

◆ 磷氟产业耦合与高端材料创制 ◆

黑磷单晶制备与放大技术研究进展

殷宪国

(武汉工程大学研究设计院, 湖北 武汉 430074)

[摘要] 黑磷被认为是最具潜力应用于储能和半导体领域的二维材料。黑磷单晶制备技术近几年得到迅速发展, 在铋重结晶法、汞催化法和化学气相输送法基础上开发了SnIP三元催化法、气相运输法、模板法等。在放大技术领域, 开发了黑磷放大制备的反应系统和工业化连续生产设备, 还开发了用于黑磷晶体制备的旋转反应装置以及纯化系统等, 距离工业化生产技术已经越来越接近。

[关键词] 黑磷单晶; 制备; 放大技术; 研究进展

[中图分类号] TQ126.3¹

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-4566 (2025) 03-0061-06

Research progress of preparation and amplification technology on black phosphorus single crystal

YIN Xianguo

(Research and Design Institute, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Black phosphorus is considered to be the most potential two-dimensional material for energy storage and semiconductor applications. In recent years, the preparation technology of black phosphorus single crystal has been developed rapidly. On the basis of bismuth recrystallization method, mercury catalysis method and chemical vapor transport method, SnIP ternary catalysis method, vapor transport method and template method have been developed. In the field of amplification technology, the reaction system and industrial continuous production equipment for black phosphorus amplification preparation have been developed, and the rotary reaction device and purification system for the preparation of black phosphorus crystals have been developed, which is closer to the industrial production technology.

Key words: black phosphorus single crystal; preparation; amplification technology; research progress

黑磷是黑色有金属光泽的晶体, 与白磷、红磷为同素异形体, 密度为 2.70 g/cm^3 , 硬度为2, 其晶格由双原子层组成。黑磷是一种类似于石墨烯的层状结构晶体, 层与层间通过范德华力结合, 具有许多优异性能, 如较高的截流子迁移率, 明显的各向异性以及可以由层数调控带隙宽度等。黑磷被认为是最具潜力应用于储能和半导体领域的二维材料。同时黑磷又具有最稳定的形态, 层间有较强的共价键, 依靠范德华力相连。黑磷具有优异的生物相容性, 在生物医学领域也有广阔的应用前景。

黑磷已被证实存在三种晶系即正交晶系、三方晶系和立方晶系。其中正交晶系具有优异的电子和空穴迁移率, 能够实现逻辑电路开关, 在电子和光电子器件等领域有重要应用价值。同时黑磷具有显著的平面各向异性, 使其在热电材料和神经系统极具应用潜力。

黑磷较早的制备方法主要是高压法和铋重结晶法。高压法需要 35.46 MPa 以上压力, 设备要求高, 不易实现工业化生产。铋重结晶法以白磷为原料, 生产条件较危险。后来开发的机械球磨法和水热法制备的黑磷质量较差, 结晶度低, 无法用于二维黑磷制备。之后开发的化学气相运输法(CVT)在低压条件下使Au、Sn、SnI₄等矿化剂与红磷快速反应制备正交黑磷单晶, 制备条件较为温和, 黑磷结晶度好, 有工业生产潜力。国内也积极参与该项研究, 主要研究了矿化剂组分和比例对正交晶系黑磷生长的影响等, 发现只有在锡或铅和碘共存且比例合适时才能制备出正交晶系黑磷单晶, 目前CVT法仍然是制备黑磷单晶的主要研究方法。

[收稿日期] 2024-07-07

[作者简介] 殷宪国(1946-), 男, 山东平原人, 高级工程师, 注册环保工程师, 主要从事磷精细化学品和硅酸盐精细化学品研究。

近年来,清华大学、中国科学院深圳先进技术研究院、深圳市中科墨磷科技有限公司、湖北兴发化工集团股份有限公司、清华大学-伯克利深圳学院、昆明理工大学、西北工业大学、陕西科技大学、上海交通大学、广西越洋科技股份有限公司等研究机构和生产厂家均致力于黑磷单晶制备、放大技术和提纯技术的研究工作,推出了具有自主知识产权的专利技术,为黑磷单晶制备与工业化生产做出了十分有益的贡献^[1-3]。

1 黑磷单晶制备技术研究进展

早在2015年,清华大学就开发了一种正交晶系黑磷单晶的制备方法:(1)设置相互连通的区域1和区域2反应体系,置于密封反应容器中,在压力 $< 1 \text{ Pa}$ 的真空条件下使红磷、金属锡和碘在区域1接触反应。 $m(\text{红磷}) : m(\text{锡}) : m(\text{碘})$ 为 $100 : (100 \sim 500) : (10 \sim 200)$ 。(2)将区域1温度以 $50 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 速率升至 $550 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$,区域2温度以 $40 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 速率升至 $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$,保持区域1温度高于区域2,保温 $5 \sim 10 \text{ h}$ 。(3)将区域1温度降至 $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$,将区域2温度降至 $200 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$,保持区域1温度较区域2高 $80 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。(4)再以 $50 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 速率将区域1和区域2温度降至 $10 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$,完成黑磷单晶制备^[4]。

南京工业大学开发了一种低压制备正交晶系黑磷单晶的方法,制法如下:将Sn与 I_2 单质按质量比 $1 : 4$ 混合后,分散在冰醋酸和醋酸酐(质量比 $1 : 1$)的溶剂中,加热回流,自然冷却至室温,析出碘化锡,用丙酮重结晶;将红磷(质量分数 $> 99.999\%$)、金属锡(质量分数 $> 99.999\%$)与矿化剂 SnI_4 混合,置于石英管中,抽真空高温封口(压力 $< 1 \text{ Pa}$),将石英管置于马弗炉中,程序升温至温度 $> 535 \text{ }^\circ\text{C}$,再降温至起始温度,结晶时间 $\geq 4 \text{ h}$,结晶终止温度 $> 450 \text{ }^\circ\text{C}$;降温采用自然降温、空气降温或水冷却方式进行。该法采用矿化剂推动黑磷单晶生成,条件温和,成本较低^[5]。

上海交通大学在真空条件下将红磷、金属锡和 SnI_4 置于密封腔的一端作为高温区,预留密封腔的另一端为低温区,然后分别加热高温和低温区,反应后梯度降温,在低温区可以得到黑磷单晶^[6]。

西北工业大学采用模板法制备单晶黑磷,制法如下:(1)将氧化铝模板AAO与红磷以质量比 $(1 \sim 100) : 1$ 混合,研磨,置于密封的石英管中装入高温高压器反应,在压强 $0 \sim 4 \text{ GPa}$ 、温度 $200 \sim 1\,200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 $< 2 \text{ h}$ 条件下,使红磷转

化为白磷;(2)在压强 $0 \sim 4 \text{ GPa}$ 、温度 $400 \sim 1\,800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 $< 2 \text{ h}$ 条件下,将熔融白磷注入AAO孔洞内,白磷转化为黑磷;(3)AAO模板浸泡在 NaOH 溶液中溶解,浸泡时间 $1 \sim 100 \text{ h}$,洗涤、干燥得到黑磷纳米线。该法通过控制AAO模板的孔洞直径来控制黑磷纳米线尺寸,具有耗时短、可控性好、重复性高等优点,为大规模制造黑磷提供了结构工程策略。产物可用于太阳能电池、晶体管、光电探测、光催化、传感器等领域^[7]。

深圳市中科墨磷科技有限公司和深圳先进技术研究院共同开发了一种黑磷单晶片制备方法,制法如下:(1)将单质锡、单质磷与单质碘、碘化亚锡(或四碘化锡)的组合充分混合,装入石英管中真空密封,置于马弗炉中,于 $300 \sim 520 \text{ }^\circ\text{C}$ 处置 $2 \sim 96 \text{ h}$,得到 SnIP 三元催化剂。(2)磷源(红磷或黄磷)与催化剂按质量比 $(40.0 \sim 0.5) : 1.0$ 混合反应。产物黑磷单晶片可用于柔性器件、传感器、微电极、光电催化、电池和晶体场效应管等^[8]。

陕西科技大学开发了一种高稳定黑磷单晶的制备方法,制法如下:在清洗后的石英管中通入氩气,并用鼓泡方式通入丙酮蒸汽,控制炉温在 $800 \sim 1\,100 \text{ }^\circ\text{C}$,同时以 $1 \sim 2 \text{ cm/s}$ 速度移动加热炉,使石英管内壁生成碳层;在保护性气氛下称取红磷、锡、碘和固态碳源聚苯乙烯,使 $n(\text{红磷}) : n(\text{Sn}) : n(\text{I}) : n(\text{聚苯乙烯})$ 为 $300.0 : 30.0 : 10.0 : 0.1$;将原料混合后装入涂碳的石英管中,密封,升温至 $600 \sim 620 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行分解,然后降温至 $450 \sim 480 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 4 h ,在保温过程中石英管压强为 $16 \sim 20 \text{ MPa}$,再冷却至室温,得到黑磷单晶^[9]。

北方工业大学开发了一种CVT法制备黑磷单晶和高度取向块状多晶黑磷制备方法,制法如下:(1)选用设定比例的矿化剂与磷单质为制备原料。矿化剂优选为锡铋合金,熔点 $< 803 \text{ K}$;磷单质优选红磷。矿化剂中碘单质与低熔点金属摩尔比为 $1 : (1 \sim 10)$ 。碘单质与磷单质摩尔比为 $1 : (1 \sim 20)$,以降低矿化剂对产品纯度的影响。(2)设计的反应器为圆柱管状,分区域1和区域2,两者连通,区域1为晶体生长区域,区域2为反应物料区域,且区域1管径小于区域2。反应器材质优选为石英玻璃。(3)原料置于区域2底部,抽真空后将反应器置于马弗炉中,在 923 K 条件下保温 15 h ,然后在 763 K 条件下保温 20 h ,最终用 100 h 降温至 303 K 。在区域1与区域2连接处得到块状黑磷单晶,在区域1得到高度取向生长的块状黑磷多晶。

该研究解决了黑磷在Z轴方向无法大尺寸生长的问题,重复性好,产物尺寸较大且品质较高,具有广阔的应用前景^[10]。

在黑磷单晶制备技术中催化剂的制备是关键。昆明理工大学开发了一种黑磷催化剂制备方法,制法如下:将三磷化锡和锡碘化合物混合后置于石英管一端,将石英管放入双温区管式炉中,在惰性气氛或真空条件下,用3~5 h将原料端升温至500~550 °C,石英管另一端升温至450~490 °C,保温7 h后,在石英管另一端得到黑磷催化剂 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 。本法用可以汽化的三磷化锡取代金属锡,解决了催化剂 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 无法气相输送制备的问题,解决了黑磷制备技术的一个难点^[11]。

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所开发了具有高光电响应率的黑磷晶体。方法是将红磷、矿化剂、掺杂元素的生长前驱体置于内腔为真空环境的密封反应容器内,依次加热、保温、降温,从而得到具有高光电响应率的黑磷单晶。产物在光电子器件领域有广泛的应用前景。掺杂元素包括硒、硫、碳、硼、砷、钠、镁、钾元素中任意一种或两种以上组合^[12]。

清华大学-伯克利深圳学院开发了一种化学气相输送法制备黑磷和掺杂黑磷单晶的方法。将红磷、锡粉、传输剂(SnI_4 、 TeI_4 、 SiI_4 、 BiI_3 、 I_2 等中的一种或几种)和掺杂单质(Sb 、 Se 、 Te 、 Bi 、 Si 、 Co 、 B 或 Mn 中至少一种)置于密封腔一端,对密封腔抽真空至 $< 10 \text{ Pa}$,对密封腔加热、保温,然后分两阶段降温,使黑磷晶体自发生长在密封腔一端,得到黑磷晶体^[13]。

在化学气相输送法中只有锡或铅和碘共存且比例合适才能制备出正交黑磷,根据黑磷成核生长机制,锡和碘都对黑磷成核生长具有重要作用,后者矿化效果较明显,而足量锡有利于大尺寸块体黑磷晶体的合成,碘对黑磷成核生长十分关键,对产率影响较大。该法制备的黑磷往往含有少量矿化剂杂质,必须设置纯化工序,以便制备高质量黑磷晶体。

深圳市中科墨磷科技有限公司与深圳先进技术研究院开发了一种高效制备二维黑磷晶体的方法,制法如下:(1)称取红磷、催化剂、运输剂于单头封口石英管底部。小尺寸红磷(粒径 $< 0.01 \text{ cm}$)、中尺寸红磷(粒径 $0.01 \sim 0.50 \text{ cm}$)、大尺寸红磷(粒径 $> 0.50 \text{ cm}$)质量比为 $1:(1 \sim 10):(1 \sim 100)$ 。催化剂为 Sn 、 Pb 、 In 、 Bi 、 Cd 中任一种或两种组合,或含有 Sn 、 Bi 、 In 、 Pb 、 Cd 中任意一

种或两种元素组合的合金,质量分数 $> 98\%$ 。运输剂为 I_2 、 SnI_4 、 SnI_2 、 PbI_2 、 NH_4I 、 BiI_3 、 PI_3 等中任意一种或至少两种组合,纯度 $> 95\%$ 。称样氛围为惰性气体,且称样结束后用封口膜封住石英管开口,管内真空压力 $< 1 \text{ Pa}$ 。(2)将密封真空管置于马弗炉内,设定升温、降温程序,对石英管加热处理。反应结束后得到二维黑磷晶体。过程由带自控的马弗炉或管式炉实现。 $m(\text{红磷}):m(\text{催化剂}):m(\text{运输剂})$ 为 $(100 \sim 200):(1 \sim 10):1$ 。程序升温、降温:经 $1 \sim 2 \text{ h}$ 由室温升温至 $450 \sim 500 \text{ °C}$,保温 $12 \sim 24 \text{ h}$,然后经 $6 \sim 18 \text{ h}$ 降温至 $260 \sim 320 \text{ °C}$,再经过 $4 \sim 8 \text{ h}$ 降至 $60 \sim 120 \text{ °C}$,然后再经 $1 \sim 4 \text{ h}$ 降至室温。程序升温速率 $200 \sim 450 \text{ °C/h}$,程序降温速率为 $20 \sim 40 \text{ °C/h}$ ^[14]。

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所开发了黑磷制备方法及其应用,产品为二维层状黑磷,制法如下:(1)在生长衬底的选定区域沉积成核剂,将沉积有成核剂的生长衬底和红磷分置于真空密封腔室的生长端和源端,其中源端仅设置红磷。(2)用 $3 \sim 4 \text{ h}$ 将反应腔室加热至 $450 \sim 600 \text{ °C}$,保温时间 $5 \sim 6 \text{ h}$,使磷蒸汽在生长衬底的选定区域与成核剂反应形成黑磷。(3)反应腔室从 450 °C 降温至 350 °C (用时 $5 \sim 6 \text{ h}$),并保温 $2 \sim 3 \text{ h}$ 。(4)成核剂可以为 P 、 Sn 或 I ,所述生长衬底选自二氧化硅片、氟金云母片、石英片或蓝宝石片。该法生长端与源端温度相同^[15]。

湖北兴发化工集团股份有限公司开发了一种黑磷晶体制备方法,制法如下:(1)首先在惰性气氛下称取磷原料(黄磷或红磷)和运输剂(I_2 、 SnI_4 、 PbI_2 、 NH_4I 、 BiI_3 、 SnCl_2 中任一种或两种组合,质量分数 $> 95\%$),置于密闭反应器内,通过优化温控程序对反应器进行第一步加热反应。磷原料与运输剂投料质量比为 $100.0:(0.1 \sim 2.0)$ 。温控程序为室温条件下,原料端经 $0.5 \sim 1.0 \text{ h}$ 升温至 $280 \sim 320 \text{ °C}$,保温 $6 \sim 12 \text{ h}$,然后经 $1 \sim 2 \text{ h}$ 降温至室温。成核端温度经 $0.5 \sim 1.0 \text{ h}$ 升温至 $320 \sim 340 \text{ °C}$,保温 $6 \sim 12 \text{ h}$,然后经 $1 \sim 2 \text{ h}$ 降至室温。原料端与成核端温控同步进行,且成核端比原料端温度高 $20 \sim 40 \text{ °C}$,直至降至室温。如温差过大,无法制得单斜磷。(2)反应结束后在原料端制得单斜磷晶体,随后在惰性气氛下,继续称取催化剂 Sn 、 Pb 、 In 、 Bi 、 Cd 中任意一种或两种组合,置于密闭反应器内部原料端,再通过温控反应进行第二步加热反应。磷原料与催化剂投料质量比为 $100.0:$

(0.2~4.0)。温控程序为室温下原料端经0.5~1.0 h升温至450~480 ℃,保温6~12 h,然后经2~4 h降至室温。成核端温度经0.5~1.0 h升温至440~460 ℃,保温6~12 h,然后经2~4 h降至室温。原料端与成核端温控同步进行,且原料端温度始终较成核端高10~40 ℃。(3)待反应结束后,最终在成核端得到高质量黑磷晶体^[16]。

2 黑磷放大制备的反应系统和装置研究进展

近几年,我国在黑磷放大技术方面也取得了一些成绩,湖北兴发化工集团股份有限公司开发了用于黑磷放大制备的反应系统实用新型技术。该技术主要实现以黄磷为原料的竖直黑磷放大制备。系统包括黄磷储料系统、黄磷进料系统和反应系统。在储料系统和进料系统的连接管路上设置氮气保护系统。储料系统包括高位罐和黄磷进料罐,黄磷进料罐连接反应系统。反应系统包括加热装置,黄磷进料罐与加热装置连接。加热装置设有输送系统和自控系统,在保证制备出高纯黑磷的前提下实现百千克级黑磷制备^[17]。

与此同时,湖北兴发化工集团股份有限公司还开发了一种用于黑磷晶体制备的旋转反应装置。装置设旋转反应台,其一侧设热电偶,另一侧设电机,电机的驱动轴与旋转反应台侧壁圆心位置连接固定,支承座底设有底腔,底腔内设电源,反应台设加热系统。上述结构目的是使反应器能置于不同角度位置,以满足黑磷晶体制备需要,同时解决材料体积利用率低、成本高、各段反应温度控制不准确和晶体质量差的问题^[18]。

湖北兴发化工集团股份有限公司还开发了一种用于黑磷晶体后处理提纯的装置,装置包括惰性气体发生装置、加热装置、尾气吸收装置和真空装置。加热装置设有用于放置黑磷晶体的工作台,还连接有氧气发生装置,用以与红磷、黄磷等杂质反应生成五氧化二磷,避免上述杂质重新附在黑磷晶体表面。尾气吸收装置用于吸收加热装置内产生的杂质气体^[19]。

深圳市中科墨磷科技有限公司、深圳先进技术研究院开发了一种用于黑磷晶体放大制备的反应器,反应器包括加热装置、相互连通的第一反应仓和第二反应仓、阀门、传感器、管塞、泄压阀、取样板和取样阀。制备方法如下:(1)首先分别向第一反应仓加入磷源(红磷、黄磷或两者组合),向第二反应仓加入催化剂和输运剂。磷源、催化剂、输运剂投料质量比优选为(200~400):(5~15):

(5~15)。加料完毕,关闭密封挡板。(2)安装取样板于管塞底部并安装固定管塞。(3)开启阀门,连通第一反应仓和第二反应仓,对反应仓抽真空至压力<1 Pa时关闭阀门。(4)随后按加热、保温、降温程序进行加热、保温和降温,并根据传感器的同步反馈调整反应温度控制程序。(5)控制阀门及泄压阀开启和关闭,当第一反应器压强高于5 MPa时,阀门开启;当压强低于1 MPa时,阀门关闭。反应过程中当第二反应器压强高于10 MPa时,泄压阀开启,反之关闭。步骤(1)中磷源质量分数>98%,催化剂为Sn、Pb、In、Bi、Cd中任意一种或两种组合,或为含有Sn、Bi、In、Cd中任意一种或至少两种元素组合的合金,催化剂质量分数>98%。输运剂为I₂、SnI₄、SnI₂、PbI₂、NH₄I、BiI₃、PI₃、SnCl₂、SnBr₂中的任意一种或至少两种组合,输运剂质量分数>95%。步骤(4)加热和降温程序为第一反应仓经1~2 h升温至520~620 ℃,保温12~24 h,然后经8~24 h后降至室温。第二反应仓同步由室温经1~2 h升温至500~560 ℃,保温12~24 h后,经8~24 h降至室温。其中升温速率300~600 ℃/h,降温速率为5~50 ℃/h^[20]。该技术采用特殊设计的金属反应器替代以往的石英反应器,消除安全隐患,并实现黑磷晶体的工业化连续可控放大制备。

昆明理工大学开发了一种采用固定床催化制备高纯黑磷的方法,气态磷(磷化氢、黄磷、红磷)从底部进入固定床反应器,反应器内装固态催化剂,在催化剂作用下,气态磷分子转化为气态黑磷分子,气态黑磷分子从反应器顶部进入2个并联的黑磷结晶器,当一个结晶器收集满后,关闭该结晶器管道阀门,开启另一个结晶器管道阀门,轮流连续收集。气态黑磷在结晶器冷凝为黑磷晶体,未被催化反应的气态磷返回固定床反应器继续催化反应。通过调控结晶温度和时间可以制备高纯纳米黑磷。固定床反应器内温度为400~700 ℃,保温时间0.5~30.0 min,黑磷结晶器内温度200~600 ℃,保温时间1~60 min,固态催化剂为A_xB_yC_z,A为磷,B为Se或I,C为Sn、Ca、Bi、Ge、In、Pb、Cd、Ti中一种或几种组成。该法催化剂固定在反应器中,不进入黑磷结晶器,制备的黑磷杂质少,纯度高,结晶性好^[21]。

广西越洋科技股份有限公司开发了一种黑磷工业化连续生产设备及方法,设备为带双层结构的耐热螺旋化反应器(其内衬可拆),还有进料管、出

料管、螺旋桨叶、电机、加热装置等。进料管设置在耐热螺旋转化反应器的一端，出料管在反应器另一端下方。反应器内螺旋桨叶安装在转轴上，轴两端通过轴套与反应器连接。反应器外部和进料管外设置加热装置，反应器分几个加热区域，出料管上设置惰性气体入管。该方法可以在常压下连续生产。反应器采用不锈钢、碳钢等喷涂碳化物金属中任一种制成，内衬用耐高温玻璃、石墨等材料制成。生产方法如下：将红磷（黄磷）、锡和碘按质量比为（6~40）：（0.7~3.0）：（0.2~0.7）称好，混匀后经输送管送到进料管中；通过惰性气体输入管向反应器内输送入惰性气体，以排出其内空气。反应器划分为4个区域，中温一区域（400~550℃），高温区域（500~700℃），中温二区域（300~500℃），低温区域（230~350℃）。进料管中锡、碘、红磷（黄磷）加热后进入反应器，在螺旋桨叶带动下依次经过4个区域反应，最后移动至出料管。通过控制电机控制桨叶转速进而控制物料停留时间在2~20 h，反应结束后产物通过输送管直接送入包装系统，以避免产品被氧化^[22]。

安徽芯享半导体光电科技有限公司开发了一种黑磷单晶的工业化生产设备。工业化生产设备包括坩埚（外径200 mm，壁厚5 mm，长1 200 mm）、过渡石英管（外径40 mm，壁厚5 mm，长200 mm）、过渡管（缩颈结构，外径80 mm，壁厚5 mm，长150 mm）、加热炉体（包括7组加热炉膛，每组炉膛内分别设置上、下加热区域，中间绝热区域）、不锈钢耐压腔（其进气口处安过压保护系统，其高压气路管道外端固定安装高压电极），每组加热炉膛上安装气动开关，用于对坩埚装料。每组加热炉膛中上加热区域温度在500~600℃可调，下加热区域温度在400~530℃可调，中间绝热区域长度为200 mm。通过高压电极法兰引线将加热元件、热电偶接出不锈钢耐压腔外部，法兰处充气阀用于充入高压气体。过压保护系统包括电磁阀、压力变送器以及压力仪表，以实现不锈钢耐压腔内过压保护，提高合成安全性。该法采用高、低温区竖式生长法促进气体对流，改善坩埚内径向温度均匀性，提高黑磷纯度。坩埚数量增加可以增加晶体产量，进一步增加总生产量和产率，实现工业化生产^[23]。

3 黑磷晶体提纯技术研究进展

在开发放大装置和流程的同时，必须注意杂质的去除和产品的提纯。高纯黑磷制备不仅要考虑未反应原料带来的影响，还需考虑矿化剂、运输剂等

带来的杂质问题，以便得到高纯度、高品质的黑磷，这也是制备优良黑磷复合材料的关键。

湖北兴发化工集团股份有限公司开发了一种用于黑磷晶体的无机提纯方法，将黑磷依次进行热水超声洗涤、酸溶液清洗、加入硅酸盐的碘化物溶液超声清洗、热水超声清洗、真空干燥。热水超声清洗可以除去黑磷中的水溶性碘化物及磷化物，同时热水可以促进杂质水解，提升除杂效果。酸溶液清洗可以去除黑磷中所含的锡、磷化合物和非水溶性碘化物。碘化物溶液超声清洗可以有效去除黑磷中的单质碘和红磷，加入硅酸盐可以促进反应进行。所用热水为去离子水，黑磷、水质量比优选为1:（1~50），热水温度40~90℃，原料黑磷直径0.1~5.0 cm，超声时间优选为30~60 min，超声频率20~40 kHz。酸为盐酸、氯酸、高氯酸、铬酸、重铬酸、硝酸、硫酸、碳酸、磷酸等一种或几种组合，浓度优选为1~5 mol/L。其中黑磷、酸的质量体积比优选为1 g:（1~50）mL。碘化物溶液为碘化锌、碘化镁、碘化钾、碘化钠、碘化钙中一种或几种组合，优选浓度1~5 mol/L。硅酸盐、碘化物溶液质量体积比优选为1 g:（1~50）mL。真空干燥优选温度100~120℃，时间60~120 min^[24]。

深圳先进电子材料国际创新研究院开发了一种提纯黑磷的方法。（1）先用碱溶液清洗黑磷，主要是除去未反应的红磷和锡磷化合物，同时使黑磷与红磷分离。溶质为无机碱或有机碱。无机碱包括氨基锂、氨基钾、氨基钠、氨基铷、氨基铯、硅化镁、硅化钙、氢化锂、氢化钾、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵等中一种或多种的组合。有机碱包括丁基锂、二异丙基氨基锂、苄基锂、格氏试剂、甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾等中一种或几种的组合。溶剂为去离子水、乙醚、乙醇中一种或几种组合。碱液浓度为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^3$ mol/L，洗涤至少两次。黑磷与碱液质量体积比为1 g:（0.1~1 000）mL。（2）用去离子水洗涤步骤（1）得到的黑磷，直至洗涤后去离子水为中性。（3）用有机溶剂洗涤步骤（2）得到的黑磷，洗涤为浸洗且在真空环境下进行。有机溶剂能有效消除黑磷表面的碘单质和碘化物等。有机溶剂为丙酮、氯仿、乙醚、四氯化碳或异丙醇中的一种或几种。（4）最后于40~100℃真空干燥0.5~5.0 h^[25]。

昆明理工大学开发了一种提纯矿化法黑磷的方法。分3个步骤进行：（1）将块状矿化法黑磷加入氧化性溶剂硝酸、硫酸、高锰酸钾溶液、过

氧化氢溶液或三氯化铁溶液中。氧化性溶剂的质量分数为10%~98%，黑磷与氧化性溶剂质量体积比为1 g:(5~200) mL。(2)将步骤(1)反应完全的黑磷用去离子水洗涤，然后与酸溶液混合反应10~1 440 min。黑磷与酸溶液质量体积比为1 g:(5~200) mL，酸溶液为硝酸、硫酸、盐酸、次氯酸或磷酸，质量分数为10%~35%。(3)将步骤(2)反应完全的黑磷用去离子水洗涤，再用有机溶剂洗涤，有机溶剂为苯、甲苯、无水乙醇或二硫化碳。(4)最后于25~150℃真空干燥10~1 440 min^[26]。

4 小结与展望

近几年黑磷单晶制备与放大技术已经在我国开展，取得了显著成绩，不仅高校和研究机构积极参与，而且已经有磷化工企业积极参与该项制备和放大技术研究，距离工业化越来越远。希望有关方面积极支持该项技术更大规模的放大试验，为规模化工业生产积累技术和经验。

我国在黑磷复合材料方面也取得了可喜的成果，如开发的载药黑磷壳聚糖纳米球复合材料具有良好的载药能力，不仅提升药物治疗效果，降低不良毒副作用，且具良好生物相容性，使壳聚糖抗菌功效明显增强。而石墨烯与黑磷量子点复合材料拓宽了其在储能、半导体等领域的潜在应用，并可以用于锂离子电池。黑磷烯薄膜存储器具有转变速度快、读写电压稳定的特点，是理想的新型存储器。纤维素/黑磷量子点复合水凝胶在生物体中分散性好，可实现靶向治疗、光热治疗和化学治疗多模式综合治疗等。

黑磷/金属有机框架复合结构能够促进钾离子的动力学扩散并稳定电极结构，适合用作钾离子电池/电容器负极。而黑磷/金属有机框架修饰的氮化碳膜复合材料在废气处理中有应用前景。

综上所述，黑磷及其复合材料具有广阔的开发与应用前景，值得科研院所、高校和磷化工企业加大投入，加快发展步伐，早日实现我国黑磷单晶及其复合材料工业化生产。

[参考文献]

- [1] 蒋运才,李雪梅,吴兆贤,等.黑磷的制备及储能应用研究进展[J].无机盐工业,2021,53(6):59-71.
JIANG Y C, LI X M, WU Z X, et al. Research progress on preparation and application in energy storage of black phosphorus[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(6): 59-71.
- [2] 卢秋菊,汤永威,赵俊平,等.高纯黑磷的低成本宏量制备研究[J].磷肥与复肥,2019,34(9):43-47.
LU Q J, TANG Y W, ZHAO J P, et al. Low-cost and large-scale preparation of high purity black phosphorus[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(9): 43-47.
- [3] 符明富,杨雯,李佳保,等.化学气相运输法制备正交黑磷[J].无机材料学报,2022,37(10):1102-1108.
FU M F, YANG W, LI J B, et al. Synthesis of Orthorhombic Black Phosphorus by Chemical Vapor Transport Method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2022, 37(10): 1102-1108.
- [4] 清华大学.一种正交晶系黑磷单晶的制备方法:CN105133009B[P].2017-09-26.
- [5] 南京工业大学.一种低压下制备正交晶系黑磷单晶的方法:CN106087050A[P].2016-11-09.
- [6] 上海交通大学.基于固源化学气相沉积法生长单晶黑磷的方法:CN105603517A[P].2016-05-25.
- [7] 西北工业大学.一种利用模板法制备单晶黑磷纳米线的方法:CN111101192B[P].2021-05-07.
- [8] 深圳市中科墨磷科技有限公司,深圳先进技术研究院.一种黑磷单晶片的制备方法:CN113493929A[P].2021-10-12.
- [9] 陕西科技大学.一种高稳定黑磷单晶的制备方法:CN115522260A[P].2022-12-27.
- [10] 北方工业大学.一种黑磷单晶和高度取向块状多晶的制备方法:CN116949570A[P].2023-10-27.
- [11] 昆明理工大学.一种黑磷催化剂的制备方法:CN112939065A[P].2021-06-11.
- [12] 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所.具有高光响应率的黑磷晶体、其制备方法及应用:CN107285289B[P].2019-07-05.
- [13] 清华大学-伯克利深圳学院.一种气相运输法制备黑磷和掺杂黑磷单晶的方法:CN109913942A[P].2019-06-21.
- [14] 深圳市中科墨磷科技有限公司,深圳先进技术研究院.一种高效制备二维黑磷晶体的方法:CN110938867B[P].2020-10-20.
- [15] 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所.黑磷及其制备方法和应用:CN114293146A[P].2022-04-08.
- [16] 湖北兴发化工集团股份有限公司.黑磷晶体的制备方法:CN115449898B[P].2023-11-24.
- [17] 湖北兴发化工集团股份有限公司.用于黑磷放大制备的反应系统:CN218422705U[P].2023-02-03.
- [18] 湖北兴发化工集团股份有限公司.用于黑磷晶体制备的旋转反应装置:CN218621134U[P].2023-03-14.
- [19] 湖北兴发化工集团股份有限公司.一种用于黑磷晶体后处理提纯的装置:CN220078624U[P].2023-11-24.
- [20] 深圳市中科墨磷科技有限公司,深圳先进技术研究院.一种用于黑磷晶体放大制备的反应器及其应用:CN112095146B[P].2022-03-22.
- [21] 昆明理工大学.一种采用固定床催化制备高纯黑磷的方法:CN110467165B[P].2023-03-10.
- [22] 广西越洋科技股份有限公司.一种黑磷的工业化连续生产设备与方法:CN109650359B[P].2020-07-03.
- [23] 安徽芯享半导体光电科技有限公司.一种黑磷单晶的工业化生产设备:CN220265942U[P].2023-12-29.
- [24] 湖北兴发化工集团股份有限公司.一种黑磷晶体的无机提纯方法:CN116902932A[P].2023-10-20.
- [25] 深圳先进电子材料国际创新研究院.一种提纯黑磷的方法:CN111573644B[P].2022-05-27.
- [26] 昆明理工大学.一种提纯矿化法黑磷的方法:CN109336073A[P].2019-02-15.