



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113772641 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(21) 申请号 202110960888.3

(22) 申请日 2021.08.20

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号

(72) 发明人 严清峰 孙召建

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11201

代理人 吴婷

(51) Int. Cl.

C01B 25/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

### (54) 发明名称

一种非晶黑磷的液相制备方法

### (57) 摘要

本发明属于功能材料领域,具体而言,涉及一种非晶黑磷的液相制备方法。该方法包括:将非晶红磷与胺类溶剂按照一定比例配置混合液并置于反应釜内;随后升温至设定温度,保温反应;反应结束后,自然冷却,过滤产物,采用能溶解胺类溶剂的试剂清洗产物,将清洗后的产物于真空干燥箱中干燥,得到中间产物;最后将中间产物与质子溶剂混合,在设定温度下反应,自然冷却,真空干燥后得到粉末状的非晶黑磷。本发明方法,因为在液相环境下实现非晶黑磷制备,避免了中间体白磷的产生,保证了生产安全;此外,该方法制备过程简单,生产效率高,可实现大规模的工业化生产;且所需设备简单,生产成本低。本发明方法得到的非晶黑磷有望应用于催化和储能领域。



1. 一种非晶黑磷的液相制备方法,其特征在于,该制备方法包括如下步骤:
  - (1) 将原料非晶红磷与胺类溶剂混合,得到混合液;
  - (2) 将所述混合液升温,保温反应,得到第一中间产物;
  - (3) 对所述第一产物进行过滤,使用溶解胺类溶剂的试剂清洗第一中间产物,真空干燥后得到第二中间产物;
  - (4) 将所述第二中间产物与质子溶剂混合,升温,反应,真空干燥后得到粉末状非晶黑磷。
2. 根据权利要求1所述的非晶黑磷的液相制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,非晶红磷与胺类溶剂的质量比为(10~30):1。
3. 根据权利要求1所述的非晶黑磷的液相制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,胺类溶剂为乙醇胺、乙二胺、二乙烯三胺、正丁胺或丙二胺中。
4. 根据权利要求1所述的非晶黑磷的液相制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,混合液在4小时内升温至150~250℃,并保温反应10~30小时。
5. 根据权利要求1所述的非晶黑磷的液相制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,能溶解胺类溶剂的试剂为丙酮、去离子水、无水乙醇或甲苯。
6. 根据权利要求1所述的非晶黑磷的液相制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,所述真空干燥为:真空度为1-100Pa下,在20-100℃下干燥2-15小时。
7. 根据权利要求1所述的非晶黑磷的液相制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,质子溶剂为去离子水,无水乙醇或异丙醇。
8. 根据权利要求1所述的非晶黑磷的液相制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,第二中间产物与质子溶剂混合的质量比为(30~50):1。
9. 根据权利要求1所述的非晶黑磷的液相制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,升温、反应、真空干燥的过程为:在100~200℃下反应15~30小时,自然冷却后,于1-100Pa下,在20-100℃下干燥2-15小时,得到粉末状非晶黑磷。
10. 一种非晶黑磷,其特征在于,采用权利要求1~9中的所述的方法制得。

## 一种非晶黑磷的液相制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于功能材料技术领域,具体而言,涉及一种非晶黑磷的液相制备方法。

### 背景技术

[0002] 作为一种新兴的二维材料,黑磷因其卓越的物理性质受到广泛关注。黑磷是具有层状蜂窝状褶皱结构的二维半导体材料,具有厚度依赖的可调直接带隙,可从体块材料的0.3eV调节到单层的2.0eV,覆盖了可见光到中红外波段;黑磷还具备超高的载流子迁移率( $\sim 1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )和开关比( $\sim 10^4$ );其强烈的面内结构的各向异性赋予黑磷新奇的性质各向异性。此外,黑磷还具备高的理论比容量( $2596\text{mAh g}^{-1}$ )。所以,黑磷在电子器件、光电器件、能量转换与存储、生物医学等领域具有广泛的应用前景。

[0003] 相比于晶体材料,由于具有丰富的活性位点和缺陷,非晶材料往往被赋予卓越的催化活性和力学特性。目前,唯一报道的非晶黑磷制备方法是基于气相法的脉冲激光沉积法。2015年,Lau Shuping等人首次通过脉冲激光沉积法在 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备得到非晶黑磷(Lau et al. Adv. Mater. 2015, 27, 3748-3754)。

### 发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决已有技术中的问题,基于发明人对以下事实的发现和理解:已有的脉冲激光沉积法制备非晶黑磷,存在以下弊端:(1)受反应腔体和沉积的基底限制,产率和效率很低,无法实现非晶黑磷的规模化生产;(2)脉冲激光沉积设备价格昂贵,工艺复杂,使非晶黑磷的生产成本较高。

[0005] 为此本发明的目的提出一种非晶黑磷的液相制备方法,以提高非晶黑磷的生产效率和产率,从而实现非晶黑磷的规模化制备,为后续非晶黑磷实际应用奠定基础。

[0006] 本发明的实施例提出的一种非晶黑磷的液相制备方法,包括:

[0007] (1)将原料非晶红磷与胺类溶剂混合,得到混合液;

[0008] (2)将所述混合液升温,保温反应,得到第一中间产物;

[0009] (3)对所述第一产物进行过滤,使用溶解胺类溶剂的试剂清洗第一中间产物,真空干燥后得到第二中间产物;

[0010] (4)将所述第二中间产物与质子溶剂混合,升温,反应,真空干燥后得到粉末状非晶黑磷。

[0011] 在一些实施例中,所述步骤(1)中,非晶红磷与胺类溶剂的质量比为(10~30):1。

[0012] 在一些实施例中,所述步骤(1)中,胺类溶剂为乙醇胺、乙二胺、二乙烯三胺、正丁胺或丙二胺中。

[0013] 在一些实施例中,所述步骤(2)中,混合液在4小时内升温至 $150\sim 250^\circ\text{C}$ ,并保温反应10~30小时。

[0014] 在一些实施例中,所述步骤(3)中,能溶解胺类溶剂的试剂为丙酮、去离子水、无水乙醇或甲苯。

[0015] 在一些实施例中,所述步骤(3)中,所述真空干燥为:真空度为1-100Pa下,在20-100℃下干燥2-15小时。

[0016] 在一些实施例中,所述步骤(4)中,质子溶剂为去离子水,无水乙醇或异丙醇。

[0017] 在一些实施例中,所述步骤(4)中,第二中间产物与质子溶剂混合的质量比为(30~50):1

[0018] 在一些实施例中,所述步骤(4)中,升温、反应、真空干燥的过程为:在100~200℃下反应15~30小时,自然冷却后,于1-100Pa下,在20-100℃下干燥2-15小时,得到粉末状非晶黑磷。

[0019] 在一些实施例中,提出了采用上述方法制备得到非晶黑磷。

[0020] 根据本发明的非晶黑磷的液相制备方法,其优点是:

[0021] 1、本发明提出的非晶黑磷液相制备方法,可以在液相环境下实现非晶黑磷制备,因此避免了气相法中间体白磷的出现,既保证安全,又有利于环境保护。

[0022] 2、本发明提出的非晶黑磷液相制备方法,制备过程简单,生产效率高,可实现大规模的工业化生产。

[0023] 3、本发明提出的非晶黑磷液相制备方法,所需设备简单,生产成本低。

[0024] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

## 附图说明

[0025] 为了更清楚的说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍。显然,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来说,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0026] 图1是本发明方法的实施例1制得的非晶黑磷的摄影图。

[0027] 图2是实施例1制得的非晶黑磷的X射线衍射图(XRD)。

[0028] 图3是实施例1制得的非晶黑磷的拉曼图谱(Raman)。

[0029] 图4是实施例1制得的非晶黑磷的透射电子显微镜图(TEM)。

[0030] 图5是实施例1制得的非晶黑磷的高分辨透射电镜图(HRTEM)。

[0031] 图6是实施例2制得的非晶黑磷的X射线衍射图(XRD)。

[0032] 图7是实施例3制得的非晶黑磷的X射线衍射图(XRD)。

[0033] 图8是实施例4制得的非晶黑磷的X射线衍射图(XRD)。

[0034] 图9是实施例5制得的非晶黑磷的X射线衍射图(XRD)。

## 具体实施方式

[0035] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0036] 本发明是实施例提出了非晶黑磷的液相制备方法,包括:

[0037] (1) 将原料非晶红磷与胺类溶剂混合,得到混合液;

[0038] (2) 将所述混合液升温,保温反应,得到第一中间产物;

[0039] (3) 对所述第一产物进行过滤,使用溶解胺类溶剂的试剂清洗第一中间产物,真空干燥后得到第二中间产物;

[0040] (4) 将所述第二中间产物与质子溶剂混合,升温,反应,真空干燥后得到粉末状非晶黑磷。

[0041] 本发明实施例中,非晶黑磷的制备过程在液相下进行,因此避免了气相法过程中中间体白磷的出现,既保证安全,又有利于环境保护。另外,基于气相法的脉冲激光沉积需要复杂且昂贵的仪器设备,而液相法所需设备简单,生产成本低。可实现大规模的工业化生产。

[0042] 根据本发明的非晶黑磷的液相制备方法,所述步骤(1)中,原料非晶红磷与胺类溶剂的质量比为(10~30):1。

[0043] 根据本发明的非晶黑磷的液相制备方法,所述步骤(1)中,胺类溶剂为乙醇胺、乙二胺、二乙烯三胺、正丁胺或丙二胺中。

[0044] 根据本发明的非晶黑磷的液相制备方法,所述步骤(2)中,混合液在4小时内升温至150~250℃,并保温反应10~30小时。

[0045] 根据本发明的非晶黑磷的液相制备方法,所述步骤(3)中,能溶解胺类溶剂的试剂为丙酮、去离子水、无水乙醇或甲苯。

[0046] 根据本发明的非晶黑磷的液相制备方法,所述步骤(3)中,所述真空干燥为:真空度为1-100Pa下,在20-100℃下干燥2-15小时。

[0047] 根据本发明的非晶黑磷的液相制备方法,所述步骤(4)中,质子溶剂为去离子水,无水乙醇或异丙醇。

[0048] 根据本发明的非晶黑磷的液相制备方法,所述步骤(4)中,第二中间产物与质子溶剂混合的质量比为(30~50):1

[0049] 根据本发明的非晶黑磷的液相制备方法,所述步骤(4)中,升温、反应、真空干燥的过程为:在100~200℃下反应15~30小时,自然冷却后,于1-100Pa下,在20-100℃下干燥2-15小时,得到粉末状非晶黑磷。

[0050] 在一些实施例中,提出了采用上述方法制备得到非晶黑磷

[0051] 本发明提出的非晶黑磷的液相制备方法,因为在液相环境下实现非晶黑磷制备,避免了中间体白磷的产生,保证了生产安全;此外,该方法制备过程简单,生产效率高,可实现大规模的工业化生产;更重要的是该方法所需设备简单,因此使生产成本低。本发明方法得到的非晶黑磷有望应用于催化和储能技术领域。

[0052] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0053] 实施例1

[0054] 将2.1g非晶红磷粉末、75mL乙二胺混匀,然后置于体积为100mL反应釜内,密封后将反应釜4小时内升温到200℃并保温反应20小时;反应结束后,自然冷却,过滤,用无水乙醇清洗,将清洗后的产物于20Pa、60℃真空干燥箱中干燥5小时,得到中间产物。然后将1.5g中间产物与35ml去离子水混合,置于体积为50mL反应釜内在150℃下反应24小时。反应结束,自然冷却,抽滤,真空干燥后得到粉末状的非晶黑磷。

[0055] 图1为本实施例1制得的非晶黑磷的摄影图。图2是实施例1制得的非晶黑磷的X射

线衍射 (XRD) 图, XRD 谱图仅存在明显的鼓包, 展现其非晶特性。图3是实施例1制得的非晶黑磷的拉曼图谱 (Raman), 展示了黑磷的典型拉曼振动峰。图4是实施例1制得的非晶黑磷的透射电子显微镜 (TEM) 图片。图5是实施例1制得的非晶黑磷的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图, 无明显的晶格条纹, 因此证明了黑磷的非晶形态。

[0056] 实施例2

[0057] 将1.5g非晶红磷粉末、75mL乙醇胺混匀, 然后置于体积为100mL反应釜内, 密封后将反应釜4小时内升温到150℃并保温反应10小时; 反应结束后, 自然冷却, 过滤, 用去离子水清洗, 将清洗后的产物于20Pa、60℃真空干燥箱中干燥5小时, 得到中间产物。然后将1.0g中间产物与35ml无水乙醇混合, 置于体积为50mL反应釜内在100℃下反应15小时。反应结束, 自然冷却, 抽滤, 真空干燥后得到粉末状的非晶黑磷。

[0058] 图6是实施例2制得的非晶黑磷的X射线衍射 (XRD) 图, 产物非晶黑磷XRD谱图中无明显的衍射峰, 证实其非晶特性。

[0059] 实施例3

[0060] 将1.7g非晶红磷粉末、75mL二乙烯三胺混匀, 然后置于体积为100mL反应釜内, 密封后将反应釜4小时内升温到250℃并保温反应30小时; 反应结束后, 自然冷却, 过滤, 用丙酮清洗, 将清洗后的产物于20Pa、60℃真空干燥箱中干燥5小时, 得到中间产物。然后将1.2g中间产物与35ml异丙醇混合, 置于体积为50mL反应釜内在200℃下反应30小时。反应结束, 自然冷却, 抽滤, 真空干燥后得到粉末状的非晶黑磷。

[0061] 其中, 图7是实施例3制得的非晶黑磷的X射线衍射 (XRD) 图, 产物非晶黑磷XRD谱图中无明显的衍射峰, 表明其非晶性质。

[0062] 实施例4

[0063] 将2.0g非晶红磷粉末、75mL正丁胺混匀, 然后置于体积为100mL反应釜内, 密封后将反应釜4小时内升温到200℃并保温反应25小时; 反应结束后, 自然冷却, 过滤, 用甲苯清洗, 将清洗后的产物于20Pa、60℃真空干燥箱中干燥5小时, 得到中间产物。然后将1.3g中间产物与35ml去离子水混合, 置于体积为50mL反应釜内在180℃下反应20小时。反应结束, 自然冷却, 抽滤, 真空干燥后得到粉末状的非晶黑磷。

[0064] 其中, 图8是实施例4制得的非晶黑磷的X射线衍射 (XRD) 图, 产物非晶黑磷XRD谱图中无明显的衍射峰, 表明其非晶性质。

[0065] 实施例5

[0066] 将1.9g非晶红磷粉末、75mL丙二胺混匀, 然后置于体积为100mL反应釜内, 密封后将反应釜4小时内升温到220℃并保温反应15小时; 反应结束后, 自然冷却, 过滤, 用无水乙醇清洗, 将清洗后的产物于20Pa、60℃真空干燥箱中干燥5小时, 得到中间产物。然后将1.4g中间产物与35ml去离子水混合, 置于体积为50mL反应釜内在160℃下反应18小时。反应结束, 自然冷却, 抽滤, 真空干燥后得到粉末状的非晶黑磷。

[0067] 其中, 图9是实施例5制得的非晶黑磷的X射线衍射 (XRD) 图, 产物非晶黑磷XRD谱图中无明显的衍射峰, 表明其非晶性质。

[0068] 以上详细描述了本发明的优选实施方式, 但是, 本发明并不限于上述实施方式中的具体细节, 在本发明的技术构思范围内, 可以对本发明的技术方案进行多种简单变型, 这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0069] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。



图1

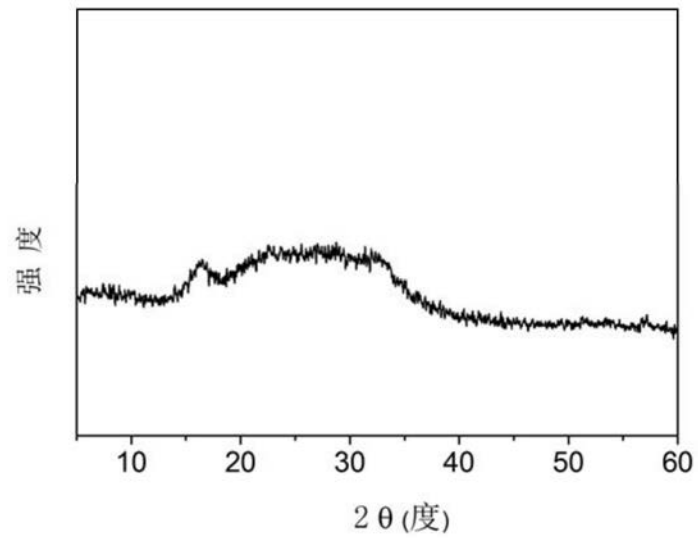


图2

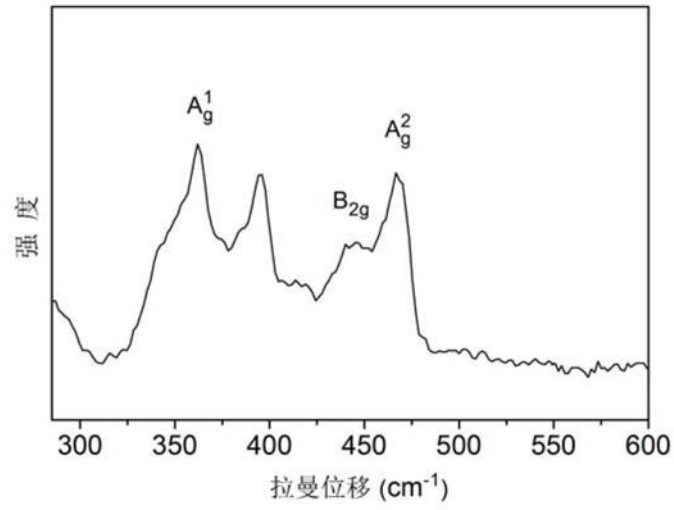


图3

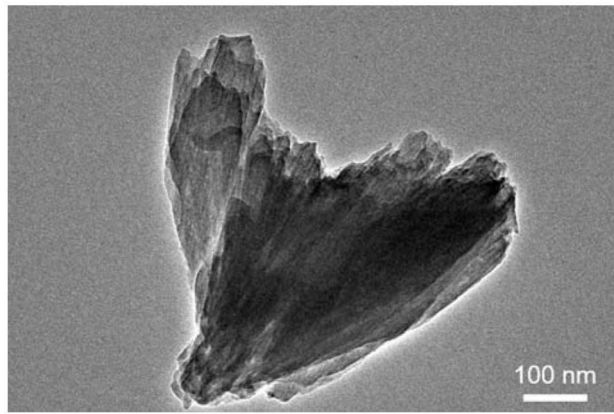


图4

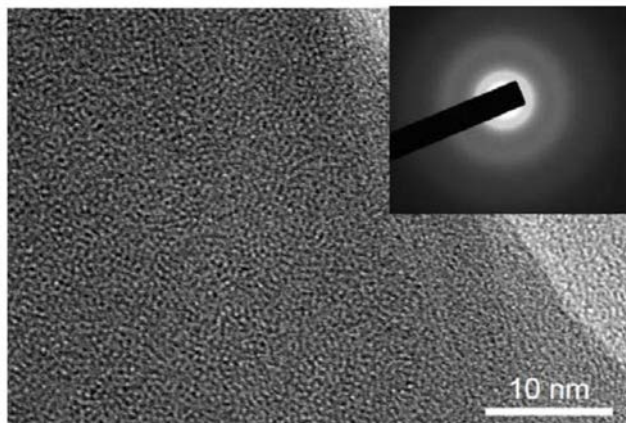


图5

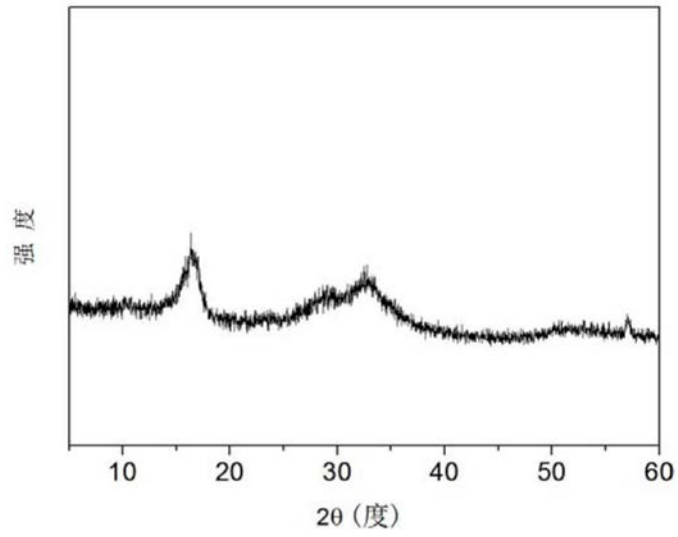


图6

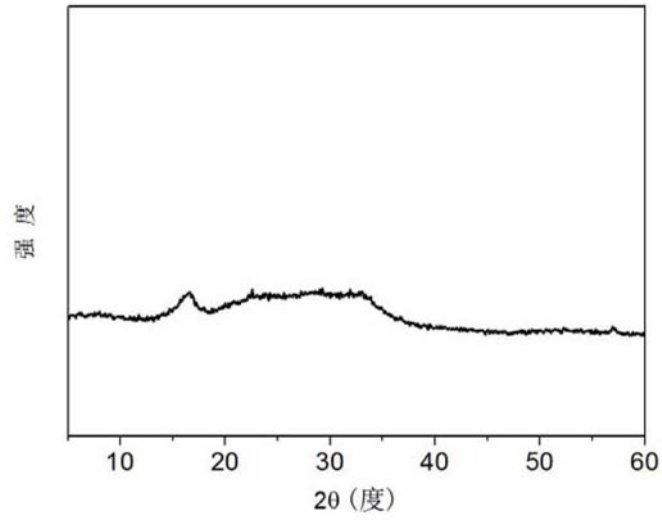


图7

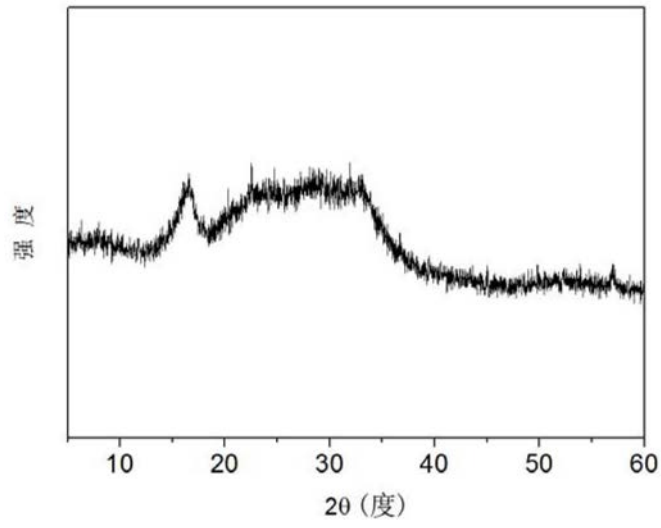


图8

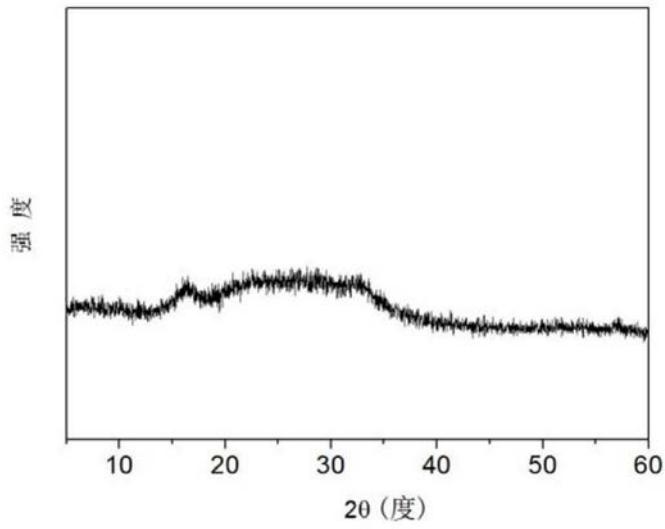


图9