

# 加快我国磷系高技术材料的发展

贡长生

(武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430073)

**摘要:**磷系新材料是一类高技术多功能材料,作为微电子工业材料、新型能源材料、生物医用材料、光学材料和特种阻燃料等在高技术领域里具有重要的应用。详细论述了磷系高技术材料国内外的发展概况,重要品种的制备和应用,对加快我国磷系高技术材料的发展提出了相应的建议。

**关键词:**磷系新材料;高技术;制备;应用

**中图分类号:**TQ126.3;TQ265.1

**文献标识码:**C

**文章编号:**0253-4320(2009)07-0001-07

## Accelerating development of phosphorus-containing high-tech materials in China

GONG Chang-sheng

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073 China)

**Abstract:** Phosphorus-containing novel materials are kinds of high-technical polyfunctional materials. As the electronical materials, new type of energy power sources materials, biomedical materials, optical materials, new flame retardants materials, etc., they are now applied in high-technological fields. Based on new trends of phosphorus-containing novel materials in China and foreign countries, the broadening application and preparations of major varieties of phosphorus-containing novel materials are discussed in detail in this paper. And some suggestions on accelerating development of the phosphorus-containing high-technical materials in China are also presented.

**Key words:** phosphorus-containing compound; high-technology; preparation; application

我国磷化学工业经过 10 多年来的快速发展,特别是产业布局和产品结构的调整,已形成了以磷酸盐为主体,品种比较齐全且各具规模的磷化工体系。磷化工发展的内涵,已从以磷肥和黄磷为主的初级磷矿加工发展成为以黄磷深加工和磷酸精细加工为主的精细磷化工产业。高纯化、超微细、具有特种功能和专用化的高端精细磷化工产品是我国磷化工发展的重要方向<sup>[1]</sup>。磷系新型材料是发展高新技术的重要基础之一,如磷系电子材料、能源材料、光学材料、生物医学材料、特种材料等,正异军突起,在关系国计民生和高新技术的发展中发挥越来越重要的作用。鉴于磷系新材料种类繁多,发展很快,结合我国磷化工的国情和发展态势,本文择其热门领域和重要品种加以论述,以期促进磷系高技术材料的发展,加快我国磷化工产业高端化的发展进程。

## 1 磷系电子材料

### 1.1 电子级磷酸

近年来,磷系电子材料中发展最快且最为引人注目的当属电子级磷酸。

电子级磷酸是微电子工业中使用的一种超高纯度化学试剂,主要用于集成电路板的清洗、二极管专用试剂、液晶显示器的清洗与蚀刻,以及芯片的蚀刻等,是重要的微电子工业化学品之一。通常所说的电子级磷酸多指液晶显示器和芯片生产用的电子级磷酸,其质量要求最高。随着超大规模集成电路(IC)和薄膜液晶显示器(TFT-LCD)的推广和应用,电子级磷酸市场需求量每年以 2 位数的速率增长,年增长率近 20%,电子化学品市场销售额预计超过 80 亿美元<sup>[2]</sup>。电子级磷酸的核心技术由日本掌握,日本化学工业公司(Nippon Chemical Industrial Co. Ltd.)和日本罗莎(ROSA)公司是当今世界最大的电子级磷酸生产企业和经销商,占有全球大部分的销售市场。为了满足液晶显示器生产过程蚀刻用高纯磷酸快速增长的需要,日本化学工业公司将现有电子级磷酸 6 万 t/a 的生产规模扩大 1.5 倍,使电子级磷酸的生产能力达到 9 万 t/a,而且正研究在我国或亚洲其他地区扩大生产计划。

电子级磷酸的制备可由高纯元素磷或磷的氧化物经化学反应制取,也可由热法磷酸或湿法磷酸经

精制净化制得。目前电子级磷酸的制备方法主要有<sup>[3]</sup>:高纯黄磷(或赤磷)氧化法<sup>[4-5]</sup>,热法磷酸(或净化湿法磷酸)结晶精制法<sup>[6]</sup>,五氧化二磷水合法,三氯氧磷水解法,磷酸三酯水解法<sup>[7]</sup>等。电子级磷酸制备的核心技术是控制微量杂质的含量,以满足微电子工业的需要,因此,精制净化技术是关键。电子级磷酸较成熟的制备方法是先生产出低杂质磷酸,然后采用化学精制,而结晶净化<sup>[8]</sup>和超滤净化<sup>[9]</sup>是电子级磷酸精制技术发展的重要方向。在生产过程中,利用高效净化装置和分离设备,多采用耦合共生和过程强化技术,如溶剂萃取(或沉淀)和溶液结晶耦合、熔融结晶法等,实现溶解、结晶和分离过程的强化与优化。

电子级磷酸属磷化工高端垄断产品,目前世界上只有少数几家大公司能够生产,如日本化学工业公司、罗莎公司、德国 E. Merck 公司、美国 J. T. Baker 公司、韩国东方(Korea Oriental)公司等。目前国内有一些单位和企业研究开发和规划发展电子级磷酸,迄今多属“准电子级磷酸”。只有四川成洪磷化工有限责任公司采用多级耦合分离技术制备出高纯电子级磷酸,率先取得突破,通过了四川省科技厅的鉴定,其产品质量得到国际权威检测机构(BASF)和三星电子、夏普电子等知名厂商的认可,但是规模太小。应该指出,近年来随着我国电子工业的快速发展,超大规模集成电路(IC)和大屏幕液晶显示器(LCD)的广泛应用,电子级磷酸等专用的超高纯化学试剂的需求量将急剧增加,具有广阔的发展市场。但是电子级磷酸是高技术含量、高附加值的精细磷化工产品,也是风险性较高的项目,企业在发展该产品时,要结合市场需求,科学决策,加强创新,重在质量。

## 1.2 磷化物半导体材料

半导体材料是微电子技术、光电子技术的重要基础原料。而半导体材料用磷化物主要有 GaP、InP 以及磷化物与 InAs 或 GaAs 所形成的固熔体<sup>[10]</sup>。

磷化物半导体主要用于太阳能电池,可以提高光电转换效率。日本电极电话公司(NTT)研制出一种磷化铟系列太阳能电池,其转换效率为 18%,远高于硅半导体电池,而且这种磷化铟太阳能电池耐辐射率高,使用寿命长。美国斯坦福大学(Stanford University)科学家利用 GaAs 善于收集各种波长的太阳光,但是将光能转化为电能的效率低;而 InP 收集太阳光的能力较弱,但将光能转变为电能的效率较强等特性,研制出用砷化镓和磷化铟 2 种材料组成

的复合光电电池。实验表明,这种光电电池的转换效率高于其他类型的光电电池。GaP、GaAsP 等也用于发光二极管,作为控制灯、显示仪等器件。

## 2 磷系能源材料

### 2.1 磷酸铁锂类正极材料

锂离子电池是新一代的绿色高能电池,广泛用于各种便携式电动工具、电子仪表、摄录机、移动电话、笔记本电脑、武器装备等,被认为是 21 世纪对国民经济和人民生活具有重要意义的高新技术产品。

锂离子电池自商品化以来,正极材料的研究开发始终是人们关注的焦点。层状结构  $\text{LiCoO}_2$  是唯一商品化的正极材料,研究比较成熟,综合性能优良,容量较高,循环寿命长,但钴资源较缺且价格昂贵,毒性较大,存在一定的安全性问题,寻找性价比较高的正极材料是十分重要的研究课题。自 1997 年美国德克萨斯州立大学 Goodenough 等报道了磷酸铁锂能可逆嵌脱锂的特性以来,立即引起了人们极大的兴趣。这是由于在复合阴离子  $(\text{PO}_4)^{3-}$  的  $\text{LiFePO}_4$  结构中,用磷酸根替代氧离子使材料的三维结构发生了变化,P—O 共价键通过 P—O—X 诱导效应降低了氧化还原电对的能量,使其具有很好的电化学特性和热力学稳定性,目前橄榄石结构的磷酸亚铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )正极材料已成为国内外科学工作者新的研究热点<sup>[11-12]</sup>。磷酸亚铁锂(以下简称磷酸铁锂)正极材料结构稳定,在常压下的空气气氛中,即使加热到 200℃ 仍然是稳定的,且具有较长的循环寿命,进行 8 000 次高倍率充放电循环而不存在安全性问题;理论容量大(170 mAh/g),工作电压适中(3.4 V),平台特性好,电循环性能优良;能与大多数电解液系统具有良好的相容性,与碳负极材料配合时的体积效应好,存储性能好;而且资源丰富,成本低、毒性小,是一种有发展前途的环境友好的锂离子电池正极材料。

然而,磷酸铁锂正极材料也存在 2 个明显的缺点:一是电导率低,导致高倍率充放电性能差,实际比容量低;二是堆积密度低, $\text{LiFePO}_4$  理论密度为 3.6 g/cm<sup>3</sup>,目前商业化的磷酸铁锂产品的振实密度只有 1.2 g/cm<sup>3</sup>,比  $\text{LiCoO}_2$  (理论密度为 5.1 g/cm<sup>3</sup>,振实密度 2.0 ~ 2.4 g/cm<sup>3</sup>) 小得多,导致体积比容量低。这 2 个缺点限制了该材料的实际应用。目前采取的改进措施有:

(1) 使用导电剂修饰活性粒子,例如往磷酸铁锂颗粒内部掺入导电碳材料或导电金属微粒,或者往

磷酸铁锂颗粒表面包覆导电碳材料,提高材料的导电能力。所包覆的碳源主要有3类:无机碳如炭黑、石墨、碳素材料;有机碳如蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、碳凝胶等;聚合物碳源有聚丙烯酰胺、聚丙烯酸盐和聚苯胺等。

(2)采用离子掺杂以改善  $\text{LiFePO}_4$  的电子导电率,例如往磷酸铁锂晶格中掺入少量杂质金属离子,如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$  等,取代一部分  $\text{Li}^+$  的位置,使磷酸铁锂本征半导体转变为 n 型或 p 型半导体;或往磷酸铁锂中掺入  $\text{Mn}^{2+}$  等,取代一部分  $\text{Fe}^{2+}$  的位置,增大磷酸铁锂的晶胞参数,提高材料的导电性。

(3)优化合成工艺,采用“软化学”合成方法改善活性粒子的大小和形貌,从而改善磷酸铁锂的电化学性能。如采用溶胶凝胶法、液相共沉淀法、控制结晶法和微波固相合成等新工艺,合成球形、纳米和多孔磷酸铁锂。球形磷酸铁锂具有振实密度高,体积能量密度大,易于涂敷等优点;纳米、多孔磷酸铁锂能有效地提高活性粒子的表面积,增大活性粒子的有效电化学接触面积,改善活性粒子的电子传导率和离子传导率。

目前国外生产磷酸铁锂的厂商主要有美国的 Valence Technology、A123 Systems 和加拿大的 Phostech Lithium<sup>[12]</sup>,而且这些公司已在我国投资建厂,合作生产磷酸铁锂正极材料。Valence 在苏州已建立生产基地(威能),所生产的碳包覆磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ )正极材料主要委托国内一些企业生产电芯,然后由 Valence 包装成电池组出口到北美。A123 System 在常州和镇江分别建有设计能力为 1 000 t/a 磷酸铁锂正极材料生产厂,生产纳米级的  $\text{LiFePO}_4$  (粒径 < 20 nm)。Phostech 向中国台湾必翔公司提供生产电动轮椅车电池所用的磷酸铁锂正极材料,最近该公司计划投资 7 800 万美元在浙江平湖建立必翔电能(浙江)有限公司生产磷酸铁锂电池。

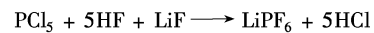
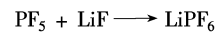
$\text{LiFePO}_4$  的合成方法比较多,主要有高温固相法、溶胶-凝胶合成法、水热合成法、液相共沉淀法、碳热还原法和微波合成法等。国内有许多科研院所和企业从事磷酸铁锂正极材料的研究开发,取得了可喜的进展。例如,韩恩山等<sup>[13]</sup>采用液相共沉淀法合成了磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )和磷酸铁锂掺碳( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ )复合正极材料,前者的振实密度可达  $1.58 \text{ g/cm}^3$ ,而  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  振实密度有所降低,但充放电平稳。与纯相  $\text{LiFePO}_4$  相比, $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  具有更高的放电比容量和循环性能,室温下以 0.05 C 和

0.1 C 倍率电流充放电,首次放电比容量达到  $158.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  和  $150.0 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ;充放电循环 20 次后放电比容量仍保持在  $154.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  和  $137.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。但目前国内仍未见诸工业生产的报道,应加大科研开发的力度和进程,使其尽快实现产业化。

## 2.2 六氟磷酸锂类电解质

目前广泛使用的锂离子电池一般均采用  $\text{LiPF}_6$  作为其电解质,因为  $\text{LiPF}_6$  的有机电解质具有良好的导电性和电化学稳定性, $\text{LiPF}_6$  在非水溶剂体系中的导电率比其他锂盐如  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  和  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  等均高。作为电解质, $\text{LiPF}_6$  的纯度要求特别高,其杂质质量分数(如  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HF}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等)要求在  $10^{-5}$  以下。

工业上, $\text{LiPF}_6$  通常由  $\text{PF}_5$  和  $\text{LiF}$  反应制备,采用无水氟化氢作溶剂;也可由  $\text{PCl}_5$ 、 $\text{LiF}$  和  $\text{HF}$  直接合成  $\text{LiPF}_6$ <sup>[14]</sup>,化学反应式为



该法反应易于进行,产品的结晶分离也较容易,是目前较为成熟的生产工艺路线。

由于  $\text{LiPF}_6$  可溶于低烷基醚,如甲醚、乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚等,而且醚类对设备和电池材料基本无腐蚀,因此,开发以醚类为溶剂的生产工艺,可能是较有开发价值的制备方法。目前研究开发的重点是寻找成本较低的相转化催化剂,使反应在温和的条件下进行,以节约能源,降低生产成本。

$\text{LiPF}_6$  作为锂电池电解质也有不足之处,主要是该产品极易吸潮,易水解产生有毒气体,安全性较差;同时工业合成有一定难度,产品提纯步骤复杂。为此,Merck 公司已开发出新型有机锂盐替代产品——氟烷磷酸锂<sup>[15]</sup>,其典型产品为  $[\text{Li}(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{PF}_6]$  和  $[\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]]$ 。对于氟烷磷酸锂可以看作是  $\text{LiPF}_6$  分子中的 2 个或 3 个氟原子被氟烷基取代后的产物,由于分子中引入了多个吸电子的氟烷基,使得分子中的 P—F 键更稳定,产品的化学稳定性和热稳定性好,不易发生水解;而且工业合成相对较简单,合成的锂盐可以是含有不同数目的氟原子的混合物,而且不需要分离纯化直接用于锂离子电池作为电解质<sup>[16]</sup>。

## 3 磷系生物医用材料

作为生物体部分功能或形态修复的材料称为生物医用材料(Biomaterials)。随着生物科学技术的

发展,人类物质文明的提高以及老龄化社会的到来,作为高新技术重要组成部分的生物医用材料进入了快速发展阶段,一个新的生物医用材料产业正在崛起,生物医用材料及其制品每年以高达 10% 的速率递增。据统计,近年来全世界需要进行人工关节移植手术者多达 15 万人,我国每年髌关节病患者高达 1 万多人。按照经济合作与发展组织(OECD)预测,到 2010 年生物医用材料产业的市场销售额将达到 4 000 亿美元,可以和药物市场销售额相媲美。

根据材料的组成和功能,磷系生物医用材料主要可分为两大类。

### 3.1 磷酸钙盐系列生物医用材料

以磷酸钙盐为基础的系列生物医用材料近 10 年来研究开发十分活跃<sup>[17-18]</sup>。这类磷酸钙盐材料具有良好的生物相容性、生物活性和骨传导性。其中,羟基磷灰石(HA)是构成脊椎动物和人体硬组织的无机成分,其 Ca 与 P 摩尔比为 1.67,与人骨一致,而且羟基磷灰石的生物相容性、界面生物活性均优于各类医用钛合金、硅橡胶和植骨用碳素材料,HA 植入人体能诱导周围骨组织的生长,与骨组织形成牢固的化学结合。 $\beta$ -磷酸三钙( $\beta$ -TCP)的物理性能、机体亲和性、可溶性、生物降解性等与羟基磷灰石(HA)最为相似(见表 1)。其生物相容好,最终可转化为 HA,加工成型容易,操作使用方便;生物化学性能稳定,在人体环境中逐步被组织吸收可与宿主骨发生化学性结合,并产生骨质再生的效果,骨传导性良好,使用寿命长,已成为新一代的人体硬组织修复材料。

表 1  $\beta$ -TCP 与 HA 的性能比较

性能	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	水溶性	耐压强度/ MPa	弯曲强度/ MPa
HA	3.16	微溶	490.30 ~ 882.60	196.10
$\beta$ -TCP	3.07	微溶	451.11 ~ 676.66	137.29 ~ 156.91

(为 HA 的 2 倍)

根据材料的组成,目前已商业化的磷酸钙盐类生物医用材料可分为 4 类:①羟基磷灰石  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ;② $\beta$ -相菱形晶体磷酸三钙 [ $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 简称为  $\beta$ -TCP];③两相磷酸钙(简称为 BCP,即 HA 和  $\beta$ -TCP 的混合物);④钙不足磷灰石(简称为 CDA,即 Ca 与 P 摩尔比小于 1.67),详见表 2 所示。

作为生物医用材料,磷酸钙盐系列主要用于人造齿根、人造颌骨、人造鼻软骨以及疾病引起的骨质

表 2 目前已商业化的磷酸钙盐系列生物医用材料<sup>[17]</sup>

材料组成	商品名称(生产厂商)
钙不足磷灰石(CDA)	Osteogen(Impladent, NY)
羟基磷灰石(HA)	Ostegraf(Ceramed, CO)
	Bioroc(Depuy-Bioland, France)
HA/聚乙烯(PE)	HAPEX(Cyrus, TN)
HA/石膏( $\text{CaSO}_4$ )	Hapset(LifeCore, MINN)
珊瑚藻羟基磷灰石(由珊瑚获得)	Interpore, ProOsteon(Interpore, CA)
牛骨磷灰石(未烧结)	BioOss(EdGeitslish, Switzerland)
牛骨磷灰石(已烧结)	Endobon(Merck, Germany)
	Ostegraf-N(Ceramed, CO)
$\beta$ -磷酸三钙( $\beta$ -TCP)	Vitoss(Orthovita, PA)
两相磷酸钙 BCP(HA + $\beta$ -TCP)	MBCP(Biomatlante, France)
	Triosite(Zimmer, IN)
	Osteosynt(Einco Ltd., Brazil)
	Tribone(Stryker, Europe)
BCP/骨胶原	Allograft(Zimmer, IN)
BCP/纤维蛋白	Tricos(Baxter BioScience, France)
BCP/硅	FlexHA(Xomed, FL)
CHA/骨胶原	Healos(Orquest Inc., CA)

移植和修复,骨质组织工程的支架,也用于钛和钛合金嵌入的表面涂层以促进磷酸钙盐的生物活性与钛强度的结合等<sup>[17]</sup>。针对磷酸钙类生物材料的力学性能低、抗折强度小、脆性高等缺点,近年来,人们已研究开发出磷酸钙盐类生物复合材料<sup>[18-19]</sup>,即通过对 HA 等与有机物的复合来改善 HA 等生物材料的强度和韧性,这类有机物可分为 2 类:一类是人工合成的有机物,主要包括聚乳酸(PLA)、聚乙烯(PE)、聚己丙酯(PCL)和聚酰胺(PA)等;另一类是天然有机物,主要有骨胶原(COL)、壳聚糖(CS)和明胶等。尤其是骨胶原-HA 生物复合材料和具有治疗功能的 HA 生物复合材料倍受瞩目。

磷酸钙类系列生物医用材料原料易得,合成工艺技术不太复杂,主要制备方法有固相法、溶胶-凝胶合成法、水热合成法、液相沉淀法和微乳液法等<sup>[20]</sup>。尤其是近年来将微波化学合成技术和超声化学合成技术引入磷酸钙盐生物材料的合成中,形成了微波固相合成法和超声液相合成法,这些方法不仅可以实现过程的强化,而且能极大地提高合成效率和产品质量。

### 3.2 聚磷腈系生物材料

聚磷腈是骨架由磷和氮原子交替排列形成的一系列高聚物,可用通式  $[\text{NPX}_2]_n$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{R}, \text{OR}$ 、

NHR等)表示。由于拥有无机主链,在侧链上又有各种取代的有机基团,从而使它兼有无机和有机聚合物的性能。聚磷腈结构的多样性导致性质的多功能性,侧链的多种有机取代物赋予聚磷腈化合物新奇优良的特性,引入不同的侧链基团可以制备具有

各种功能的磷腈高聚物,它们可以是亲水的或是亲油的,可以是导体、半导体或是绝缘体,也可以是具有生物活性或是生物惰性的<sup>[21]</sup>。迄今人们制备了数以百计的各种聚磷腈化合物,表3列出了部分聚磷腈及其功能材料的特性和用途<sup>[22]</sup>。

表3 聚磷腈的特性和用途

聚磷腈	特性和用途
$[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_n$	微晶高聚物, $T_g = -76^\circ\text{C}$ , 低温弹性体
$[\text{NP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_n$	微晶高聚物, $T_g = -84^\circ\text{C}$ , 低温弹性体
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	$T_g = -66^\circ\text{C}$ , 阻燃、化学稳定性好、成膜、纤维聚合物
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$	阻燃、成膜聚合物
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	能与很多金属盐类形成配合物、固体电解质
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	水溶性、成膜聚合物、固体电解质
$[\text{NP}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_n$	光敏性聚合物
$[\text{NP}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_2]_n$	液晶功能材料
$[\text{NP}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} )_2]_n$	阳极膜材料
$[\text{NP}(\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_n$	亲水性、药物载体、生物医学材料
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$	反应型阻燃剂
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br})_2]_n$	成膜聚合物、阻燃防火性能优良
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]_n$	耐油和化学药品、抗疲劳、 $T_g = -77^\circ\text{C}$ , 良好低温弹性体
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]_n$	化学稳定性好、 $T_g = -27^\circ\text{C}$
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5)]_n$	非卤阻燃剂(极限氧指数 $\text{LOI} = 44$ )、低温弹性体、 $T_g = -68^\circ\text{C}$
$[\text{NP}(\text{NHCH}_3)(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_n$	生物膜材料
$[\text{NP}(\text{glucose})(\text{OR})]_n$ ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CF}_3$ )	生物医学材料

聚磷腈作为高技术材料除在航空航天、军事工业、石油化工、新型功能材料科学等领域具有重要的应用外,聚磷腈生物医用材料是目前人们极感兴趣的研究新领域,其重要应用表现在<sup>[21,23]</sup>:

(1)将生物活性基团(如甾族化合物、葡萄糖、甘氨酸酯等)连接在磷腈聚合物上制成生物医学高分子材料,可以解决人造生物医学材料的生物相容性问题。例如,用 $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_x(\text{NHCH}_3)_y]_n$ 和 $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_x(\text{NHCH}_3)_y]_n$ 等聚氟代烷氧基磷腈和聚芳氧基磷腈制造人造心脏瓣膜、人造血管、人造皮和人体其他代用器官,既有良好的生物相容性,又比聚四氟乙烯具有更高的抗血栓性。

(2)以 $[\text{NP}(\text{NHR})_2]_n$ 和 $[\text{NP}(\text{OH})(\text{NRR}^1)]_n$ 等类型的水溶性和水不溶性,但能使生物降解的磷腈聚合物作为药物、酶和其他生物活性剂的载体,有利于药物到达体内指定的位置,控制药物的释放,使之长效平和;同时载体缓慢降解的产物为无毒的小分子如氨基酸酯、磷酸盐等,排出体外后对人体不产生任何副作用。

(3)将含胺基的聚磷腈和某些金属络合物如顺铂络合物结合,可作为抗癌活性药物或直接合成聚磷腈抗肿瘤药物,以提高治疗效果,减少药物的副作用。

(4)将磷腈聚合物与其他聚合物进行共混或接枝共聚,作为新型的组织工程支架材料;也可作为外科手术植入装置和组织修复引导支架,以用于相关疾病的治疗。

## 4 磷酸盐光学材料

### 4.1 磷酸盐非线性光学材料

磷酸氧钛钾( $\text{KTiOPO}_4$ , KTP)晶体是20世纪70年代发展起来的晶体材料,具有较大的非线性光学系数,约为KDP的15倍,抗激光损伤阈值较高,容许温度和角度都大,化学稳定性好,不溶于水,机械强度适中,易于进行光学加工,是一种优质的晶体材料。其缺点是 $1\ \mu\text{m}$ 以下波段不能实现二次阶波产生的相位匹配。它是 $1\ \mu\text{m}$ 以上近红外激光倍频应用的优选材料,可作为高、中、低功率器件,特别是

作为中等功率近红外激光倍频器件的最佳材料,也可作为低功率蓝、绿光源的重要材料。此外,由于 KTP 晶体电光系数大、介电常数小,在电光材料应用方面很有吸引力,作为光波导器件具有良好的应用前景。

#### 4.2 磷酸盐激光玻璃

掺钕磷酸盐玻璃具有受激发射截面大、发光量子效率高和非线性折射率低等优点。通过调整玻璃组成还可获得折射率温度系数为负值、热光稳定的玻璃。典型的磷酸盐激光玻璃体系有 BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 K<sub>2</sub>O-BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等。中国的 N<sub>21</sub> 和 N<sub>24</sub> 型激光玻璃就是分别以此为基础,已用于高功率激光系统中。

磷酸盐玻璃还是高浓度钕激光玻璃的基质。在掺钕磷酸盐激光玻璃中,随基质中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的增加,Nd<sup>3+</sup> 浓度猝灭效应减弱。根据这一现象,已研制出组成为 LiNd<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 的高浓度钕激光玻璃。而且掺 Nd<sup>3+</sup> 氟磷酸盐玻璃较其他玻璃具有更低的非线性折射率,并保持较高的受激发射截面和高的量子效率,更适合用于高功率的激光系统,主要体系有 AlF<sub>3</sub>-RF<sub>2</sub>-Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-(NaPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 等(R 表示碱土金属)。

#### 4.3 磷酸盐玻璃光导纤维

磷酸盐玻璃光导纤维是一种具有重要应用前景的短程光导纤维,其芯子和包层分别由化学组成(质量分数)为 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 51.5%、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30%、GeO<sub>2</sub> 18.5% 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 55%、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30%、SiO<sub>2</sub> 15% 的玻璃构成。加入 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能大幅度提高磷酸盐玻璃纤维的耐化学腐蚀,使其与石英玻璃相近。该光导纤维的损耗对 1.1 μm 波长的光波是 2.5 dB/km,对 0.85 μm 波长的光波是 5.8 dB/km。这些数值虽然比石英玻璃纤维稍大一些,但是其数学孔径大,造价低,原料易得。

#### 4.4 磷酸盐荧光材料

磷酸盐荧光材料的主要品种见表 4<sup>[24]</sup>。其中卤磷酸钙最为重要,它是由氟氯磷灰石掺入少量激活剂 Sb、Mn 构成。当激活剂 Sb<sup>3+</sup> 吸收激发能后,将一部分能量以光辐射形式放出,另一部分转给 Mn<sup>2+</sup>,使 Mn<sup>2+</sup> 产生辐射。总的辐射取决于两种激活剂的特性,并伴随它们相对比例的变化而改变。若仅掺 Sb<sup>3+</sup> 时,在可见光区只产生主峰为 480 nm 的蓝带辐射;当加入 Mn<sup>2+</sup> 后,Sb<sup>3+</sup> 的蓝光受到抑制,并产生第 2 带,峰值约为 580 nm;改变 Mn<sup>2+</sup> 量可使荧光材料发光颜色从蓝色变到橙黄色。在组成中以 Cl<sup>-</sup> 置换 F<sup>-</sup>,可使发光向长波区方向移动,由此可制备出多

种卤磷酸钙荧光材料。这类荧光材料原料易得,性能稳定,光效高,生产工艺易于控制,安全无毒,已大量用于白色荧光灯。

表 4 主要磷酸盐荧光材料

组成	发光带/nm	光色	用途
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Ce	360	紫	紫外荧光灯
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Ce,Mn	360,650	红	荧光灯
β-Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Mn	638	红	阴极射线管
(Ca,Zn) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Ti	325	紫	荧光灯
(Sr,Mg) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Sn	630	橙红	一般水银灯
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CaF <sub>2</sub> :Sb	480	蓝白	荧光灯
3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CaF <sub>2</sub> :Sb,Mn	490,580	白	荧光灯
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Dy	480,576	白	阴极射线管
Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu	420	强蓝	重氮晒图灯
Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Sn	462	蓝白	高演色灯
(Sr,MG) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu	390	紫,蓝	重氮晒图灯

### 5 磷系阻燃剂及其阻燃材料

随着各国工业化进程的加快,高分子合成材料在各领域、各部门大量广泛应用,既给人们的生产和生活创造了巨大效益与方便,也带来了潜在的火灾安全问题。为了减少火灾的发生,世界各国都在大力研究开发和应用阻燃剂及阻燃材料。目前全球阻燃剂市场消费量达到 145 万~155 万 t<sup>[25]</sup>,而美国阻燃剂的消费量占其中的 1/3 以上。在美国阻燃剂的消费中,磷系阻燃剂发展最快,2006—2011 年年均增长率达到 4.1%,远高于阻燃剂市场消费量的年均 3.0% 的增长率。磷系阻燃剂及其复合系列具有优良的阻燃性能,而且低烟、低毒、无腐蚀性气体产生,适应阻燃剂及其阻燃材料技术绿色化的发展需要,已成为当今世界阻燃剂发展的主流,其市场销售额占整个阻燃剂销售总额的 23% 以上<sup>[26]</sup>。

在磷系阻燃剂中,无机磷阻燃剂的主要品种有红磷、磷酸铵盐和聚磷酸铵(APP);有机磷阻燃剂包括磷酸酯、亚磷酸酯、磷酰胺和 ■ 盐等系列,其中磷-氮系阻燃剂、高分子质量的磷酸酯类阻燃剂和复合型磷系阻燃剂将是阻燃剂发展的重要方向之一<sup>[27]</sup>。

例如,聚合型有机磷系阻燃剂已成为研究开发的热点,相继出现了一系列安全高效、相容性好、稳定性高的大分子质量或聚合型有机磷系阻燃剂。美国 Great Lake 公司生产的 CN-1197 系季戊四醇基磷酸酯阻燃剂,可用于环氧和不饱和聚酯树脂等高分子材料的阻燃。Supresta 公司开发的阻燃剂 Fyrol PNX 系低聚合磷酸酯,含磷量高达 19%,挥发性低,

安全性好,是聚氨酯类合成材料的良好阻燃剂,已在美国、西欧和亚洲国家登记注册<sup>[28]</sup>。

近年来,Ticona 和 Clariant<sup>[29]</sup>开发出新型的烷基次膦酸盐及其阻燃材料,大量用于电子和电器工业,是新一代的绿色磷系阻燃剂。烷基次膦酸盐结构式如图 1<sup>[29]</sup>所示,式中 R = 烷基, M = Zn、Mg、Al、…等。由于烷基次膦酸盐金属盐是具有类盐结构的化合物,热稳定性强,在 350℃ 高温下仍保持稳定。分子中 P—C 键结合牢固,有助于水解稳定性;金属阳离子的存在可以防止阻燃剂遇热挥发损失,这些金属阳离子(如镁、铝、锌等)的盐同样具有较好的抑烟作用。因此,烷基次膦酸盐阻燃性能优良,达到 UL 94 V-0 试验要求,大量用于热塑性塑料(如 PBT、PET 等)、聚酰胺以及弹性体材料的阻燃,特别适用于薄壁电子元器件、透明制片和薄膜<sup>[30]</sup>。而且这类新型磷系阻燃剂具有无卤、无红磷、无腐蚀性气体产生、机械电子性能优良,既适用于激光打标,又能用于高温无铅焊接。符合欧盟 RoHS 和 WEEE 指令要求,具有广阔的发展和应用前景。

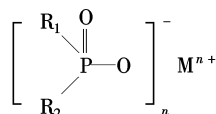


图 1 烷基次膦酸盐的化学结构

综上所述,磷系新材料是一大类高技术含量、高市场需求、高附加值的精细磷化工产品,也是国际上高新技术竞争的重要领域。随着我国磷化工的快速发展和多产联合平台的建立,以及国际磷化工中心逐步向我国转移,我们应该在做大做优基础磷化工产品的同时,适时地大力发展高端磷化工产业,瞄准和跟踪当今国际磷化工发展的新态势,加强自主创新,坚持深加工、精细化,走新型磷化工发展之路,以期做精做强。

### 参考文献

- [1] 贡长生.技术创新和循环经济:我国磷化工可持续发展的必由之路[J].现代化工,2008,28(3):6-12.
- [2] 肖立华,曾波.电子级磷酸的研究进展[J].云南化工,2007,34(6):60-63.
- [3] 欧阳贻德,唐正姣,王存文,等.电子级磷酸的制备与研究进展[J].现代化工,2009,29(3):22-26.
- [4] 石川贤一,横井敬三,竹内宏介,等.高纯度磷酸及其制造方法:中国,1717366A[P].2006-01-04.
- [5] 吴展平.超高纯磷酸的生产方法:中国,1724341A[P].2006-01-25.
- [6] Yamazaki Y, Sato G, Muramatsu N. Preparation of high-purity phosphoric acid:JP,03237009[P].1991-10-22.
- [7] Masatomi T, Hikita S, Kijima S. Manufacture of high-purity phosphoric acid:JP,3002196[P].2000-01-24.
- [8] Kim Cheol Ung, Kim Gwang Ju, Kim Jae Gyeong, et al. Method and apparatus for manufacturing high purity phosphoric acid crystal:KR,2003042108[P].2003-05-28.
- [9] Maejima K, Miyabe S, Nakajo M. High-purity phosphoric acid and manufacture method of same:JP,2006321677[P].2006-11-30.
- [10] Friger C, Attolini G, Bosi M, et al. Detection of the interlayer at the GaAs-on-InGaP interface in MOVPE InGaP/GaAs the dark field method[J].J Mater Sci:Mater Electron,2008,19:S107-S110.
- [11] Xu Zhihui, Xu Liang, Lai Qiongyu, et al. Microemulsion synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C and its electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion cells[J].Materials Chemistry and Physics,2007,105:80-85.
- [12] 赵新兵,谢健.新型锂离子电池正极材料 LiFePO<sub>4</sub> 的研究进展[J].机械工程学报,2007,43(1):69-76.
- [13] 韩恩山,冯智辉,魏子海,等.共沉淀法合成磷酸铁锂掺碳复合正极材料[J].无机盐工业,2008,40(1):22-25.
- [14] ULSAN Chemical Co Ltd. Manufacturing method for lithium hexafluorophosphate:US,6387340[P].2002-05-14.
- [15] Schmidt M, Heider U, Kuehner A, et al. Lithium fluoroalkylphosphates: A new class of conducting salts for electrolyte for high energy lithium-ion batteries[J].Power Sources,2001(97/98):557-560.
- [16] 曹梦,韩长秀,李利芳,等.氟烷基磷酸锂的制备技术[J].化工新型材料,2005,33(6):15-17.
- [17] LeGeros R Z. Calcium Phosphate-Based Osteoinductive Materials[J].Chem Rev,2008,108(11):4742-4753.
- [18] 殷海荣,林社宝,于成龙,等.纳米羟基磷灰石与有机物复合的研究进展[J].化工新型材料,2008,36(12):17-19.
- [19] Wang H, Li Y B, Zuo Y, et al. Biocompatibility and osteogenesis of biomimetic nano-hydroxyapatite/polyamide composite scaffolds for bone tissue engineering[J].Biomaterials,2007,28(22):3338-3348.
- [20] 贡长生,张克立.新型功能材料[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [21] Allcock H R. Inorganic and organometallic polymers[J].ACS Symposium, Series,1988(360):350-267.
- [22] 贡长生.聚磷腈的合成化学[J].弹性体,1998,8(3):57-62.
- [23] 邓林,蔡晴,金日龙.聚磷腈改性及其生物医学应用[J].化学通报,2007,(4):264-269.
- [25] 熊家林,刘钊杰,贡长生.磷化工概论[M].北京:化学工业出版社,1994.
- [26] Mauerer O. Organophosphorus compounds for increased fire safety needs[J].Speciality Chemicals Magazine,2007,27(4):34-35.
- [27] 贡长生,单自兴.绿色精细化工导论[J].北京:化学工业出版社,2005.
- [28] Blundell C, Wuestenenk J. New developments in phosphorus flame retardants[J].Speciality Chemicals Magazine,2005,25(7):40-41.
- [29] Kull H. Celanex XFR: Flame retardancy without bromine[J].Speciality Chemicals Magazine,2007,27(4):36.
- [30] Horold S. Safety for thermoplastics[J].Speciality Chemicals Magazine,2008,28(9):28-30. ■