

喻学锋团队在晶态红磷大规模合成及其电化学固氮应用方面取得进展

中国科学院深圳先进技术研究院材料界面研究中心喻学锋与王佳宏团队在晶态红磷大规模合成及其电化学固氮应用方面取得进展。相应成果“Crystalline red phosphorus nanoribbons: large-scale synthesis and electrochemical nitrogen fixation (晶态红磷大规模合成及其电化学固氮应用)”于 2020 年 6 月 8 日发表在 *Angewandte Chemie International Edition* 上。

红磷除无定型态外,还存在多种晶体结构,其中三斜晶系的红磷晶体为层状材料。但是制备晶态红磷面临制备时间长(一般为数天甚至一周)、产率低、产量低(毫克级)、煅烧温度高(大于 550 °C)等困难。该研究旨在解决晶态红磷制备困难的问题,并探索其潜在的应用价值。具体地,以商业无定型红磷和碘单质为原料、化学气相传输为制备方法,在 480 °C 煅烧 20 h,其中升温速率为 2.5 °C/min,降温速率为 1.0 °C/min。

结果显示,该研究实现了在较低温度(480 °C)、短时间(20 h)内,大量合成高纯三斜晶态红磷

的单晶。其中,原料转换率约 99%、单次产量可达 10 g,具有工业化生产潜力。红磷晶体的大量合成为大量制备单层或少层纳米带结构奠定了实验基础。探头超声处理红磷单晶可得到厚度小于 20 nm,平均宽度约为 120 nm 的少层红磷纳米带。理论和实验研究表明,其具有高效稳定的电化学固氮活性:在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中,红磷纳米带在 -0.4 V(相对于可逆氢电极)时的氨产量为 15.4 μg·h⁻¹·mg_{cat}⁻¹,在 -0.2 V 时法拉第效率为 9.4%。

二维材料的量子限域效应引起的独特物理化学性质,使其成为物理、化学、材料学的研究热点,并在能源催化领域展现出巨大的应用潜力。纳米带二维材料则具备更强的横向尺寸限制效应与定向传输特性,同样也会产生其独有的性质。三斜晶态红磷为半导体层状材料且易于剥离,其中单层由管状磷单质基本单元组成,天然适用于制备二维纳米带结构。除了电催化外,单层或少层红磷纳米带在光催化、光电领域具有潜在的应用前景。



红磷单晶及其纳米带制备示意图^[1]

- [1] Liu Q, Zhang X, Wang JH, et al. Crystalline red phosphorus nanoribbons: large-scale synthesis and electrochemical nitrogen fixation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(34): 14383-14387.