

# 无机材料研究工作展望

高海春

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部,西安 710043)

**摘要:** 无机材料在国民经济和国防建设中占据重要地位。此文以盐湖资源为依托,以市场为导向,综合和展望固体电解质、复合氧化物敏感材料与化学传感器、晶体材料、特种精细化学品和功能化合物的研究与应用开发。

**关键词:** 材料;功能材料;盐湖

**中图分类号:** TB33      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1008-858X(2000)01-0053-05

材料,即直接能做成物件服务于人的物质,人们每每都在接触和应用,对它并不陌生。实际上,材料乃是人类社会赖以生存和进步的物质基础,是世界文明得以继续发展的关键。现在人们把能源、材料和信息看成是现代文明的三大支柱,但能源和信息的发展在很大程度上却是依赖于材料的进步。材料的品种、产量和质量标志着一个国家的现代化水平。在金属材料、有机高分子材料和无机非金属材料三大类材料中,无机非金属材料不仅是人类认识和应用最早的材料,而且因其具有金属材料和高分子材料所无法比拟的优异性能,在现代技术中占有越来越重要的地位;一些新技术领域的兴起,要求越来越多具有特殊性能的无机非金属材料。当前无机非金属材料的重要发展方向是:结构材料(高温工程陶瓷)向高比强、高耐磨、高耐腐蚀、高韧性发展;各种功能材料(电、光、声、磁及化学等功能)向更具优异功能特性的方向发展;功能材料大都与能源开发及信息技术有关,是一类品种繁多、应用广泛的无机非金属材料。本文谈及的就是与盐湖资源相关的这类无机非金属功能材料。

## 1 开展以材料为目标的深层次研究

材料研究涉及的学科广,应用性强,难度也大,这是它的特点。固体无机化学是无机材料研究的重要理论基础。它主要研究固体物质(材料)的制备、化学组成、结构、形态与基本物理化学性能,甚至深入到电子结构的层次上去研究(因此也有“物理无机化学”学科之说),探索固体物质作为材料应用的可能性,它本身就是化学与物理学紧密结合的一门新的边缘学科。固体无机化学的发展和无机固体化合物的合成,不断地为能源、信息和环保等领域提供各种新材料。某一化合物总要有—特定的形态才能应用,而有些物质也只有具有某种特定结构和形态才有

收稿日期: 1999-10-15

作者简介: 高海春,男,59岁,研究员。主要从事固体无机化学和无机功能材料研究。

特殊性能和特殊用途,这是显见的,所以搞材料还有材料工程学方面的工作,即解决如何将固体物质制成可实际应用的材料或器件,使之具有指定的形态和设定的结构和性能的问题,如单晶体、超细粉末、非晶态(无定形)、薄膜、纤维……。

现在,材料(和精细化学品)研究成了热点,竞争也是激烈的。功能材料(及精细化学品)品目繁多,五花八门,回旋余地大,新型功能材料层出不穷。我们可以相应确定自己的战略目标,扬长避短,发挥优势。通过适当组织力量,创新思维,勇于实践,也能形成拳头产品和自己的特色,特别是能发挥地域资源优势的那些领域,比如锂、镁及其化合物及有关材料。中国 2/3 的锂在盐湖中,对于专以盐湖资源开发利用为对象的研究群体而言,面对有“能源金属”和“工业味精”美誉、应用价值日益重要的锂及其化合物的研究和开发,应当和必须有所作为,其关键在创新。建立相应的化学制备手段和装置,建立和添置必要的现代物理分析测试手段和仪器(设备),如高温高压等极端条件下的制备装置,固体化合物结构、形貌测试仪器等;开展以材料为目标的合成方法、制备工艺及物性和应用研究,特别是中近期应用研究(包括应用基础研究)。

## 2 重点研究领域

围绕盐湖资源综合利用,中科院青海盐湖研究所已在无机制备化学和专用化学品合成方面做过一些工作。几个重点研究领域为:

### 2.1 固体电解质(快离子导体)及其应用

固体电解质又叫快离子导体,是近十几年来发展起来的一类新型固体材料。由于“非核能能源”技术发展的需要,新能源系统如高温燃料电池、高能量密度蓄电池等的设计与开发均与这类固体电解质材料的发展有密切关系,因而引起人们的极大关注。当前,这类材料的研究成为国际上固体材料研究的一个最为活跃的领域,并已发展成为单独学科“固态离子学”(“Solid State Ionics”)。这类材料的研究,包括制备、固相反应、离子扩散与迁移等。无论对实用材料(化合物)开发应用,还是对固体无机化学、固体电化学学科都有十分重要的意义。固体电解质从应用角度讲,其研究重点是碱金属(锂)离子材料。我国盐湖有丰富的锂资源,锂质量轻,具有优良的电性能和其他性能,锂及锂盐在未来的能源开发和电子技术中将起着非常重要的作用。目前,可以探索新的性能较好的锂固体电解质材料,以中科院青海盐湖研究所多年从事锂盐研究为基础,系统开展锂盐及含锂多元复合化合物(化学计量的和非化学计量的)制备反应、化学组成、固体结构、结构缺陷(掺杂及空穴)以及基本物理化学性能及应用的研究工作,直接为锂电池及离子器件的开发服务。值得注意的方面是:

(1) 多元复合化合物及固溶体。这是个极为广泛的领域,也是固体无机化学家和材料学家们看好的领域。如具尖晶石结构的  $\text{Li}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Fe}, \dots$ ), 在  $200^\circ\text{C}$  以上,离子电导率大于  $10^{-2} \text{ S/cm}$  量级;  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{VO}_4$  固溶体及  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{PO}_4$  固溶体快离子导体等都是好的例子。这类化合物一般制备容易,价格低廉,是人们研究的重要对象,目前正向多元化合物扩展。相图研究,特别是高温相图研究是这一工作的理论基础,有助于发现新的化合物和快离子传导相,有助于发现新的导体材料和其他类型的功能材料,如声、光、电、磁等功能材料。

(2) 复合材料。主要有有机聚合物—锂盐络合物。近年由于新的聚合物的合成和低晶格能锂

盐的制备及它们的络合形成,使这类聚合物(Polymer)离子导电性能和机械性能有数量级的提高,被认为是最有希望的锂快离子导体材料,可望在全固态二次锂电池产业中实际应用,我国“863”和中科院重点项目中均列有此内容。其中一些低晶格能锂盐的合成与制备,如  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{P}$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO})_2$  等,应该是我们结合盐湖工作的内容。

(3) 非晶态  $\text{Li}^+$  离子导体。非晶态材料的电导率比相应的晶态材料高,目前最好的硫化物锂玻璃,如  $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ (或  $\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ ……),室温电导率已达  $10^{-3}\text{S/cm}$  以上,是迄今发现的电导率最高的  $\text{Li}^+$  离子导体。我们首次制得的硫氧化物玻璃态  $\text{Li}^+$  导体材料,以及进行的有关 NMR XPS IR 等结构研究及晶化研究结果,受到了国际同行的关注。非晶态  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{V}_2\text{O}_6 \cdot x$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{I}_2$  等是好的锂离子电池电极材料,并已有应用。

(4) 插层化合物。主要是  $\text{Li}^+$ —过渡金属插层化合物,如过渡金属硫属化合物  $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  及  $\text{FePS}_3$  等;过渡金属氧化物如  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  等。这是一类离子—电子混合导体,主要作二次锂电池正极活性物,其应用也往往与电极过程一起研究,这方面的工作国内开展的较晚。中科院青海盐湖研究所 1990 年开始的  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{O}$  体系化合物研究在国内比较早,合成的插层化合物  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  电极有较高的比容量 ( $130\text{mAh/g}$ ) 和较好的可逆性,这也是目前公认较好的高压锂电池正极材料之一;我们用 Sol-Gel 法制备的超细晶尖晶石  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  正极材料比容量已达  $130\text{mAh/g}$ ,作为价格低、少污染的新一代锂离子电池正极材料,更深入细致的性能改进研究工作正在进行,并正向实用化目标推进。人们企望的比容量高的锂锰氧化物正极材料,即层状结构的  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,已合成成功,通过修饰稳定其结构的研究工作正在取得效果。值得指出的是,这类插层化合物材料除了作蓄电池电极外,还可利用它的传质功能作为离子交换材料,如缺陷尖晶石锂锰氧化物  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (即  $\text{Li}-\text{MnO}_2$  锂离子筛)就是一例。我们用特殊的溶胶—凝胶法制得的高容量球形  $\text{PolyM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  复合物锂离子筛,其锂交换(吸附)容量已达  $40\text{mg/g}$  以上,有希望取得实用上的进展。另一方面,对插层化合物(二维层状,立方等)的制备、结构、性能研究既是应用(研究)必不可少的环节,也丰富了固体无机化学学科内容。锂快离子导体的主要应用在于锂电池。一是作储能和动力电源的高能量密度二次电池,兆瓦级的电池组已在欧洲试验运行;二是微功率电池,主要用于微功率电子器件如手表、计算器中。中科院青海盐湖研究所在电化学和电池开发研究,特别是微功率电池方面有一些基础,当前应特别注意锂离子电池的研究与开发,结合相关材料研究,创造条件开发出产品。锂离子电池是当前便携式电子器件如移动电话、便携式摄像机、笔记本电脑等的理想电源,近期市场前景十分看好,也是电动汽车动力电源的有力竞争者,是国际科技界和电池界研究开发的重点和热点,各国异常重视。关键是相关材料的研究和开发。锂快离子导体另一方面的应用是电化学离子器件,如记忆存储器,电化学传感器及双电层电容。后者用于计算机作后备电源。这方面工作目前国内开展的不多。其次,锂快离子导体作为离子选择性透过膜,即利用固体电解质的传质功能,既可作电解池隔膜,用于电解生产,也可作离子交换膜材料,用于分离提取工艺。此外,离子筛吸附剂及卤水提锂工作,无论就功能材料研究而言,还是就分离提取(纯化)技术而言都应给以极大注意。离子交换和吸附是公认有效的稀散元素分离提取技术之一,而有用稀散元素(如  $\text{Li}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{Sr}$  等)分离提取也绝不能单依靠某一种技术。

## 2.2 复合氧化物敏感材料与化学传感器

日本将敏感材料(和器件)与大规模集成电路列为今后优先发展的材料之首。这一类用于信息感知和采集的材料主要是(非化学计量的)复合氧化物,以及其它复合物半导体陶瓷。这类材料千变万化,性能各异,功能多样。通过控制材料的微细结构,采用超细粉技术,以提高气敏元件的灵敏性和选择性是目前最重要的研究课题。由于材料发展的需要,国外的基础研究工作已展开,报导甚多。其重点是:

(1) 研究新的气敏半导体材料(半导体),探索新的制备工艺,扩展新的应用范围。注重环境有害气体,如  $\text{NO}_x$  的敏感材料研究;开展高性能超微细粉末(纳米级)材料的制备及新型复合氧化物气敏材料研究。建议在中科院青海盐湖研究所建立超微细粉研究制备手段和成膜技术设备(如  $\text{Sol-Gel}$  法,  $\text{CVD}$  设备),研究超微粉(纳米粉)制备新工艺,特别是软化学工艺。超微粉不仅能做气(湿)敏材料,在其它功能电子器件中亦日显重要。

(2) 开展材料本身的应用基础研究。如组成、结构、导电机理、敏感过程机理研究;元器件制备过程中的物理化学基础、显微结构、表观形貌、表面修饰及控制、表面吸附及催化特性研究等。

(3) 多功能敏感材料研究及元器件开发。如湿气敏、光敏、压敏材料等,研究多功能材料的复合和元件集成。这类传感元器件灵敏度高、结构简单、使用方便、价格便宜、可集成化。目前正往低能耗方向发展。在常温下用于家庭和办公场所可燃气体报警、火灾和烟雾报警的元件和传感器是近几年开发的热点,应用前景广阔,国内市场也正在启动,要从材料到成品器件(再配以信息处理)系统开发才能有出路。将报警(传感)与转化处理一体进行,如汽车空燃比控制、汽车尾气检测与处理等。

## 2.3 晶体(须)生长与晶体材料

人工晶体是一类用途广泛的多功能新型无机材料,也是现代技术中不可缺少的重要功能材料。因有压电、电光、声光、热电、磁光、激光等功能,是发展电子、激光、红外、声表面波等技术不可少的材料。如  $\text{Nd-YAG}$  红宝石、 $\text{BiGeO}_4$ 、 $\text{KDP}$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{BaB}_2\text{O}_4$  等,国内特别是中科院均有产品面市。但品种不全,水平不够高,应用不广泛。人工晶体是国家优先发展的重点功能材料之一。结合盐湖资源特点,硼酸盐系列晶体是很广阔而又有前途的研究开发领域。

关于硼酸盐晶体,中科院物构所陈创天等人根据非线性光学效应的离子基团理论,在探索新的非线性光学晶体方面做了很好的工作,认为平面环状结构的硼酸盐化合物具有产生大的倍频效应的结构条件,同时又具有好的物理化学性能及光学均匀性。依此找到的  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  晶体( $\text{BBO}$ )、 $\text{LiB}_3\text{O}_5$  晶体( $\text{LBO}$ )性能大大优于脲素单晶体,得到国际上的认可,并已打入国际市场。其它如非线性光学晶体三硼酸锂铯、硼酸锂铯、硼酸铍铯、压电晶体四硼酸锂,电光晶体四硼酸铅,激光晶体掺  $\text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Er}$  的硼酸铝钇系列晶体等都有研究报道,并预期有好的应用前景。硼酸铝  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  有可能作为高稳定性的高效三基色发光材料基质得到应用。盐湖研究所的硼酸盐化学研究有相当基础,在此基础上进行一些较系统的、材料目标明确的定向研究,如合成、单晶生长、结构及晶体物理等方面的工作是可行和必要的。可以结合水盐体系的工作先建立水溶液法,以后逐步建立水热法、熔融提拉法等单晶生长技术及装备。近几次 IUPAC 会上也显示了国际上颇为重视多元复合化合物单晶的研究,以开发多功能晶体。

从盐湖天然资源出发开展的晶须材料制备方面研究工作,如  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  晶须、 $\text{MgO}$  晶须、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_6$  晶须、碱式硫酸镁 (MOS) 晶须等制备已有了好的开始。晶须作为高强度轻质合金、工程塑料及建材等的添加剂有诱人的应用前景。 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  晶须的工程化中试已通过鉴定,有希望工业化生产。

#### 2.4 特种精细化学品(专用化学品)和功能化合物

精细化工及技术被视为一个国家综合技术水平的标志。有关精细化学品种、产量、应用,我国是较落后的。不仅品种少(不到美国的 1/8),产量和应用更少,但这也给我们提供了更多的机遇。为推动我国专用化学品和精细化学品的研制和开发,国家已单设有“专用化学品专项”项目申报口和研发资金,可供单独申请项目和经费。锂及它的化合物用途越来越广泛,我国锂化合物产品品种少,应用不广。锂化合物的合成及应用研究,中科院青海盐湖研究所基础,有望形成优势。我们有得天独厚的资源优势,但更要形成我们特有的技术优势。如  $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  等  $\text{Li}^+$  导电锂盐,都是国际市场非常走俏、价格很高的化学品,这在锂电池行业蓬勃发展的今天,似乎更该引起我们的重视。倍受国际学术界广泛关注的  $\text{C}_{60}$  的金属 (Li、Rb、K、Mg 等) 掺杂物等功能化合物也应引起注意。锂的研究战略是:通过基础研究和技术开发创造条件,逐步建立以青海丰富锂资源为依托的高品质电池用锂盐制备研究与开发基地和其它锂(功能)产品发展基地。要特别注重信息、销售和市场预测工作,这一点对化学品开发尤其重要。

除了锂盐等功能化合物外,饲料及食品添加剂,水处理剂(消毒、阻垢、缓蚀、絮凝),油田化学品及电子化学品等,特种材料如阻燃剂、灭火剂、涂敷及清洗剂、泡沫(纤维)玻璃、贮能(热)和生氧剂……甚至包括一些特殊或特纯化学试剂,也应是涉足的范围。如  $\text{NaCl}$  捕收剂、 $\text{LiBr}$  致冷剂、 $\text{NaBrO}_2$  棉毛处理剂、硼酸铵、硼酸锌阻燃剂等。看准市场,严格论证,恰当组织,择优支持。

精细化学品(专用化学品)及功能材料的范围较难界定,新品种更是层出不穷。与大化工比起来,通常产量小,规模小,看起来有些零碎,但都有很高的技术含量,所以技术附加值高,并能有很好的经济效益。

## Outlook of the Research for Inorganic Materials

GAO Hai chun

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043*)

**Abstract** Inorganic materials play a big role in the domestic economy and national defense. Based on salt lake resources and with the guidance of the market, this paper made a comprehensive summarization and estimation of the research and application of solid electrolytes, sensitive materials of oxide compounds and chemical transducers, crystalline materials, special fine chemicals and functional materials, and so on.

**Keywords** Material, Functional material, Salt lake