所述的制备二维黑磷晶体的方法,其特征在于,步骤1)中所述的红磷、催化剂和输运剂的质量投料比为10~200:1~10:1。

5. 根据权利要求1所述的制备二维黑磷晶体的方法,其特征在于,步骤2)中所述的利用真空封管系统将反应物密封于石英管中,管内真空条件的压力1Pa以下。

6. 根据权利要求1所述的制备二维黑磷晶体的方法,其特征在于,步骤3)中所述的控温过程是通过马弗炉或管式炉自带控制器实现的程序升温和降温。

7. 根据权利要求1所述的制备二维黑磷晶体的方法,其特征在于,步骤3)中所述的程序升温和降温具体为:室温条件下,温度经1~6h升到440~550℃后,保温12~36h;然后开始降温,在保温温度的基础上,经6~24h降到250~350℃,再经4~12h降到50~200℃,然后经1~6h降至室温。

8. 根据权利要求1所述的制备二维黑磷晶体的方法,其特征在于,步骤3)中所述的程序升温速率为50~500℃/h;程序降温速率为10~50℃/h。

一种高效制备二维黑磷晶体的方法

技术领域

[0001] 本发明属于二维材料技术领域,具体涉及一种高效制备二维黑磷晶体的方法。

背景技术

[0002] 常见的单质磷主要有红磷、白磷、黑磷和紫磷四种同素异形体,黑磷是其中热稳定性最好的,同时也是一种新型的二维半导体材料。研究表明,黑磷是具有直接带隙的p型半导体,拥有极高的载流子迁移率($1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)和良好的开关比(10^5)。相较于零带隙的石墨烯材料,黑磷可以实现逻辑电路的开关,其在场效应晶体管、光电探测器等精尖端领域具备更好的应用前景。因此开发一种高效、可控的制备方法对于推广黑磷的实际应用十分有必要。

[0003] 黑磷晶体的制备也经历了一个漫长的研究过程。自从Bridgeman在1914年于高温高压条件下将白磷转变为黑磷(*Journal of the American Chemical Society*,1914,36(7):1344-1363),近百年来研究人员又相继开发了各种黑磷晶体的制备方法。如汞催化法、高能球磨法等,但是无不受限于苛刻的制备条件、复杂的反应装置等不足。直到2007年Nilges报道了一种低压条件下,利用金、锡作为催化剂将红磷转变为了黑磷的方法(*Inorganic chemistry*,2007,46(10):4028-4035),这也为现在最为广泛采用的化学气相传输法(CVT,Chemical vapor transmission)制备黑磷晶体打下了稳固的基础。

[0004] 但是,现行的基于化学气相传输法的制备方法,基本上都是在催化剂、输运剂的种类(CN106498492A,CN106087050),以及反应升降温程序上进行调控及改进(CN105133009A,CN105603517A,CN108059138A),很少有针对主要的红磷反应原料进行改进的研究。现有的报道中,专利CN106744754A公开了一种用于黑磷制备的红磷预处理方法。其通过将红磷置于保护气氛或真空条件下加热一定时间,自然冷却至室温后再进行手工研磨或球磨,即得到预处理后的红磷粉末。以该红磷粉末作为黑磷合成的原料,可有效提高黑磷的纯度和转化效率,获得高质量、高结晶度的黑磷单晶或多晶,但复杂繁琐的预处理条件也限制了其大规模的生产应用。专利CN108557788A公开了一种低能耗的黑磷单晶制备方法。其通过以粗制黑磷粉末为磷原料,将其与锡和四碘化锡在真空条件下加热反应,通过程序降温,得到体积较大、纯度更高的黑磷单晶。该方法虽能降低能耗,但黑磷原料的成本相较于红磷原料,还是在一定程度上限制了其工业化规模制备。

[0005] 总之,现行的黑磷晶体的制备方法基本上都是在催化剂、输运剂的种类以及反应升降温程序上进行调控及改进。而针对红磷反应原料进行改进的研究,又往往局限于复杂繁琐的工艺流程及较高的生产成本。关于通过采用梯度配比的红磷原料来制备高质量黑磷晶体的方法还鲜有报道。为此,开发高效、可控的制备二维黑磷晶体的方法,对拓宽黑磷材料在光电器件、能源催化及生物医疗等诸多领域的工业级应用具有重要价值。

发明内容

[0006] 本发明以按粒径及质量进行梯度配比的红磷为原料,外加催化剂和输运剂,制得

高纯度、高质量二维黑磷晶体。该方法利用不同粒径红磷原料挥发速率不同这一原理,能够更加高效的控制红磷原料的挥发速率,有利于黑磷晶体成核与生长过程的精确控制。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0008] 一种高效制备二维黑磷晶体的方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0009] 1) 在惰性气氛下,称取按粒径与质量进行梯度配比的红磷、催化剂和运输剂于单头封口石英管底部,并用封口膜封住开口备用。

[0010] 2) 去掉封口膜,迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0011] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内,并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理,待反应结束后,最终制得高纯度、高质量的二维黑磷晶体。

[0012] 本发明中,首先通过对红磷原料按照不同的粒径尺寸进行粒径梯度配比,然后再对不同粒径梯度配比的红磷原料进行质量梯度配比。相比较于采用普通红磷(未进行梯度配比)为原料的制备方法,若单一的选用粒径较小的红磷粉末作为原料,则会因为原料挥发过快导致石英管内压强过大而发生炸管现象。若单一的选用粒径较大的红磷颗粒或块体作为原料,则又会因为原料挥发过慢从而增加反应所需的最高反应温度与反应时间。而通过对红磷原料按粒径与质量进行梯度配比,利用不同粒径红磷原料挥发速率不同这一原理,则能够更加高效的控制红磷原料的挥发速率。这将更有利于黑磷晶体成核与生长过程的精确控制,同时也能有效防止因为红磷原料挥发过快导致石英管内压强过大而造成的炸管现象的发生。此外,通过对红磷原料进行合理的梯度配比,能够大大提升其对高温反应温场的热利用率,从而能够有效降低反应所需的最高温度,缩短反应所需时间。

[0013] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为本发明提供的技术方案的限制,通过以下技术方案,可以更好地达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0014] 上述方案中,所述的称样氛围为惰性气体保护气氛,且称样结束后需用封口膜封住石英管开口。

[0015] 上述方案中,所述的红磷原料需按照粒径及质量进行梯度配比。其中粒径梯度配比的范围:定义粒径小于等于0.01cm的为小尺寸红磷原料(红磷粉末);定义粒径在0.01cm~0.5cm之间的为中尺寸红磷原料(红磷颗粒);定义粒径大于等于0.5cm的为大尺寸红磷原料(红磷块体)。其中质量梯度配比的范围为小尺寸红磷原料(红磷粉末):中尺寸红磷原料(红磷颗粒):大尺寸红磷原料(红磷块体)=1:1~10:1~100。

[0016] 优选的,所述的质量梯度配比的范围为小尺寸红磷原料(红磷粉末):中尺寸红磷原料(红磷颗粒):大尺寸红磷原料(红磷块体)=1:2~6:20~60。

[0017] 优选的,所述的中尺寸红磷原料(红磷颗粒)可由大尺寸红磷原料(红磷块体)经机械破碎得到;小尺寸红磷原料(红磷粉末)可由中尺寸红磷原料(红磷颗粒)经手工研磨或机械球磨得到。

[0018] 上述方案中,所述的催化剂为Sn、Pb、In、Bi、Cd中的任意一种或至少两种的组合,或含有Sn、Bi、In、Pb、Cd中的任意一种或至少两种元素组合的合金。催化剂的纯度为98%以上。

[0019] 优选的,所述的催化剂为Sn、Pb、In、Bi中的任意一种或至少两种的组合,或含有Sn、Bi、In、Pd中的任意一种或至少两种元素组合的合金。催化剂的纯度为99%以上。

[0020] 上述方案中,所述的运输剂为 I_2 、 SnI_4 、 SnI_2 、 PbI_2 、 NH_4I 、 BiI_3 、 PI_3 、 $SnCl_2$ 、 $SnBr_2$ 中的

任意一种或至少两种的组合。输运剂的纯度为95%以上。

[0021] 优选的,所述的输运剂为 I_2 、 SnI_4 、 SnI_2 、 PbI_2 、 BiI_3 、 PI_3 中的任意一种或至少两种的组合。输运剂的纯度为98%以上。

[0022] 上述方案中,所述的红磷、催化剂和输运剂的质量投料比为10~400:1~10:1。

[0023] 优选的,所述的红磷、催化剂和输运剂的质量投料比为50~100:2~8:1。

[0024] 上述方案中,所述的是利用真空封管系统将反应物密封于石英管中,管内真空条件的压力1Pa以下。

[0025] 上述方案中,所述的控温过程是通过马弗炉或管式炉自带的控制器实现的程序升温 and 降温。

[0026] 上述方案中,所述的程序升温 and 降温具体为:室温条件下,温度经1~6h升到440~550℃后,保温12~36h;然后开始降温,在保温温度的基础上,经6~24h降到250~350℃,再经4~12h降到50~200℃,然后经1~6h降至室温。

[0027] 优选的,所述的程序升温 and 降温具体为:室温条件下,温度经1~2h升到450~500℃后,保温12~24h;然后开始降温,在保温温度的基础上,经6~18h降到260~320℃,再经4~8h降到60~120℃,然后经1~4h降至室温。

[0028] 上述方案中,所述的程序升温速率为50~500℃/h;程序降温速率为10~50℃/h。

[0029] 优选的,所述的程序升温速率为200~450℃/h;程序降温速率为20~40℃/h。

[0030] 本发明以按粒径及质量进行梯度配比的红磷为原料,外加催化剂和输运剂,制得高纯度、高质量二维黑磷晶体。该方法合成出的黑磷晶体杂质少、纯度高、质量好,更有利于实现黑磷晶体的工业化规模制备。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0032] 1) 本发明中,首先通过对红磷原料按照不同的粒径尺寸进行粒径梯度配比,然后再对不同粒径梯度配比的红磷原料进行质量梯度配比。相比较于采用普通红磷(未进行梯度配比)为原料的制备方法,若单一的选用粒径较小的红磷粉末作为原料,则会因为原料挥发过快导致石英管内压强过大从而发生炸管现象。若单一的选用粒径较大的红磷颗粒或块体作为原料,则又会因为原料挥发过慢从而增加反应所需的最高反应温度与反应时间。而通过对红磷原料按粒径与质量进行梯度配比,利用不同粒径红磷原料挥发速率不同这一原理,则能够更加高效的控制红磷原料的挥发速率。这将更有利于黑磷晶体成核与生长过程的精确控制,同时也能有效防止因为红磷原料挥发过快导致石英管内压强过大而造成的炸管现象的发生。

[0033] 2) 本发明中,通过对红磷原料进行合理的梯度配比,能够大大提升其对高温反应温场的热利用率,从而能够有效降低反应所需的最高温度,缩短反应所需时间。相比较于传统的采用“普通红磷(未进行梯度配比)”为原料的制备方法,该方法能够降低反应所需的最高温度至450℃,缩短反应所需时间至24h。

[0034] 3) 本发明方法涉及的原材料简单易得、合成条件温和且易于调控,操作过程简单,便于重复,可大量合成。

附图说明

[0035] 图1为实施例1中所得二维黑磷晶体的X射线衍射谱图;

- [0036] 图2为实施例1中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图；
[0037] 图3为实施例2中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图；
[0038] 图4为实施例3中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图；
[0039] 图5为对比例1中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图；
[0040] 图6为对比例2中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图；
[0041] 图7为对比例4中反应结束后所得的石英管的实物图。

具体实施方式

[0042] 为了更好的理解本发明，下面结合具体实施例和附图进一步阐明本发明的内容，但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。其中，对比例1、2、3、4为“采用普通红磷(未进行梯度配比)为原料”的制备方法制备的二维黑磷晶体，以对比“采用梯度配比的红磷为原料”的制备方法制备的二维黑磷晶体的区别。

[0043] 定义粒径小于等于0.01cm的为小尺寸红磷原料(红磷粉末)；定义粒径在0.01cm~0.5cm之间的为中尺寸红磷原料(红磷颗粒)；定义粒径大于等于0.5cm的为大尺寸红磷原料(红磷块体)。其中质量梯度配比的范围为小尺寸红磷原料(红磷粉末)：中尺寸红磷原料(红磷颗粒)：大尺寸红磷原料(红磷块体)=1:1~10:1~100。

[0044] 实施例1

[0045] 一种高效制备二维黑磷晶体的方法，具体制备步骤如下：

[0046] 1) 在惰性气氛下，称取按粒径与质量(小尺寸：中尺寸：大尺寸=1:1:1)进行梯度配比的红磷原料3100mg、催化剂金属单质锡120mg和输运剂单质碘60mg于单头封口石英管底部，并用封口膜封住开口备用。

[0047] 2) 去掉封口膜，迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0048] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内，并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理，具体程序为：室温条件下，温度经1h升到440℃后，保温12h；然后开始降温，在保温温度的基础上，经6h降到260℃，再经4h降到60℃，然后经1h降至室温。待反应结束后，最终制得高纯度、高质量二维黑磷晶体。

[0049] 图1为实施例1中所得二维黑磷晶体的X射线衍射谱图，从图中可以看出，样品呈现出典型的黑磷特征峰，且无其它杂峰出现，这说明所制备的黑磷晶体结晶性良好，黑磷纯度较高。三个强特征峰分别对用黑磷晶体的(020)、(040)、(060)晶面。图2为实施例1中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图，从图中可以看出，石英管内红磷原料反应完全，黑磷晶体生长良好，呈现紧密堆积的簇状形貌。

[0050] 实施例2

[0051] 一种高效制备二维黑磷晶体的方法，具体制备步骤如下：

[0052] 1) 在惰性气氛下，称取按粒径与质量(小尺寸：中尺寸：大尺寸=1:2:3)进行梯度配比的红磷原料6200mg、催化剂金属单质铋400mg和输运剂单质碘240mg于单头封口石英管底部，并用封口膜封住开口备用。

[0053] 2) 去掉封口膜，迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0054] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内，并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理，具体程序为：室温条件下，温度经2h升到500℃后，保温24h；然后开始降温，在保温温度

的基础上,经18h降到320℃,再经8h降到120℃,然后经4h降至室温。待反应结束后,最终制得高纯度、高质量二维黑磷晶体。

[0055] 图3为实施例2中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图。从图中可以看出,石英管内红磷原料反应完全,黑磷晶体生长良好,呈现紧密堆积的簇状形貌。

[0056] 实施例3

[0057] 一种高效制备二维黑磷晶体的方法,具体制备步骤如下:

[0058] 1) 在惰性气氛下,称取按粒径与质量(小尺寸:中尺寸:大尺寸=1:10:20)进行梯度配比的红磷原料31000mg、催化剂金属单质铟2100mg和输运剂四碘化锡1300mg于单头封口石英管底部,并用封口膜封住开口备用。

[0059] 2) 去掉封口膜,迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0060] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内,并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理,具体程序为:室温条件下,温度经1h升到480℃后,保温12h;然后开始降温,在保温温度的基础上,经8h降到300℃,再经6h降到80℃,然后经2h降至室温。待反应结束后,最终制得高纯度、高质量二维黑磷晶体。

[0061] 图4为实施例3中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图,从图中可以看出,石英管内红磷原料反应完全,黑磷晶体生长良好,呈现紧密堆积的簇状形貌。

[0062] 实施例4

[0063] 一种高效制备二维黑磷晶体的方法,具体制备步骤如下:

[0064] 1) 在惰性气氛下,称取按粒径与质量(小尺寸:中尺寸:大尺寸=1:5:50)进行梯度配比的红磷原料15500mg、催化剂金属单质锡120mg和输运剂 PbI_2 60mg于单头封口石英管底部,并用封口膜封住开口备用。

[0065] 2) 去掉封口膜,迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0066] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内,并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理,具体程序为:室温条件下,温度经1h升到450℃后,保温12h;然后开始降温,在保温温度的基础上,经6h降到250℃,再经4h降到50℃,然后经1h降至室温。待反应结束后,最终制得高纯度、高质量二维黑磷晶体。

[0067] 实施例5

[0068] 一种高效制备二维黑磷晶体的方法,具体制备步骤如下:

[0069] 1) 在惰性气氛下,称取按粒径与质量(小尺寸:中尺寸:大尺寸=1:10:100)进行梯度配比的红磷原料31000mg、催化剂金属单质锡120mg和输运剂 BiI_3 60mg于单头封口石英管底部,并用封口膜封住开口备用。

[0070] 2) 去掉封口膜,迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0071] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内,并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理,具体程序为:室温条件下,温度经6h升到550℃后,保温36h;然后开始降温,在保温温度的基础上,经24h降到350℃,再经12h降到200℃,然后经6h降至室温。待反应结束后,最终制得高纯度、高质量二维黑磷晶体。

[0072] 对比例1

[0073] 一种以“普通红磷(未进行梯度配比,仅使用红磷颗粒)”为原料制备二维黑磷晶体的方法,具体制备步骤如下:

[0074] 1) 在惰性气氛下,称取普通红磷原料3100mg、催化剂金属单质锡120mg和运输剂单质碘60mg于单头封口石英管底部,并用封口膜封住开口备用。

[0075] 2) 去掉封口膜,迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0076] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内,并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理,具体程序为:室温条件下,温度经1h升到450℃后,保温12h;然后开始降温,在保温温度的基础上,经6h降到260℃,再经4h降到60℃,然后经1h降至室温。待反应结束后,存在部分红磷原料反应不完全的现象,仅得到少量二维黑磷晶体。

[0077] 图5为对比例1中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图,从图中可以看出,石英管内大部分红磷原料未反应完全,仅在管壁上有部分放射状黑磷晶体生成。

[0078] 对比例2

[0079] 一种以“普通红磷(未进行梯度配比,仅使用红磷颗粒)”为原料制备二维黑磷晶体的方法,具体制备步骤如下:

[0080] 1) 在惰性气氛下,称取普通红磷原料3100mg、催化剂金属单质锡120mg和运输剂单质碘60mg于单头封口石英管底部,并用封口膜封住开口备用。

[0081] 2) 去掉封口膜,迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0082] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内,并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理,具体程序为:室温条件下,温度经1h升到600℃后,保温24h;然后开始降温,在保温温度的基础上,经12h降到260℃,再经6h降到60℃,然后经2h降至室温。待反应结束后,最终制得二维黑磷晶体。

[0083] 图6为对比例2中反应结束后所得的石英管及黑磷晶体放大后的实物图,从图中可以看出,石英管内红磷原料反应完全,黑磷晶体生长良好,呈现紧密堆积的簇状形貌。

[0084] 对比例3

[0085] 一种以“普通红磷(未进行梯度配比,仅使用红磷粉末)”为原料制备二维黑磷晶体的方法,具体制备步骤如下:

[0086] 1) 在惰性气氛下,称取普通红磷原料3100mg、催化剂金属单质锡120mg和运输剂单质碘60mg于单头封口石英管底部,并用封口膜封住开口备用。

[0087] 2) 去掉封口膜,迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0088] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内,并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理,具体程序为:室温条件下,温度经1h升到450℃后,保温12h;然后开始降温,在保温温度的基础上,经6h降到260℃,再经4h降到60℃,然后经1h降至室温。但样品在保温过程中由于管内压力过大而发生炸管。

[0089] 对比例4

[0090] 一种以“普通红磷(未进行梯度配比,仅使用红磷块体)”为原料制备二维黑磷晶体的方法,具体制备步骤如下:

[0091] 1) 在惰性气氛下,称取普通红磷原料3100mg、催化剂金属单质锡120mg和运输剂单质碘60mg于单头封口石英管底部,并用封口膜封住开口备用。

[0092] 2) 去掉封口膜,迅速利用真空封管系统将反应原料密封于石英管内部。

[0093] 3) 将密封好的石英管置于马弗炉内,并设定升温、降温程序对石英管进行加热处理,具体程序为:室温条件下,温度经1h升到450℃后,保温12h;然后开始降温,在保温温度

的基础上,经6h降到260℃,再经4h降到60℃,然后经1h降至室温。图7为对比例4中反应结束后所得的石英管的实物图,从图中可以看出,石英管内大块红磷仅部分挥发变成尺寸较小的颗粒红磷,且大部分红磷原料未反应完全,无黑磷晶体生成。

[0094] 通过实施例1~5及对比例1~4的对比可以看出,传统的采用“普通红磷(未进行梯度配比)”为原料的制备方法需在高温600℃的条件下反应45h才能得到生长情况较好的黑磷晶体(对比例2)。单纯的使用尺寸较大的块体红磷原料或颗粒红磷原料,若降低反应温度、缩短反应时间,则红磷原料无法完全反应,并难以得到生长情况较好的黑磷晶体。若为了降低反应温度、缩短反应时间而单一的使用粉末红磷原料,则又容易发生炸管。相比之下,而采用“梯度配比”的红磷为原料不仅能够更加高效的控制红磷原料的挥发速率,有效防止因为红磷原料挥发过快导致石英管内压强过大而造成的炸管现象的发生。而且还能够大大提升其对高温反应温场的热利用率,从而能够有效降低反应所需的最高温度至440℃,缩短反应所需时间至24h(实施例1)。

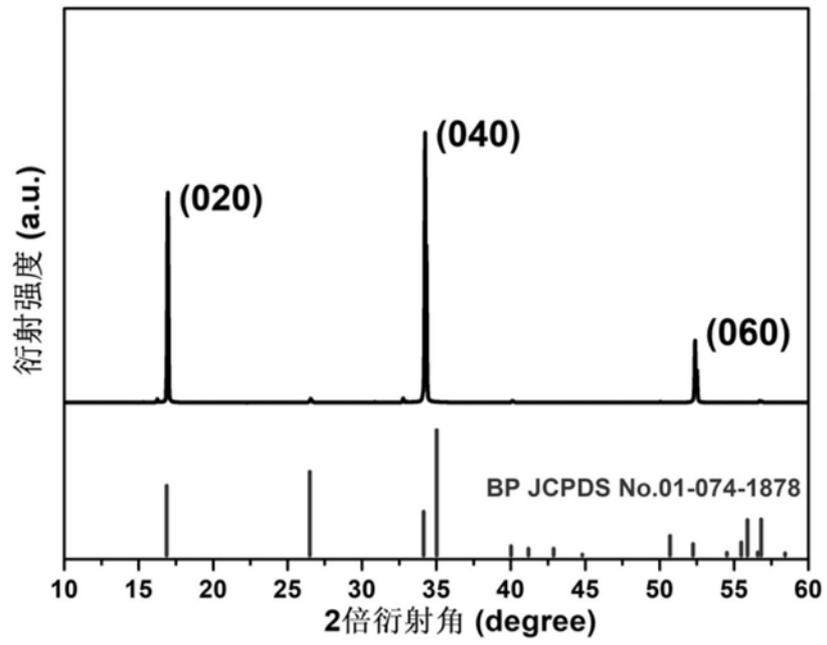


图1

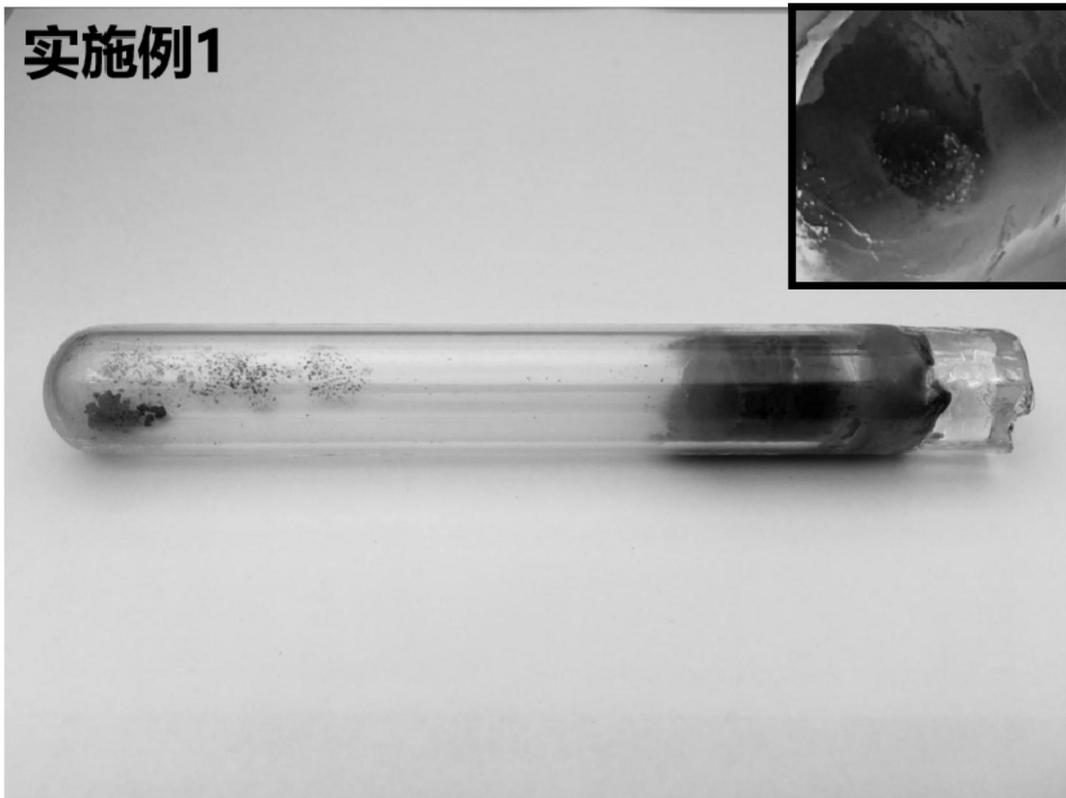


图2

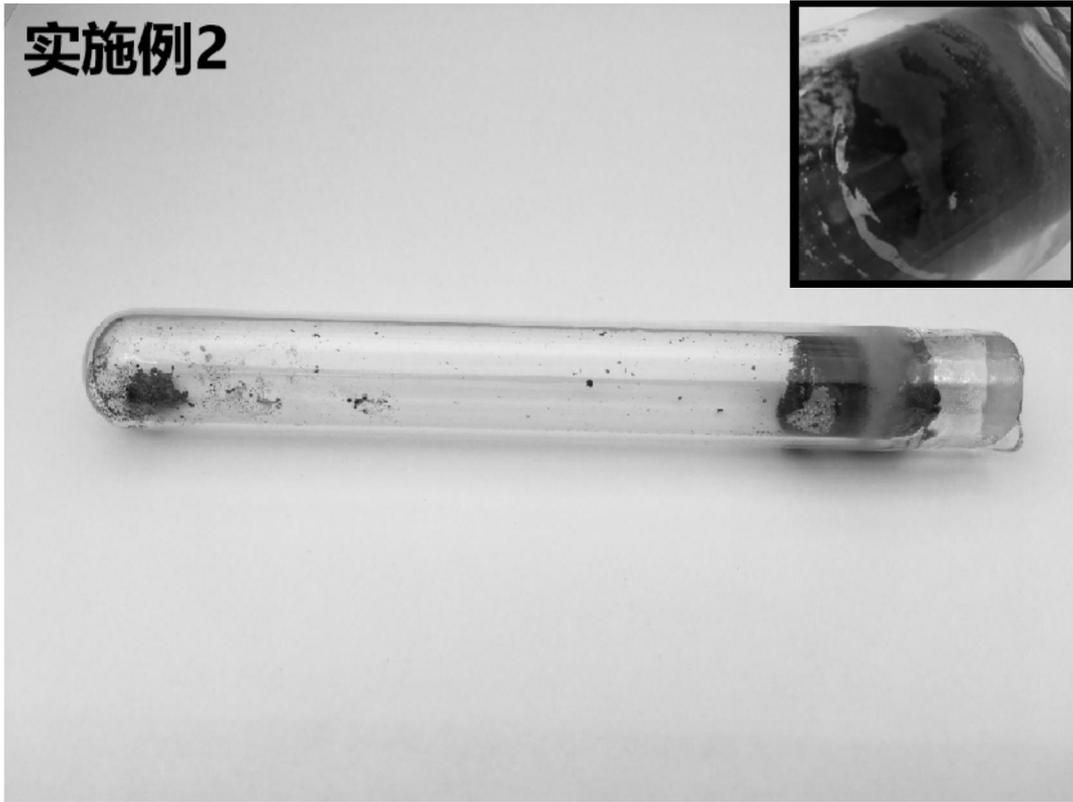


图3

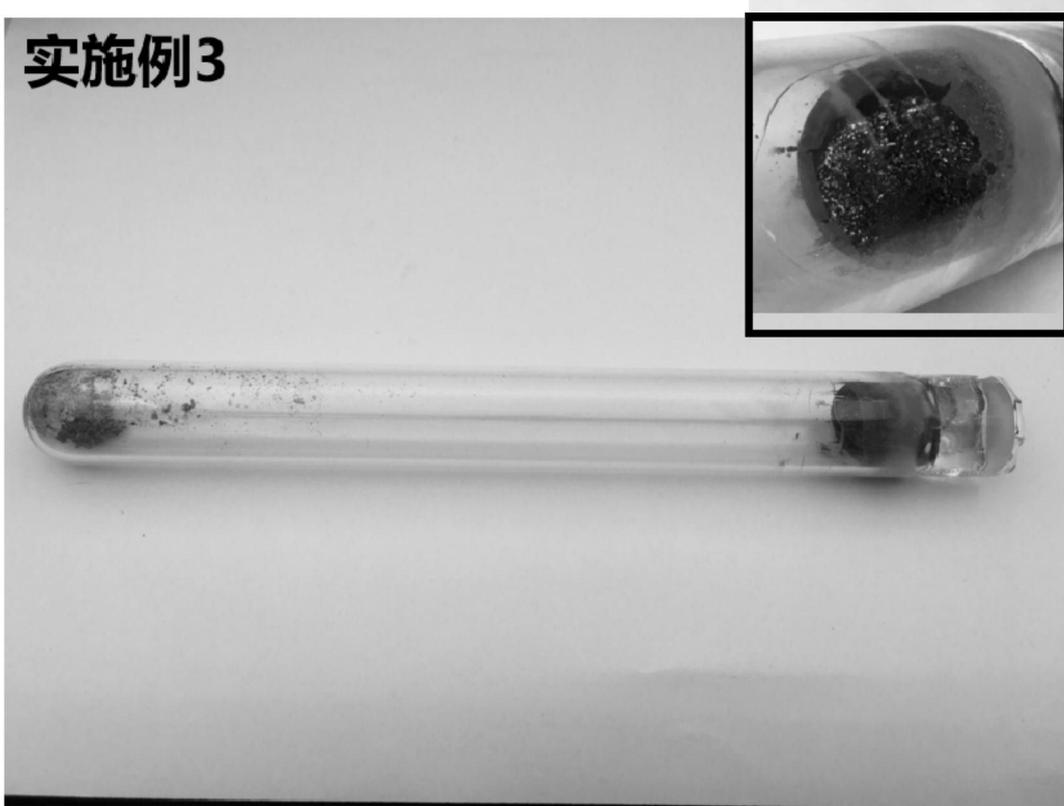


图4

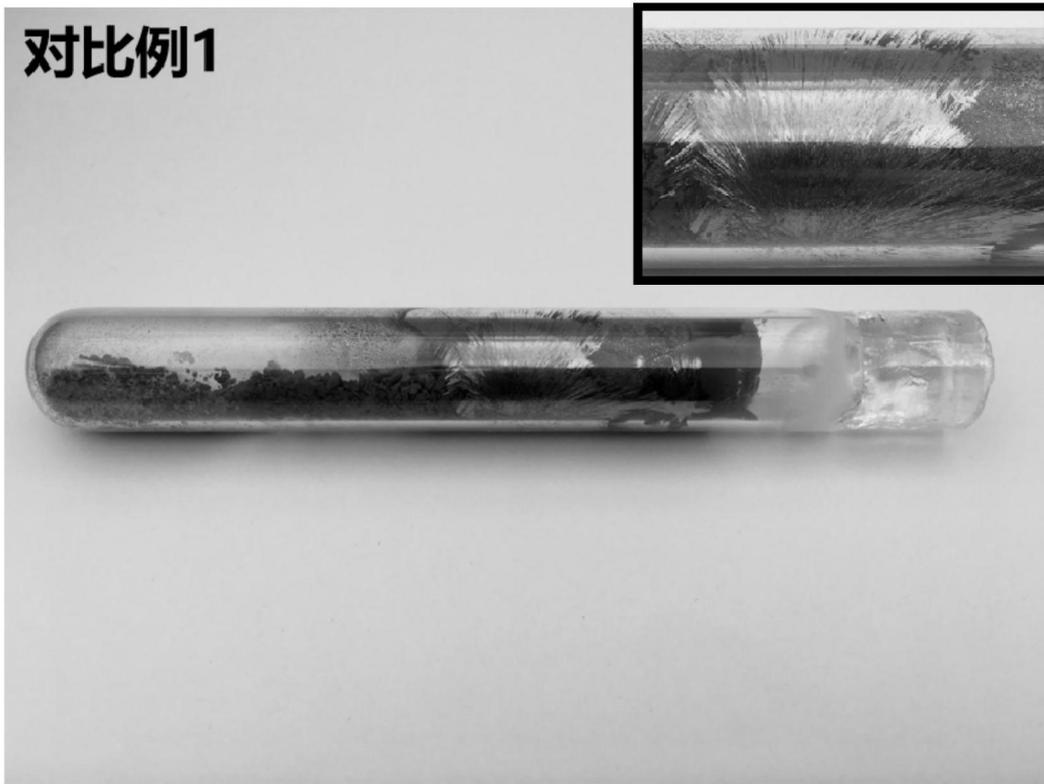


图5

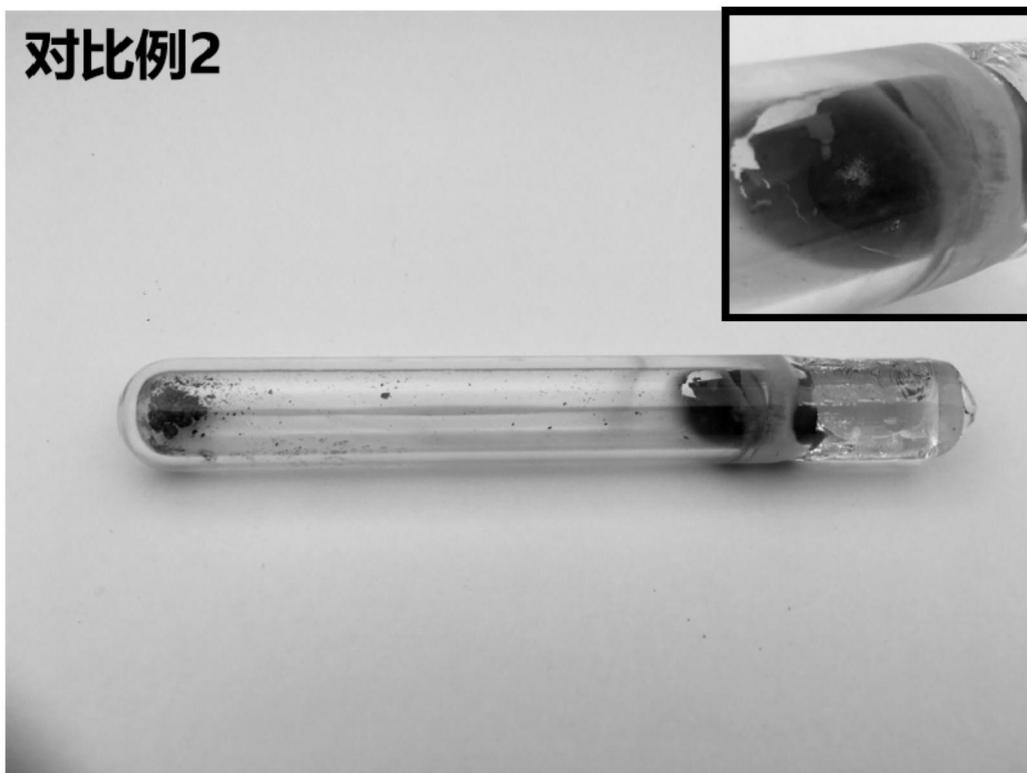


图6

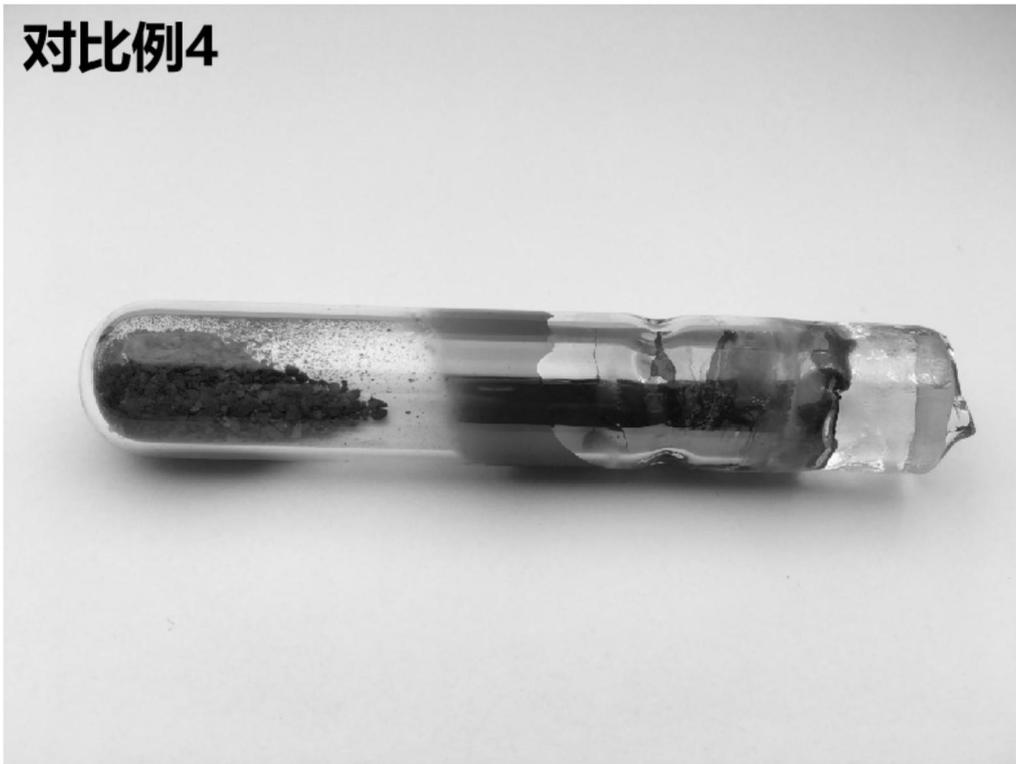


图7