



(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 39442 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/00**

(43) Date de publication :
31.07.2018

(21) N° Dépôt :
39442

(22) Date de Dépôt :
09.11.2016

(71) Demandeur(s) :
MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RABAT DESIGN CENTER, RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)

(72) Inventeur(s) :
Hamedoun Mohammed ; BENYOUSSEF Abdel-ilah ; MOUNKACHI Omar ; TIOUITCHI Ghassane

(74) Mandataire :
AMMANI Abdelhaq

(54) Titre : **Procédé de production de phosphore noir sans phases secondaires.**

(57) Abrégé : Procédé faible cout de production de phosphore noir sans phases secondaires, par l'utilisation du cuivre comme catalyseur sous basse pression à 800 K par l'addition de petites quantités de cuivre, d'étain et l'iodure. La structure cristalline du phosphore noir est sous forme de monocristaux. Les caractérisations avec la microscopie électronique à balayage (MEB), La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) et rayons X ont été effectués pour confirmer la haute qualité et la pureté (sans phase secondaire) de cristal de phosphore noir. Cette nouvelle méthode de préparation du phosphore noir représente un moyen facile et efficace pour éviter les configurations compliquées et coûteuses de préparation et des catalyseurs toxiques.

Domaine de l'invention :

La présente invention concerne le domaine des matériaux. Elle concerne en particulier un procédé de production de phosphore noir sans phases secondaires avec un degré de pureté très élevé.

Etat de l'art

Le phosphore noir (la forme la plus stable du phosphore à l'état massif) émerge comme un matériau potentiel pour des applications telles que la nanoélectronique [1], l'énergie solaire [2] et le stockage de l'énergie [3]. Ce matériau présente à la fois une grande mobilité de porteurs de charge ainsi qu'un gap intrinsèque ce qui le rend plus performant que le silicium qui est la base de l'industrie électronique actuelle. A ce jour le graphène (l'équivalent 2D du graphite) et la molybdénite (MoS_2) sont les matériaux qui connaissent le plus grand intérêt. Alors que le graphène souffre d'une bande d'énergie interdite nulle, le MoS_2 est handicapé par la faible mobilité de ses porteurs de charge. Notre idée est donc de proposer un matériau qui possède les deux propriétés (mobilité et gap). Dans ce contexte, le phosphore noir possède une grande mobilité de charges, 10 fois meilleure que d'autres semi-conducteurs, tels que MoS_2 , et un gap direct qui dépend du nombre de couches (de l'ordre de 0,3 à 1,5 eV) [4-6], et se présente comme un matériau très prometteur pour le marché de l'électronique et de l'énergie [7]. Depuis 2007, le phosphore noir a reçu beaucoup d'intérêt en raison de son potentiel en tant que matériau d'anode à haute performance pour les accumulateurs Li-ion ; En effet, le phosphore noir se caractérise par une structure en feuillets plissés lui permettant d'intercaler les ions Li^+ ou autres ions (Na^+ , Mg^+ ..). Un matériau d'électrode doit être en plus conducteur électronique et ionique. Le phosphore noir ressemblant au graphite, se caractérise par une conductivité électrique intéressante [8]. Il est en plus très stable chimiquement à température ambiante et sous atmosphère, non inflammable et insoluble dans la majorité des solvants, ce qui fait du phosphore noir un bon matériau d'électrode négative [9], avec une capacité spécifique expérimentale intéressante vis à vis du lithium, soit 703 mAh/g après 60 cycles dans un intervalle potentiel [0, 2V] et pour une densité de courant de 50 mA/g [10-12]. Le phosphore noir peut être préparé par plusieurs méthodes telles que la synthèse à haute pression [13,14], la recristallisation de Bi [15] ou Hg [15], et par une séquence de fusion et de

recuit à des températures élevées complexe [17]. Toutes les méthodes mentionnées conduisent souvent à de petits cristaux avec cristallinité limitée, prennent beaucoup de temps, et dans certains cas, ils impliquent même des produits chimiques toxiques. Récemment S.Lange et al [18] ont synthétisé le phosphore noir à des faibles pressions et à 873K, cette méthode porte sur le mélange de Au, Sn, SnI₄ et le phosphore rouge dans un tube de silice scellé sous vide, ce tube a subi une séquence de recuit à des températures 823, 873, et 923 K. Cette méthode a montré l'existence de plusieurs phases secondaires dans le produit final parfois difficile à éliminer. Ainsi, le développement d'une méthode sûre et simple qui nous permet de fabriquer le phosphore noir à haut qualité et sans phase secondaire reste l'un des difficultés empêchant l'utilisation de phosphore noir pour des applications industriels. Notre méthode développée à MAScIR est portée sur le choix d'un oxydant fort (Cu) du phosphore sans la formation des phases secondaires qui peuvent se former ainsi trouver un oxydant moins cher que l'or. Une étude similaire déjà publiée se base sur l'ajout de l'or alors qu'en résultat final la récupération du phosphore noir pur n'est pas facile à cause des plusieurs phases secondaires qui apparaissent comme Au₃SnP₇

Mode opératoire

Le phosphore noir peut être synthétisé à partir du phosphore rouge amorphe par une simple réaction en utilisant Sn et SnI₄ comme activateurs de réaction, SnI₄ est synthétisé par un mélange de l'acide acétique glacial (25 mL) avec l'anhydride acétique (25 mL) qui est placé dans un ballon à fond rond dans lequel on a ajouté Sn (0.5 g, Chem pur, 99.999%) et I₂ (2 g, Chempur, 99.8%), le mélange a été chauffé à reflux jusqu'à ce que la dissolution de Sn et une couleur orange de la solution indiquent l'achèvement de la réaction. Après refroidissement, le produit brut a cristallisé sous forme d'un solide orange, qui a été encore purifié par recristallisation à partir de chloroforme chaud.

Description de l'invention

Notre méthode développée à MAScIR est portée sur le choix d'un oxydant fort (Cu) qui permet d'obtenir un phosphore noir sans phases secondaires. Cet oxydant présente en plus l'avantage d'être moins cher que l'or.

Pour préparer le phosphore noir, le procédé comporte les étapes suivantes :

- les éléments suivants : Cu (22.7mg), Sn (42.5 mg), phosphore rouge (155.2 mg), et SnI₄ (10.0 mg), ont été pesés dans une ampoule de verre de silice de 10 cm de longueur, un diamètre intérieur de 1,0 cm et une épaisseur de paroi de 0,25 cm.
- 5 - L'ampoule a été évacuée et placée horizontalement, avec le mélange des matériaux de départ situé à l'extrémité chaude et le côté de l'ampoule vide vers la section du milieu plus froid dans un four réglé à une température de 650°C
- 10 - Refroidissement du mélange pendant 7,5 h à 550°C (le phosphore noir commence à cristalliser)
- Stabilisation du phosphore noir pendant une heure à 550°C
- Descente de température de l'ordre de 20°C/heure pour une meilleure croissance des cristaux. Les éléments chauffants sont situés dans les parois du four.
- 15 La réaction avec le cuivre a donné des résultats positifs semblables aux résultats du produit commercialisé par les fournisseurs et avec une pureté très élevée et sans phase secondaire. Plusieurs études peuvent être envisagées dans ce sens.

Descriptive des figures :

20 **Figure 1 :** Diffractogramme de rayons X du phosphore noir (échantillons synthétisé à MAScIR).

Figure 2 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon référence fourni par smart-elements (les pics marqués par (*) correspondent à la diffraction de l'indium utilisé par le fournisseur comme référence)

25 **Figure 3 :** Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) :
a-1,2) les échantillons obtenu par la méthode développée à MAScIR.

b-1,2,3,4) Phosphore noir acheté chez smart-elements

Figure 4 : Analyse par la spectrométrie et à dispersion d'énergie (EDX) et microscopie électronique à balayage (MEB) sur deux points de l'échantillon.

Figure 5 : Phosphore noir obtenu

Le phosphore noir produit final est ensuite caractérisé par la diffraction des rayons X (figure 1), la microscopie électronique à balayage (figure 3) et par microanalyse EDS (figure 4) en se référant au matériau commercial acheté chez Smart-Elements (figure 2). L'intensité des pics (020), (040), (060) dépend de l'orientation du plan du cristal. La microanalyse par EDS de l'image a-2 sur deux points de l'échantillon a montré l'absence des phases secondaires et que la pureté du cristal peut aller jusqu'à 98 % (figure 4). Cette nouvelle méthode de préparation du phosphore noir représente un moyen facile et efficace pour éviter les configurations compliquées et coûteuses de préparation et des catalyseurs toxiques. En conclusion des cristaux de haute qualité de phosphore noir dans des tailles raisonnables (figure 5) et 100 % pur (sans phase secondaire) peuvent être préparés d'une manière simple et plus efficace que l'utilisation des méthodes précédemment développées. La pureté, les propriétés physiques et la structure cristalline ont été déterminées pour confirmer la haute qualité et la pureté (sans phase secondaire) de cristal de phosphore noir.

15

20

25

- [1] Black Phosphorus Radio-Frequency Transistors Han Wang , Xiaomu Wang Fengnian Xia , Luhao Wang, Hao Jiang , Qiangfei Xia , Matthew L. Chin \perp , Madan Dubey \perp , and Shu-jen Han, *NanoLett.*, 2014, 14 (11), pp 6424–6429
- 5 [2] Self-assembled 2D WSe₂ thin films for photoelectrochemical hydrogen production, Xiaoyun Yu, Mathieu S. Prévot, Néstor Guijarro & Kevin Sivula *NATURE COMMUNICATIONS* | DOI: 10.1038/ncomms8596
- [3] An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode, Jusef Hassoun , Francesco Bonaccorso , Marco Agostini , Marco Angelucci , Maria Grazia Betti , Roberto Cingolani , Mauro Gemmi , Carlo Mariani , Stefania Panero , Vittorio Pellegrini and Bruno Scrosati , *NanoLett.*, 2014, 14 (8), pp 4901–4906
- 10 [4] Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility, Han Liu , Adam T. Neal , Zhen Zhu , Zhe Luo , Xianfan Xu , David Tománek , and Peide D. Ye , *ACS Nano*, 2014, 8 (4), pp 4033–4041
- 15 [5] Isolation and characterization of few-layer black phosphorus, Andres Castellanos-Gomez et al 2014 *2D Mater.* 1 025001 doi:10.1088/2053-1583/1/2/025001
- [6] Black phosphorus field-effect transistors, Likai Li, Yijun Yu, Guo Jun Ye, Qingqin Ge, Xuedong Ou, Hua Wu, Donglai Feng, Xian Hui Chen & Yuanbo Zhang, *Nature Nanotechnology* 9, 372–377 (2014) doi:10.1038/nnano.2014.35
- 20 [7] S. Zhao, W. Kangab, J. Xue. The potential application of phosphorene as an anode material in Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, Volume 2, pp 19046, (2014). DOI: 10.1039/c4ta04368e
- [8] J. Sun, G. Zheng, H. Lee, N. Liu, H. Wang, H. Yao, W. Yang, Y. Cui, Formation of stable phosphorus-carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle-graphite composite battery anodes. *Nanoletters*, ACS publication. Just Accepted Manuscript (2014). DOI: 10.1021/nl501617j .

- [9] C.-M. Park, H.-J. Sohn, Black Phosphorus and its Composite for Lithium Rechargeable Batteries, *Advanced Materials*, volume 19, pp 2465–2468, (2007). DOI: 10.1002/adma.200602592
- [10] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, All-solid-state lithium secondary batteries with high capacity using black phosphorus negative electrode, *Journal of Power Sources*, Volume 196, pp 6902–6905, (2011). DOI:10.1016/j.jpowsour.2010.12.05
- [11] M. C. Stan, J. v. Zamory, S. Passerini, T. Nilges, M. Winter, Puzzling out the origin of the electrochemical activity of black P as a negative electrode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, Volume 1, pp 5293, (2013). DOI: 10.1039/c3ta10380c
- [12] Formation of Stable Phosphorus–Carbon Bond for Enhanced Performance in Black Phosphorus Nanoparticle–Graphite Composite Battery Anodes, Jie Sun, Guangyuan Zheng, Hyun-Wook Lee , Nian Liu , Haotian Wang, Hongbin Yao, Wensheng Yang, and Yi Cui, *NanoLett.*, 2014, 14 (6), pp 3347–3352
- [13] W. Lu, H. Nan, J. Hong, Y. Chen, C. Zhu, Z. Liang, X. Ma, Z. Ni, C. Jin, Z. Zhang, Plasmaassisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization, *Nano Res.* (2014) (Ahead of Print and arXiv.org, e-Print Arch.);
W. Lu, H. Nan, J. Hong, Y. Chen, C. Zhu, Z. Liang, X. Ma, Z. Ni, C. Jin, Z. Zhang, *Condens. Matter* (2014) 1–12 (cond-mat.mtrl-sci) arXiv :1404.0742v1401
- [14] P.W. Bridgman, Two new modifications of phosphorus, *J. Am. Chem. Soc.* 36 (1914) 1344–1363
- [15] Y. Maruyama, S. Suzuki, Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals, *Physica B+C* 105 (1981) 99–102
- [16] H. Krebs, H. Weitz, K.H. Worms, The structure and properties of semimetals.VIII. The catalytic preparation of black phosphorus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 280 (1955) 119–133.
- [17] Lucent Technologies Inc. Method of making black phosphorus from red phosphorus, in: James Nelson Baillargeon, Keh-Yeng Cheng, Alfred Yi Cho, Sung-Nee George Chu, Wen-Yen Hwang, (Eds.). US Appl. No.: 09/270,883.Family ID: 23033240.

[18] Stefan Lange, Peer Schmidt, and Tom Nilges “Au₃SnP₇@Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus” *Inorg. Chem.* 2007, 46, 4028–4035.

1- Procédé de production de phosphore noir sans phases secondaires à partir de phosphore rouge et avec un taux de conversion supérieure à 98%, par l'utilisation du cuivre comme catalyseur sous basse pression et faible température comprenant les étapes consistant à:

- placer les éléments suivants : Cu, Sn, phosphore rouge, et SnI_4 dans une ampoule de verre de silice.
 - évacuer et sceller l'ampoule sous vide avec le mélange des matériaux.
 - placer horizontalement l'ampoule, avec le mélange des matériaux de départ situé à l'extrémité chaude et le côté de l'ampoule vide vers la section du milieu plus froid dans un four réglé à une température supérieure à 200°C .
 - chauffer le mélange à une température supérieure à 200°C pendant une durée supérieure à 2h,
 - Refroidir le mélange pendant une durée inférieure à 3jours
 - Récupérer le phosphore noir de l'ampoule.
- 2- Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange des matériaux est chauffé à une température dans la plage de 200 à 700°C .
- 3- Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le mélange des matériaux est refroidi à une température dans la plage de 25 à 300°C .
- 4- Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ladite température de refroidissement est atteinte par rampe à une vitesse dans la plage de $5\text{-}20^\circ\text{C} / \text{min}$.
- 5- Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le catalyseur est un métal simple ou métal phosphide.

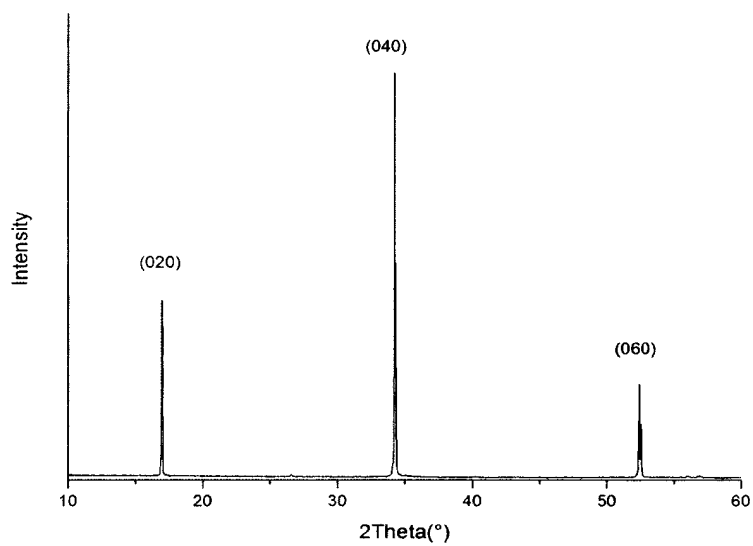


Figure 1

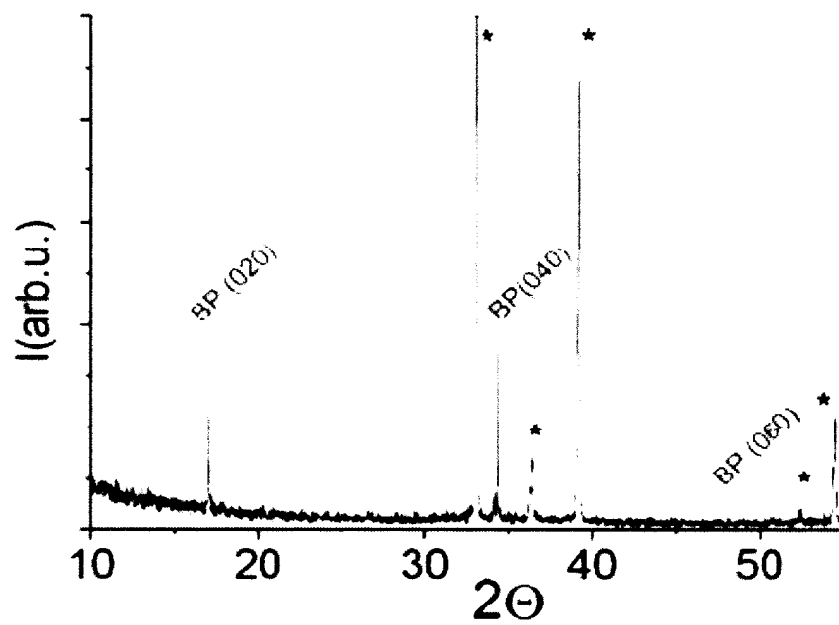


Figure 2

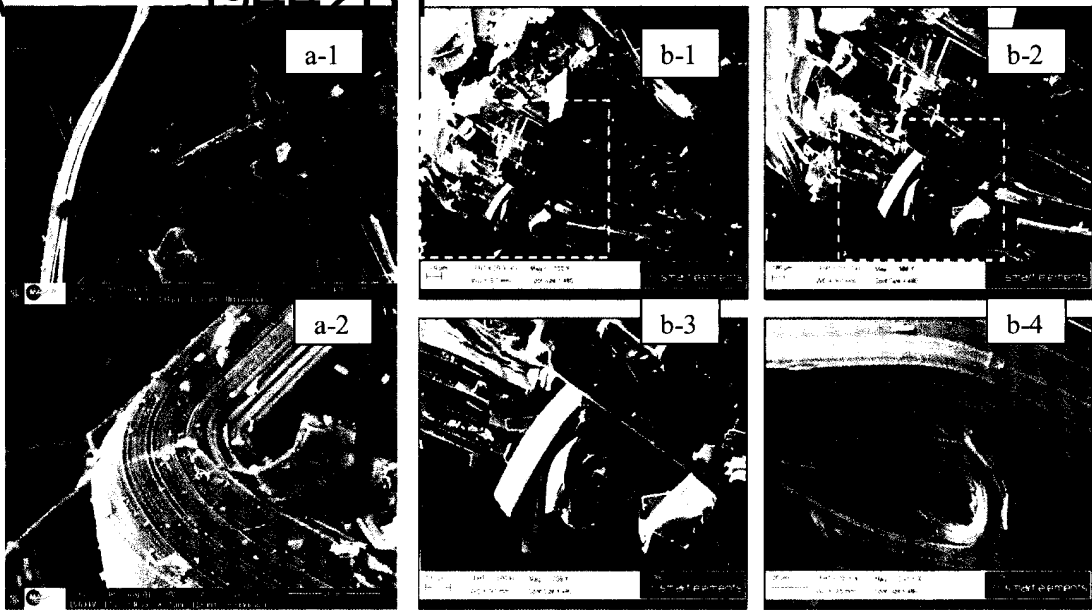


Figure 3

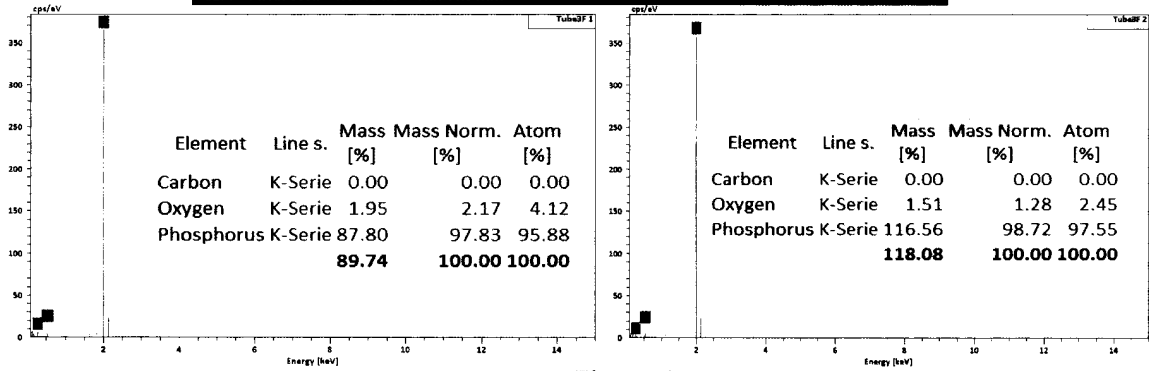
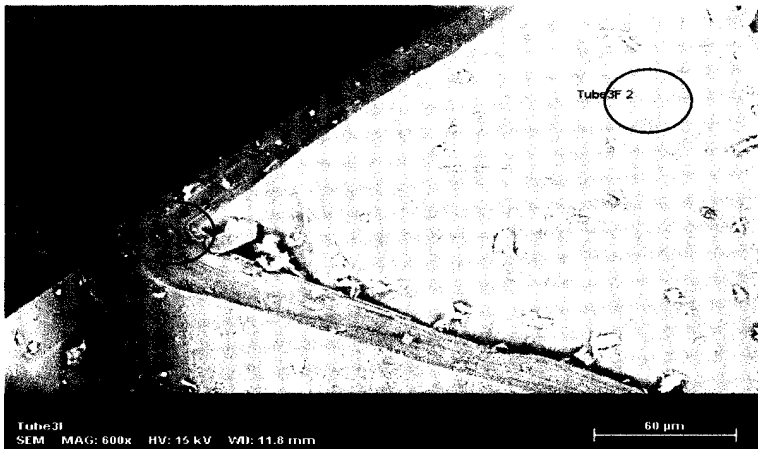


Figure 4



Figure 5

Procédé faible cout de production de phosphore noir sans phases secondaires, par l'utilisation du cuivre comme catalyseur sous basse pression à 800 K par l'addition de petites quantités de

5 cuivre, d'étain et l'iodure. La structure cristalline du phosphore noir est sous forme de monocristaux. Les caractérisations avec la microscopie électronique à balayage (MEB), La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) et rayons X ont été effectués pour confirmer la haute qualité et la pureté (sans phase secondaire) de cristal de phosphore noir. Cette nouvelle

10 méthode de préparation du phosphore noir représente un moyen facile et efficace pour éviter les configurations compliquées et coûteuses de préparation et des catalyseurs toxiques.



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
 (Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
 protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
 complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39442	Date de dépôt : 09/11/2016
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : Procédé de production de phosphore noir sans phases secondaires.	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 16/03/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
7 Pages
- Revendications
5
- Planches de dessin
3 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01B25/00

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	US6110438, LUCENT TECHNOLOGIES INC, 2000-08-29 Revendications	1-5
A	CN104630879 (A), ANQING MEIJING NEW MATERIALS CO LTD, 2015-05-20	1-5

*Catégories spéciales de documents cités :

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 -« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-5	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-5	Oui
	Revendications aucune	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-5	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US6110438 (A)
D2 : CN104630879 (A)

1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de l'art cité D1-D2 ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-5, par conséquent, l'objet des revendications 1-5 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un procédé de fabrication du phosphore noir à partir du phosphore rouge qui comprend les étapes suivantes :

- (a) placer du phosphore rouge dans une chambre à vide,
- (b) évacuer la chambre sous vide à une pression $< 1 \times 10^{-7}$ Torr,
- (c) chauffer Le phosphore rouge à une température supérieure à 350 °C,
- (d) refroidir le phosphore rouge à une température inférieure à 300 °C,
- (e) répéter les étapes (c) et (d) au moins 3 fois,
- et (f) éliminer Noir de la chambre à vide.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le procédé de la présente demande comprend des étapes différentes de celui de l'état de l'art D1 notamment l'utilisation d'un catalyseur (le cuivre).

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un procédé alternatif pour l'élaboration du phosphore noir à partir du phosphore rouge.

La solution proposée par la présente demande peut être considérée comme inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, étant donné que les caractéristiques distinctives ne sont pas divulguées dans l'état de l'art et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art D1-D2 pour arriver au procédé tel que revendiqué dans la revendication 1.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 et des revendications dépendantes 2-5, implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.