

中国新材料研究前沿报告（2022）

中国工程院化工、冶金与材料工程学部

中国材料研究学会

组织编写

排版厂	汉魂	活号	23-0636
排版软件	InDesign CC2021	提交日期	
文前页码	20	正文页码	460+93
总图数		线条图	
		植字	
		灰度调图	
		抠图	
版心	37行×40字	色板名称	四色
书号	43564	排版人员	苏亚娟



化学工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书聚焦前沿新材料发展动态，关注重大原创基础研究和行业颠覆性技术，以及面向国民经济发展重大需求的补短板新材料研究，着重阐述各核心领域新材料发展的背景需求和战略意义、研究进展及前沿动态，我国在各领域的学术地位、作用及学科发展动态，具有的启发性学术思想和主要研究成果，并给出了我国在各领域的未来发展重点与趋势。书中主要介绍了非晶合金材料、导电高分子材料、可降解金属材料、纳米薄膜材料、二维超薄半导体材料、黑磷、交互式神经形态类脑器件、液基材料、滤波超级电容器电极材料、纤维电子材料、亚稳态能源材料、机器学习辅助合金设计等内容。

书中对新材料研究前沿的深度解读，为未来我国新材料领域的技术突破指明了方向，将为新材料领域研发人员、技术人员、产业界人士提供有益的参考。

图书在版编目 (C I P) 数据

中国新材料研究前沿报告. 2022 / 中国工程院化工、冶金与材料工程学部, 中国材料研究学会组织编写. —北京: 化学工业出版社, 2023.7

ISBN 978-7-122-43564-4

I . ①中… II . ①中… ②中… III . ①工程材料-研究报告-中国-2022 IV . ①TB3

中国国家版本馆CIP数据核字 (2023) 第093275号

责任编辑: 刘丽宏
责任校对: 王鹏飞

文字编辑: 林 丹
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:

787mm×1092mm 1/16 印张30 字数680千字 2023年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 元

版权所有 违者必究

《中国新材料研究前沿报告(2022)》

编 委 会

主 任 李元元 魏炳波 谢建新

委 员 (以姓氏笔画为序):

丁文江 马振珠 王玉忠 王崇臣 左良 朱敏 朱美芳
李 宁 李元元 张平祥 张增志 陈人杰 陈亚楠 苗鸿雁
周科朝 赵超 段文晖 聂祚仁 唐清 谢建新 翟薇
潘复生 魏炳波

主 编 谢建新 李元元 魏炳波

副 主 编 段文晖 苗鸿雁 张增志

编写人员 (以姓氏笔画为序):

于金冉 于相龙 马亚飞 王琦 王中林 王宏志 王逸飞
王献红 王慧德 平航 田永君 仝柯 朱敏 刘永盛
孙永福 孙其君 孙周权 孙聆东 严纯华 李克睿 李宝忠
杨硕 杨锐 吴华强 应盼 汪卫华 张戈 张伟
张晗 陈亚楠 郑玉峰 孟国文 赵媛 赵智胜 郝莹莹
胡青苗 侯旭 侯成义 祖小龙 钱鹤 席悦 席聘贤
黄高山 黄嘉媛 梅永丰 董浩 韩方明 程笑笑 程福祥
傅正义 鲁忠臣 谢毅 廖春生

当今，面对更趋复杂严峻的国际环境和战略格局，关键战略性新兴材料日益成为我国产业链安全的重大风险领域，也是我国迈向高水平科技自立自强的关键所在。关键战略性新兴材料包括高端装备特种合金、高性能纤维及复合材料、新能源材料、新型半导体材料、高性能分离膜材料、新一代生物医用材料以及生物基材料等，它们涉及航空航天、国防军工、信息技术、海洋工程、轨道交通、节能环保、生命健康等重大战略领域。

《中国新材料研究前沿报告》《中国新材料产业发展报告》《中国新材料技术应用报告》《中国新材料科学普及报告——走近前沿新材料》系列新材料品牌战略咨询报告与科学普及图书由中国工程院化工、冶金与材料工程学部、中国材料研究学会共同组织编写，由中国材料研究学会新材料发展战略研究院组织实施。以上四本报告秉承“材料强国”的产业发展使命，立足于新材料全产业链发展，涉及研究前沿、产业发展、技术应用和科学普及四大维度，每年面向社会公开出版。其中，《中国新材料研究前沿报告》的主要任务是关注对行业发展可能产生重大影响的原创技术、关键战略材料领域基础研究进展和新材料创新能力建设，梳理出发展过程中面临的问题，并提出应对策略和指导性发展建议；《中国新材料产业发展报告》的主要任务是关注先进基础材料、关键战略材料和前沿新材料的产业化问题和行业支撑保障能力的建设问题，提出发展思路和解决方案；《中国新材料技术应用报告》主要侧重于关注新材料在基础工业领域、关键战略产业领域和新兴产业领域中应用化、集成化问题以及新材料应用体系建设问题，提出解决方案和政策建议；《中国新材料科学普及报告——走近前沿新材料》旨在将新材料领域不断涌现的新概念、新技术、新知识、新理论以科普的方式向广大科技工作者、青年学生、机关干部普及，使新材料更快、更好地服务于经济建设。以上四部著作的编写以国家重大需求为导向，以重点领域为着眼点开展工作，对涉及的具体

究 前 沿 报 告



行业，原则上每隔2～4年进行循环发布，这期间的动态调研与研究将持续密切关注行业新动向、新业态、新模式，及时向广大读者报告新进展、新趋势、新问题和新建议。

2022年，新材料领域的战略地位更加重要，相关产业布局持续加码。在信息技术的驱动下，新材料研发与创新的发展不断加速；材料微观结构与宏观性能之间的基础理论取得突破，结合极限条件下制备加工技术的进步，推动新型高性能材料不断涌现，助力新功能器件向高品质方向发展。本期公开出版的四部咨询报告分别是《中国新材料研究前沿报告（2022）》《中国新材料产业发展报告（2022）》《中国新材料技术应用报告（2022）》《中国新材料科学普及报告（2022）——走近前沿新材料4》，这四部著作得到了中国工程院重大咨询项目《关键战略材料研发与产业发展路径研究》《新材料前沿技术及科普发展战略研究》《新材料研发与产业强国战略研究》和《先进材料工程科技未来20年发展战略研究》等的支持。在此，我们对今年参与这项工作的专家们的辛苦工作致以诚挚的谢意！希望我们不断总结经验，不断提升战略研究水平，更加有力地为中国新材料发展做好战略保障与支持。

以上四部著作可以服务于我国广大材料科技工作者、工程技术人员、青年学生、政府相关部门人员，对于书中存在的不足之处，望社会各界人士不吝批评指正，我们期望每年为读者提供内容更加充实、新颖的高质量、高水平图书。

A handwritten signature in black ink, appearing to read '李元礼' (Li Yuanli).

当前新材料对重点领域的支撑保障能力不断提升，新材料领域的战略地位更加重要，相关产业布局持续加码。新材料研究前沿热点包括非晶合金材料、稀土材料、二维材料、智能仿生材料、生物可降解材料、电子信息技术相关材料以及基于机器学习新材料研发的共性技术等，新材料前沿研究彰显了材料与器件一体化的趋势，交叉学科和前沿制造技术的深度融合、新材料合成与器件集成化成为信息产业、高端装备等关键领域发展的关键所在。

《中国新材料研究前沿报告（2022）》（以下简称《报告》）是在中国材料研究学会承担中国工程院重大战略咨询项目《关键战略材料研发与产业发展路径研究》所取得的研究成果的基础上完成的专题研究报告，是四部出版物之一。《报告》坚持以国家重大战略需求为导向，重点攻关“卡脖子”关键核心技术，聚焦关键战略材料的最新研究动态，深入开展调查研究，关注重大原创基础研究、提升基础创新能力、构建制造和应用核心技术自主发展体系，形成了多篇兼具专业性、前瞻性、时效性的专题调研报告，从而推进新材料行业重大原创或颠覆性技术开发的新学术生态。《报告》各章包含研究背景、全球研究进展与前沿动态、我国研究发展现状及学术地位、作者在该领域的主要研究成果和学术成就、我国在该领域近期研究发展重点及展望等。《报告》涉及的新材料包括非晶合金材料、导电高分子材料、纳米薄膜材料、纤维电子材料、生物降解材料、新型半导体材料等。

在此谨代表编委会对致力于中国新材料前沿科学与技术发展、提供内容框架指导、撰写专题报告、审阅修改报告的所有专家、作者以及为本报告的编辑和出版做出贡献的所有人士表示诚挚的感谢。特别感谢参与本书编写的所有作者：

究 前 沿 报 告



- 第1章 中国材料研究学会新材料发展战略研究院
- 第2章 汪卫华
- 第3章 田永君 李宝忠 仝 柯 应 盼 赵智胜
- 第4章 严纯华 廖春生 孙聆东 程福祥 席聘贤 董 浩
- 第5章 席 悦 吴华强 钱 鹤
- 第6章 王献红
- 第7章 郑玉峰
- 第8章 祖小龙 赵 媛 孙永福 谢 毅
- 第9章 杨 硕 黄嘉媛 黄高山 梅永丰
- 第10章 孙其君 于金冉 王逸飞 王中林
- 第11章 张 晗 王慧德
- 第12章 孟国文 韩方明
- 第13章 侯 旭
- 第14章 孙周权 郝莹莹 刘永盛 李克睿 王宏志 侯成义
- 第15章 陈亚楠 张 戈
- 第16章 张 伟 马亚飞 程笑笑
- 第17章 胡青苗 杨 锐
- 第18章 平 航 傅正义
- 第19章 朱 敏 鲁忠臣

希望本书的出版能够为有关部门的管理人员、从事新材料研发的科技人员、新材料产业界人员以及其他相关人员提供有益的参考。

谢建新



第 1 章 中国新材料基础研究的态势分析 / 001

- 1.1 中国新材料领域的基础研究水平 / 001
 - 1.1.1 论文产出规模及学术影响力 / 001
 - 1.1.2 新材料领域的重要成果 / 004
 - 1.1.3 新材料领域的高水平人才 / 004
 - 1.1.4 新材料领域的重点方向研究水平 / 005
- 1.2 新材料领域的科技基础设施 / 006
 - 1.2.1 硬条件 / 006
 - 1.2.2 软环境 / 009
- 1.3 我国新材料前沿技术面临的主要问题 / 010
 - 1.3.1 原创性基础研究不多，整体处于跟踪状态 / 010
 - 1.3.2 关键核心技术不成体系 / 010
 - 1.3.3 论文水平并不完全代表整体科技水平 / 011
 - 1.3.4 论文数据库急需转化成工业成果 / 011
- 1.4 我国新材料领域启示与建议 / 012
 - 1.4.1 “卡脖子”战略布局体系化联合攻关 / 012
 - 1.4.2 开展新一代原创性技术 / 012
 - 1.4.3 设备、软件与检测科研设施平台建设 / 013
 - 1.4.4 研发前置到应用场景，加速科技成果转化 / 013
 - 1.4.5 构建我国新材料全产业链的新生态 / 013

第 2 章 非晶合金材料 / 014

- 2.1 非晶合金材料的研究背景 / 014

- 2.2 非晶合金材料的研究进展与前沿动态 / 018
 - 2.2.1 研究进展与前沿动态 / 018
 - 2.2.2 非晶合金材料的产业应用 / 020
 - 2.2.3 非晶合金材料产业化的挑战、机遇和前景 / 022
- 2.3 我国在非晶合金领域的学术地位及发展动态 / 024
- 2.4 物理所非晶材料团队的主要研究成果 / 026
- 2.5 非晶合金材料近期研究发展重点 / 029
- 2.6 非晶合金材料展望与未来 / 031

第 3 章 纳米孪晶金刚石 / 033

- 3.1 纳米孪晶金刚石的研究背景 / 033
- 3.2 纳米孪晶金刚石的研究进展与前沿动态 / 034
 - 3.2.1 纳米孪晶金刚石的合成 / 034
 - 3.2.1.1 纳米孪晶金刚石块材和粉体 / 034
 - 3.2.1.2 纳米孪晶金刚石优异性能的物理起源 / 037
 - 3.2.2 具有择优取向孪晶结构的纳米孪晶金刚石 / 041
 - 3.2.3 纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料 / 044
 - 3.2.4 纳米孪晶金刚石 / cBN 复合材料 / 047
- 3.3 我国在该领域的学术地位及发展动态 / 051
- 3.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 052
- 3.5 纳米孪晶金刚石近期研究发展重点 / 054
- 3.6 纳米孪晶金刚石展望与未来 / 054

- 4.1 稀土新材料的研究背景 / 056
- 4.2 稀土新材料的研究进展与前沿动态 / 057
 - 4.2.1 稀土永磁材料 / 058
 - 4.2.1.1 Nd-Fe-B 稀土永磁材料 / 058
 - 4.2.1.2 Sm-Co 稀土永磁材料 / 062
 - 4.2.2 稀土光功能材料 / 063
 - 4.2.2.1 稀土荧光粉 / 064
 - 4.2.2.2 稀土光学晶体 / 064
 - 4.2.2.3 稀土长余辉发光材料 / 064
 - 4.2.2.4 稀土上转换发光材料 / 065
 - 4.2.2.5 稀土近红外发光材料 / 065
 - 4.2.3 稀土催化材料 / 066
 - 4.2.3.1 稀土催化材料在热催化方面的研究 / 066
 - 4.2.3.2 稀土催化材料在新型催化方面的研究 / 068
 - 4.2.3.3 稀土催化材料在电池方面的研究 / 070
 - 4.2.4 稀土储氢材料 / 070
 - 4.2.4.1 LaNi₅ 基储氢合金 / 071
 - 4.2.4.2 稀土镁基储氢合金 / 071
 - 4.2.4.3 稀土钪基储氢合金 / 073
- 4.3 我国在稀土新材料领域的学术地位及发展动态 / 074
- 4.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 076
 - 4.4.1 稀土光功能材料领域 / 076
 - 4.4.1.1 稀土纳米晶的控制合成 / 076
 - 4.4.1.2 稀土上转换发光机理及性质调控研究 / 078
 - 4.4.1.3 稀土上转换 / 近红外发光纳米晶的生物成像与诊疗 / 080
 - 4.4.2 稀土催化材料领域 / 081
 - 4.4.2.1 热催化方面的研究 / 081
 - 4.4.2.2 光 / 电催化方面的研究 / 083
 - 4.4.2.3 电池方面的研究和应用 / 084
- 4.5 稀土新材料发展重点与展望 / 086
 - 4.5.1 稀土新材料发展方向 / 087
 - 4.5.2 政策建议 / 088

第5章 忆阻器存算一体芯片 / 091

- 5.1 忆阻器的研究背景 / 091
 - 5.1.1 神经网络硬件概述 / 091
 - 5.1.2 基于忆阻器的存算一体技术 / 093
- 5.2 忆阻器的研究进展与前沿动态 / 095
 - 5.2.1 忆阻器材料与结构进展 / 095
 - 5.2.2 面向存算一体技术的忆阻器特性优化 / 098
- 5.3 我国在忆阻器领域的学术地位及发展动态 / 105
 - 5.3.1 我国忆阻器的学术地位及发展动态 / 105
 - 5.3.2 我国基于忆阻器存算一体技术的学术地位及发展动态 / 107
- 5.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 110
- 5.5 忆阻器存算一体技术近期研究发展重点 / 115
- 5.6 忆阻器展望与未来 / 116

第6章 导电高分子材料 / 118

- 6.1 导电高分子材料的研究背景 / 118
- 6.2 导电高分子材料的研究进展与前沿动态 / 119
 - 6.2.1 导电高分子材料的合成与掺杂 / 120
 - 6.2.2 导电高分子材料的成型加工 / 121
 - 6.2.3 导电高分子材料的典型应用 / 121
 - 6.2.3.1 电磁屏蔽材料 / 121
 - 6.2.3.2 抗静电材料 / 122
 - 6.2.3.3 储能活性材料 / 122
 - 6.2.3.4 热电材料 / 123
 - 6.2.3.5 金属防腐材料 / 124
 - 6.2.3.6 生物传感器 / 124
- 6.3 我国在导电高分子材料领域的学术地位及发展动态 / 125
- 6.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 127
- 6.5 导电高分子材料近期研究发展重点 / 128
- 6.6 导电高分子材料展望与未来 / 129

第 7 章 可降解金属 / 131

- 7.1 可降解金属材料的研究背景 / 131
- 7.2 可降解金属材料的研究进展与前沿动态 / 134
 - 7.2.1 镁基可降解金属 / 135
 - 7.2.2 铁基可降解金属 / 137
 - 7.2.3 锌基可降解金属 / 138
- 7.3 我国在该领域的学术地位及发展动态 / 140
 - 7.3.1 镁基可降解金属 / 141
 - 7.3.2 铁基可降解金属 / 142
 - 7.3.3 锌基可降解金属 / 142
- 7.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 143
 - 7.4.1 镁基可降解金属 / 144
 - 7.4.2 铁基可降解金属 / 146
 - 7.4.3 锌基可降解金属 / 148
- 7.5 可降解金属材料近期研究发展重点 / 149
- 7.6 可降解金属材料展望与未来 / 150

第 8 章 二维超薄半导体 / 152

- 8.1 二维超薄半导体材料的研究背景 / 152
- 8.2 二维超薄半导体材料的研究进展与前沿动态 / 154
 - 8.2.1 二维超薄半导体材料的精制备 / 154
 - 8.2.2 二维超薄半导体材料的精细结构表征 / 159
 - 8.2.3 二维超薄半导体材料的应用 / 163
- 8.3 我国在该领域的学术地位及发展动态 / 169
- 8.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 170
- 8.5 二维超薄半导体材料近期研究发展重点 / 171
- 8.6 二维超薄半导体材料展望与未来 / 172

第 9 章 纳米薄膜材料 / 174

- 9.1 纳米薄膜材料的研究背景 / 174
 - 9.1.1 定义与由来 / 174

- 9.1.2 材料与工艺 / 175
- 9.1.3 性质与应用 / 176
- 9.2 纳米薄膜材料的研究进展与前沿动态 / 179
 - 9.2.1 纳米薄膜材料的先进制造方法 / 179
 - 9.2.2 片上光子器件 / 180
 - 9.2.3 片上光电和电子器件 / 182
 - 9.2.4 卷曲无源器件 / 183
 - 9.2.5 柔性电子与系统 / 184
 - 9.2.6 微纳米机器人与系统 / 186
- 9.3 我国在该领域的学术地位及发展动态 / 187
 - 9.3.1 柔性电子技术 / 187
 - 9.3.2 片上无源器件 / 189
 - 9.3.3 片上光电器件 / 190
 - 9.3.4 无机钙钛矿纳米薄膜材料 / 191
 - 9.3.5 微机器人技术 / 192
- 9.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 194
 - 9.4.1 卷曲纳米薄膜技术的发展 / 194
 - 9.4.2 可驱动、可重构的智能纳米薄膜材料 / 195
 - 9.4.3 卷曲可见光和红外光电探测器 / 197
 - 9.4.4 微纳米机器人与智能系统 / 198
 - 9.4.5 卷曲纳米薄膜智能窗器件 / 200
- 9.5 纳米薄膜材料近期研究发展重点 / 201
- 9.6 纳米薄膜材料展望与未来 / 201

第 10 章 交互式神经形态类脑器件 / 204

- 10.1 交互式神经形态器件的研究背景 / 204
- 10.2 交互式神经形态器件的研究进展与前沿动态 / 207
 - 10.2.1 仿生受体与突触器件研究进展 / 207
 - 10.2.2 触觉神经形态器件研究进展 / 211
 - 10.2.3 视觉神经形态器件研究进展 / 214
 - 10.2.4 神经形态多感官系统研究进展 / 219
- 10.3 我国在该领域的学术地位及发展动态 / 223
 - 10.3.1 我国在神经形态器件领域的学术地位及作用 / 223

- 10.3.2 我国在神经形态器件领域的发展动态 / 223
- 10.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 226
 - 10.4.1 压电式人工突触 / 226
 - 10.4.2 机械突触可塑性 (摩擦电式人工突触) / 227
 - 10.4.3 机械 - 光电多模态人工突触 / 230
- 10.5 交互式神经形态器件近期研究发展重点 / 232
- 10.6 交互式神经形态器件展望与未来 / 233

第 11 章 新型二维半导体材料: 黑磷 / 235

- 11.1 黑磷材料的研究背景 / 235
 - 11.1.1 黑磷的基本结构和能带 / 236
 - 11.1.2 黑磷的各向异性 / 236
 - 11.1.3 黑磷的电学性质 / 237
 - 11.1.4 黑磷的光学性质 / 237
 - 11.1.5 黑磷的研究难点 / 238
- 11.2 黑磷材料的研究进展与前沿动态 / 239
 - 11.2.1 黑磷的制备方法 / 239
 - 11.2.2 基于黑磷的光电探测器 / 241
 - 11.2.3 基于黑磷的光伏器件应用 / 242
 - 11.2.4 基于黑磷的激光器应用 / 242
 - 11.2.5 基于黑磷的光调制器 / 243
 - 11.2.6 基于黑磷的储能器件应用 / 243
 - 11.2.7 基于黑磷的生物学领域的应用 / 244
- 11.3 我国在该领域的学术地位及发展动态 / 245
- 11.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 246
- 11.5 黑磷材料近期研究发展重点 / 248
 - 11.5.1 黑磷掺杂工程 / 248
 - 11.5.2 黑磷与其他二维材料形成的异质结研究 / 249
 - 11.5.3 基于二维黑磷的三维结构研究 / 249
 - 11.5.4 黑磷的稳定性研究 / 249
- 11.6 黑磷材料展望与未来 / 250

第 12 章 滤波超级电容器电极材料 / 253

- 12.1 滤波超级电容器电极材料的研究背景 / 253
 - 12.1.1 交流滤波及滤波电容器简介 / 253
 - 12.1.2 超级电容器应用于滤波电路 / 254
- 12.2 滤波超级电容器电极材料的研究进展与前沿动态 / 255
 - 12.2.1 “超薄”碳纳米材料薄膜 / 255
 - 12.2.2 高取向性碳基纳米材料电极 / 256
 - 12.2.3 面内电极结构设计 / 260
 - 12.2.4 其他电极材料 / 262
- 12.3 我国在该领域的学术地位及发展动态 / 262
 - 12.3.1 高质量碳基薄膜 / 262
 - 12.3.2 高取向性碳基材料 / 263
 - 12.3.3 面内叉指电极设计 / 265
 - 12.3.4 其他电极材料 / 267
- 12.4 作者在该领域的学术思想和研究成果 / 268
 - 12.4.1 学术思想 / 268
 - 12.4.2 研究成果 / 269
- 12.5 滤波超级电容器电极材料近期研究发展重点和展望 / 272

第 13 章 液基材料 / 275

- 13.1 液基材料的研究背景 / 275
- 13.2 液基材料的研究进展与前沿动态 / 276
- 13.3 作者在该领域启发性学术思想 / 282
- 13.4 作者在该领域的主要研究成果 / 283
 - 13.4.1 基于应力响应液体门控的恒压动态可控气液运输 / 283
 - 13.4.2 基于液体门控的微流体运输调控 / 284
 - 13.4.3 基于液体门控的智能气体活塞和移动阀门 / 285
 - 13.4.4 基于液体门控的生物医用导管 / 286
 - 13.4.5 基于光热响应液体门控的定位流体运输控制与分离 / 287
 - 13.4.6 基于紫外光响应液体门控的精准光控抗腐蚀的气体阀门 / 287
 - 13.4.7 基于磁响应性液体门控的远程调控流体运输的新方法 / 288
 - 13.4.8 基于响应性液体门控的无电可视化物质检测的新方法 / 289

- 13.4.9 基于电化学响应性液体门控的空气净化应用研究 / 290
- 13.4.10 基于液体门控的超高效减阻乳化应用研究 / 291
- 13.4.11 基于自驱动液体门控的可视化气液混合物含量监测应用研究 / 292
- 13.4.12 基于质子化诱导液体门控的自适应 CO₂ 响应气阀应用研究 / 294
- 13.4.13 基于动电效应液体门控的非连续能量转换技术 / 295
- 13.4.14 基于双稳态界面液体门控的温度自适应节能大棚技术 / 296
- 13.5 液基材料展望与未来 / 296
 - 13.5.1 科学发展前景 / 297
 - 13.5.1.1 动态软界面现象的深入研究 / 297
 - 13.5.1.2 液基膜材料运输机制的完善 / 297
 - 13.5.1.3 液基材料稳定性的探究 / 297
 - 13.5.2 技术应用前景 / 298

第 14 章 纤维电子材料 / 300

- 14.1 纤维电子材料的研究背景 / 300
 - 14.1.1 能源纤维电子材料 / 301
 - 14.1.2 交互纤维电子材料 / 301
 - 14.1.3 感存算纤维电子材料 / 302
- 14.2 纤维电子材料的研究进展与前沿动态 / 302
 - 14.2.1 能源纤维电子材料 / 302
 - 14.2.1.1 力 - 电纤维 / 302
 - 14.2.1.2 热电纤维 / 303
 - 14.2.1.3 纤维太阳能电池 / 304
 - 14.2.1.4 纤维原电池 / 305
 - 14.2.1.5 纤维超级电容器 / 305
 - 14.2.1.6 纤维电催化 / 306
 - 14.2.2 交互纤维电子材料 / 307
 - 14.2.2.1 电致变色纤维 / 307
 - 14.2.2.2 电致发光纤维 / 308
 - 14.2.2.3 电致变形纤维 / 310
 - 14.2.2.4 生物传感纤维 / 312
 - 14.2.2.5 生物电传感纤维 / 313

- 14.2.3 感存算纤维电子材料 / 315
 - 14.2.3.1 纤维晶体管 / 315
 - 14.2.3.2 纤维忆阻器 / 316
- 14.3 我国在该领域的学术地位及发展动态 / 318
 - 14.3.1 能源纤维电子材料 / 318
 - 14.3.2 交互纤维电子材料 / 318
 - 14.3.3 感存算纤维电子材料 / 319
- 14.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 320
 - 14.4.1 能源纤维电子材料 / 320
 - 14.4.2 交互纤维电子材料 / 321
 - 14.4.3 感存算纤维电子材料 / 323
- 14.5 纤维电子材料近期研究发展重点 / 324
 - 14.5.1 能源纤维电子材料 / 324
 - 14.5.2 交互纤维电子材料 / 325
 - 14.5.3 感存算纤维电子材料 / 325
- 14.6 纤维电子材料展望与未来 / 326
 - 14.6.1 能源纤维电子材料 / 326
 - 14.6.2 交互纤维电子材料 / 326
 - 14.6.3 感存算纤维电子材料 / 327

第 15 章 亚稳态能源材料 / 328

- 15.1 亚稳态能源材料的研究背景 / 328
- 15.2 亚稳态材料的研究进展与前沿动态 / 329
- 15.3 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 330
 - 15.3.1 亚稳态双功能 / 全解水电催化剂 / 331
 - 15.3.2 亚稳态析氢电催化剂 / 334
 - 15.3.3 亚稳态 H_2O_2 电氧化催化剂 / 341
 - 15.3.4 亚稳态醇氧化催化剂 / 341
 - 15.3.5 亚稳态锂离子电池负极材料 / 343
 - 15.3.6 亚稳态锂离子电池正极材料 / 343
 - 15.3.7 亚稳态活性炭材料 / 347
- 15.4 亚稳态材料展望与未来 / 348

第 16 章 聚合物超分子手性聚集体材料 / 350

- 16.1 聚合物超分子手性聚集体材料的研究背景 / 350
- 16.2 聚合物超分子手性聚集体材料的研究进展与前沿动态 / 352
 - 16.2.1 基于手性聚合物构建聚合物超分子手性聚集体 / 352
 - 16.2.2 基于非手性聚合物构建聚合物超分子手性聚集体 / 355
- 16.3 我国在聚合物超分子手性聚集体材料领域的学术地位及发展动态 / 358
- 16.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 359
 - 16.4.1 非手性聚合物体系的手性诱导 / 360
 - 16.4.2 手性聚合物体系的超分子手性组装 / 364
- 16.5 聚合物超分子手性聚集体材料发展重点 / 369
- 16.6 聚合物超分子手性聚集体材料展望与未来 / 370

第 17 章 机器学习辅助合金设计 / 372

- 17.1 机器学习辅助合金设计研究背景 / 372
- 17.2 机器学习辅助合金设计研究进展与前沿动态 / 373
 - 17.2.1 材料设计机器学习的基本流程 / 373
 - 17.2.1.1 数据获取与净化 / 373
 - 17.2.1.2 输入特征选择 / 376
 - 17.2.1.3 机器学习算法选择及模型应用 / 376
 - 17.2.2 面向性能的机器学习 / 378
 - 17.2.2.1 硬度 / 379
 - 17.2.2.2 弹性常数及弹性模量 / 383
 - 17.2.2.3 强韧性 / 388
 - 17.2.2.4 耐腐蚀性 / 393
 - 17.2.2.5 结构 - 功能多目标 / 396
 - 17.2.3 面向微观组织的机器学习 / 397
 - 17.2.4 面向基本物性参数的机器学习 / 400
 - 17.2.5 机器学习势函数及其在合金中的应用 / 405
- 17.3 我国在机器学习辅助合金设计领域的学术地位及发展动态 / 406
- 17.4 机器学习辅助工程合金设计发展重点 / 408
 - 17.4.1 共享材料数据库平台建设 / 408
 - 17.4.2 物理模型与机器学习模型并重 / 408

- 17.4.3 基于机器学习势的工程合金分子动力学模拟 / 409
- 17.5 机器学习辅助工程合金设计展望与未来 / 409

第 18 章 骨仿生复合材料与过程仿生制备新技术 / 411

- 18.1 骨仿生复合材料的研究背景 / 411
 - 18.1.1 骨骼中矿物的分布 / 412
 - 18.1.2 骨结构与力学性能 / 413
 - 18.1.3 骨骼体内矿化过程 / 414
 - 18.1.4 骨骼修复材料的仿生制备 / 416
 - 18.1.5 胶原纤维的体外矿化研究 / 417
- 18.2 基于胶原纤维的矿化复合材料与功能研究进展 / 418
 - 18.2.1 胶原纤维等级结构 / 418
 - 18.2.2 胶原纤维内矿化驱动力 / 419
 - 18.2.3 胶原纤维的矿化过程 / 421
 - 18.2.4 矿化胶原纤维的功能开发与应用 / 424
- 18.3 我国在该领域的学术地位及发展动态 / 425
- 18.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 427
- 18.5 骨仿生复合材料近期研究发展重点 / 429
- 18.6 骨仿生复合材料展望与未来 / 431

第 19 章 等离子球磨技术 / 432

- 19.1 外场辅助球磨的研究背景 / 432
 - 19.1.1 超声波辅助球磨 / 433
 - 19.1.2 磁场辅助球磨 / 433
 - 19.1.3 放电辅助球磨 / 434
 - 19.1.4 温度场辅助球磨 / 435
- 19.2 等离子球磨的研究进展与前沿动态 / 436
 - 19.2.1 介质阻挡放电等离子体技术 / 436
 - 19.2.1.1 气体放电等离子体 / 436
 - 19.2.1.2 介质阻挡放电等离子体 / 437

- 19.2.1.3 等离子体对材料的作用效应 / 438
- 19.2.2 等离子球磨原理与等离子球磨机设计 / 438
- 19.2.3 等离子球磨的 DBDP 发射光谱诊断 / 441
- 19.3 我国在外场辅助球磨领域的学术地位及发展动态 / 444
- 19.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果 / 445
 - 19.4.1 等离子球磨在润滑材料制备中的应用 / 447
 - 19.4.2 等离子球磨在制备石墨烯材料中的应用 / 448
 - 19.4.3 等离子球磨在电极材料制备中的应用 / 448
 - 19.4.4 等离子球磨在金属陶瓷材料制备中的应用 / 450
 - 19.4.4.1 碳化物基金属陶瓷粉末 / 450
 - 19.4.4.2 氮化物基金属陶瓷粉末 / 453
 - 19.4.5 等离子球磨在吸波材料制备中的应用 / 454
 - 19.4.6 等离子球磨在储氢材料制备中的应用 / 456
- 19.5 等离子球磨发展重点 / 458
- 19.6 等离子球磨展望与未来 / 459

第1章

中国新材料基础研究的态势分析

中国材料研究学会新材料发展战略研究院

当今，新材料前沿技术的不断突破，引领高技术领域颠覆式跨越。材料作为经济和社会发展的物质基础，愈加凸显其推动新文明不断进步的关键保障作用。材料科学发展本身具有很强的先导性，须走在科技发展前列。近年来，我国经济社会由高速发展转向高质量发展，在经济与社会对材料巨大需求的牵引和学科交叉的不断推动下，材料科学领域呈现积极活跃的爆发式发展态势^[1-8]。

1.1 中国新材料领域的基础研究水平

1.1.1 论文产出规模及学术影响力

(1) 论文产出规模 中国材料科学领域论文产出规模具有领先的优势，且10年间扩张迅速。科技论文是基础研究的主要成果产出形式，论文数量可以大体揭示国家基础科学研究的产出规模。中国是材料科学领域SCI论文的产出大国，近10年稳居论文量的世界首位，且具有领先优势。从论文世界份额的角度分析，近5年，中、美两国的论文世界份额分别为40.7%和14.3%，同期其他国家（地区）的论文世界份额均不超过7%。

对论文数量随时间变化分析可以看出，中国是近10年进步最快的国家：中国材料科学领域SCI论文数量年均增速高达15.5%，同期世界论文年均增速仅为9.0%。近5年，中国材料科学领域SCI论文的世界份额较前5年增长了10.4%。

(2) 学术影响力 中国材料科学领域论文的影响力取得长足进步，影响力名列世界前茅。

论文发表后的被引频次是评价学术成果影响力的基本指标，国家的论文被引频次总数可以从一定程度上反映国家的整体学术影响力水平。

近 10 年，中国材料科学 SCI 论文的总学术影响力大幅提升：前后两个 5 年相比，被引频次的世界份额从 32.4% 增加至 48.1%；同期美国被引频次的世界份额从 27.2% 下降至 22.4%。两个“5 年”中国被引频次总量均居世界首位。

国家的被引频次指标是从国家整体发文的角度来描述国家的学术影响力，易受国家产出规模的影响。篇均引文指标描述了每篇论文的平均被引频次，可以一定程度消除论文数量带来的影响，以揭示国家学术成果的相对影响力。由于引文时间窗的差异，不同时间段的篇均引文不可直接进行比较，可将篇均引文指标进行归一化处理，设计了相对篇均引文指标，用以比较前后两个“5 年”各国相对影响力的变化。相对篇均引文指标的世界基准线为 1，国家的指标值高于 1，表明该国相对影响力高于世界平均水平，低于 1 则不及世界平均水平。

国家（地区）相对篇均引文的比较分析表明，以中国为代表的新兴科技国家的相对影响力上升或变化不大，除澳大利亚外的科技发达国家则有所下降。近 5 年，中国的相对篇均引文指标低于澳大利亚（1.56）、美国（1.45），与英国（1.23）大体相当，位列世界第 4 位。

（3）多学科交叉融合水平 从 0 到 1 的真正科技创新，往往都发生在多学科交叉领域。在材料科学领域，在两种或多种不同材料的融合界面上，常常出现突破性、颠覆性的研究。

为此，通过中美两国在不同领域发文的历史演化过程，对比分析中美两国材料学科特征的情况。以全球科学知识图谱为结构框架，对全球材料领域科学文献数据进行分析，根据数据内在的知识关联，利用人工智能自组织构建，应用可视化技术生成材料科学研究分布图谱，用于揭示材料学科内部和各学科间的关联关系，反映材料学科的知识演化与结构。全球科学知识图谱的学科体系分类来自定义的材料学科分类体系，将材料学科分类体系定义为五大领域，并运用这五大领域中现有材料领域数据生成中美材料科学研究分布图谱，以了解中美两国材料学科特征和演化规律，并在五大领域框架内进行材料科学数据对比分析。

数据研究表明：中美两国的材料研究论文主要集中在物质科学与工程方面，美国在生物医学与临床科学方面的材料研究明显高于中国，过去 5 年，美国在生物医学和临床科学相关材料领域的论文产出增幅显著（图 1-1）。

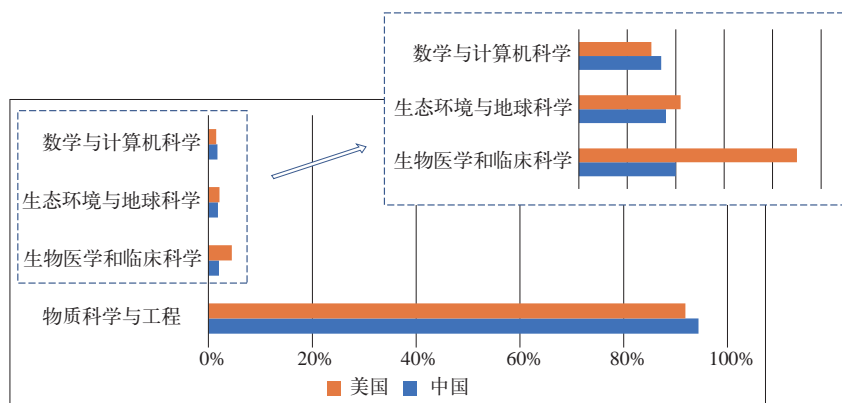


图 1-1 过去 5 年，中美材料研究领域分布演化

(4) 前沿主题的引领水平 全球科学知识图谱的学科体系同时表明，中国材料研究论文结构性主题较为分散，发文分布更为集中在热点领域。过去5年，中国材料研究涉及1597个研究主题，同期美国材料研究涉及1389个研究主题，这项数据可以反映出中国科研工作者对热点领域的跟进速度非常快，同时也反映出研究体系化不足的问题。

中国材料研究特色发文主题多分布在物质科学与工程领域。美国研究特色发文主题则多集中在生物医学与临床科学领域。中国材料研究特色主题包括岩体 (rock mass)、氢化酶 (hydrogenase)、太阳能蒸馏器 (solar still)、微波吸收 (microwave absorption) 等，多为传统领域，主题集中分布在物质科学与工程领域，10个特色领域论文均达到世界份额的67%以上 (图1-2)。美国材料科学特色主题集中在生物医学与临床科学领域，如整合素 (integrins)、多能性 (pluripotency) 和癌症干细胞 (cancer stem cells)，多为新兴领域，世界占比在40%左右 (图1-3)。

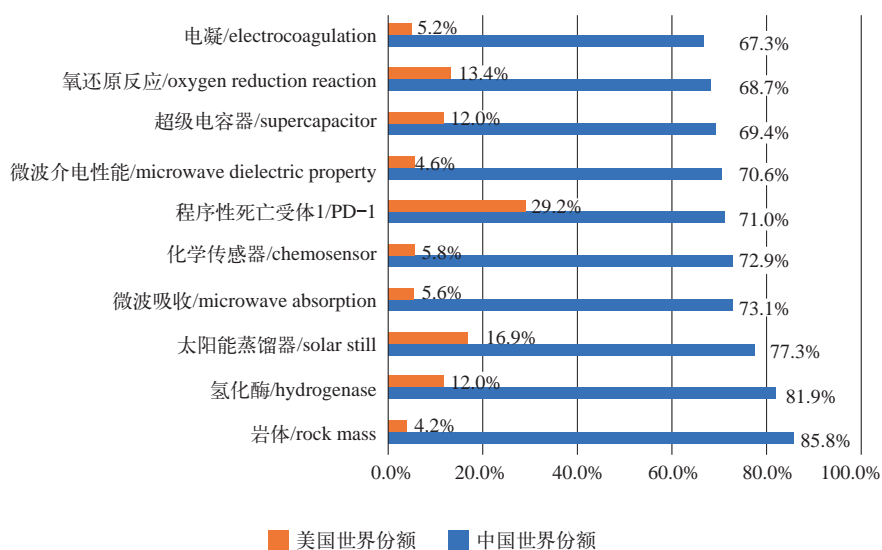


图1-2 过去5年，中国材料科学研究 TOP10 特色发文主题及对比图

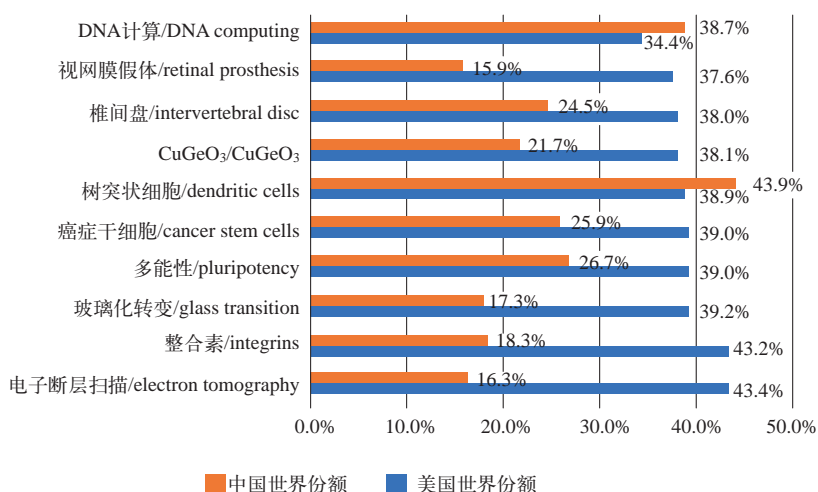


图1-3 过去5年，美国材料科学研究 TOP10 特色发文主题及对比图

与此同时，还评估分析了中国材料科学研究主题的引领程度水平。为此，研究引入“国家主题发文的平均发表年”指标，通过国家参与该主题研究工作的时间来确定国家是否处于引领位置。判定标准是平均发表年越早，国家开始参与研究工作的时间越早，在主题研究中处于相对引领位置；反之，平均发表年越晚，则在研究中处于相对跟随位置。

过去5年对中美两国各自TOP20发文主题的平均发表年进行分析表明，超级电容器、光催化、钙钛矿型太阳能电池、二硫化钼二维材料等14个主题，中国的“论文平均发表年”均晚于美国。

1.1.2 / 新材料领域的重要成果

随着科研论文数量的剧增，各界对论文质量的关注日益提高。科学的重大进展往往取决于为数不多的重要成果的巨大推动作用。绝大多数重要成果在发表后能获得同行较高的关注度与被引频次，因此科研评价中常用高被引论文作为重要成果的代表形式之一。为此，以ESI高被引论文（位于材料科学领域被引频次居于前1%的SCI论文）为依据，分析各国在材料科学领域重要成果产出上的表现。

（1）重要成果产出规模 中国重要成果产出规模迅速攀升，近5年由世界第2位上升为世界第1位。近10年，中国材料科学高被引论文数量从174篇迅速攀升至952篇，增长了4.5倍，年均增长达20.8%，而世界年均增长仅为8.9%。

从高被引论文数量变化的角度分析，10年前，美国材料科学高被引论文数量为317篇，中国仅为其55%，而经过10年发展，中国高被引论文数为952篇，美国为372篇，中国高被引论文数量为美国的2.56倍。前后两个5年相比，中国高被引论文的世界份额从35.71%增长到61.88%，上升了26.17%，而美国则从42.88%降低至32.79%，降低了10.09%。中国的世界排名也超过美国，位列世界第一。

（2）重要成果产出效率 中国新材料领域论文产出数量庞大，前1%的高水平成果快速增长，并超越美国跃居世界第一。但高水平成果产出效率仍旧落后于美国、澳大利亚、新加坡等国家。以高被引论文作为重要成果的代表，国家高被引论文数量占本国全部论文数量的份额，可以揭示国家重要成果的产出效率。国家的产出效率越高，说明该国用相对较少的论文产出了相对较多的高被引论文。

对TOP10国家/地区重要成果的本国/本地区份额的分析表明，过去10年，中国重要成果产出效率稳步上升，中国重要成果的本国份额由1.02%稳步上升至1.52%。近5年，中国高被引论文低于澳大利亚（2.73%）、美国（1.95%），与英国（1.51%）基本相当，在TOP10国家/地区中位列第6位。

1.1.3 / 新材料领域的高水平人才

人才队伍，尤其是高水平人才是主导科学进步的重要因素。科睿唯安公司每年发布的高被引学者（Highly Cited Researchers）列表，公布了自然科学领域具有高影响力的科学家榜单。本章以该榜单为依据，分析中国材料科学领域科研人员入选榜单的数据，为宏观研判中国材

料科学领域高水平科研人才队伍提供参考。

中国高被引科学家数量稳步上升，现成为本领域高影响力人才最多的国家。入选人数从2014年的25人上升至2020年的83人。如今中国已经超越美国，是材料科学领域高被引科学家数量最多的国家。

高被引科学家的论文数量和被引频次可以揭示其产出规模和学术影响力。数据表明，具有超高影响力的顶尖科学家均来自美国，有2位美国科学家10年间总被引频次超过了8万次。中国科学院金属所科学家成会明的总被引频次超过5万次，是中国被引频次最高的科学家，世界排名第6位。中国科学院化学所科学家江雷是中国论文数量最多的高被引科学家，被引频次位列世界第10位。

1.1.4 新材料领域的重点方向研究水平

强大论文产出规模和较高学术影响力的背后，我们也必须清醒地认识到，论文产出规模和被引频次这些量化指标，还不能完全代表国家的真正科研水平。例如，研究数据表明，2016年，美国、韩国、德国、日本材料领域论文世界份额开始形成明显的下降趋势，随后尽管有所回升，但整体所占份额相对较低。正是同年，中美“脱钩”初见端倪，中美、中欧双边贸易额分别下降为5196亿美元、5470亿美元，比上一年度分别下降了388亿美元、277亿美元。在一些重大前沿核心领域，西方国家公开发表论文已经有所限制。

2022年5—6月，针对8个方向、81项技术，中国材料研究学会调研表明：美国在新材料领域处于全面领先的地位；日本在新能源环保材料、稀土新材料方向领先；中国总体处于跟跑状态，在新能源环保材料及稀土新材料领域处于并跑状态，这两个领域中的个别技术处于领跑状态，在生物医用材料和先进金属材料两个领域差距较大。我国原创基础研究依然有待提升（表1-1）。

表 1-1 重点方向研究水平比较

重点方向	较强	领跑	并跑	跟跑	差距较大
材料基因工程技术	美国			中国	
新能源及环保材料	美国、日本	中国（个别技术）	中国		
无机非金属材料	美国			中国	
生物医用材料	美国				中国
先进高分子材料	美国、欧盟			中国	
先进金属材料	美国				中国
稀土新材料	日本	中国（个别技术）	中国		
先进电子信息材料	美国			中国	

根据材料领域实际发展情况，国际比较的对象选择美国、韩国、印度、德国、俄罗斯、澳大利亚、英国、日本。美国在研究整体水平方面一枝独秀、全面领先；日本、德国、英国、澳大利亚因为拥有自己的优势领域，处于第二梯队；中国以其庞大的数量以及日益增加的高

水平论文数量紧紧跟随第二梯队；俄罗斯、印度等国家位列第三梯队，近年来印度研究整体水平发展势头迅猛，其材料领域的综合发展水平有可能取得进一步突破，值得重点关注。

1.2 新材料领域的科技基础设施

科技基础是指科技创新活动赖以开展的物质技术基础和制度文化基础，既包括各类科技创新组织、科研设施平台、科学数据和文献期刊等“硬条件”，也包括科技政策与制度法规、创新文化等“软环境”。科技基础能力在很大程度上决定着科技创新的能力和水平，在科技事业发展中起到十分重要的战略性、基础性作用。

1.2.1 硬条件

（1）新材料领域的期刊布局 中国主办期刊数量位列世界第5位，产出了一批高影响力的一流学术期刊。科技期刊是学科前沿性科研成果的重要载体。建设一定规模的高水平国际期刊，有助于加强我国科学研究成果的国际传播，增进与国际同行的学术交流，助力本国的学科建设。此外，合理的期刊影响力布局有利于优化学术资源配置，提高学术资源的利用效率。Web of Science(WoS)数据库收录的期刊经过严格的同行评议，是高水平学术期刊的汇总。本章基于《中国科学院文献情报中心期刊分区表》（升级版）的期刊分区结果，对WoS收录期刊进行了影响力层级划分，作为分析期刊影响力和布局的依据。

美国、英国是材料科学领域期刊出版大国，两个国家出版了超过全球近一半的材料科学期刊。中国材料科学领域期刊共29种，占世界期刊总量的7.0%，位列世界第5位（图1-4）。

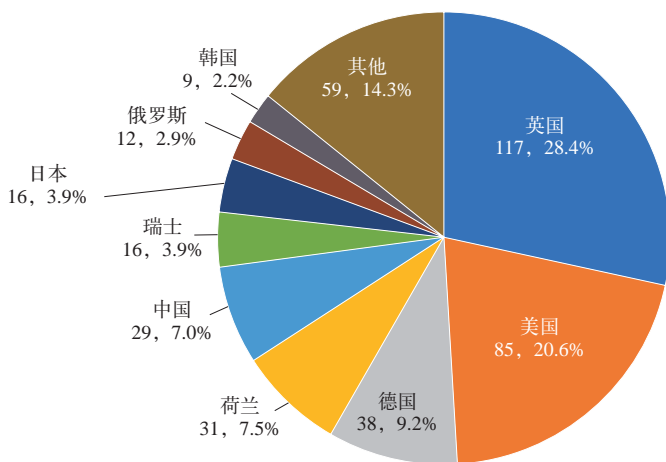


图1-4 2022年度材料科学领域学术期刊主要出版国

从入选影响力最高等级的1区期刊数量看，中国1区期刊的数量少于英国（18种），与美国相同，均为11种。但从2区、3区、4区期刊的数量看，中国与英国、美国的差距较大（图1-5）。

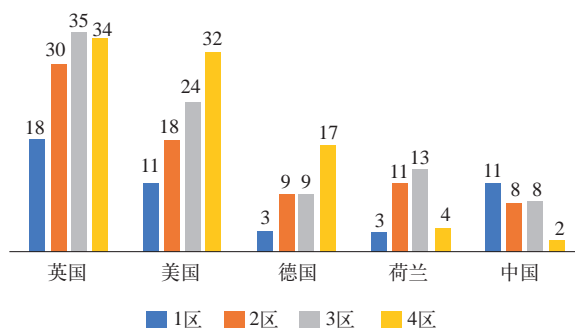


图 1-5 2022 年度材料科学领域学术期刊出版 TOP5 国 1 ~ 4 区期刊分布

从 TOP5 国家期刊的影响力层级分布的结构可以看出，美国、英国、德国 1 ~ 4 区期刊数量递增，呈金字塔形分布；中国的期刊影响力分布与其他国家呈现相反趋势，呈现倒金字塔形：1 区期刊数量最多，达 11 种，占全部期刊数量的 37.9%，但是 2 区、3 区和 4 区期刊数量递减。

中国科协实施的“中国科技期刊卓越行动计划”，不断扩大领军期刊方阵，更好地做强了后备期刊梯队，从而有力地推动了更多优秀期刊进入世界一流行列，产出了一批具有高影响力的学术期刊。目前，中国有一批优秀期刊已跻身到国际前列，有 25 种期刊的影响因子学科排名进入国际前 5%，有 20 种期刊位列学科前三，还有 3 种期刊进入全球百强。不过，中国的英文期刊虽然成长很快，从 244 种增至现在的 436 种，但远远不能满足中国科技工作者要发高影响因子刊的需求。

2022 年，中国新增期刊超过 50 种，有一部分在国外注册的英文刊符合标准的可以在国内登记注册。下一步，中国要加快科技期刊集群化改革和数字化发展，培育若干具有市场竞争力的出版机构，建立具有国际水平的数字出版服务平台，以及开放获取资源平台，吸纳更多高水平科学家参与中国期刊建设，促进科研论文和科学数据的共享。

（2）新材料领域的专利布局 发明专利布局是表征国家研发产出的重要方面之一。2022 年，中国新材料领域的发明专利申请量达到 164798 件，同比增速达 19%。发明专利授权量达到 90458 件，同比增速达 16.1%。

如图 1-6 所示，中国新材料领域专利申请数量排名世界第一，是美国的 4.1 倍。其中，

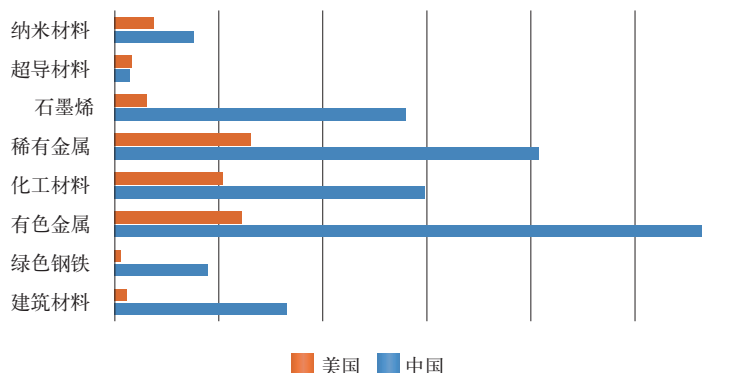


图 1-6 中美新材料领域专利申请总数量

绿色钢铁领域中国专利申请数量是美国的 17.9 倍；建筑材料领域中国专利申请数量是美国的 14.3 倍；作为前沿新材料的石墨烯领域专利申请数量达到美国的 9.3 倍。在新材料领域最热门的技术主题包括电极材料、合金材料、合成树脂、陶瓷材料、高分子化合物等。其中，电极材料、合金材料、高分子化合物的年度发明专利申请量同前一年分别增长了 50%、40%、32%。

然而，在巨大的专利申请量的背后，我国新材料专利成果的转化率仅为 10%，而美国的转化率高达 80%。造成这种现状的原因如下：

一是与美国研发思路多数源于企业需求的模式不同，我国的科研思路多数来源于高校和科研院所及科技文献。因为缺乏立足于企业需求和企业生产要素的支持，我国技术成果转化能力不足。企业创新主体意识不强，难以做到以市场为导向，汇聚各种资源进行创新和迅速转化。

二是与美国强调企业专利及完备的专利保护政策不同，我国的专利数量虽达到世界第一，但纸面专利、空心专利问题突出，其实际转化价值偏低。

（3）科研设施平台 大型科学仪器设施在现代科技创新中发挥着不可或缺的决定性作用。大型科学仪器设备是关键的创新物质资源，也是进行重大科技变革的必要条件，是突破科学技术前沿、破解重要技术问题的基础设施和关键技术手段。然而，我国科学仪器行业起步较晚，技术水平与国外仍有一定差距，高端科学仪器进口依赖严重。为解决科学仪器行业的“卡脖子”问题，近年来我国不断出台各项政策，支持国产仪器创新发展，实现高端检测仪器国产替代。

2022 年 1 月 13 日，《关于加强国家现代先进测量体系建设的指导意见》发布，加强国家现代先进测量体系建设，预计到 2035 年，建设 50 家国家先进测量实验室，培育 100 家测量仪器设备品牌企业，形成 200 项核心测量技术或能力。2022 年 1 月 27 日，国务院印发《“十四五”市场监管现代化规划》，鼓励仪器研发、国产评价、进口替代验评，推动中高端检验检测仪器设备国产化和质量提升。

2022 科技部重大科学仪器研发专项中，科学仪器方向共有 66 项。根据“基础科研条件与重大科学仪器设备研发”重点专项 2022 年项目申报指南显示，2022 年度重点围绕科学仪器、科研试剂、实验动物和科学数据四个方向进行布局。同样，国家自然科学基金委表明，2022 年度国家重大科研仪器研制项目的预算为 90414 万元。

（4）标准化体系 在经济全球化进程中，知识产权、标准、技术法规等技术性贸易壁垒，属于非关税的无形壁垒。特别是在高新技术产业，谁制定了标准，谁就掌握了市场的话语权、主动权，这已经成为国际贸易市场竞争的制高点。

随着新材料技术及标准化进程的不断推进，世界各国均在加强新材料领域的标准化体系建设。近年来，随着我国新材料技术体系高速发展，逐步形成了由企业作为主体、市场需求为导向、产学研用相结合的新材料创新发展体系。国家对新材料技术及产业化给予重点支持。通过新材料标准领航计划《中国标准 2035 等》进一步推动新材料标准化体系建设，不断加快推进新材料领域标准化进程。但由于我国在该领域起步相对较晚，目前新材料领域标准仍存在诸多问题，在新材料领域标准的制修订速度远慢于其发展速度，制约了新材料成果的有效转化和推广应用。为此，新材料领域急需逐步形成更加完善的标准化体系，建立由原

材料、技术工艺、技术服务和知识产权等组成的一整套与国际标准相接轨的标准化体系。

2022年1月27日，美国战略与国际问题研究中心（CSIS）发布《确保创新和增长的全球标准》报告，指出全球标准的确立对于创新发展必不可少，它为行业参与者提供了共享平台，为技术的采用和互操作性建立准确可行的标准，对于加速创新和促进公平的全球竞争至关重要。

值得一提的是，美国商会同时也提出了要同中国竞争制定新兴技术的国际标准。随后，欧盟委员会发布新的“标准化战略”，提出在单一市场以及全球范围内推进标准制定的方法。该战略还附有关于修订《标准化条例》的提案、实施报告以及《2022年欧盟标准化年度工作计划》，旨在加强欧盟的全球竞争力，实现有弹性的绿色和数字经济。中国已经在标准制定过程中投入巨资并积极参与，力求对技术标准的开发和使用施加更大的影响。如中国材料与试验团体标准委员会（CSTM）材料基因工程领域委员会发布了全球首个《材料基因工程数据通则》。

1.2.2 软环境

（1）国际新材料领域的重要战略规划 在半导体芯片材料领域。2022年1月26日，美国众议院推出《2022年美国竞争法案》，旨在加速美国关键半导体芯片的生产，加强本土制造业和供应链，推进科学研究和技术创新。2022年7月28日，美国国会立法《2022年芯片和科学法案》，为期5年、总额2800亿美元的投资，以实现美国创新政策发生重大变化。2022年，美国国家科学基金会在《美国科学与工程现状2022》报告中提出“中国已经在某些领域实现对美超越”的观点后，具体政策调整如下：《2022年美国竞争法案》中创立美国芯片基金，拨款520亿美元鼓励美国私营部门投资于半导体生产等多项产业政策，意在加强美国国内芯片及半导体领域的优势。2022年10月初，澳大利亚工业科学与资源部公布《国家量子战略咨询报告》，就澳国家量子战略的拟议框架提出了咨询，尤其是在半导体制造领域。

在量子计算材料方面。2022年1月19日，世界经济论坛（WEF）发布了名为《量子计算治理原则》的首份量子计算指南，表示量子计算带来了不同于其他计算技术的机遇和挑战，量子计算治理计划的下一步将是与更广泛的利益相关团体合作，将这些原则作为治理框架和政策方法的一部分。

在数字战略方面。2022年8月31日，德国出台数字战略，为推进社会、经济和科学所有领域的数字化进程完善总体框架，以“共同创造数字价值”为口号，三个重点行动领域分别是：网络化和数字主权的国家；创新的经济、工作、科学研究；学习型数字化国家。2022年9月28日，韩国科学技术信息通信部发布了《大韩民国数字战略》，展望了“与国民携手建设世界典范的数字韩国”，以“再飞跃、共同生活、实现数字经济社会”作为战略目标。

（2）我国新材料领域体制机制与政策环境 新材料产业是典型的知识密集型产业，研发投入高、周期长、产业风险高，新材料或新产品的研发创新离不开企业、高校、科研机构、下游用户等多方主体的协同参与和支持。我国一直高度重视新材料产业产学研用合作，在政府的积极引导下，我国新材料企业、高校、科研院所等不断加强产学研用合作，集聚创新资源，推动新材料技术创新与应用，取得了明显的成效。

我国出台了一系列政策支持材料产业发展。从国家层面来看，中共中央、国务院等都出

台了支持产学研合作政策，其中科技部出台的政策最多，占比为 17.29%；其次是教育部，占比为 15.06%；再次是国家发展改革委，占比为 12.12%。从政策形势来看，有 25 种形式，包括法律、法规、意见、规划、通知、方案、纲要等。其中，国务院印发的《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020 年）》明确提出从加强基础设施建设、提升公共服务能力、加大金融支持、加大税收优惠、加强政府采购等多维度给予支持。

新材料产业的财政支持力度不断加大。随着我国经济的快速发展，我国对产学研合作的支持力度不断加大，体现在政府对科学技术的财政投入持续增加。企业研发投入逐年快速增长，材料类科技经费的投入逐年增加，由过去 5 年间《全国科技经费投入统计公报》中与材料产业密切相关的 15 类制造业的研发投入统计结果可知，科技经费过去 4 年总增幅达 33.71%。具体到新材料产业，以重点新材料首批次应用保险补偿机制试点工作为例，2017—2019 年，首批次保险的范围逐步扩大，涵盖材料品种不断增加，申请的企业数量也相对增加。

1.3

我国新材料前沿技术面临的主要问题

当前，国内外形势复杂多变，世界经济重心调整、国际政治经济格局变化趋势加快，使得我国新材料发展存在诸多不确定性，也带来了巨大挑战。新材料作为新一轮科技革命的物质基础和根本保障，我国长期处于“跟跑”状态，原创技术少，核心技术落后。纵观我国新材料的发展脉络，新材料的前沿研究、产业发展和技术应用并没有完全形成有机融合的一体化发展，尽管前沿研究的发展速度很快，但整体研究分散，缺乏技术要素系统集成，导致后续产业化和应用面临重重困难，无法形成行业凝聚力和主导力。

1.3.1

原创性基础研究不多，整体处于跟踪状态

变革性新材料的发明与应用引领着全球科技创新，推动着高新技术行业的转型升级，并催生了诸多新兴产业。我国在发挥前沿新材料引领带动方面，自主创新能力仍显不足，跟踪模仿较多，原始创新成果不多，新材料研发不占据引领地位，仍处于跟跑态势。

对于 20 世纪 50 年代兴起的半导体产业、20 世纪 90 年代崛起的网络信息技术产业，以及当前方兴未艾的信息通信技术产业，无一不是由单晶硅、光纤等变革性新材料的发明、应用及不断更新换代促成的。然而，在这些发挥重大引领作用的关键材料突破中，来自中国的贡献并不多。引领材料自身发展的一些标志性新材料，如半导体材料、超导体、液晶与聚合物、富勒烯、光纤、石墨烯、蓝光 LED、锂离子电池等获得诺贝尔物理学奖或化学奖的革命性材料，均不是由我国科学家首先发现的。中国新材料必须通过加强基础研究和自主创新来疏通自身产业链上的断点、堵点。

1.3.2

关键核心技术不成体系

中国材料基础研究立项较为分散，主要领域的研究论文集中，整体缺乏体系化，这反映

出我国新材料基础研究系统化布局严重不足。近年来，我国自主研发出一大批高端、关键材料，生产和应用技术达到或接近国际先进水平。然而，与国际先进水平相比，目前我国在先进高端材料研发和生产方面差距甚大，关键、高端材料远未实现自主供给，“大而不强，大而不优”的问题十分突出。

以稀土功能材料为例，我国尽管是稀土原料生产大国、功能材料生产大国，但还不是高端应用强国。我国仅在烧结永磁材料方面占有一席之地，其他应用仍处于中低档技术水平，与世界发达国家差距明显。如稀土抛光材料，我国相关产品的粒度分布、硬度、悬浮性等指标与国外产品还有一定差距，高端抛光粉仍依赖进口。日本和美国的稀土陶瓷材料处于领先地位，分别占据了 50% 和 30% 的全球市场份额。此外，美国企图通过“全面脱钩”方式摆脱对我国稀土永磁材料的依赖，并“煽动”其他国家放弃应用我国的稀土永磁材料，以此来围堵和遏制我国稀土科技和应用产业的快速发展。

我国生物医用材料持续保持高速发展。然而，较高技术含量的植入性生物医用材料依然薄弱，主要依赖进口。美国的生物医用材料具有显著的领先优势，总部位于美国的跨国企业占据了全球高端生物医用材料市场，拥有 85% 的骨科医疗器械市场份额。此外，在高温合金、高端装备用钢、聚酰亚胺等结构材料，光学石英玻璃、防护纤维材料、集成电路制造关键材料、有机半导体发光显示等功能材料领域，西方国家在技术和产品上拥有绝对的优势垄断地位。

1.3.3 / 论文水平并不完全代表整体科技水平

首先，本章提及的论文评估结果来源于 WoS 数据库的 SCI 论文，并不涉及工程科学索引 EI 数据库，也不包括中文论文数据库。其次，目前国际各大出版集团的科技期刊责任定位有所不同，《科学》(Science)、《自然》(Nature) 自创刊伊始，就承担了更多的大众科普责任，近年来预印本分担了更多论文首发任务，也很难说这些期刊是否承担科研成果第一发表使命了。再次，文献评估方法本身有自身的局限性，加之国外各大数据库的私企资本运营，国际各大出版集团网罗天下论文，一方面，打造自身的材料基因组数据库体系，用于科研成果的直接产业化，另一方面，以文献原文数据库的形式，以百万天价出售给国内高校院所。诸多隐蔽无形的技术壁垒，若不能跳出以论文为纲的思维窠臼，很难察觉其中的商业化文化贸易形式。

1.3.4 / 论文数据库急需转化成工业成果

新材料基础研究与市场需求结合不够紧密。很多研究与产业应用衔接度低，科研工作仅停留在实验室的制备和初步应用层面，在工程应用及工业生产中的实际效果仍有待考察和检验。因此，合理地创新制备方法，优化生产制备工艺，实现大规模的材料制造与精确的加工成型，也是新材料领域急需解决的问题。

面对我国高新技术和国民经济发展中急需解决的关键科学问题，材料基础研究的关注度仍有较大的提升空间。材料领域的基础研究同样需要应用牵引、突破瓶颈，从经济社会发展 and 国家安全面临的实际问题中凝练科学问题，弄通“卡脖子”技术的基础理论和技术原理。

材料研发与应用的结合不够紧密，工程应用研究不足，数据积累缺乏，使得有针对性的、面向材料实际服役环境的研究缺失，还出现了材料质量工艺不稳定、性能数据不完备、技术标准不配套、考核验证不充分等一系列问题，导致“有材不能用”“有材不会用”“有材不敢用”问题非常突出。当前，美国、欧洲和日本等国家/地区在关键战略材料和前沿新材料方向持续大力布局，如“制造业美国”建设的遍及全美的创新研究所网络，由行业企业、研究机构（大学和国家实验室）、培训组织和政府部门等组成，试图跨越从基础研究到应用的“死亡之谷”，关注领域一般涉及材料方向。这些国家/地区一系列新的举措与行动很有可能拉大我国新材料与世界先进水平的差距，甚至在我们尚未完全解决当前短板的同时又形成新的短板。

1.4 我国新材料领域启示与建议

1.4.1 “卡脖子”战略布局体系化联合攻关

通过体制机制创新，破解材料领域的“卡脖子”问题，优先突破面临重大风险的关键新材料。在国家各类科技计划中增设“卡脖子专题计划”，鼓励在同一个平台上构建优秀科学家和工程师的联合团队，可采取“揭榜挂帅”“赛马制”等多种形式，将优势科技资源汇聚到解决产业链上重大难点、堵点上。与此同时，要更加注重“锻长板”，在国家科技计划安排上，要鼓励材料科技工作者把我国的优势材料（如稀土功能材料、人工晶体材料等）做强做大，把尖端的材料牢牢掌握在自己手上，并保持特色和优势，形成重要的国际影响，并形成反制能力。

为此，需要重点依托不同地区的科研背景和区位优势，构建自主创新体系，重点建设一批新材料领域的高水平研发机构、重点实验室、产业技术创新中心、制造业创新中心等创新平台，构建全球顶尖新材料科学研究基地和创新集群，打通基础研究、应用研究和产业技术研究创新全链条，建立健全以企业为主体、市场为导向、产学研用结合的自主创新体系。

1.4.2 开展新一代原创性技术

要加强材料领域体系化基础理论的研究。在国家科技规划和研究计划的制定中，更加注重加强材料领域基础研究布局，将新材料基础理论研究列入重大工程、核心装备、关键构件等的规划、设计和制造等前置环节，通过应用场景和服役要求的共同探索和协调，构建材料性能与装备特性的一体化发展策略。加强应用场景牵引的多学科交叉基础理论研究和原理验证应用研究，提升我国新材料领域整体水平。

把握新材料先导性产业特征，持续加强材料领域的原始创新能力，占据未来新材料原始创新制高点。鼓励研究机构开展面向未来新材料产业的研究，推动颠覆性原创技术的产出；制定关键材料清单，鼓励企业对国产关键材料先行先试；建立以产业和应用为导向的前沿技术及相关领域的研究成果评价机制；加强量子技术、人工智能、航空航天、生物医药等领域的材料基础研究与核心技术产业布局；加强交叉领域的布局，确立材料智能化技术对于我国新材料发展

的推进地位，加速材料“前沿—产业—应用”各阶段与大数据人工智能技术的伴生、融合发展。

1.4.3 / 设备、软件与检测科研设施平台建设

不仅要加快建设国家级实验室，还要推动数据、仪器、设备等资源开放共享，更好地服务市场需求。这涉及关键基础材料、基础零部件及元器件、重大技术装备等领域，加强仪器仪表领域关键部件及整机装备的技术研发及质量攻关。

1.4.4 / 研发前置到应用场景，加速科技成果转化

新材料领域的基础研发有必要前置到应用场景，从而提升实验的可重复性。在基础研究的实验理想状态下，仅成功一两次的实验参数条件还不足以适应实际工况，实验设计与工艺参数急需真正转化为应用场景数据条件，并保证持久稳定的材料性能。

以锂离子电池的研发周期为例，首先，针对半电池或软包电池，仅有测试材料和配方性能，但没有优化电池结构，此时实验数据并不能直接应用于生产实践。实验室级别的初步测试和评估后，优异性能的材料和配方就会转移到中试阶段，全方位考虑电池的综合性能，例如能量密度、快充、倍率等特性，并及时预测在大规模生产过程中可能出现的工艺问题。由此，完善的电池配方和生产工艺、成熟的产品，才能最终投入正式生产使用。有很多因素影响锂离子电池性能，每一种材料、设计和工艺参数，都需要进行严格的评估和测算，并决定电池最终的电性能和安全性。

此外，优化科技选题的机制，以问题导向，以目标导向，以终端用户的评价为依据，以解决应用系统中出现的材料问题为目标，在纵向上打造“用—产—研—学”的新型科技创新链条，以用户需求作为出发点和落脚点，需求牵引，产业跟进，科研支撑，反复迭代，解决问题，形成闭环。

1.4.5 / 构建我国新材料全产业链的新生态

完善并加强我国科技创新链和产业链，推动两链的深度融合，把握进军高端制造的机会。要培育“创新链与产业链深度融合”的国际一流材料企业，明确企业作为创新主体的战略，巩固完善多层次创新体系。要形成畅通各层次创新要素的流通机制，搭建不同层次的创新平台，加速“创新链”向“产业链”的转化，形成“前沿研究—产业发展—技术应用”三位一体的发展模式。建立全球科技人才引进体系，开展“全球科技猎头”行动。通过将资本、技术、人力等要素在全球范围内的重新组合与配置，提升科技创新能力，提升核心竞争力，形成中国材料企业的国际竞争优势。

参考文献



第2章

非晶合金材料

汪卫华

2.1

非晶合金材料的研究背景

非晶合金材料是近几十年来通过现代冶金新技术——快速凝固技术和熵调控理念合成出来的先进金属材料，是通过抑制合金熔体原子的形核和结晶，保持和调控合金熔体无序结构特征而得到的一类新型高性能金属材料，为此，也称之为无序合金，或金属玻璃、液态金属^[1-2]。通过调制材料结构“序”或“熵”这一全新途径和理念而合成的非晶合金，兼具玻璃、金属、固体、液体等物质的特性^[3-6]。熵调控理念和方法颠覆了传统金属材料从成分或结构或缺陷出发设计和制备的思路（图 2-1），突破了金属材料原子结构有序的固有概念，把金属材料的强度、韧性、弹性、耐腐蚀、抗辐照等性能参数提升到前所未有的高度，对金属材料的研发、结构材料、绿色节能、磁性材料、催化、信息等领域产生了深刻的影响，改变了金属和玻璃这两大类古老材料的面貌。熵调控理念还催生了高熵合金、高熵非晶合金等新的合金体系，在材料基础研究和研发中都表现出重要意义和作用。非晶合金等无序合金材料在能源、信息、环保节能、航空航天、医疗卫生和国防等高新技术领域发挥着愈加重要的作用和战略价值。

对于玻璃材料家族，非晶合金是一种新型玻璃材料，是玻璃材料家族的新成员，也称之为金属玻璃。金属玻璃中的“金属”，是指这种材料是由金属元素组成；“玻璃”是指其原子结构是一种长程无序、短程有序的玻璃态。从微观结构角度看，非晶合金可以称作一种冻结了的液体；而从动力学角度来看，非晶合金也可以称作一种流动极其缓慢的固体。它融合了金属和玻璃两大类材料的特点，兼具高强度和韧性、高弹性、高化学稳定性、易于热塑成型、耐腐蚀、抗辐照等优点，有些成分还具有优良的磁性、超敏感性和催化性能^[7-10]。

通常情况下，相比具有共价、离子、氢键、范德瓦耳斯键型的物质，金属键的金属合金

极难形成非晶态，需要极高的冷却速率才能抑制其晶态相的形核和长大，形成非晶相。其他价键的物质几乎都能在自然界条件下形成非晶态，但迄今为止还没有发现天然的非晶合金。即使采用常规的凝固技术也极难制备出非晶合金。因此，直至现代发展出各种快速凝固技术之后，才制备出非晶合金。相比于拥有悠久制造和使用历史的传统玻璃和金属材料，非晶合金是一种相当年轻的材料，其发明和应用历史不到百年。但是，非晶合金一出现，就在诸多领域显示出诱人的应用潜力（图 2-2）。作为结构材料，非晶合金和晶体合金相比，没有位错、晶界等结构缺陷，具有高强度、高弹性、高耐磨、高耐腐蚀等优异性能；在加工成型方面，非晶合金具有和玻璃类似的加工成型特性，可以作为精密结构部件和高效能量转换器件；有些非晶合金兼具优异的结构和功能特性，其中 Fe 基、Co 基等非晶合金的软磁性能应用最为广泛。同时，非晶合金也为非晶物质科学提供了理想的模型体系，相关基础研究发现了很多新现象和规律，产生了许多新知识。

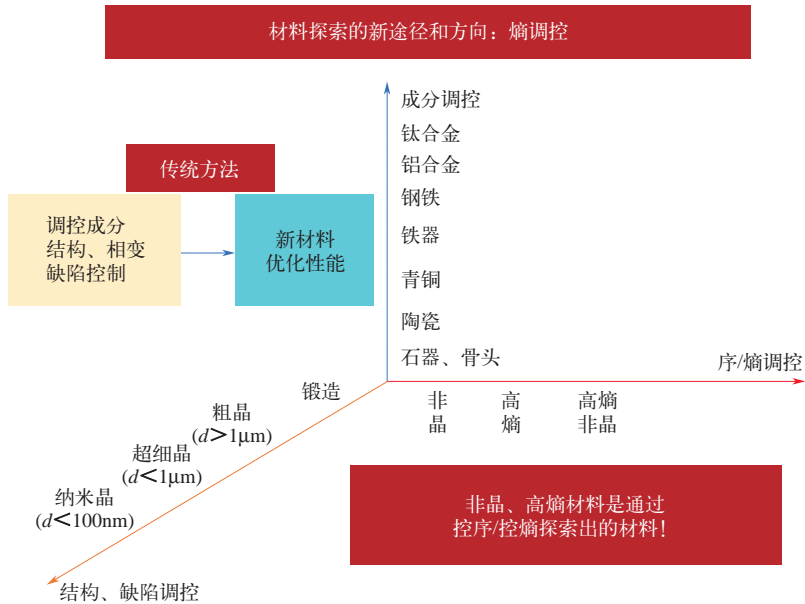
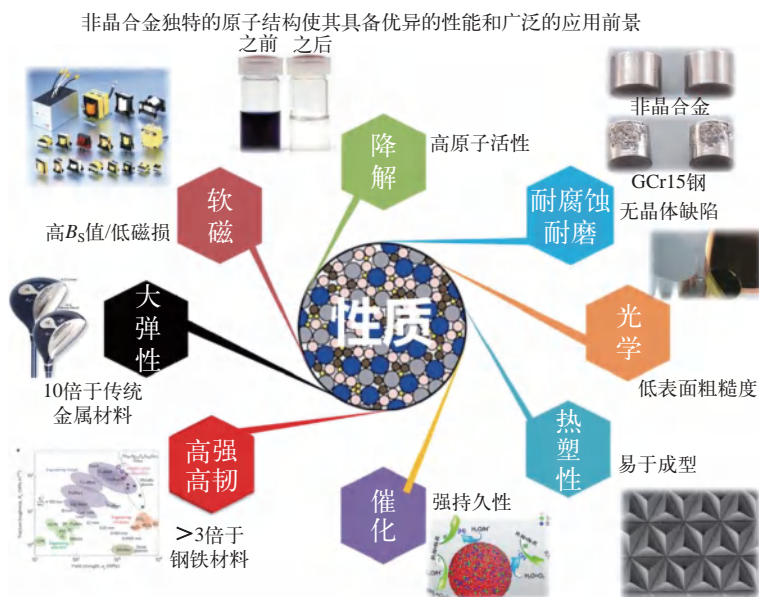


图 2-1 非晶合金材料探索途径和传统晶态材料探索途径的比较^[3]

非晶合金材料诞生于 1959 年，是与一项重要的冶金技术、一位著名的科学家和一个偶然的实验相关的偶然事件。加州理工学院的 P. Duwez（杜维兹）被公认为是非晶合金的发明人。他是在研究一个纯科学问题时发现了非晶合金材料。当时，他专注于的科学问题是：为什么有些元素（如 Cu 和 Au）能够以任意比例组分完全互溶，而另一些金属元素（如 Cu 和 Ag）却不能。为了强迫 Cu 和 Ag 实现过饱和合金固溶，他在当时的各种快速凝固熔体技术的基础上发展了熔体快速淬火技术。为了实现更高的冷却速率，他将熔融的金属小液滴喷射出去，快速与冷铜基板接触，熔融的金属散成薄膜能很快凝固，冷却速率可达到 10^6K/s 的量级。利用发明的快速淬火技术，他不仅成功地合成出成分连续的 Cu-Ag 等过饱和固溶体，在他试图用快速凝固方法合成 Au-Si 固溶体时，偶然地得到了 AuSi 非晶合金^[5,11-12]。很快，各种类似的快速急冷方法被发明出来，如喷溅冷却（splat-quenching）法、活塞砧座法、双辊急冷轧



制法、单滚筒离心急冷法等，大量非晶合金体系被制备出来。同时，哈佛大学的 Turnbull^[13] 总结出定量评估非晶形成能力的方法，他采用玻璃转变温度 T_g 与合金熔化温度 T_m 的比值 $T_{rg} = T_g/T_m$ 来描述合金的非晶形成能力： $T_{rg} > 2/3$ 的合金系具有强非晶形成能力，形成非晶相所需的临界冷却速率会很低。 T_{rg} 判据帮助人们以更高的效率探索非晶合金体系。1973 年，美国联合化学公司的 J.J. Gilman 等实现了以 2km/min 的高速度连续生产非晶合金薄带产品的连续制备技术，从此，合金快速凝固新技术开创出了一大新领域，并很快涌现了诸多新合金，如金属间化合物、高饱和固溶体、工具钢和轻型航空合金等。快速凝固技术还催生了新的研究领域。如 1982 年，以色列科学家 D. Shechtman 采用急冷方法，在 AlMn 合金中发现五次对称衍射图和十二面体准晶，颠覆了晶体学的概念，并因此获得了 2011 年诺贝尔化学奖。

非晶合金的诞生，包括与之相关的急冷技术、序 / 熵调控理念，使得结构材料、金属材料的重要性得到极大的提升^[14-15]。快速凝固技术因此被美国金属学会评为材料史上 100 项最伟大材料事件之一^[16]。

快速凝固方法的基本原理是把熔态合金或气态合金快速冷却，保持熔体的无序结构，从而制备得到非晶合金。这种技术有很多局限性：一是需要高达 10^6K/s 的冷却速率，这使得制备得到的非晶合金呈微米量级的条带或细丝状定向凝固结构，材料尺寸较小，因此严重限制了其应用范围和场景；二是在如此高速冷却的情况下，很难控制工艺过程，难以实现材料的组织均一性和稳定性；三是进一步提高冷却速率技术有很大的难度。各国科学家为探索非晶合金制备新技术进行了长期的探索，发展出了一系列和急冷法完全不同的制备原理和方法^[17-19]，如多层膜界面固相反应方法、球磨方法、反熔化方法、离子束混合法和电子辐照法、氢化法、压致非晶化方法等。但这些方法和技术都没能根本上解决制备块体非晶合金这一难题。直到 20 世纪 70 年代，贝尔实验室的陈鹤寿通过封装在石英管中熔化然后水淬，制备出第一个具有很高非晶形成能力的、块体 PdCuSi 非晶合金棒（直径 1 ~ 3mm）^[20]。20 世

纪 80 年代初, Turnbull 和 W. H. Kui 采用玻璃工业中常用的古老助熔剂方法 (Fluxing 方法), 用低熔点、高沸点的 B_2O_3 为助熔剂包裹合金熔体, 用液态 B_2O_3 把熔融的合金和晶态坩埚器壁隔离开来, 有效隔离了非均匀形核影响, 同时 B_2O_3 溶液还能吸附合金中的杂质, 纯化合金, 从而大大提高了合金熔体的过冷度和非晶形成能力, 成功制备出厘米级的 PdNiP 及 Pt 基块体非晶合金^[21]。虽然这种方法只对有限的合金体系 (如 Pd、Pt、Fe 基) 有效, 对一般合金很难找到合适的助熔剂, 但这些工作证明可以通过调整成分、不只是靠改进凝固工艺就可以获得高形成能力、大块非晶合金材料。这为探索块体非晶合金提供了新的思路和信心。

20 世纪 80 年代末, 日本东北大学的 A. Inoue 和美国加州理工大学的 W. L. Johnson 从合金成分设计的角度, 提出了通过多种金属元素混合来提高合金本身的复杂性和熔体黏度, 从而提高合金本征非晶形成能力的新研发思路。这样设计的复杂合金可以通过更简单的金属模浇铸方法, 用接近常规凝固技术的冷却速率得到直径为 1 ~ 10mm 的大块非晶合金材料, 如由常用金属组成的 La-Al-Ni-Cu、Mg-Y-Ni-Cu、Zr-Al-Ni-Cu、Zr-Ti-Cu-Ni-Be 体系^[22]。在此新理念指导下, 一系列非晶形成能力接近传统氧化物玻璃, 直径尺寸最大可达 80 ~ 90mm, 具有更高热稳定性的块体非晶合金体系大量开发出来, 包括 Ti 基、Cu 基、Fe 基、Ni 基、Hf 基、Co 基、Ca 基、Au 基等体系。中国科学院物理所也研制出一系列稀土基、CuZr 二元体系、Ta 基、Sr 基、Zn 基等新体系^[23]。图 2-3 (a)、(b) 所示是可以用常规凝固技术直接由铜模凝固而成的不同零件的 Zr 基块体非晶合金。

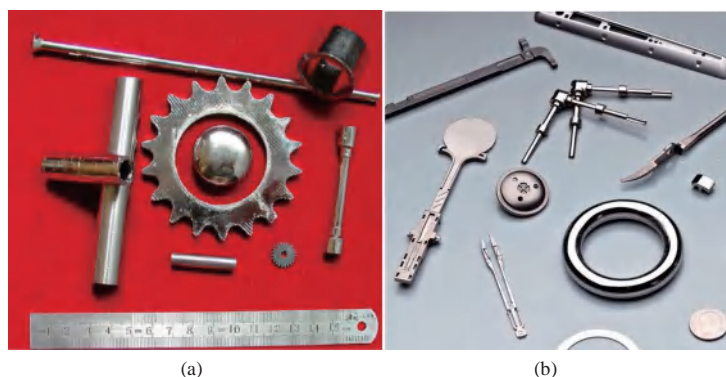


图 2-3 (a) 中国科学院物理所研制的大块非晶合金^[5]; (b) 各种非晶合金器件

非晶合金材料作为一类玻璃材料, 也具有玻璃材料的共同“缺陷”——脆性。古往今来, 如何克服玻璃的脆性一直是材料学家面临的难题。2005 年, A. L. Greer 和 J. J. Lewandowski 等合作发现非晶合金的泊松比和其韧性 (塑性) 之间有直接的关联关系^[24], 即一种非晶合金体系的泊松比越大, 其室温韧性或塑性也就越大。这种关联关系为探索塑性非晶合金提供了指南, 进而开发出一系列具有大塑性、高韧性的非晶合金^[25-26]。

因为融合了玻璃和金属、固体和液体的特性, 非晶合金同时具有高强度、高弹性、软磁、精密成型等优异性能, 是具有颠覆性的新型高性能金属材料, 在体育用品、医疗器具、手机等电子产品、军工等高技术领域中得到广泛应用。基于非晶合金基础研究的非晶物理, 目前已经成为凝聚态物理学的重要前沿领域之一。

非晶合金自发明以来，不断有新材料、新现象和新问题出现，可谓高潮迭起。其发展过程出现过四次高潮，已研发出铁基、铜基、锆基和稀土基等近百种非晶合金体系，极大地丰富并促进了材料领域的发展。其中，第一次高峰期在 1960 年左右，主要代表性工作：一是美国加州理工大学的杜维兹教授发明了快速凝固冶金技术，并首次制备出非晶合金；二是哈佛大学的 Turnbull 关于非晶合金形成机制和判据的开创性工作。第二次高峰期是在 20 世纪 80 年代前后，在美国和日本等国家主导下，开发了非晶合金条带工业化技术、非晶合金粉末和薄膜制备技术及非晶合金软磁连续生产技术等。第三次高峰期是在 20 世纪 90 年代，主要由日本和美国主导，这个时期通过成分调控，极大地提高了合金熔体的黏滞系数，将常规非晶合金的临界尺寸从微米级提高到厘米级，开发出了一批具有独特力学和功能特性的块体非晶合金，非晶合金材料从此进入大块合金时代，极大地拓展了其应用范围；第四次高峰期在 2000 年以后，由美国和中国主导，主要技术和进展涉及铁基、铜基、锆基等大块非晶合金制备和在一些高新技术领域（如航天、军工领域）的应用，带材在配电变压器和软磁芯方面的大规模应用，高熵合金材料、高熵非晶合金材料的发明^[27]，以及熵调控研发无序合金等概念的提出等^[1,3-4]。

近 10 年来，非晶合金的研发和研究主要集中在其稳定性、动力学、非晶物理及力学、低维非晶合金材料、非晶合金新体系探索及研发模式革新、非晶合金软磁性能优化、非晶合金复合材料和应用拓展等方面。在稳定性方面，近年来发现非晶合金存在低势能、弛豫能垒高的构型，通过低速沉积或高压等方法可以制备出具有超稳定性的非晶合金。目前，已经制备出来了一些纳米尺度的、具有室温稳定性的单质非晶合金，如 Ta、W、Mo 等。

在非晶合金物理本质研究方面的重要进展是把玻璃转变和形变这两大基本问题联系起来，并提出了统一理解非晶合金形成、形变、弛豫等问题的弹性模型，非晶合金形成、形变、玻璃转变都可用流变的物理图象加以描述，其流变的势垒由弹性模量控制，和弹性模量成正比^[23]。

非晶合金研发也拓展到低维。研制出了具有独特热力学和动力学及物理特性的低维非晶合金，包括非晶表面、超薄非晶合金膜、非晶合金纳米线、纳米颗粒等。低维非晶合金还表现出了新现象和特性，低维非晶合金研究成为目前的研究前沿。

非晶合金的应用取得了长足进展。Fe 基、Ni 基、Co 基非晶合金软磁条带、丝材和粉末已广泛应用于各种变压器、电感器和传感器、磁屏蔽材料、无线电频率识别器等，是电力、电子和信息领域不可或缺的重要基础材料。软磁非晶合金制造技术也已经成熟，已形成千亿级非晶铁芯高端制造产业集群。块体非晶合金也日益广泛地应用到军工（如穿甲弹、装甲）、航天航空、手机等信息器件、汽车等领域。

采用新的制备理念发展新的非晶合金制备工艺是未来的发展趋势。从发展历史看，非晶

合金重要进展是与制备方法的突破分不开的，图 2-4 示意制备工艺技术在非晶合金发展史上的作用。从急冷法制备出非晶合金条带到助熔剂方法，首先获得大块非晶合金，再到铜模浇铸、多组元混合制备出块体非晶合金，每一次非晶合金的突破都是技术发展引起的。非晶合金的未来也取决于在非晶形成能力这一关键瓶颈上的突破，取决于颠覆性制备新理念和工艺技术的发展，取决于高非晶形成能力新体系的发现^[26,28]。

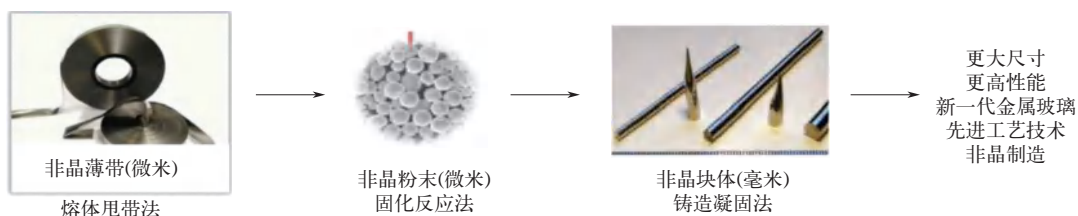


图 2-4 制备工艺技术在非晶合金发展史上的作用^[28]

制造非晶合金的技术，包括 3D 打印、声制造、光制造、基于半固态成型、基于超塑性的连接成型及原子级制造等。这些从下而上（bottom-up）的制造技术将避开临界冷却速率的限制，制备出理论上无尺寸限制的超大体积的非晶合金。这是突破合金非晶形成能力瓶颈的新途径和思路。

材料基因工程是近年来以加速材料探索为目标的材料研发范式。通过采用大数据、高通量实验和计算方法，可在短时间内筛选出具有预期特性的材料，大幅提高新材料研发效率。近年来，非晶合金领域也在引入该理念，以促进材料的研发。实践证明，材料基因工程在非晶合金成分筛选、新体系探索等方面能明显提高效率。例如，通过高通量方法的应用，已经研制出高温 IrNiTa 非晶合金^[29]。材料基因工程理念有望在高性能非晶合金的成分设计和探索中取得更大进展，实现了新材料的快速筛选。

非晶合金作为结构和功能一体化的金属材料，其应用极有可能在中国取得突破性进展。这是因为国内已有几十年的非晶合金基础和应用研究积累，有蓬勃发展的、最健全的制造业和较低的产业化门槛。例如，在空天和地外资源利用领域，高端装备通常会面临高温差、强辐照、强腐蚀、高应变等极端环境，非晶合金良好的综合性能使其在空间环境冷热循环、空间环境高能粒子辐照等复杂环境中表现出高稳定性；坚韧、高稳定性的非晶合金镜子可在未来的太空探索、地外原位资源利用中发挥关键作用。非晶合金反射镜具有原子层级表面平整度，兼具低热膨胀系数及精密成型性能，其聚焦阳光可以达到大于 1000℃ 高温，有望用于未来月球地面站的水资源开采，实现月壤矿物提炼、制氧等空间原位资源利用。在电子信息领域，未来发展趋势是轻、薄、小的设备和高度集成化的器件及高频电子技术，这要求其中变压器和电感器的软磁铁芯适用于高频场合。在高频下，非晶合金铁芯可显著降低电机损耗并提高效率，解决了传统高频器件中因需配备散热装置而导致体积过大的问题，有望在电动驱动、高速主轴、航空发电机和军事领域发挥重要作用。非晶软磁材料有望促进第三代半导体在大功率、高频器件中的应用。

非晶合金的生命力之一取决于其研究前沿性，以及对不同学科的影响。2021 年的诺贝尔物理学奖授予意大利科学家 G. Parisi，以表彰他对理解复杂无序系统的开创性贡献，也说明

无序体系本身研究的重要科学意义。非晶合金作为相对简单的无序非晶体系，是研究复杂体系的理想模型体系。由于无序结构的复杂性，现有固体物理和材料科学理论、模型和研究范式都无法有效解释和描述其结构及结构与性能关系、新现象，急需科学新理论、新方法和新范式。

本领域当前面临的几大类前沿基础科学问题是：

① 非晶物质的本质及玻璃转变机制，即合金液体如何凝聚成结构长程无序、能量亚稳定的非晶态。

② 非晶合金的流变和形变机制，即结构无序合金体系如何耗散外力作用发生形变，其耗散能量的方式及结构单元的表征。

③ 缺乏统一有效的结构模型。

④ 没有建立结构与性能、形成、形变之间的关系，阻碍了非晶合金材料的高效研发、性能设计和调控。基础科学难题是目前制约非晶合金材料高效研发和性能优化的最大瓶颈。

2.2.2 / 非晶合金材料的产业应用

作为结构和功能一体化的新型金属材料，非晶合金产业化前景非常广阔。美国、日本、欧洲等国家和地区投入大量资金拓展其应用场景，并推动相关产业发展。美国液态金属科技、玻璃金属科技，日本日立金属，德国 VAC，以及我国安泰、宜安、台一科技、云路、晶瀚科技等公司，在非晶合金领域的研发水平、市场竞争力及产业规模均处于全球领先水平。

目前，非晶合金涉及的主要产业应用领域如下。

(1) 作为高性能结构材料 非晶合金具有高强度（如 Co 基非晶合金强度超过 6GPa，轻质钛基超过 2GPa）、高韧性（钪基非晶合金超过 $200\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ）、高弹性变形（2%，是普通金属的数十倍）、自锐、抗辐照、耐腐蚀等特性，在很多高技术领域、极端环境下有潜在应用，例如钨丝增强的 Zr 基非晶合金已经用作新一代的穿甲弹以及装甲材料等；非晶合金具有良好的综合性能，如抗强辐照和耐强腐蚀，兼具低热膨胀系数及精密成型性能，在空间环境冷热循环、空间环境高能粒子辐照等复杂环境中表现出高稳定性，能够满足航天器大型展开机构等苛刻的性能要求，是航天器弹性展开机构的关键材料。

(2) 作为软磁材料在信息能源领域的应用 Fe 基非晶合金以及从非晶合金发展而来的纳米软磁和复合材料在软磁材料中的重要地位和广泛的应用如图 2-5 所示^[15]。由于具有高磁饱和强度、高磁导率、低矫顽力、低饱和磁致伸缩，以及极易完成磁化和去磁过程，非晶合金综合软磁性能远优于传统硅钢片材料及晶体磁性材料。铁（Fe）基、镍（Ni）基、钴（Co）基非晶合金软磁条带、丝材和粉末已经广泛应用于各种变压器、电感器和传感器、磁屏蔽材料、无线电频率识别器等，是电力、电子和电子信息领域不可或缺的重要基础材料。以非晶合金为铁芯的配电变压器铁损仅为硅钢片的 1/10 ~ 1/5。经估算，我国 30% ~ 60% 电网损耗来自变压器，即使只替代现有变压器的 15%，其节电可达 90 亿度/年、CO₂ 减排 800 万吨/年。非晶合金软磁材料制造技术也已经相当成熟，可以成万吨规模地大量生产，我国已成为继日本之后，世界上第二大拥有非晶合金变压器原材料量产能力的国家，已形成千亿级非晶铁芯

高端制造产业集群，市场规模接近千亿元人民币。未来，随着 5G 通信和新能源汽车的发展，对高频、高功率磁性材料的需求更加突出，需要更优的电源和更低高频损耗的磁性器件。在电动汽车产业中，同样需要低高频损耗和高饱和磁感应强度的材料。兼具低高频损耗和高饱和磁感应强度特性的非晶合金，为这些产业提供了优异的软磁材料。在快速发展的电子信息领域，各种电子设备大量应用轻、薄、小和高度集成化的开关电源，所采用的是高频电子技术，这要求变压器和电感器的软磁铁芯适用于高频场合。具有高饱和磁感应强度、高磁导率、低损耗、易于加工的非晶合金，可以直接熔铸或加工成各种复杂结构的微型铁芯，然后制成变压器或电感器，应用于各类电子或通信设备中 [图 2-5 (b)]。但是，非晶带材制备过程产生缺陷导致材料脆性，致使其抗突发短路性能较差，以及非晶磁致伸缩导致的噪声大仍是世界级难题。

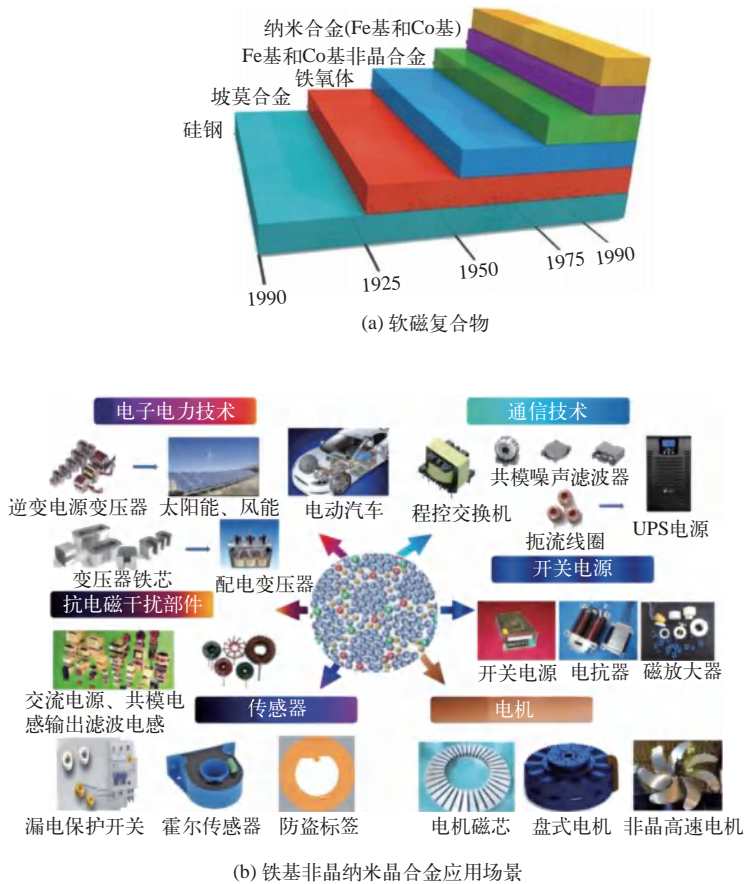


图 2-5 软磁材料的发展历史^[15]及应用场景

电机是工业生产和社会生活中极为重要的动力设备，其耗电量占世界总用电量 50% 以上，占工业用电 70% 左右。Fe 基非晶合金软磁材料有望被用来制作生产电机的定子铁芯。在高频下，非晶合金电机铁芯可显著降低电机损耗，将效率提高 3% ~ 20%。非晶合金电机功率密度高、重量轻、体积小、产生热量少，可解决传统高频器件按需配备散热装置而导致体

积过大的问题，有望在电动驱动、高速主轴、航空发电机和军事领域发挥重要作用。目前，国际上尚未形成相关产业发展，松山湖材料实验室和中国科学院物理研究所等国内科研单位在国家自然科学基金重大项目的资助下，正在实验室阶段进行新一代非晶软磁材料的研发，并将与安泰、晶焯科技等企业合作开展相关应用技术开发。

（3）非晶合金作为催化材料的应用 独特的无序结构和表面本征的不均匀性，造就了非晶合金丰富的高活性位点。与晶态材料较单一的活性位点相比，非晶合金具有很高的本征催化活性、活化能力和较密集的活性中心。非晶合金催化剂可以在很宽的范围内改变组成元素和成分，用成分来调节电子结构，以获得更理想的催化活性中心，从而改善传统催化剂在反应物内扩散而影响表面反应的问题，已经被广泛应用于石油工业、环保等领域。

（4）非晶合金是制造业的基础材料之一 利用高弹性非晶合金制成的柔性齿轮，具有结构简单、传动比大、体积小、寿命长等诸多优点，即使是在太空等严苛环境条件下也可以正常工作，不需加润滑油，不怕砂粒阻塞，可用于火箭、卫星、飞机、坦克及雷达中的随动系统和真空密封传动，机器人手臂连接，以及精密测试等领域。独特的微纳成型特性，使得非晶合金可用于微机电系统（MEMS）等微纳制造领域。比亚迪公司通过改进铁基、铜基、锆基非晶合金制备工艺，制造电池薄膜电极等。华为等企业利用锆基非晶合金高强度、可靠性、高弹性、可精密成型的特点，制造鹰翼结构关键部位，实现了折叠手机折叠与展开自由转换、一体化的完美折叠形态。非晶合金也广泛用于制作模具、刀具、汽车零配件、乐器等。

2.2.3 / 非晶合金材料产业化的挑战、机遇和前景

目前非晶合金产业化还存在诸多挑战，主要瓶颈如下所述。

（1）非晶合金研发的低效 非晶合金的成分复杂程度也严重阻碍了其设计和有效开发。迄今仅有 10 多种可以规模应用的成分，大量具有特殊性能的成分有待发现。非晶合金的形成过程涉及物理、化学、材料等多学科交叉，其复杂性使得现有的理论和计算模拟尚不能精确预测合金成分，其研发始终停留在低效的“试错法”阶段。

（2）产业瓶颈 在非晶合金领域，我国还缺少具有国际水平的龙头企业。虽然我国有庞大的非晶合金应用市场，相关专利申请量全球排名第一，但正在使用的材料多是国外开发的体系，很多国内研发的新体系没有得到规模应用。国内强大的研发能力和企业、市场关联性不强。技术上，非晶合金由于成型工艺和技术完全不同于传统金属材料，非晶合金大规模连续成型设备和工艺一直没有突破。在过去的十几年，我国块体非晶合金大规模工业应用的“瓶颈”一直无法攻克。

（3）在很多科研成果的产业转化过程中都会因各种因素造成失败，即在转化过程中存在“死亡谷” 非晶合金科研成果的成功市场转化需要人才、技术、资本、管理方面的有机结合，需要聚集各种创新转化的充足资源，包括人才、资本、产业集群，还有政府支持、新机制和灵活的政策等，形成有利于非晶合金产业化的优越环境，共同开发出面向第三代半导体电子元件的高频软磁合金材料、柔性齿轮、航天材料、高性能 3C 器件等。应该致力于把非晶合金推向绿色节能环保、超灵敏的探测器和传感器、航天、机器人等应用领域。

如图 2-6 所示，目前用于器件电源和电感的现有软磁材料饱和磁感应强度低、高频损耗高，软磁材料存在开发效率低、高频磁化作用机理不清晰及综合性能难以兼顾、材料批量制备与器件成型困难等重大科学和技术难题，严重制约了氮化镓、碳化硅等第三代半导体电子元件提高功率密度和工作频率，还严重制约了第三代半导体器件优势的发挥。研制匹配第三代半导体器件功率密度和工作频率的软磁材料，有望促进第三代半导体在大功率、高频器件中的应用，进而推动 5G 通信基站、卫星通信、雷达航空、智能汽车等关键领域的发展，这为国内非晶合金材料的发展提供了重要的机遇。在我国国家自然科学基金重大项目的支持下，中国科学院物理所白海洋团队，通过发展面向软磁材料的高通量设计、表征及数据分析技术，旨在开发出与第三代半导体器件匹配的新型软磁材料，包括纳米晶带材、一体成型电感用复合磁粉等软磁材料（图 2-7）。与相关企业合作突破宽幅超薄非晶纳米晶带材制备和磁芯绕制、软磁粉材绝缘包覆工艺与超声压制、铁氧体材料配方和显微结构调控、磁芯成型等材料和器件成型关键技术工艺，实现新型软磁材料在高频大功率电源、高端电感器件、智能移动终端高效充电模块等产品中的示范应用。

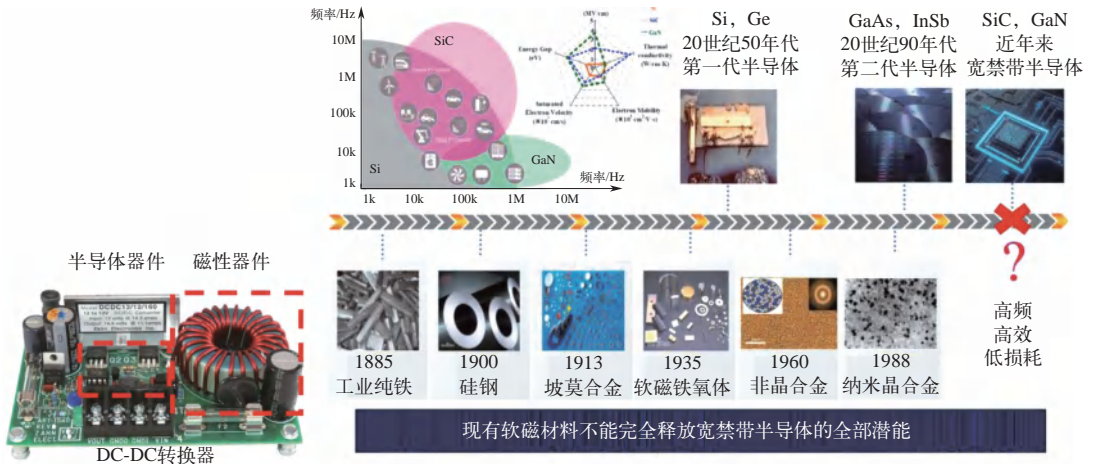


图 2-6 新型半导体和软磁材料关系图

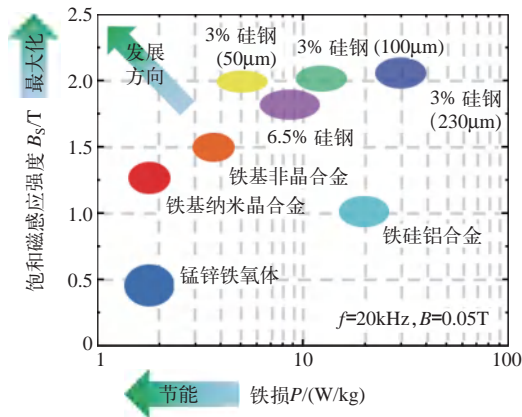


图 2-7

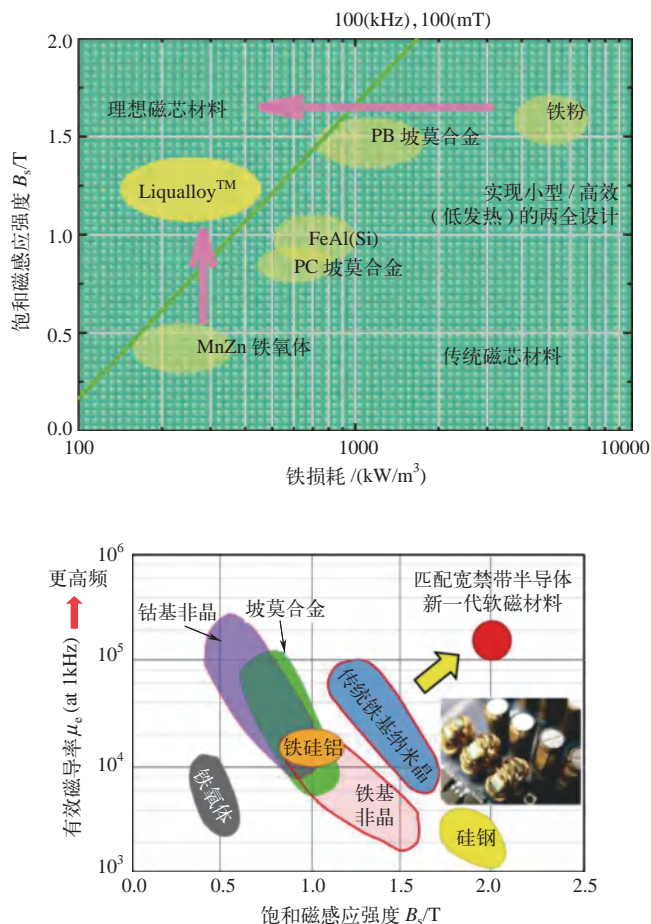


图 2-7 目前国内软磁非晶材料发展趋势和方向

2.3

我国在非晶合金领域的学术地位及发展动态

从基础研发到产业应用，一种新材料的发展会经历一个漫长的过程，需要不同国家几代科学家和工程师、企业家接力传承，不断努力。在非晶合金研究和应用几次潮起潮落、曲折发展的进程中，都有华人科学家的贡献，我国科学家在该领域内发挥的作用越来越大，逐渐从跟随走向引领。在非晶合金发现和研究的早期，就有多位华人科学家为非晶合金的发展做出了重要的贡献，几位突出的代表是美国贝尔实验室的陈鹤寿 (H. S. Chen)，哈佛大学的翟显荣 (H. W. Kui)，中国科学院物理研究所的王文魁和意大利比萨大学的倪嘉陵 (K.L.Ngai) 等。近 20 年，中国成长出一批杰出的非晶合金研究和应用人才，非晶合金研发水平和力度都跃升国际一流。这与我国不断增加的科技投入，制造业大国的产业对新金属材料的需求，后备年轻人才辈出密切相关。非晶合金领域基础研究的长期积累为这类新材料的应用提供了支撑和动力，基础研究也从产业应用中汲取问题来源和发展源泉。

在新材料开发方面，我国的非晶合金科研人员占全球 2/3，年轻研究人员水平越来越高，

已成为世界第一梯队。在迄今已发现的 36 种金属元素为基体的块体非晶合金组分中，我国发现 28 种，我国科学家还研制出了高熵合金、高熵非晶合金、室温超大压缩塑性非晶合金、金属塑料和铌基高温非晶合金等新体系，大大推动了非晶合金研究和应用的发展。在新方法和新工艺方面，我国科学家在非晶合金复合材料、纳米玻璃和双相材料的开发和应用中做了大量工作，发现了一系列高性能非晶合金及非晶基复合材料等。

非晶合金领域的一项重大基础科学问题是其微观结构及结构和性能的关系。马恩团队采用第一性原理计算、分子动力学模拟等方法，对非晶合金的微观结构和特性以及与性能之间的关系进行了系统的研究，提出非晶合金团簇密堆的结构模型，以及通过在不有序中调节有序结构实现非晶合金性能调控的思想^[30]。王循理等发现非晶合金内中程有序结构呈现出了独特的分形结构，可以用幂律关系表示^[31]。曾桥石等发现 CeAl 非晶合金可以直接压成晶体，证明非晶合金隐藏有长程拓扑序^[32]。董闯等提出非晶合金短到中程的原子结构是由特定的团簇（原子的第一近邻配位多面体）以球周期方式排列构成的，并据此给出了非晶合金的结构单元，为非晶合金的成分设计提供帮助^[33]。管鹏飞等用计算和模拟的方法研究了非晶合金结构的局域对称性、演化和动力学行为等，从结构的角度深化了对玻璃转变这一核心问题的理解^[34]。

非晶合金由于缺少长程有序，因此不存在晶面滑移、位错等行为，于是传统晶态金属的变形理论失效。在理解非晶合金的变形行为，解决非晶合金脆性难题方面，多位国内科学家做出了重要的贡献，例如中国科学院金属所和物理所分别提出了剪切带的失稳条件和非晶合金的断裂准则，解释了非晶合金变形过程中的锯齿流变现象，并预测了断裂强度^[35-36]。

我国科学家在非晶合金复合材料的开发上做出了许多原创性贡献。魏炳忱等通过在块状 ZrCuAl 非晶合金形成能力较大的成分范围附近设计成分，制备出了微米尺度、具有马氏体结构的 Cu-Zr 相的非晶合金复合材料，发现韧性第二相的引入可以有效阻碍剪切带在材料中的扩展，阻止裂纹形成和材料断裂，因此这种复合材料具有大塑性变形能力和明显的加工硬化能力^[37]。吕昭平、吴渊等利用“相变诱导塑性”（transformation-induced plasticity, TRIP）原理，即通过外力作用使晶体发生相变而产生塑性变形，研制出一系列块体非晶合金复合材料，极大地提高了其拉伸塑性和加工硬化能力^[38]。

限制非晶合金大规模应用的主要关键问题是玻璃形成能力，现有非晶合金体系大多只能做到几毫米直径的棒材。华中科技大学的柳林团队采用 3D 打印、热压等方法，以丝材、带材或者薄板为原料，不仅可以加工出大块的非晶合金材料，还可以方便地制作各种形状尺寸的零件^[39]。深圳大学马将团队、松山湖材料实验室非晶团队利用非晶合金表面快速动力学的特点，使用超声制造方法，将非晶合金带或者粉末限制在磨具中，然后施加一类高频超声荷载，在毫秒和数秒之间就可以将其制成分米级块体，并且仍能保持铸造材料的性能^[40]。

中国科学院物理所的研究团队在非晶合金的新材料开发和基础理论研究方面都做了很多工作，相关成果曾三次登上中国基础科学研究十大新闻。团队开发了一些具有优异玻璃形成能力的稀土基非晶合金。2011 年，率先报道了高熵非晶合金^[41-42]。这些材料不仅具有丰富的功能特性，也为研究非晶合金的结构和动力学行为提供了宝贵的模型体系。张博等于 2005 年研制出 Ce 基金属塑料。这是一种兼具聚合物塑料和金属特点的材料^[43]，其玻璃

化转变温度接近室温，同时拥有很宽的过冷液相区和高热稳定性，这使得其在很宽的温度范围内可以表现出类似聚合物的超塑性，易于加工成型。研究成果入选“2005年度中国基础研究十大进展”。材料科学家一直致力于解决如何克服玻璃脆性这一难题。2007年，中国科学院物理所的柳延辉等制备出室温条件下具有超大压缩塑性的块体非晶合金材料，在实验上证明了高强度和大塑性可以在玻璃材料中同时存在^[44]。该研究成果入选“2007年度中国基础研究十大进展”。

在理解非晶合金的断裂研究方面，中国科学院物理所团队也做出了开创性和引领性的工作。2004年，该团队报道了非晶合金脆性断裂表面上的独特周期性纳米图案^[45-46]，发现非晶合金断面上韧窝尺寸和其韧性有关联关系，为认识非晶合金断裂机制，提升非晶合金的韧性发挥了重要作用，并引发了关于非晶合金断面图案及其形成机理的研究热潮。近期，物理所团队从实验角度澄清了非晶合金断面周期性纳米图案的形成机理，证实了非晶合金断裂的空穴化失稳机制，并将这种断裂机制拓展延伸到了其他玻璃领域^[47]。白海洋等发现了非晶合金材料动力学的 β 弛豫模式，提出该弛豫的微观结构起源和机理，建立了非晶合金力学行为与该动力学弛豫模式的关联^[48-49]，并指导探索出大塑性非晶合金材料。相关成果获得2019年国家自然科学奖二等奖。物理所李明星等在非晶合金领域引入高通量实验方法，该方法基于材料基因工程理念^[50]，获得了具有高达3.7GPa的超高强度、玻璃化转变温度为1162K的高温块体非晶合金。该方法极大地提高了非晶合金的研发效率，入选了“2019年度中国科学十大进展”。

非晶合金领域基础研究的长期积累为这类新材料的工业应用提供了支撑和动力，非晶合金的应用研究和产业也在中国铺展开来。非晶合金应用规模最大、最广为人知的是在磁性方面。2010年以后，在安泰科技周少雄等的推动下，Fe基非晶合金带材作为一种优良的铁芯材料，被大量应用于各种变压器、电感器和传感器、无线电频率识别器等器件中，成为电力、电子领域的重要基础材料。2012年11月印发的《节能产品惠民工程高效节能配电变压器推广实施细则》，明确支持非晶合金变压器的推广使用。2015年，国家电网新采购的配网设备中非晶合金变压器占比已达50%左右。Fe基非晶合金带材的应用市场已经在国内形成很大的产业链，有近百家非晶合金生产企业、10万吨的产量和10亿元以上的市场规模，为国家电力系统的节能减排做出了积极贡献。

我国非晶合金研发起步于20世纪70年代，经过几代人的努力，我国的非晶合金科研人员不仅人数最多，年轻研究人员水平也越来越高，特别是近10年来，在非晶合金基础上首先研发出高熵合金，引领了无序合金领域的发展。高熵合金是基于熵调控设计思想开发出的化学成分复杂、没有主元素、结构有序、成分无序的无序合金材料，极大拓展了金属材料开发的空間。高熵合金也展现出诸多独特的性能，其研究及应用已成为金属材料领域的热点。

2.4

物理所非晶材料团队的主要研究成果

作者团队长期从事非晶材料的基础和应用基础研究，为非晶合金材料学科的发展，特别是对推动运用物理方法认识和解决非晶合金领域的前沿问题，包括非晶合金形成和形

变机制、非晶脆性难题，推动非晶合金新材料的广泛应用做出了重要贡献。这些研究成果得到同行的高度评价，多次被 *Nature*, *Nature Materials*, *Science*, *Physics Today*, *Materials Today*, *Nature Asia Materials*, *PRL Focus* 等专题评述。其非晶合金的弹性模型和判据工作获国家 2010 年自然科学奖二等奖；非晶动力学模式的发现及与非晶合金性能关联的工作获国家 2019 年自然科学奖二等奖；发明的制备锆基非晶合金的微合金化法获 2000 年国家发明奖二等奖，并获美国发明专利，已转让给美国 Liquidmetal 和苹果公司作为 Zr 基非晶合金制备的四项核心专利之一。他们曾多次被重要期刊 *Progress Materials Science*、*Materials Science and Engineering Reports*、*Advanced Materials*、*Materials Today* 邀请撰写综述论文。该团队的主要学术思想和贡献如下。

(1) 提出探索非晶合金、调控非晶合金性能的弹性模量判据 实现了对块体非晶合金的形成能力和性能的半定量预测和调控，开发出了系列性能独特的非晶合金材料。非晶材料原子结构长程无序，不同于晶体材料，同一成分的非晶材料的结构可千变万化。非晶合金材料发展面临的重大挑战和瓶颈是非晶材料的开发、性能改进与应用主要基于经验摸索，缺乏成分设计和性能调控能力。作者团队历经 15 年系统地实验和理论研究非晶合金弹性模量和其性能、结构演化的关系，发现表征原子相互作用强弱的弹性模量是描述和表征非晶合金的重要物理量，非晶合金的弹性模量和其强度、硬度、韧性、非晶形成能力、玻璃转化温度、稳定性等性能直接关联，由此得到了非晶合金合成和性能调控的弹性模量经验判据，如泊松比和非晶的形成能力关联的判据、非晶合金塑性判据（泊松比大的非晶合金塑性大）、强度判据（弹性模量高的非晶具有高强度和硬度），以及稳定性判据（弹性模量高的非晶合金具有高稳定性）。作者提出的弹性模量判据在大量非晶合金探索实验中得到验证，为实验合成有低温热塑性的非晶合金（又称金属塑料）奠定了理论基础。低温热塑性非晶合金既有类似塑料的热塑性、稳定性和形成能力，又有合金优良的力学和导电性能。可在较低的温度下（如沸水中）进行成型、弯曲、拉伸和复印等形变；回到室温又能恢复合金优良的力学和导电性能。这类合金变形温度的高低可根据弹性模量判据来调控。金属塑料的发明为金属合金的加工提供了新的思路，获美国专利。美国物理学会专题评述认为这类非晶材料的发现表明了合金低温延展性的物理可能性，可被应用于纳米技术和数据存储。*Nature* 在“研究亮点”专栏报道中肯定了其潜在的应用价值，*Nature Materials* 以“改变非晶的面目”为题专题报道了 Ce 基非晶发明的重要性。耶鲁大学 Schroers 组后续工作证实金属塑料优良的微纳米成型特性和在微纳米加工等领域的重要应用价值。金属塑料已成为研究非晶中科学问题的典型系统，如在铈基非晶中发现非晶到非晶的电子结构相变、重费米子效应、压致模量软化行为等特殊的物理性质和现象。

根据弹性模量判据，该团队还研制出多种有特定功能和潜在应用价值的稀土基等非晶合金，如具有硬磁性的 Pr 基、Nd 基、Sm 基非晶，大磁熵和高制冷效率的 Gd 基、Er 基、Ho 基非晶，有重费米子行为的 Ce 基非晶，有生物相容性的 Ca 基、Zn 基、Sr 基非晶等。美国《材料学会会刊》出版的非晶合金专辑、*Materials Today* 的非晶合金综述文章、*Nature Asia Materials* 多次专门报道他们非晶合金新材料研发方面的工作。弹性模量判据引发了系列的跟踪和拓展工作，国内外 50 多个研究组用该判据探索出多种有特性的非晶合金。

(2) 提出描述非晶合金形变的流变模型 据此研制出大塑性形变能力和高韧性的非晶合金，对解决非晶合金形变问题和材料脆性应用难题做出重要贡献。脆性曾被认为是非晶材料的本征特性和应用的最大难题。非晶材料的形变、断裂等力学行为的机理完全不同于位错等结构缺陷主导的晶体材料，是材料科学中还没有解决的前沿科学问题。作者领导的团队通过对这些问题的系统研究发现，非晶合金中普遍存在的局域弛豫动力学现象，其激活能和非晶合金形变的基本单元的激活能相当，非晶合金的屈服和玻璃转变有共同的结构起源，本质上都是外加能量造成的非晶和液态之间的转变。弛豫是非晶合金中局域形变的动力学反映。据此，提出了非晶合金形变的弹性模型，即非晶合金的形变可用流变的物理图象加以描述，纳米尺寸的局域流变单元是非晶合金形变的承载单元，其激活能和弹性模量成正比。该模型能解释非晶合金高强度和形变的物理起源，为认识非晶合金独特的力学性能提供了理论基础。国内外 30 多个研究组用该模型开展跟踪和拓展研究。*Progress Materials Science* 邀请团队撰写了 170 页系统总结非晶合金弹性模型的综述论文。美国著名非晶科学家 K. Ngai 将弹性模型工作作为一章节收入其非晶专著中。采用非平衡态统计力学方法证明非晶合金塑性和剪切带动力学状态的密切关系，并建立了量化的多重剪切带演化动力学模型。提出引入结构非均匀性可有效提高剪切带的密度，控制其扩展，从而有效增强非晶合金塑性的设计方法。根据非均匀性的设计方法，发展出有大塑性形变能力和高韧性的非晶合金，并引领国内外多个研究组发展出一系列新的塑性非晶合金。目前，非均匀性增加非晶塑性的机制已成为非晶材料领域的研究热点之一，非均匀设计方法被公认为一种强化非晶合金材料的新途径。这些工作改变了脆性是非晶合金本征特性的传统观点，加深了对非晶合金形变、断裂机理的认识。2008 年，*Science* 在 Perspective 专栏文章中将该工作列入非晶合金研究最重要进展之一，被美国 *Discovery* 杂志列为 2007 年 100 项重要科技成果之一。

(3) β 弛豫动力学调制非晶合金材料的韧脆转变 作者所在的团队发现了非晶合金中普遍存在多种局域动力学模式，如 β 弛豫、快 β 弛豫等，阐明了局域弛豫动力学模式是非晶合金的动力学基元，揭示了局域弛豫的基本特征随成分元素、液体的特性、温度和应力的变化规律；阐明了动力学基元的结构起源以及和形变的相关性，建立了非晶合金形成体系中局域弛豫的物理模型，以及动力学结构模式和力学性能的关联。从动力学角度解释了变形的复杂特征及对宏观塑性的影响，并明确了非晶中玻璃转变和形变这两个表面上看似完全不同的过程，本质上都是外加能量造成的非晶动力学模式的转变，提出了通过 β 弛豫动力学模式来调制和实现非晶合金材料韧脆转变的学术思想，从动力学角度调控非晶合金力学性能的机制和方法，为发展高性能非晶合金材料提供了理论依据和新思路，为从动力学角度认识非晶形变机制、探索和调控非晶材料力学性质提供了实验和理论基石，也为理解非晶合金的塑性变形机制提供了全新的视角。基于从动力学调控非晶合金宏观力学性能的有效实验手段和理念，帮助实现了块体非晶合金的室温均匀塑性变形，首次制备出室温附近具有拉伸塑性形变的非晶合金，并开发出系列具有大塑性的非晶合金材料。这些研究成果为实现非晶合金材料宏观力学性能的调控和设计、解决非晶合金材料脆性的瓶颈难题做出重要贡献。成果被国内外相关领域学者和同行广泛引用与跟踪研究。

此外，作者还提出熵调控和成分调控、结构（缺陷）调控一样是探索新型材料的新途

径的学术思想；还提出了原子制造是合成新型非晶合金材料，如超稳定非晶合金、单质非晶金属，突破合金体系非晶形成能力瓶颈的有效新方法。在这些学术思想指导下，还合成了高熵非晶合金、新型软磁非晶纳米金合金、单质非晶金属、超稳定非晶合金等一系列高性能材料。

2.5

非晶合金材料近期研究发展重点

新材料产业是战略性、基础性产业，也是高科技竞争的关键领域，新结构材料或功能材料的发展将会对科技和社会发展产生重要影响。非晶合金作为新金属材料，具有广泛的应用场景和潜力。因此，通过引入新理念、创造性工艺和技术，发展丰富产业应用场景，可使得非晶合金材料研究和产业在国内有飞跃发展，带动传统金属材料产业升级。为了在新时期加快推动非晶合金材料研发新模式的建立，顺应科技成果转化发展的规律，促进非晶合金产业的发展，提出如下 8 点建议。

（1）重视 Fe 基、Ti 基、Mg 基、Al 基等非晶合金新材料的探索 引入新的方法理念和技术，发展新的制备技术和工艺，开发出新一代高性能的、突破现有尺寸限制的、低成本的、结构功能一体化的 Fe 基、Cu 基、Ti 基、Al 基、Mg 基等非晶合金体系，是本领域发展的关键所在。只有力争在这些低成本非晶合金体系形成能力研究方面取得突破，开发出一批具有高形成能力、大尺寸的低成本非晶合金，才能极大推动非晶合金在各大领域的应用，带动非晶合金产业的大发展，同时有望在非晶形成能力、非晶物质本质等世纪科学难题方面取得进展。

（2）重视非晶合金关键基础科学和技术问题攻关 非晶合金研究和应用中仍有大量基础科学和技术问题尚未解决。建议搭建研究机构和企业之间的合作创新平台和无序合金研究中心，聚焦解决制约非晶合金大规模应用的重大基础科学问题和技术瓶颈，包括：探索无序合金形成规律及影响因素；引入新的材料研发理念，发展新的制备方法和表征技术；与材料数据库结合，实现按需设计开发新的无序合金材料；开发块材无序合金规模化制备加工装备、工艺和技术。

（3）推动非晶合金与多学科交叉融合 当今科研和技术应用、科技机构、科学探索和产业研发之间的边界正在流动且日益模糊。如何处理上述互动关系成为非晶合金研发和应用重要机制问题。目前，我国非晶合金产业化水平滞后于科技发展，企业创新能力和规模不够。建议在国家层面组织凝练和聚焦影响无序合金发展前景的关键应用技术和科学问题，有计划、有部署地对其提供持续性资助，科研院所、高校、企业联合攻关；国家层面研发资源与企业资源紧密融合，发展完整的非晶合金材料“设计—研发—应用”全链条研究和应用模式，挖掘更多应用场景，实现非晶合金在更多领域的应用。例如，对于技术较成熟的非晶合金软磁材料方面，开发新一代高性能材料，实现制备流程自动化和智能化，提升市场占有率，并积极开拓国际市场。需要促进非晶合金材料在重大交叉领域、高技术领域取得跨越式发展。例如，在信息领域，推动非晶合金满足后摩尔时代信息材料对多功能特性的集成要求；在新能源领域，利用非晶合金独特的结构特征、力学和电化学性能，使其成为极具潜力的新型储氢材料、节能材料；在生物医药领域，高强度、低

弹性模量及较好的生物相容性，使其作为生物植入物具有良好的应用前景。

(4) 引入人工智能、大数据等新理念和技术，并发挥现代科学大装置的作用 21世纪以来，大数据、人工智能、信息技术快速发展，从而深刻地改变了材料研发的格局和范式，极大地推动了材料研发和应用的进步。初步研究表明，材料基因工程、人工智能、大数据等新理念和新方法，以及中子散射、阿秒激光等科学大装置对非晶合金材料的研发和产业化将产生颠覆性影响，将极大提高研发和应用效率，降低成本。采用先进的科学装置，如自由电子激光装置、冷冻电镜、同步辐射装置等，利用极端物理化学环境来研究非晶合金材料的基本科学问题，研制非晶合金新材料，发现新的现象是今后非晶合金研究的趋势之一。非晶合金研究和化学、生物、信息、能源、工程等领域的交叉也将赋予非晶研究新的生长点和生命力。

(5) 强化非晶合金材料的应用及应用研究和投入 目前制约非晶合金材料发展的主要瓶颈之一是应用的拓展。研究和拓展非晶合金的应用，不仅能带动非晶合金领域的发展，同时能从非晶应用和产业中提炼有原创性的科学问题，促进以需求为引导的非晶合金基础研究，形成我国在非晶合金领域的研究特色和优势。

(6) 提升产业底盘基础技术，全面带动合金材料产业升级 新的无序合金（如第三代块体非晶合金、高熵合金）研究进展很快，但是目前我国非晶合金产业仍主要是第一代非晶条带和粉末，急需产业升级。科研单位和科学家要通过合作帮助企业培养人才，提高其技术水平，并寻求新的应用场景和市场。带动非晶合金产业的升级，反过来会促使无序合金基础研究的发展。通过机制设计，发挥财政资金的杠杆作用，加大国家对基础研究的投入力度，带动、提升地方和企业的科技投入水平，发挥市场对创新资源配置的决定性作用；同时，鼓励社会和企业资金参与，形成多元化非晶合金研发资源投入机制。

(7) 打造有竞争力的创新人才发展平台和环境 非晶合金新材料的前沿研究和产业化属于知识、技术、资金密集型领域和行业，除了大量资金投入，还需要集聚、培养大量创新与产业化人才。目前缺乏专业产业化人才是非晶合金材料领域反映最为集中的问题之一。欧美等西方国家起步早，在非晶材料领域关键核心科研、技术及工艺装备方面集聚了一批高层次的科学家和工程师。国内有关部门、重点地市应在住房、医疗、子女教育、创新创业等基础保障方面加快出台具体的支持举措，吸引海外高层次人才回国或与国内单位开展合作；鼓励重大创新载体、重点高校等科研机构通过项目合作等方式与企业共同培养高素质的研发人才；建立不同类型的人才培养平台，加快非晶合金基础研究和工程应用人才的培养。

(8) 重视新形势和新时期的学术交流和国际合作 非晶合金研发和应用要重视和充分利用信息时代的便利，重视开放和国际合作交流，鼓励年轻学者出国学习、进修和交流，举办高水平非晶合金学术交流会和论坛，促进非晶合金科学普及，宣传非晶合金材料对社会带来的重大影响。同时，探索建立非晶合金研发机构、数据库和应用网络化平台，不同类型的新型研发机构模式，打造一流的研发实验和中试平台，形成人才集聚平台和高地，吸引国外科学家和工程师来华工作和交流。

总之，在非晶合金领域通过研发体制的优化，研发全链条模式的建立，将促进新金属材料的大规模应用，推动社会、科技和文明的进步。

作为相对年轻的学科，非晶合金物理和材料应该是凝聚态物理和材料的朝阳学科。由于我们对非晶态物质认识还很少，关于非晶合金材料的核心科学问题的研究也处于早期阶段，在非晶合金的微观结构、宏观特性、结构和性能的关系、基本概念和范式的建立、形成规律、新材料和工艺探索、应用等方面都有大量的问题还未被发现或有待解决，大量现象、材料体系还未被发现、未被研究。由材料科学发展历史轨迹可乐观推测，和非晶合金相关的非晶物理应该是 21 世纪的重要发展方向^[51]。非晶物理基础理论的发展是一个巨大的挑战和可遇而不可求的重大机遇。

非晶物质本质将始终是物理和材料科学探索和研究的难点和热点，是非晶体系基本理论框架建立的主要依据和对象。但是，目前还没有完备和有效描述无序微观结构的理论、方法和实验仪器，对非晶结构的研究始终没有突破传统晶体材料结构研究的概念、思路和方法，没有能够提出新的描述结构特征的概念和范式。所以，非晶合金结构及时空关联性研究将是今后非晶物质科学的重点之一。

从动力学角度研究非晶物质的本质，根据动力学来调控非晶合金材料性能是非晶物质学科的前沿。现有理论模型几乎都是唯象，且纷繁杂乱，无法统一，甚至相互矛盾。实验上，恰恰相反，大量研究结果已表明不同非晶材料的动力学基本行为具有普适性，如何从复杂的非晶体系动力学行为进一步发掘其普遍规律的物理内涵，并与结构和热力学行为联系起来是今后研究的一大热点和重点。建立动力学特征、不同动力学模式和非晶材料性能的关联关系，类似晶体材料中的构效关系，可以用于从动力学角度调控非晶合金材料的性能。

新型、高强韧、具有功能特性的非晶合金材料的研发是材料领域的永恒的主题。不断有新型非晶合金材料涌现，某种程度上决定了这个领域的生命力。非晶合金材料研发要抓住产业革命的机遇，充分利用全球化背景下各种优质创新资源、新设备、理论的进步和发展，实现从原子/分子层面设计、智能化制造，即实现原子/分子设计和制造在非晶合金材料研发探索中的应用，充分利用 3D 打印、清洁高效、更加环境友好等先进技术和理念制造非晶合金材料和物质，颠覆非晶合金材料研发的传统思路。计算机模拟、人工智能等为认识非晶合金的基本结构、动力学和结构的关系等科学问题提供了强大的工具。非晶合金材料研究和研发需要结合大型计算机、大数据、高通量计算和实验等先进的信息技术和理念，和信息时代的最新研究成果的结合、交叉是今后的必然趋势。

经济社会发展需求最旺盛的地方，就是新科技革命最有可能突破的方向。因此，开发、促进非晶合金材料的新应用是今后的重要方向。非晶合金研究能否继续有生命力和以怎样的速度发展，将取决于科学界寻找新一代激动人心的应用型非晶合金材料的能力和水平，也取决于新非晶合金体系和新成果的不断涌现，以及以非晶合金材料等为基础的复合材料大规模工业应用技术的发展。非晶合金材料的大规模实际应用，新的研发模式、先进工艺技术的引入都将是决定非晶合金材料未来发展的重要因素。非晶合金研究的挑战和应用瓶颈给中国的非晶物质科学研究带来了难得的机遇。过去十几年的研究积累及国内蓬勃发展的制造业和较

低的产业化门槛，使得非晶合金等新型非晶材料的应用极有可能在中国取得突破性进展，从而带动由中国引导的另一次非晶合金材料研究和应用发展高潮的出现。

参考文献



作者简介

汪卫华，中国科学院物理研究所研究员，中国科学院院士，发展中国家科学院院士，美国物理学会会士，中国科学院极端条件物理重点实验室主任，广东松山湖材料实验室主任，中国科学院-北京材料基因工程平台首席科学家。主要研究领域：非晶合金材料、非晶态物理、微重力条件下材料生长和性能研究、原子制造、空间制造等。主持中国科学院、科学技术部、国家自然科学基金委员会、广东省等10多项重大课题，曾获国家自然科学基金二等奖两项，国家发明奖二等奖一项。

第 3 章

纳米孪晶金刚石

田永君 李宝忠 仝柯 应盼 赵智胜

3.1

纳米孪晶金刚石的研究背景

金刚石和立方氮化硼（cBN）作为典型的超硬材料被广泛应用于机械加工、油气开采和地质勘探等领域，是不可或缺的战略性材料。金刚石是自然界中最硬的已知材料，根据晶向不同，硬度在 60 ~ 120GPa 之间^[1]。当在空气中使用温度超过 800℃时，金刚石将发生石墨化^[2-3]，并且易与铁基金属发生反应。cBN 的耐热性和化学惰性均优于金刚石，但硬度低于金刚石，根据晶向的不同，硬度为 30 ~ 43GPa^[4]。20 世纪 50 年代，美国通用电气公司的研究人员利用高温高压技术在实验室相继合成出人造金刚石和 cBN 单晶，开创了超硬材料工业化生产的先河^[5-6]。目前已商业化生产的聚晶金刚石（PCD）和聚晶立方氮化硼（PCBN）块材均是采用钴、镍等作为结合剂，以金刚石或 cBN 粉体为原料在高温高压条件下烧结而成的。PCD 或 PCBN 块材具有各向同性的物理性能，但由于结合剂的存在，其硬度和热稳定性相比金刚石或 cBN 单晶有所降低。因此，开发综合性能（硬度、断裂韧性和热稳定性）更加优异的超硬材料成为科学界和产业界不懈追求的目标。

研究人员尝试通过发展无结合剂的金刚石和 cBN 聚晶块材来获得综合性能优异的超硬材料。相关研究可追溯到 20 世纪 60 年代，美国通用电气公司的研究人员以石墨为原料通过高温高压条件直接相变合成了无结合剂的 PCD^[7-8]，并发现六方氮化硼（hBN）在无结合剂的情况下也可以直接相变成 cBN^[9]。1972 年，日本研究人员通过高温高压条件下 hBN 的直接相变或直接烧结 cBN 粉体合成出无结合剂的 PCBN 块材^[10]。随后，研究人员采用非晶氮化硼、菱形氮化硼和乱层氮化硼先驱体也实现了无结合剂 PCBN 块材的合成^[11-13]。2003 年，日本爱媛大学的研究人员利用多晶石墨在高温高压条件下的直接相变合成出无结合剂的纳米晶金刚石块材，其平均晶粒尺寸小至 10 ~ 20nm，硬度达到 110 ~ 140GPa，但在空气中的起始氧化

温度仅 680℃^[14]。随后德国、法国的研究人员也相继合成出无结合剂的纳米晶 cBN 及其复合材料^[15-16]。值得注意的是, 这些纳米晶超硬块材中的晶粒尺寸一般在 10nm 以上^[14-18]。由于纳米晶中存在大量的高能晶界, 可以为晶粒生长提供驱动力, 因此很难在晶界烧结良好的同时获得更小晶粒尺寸的聚晶块材。研究人员发现孪晶界具有与大角度晶界相似的强 / 硬化效应^[19-20], 而且孪晶界的过剩能比大角度晶界低一个数量级以上^[19,21], 致使孪晶的生长驱动力较小, 易保持住细小的孪晶组织。因此, 获得低能、超细的孪晶组织被认为是提升材料力学性能的一种重要途径。另外, 由于孪晶组织是在晶粒内形成, 因此还和堆垛层错能密切相关。堆垛层错能低的材料 (如铜) 容易形成大量孪晶组织, 然而堆垛层错能高的材料 (例如金刚石) 则很难形成高密度孪晶。因此, 如何在金刚石材料中形成高密度超细孪晶组织是一个非常具有挑战性的难题。

3.2

/ 纳米孪晶金刚石的研究进展与前沿动态

3.2.1

/ 纳米孪晶金刚石的合成

3.2.1.1 纳米孪晶金刚石块材和粉体

天然金刚石晶体一直以来被认为是世界上最硬的材料, 合成出硬度超过天然金刚石的材料是人类的梦想。通过将超硬材料显微组织孪晶化有望使这一梦想变为现实。孪晶在金刚石材料中并不罕见, 但由于金刚石具有强的共价键和高的堆垛层错能, 导致难以制备出高密度孪晶组织。因此, 寻找合适的前驱体和制备技术至关重要。通过特殊结构的前驱体相变是获得孪晶组织的一种途径。当前驱体相变成核时, 一方面要求相邻晶核间具有大的取向差, 以避免相邻晶核的融合生长, 从而实现孪晶; 另一方面还要求前驱体具有高的相变成核率, 从而实现超细孪晶。

2013 年, 我们找到了满足条件的 BN 前驱体, 即具有高密度褶皱和堆垛层错的洋葱 BN 纳米粉体。正如所期待的那样, 利用直径 30 ~ 150nm 的洋葱 BN 纳米粉体在高温高压条件下直接相变合成出具有高密度超细孪晶组织的纳米聚晶 cBN 块材, 孪晶平均厚度仅 3.8nm, 称之为纳米孪晶 cBN^[22]。纳米孪晶 cBN 块材表现出优异的力学性能和热稳定性: 维氏硬度高达 108GPa, 可与金刚石单晶的硬度相媲美; 断裂韧性达到约 12.7MPa · m^{1/2}, 是 cBN 单晶的 4.5 倍; 起始氧化温度达到 1294℃, 比 cBN 单晶高出 191℃^[22]。沿着同一思路, 2014 年我们以炭黑为原料首先通过液体射流法制备出粒径为 20 ~ 50nm 的洋葱碳纳米粉体 [图 3-1 (a)], 观察洋葱碳内部发现含有大量的褶皱和堆垛层错。然后以此洋葱碳为前驱体, 在高温高压条件下合成出平均孪晶厚度为 5nm 的纳米孪晶金刚石块材^[23]。当合成压力、温度低于 10GPa、2000℃ 时, 产物仍保留原始的洋葱碳结构; 当压力、温度达到 10 ~ 15GPa、1400 ~ 1850℃ 时, 制备了黑色不透明样品 [图 3-1 (b)]; 在 18 ~ 25GPa、1850 ~ 2000℃ 的合成条件下获得了透明金刚石样品。值得注意的是, 由洋葱碳合成的金刚石温度比由石墨合成的金刚石温度低 450℃^[23]。在高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像中可以看出黑色样品中含有立方金

金刚石相和一种结构未知的 sp^3 碳相，称之为 M- 金刚石 [图 3-1 (c)]。在合成出的透明样品中，可以观察到高密度的 $\{111\}$ 孪晶及堆垛层错，其中大部分孪晶厚度都小于 10nm，平均孪晶厚度为 5nm [图 3-1 (d) ~ (f)]。

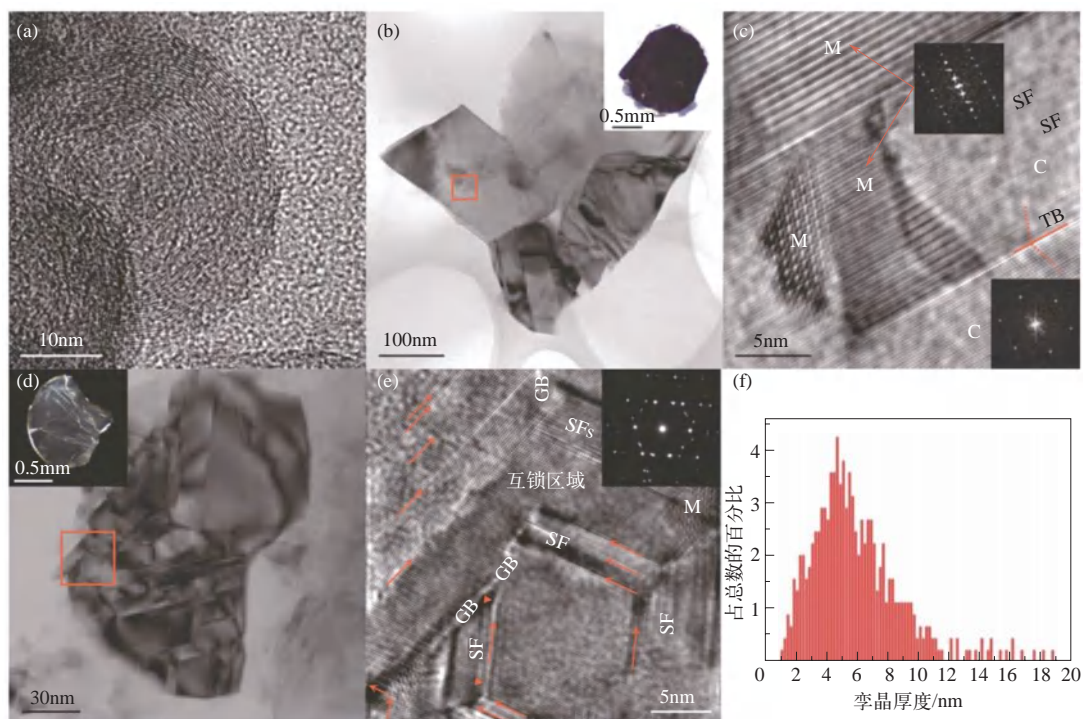


图 3-1 洋葱碳和纳米孪晶金刚石的显微组织结构特征^[23]

(a) 洋葱碳的 HRTEM 像；(b) 黑色不透明样品的明场像，插图为 10GPa、1850℃ 条件下合成样品的光学照片；(c) 黑色样品的 HRTEM 像，其中包含立方金刚石和 M- 金刚石，插图为傅里叶变换的衍射花样，其中箭头标记 M- 金刚石，实线标记孪晶界，虚线标记孪晶界两侧 $\{111\}$ 面；(d) 透明样品的明场像，插图为 20GPa、2000℃ 条件下合成样品的光学照片；(e) 图 (d) 中方框区域的 HRTEM 像，箭头标记孪晶界，插图为选区电子衍射花样；(f) 孪晶厚度分布图。图中 TB、GB 和 SF 分别代表孪晶界、晶界和堆垛层错

合成出的纳米孪晶金刚石表现出了极其优异的力学性能和热稳定性 (图 3-2)：维氏硬度高达 200GPa，是天然单晶金刚石的 2 倍；断裂韧性为 $9.7 \sim 14.8 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，与商用硬质合金相当；起始氧化温度为 980℃，比天然金刚石单晶高出 200℃。纳米孪晶金刚石的成功合成实现了材料硬度、断裂韧性和热稳定性三大性能指标的协同提升，解决了超硬材料中普遍存在的硬度和韧性不能共同提高的难题，突破了材料“越硬越脆”这一传统观念，将合成出比天然金刚石更硬材料的梦想变成了现实。

随后，国内多个超硬材料科研团队开展了纳米孪晶金刚石的合成研究^[24-25]。例如，吉林大学朱品文教授团队以多核洋葱碳作为前驱体进行高温高压实验，合成出纳米孪晶金刚石 (图 3-3)，其中平均孪晶厚度为 6.8nm，测试块材的维氏硬度高达 180GPa^[24]。此外，他们还利用空心洋葱碳作为前驱体进行了高温高压实验，发现合成出的样品以纳米晶金刚石为主，其中仅含微量的孪晶组织，测试样品硬度也仅有约 106GPa。他们的研究表明空心洋葱碳和多

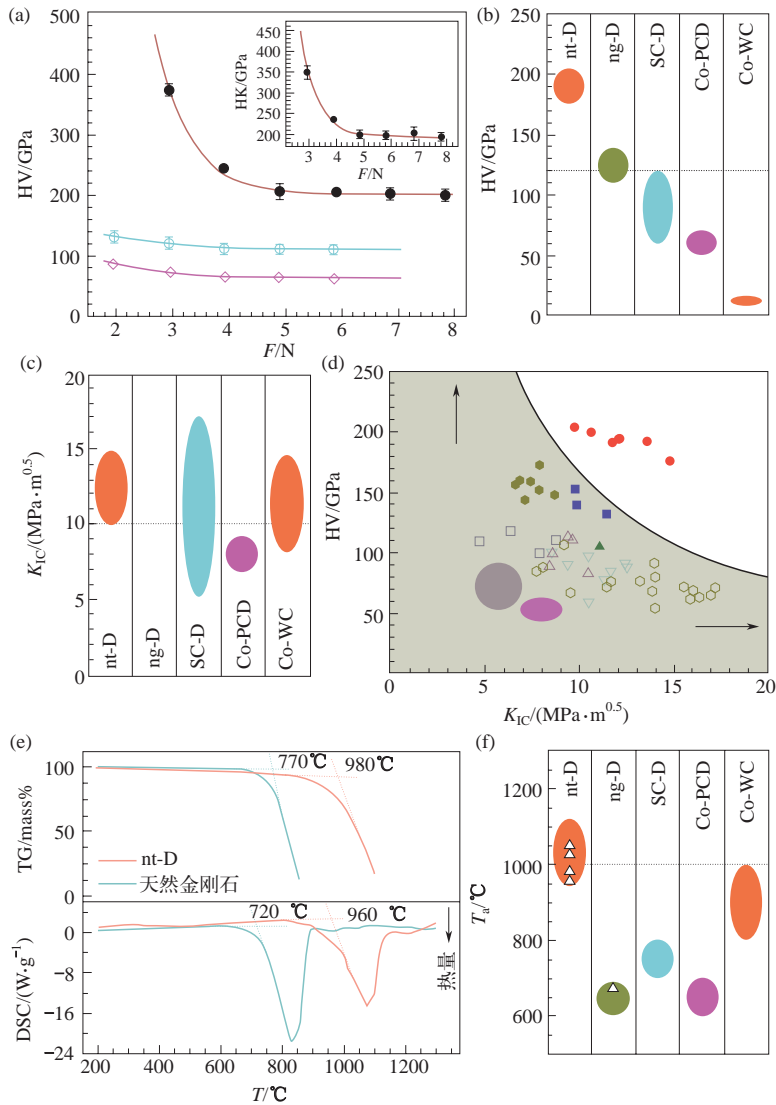


图 3-2 纳米孪晶金刚石的力学性能、热稳定性及与其他工具材料的对比^[23]

(a) 硬度与测试载荷的关系图，黑点代表纳米孪晶金刚石，蓝点代表天然金刚石 {110} 面，粉点代表天然金刚石 {111} 面，HV 代表维氏硬度，HK 代表努氏硬度；(b) 维氏硬度对比图；(c) 断裂韧性 K_{IC} 对比图；(d) 不同类型金刚石的硬度和断裂韧性关系图，实心圆代表纳米孪晶金刚石，空心上三角代表天然 I 型单晶金刚石，空心方框代表天然 II 型单晶金刚石，空心下三角代表高温高压生长的单晶金刚石，空心六边形代表化学气相沉积 (CVD) 法生长的单晶金刚石，实心方框代表退火后的天然 II 型单晶金刚石，实心六边形代表高温高压退火后的 CVD 单晶金刚石，灰色圆圈代表含 Co 结合剂的聚晶金刚石，椭圆代表 CVD 生长的聚晶金刚石，实心上三角代表聚晶金刚石棒；(e) 纳米孪晶金刚石和天然金刚石单晶的热重 (TG) 和差示扫描量热 (DSC) 曲线；(f) 起始氧化温度对比图

核洋葱碳中的高密度缺陷都为金刚石形核提供了有利条件，但只有多核洋葱碳合成的金刚石中含有高密度纳米孪晶。这是因为多重核心导致了大量堆垛层错的出现，相变后形成高密度纳米孪晶。相比之下，空心洋葱碳内部含有大量非封闭的类石墨平滑层，产生的堆垛层错较少，相变后趋于形成纳米晶金刚石，晶粒多以片层状为主。

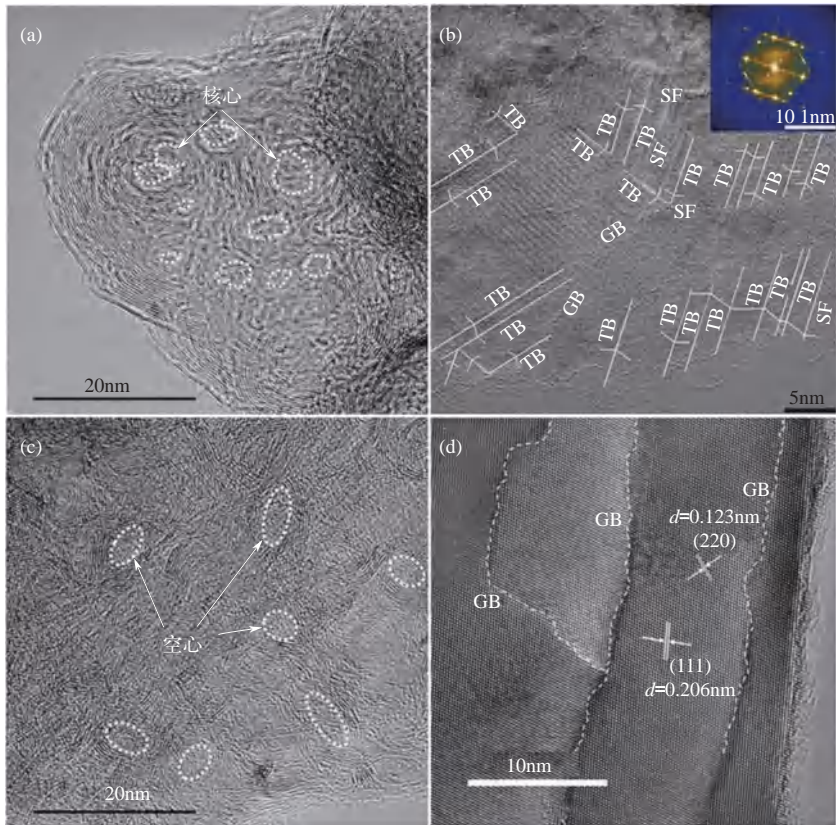


图 3-3 多核洋葱碳、空心洋葱碳以及合成金刚石的显微组织结构特征^[24]

(a) 多核洋葱碳的 HRTEM 像；(b) 纳米孪晶金刚石的 HRTEM 像，其中白色实线标识了孪晶界及两侧的对称位向，插图为选区电子衍射花样；(c) 空心洋葱碳的 HRTEM 像；(d) 纳米晶金刚石的 HRTEM 像。图中 TB、GB 和 SF 分别代表孪晶界、晶界和堆垛层错

作为典型的超硬材料，金刚石和 cBN 粉体在机械研磨、抛光等行业中也广为应用。为此，我们进一步尝试在金刚石和 cBN 粉体中实现孪晶组织结构。在先前报道合成的金刚石和 cBN 粉体中，仅有少数颗粒可以观察到内部具有孪晶组织^[26-28]。我们在之前研究中发现，含有大量褶皱和堆垛层错的洋葱结构前驱体是合成高密度超细孪晶的关键^[23-24]。因此，我们继续选用洋葱 BN 和洋葱碳纳米粉体作为原料，将其置入溶有氯化钾 (KCl) 的甲醇溶液中，通过超声和磁力搅拌处理，使洋葱 BN 和洋葱碳纳米颗粒表面包覆 KCl，这样就会导致颗粒之间完全隔离，然后再利用高温高压相变就可以获得富含孪晶组织的 cBN 和金刚石纳米颗粒^[29-30]。最后将合成样品水洗处理去除 KCl，便能得到纯净的纳米孪晶金刚石和 cBN 粉体 (图 3-4)。从 HRTEM 像中可以观察到，cBN 和金刚石纳米粉体内部存在丰富的孪晶结构，平均孪晶厚度均小于 5nm [图 3-4 (b)、(d)]。因此，我们通过改进合成工艺成功制备出了极硬纳米孪晶金刚石和 cBN 的粉体材料。

3.2.1.2 纳米孪晶金刚石优异性能的物理起源

为了理解纳米孪晶化对材料力学性能的影响，我们首先从位错角度出发探究了纳米晶金刚石和纳米孪晶金刚石的强化 / 硬化机理^[31]。对于纳米晶金刚石而言，分子动力学模

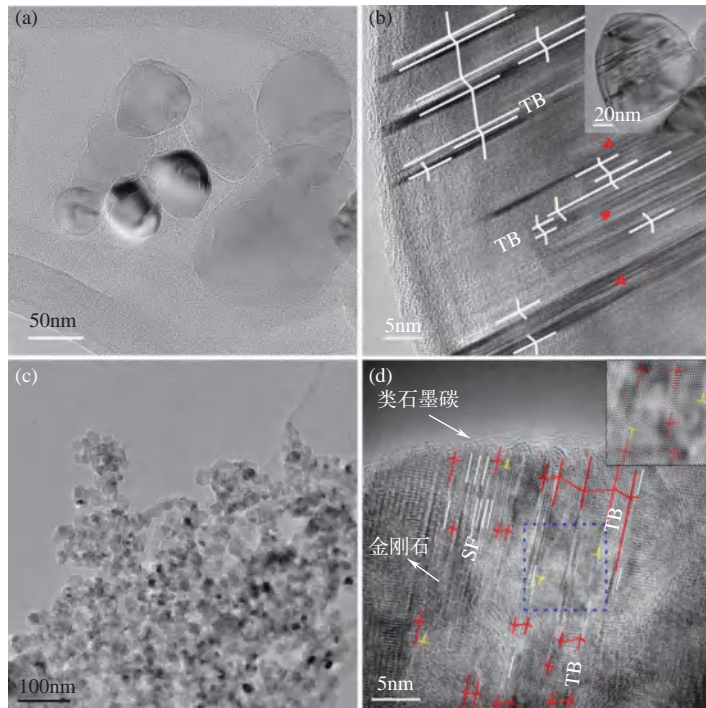


图 3-4 纳米孪晶 cBN 粉体、纳米孪晶金刚石粉体的显微组织结构特征^[29-30]

(a) cBN 纳米粉体的明场像；(b) cBN 纳米粉的 HRTEM 像，白线代表孪晶界，插图为对应颗粒的明场像；(c) 金刚石纳米粉的明场像；(d) 金刚石纳米粉的 HRTEM 像，黑线代表孪晶界，白线代表堆垛层错， \perp 代表位错芯，插图为方块区域的反傅里叶变换图像。图中 TB 和 SF 分别代表孪晶界和堆垛层错

拟结果表明随着晶粒尺寸 d 的减小，抗压强度逐渐增大，并在 $d=8\text{nm}$ 时达到最大值，即 153GPa [图 3-5 (a)]。当低于此临界尺寸时，纳米晶金刚石的强度随着 d 的减小而减小，表现出反霍尔 - 佩奇效应特征。此时，纳米晶金刚石以晶界移动或转动为主进行塑性变形，与文献报道的纳米晶金属的行为类似^[32]。当高于临界尺寸时，晶界对塑性变形的贡献减弱，变形以 shuffle 型位错滑移为主。在临界尺寸附近，发生由晶界移动或转动到 shuffle 型位错滑移的塑性变形机制转变，并在此临界尺寸达到了最高的抗压强度。我们进一步研究了纳米孪晶金刚石在单轴压缩下的变形行为，其抗压强度随晶粒尺寸和孪晶厚度的变化如图 3-5 (b) 所示。不同于纳米晶金刚石，纳米孪晶金刚石的抗压强度随着孪晶厚度的减小而持续增大。这是由于孪晶厚度越小，孪晶界越多，对位错运动的阻碍就越显著 [图 3-5 (b)]。从变形机制角度上来讲，纳米孪晶金刚石的塑性变形主要以跨过孪晶界和晶粒的 shuffle 型位错滑移为主 [图 3-5 (c)]。从能量角度上来讲，金刚石的不稳定层错能 γ_{isf} 、不稳定孪晶形成能 γ_{utf} 和不稳定孪晶迁移能 γ_{utm} 接近，而金属材料的 γ_{utm} 一般远低于 γ_{isf} ，这就意味着金属材料中孪晶界迁移更容易发生，并进而引发退孪晶现象，尤其当孪晶厚度小于临界尺寸时，退孪晶现象愈发明显。对于金刚石，它发生退孪晶的临界孪晶厚度 λ_c 仅为 0.35nm ，低于金刚石孪晶的最小厚度（为保持金刚石结构所需的孪晶厚度，等于一个单胞在 $\langle 111 \rangle$ 方向上的长度，约为 0.618nm ），这就意味着纳米孪晶金刚石随着特征尺寸的减小将持续强化 / 硬化，即霍尔 - 佩奇效应一直有效，这也与我们的实验结果一致^[23]。为了方便对比，图 3-6 给出了纳米晶金

石、纳米孪晶金刚石、纳米晶铜和纳米孪晶铜的力学性能随特征尺寸变化的示意图。

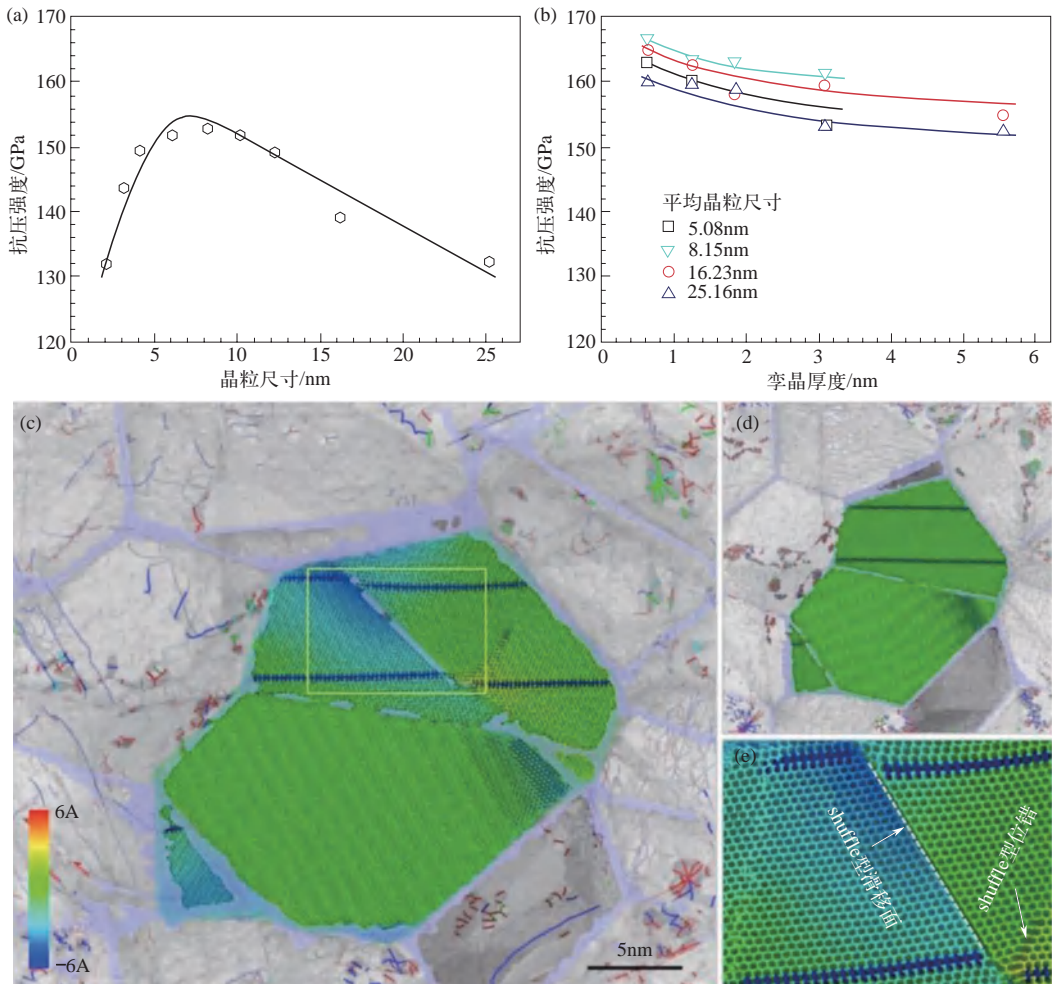


图 3-5 分子动力学模拟纳米晶和纳米孪晶金刚石的抗压强度随特征尺寸的变化规律以及纳米孪晶金刚石的变形机制^[31]

(a) 纳米晶金刚石的抗压强度随晶粒尺寸的变化规律；(b) 纳米孪晶金刚石的抗压强度随孪晶厚度的变化规律，随着孪晶厚度的减少，纳米孪晶金刚石表现出持续强化/硬化；(c) 15.75% 应变时，纳米孪晶金刚石的截面图；(d) 0 应变时，纳米孪晶金刚石截面图；(e) 图 (c) 矩形框区域的放大图，展示了纳米孪晶金刚石中贯穿晶界的 shuffle 型位错

我们进一步从化学键角度揭示了纳米孪晶共价材料硬化的物理根源。对于单晶共价材料而言，其硬度在微观上可诠释为单位面积上每个化学键对压头的阻抗之和^[33]。对于多晶共价材料而言，其硬度与材料的组织结构有着密切的联系，不仅要考虑材料的本征硬度，还需要计入与材料组织结构相关的、额外的非本征硬化效应。多晶材料的塑性变形主要通过单个晶粒内的位错滑移来实现，晶界和孪晶界能够有效抑制位错的产生及移动，从而增加材料的变形难度。根据霍尔-佩奇效应，晶界对硬度的贡献可以表示为 $H_{HP} = K_{HP} D^{-1/2}$ ，这里 D 是平均特征尺寸， K_{HP} 是一个与材料相关的常数。同时，硬度还和材料的带隙相关^[33]。实验上已证实

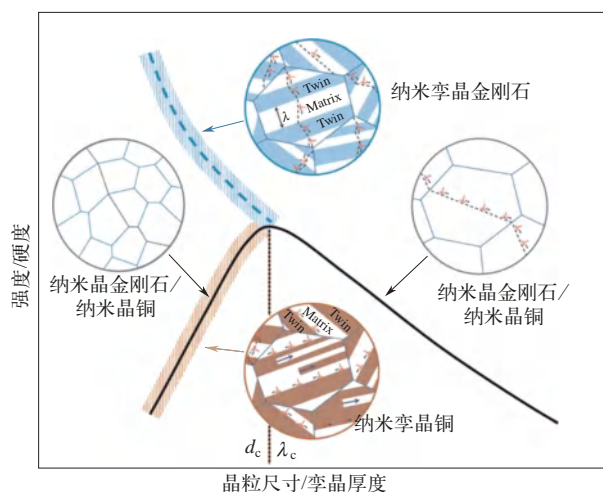


图 3-6 纳米晶金刚石、纳米孪晶金刚石、纳米晶铜、纳米孪晶铜的强度 / 硬度与晶粒尺寸 / 孪晶厚度的关系图^[31]
 黑线概括了纳米晶金刚石和纳米晶铜的强度 / 硬度随晶粒尺寸的变化规律；棕色区域表示纳米孪晶铜在临界孪晶厚度 λ_c 下表现出反霍尔 - 佩奇效应；虚线和图形表示随着孪晶厚度 λ_c 的减小，纳米孪晶金刚石表现出持续强化 / 硬化

金刚石、硅等多晶共价材料的带隙随着晶粒尺寸的减小而增大^[34-35]。因此，当多晶共价材料的晶粒尺寸减小到纳米量级时，就会因为平均带隙增大而产生一个额外的硬化效应，即量子限域效应^[36]。源于量子限域效应的硬度增强可以表示为 $H_{qc}=K_{qc}D^{-1}$ ，这里 D 是平均特征尺寸， K_{qc} 是一个与材料相关的常数。将霍尔 - 佩奇效应和量子限域效应综合起来，我们建立了多晶共价材料的硬度公式 $H=H_0+K_{HP}D^{-1/2}+K_{qc}D^{-1}$ ，其中 H_0 为共价单晶的本征硬度， K_{HP} 和 K_{qc} 是与材料相关的常数， D 为材料内部显微组织特征尺寸（晶粒尺寸或孪晶厚度）。利用该模型预测的纳米晶、纳米孪晶金刚石和 cBN 的硬度值与实验结果一致^[37]。该模型表明，多晶共价材料的硬度是一个既与位错相关又与带隙相关的性质，多晶共价材料显微组织的特征尺寸越小，其硬度就越高。纳米孪晶金刚石的极高硬度正是霍尔 - 佩奇效应和量子限域效应共同作用的结果。

此外，在纳米孪晶金刚石中，当位错沿着共格孪晶界滑移时，可以有效地降低应力集中，抑制裂纹的萌生及扩展^[38]。裂纹扩展时遇到孪晶界会发生偏转，消耗更多的能量，从而提高材料的断裂韧性。如图 3-7 所示，我们可以选择不同的途径获得性能更佳的超硬材料：维持与商用硬质合金相当的断裂韧性的同时去逼近材料的极限硬度；维持较高硬度的同时大幅度提高材料的断裂韧性；更理想的情况是将材料的硬度和断裂韧性同时提高。实验上可以通过选择合适的前驱体、优化相变的温度和压力条件、形成（自生）复合材料等手段来调控材料的显微结构，从而进一步调控材料的力学性能^[39]。

金刚石的纳米孪晶化不仅实现了硬度和韧性的协同提升，还提升了材料的抗氧化温度。金刚石的氧化过程是石墨化的金刚石被氧化和金刚石被氧化两个过程同时进行。先前的实验数据表明，石墨的氧化温度比金刚石低约 50°C ^[40]。碳的压力 - 温度相图表明：常温常压下层状六方结构的石墨是稳定相，立方结构的金刚石则为亚稳相 [图 3-8 (a)]^[41]。随着显微组织特征尺寸下降至几个纳米，纳米晶或纳米孪晶由于表面张力的作用，会向内部施加明显的内压力，导致金刚石和石墨的相对稳定性发生反转^[42-43]，常温常压下纳米尺度的金刚石变成了

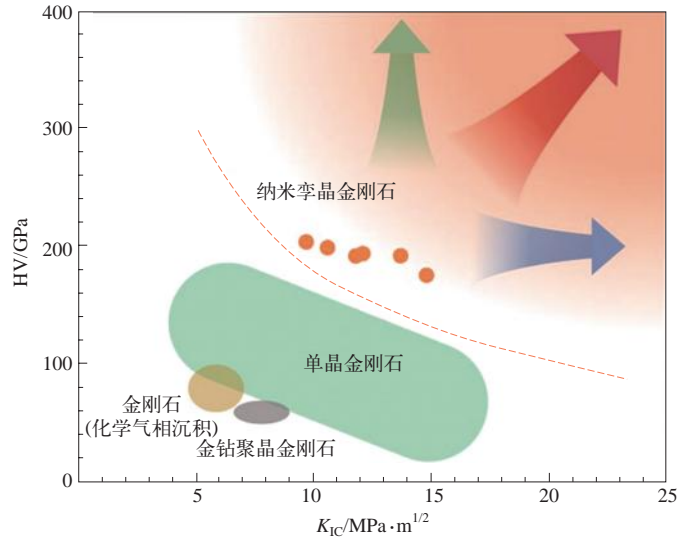


图 3-7 金刚石的硬度与断裂韧性关系图^[39]

虚线表示硬度与韧性的传统倒置关系

稳定相，而石墨则变为亚稳相，如图 3-8 (b) 所示。类似地，相稳定性反转发生在纳米尺度的 BN 材料^[44-45]。这就是纳米孪晶化导致金刚石热稳定性提升的原因。

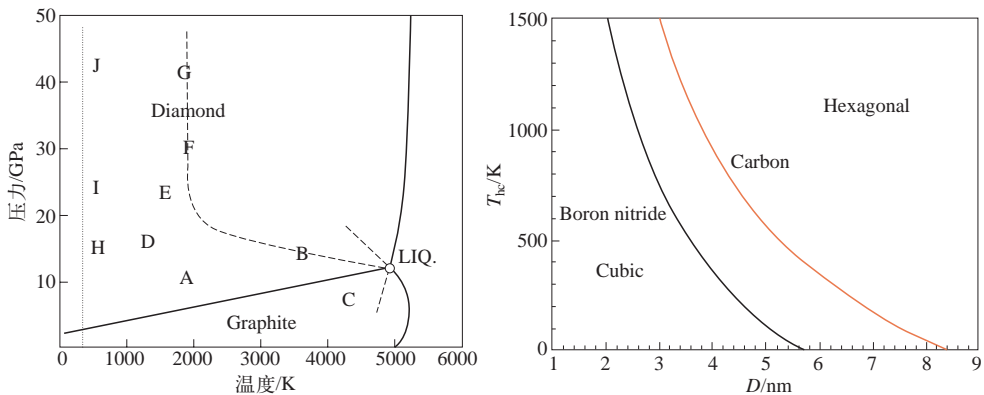


图 3-8 碳的压力 - 温度相图、相稳定性与显微组织特征尺寸的关系^[39]

(a) 碳的压力 - 温度相图^[41]；(b) 碳或氮化硼在零压下发生六方 - 立方相变时，相变温度与显微组织特征尺寸的关系，橘色和灰色曲线下的区域分别对应着金刚石和 cBN 的稳定区域^[42]

3.2.2 具有择优取向孪晶结构的纳米孪晶金刚石

先前合成的纳米孪晶金刚石和 cBN 均以各向同性的洋葱碳粉体为前驱体，所合成块材的微观组织结构及性能也呈现各向同性的特点。除了各向同性材料，具有各向异性微观组织结构和力学性能的材料在某些特定领域也具有重要的应用^[46]。各向异性的金属材料主要通过热轧、拉丝和热处理等加工技术实现^[47]，然而这些技术在硬脆陶瓷材料中不再适用。先前研究人

员通过高定向石墨在高温高压条件下的直接相变合成了层状结构的纳米晶金刚石块材^[48]。此种材料具有各向异性的力学性能，不同方向上测得的硬度分别为 114GPa 和 95GPa^[48]。尽管这种金刚石块材所表现出的力学性能各向异性有限，但仍可以从中受到启发，即通过前驱体结构改变有望进一步调节金刚石的微观组织结构。碳纳米管是继 C₆₀ 之后发现的又一碳同素异形体，可以形成单壁或多壁碳纳米管，管径一般在几纳米到几十纳米，长度一般在微米级，长径比可达 10² ~ 10³。多壁碳纳米管可以看作由多个不同直径的单壁碳纳米管嵌套形成，这与洋葱碳的构成方式类似。多壁碳纳米管也具有大的弯曲曲率，这意味着它可以像洋葱碳一样在高温高压下转变成具有孪晶组织的金刚石。另外，碳纳米管具有显著的各向异性，这一特征有利于我们设计和合成具有择优取向孪晶结构的金刚石，从而实现极大各向异性的力学性能。

我们联合清华大学姜开利教授研究团队使用高定向多壁碳纳米管束作为前驱体进行高温高压实验^[49]。其中，多壁碳纳米管内径约为 5.6nm，外径约为 11.4nm。为了研究合成样品中的显微组织结构和力学性能与碳纳米管前驱体取向的关系，高温高压实验前，我们在高压组装件的坩埚中标记了碳纳米管的取向。在 15GPa、1900℃ 的条件下，碳纳米管完全转变成了金刚石，合成出的金刚石样品具有高密度超细孪晶组织，且孪晶取向基本一致（图 3-9）。图 3-9 (b) 中虚线区域显示了具有长程取向的超细孪晶组织，其平均孪晶厚度仅为 2.9nm [图 3-9 (d)]。这些长程取向的孪晶贯穿了众多金刚石纳米晶粒 [图 3-9 (c)]，其长度与碳纳米管束前驱体的尺寸基本一致 [图 3-9 (a)]。这说明在碳纳米管相变成金刚石的过程中，沿着碳纳米管轴向方向形成了大量的长程孪晶界，而这些长程孪晶界贯穿了金刚石的多晶区域。

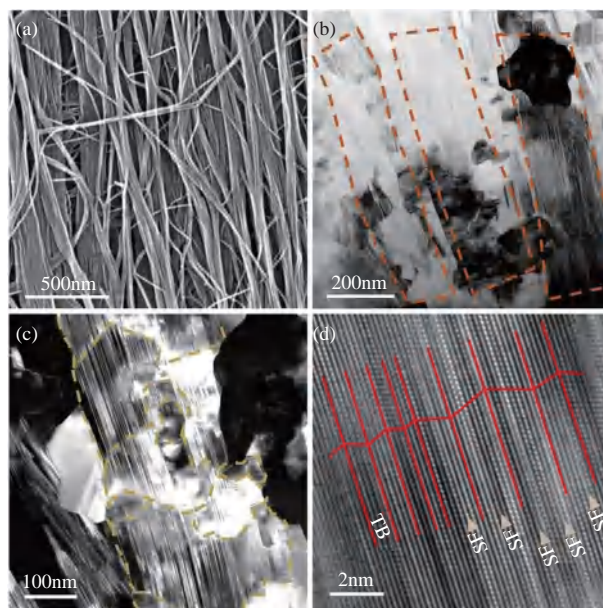


图 3-9 高定向多壁碳纳米管与合成金刚石的显微组织结构特征^[49]

(a) 碳纳米管束的扫描电子显微镜 (SEM) 图；(b) ~ (d) 金刚石样品的明场像、暗场像和 HRTEM 像。橙色虚框内显示了取向一致的长程孪晶束，虚线代表晶界，实线代表孪晶界，TB 和 SF 分别代表孪晶界和堆垛层错

为了研究这种金刚石材料中孪晶取向对力学性能的影响，我们在样品表面上沿着不同方向进行努氏硬度测试，测得的努氏硬度表现出极大的各向异性：在沿着孪晶取向方向上硬度约为 130GPa，而在垂直于孪晶取向方向上硬度最高可达 241GPa [图 3-10 (a)]。这是因为在沿着孪晶取向方向上，主要是晶界阻碍位错运动，因此该方向上的硬度与晶粒尺寸相关；而在垂直于孪晶取向方向上，孪晶界将阻碍位错运动，因此该方向上的硬度与孪晶厚度有关。将平均晶粒尺寸 (44.3nm) 和孪晶厚度 (2.9nm) 代入我们建立的多晶共价材料硬度公式，得到硬度值分别为 119GPa 和 251GPa，这与两个方向上的实测值基本吻合。值得注意的是，在垂直于孪晶取向方向上具有很薄的孪晶厚度，导致这个方向上的硬度超过了利用洋葱碳合成纳米孪晶金刚石的硬度 (约 200GPa) [23]。

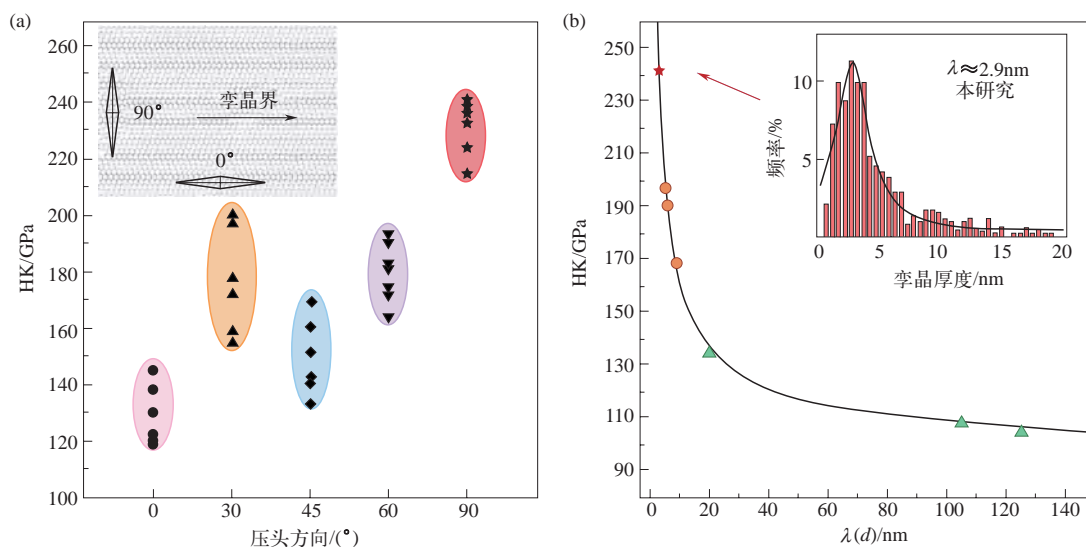


图 3-10 具有择优取向孪晶结构的金刚石的力学性能^[49]

(a) 样品表面不同方向上的努氏硬度，插图示意了测试时努氏压头与孪晶界的位向关系，其中 0° 代表努氏压头长轴平行于孪晶取向方向，90° 代表垂直于孪晶取向方向；(b) 金刚石硬度与其平均晶粒尺寸或孪晶厚度的关系，插图为当前样品中孪晶厚度分布的统计。三角形代表纳米晶金刚石，圆圈代表利用洋葱碳合成的纳米孪晶金刚石，五角星代表利用高定向碳纳米管合成的具有择优取向孪晶结构的金刚石

此外，在测试样品的断裂韧性时，也观察到了类似各向异性。我们利用正四棱锥压头在样品表面生成了压痕裂纹，观察到沿着孪晶取向和垂直于孪晶取向的裂纹长度有很大差距 [图 3-11 (a)]。通过透射电镜对裂纹处的显微组织结构进行观察，发现裂纹在垂直于孪晶界方向上的扩展路径为折线形，这说明裂纹在扩展至孪晶界处发生了明显偏折，耗散了能量，从而起到了增韧效果 [图 3-11 (b)]，而在平行于孪晶界方向，裂纹扩展的路径较为平直，说明在这个方向上的韧性较差 [图 3-11 (c)]。上述研究结果表明了孪晶界对于金刚石的强韧化具有方向性。

我们利用分子动力学模拟了努氏硬度的测试过程 (图 3-12)。在相同加载深度下，压头载荷正比于硬度，压头载荷越高，意味着此方向的硬度越高。计算得到的压头载荷随加载方向的变化趋势 [图 3-12 (a)] 与图 3-10 (a) 实验测得的努氏硬度变化趋势一致。进一步分析

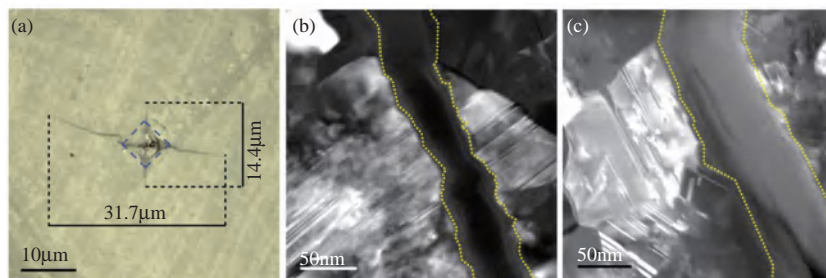


图 3-11 具有择优取向孪晶结构金刚石的压痕裂纹扩展方式^[49]

(a) 在 4.9N 载荷下的维氏硬度压痕；(b) 在垂直于孪晶界方向上的裂纹扩展；
(c) 在平行于孪晶界方向上的裂纹扩展。图中虚线表示裂纹扩展路径

加载过程中的位错运动发现：在平行于孪晶取向方向，产生的位错通常沿着孪晶界滑移；而在垂直于孪晶取向方向，孪晶界处的位错会穿过数个孪晶界，钉扎在与孪晶界的相交处，此时位错运动受到孪晶界的阻碍作用。该模拟结果从原子尺度揭示了这种具有择优取向孪晶结构的金刚石产生硬度各向异性的原因。

以上研究结果表明除了孪晶厚度，孪晶取向也会对金刚石材料的力学性能产生显著影响。此研究将有助于更清晰理解孪晶的增强增韧机制，为进一步设计和合成高性能纳米孪晶共价材料提供了重要依据。

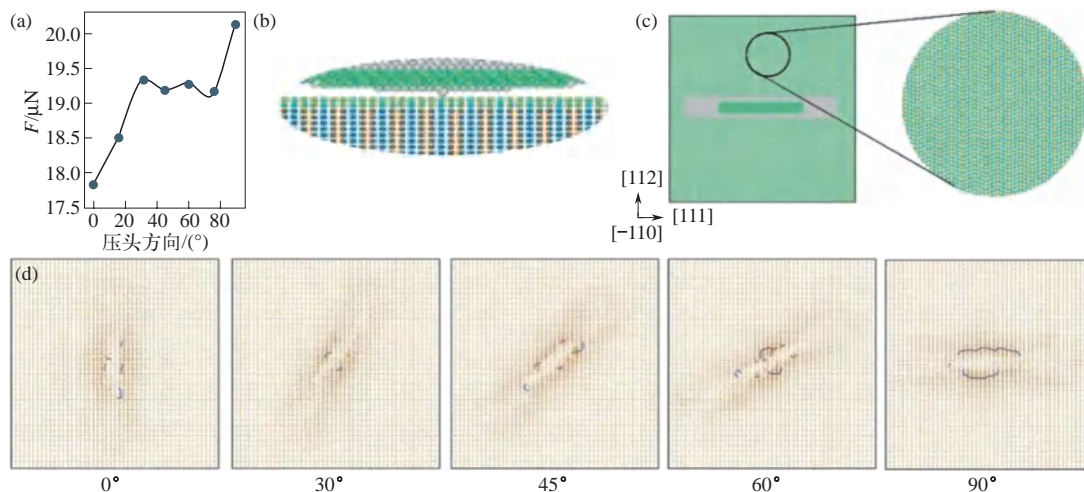


图 3-12 分子动力学模拟硬度测试^[49]

(a) 在样品表面加载相同深度时，压头载荷随加载方向的变化，其中 0° 代表压头长轴平行于孪晶取向方向， 90° 代表垂直于孪晶取向方向；(b)，(c) 主视图和俯视图显示了模拟硬度测试的压头和具有择优取向孪晶结构的金刚石；(d) 在金刚石表面不同方向上加载相同深度时所产生的位错

3.2.3 / 纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料

在上述工作中，我们提出通过制备超细纳米孪晶组织来强化和韧化超硬材料的学术思想和策略，并建立了具有自主知识产权的材料制备技术，相继合成出超细纳米孪晶 cBN^[22] 和纳

米孪晶金刚石^[23]，成倍提高了两种超硬材料的硬度和韧性。纳米孪晶 cBN 的硬度和韧性均超过了人造金刚石单晶，用该种材料制成的刀具实现了淬硬钢的镜面超精密切削加工^[50]。纳米孪晶金刚石的硬度创造了材料硬度的纪录，引领了国际超硬材料领域的发展。未来利用何种途径来进一步提升纳米孪晶金刚石的硬度和韧性成为引人关注的重要科学问题。

我们在之前研发纳米孪晶金刚石的过程中偶然发现了金刚石多型体的迹象^[23]。非立方金刚石多型体是指 sp^3 杂化的碳原子层以不同的堆垛方式形成的六方或菱方晶体结构，例如 2H、4H、9R 和 15R。长期以来，研究人员尝试用各种方法合成金刚石多型体，例如，在 Si 片上进行外延生长，HRTEM 像显示可能存在 2H、9R 金刚石的迹象^[51]。然而，衍衬信息不能确定具体原子位置，因此无法排除其他可能性。2014 年，六位学者发表了题为“2H 金刚石是具有层错和孪晶结构的立方金刚石（3C 金刚石），不作为单独材料存在”的论文，明确指出“许多 2H 金刚石的研究结果需要重新评估和解释”^[52]。这说明，金刚石多型体是否真实存在还有很大的争议。此外，金刚石多型体可能还具有许多优越的性质。最典型的是 2H 金刚石，第一性原理计算表明其单晶的压痕强度甚至比 3C 金刚石还要高 58%。

早期由于实验条件限制，我们一直没有确定纳米孪晶金刚石中发现的多型体晶体结构（当时命名为 M- 金刚石）^[23]，亦不清楚金刚石多型体对硬度和韧性的具体影响。为了解决这一实验遗留问题，通过优化压力（15GPa）和温度条件（>2000℃），成功制备出了一种具有多级结构特征的纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料。该复合材料由约 0.8nm 厚非立方的金刚石多型体、约 5nm 厚的纳米孪晶立方金刚石和约 22nm 的 3C 金刚石晶粒分三级组装而成（图 3-13）。其中金刚石多型体的体积含量约为 5%，与 3C 金刚石共格生长，呈层片状，具有与贝壳类似的结构特征^[53]。

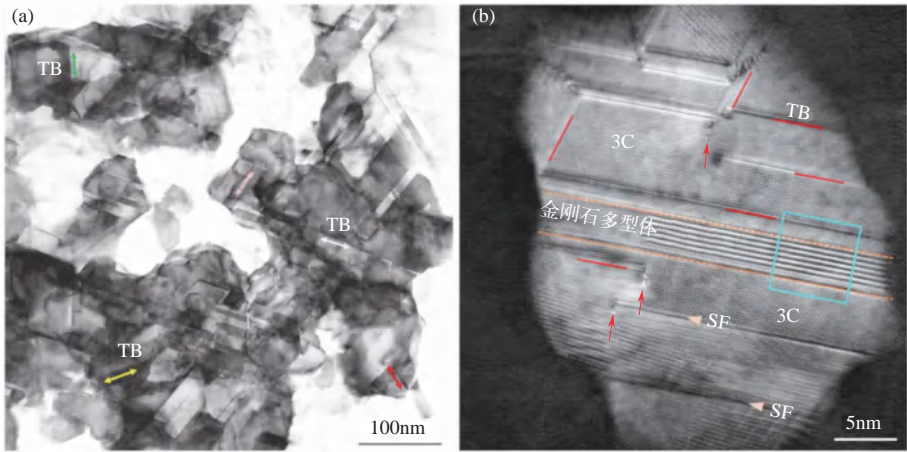


图 3-13 在 15GPa、2000℃条件下合成的纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料^[53]

(a) 低倍明场像；(b) 高角度环形暗场像，显示出金刚石多型体与孪晶（TB）、位错（SF）等共存

结合离子减薄技术和球差电镜分析，我们首次获得了 2H、4H、9R 和 15R 四种金刚石多型体的原子像，确定了晶体结构（图 3-14）。实验合成的四种金刚石多型体实际上就是前期发现的 M- 金刚石^[23]。该研究解决了上述学术争议，而且还提出了利用金刚石多型体进

一步增韧纳米孪晶金刚石的新思路（复合增韧和相变增韧）。基于合成的纳米孪晶立方金刚石及其复合材料，采用单边切口梁实验分别测量了它们的断裂韧性（图 3-15）。测量结果表明，该复合材料的断裂韧性比纳米孪晶立方金刚石提高了约 50%，并且保持了 200GPa 的维氏硬度，这个结果同时也被压痕法实验所证实。基于两种不同韧性测试方法的结果都证明纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料的断裂韧性相对于纳米孪晶立方金刚石有大幅提高。

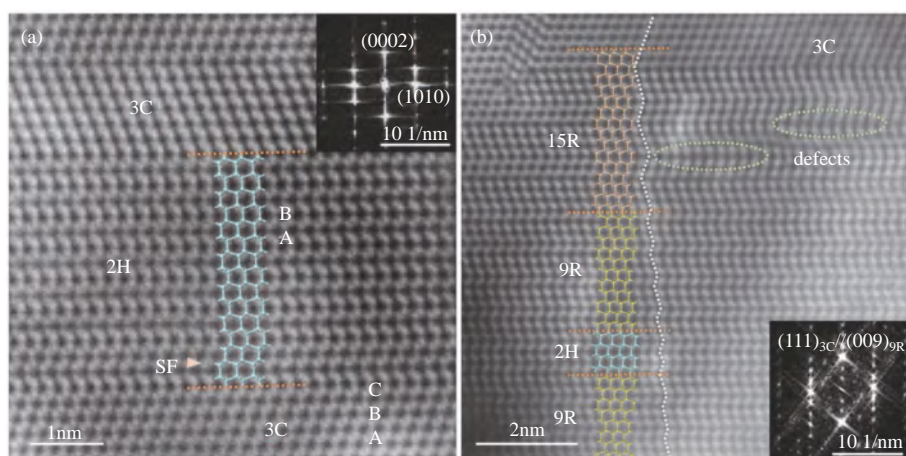


图 3-14 纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料的高角度环形暗场像^[53]

(a) 2H 和 3C 金刚石以共格界面相连，插图为 2H 金刚石对应的傅里叶变换衍射花样；(b) 2H、9R、15R 金刚石多型体的原子像，其中 15R 金刚石多型体中的片层缺陷用椭圆虚线标出，裂纹扩展路径用白色虚线标出，插图为整个区域的傅里叶变换衍射花样

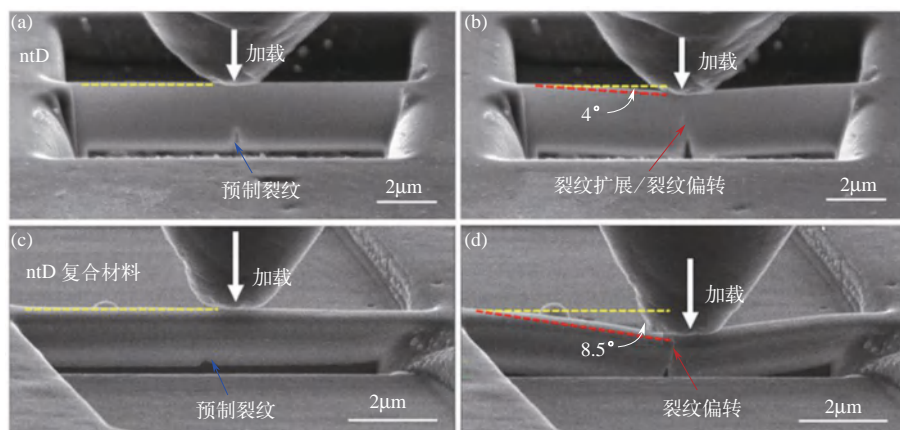


图 3-15 单边切口梁实验测量纳米孪晶立方金刚石 (ntD) 及纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料 (ntD composite) 的断裂韧性^[53]

(a), (b) 纳米孪晶立方金刚石的断裂韧性测试，显示切口梁弯曲约 4° 时接近完全断裂；(c), (d) 纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料的断裂韧性测试，表明切口梁弯曲约 8.5° 时接近完全断裂

为了理解纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料断裂韧性大幅提高的物理机制，我们在电镜下原位观察了裂纹扩展过程，发现在 3C 金刚石区域，裂纹沿 $\{111\}$ 面扩展，在孪晶

界发生偏转。在金刚石多型体区域，由于缺乏易解理面，裂纹扩展形成弯曲的断裂面，且大的裂尖应力驱使多型体相变为 3C 金刚石（图 3-16）。我们采用第一性原理模拟了 9R 金刚石到 3C 金刚石的相变过程，发现：当剪切力超过一个临界值时，9R 金刚石沿最弱的滑移方向（001）[112] 相变为 3C 金刚石，这种相变只需要（001）面内约 11% 的 sp^3 键断裂重组，体积几乎不发生变化，相变势垒很低。因此，纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料特有的多级结构实现了孪晶增韧、叠层增韧和相变增韧的协同，耗散了更多的能量，增大了裂纹阻力，使复合材料断裂韧性再次得到提高。

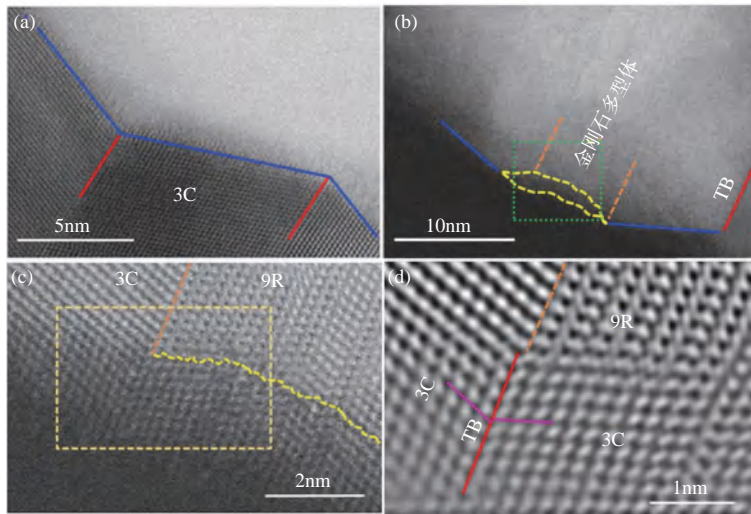


图 3-16 纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料高分辨原位弯曲实验^[53]

(a) 在 3C 金刚石区域，裂纹沿 {111} 面扩展，在孪晶界发生偏转；(b) 在金刚石多型体区域，裂纹扩展形成弯曲的断裂面；(c) 多型体的扫描高分辨透射电镜像，对应 (b) 图中的绿框区域；(d) 对应 (c) 图方框区域的反傅里叶变换图像，表明大的裂尖应力驱使多型体（如 9R 金刚石）相变为 3C 金刚石。图中红色直线代表孪晶界，橙色虚线表示不同金刚石多型体间的相界，蓝色线标记了裂纹在 3C 金刚石区域的扩展路径，黄色虚线标记了裂纹在多型体区域的扩展路径

纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料在保持维氏硬度 200GPa 的情况下，断裂韧性提高到 $26.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，该值约为单晶金刚石断裂韧性的 5 倍，高于镁合金和铸铁，与铝合金相当（图 3-17）。这一发现成功解决了金刚石材料无法兼具超硬和高韧的难题。该成果不仅实验确认了四种金刚石多型体，解决了学术争议，而且发现的协同增韧机制为发展高韧性超硬材料和工程陶瓷提供了新途径，在精密切削加工和突破静高压技术瓶颈等方面具有重要应用价值。

3.2.4 / 纳米孪晶金刚石 /cBN 复合材料

近年来，在金属和合金材料中兴起的异质结构（如层片结构^[54]、梯度结构^[55]和谐波结构^[56]等）实现了材料强度和韧性的完美结合。受此启发，我们提出了调控超硬材料力学性能的新思路：在纳米孪晶组织结构的基础上引入类似的异质结构，合成出纳米孪晶金刚石 /cBN

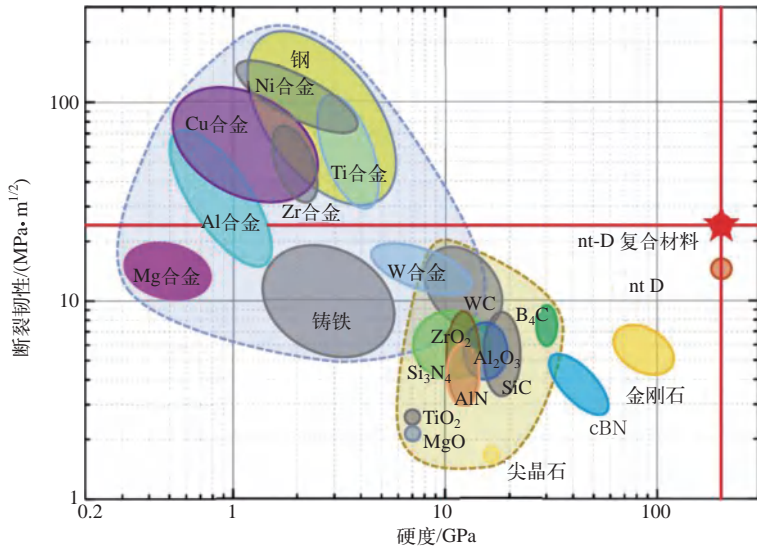


图 3-17 纳米孪晶立方金刚石 / 多型金刚石复合材料与典型工程金属和陶瓷材料的维氏硬度 - 断裂韧性关系^[53]

复合材料，使其在具有极高硬度的同时还具有优异的断裂韧性。在金属和合金材料中常见的异质结构可以通过球磨、轧制等工艺实现^[54]，然而像金刚石、cBN 这些强共价键材料，难以运用类似的工艺实现异质结构。为此，我们从前驱体入手，运用静电自组装工艺对其进行结构设计和构筑，再通过高温高压相变，使合成产物中继承前驱体的结构特征，从而达到合成异质结构复合材料的目的。

我们选用粒径为 20 ~ 50nm 的洋葱碳纳米粉 [图 3-18 (a)] 和横向尺寸约为 5 μm 、厚度约为 0.7 μm 的 hBN 微米片 [图 3-18 (b)] 为原料，两者质量比为 1:1，通过表面改性的方法使洋葱碳纳米粉和 hBN 片的表面带上异种电荷。在静电力作用下，溶液中的洋葱碳颗粒将均匀包覆在 hBN 微米片表面，再将溶液蒸干得到混合粉体，如图 3-18 (c) 所示。然后以这种混合粉体为前驱体，在 15GPa、2000 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下使其相变，最终合成出纳米孪晶金刚石 /cBN 复合块材^[57]。

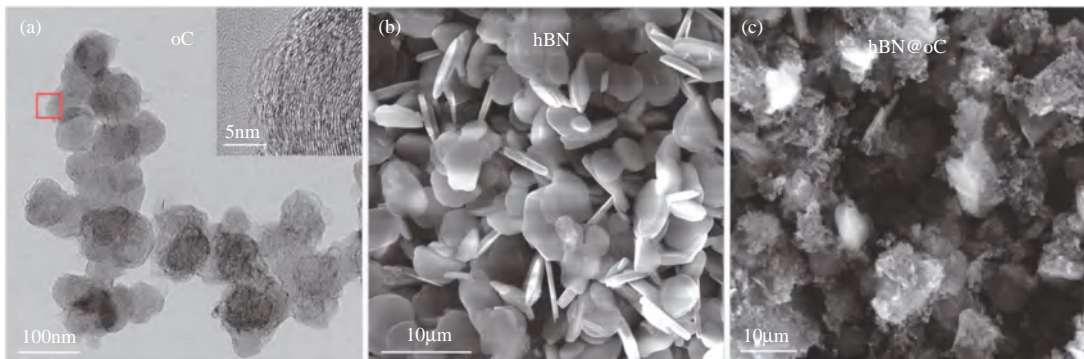


图 3-18 洋葱碳纳米粉、hBN 微米片以及静电自组装备出的复合粉体的微观形貌^[57]

- (a) 洋葱碳纳米粉的明场像，插图为方框所对应的 HRTEM 图；(b) hBN 微米片的 SEM 图；
(c) 洋葱碳纳米粉包覆 hBN 微米片的 SEM 图

复合块材的微观组织结构如图 3-19 所示，可以看到纳米晶粒（平均尺寸约为 300nm）组成的片层结构 cBN 均匀嵌在纳米孪晶结构金刚石（晶粒尺寸小于 50nm）基体中 [图 3-19(a)]。金刚石（diamond）和 cBN 区域通过波浪形界面紧密结合 [图 3-19 (b)]。金刚石内部含有高密度孪晶，平均孪晶厚度约为 5nm，且伴随堆垛层错的存在 [图 3-19 (e)]，而由 hBN 转变的 cBN 晶粒内部仅含有少量孪晶 [图 3-19 (c)]。整体上看，此材料同时实现了成分和尺度上的异质：成分上，块材由交替的金刚石和 cBN 两种材料组成；尺度上，金刚石具有晶粒尺寸小于 50nm 的晶粒和平均厚度为 5nm 的孪晶，cBN 的平均晶粒大小为 300nm。

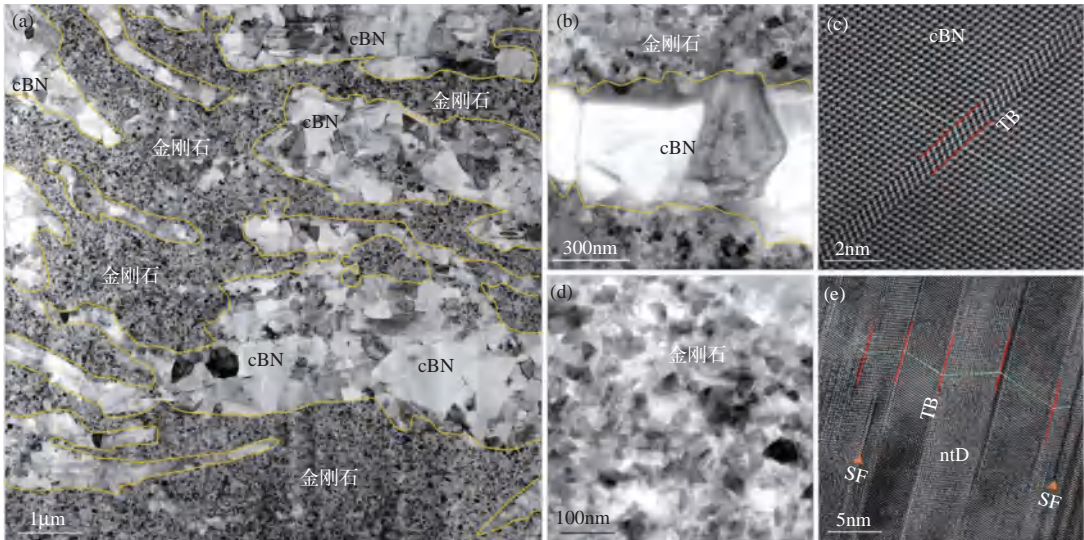


图 3-19 纳米孪晶金刚石 /cBN 复合块材的微观组织结构^[57]

(a) 复合块材的明场像；(b) 局部明场像；(c) cBN 晶粒的高角度环形暗场像，内部含有少量孪晶；(d) 金刚石区域的明场像；(e) 金刚石区域的 HRTEM 像，显示晶粒内部含高密度纳米孪晶组织。图中黄色线代表 cBN 和金刚石的相界，红色线代表孪晶界，绿色线标识孪晶界两侧的方向，TB 和 SF 分别代表孪晶界和堆垛层错

异质结构纳米孪晶金刚石 /cBN 复合块材表现出优异的力学性能（图 3-20）：努氏硬度约为 85GPa，介于纳米晶 cBN 和纳米孪晶金刚石之间；断裂韧性高达 $16.9\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，约为金刚石单晶的 3 倍，是 cBN 单晶的 6 倍；起始氧化温度为 1022°C ，高于金刚石单晶，与商用 PCBN 的起始氧化温度相媲美^[58]。

为了研究异质结构纳米孪晶金刚石 /cBN 复合块材中的增韧机制，我们采用电镜观察了裂纹在复合块材中的扩展路径，如图 3-21 所示。在金刚石区域，由于孪晶界的阻挡以及小的晶粒尺寸，裂纹扩展路径呈蜿蜒状，这说明由纳米孪晶主导的增韧机制在发挥作用。图 3-21(b) 显示了金刚石区域的裂纹桥接现象，这可能也与孪晶的存在有关。与金刚石区域不同，裂纹在 cBN 区域的扩展路径通常是平直的 [图 3-21 (c)]，以大尺寸晶粒中常见的穿晶断裂方式扩展。如图 3-21 (c) 和 (d) 所示，当裂纹扩展到界面区域时，由于裂纹尖端周围的高应力，互锁部分将断裂，随后裂纹发生偏转和分叉，这可以有效地耗散能量并释放高应力，从而提高韧性。金刚石和 cBN 晶粒断裂表面之间的摩擦式滑动可进一步促进增韧 [图 3-21 (e)]。

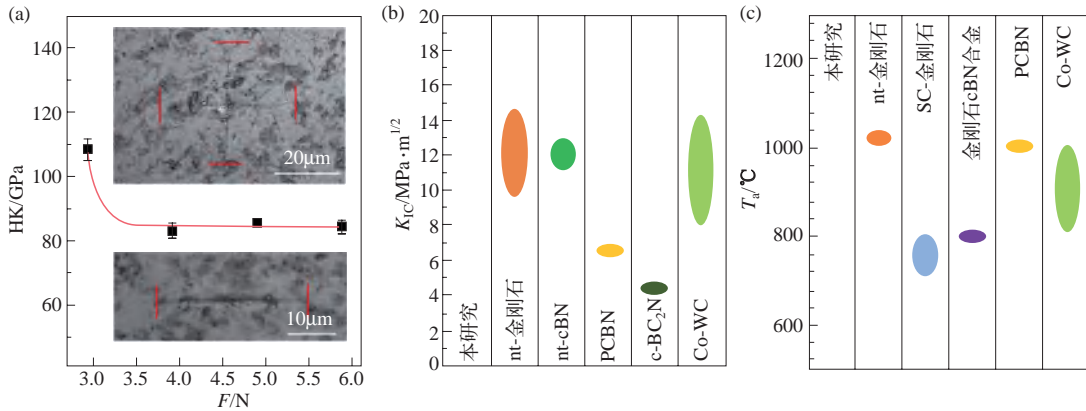


图 3-20 纳米孪晶金刚石/cBN 复合块材的力学性能和热稳定性^[57]

(a) 硬度与测试载荷的关系图，上插图为在 19.6N 载荷下测得的维氏硬度压痕，下插图为在 5.88N 载荷下测得的努氏硬度压痕；(b)，(c) 纳米孪晶金刚石/cBN 复合块材与其他典型工具材料的断裂韧性、空气中的抗氧化温度对比

另外还观察到了拉拔式断裂现象，如图 3-21 (e) 中的双头箭头所示，仔细观察锯齿形裂纹断裂表面可发现一系列 {111} 解理面具有逐渐变薄的断裂边缘，这是高韧性的复合材料中常见的拉拔式断裂的特征。

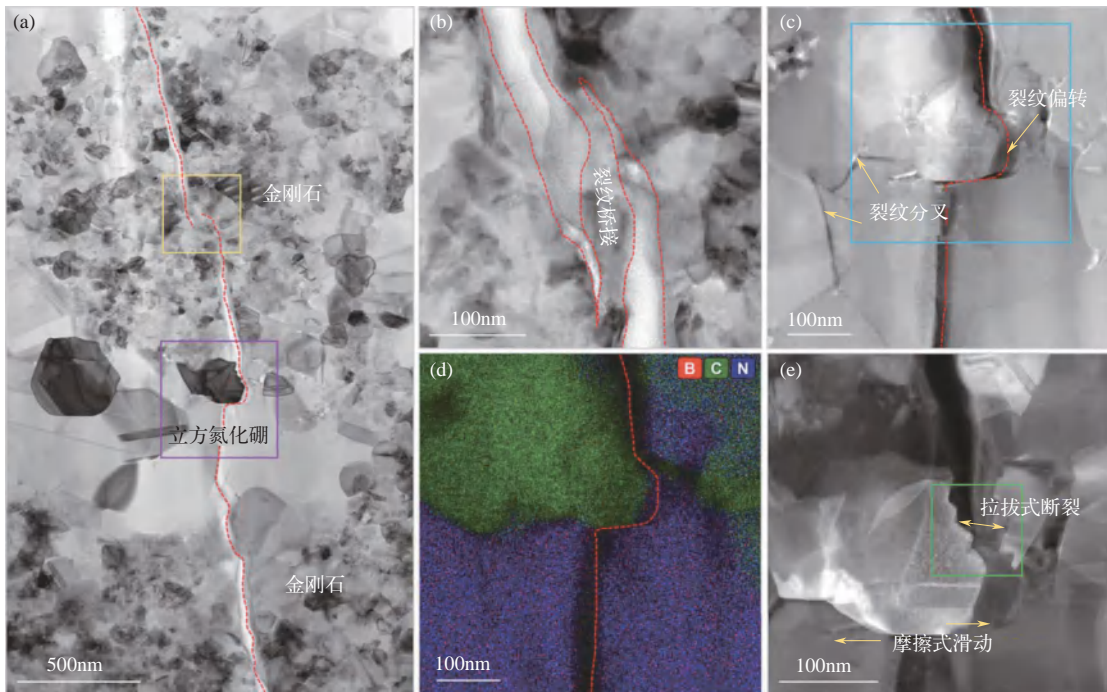


图 3-21 纳米孪晶金刚石/cBN 复合块材中的裂纹扩展路径^[57]

(a) 裂纹在复合块材中的扩展；(b) 纳米孪晶金刚石区域的裂纹桥接；(c) 裂纹在金刚石和 cBN 界面处发生的偏转和分叉；(d) 与图 (c) 对应的元素分布；(e) 与图 (c) 黑框区域对应的暗场像。图中虚线标记裂纹扩展路径

异质结构纳米孪晶金刚石/cBN 复合块材在保证材料具有极高硬度的同时获得了优异的断裂韧性。通过调控前驱体中洋葱碳和 hBN 的大小和比例,有望进一步提高复合块材的力学性能。此工作是首次在强共价超硬材料中实现了与金属和合金中类似的异质结构,为合成综合性能更加优异的超硬材料提供了新的结构设计思路。

3.3 我国在该领域的学术地位及发展动态

20 世纪 50 年代,金刚石首次在实验室被人工合成,标志着以金刚石为代表的超硬材料商业化生产的开始。当时我国在合成金刚石方面还比较落后,天然金刚石资源贫乏,而国内很多精密制造和国防工业又很需要金刚石。为了解决这一问题,国家第一机械工业部在 1960 年设立了 121 号研究课题,由郑州磨料磨具磨削研究所负责人造金刚石的合成研究,并于 1963 年合成出第一颗国产人造金刚石,成为继美、苏等国之后实现金刚石人工合成的国家^[59]。由于金刚石材料的重要战略地位,我国对金刚石材料的研发和相关产业的发展持续投入了大量的支持,郑州磨料磨具磨削研究所、上海砂轮厂、北京人工晶体研究所、中国科学院物理所、上海硅酸盐研究所、吉林大学、哈尔滨工业大学、山东大学、西安交通大学等院校、企业和科研院所开展了大量的研究工作,在静高温高压法和 CVD 合成人造金刚石单晶的研究以及工业化生产方面均取得了重要进展,研制开发了拥有完全自主知识产权的新型六面顶设备及合成工艺技术,研制开发了国产化的高稳定 CVD 合成装备和生产工艺。近年来,国内众多企业(如中南钻石、中南杰特、郑州华晶、力量钻石、黄河旋风、华晶钻石、晶钻科技等)通过与科研院所的“产学研用”合作,实现了大单晶金刚石的规模化生产。在聚晶金刚石的研究领域,我国同样拥有一支较强的科研队伍,主要分布在燕山大学、四川大学、吉林大学、北京高压科学研究中心等高校和研究所,合成出了系列高性能的无结合剂聚晶金刚石,包括纳米孪晶金刚石、纳米晶金刚石和微米晶金刚石等。目前,我国人造金刚石总产量占世界总产量的 90% 以上,已成为世界金刚石产业的主导力量。

在金刚石研究发展的几十年中,合成出硬度超过天然金刚石单晶的人工材料一直是学术界和产业界共同追求的梦想^[60]。早期,材料的硬度作为一个宏观力学性能参量,人们难以基于量子力学进行准确的计算和预测。我们首次将共价晶体的硬度与晶体结构的化学键相联系,建立了共价晶体硬度的微观模型^[33],使共价晶体硬度的理论预测成为可能,为新型超硬晶体的设计扫清了障碍。在此基础上,我们进一步建立了多晶共价材料硬度模型^[37],将多晶共价材料的硬度量化为材料的本征硬度以及与材料组织结构相关的、额外的非本征硬化效应,即霍尔-佩奇效应与量子限域效应。大量的理论预测结果证明,金刚石在所有理论预测的碳结构中硬度是最高的,想要发现比金刚石更硬的单晶材料基本上不可能^[61],多晶共价材料因此成为超硬材料研究的焦点。在多晶共价材料硬度模型指导下,我们成功合成出纳米孪晶结构的 cBN 和金刚石及其复合材料,实现了硬度、韧性及热稳定性这三大性能指标的同时提高^[22-23]。其中纳米孪晶金刚石及其复合材料的硬度达到了天然金刚石单晶的两倍,突破了材料“越硬越脆”的传统观念,将合成出比天然金刚石更硬的人工材料从梦想变为现实。纳米

纳米超硬材料的成功合成是超硬材料研究的重大突破，为发展新一代综合性能优异的超硬材料提供了一条崭新的途径。在高性能超硬材料这样一个竞争激烈和技术封锁的研究领域，纳米超硬材料 cBN 和金刚石等超硬材料是我国自主研发的新材料，提升了我国在高性能超硬材料研发领域的国际地位。

3.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

超硬材料研究中有两个难题一直备受关注：一是建立晶体宏观性能硬度与微观电子结构参数的定量关联，指导新型超硬晶体的设计；二是发现提升超硬材料综合性能（硬度、韧性和热稳定性）的基本原理和技术途径，合成出综合性能更加优异的高性能超硬材料。我们围绕这两个难题开展科学研究，取得的成果主要体现在以下方面。

① 共价晶体硬度模型的建立。硬度作为一个宏观力学性能参量，是衡量材料对发生永久塑性变形的综合阻抗。长期以来，材料科学研究中一直存在着一个难题，那就是硬度作为一个工程上重要的性能参量，却难以基于量子力学进行直接计算^[39]。揭示决定材料硬度的关键因素是超硬材料研究的重要目标。早期的硬度（宏观）模型尝试在材料的硬度与弹性性质（如体弹模量或剪切模量等）之间建立联系^[62-64]，然而硬度衡量着材料对塑性变形的响应，弹性模量等则反映着材料对弹性变形的响应，两者之间并没有直接联系。因此，这些宏观模型只能粗略地评估相关材料的硬度，对硬度的物理本质缺乏理解。材料的塑性变形起源于材料内部的位错移动。对于共价材料而言，位错移动又与化学键的断裂密切相关^[39]。我们从联系共价材料硬度和晶体结构的化学键出发，通过假设提出、概念引入、参量定义、模型建立到数据验证这一系统研究，将共价单晶的硬度在微观上诠释为单位面积上每个化学键对压头的阻抗之和，在宏观塑性变形与微观化学键断裂及伴随的电子跃迁之间建立起直接的联系，构建了共价晶体硬度的微观模型^[33]。该微观模型显示共价晶体的硬度是一个带隙相关的性质，与晶体的价电子密度、化学键键长、化学键离子性（及金属性）直接联系。根据这一模型，人们可以准确地预测出所设计的亚稳结构的硬度，预测精度在 10% 以内^[37]。理论模型被编入多个著名计算程序软件包，并被国际同行作为通用计算方法广泛使用。在该硬度微观诠释的启发下，人们相继提出了更多的硬度微观模型^[65-67]。这些模型系统地解决了材料硬度定量预测这一难题，结合先进的晶体结构搜索方法^[68-73]，为理论设计新型超硬结构晶体提供了强有力的硬度预测工具，使超硬共价晶体设计从“定性化”阶段进入到“量化”阶段，形成了超硬共价晶体设计较完整的理论体系。

② 多晶共价材料硬度模型的建立。对于多晶共价材料，传统的硬化理论显示材料的硬度随显微组织特征尺寸的减小而增大。材料中的晶界能够有效阻碍位错的移动，从而增加材料的变形难度，提高材料的硬度，这就是著名的霍尔 - 佩奇效应^[74-75]。我们的硬度微观模型表明，共价晶体的硬度是一个与带隙相关的性质（正比于共价带隙）。随着多晶共价材料晶粒逐渐变小进入到纳米量级，材料的平均带隙明显增大而产生额外的硬化，这就是量子限域效应^[36]，这是共价材料独有的硬化效应。多晶共价材料的硬度既与位错相关，又与带隙相

关。同时考虑霍尔 - 佩奇效应和量子限域效应产生的硬化, 多晶共价材料的硬度可以表示为 $HV=H_0+H_{HP}+H_{qc}=H_0+K_{HP}D^{-1/2}+K_{qc}D^{-1}$, 其中 H_0 是共价单晶的本征硬度, K_{HP} 和 K_{qc} 是与材料相关的常数, D 为材料内部显微组织特征尺寸 (晶粒尺寸或孪晶厚度)。多晶金属材料存在一个硬化尺寸下限, 当小于特征尺寸时, 晶界滑移等协同效应就开始起主导作用, 金属开始软化, 通常被称为反霍尔 - 佩奇效应^[76]。而对于多晶共价材料, 即便晶界滑移的发生导致霍尔 - 佩奇效应可能失去效用, 但其特有的量子限域效应仍确保了多晶共价材料可以突破对于金属材料普遍存在的硬化尺寸下限而持续硬化。因此, 显微组织特征尺寸越小, 多晶共价材料的硬度将越高。

③ 纳米孪晶金刚石和 cBN 块材的合成。我们建立的多晶共价材料的硬度模型表明, 在纳米尺度共价材料可以持续硬化, 而不像金属材料那样发生软化, 纳米结构化是提高共价材料硬度的有效途径。从这一全新的科学原理出发, 我们提出了在超硬材料制备过程中形成超细纳米孪晶组织来强化和韧化的学术思想和策略, 并建立了具有自主知识产权的材料制备技术, 相继合成出超细纳米孪晶 cBN 和金刚石, 成倍提高了两种超硬材料的硬度和韧性。纳米孪晶 cBN 的硬度和韧性均超过了人造金刚石单晶, 用该种材料制成的刀具实现了淬硬钢的镜面超精密切削加工。纳米孪晶金刚石的维氏硬度高达 200GPa, 约为天然金刚石的 2 倍, 刷新了材料的硬度纪录。

④ 纳米孪晶金刚石复合材料的合成。在纳米孪晶金刚石的研究过程中, 我们发现了金刚石多型体存在的迹象。过去研究普遍认为金刚石多型体不能作为一个物相单独存在, 只是晶体内部的一种缺陷。通过对样品组织结构的深入表征, 我们给出了 2H、4H、9R 和 15R 四种 sp^3 杂化金刚石多型体确切存在的实验证据, 并提出了利用金刚石多型体进一步增韧纳米孪晶金刚石的新思想。通过控制合成条件制备出一种具有多级结构特征的金刚石复合材料, 该材料由金刚石多型体、交织的立方金刚石纳米孪晶和互锁的金刚石纳米晶粒分级组装而成。这种组织实现了纳米孪晶增韧、叠层复合增韧和相变增韧的协同, 在保持 200GPa 硬度下, 将材料断裂韧性提高到金刚石单晶的 5 倍以上。该研究成功解决了金刚石材料无法兼具超硬和高韧的科学难题, 提出的协同增韧机制为发展高韧性超硬材料和工程陶瓷提供了新的途径。

⑤ 压痕形成新判据的确立。在寻找比天然金刚石更硬的人工材料研究过程中, 超高硬度能否被可靠测量这一问题一直备受关注。纳米孪晶金刚石的硬度达到了 200GPa, 远高于金刚石单晶的硬度 (60 ~ 120GPa)^[1]。传统的观念认为, 比金刚石更硬材料的硬度无法测量, 甚至没有意义^[77-78]。这种观念基于直觉上的设想: 为了可靠地测量一种材料的硬度, 压头的硬度一定要大于被测样品的硬度。通常这个传统的硬度测量可靠性判据被称为硬度比较判据。我们通过分析压痕硬度的测试原理, 得到压痕形成的判据应该是: 金刚石压头的压缩强度大于样品的剪切强度, 而不是过去认为的金刚石压头的硬度大于样品的硬度。金刚石 (110) 和 (111) 方向的理想压缩强度约为 470GPa^[79], 而金刚石的理想剪切强度仅为 93GPa^[80]。理论研究表明, 纳米孪晶结构不会影响材料的剪切强度^[81-82]。因此, 用金刚石作为压头, 可以测量出比自身还硬的材料硬度, 包括纳米孪晶金刚石, 澄清了关于压痕硬度测量的长期争论。

多晶金刚石块材历经含结合剂聚晶金刚石、纳米晶金刚石和纳米孪晶金刚石的多代更迭，性能获得了飞跃式的提升。未来研究应着重开展纳米孪晶金刚石材料的制备与应用方面的原创性探索和前瞻性技术研发。针对金刚石及其复合材料等高性能块材中的重大科学问题与工具制造关键技术，聚焦纳米孪晶金刚石的制备科学和工具制造方法及难加工材料的变革性加工技术、大尺寸块材合成工艺和新型纳米孪晶金刚石对顶砧研发、新型纳米结构超硬材料的发现等，推动高性能纳米孪晶超硬材料从基础研究走向产业化，发展中国原创的高端超硬材料、先进刀具、超高压装置和派生的变革性技术。近期研究发展应重点集中在以下几个方面。

① 发展综合性能更加优异的纳米孪晶金刚石及其复合材料：进一步完善纳米孪晶结构的形成机理及其硬化、韧化和稳定化的物理机制，发展出纳米孪晶细化及复合组织结构的构造途径，实现纳米孪晶金刚石及其复合材料硬度、韧性和热稳定性等性能指标的提升。

② 大尺寸纳米孪晶金刚石及其复合材料的合成：建立纳米孪晶金刚石及其复合材料大尺寸块材的合成工艺，发展厘米级纳米孪晶超硬块材的科学制备和产业化技术，推动该材料在高端刀具和对顶砧等领域的应用。

③ 纳米孪晶金刚石精密切削工具的示范性应用：解决比金刚石更硬材料成型加工的难题，发展极硬纳米孪晶金刚石工具制造的原理和技术，实现典型功能晶体、硬质合金和高硬度陶瓷零件等难加工材料的高效切削和超精密切削加工的示范应用，推动现代加工方式的变革。

④ 纳米孪晶金刚石超高压装置的研制与应用：系统研究纳米孪晶金刚石的弹性变形规律以及几何形状、应力分布和极限压强三者之间的关系，进而开展纳米孪晶金刚石对顶砧的设计、制造、应用研究，研制出静高压大于 400GPa 的新一代金刚石对顶砧，为在更高、更宽压力范围进行高压科学基础研究提供科学仪器。

⑤ 探索新型纳米结构超硬材料：研究复杂应变下孪晶结构与材料硬度、剪切强度和弹性性质之间的关系，探索晶界、位错和空位的运动方式、化学键弛豫模式、结构变形和失效机理，设计系列新型纳米孪晶结构超硬材料并指导实验合成，丰富超硬材料家族的材料体系。

高性能超硬材料是主导未来机械加工、装备制造和高压科学研究的战略性材料。我国是超硬材料生产大国，但与发达国家相比，在高性能超硬材料制品与工具方面尚存在较大差距，其中工业上广泛使用的含结合剂的 PCD 和 PCBN 高端材料一直被国外公司（如英国的元素六和日本住友）垄断。近年来，我国自主研发的纳米孪晶金刚石及其复合材料大幅提升了金刚石的硬度、韧性和热稳定性，其综合性能远超其他聚晶金刚石材料，为我国超硬材料行业带来了历史性的发展机遇。

一代材料，一代工具，一代技术，一代产业。纳米孪晶金刚石的出现，将促使各类工具和加工技术进行更新换代，从而发展出具有中国自主知识产权的切削、钻削、铣削等系列高性能

工具。未来几年中，大尺寸纳米孪晶金刚石块材在国产六面顶高压装置上的成功合成，将打破国外高端制品的垄断，推动此类高性能超硬材料从实验室走向应用，实现基础材料的创新研发和应用转化，加速未来加工业的技术变革。纳米孪晶金刚石切削工具有效提升加工质量和效率，解决工业和国防部门中过去无法加工、难加工和加工质量差等关键技术难题，为中国制造提供系列“撒手锏”基础刀具和加工技术，提升中国高端装备的制造水平和核心竞争力。

此外，纳米孪晶金刚石将在超高压装置中实现应用。众所周知，高压条件下，材料会表现出常压下不具备的独特性能和显现出新奇的物理现象。压强越高，能获得的新材料越多、新现象越丰富。氢的金属化及超导电性一直被视为高压科学的圣杯，激发着人们的研究热情^[83-84]。现有研究表明，实现氢的金属化需要 400 万个大气压以上的高压，实现氢的超导电性则需要更高的压力，这对高压研究来说仍是一个极具挑战性的难题。单晶金刚石长期以来被用作压砧材料，可产生百万大气压强级的压强，但其断裂韧性较差，决定了其产生的压强极限为 400GPa，阻碍了人类探索更高压强下未解的科学之谜。在前期单轴压缩实验中，我们发现纳米孪晶金刚石的纳米尺度柱体可以“毫发无损”地压入金刚石单晶的压头中^[85]。这一实验结果表明纳米孪晶金刚石将非常适合制作成高性能对顶砧。使用极硬纳米孪晶金刚石制成的对顶砧，有望实现 1TPa 以上的静高压，这将极大拓宽人类探索新材料、新现象、新效应的压力范围，为揭开像金属氢这样的科学之谜提供了可能，同时为能在实验室中模拟巨行星和太阳系外超级地球内部的极端环境创造了可能，促进高压科学和地球科学的飞跃式发展。

参考文献



作者简介

田永君，燕山大学教授，中国科学院院士，发展中国家科学院院士。2001 年被聘为长江学者奖励计划特聘教授，2002 年获国家杰出青年科学基金，2008 年获国家基金委创新研究群体基金，2022 年获国家自然科学基金基础科学中心项目。现主要从事超硬材料研究，创建了共价单晶和多晶材料硬度的理论模型，合成出纳米孪晶超硬材料，创造了硬度记录。在包括 *Nature*、*PNAS*、*Sci. Adv.*、*Nat. Commun.*、*Matter*、*PRL*、*JACS*、*Adv. Mater.* 等刊物发表论文 300 余篇，他引 14000 余次，获授权国内外发明专利 26 项。获 2011 年国家自然科学奖二等奖、2018 年陈嘉庚科学奖和 2016 年河北省科学技术突出贡献奖。纳米孪晶立方氮化硼和金刚石成果分别入选 2013 年度和 2014 年度中国科学十大进展和中国高等学校十大科技进展。

赵智胜，燕山大学教授、博士生导师。研究方向为超硬材料与结构陶瓷，主要包括理论设计和实验合成新型碳和氮化硼材料、高性能陶瓷粉体和块材制备等方面。发展出了超硬高韧和导电性可调的石墨-金刚石杂交碳 (Gradia)、最硬非晶碳 (AM-III)、导电超硬的非晶碳 / 纳米金刚石复合材料、室温高弹塑性的转角层状氮化硼陶瓷等新型和高性能亚稳材料。在 *Nature*、*Nat. Mater.*、*Natl. Sci. Rev.*、*JACS* 等期刊发表多篇论文。主持了国家自然科学基金重大研究计划重点项目、国家重点研发计划课题、国家面上基金等项目。2017 年获得国家优秀青年基金、河北省杰出青年基金，入选河北省“百人计划”。

第 4 章

稀土新材料

严纯华 廖春生 孙聆东 程福祥 席聘贤 董浩

4.1 稀土新材料的研究背景

稀土元素是 15 种镧系元素和钪、钇的总称，独特的热、力、光、电、磁性能使其无论是在传统领域还是在新技术领域都有非常广泛的应用。稀土新材料是将稀土元素融合进其他材料中，提升其原有性能或者使其具有某种新功能的一类新型材料的统称。以稀土功能材料为代表的稀土新材料已成为全球竞争的焦点之一，也是支撑新一代信息技术、航空航天与现代武器装备、先进轨道交通、节能与新能源汽车、高性能医疗器械等高新技术领域的核心材料，是各国开展科技竞争的重要战略领域。

战略性新兴产业代表着科技创新的方向，也代表着产业发展的方向，是未来发展的先导产业和支柱产业。在战略性新兴产业中，稀土产业发展迅速，稀土新材料作为国家产业发展战略规划中的战略材料，在未来的产业发展中将面临新的机遇与挑战。稀土资源的清洁高效生产和均衡高值利用，在有效促进我国稀土产业健康发展的同时，对我国产业升级和战略性新兴产业发展也有着不可替代的作用。近些年我国对于稀土资源的重视程度不断提升，将稀土功能材料列为《中国制造 2025》等国家中长期发展规划中重点发展的战略材料之一^[1]。

经过近一个世纪的发展，我国已建立了最为完整的稀土产业化体系。但自 2010 年以来，美国正与日本、澳大利亚等国一起，试图打造一个完全独立于中国的完整稀土供应链，且已取得实质性进展，其中最具代表性的澳大利亚莱纳斯公司，将位于西澳大利亚韦尔德开采出的矿石运到马来西亚关丹工厂进行冶炼分离，建设了目前除中国外世界最大、最现代化的稀土分离厂，使得中国稀土垄断全球市场的局面正在发生改变。如今，美国不但重启了部分原本关停的稀土矿，而且在本土、欧洲、南美、亚洲和非洲都有新的稀土矿藏被发现，其中一些优质稀土矿藏已经或即将进行商业开采。根据美国地质调查局 2020 年的报告，全球开启稀

土开采的有近 20 个国家，而中国已探明储量比例已由近 50% 降至近 36%^[1]。

世界稀土的应用皆是融合在其本国产业群整体高端制造业中。例如，近年来全球新能源汽车即将进入智能化主导、多种能源和驱动方式并行的“2.0 时代”，大幅度拉动了稀土作为磁性材料、储氢材料的消费；“5G 时代”智能手机、物联网摄像头等电子设备的更新换代，则推动了稀土在光功能材料、抛光材料等领域的消费。因此，当前全球各国对于稀土及其功能材料的应用都投入了大量的资源展开研究，力求占据这一重要技术领域的制高点。欧美以及日本等主要稀土进口国或地区，不仅制定了与产业及技术发展相适应的原材料保障计划，对稀土原材料加以战略储备，同时还制定了研究发展规划，将稀土功能材料列为重点发展方向。美国能源部制定的“关键材料战略”、日本文部科学省制定的“元素战略计划”、欧盟制定的“欧盟紧急原材料计划”，均将稀土元素列为重点研究领域^[2]。同时，西方国家在下游应用端对知识产权实施高度保护，阻碍中资企业的科学应用^[3]。

目前，我国经济发展进入新发展阶段，“碳中和”等国家战略为稀土行业带来更多机遇。稀土应用与节能减排存在着重要关联，以稀土永磁体为代表的稀土材料在风电装备中具有重要作用；稀土材料将在太阳能发电装置中获得应用；氢提取和应用，是最佳的降碳方案，而风电、光电的存储也可利用宽温区、大容量的稀土镍氢电池；包括汽车、高铁、城轨、地铁、飞机，以及舰船、航空等的交通运输行业，也是稀土永磁材料和相关功能材料、结构材料的重要用武之地^[4]。

当前，我国稀土材料的生产、利用、回收等方面仍处于粗放发展阶段，而面对美、日、澳等国的步步紧逼，我国也应将开发新型稀土功能材料及其新应用作为占领未来技术制高点的重要技术储备及布局举措。为此，需要全面了解国内、外在关键稀土功能材料研究领域的发展现状和竞争态势，为更好地开展我国稀土新材料科学布局和团队建设等战略规划提供决策依据。

4.2

稀土新材料的研究进展与前沿动态

稀土新材料领域包括稀土永磁材料、稀土光功能材料、稀土储氢材料、稀土催化材料、稀土抛光材料等。2021 年，中国主要稀土功能材料产量保持平稳增长，各消费领域产量和增长率如表 4-1 所示。从全球角度来看，稀土的消费主要集中在中国、日本和美国，但在各国之间的下游分布有所差异，中国最大的消费领域是永磁材料，日本是永磁材料和储氢合金，而美国的稀土消费主要是在催化剂领域。

表 4-1 2021 年中国稀土新材料产量和增长率

序号	材料种类	产量 / 万吨	年增长率
1	稀土磁性材料		
	烧结钕铁硼毛坯	20.71	16%
	粘接钕铁硼	0.94	27.2%
	钕钴磁体	0.29	31.2%

序号	材料种类	产量 / 万吨	年增长率
2	稀土光功能材料		
	LED 荧光粉	698t	59%
	三基色荧光粉	831t	-25.3%
	长余辉荧光粉	262.5t	8.1%
3	稀土催化材料		
	石油催化裂化催化剂	23	15%
	机动车尾气净化剂	1440L	-0.6%
4	稀土储氢材料	1.08	16.7%
5	稀土抛光材料	4.42	29.7%

稀土光功能材料、稀土储氢合金、稀土永磁材料及稀土催化材料等为当前稀土新材料的主要热点研究领域。其中，稀土永磁材料研究主要的对象仍是 Nd-Fe-B 永磁材料，大量研究通过理论计算设计、发展新工艺、成分调控以及腐蚀防护等手段提升该种材料性能；除此之外，具有更高工作温度的 Sm 系稀土永磁材料和具有理论研究价值和良好应用前景的单分子磁体也有大量研究涉及；稀土光功能材料研究主要涉及绿色照明和显示、稀土光学晶体、先进医疗诊断稀土荧光材料等；稀土催化材料领域发表的文献主要涉及脱硝催化剂、有机合成催化剂、柴油尾气催化剂以及光 / 电催化剂等；稀土储氢材料重点为镁基稀土合金^[5]。

4.2.1 / 稀土永磁材料

由于稀土元素特殊的电子结构，具有高自旋磁矩、大轨道磁矩、强自旋轨道耦合等特性，因此，在磁性材料中的应用具有不可替代的地位。稀土磁性材料主要包括稀土永磁材料、磁致伸缩材料、磁制冷材料等。其中，稀土永磁材料可作为各类永磁电机的关键材料，是高新技术、新兴产业与社会发展的重要物质基础，在能源产业、信息通信产业、汽车工业、生物医疗工程、机器人及航空航天等领域都有广泛的应用。稀土永磁材料的科学研究和技术革新，对满足高新技术产业和国防尖端应用的需求，以及促进稀土资源的平衡利用具有决定性作用，也是支撑整个绿色能源等战略性新兴产业和助推绿色低碳经济发展的核心材料。因此，稀土永磁材料不仅是整个稀土领域发展最快、产业规模最大、最完整的发展方向，也是稀土消耗量最大的应用领域。自 2000 年以后，我国稀土永磁材料应用的产业规模不断扩大，烧结钕铁硼磁体毛坯和钕钴永磁材料产量已分别占全球产量的 85% 和 80% 以上。

4.2.1.1 Nd-Fe-B 稀土永磁材料

根据生产工艺不同，钕铁硼 (Nd-Fe-B) 永磁材料可分为烧结、粘接和热压三种。烧结钕铁硼永磁材料具有高磁能积、高矫顽力和高工作温度等特性；粘接钕铁硼性能不如烧结钕铁硼，但具有工艺简单、造价低廉、体积小、精度高、磁场均匀等优点；热压钕铁硼具有致密度高、取向度高、耐腐蚀性好、矫顽力高和近终成型等优点。烧结钕铁硼是目前产量最高、

应用最广泛的稀土永磁材料。

新兴应用领域的快速发展对稀土永磁材料的磁性能和生产成本都提出了更高要求。目前,发展高性能稀土永磁材料和高丰度稀土永磁材料是稀土永磁材料领域的主要研究方向。高性能钕铁硼可在缩小其应用产品体积、减轻产品重量的同时提供更高的使用效率,其高性能主要体现在内禀矫顽力、最大磁能积和高温稳定性等方面。重稀土掺杂(图4-1)可补偿高温条件下的磁通量损失,从而有效提升磁体的矫顽力;但重稀土添加不仅提高产品成本,重稀土原子与铁原子的反铁磁耦合会使Nd-Fe-B磁体的剩磁和磁能积降低^[6]。更为关键的是,以钕铁硼为代表的稀土永磁产业的多年快速发展导致稀土资源利用极不平衡,Nd、Pr、Dy、Tb等钕铁硼高度依赖的稀土元素日益紧缺,Ce、La、Y等高丰度稀土元素大量积压。因此,开发高性能、低成本稀土永磁材料,扩大高丰度稀土元素在稀土永磁材料中的应用,已成为稀土永磁材料基础研究的重要方向^[5]。



图4-1 重稀土的晶界扩散示意图(粗箭头代表磁畴取向,细箭头代表稀土原子扩散)^[6]

内禀磁性能的恶化和相结构的不稳定成为制备高性能、高丰度稀土永磁材料的瓶颈,如在尽可能少用重稀土元素Dy、Tb的情况下获得高矫顽力和抑制添加Ce、La、Y导致的磁稀释效应,是研制高性能、低成本磁体的重要挑战。2012年以来,美国通用电机研发中心利用快淬技术制备出 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基永磁材料,但其磁性能远低于商业的钕铁硼永磁体。随后,美国阿莫斯实验室利用传统的烧结与热变形技术,开发出钕钆镨和镧钆镨等混合稀土的 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基永磁材料。基于独特的稀土资源优势,我国近年开展了大量关于La基、Ce基、Y基以及混合稀土基RE-Fe-B甩带或热变形烧结磁体的磁性能和热稳定性研究,高丰度稀土永磁材料方面在国际上逐渐成为研究主体,已初步实现高丰度稀土元素在永磁材料中的产业化替代应用。应用Dy、Tb表面扩散技术制备的(Nd,Pr)-Fe-B已用于混合动力和纯电动汽车;用高丰度、廉价Ce乃至La部分取代Nd和Pr是另一个发展趋势;Ho也已被用作Dy、Tb的低价取代物,以提高磁体的使用温度。但在高丰度元素替代量、磁性能、服役特性等方面还存在较大的提升空间^[5]。

研究者基于晶界扩散和双合金工艺,通过对主相中稀土元素的分布以及晶界相微结构的精细调控,在高性能、低成本钕铁硼的研究中取得了重要进展。在烧结钕铁硼重稀土减量化方面,主要发展了细化晶粒、晶界扩散和双合金等技术。由于细化晶粒方法需要采用价格昂贵的氦气流磨方能制备细小的磁粉,且磁粉易氧化,目前尚未在规模生产中进行推广应用,

而在规模生产中获得推广应用的主要是重稀土晶界扩散和双合金技术^[7]。

晶界扩散技术及其与热压/热变形工艺的结合、微观组织结构的精细调控以及多相复合等技术被研究用于制备高矫顽力、高饱和磁化强度稀土永磁体以及高丰度稀土永磁体。烧结钕铁硼的强磁性源于四方结构 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相的内禀硬磁性，但实际磁性能容易受到仅占磁体 5%（体积分数）的晶界富稀土相的影响^[8]。晶界扩散技术是在对此深刻认识的基础上发展起来的对材料微观结构进行设计和优化的手段。在磁体表面涂覆含有重稀土元素的扩散源，利用烧结钕铁硼磁体中富稀土晶界相熔点低的特性，在烧结后的退火处理过程中，使重稀土元素沿液态晶界向主相边界层扩散，增强主相晶粒壳层的磁晶各向异性场，可在降低重稀土用量的同时，显著提高矫顽力，且能保持高的最大磁能积，对重稀土的高效利用和节约成本具有重要的意义。自 2000 年起，研究者开发了包括重稀土单质、合金和化合物在内的多种扩散源，在低重稀土含量、高矫顽力烧结钕铁硼研制方面取得了诸多进展^[9]。Liu 等^[10]和潘为茂等^[11]的研究发现相比热处理和 Nd 扩散，Tb 扩散形成的核壳结构可提高磁晶各向异性场，显著提升烧结 Nd-Fe-B 矫顽力，同时改善磁体的微观组织结构，有效隔绝了晶粒之间的磁交换耦合作用；Zhu 等^[12]采用磁控溅射将 Tb 沉积在 Nd-Fe-B 磁体表面（图 4-2），再经晶界扩散处理和热处理可将矫顽力自 18.3kOe 提升至 28.0kOe，内禀矫顽力和最大磁能积之和大于 75，同时几乎不影响磁体的剩磁性能；Chen 等^[13]采用含 Ce 熔体旋淬粉末与质量分数为 3% 的 DyF_3 热压成型，晶界扩散形成的含 Dy 壳层结构可增加磁各向异性场，使其矫顽力由 1.41T 增加至 1.95T，再经热处理可进一步提升至 2.05T，同时矫顽力和剩磁的热稳定性也得到改善。

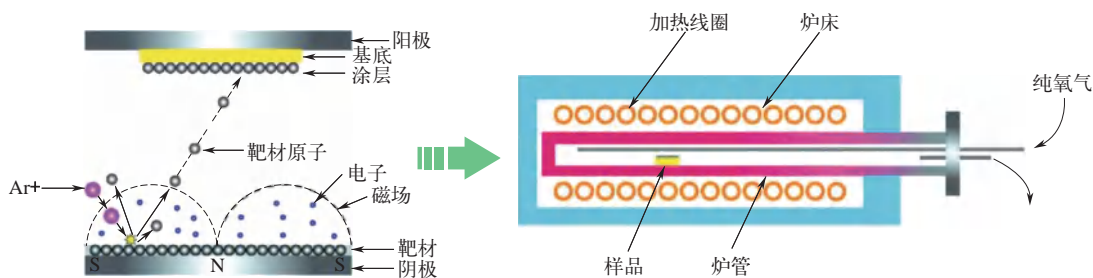


图 4-2 通过磁控溅射实现晶界扩散过程^[12]

由于重稀土的扩散深度有限，在大尺寸烧结钕铁硼制备过程中，更多采用双合金技术降低重稀土含量。双合金技术是将钕铁硼磁粉与少量含重稀土元素的辅合金粉混合、压型、烧结，在烧结和热处理过程中，使辅合金粉中的重稀土元素向主相内部扩散，一方面可在主相晶粒上形成高各向异性场的磁硬化壳层，另一方面可形成足够去除晶粒间交换耦合作用的非磁性的富稀土晶界相，从而在减少重稀土的情况下使磁体具有高矫顽力和高磁能积^[13]。由于双合金技术不受磁体尺寸限制，且不需增加额外的生产设备，因此在生产不同性能特点的烧结钕铁硼磁体方面具有普适性。在烧结钕铁硼高丰度稀土增量化方面，即可将主合金（如 Nd-Ce-Fe-B）磁粉与少量辅合金粉（如 Nd-H 化合物）混合烧结，通过在主相晶粒表面富集更多的 Nd 元素来增强表面磁硬化作用，显著提高磁体的矫顽力，也可将两种主合金（如 Nd-

Ce-Fe-B 和 Nd-Fe-B) 磁粉按比例混合烧结 (即双主相合金^[14]), 在液相烧结过程中, 两种不同成分的主相晶粒之间发生稀土元素互扩散, 在晶粒内部和晶粒之间形成多尺度磁耦合作用的多主相微结构, 使磁体的磁性能尤其是矫顽力可远高于相同平均成分、稀土元素在主相中均匀分布的单主相磁体^[15]。近期, 刘宇飞等^[16]采用晶界扩散工艺进行重稀土元素 Tb 对混合稀土永磁体磁性能及微结构的影响的研究显示, Tb 元素的扩散使混合稀土扩散磁体的主相晶粒边缘形成了 $(\text{Tb,Re})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 核壳结构, 这不仅增强了主相晶粒边缘的磁晶各向异性场, 而且阻断了晶粒之间的磁耦合作用, 抑制了反向畴形核的长大, 提高了磁体的矫顽力。Liu 等^[17]在二元合金法制备的稀土永磁材料中磁相互作用机制和磁翻转场分布研究中揭示了对应于软磁和硬磁主相的相互作用场以及相关的磁相互作用规律, 给出了软、硬磁相间复杂磁相互作用及其如何影响宏观磁性能方面更为深入的理解, 为改善高 La、Ce 浓度 RE-Fe-B 磁性能提供了工艺设计的科学指导。孙红军等^[18]研发的无重稀土双合金工艺, 通过工艺参数优化控制使磁体主相晶粒细小、均匀, 晶界相分布更连续, 可使磁体具有较高的矫顽力。由于主相磁粉的成分及两种主相粉的比例均可自由调节, 多合金法可用于制备不同种类、不同含量高丰度稀土的磁体, 其性能范围也可填补铁氧体永磁与高性能烧结钕铁硼磁体之间的断档空白, 因此对推动稀土元素的平衡利用具有重要意义^[7]。

具有优异磁性能的纳米结构稀土永磁材料可满足器件集成化和小型化发展要求, 但其矫顽力和最大磁能积与其微结构尺寸、形状和界面状态密切相关。使磁体的晶粒尺寸保持在亚微米可获得高矫顽力。Yang 等^[19]研究了使用电子束快速热处理对 Nd-Fe-B 纳米磁体微结构的影响 (图 4-3), 发现样品晶化时间可由传统工艺的 15min 缩短至 0.1s, 晶化温度降低约

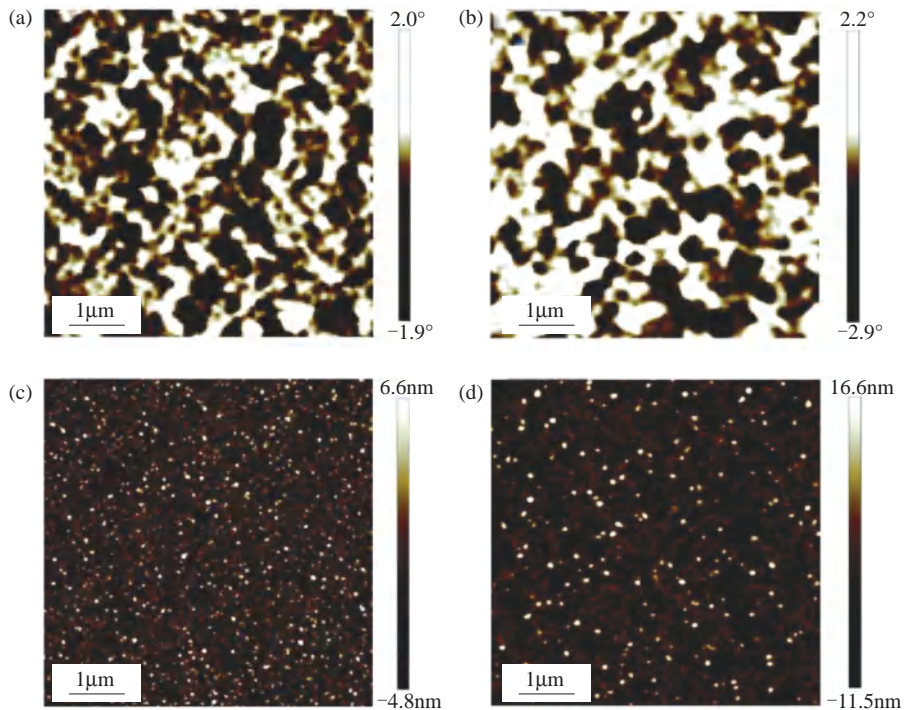


图 4-3 电子束快速热处理和传统热处理工艺时的磁畴结构 [(a) 和 (b)] 和表面形貌 [(c) 和 (d)]^[19]

250℃，而且由于产物中更均匀的相态和晶粒尺寸分布，可获得较传统工艺更为优异的磁性。Xu 等^[20]和朱凯等^[21]采用更易于控制产物微结构的化学合成法制备纳米结构稀土永磁材料，探讨了微结构控制与磁性能的关系；化学合成法可通过“自下而上”的过程实现对产物形貌、尺寸等方面的精确调控，进而通过精确控制双相耦合磁体中软磁相的尺寸以充分实现交换耦合效应，在提升磁体能量密度方面有着广阔的前景，也为高性能稀土永磁材料制备提供了一种新思路。

4.2.1.2 Sm-Co 稀土永磁材料

与钕铁硼材料相比，钐钴（Sm-Co）永磁材料具有较高的居里温度和温度稳定性，兼有高磁性能和优异的温度特性，目前已在国防、航天等领域发挥不可替代的作用。近年来，大功率永磁电机、大功率微波通信等领域对耐温型永磁材料的磁性能提出更高的要求，高性能钐钴永磁材料的研究受到越来越多的关注。美国 EEC 和戴顿大学在发展超高温应用的钐钴永磁材料方面，利用优化材料胞状组织结构的磁性质将最高工作温度提升至 550℃。

由于电池行业的增长需求，Co 价格高涨，也进而提高了 Sm-Co 磁体的价格，因此 Co 在磁体中的减量已是研究热点。为进一步缩小电机体积和提高效率，需要 Sm-Co 烧结磁体具有更高的磁能积；为了使电机在高温长期稳定服役过程中具有更强的抗退磁能力，还要求磁体同时具有高矫顽力。通过提高磁体中 Fe 对 Co 的替代量可显著提高理论磁能积，并能显著降低原材料成本，因此研发高 Fe 含量的 Sm-Co 磁体一直是稀土永磁材料领域的重要发展方向^[7]。早期研究认为，高铁含量钐钴永磁材料矫顽力较低，无法满足应用需求，传统的高性能钐钴永磁材料铁含量约 15%（质量分数），磁能积为 30MGOe。2015 年，日本东芝公司通过阶梯固溶处理工艺，在铁含量高达 25%（质量分数）时，仍获得了矫顽力达到 20kOe、磁能积超过 35MGOe 的高性能钐钴永磁材料，具有巨大的应用价值和市场竞争力。国内在这方面也开展了大量的工作，中国科学院宁波材料所在铁含量为 20% 的钐钴永磁体中获得超过 25kOe 的矫顽力、33MGOe 左右的磁能积。预期在未来的研究开发中，仍以保持优异耐温特性的同时开发更高磁能积钐钴永磁材料为主要的趋势^[5]。

因具有优异的耐热性、耐腐蚀性和不含重稀土 Dy/Tb 等特性， $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 是微波管、回旋加速器、磁轴承、传感器和高效电机等领域所需的高能量密度、高热阻性能的一种理想永磁体。 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 磁体的饱和磁化强度和剩磁主要由 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ 主相决定，添加 Fe 是增加其有效饱和磁化强度和剩磁的有效手段，但会导致纳米结构粗化和不均匀，从而导致矫顽力下降和退磁曲线的方形度下降。Zhang 等^[22]的研究发现，通过调节 Fe 和 Sm 的浓度可获得高的磁性能，矫顽力高达 25.70kOe，最大磁能积达到 32.80MGOe。过渡金属元素（Fe、Co 和 Cu 等）在烧结过程中的重新分布是 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基烧结磁体获得高矫顽力的关键。Yu 等^[23-24]制备了 A 类和 B 类两种含不同 Fe 浓度的高磁能积 Sm-Co 磁体。B 类磁体的磁能积和矫顽力远高于 A 类磁体。分析认为，颗粒相适中的 Fe 浓度是 B 类磁体在高温下具有高矫顽力的关键因素。Chen 等^[25]通过在高 Fe 含量 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 永磁体材料中掺杂 Cu 颗粒，同时获得了高矫顽力和高最大磁能积；掺杂 Cu 颗粒后，将无掺杂磁体胞壁相中的 Cu 浓度 [约 21.9%（原子分数）] 提高到掺杂磁体中的约 30.2%（原子分数），因此，增加了胞壁相间的畴壁能，这可在牺牲很小剩磁的同时获得内禀矫顽力的显著提升。

基于交换耦合效应（具有大矫顽力硬磁与高饱和磁化强度软磁的耦合）是目前设计和构建高性能磁体的重要途径之一，而化学合成是实现纳米尺度精确控制的有效手段，Yu等^[26]采用化学合成方法构建的 $\text{SmCo}_5@Co$ 的耦合磁体尺寸恰好与硬磁单畴尺寸接近，增强了其磁性能。郭曼飞^[27]利用交替沉积的方法制备得到了 Sm-Co/Tb-Fe-B 双相磁性纳米线阵列，其磁性能优于单相 Tb-Fe-B 纳米阵列，这一研究为通过不同稀土元素相互作用或软-硬磁相的交换耦合作用得到更优异磁记录介质材料，进而开拓磁记录介质材料应用领域提供了可能。

4.2.2 / 稀土光功能材料

稀土元素是发光材料的宝库。稀土光功能材料具有斯托克斯位移大、发光稳定性好、发光谱带窄、发光寿命长、发光波长分布范围广以及光子转换效率高等特点^[28]。近年来，稀土光功能材料（图4-4）在照明、显示、光学晶体、先进医学诊疗等领域取得了重要进展，新技术与新应用的涌现为稀土光功能材料的发展也带来了新的机遇与挑战。

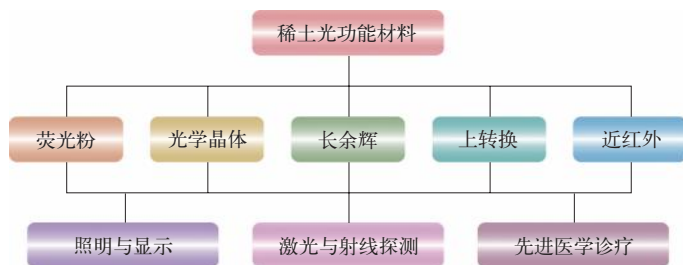


图 4-4 稀土光功能材料的分类及主要应用领域

在新一轮科技革命和产业变革背景下，照明与显示行业的发展对稀土荧光粉的发光波段、响应模式、转换效率呈现出多样化诉求。在能源存储与转化、人工智能领域，基于压力响应的力致发光材料逐渐展现出潜力^[29-30]；便携式生物探测对超宽带近红外荧光粉的需求日益突出^[31-32]。稀土激光晶体和闪烁晶体在激光加工、大科学装置、高能物理、宇宙探测以及核医学影像等领域发挥着重要作用^[33-35]。稀土激光晶体可以输出覆盖紫外、可见、近红外乃至中红外波段的激光；稀土单晶闪烁体缺陷数量少，透明度高，光产额高，稀土单晶阵列是目前商用闪烁体的主要材料。稀土长余辉发光材料可以将激发能量储存在能量陷阱中并延迟释放，在激发结束后产生持续数秒、数小时甚至数天时间的长余辉发光，不仅应用于紧急照明、消防安全等领域，在无背景的生物成像研究中也展现出其特有的优势^[36]。发展发光强、余辉时间长、形貌尺寸可控的稀土长余辉材料是当前研究的主要目标。稀土上转换发光材料具有近红外光激发、紫外/可见/短波长近红外光发射的特点，在信息存储、微型激光、医学诊疗、超分辨光学成像以及光遗传学等领域具有良好的应用前景^[37]。面向多样化的应用需求，需开发尺寸可调、发光效率高、跃迁选择性高的稀土上转换发光材料。近红外光激发的稀土近红外发光材料具有波长可调范围广、穿透深度大、成像分辨率高等特点，是生物活体成像、传感检测等领域的新型光学探针^[38]。高时空分辨率的生物成像与检测应用对提高稀土近红外发光效率、发展高效表面修饰方法提出了要求。

4.2.2.1 稀土荧光粉

近年来, 稀土荧光粉领域着重关注力致发光材料和近红外荧光粉的制备及性质改良。在 ZnS/CaZnOS 异质结构中, Ca^{2+} 格位可掺杂 Pr^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 等多种稀土发光离子^[39]。与单组分 ZnS 相比, ZnS/CaZnOS 异质结构的发光强度提升了两倍以上, 可实现跨越整个可见光谱的压力响应发光^[40]。利用稀土离子 f—f 与过渡金属离子 d—d 组态内跃迁对局域结构敏感性的差异, 可设计稀土离子与过渡金属离子双发光中心的力致发光材料, 如 $\text{CaZnOS}:\text{Tb}^{3+},\text{Mn}^{2+}/\text{Er}^{3+},\text{Mn}^{2+}/\text{Ho}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 等^[41-42]。该类材料在不同压力刺激下可呈现不同的发光颜色, 相比于仅依靠发光强度实现压力传感的体系, 其传感可靠性和视觉灵敏度均有提升。 $\text{CaZnOS}:\text{Er}^{3+}$ 可实现超声诱导发光^[43]。高强度聚焦的超声波能够无创伤穿透生物组织, 诱导材料发光。结合 Er^{3+} 绿光和红光的温敏特性, 可实现 0.003K^{-1} 高灵敏测温。在近红外检测领域, Cr^{3+} 激活的发光材料是当前主流的研发方案, 但实现 Cr^{3+} 在近红外二区 (1000~1700nm) 的高效发射处于瓶颈状态^[33,44]。为此, Cr^{3+} 与 Yb^{3+} 共掺的能量传递体系被提出^[45-46], 能够产生双波段连续发射。该方法不仅将近红外发光波长拓展至 1100nm, 还提高了材料的发光效率, 改善了荧光热稳定性。此外, 通过晶体场调控, 可实现基于 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递的近红外发光^[47]; 利用 Eu^{2+} 的 5d → 4f 跃迁, 也能够获得高效的近红外发光, 外量子效率可达 54.7%^[48]。

4.2.2.2 稀土光学晶体

氟化物激光晶体具有声子能量低、物化性能优良、透光波段宽等特性, 可以产生紫外至中红外波段的激光。近年来, 已发展了稀土离子掺杂的 LiLuF_4 、 LiYF_4 、 BaY_2F_8 、 LaF_3 、 PbF_2 和 CeF_3 等氟化物晶体^[49]。利用稀土离子在 SrF_2 萤石结构中的“团簇”效应, 可使 Er^{3+} 在低掺杂浓度下 (< 5%) 克服 $3\mu\text{m}$ 激光振荡自终止效应, 实现高效率的双波长激光输出^[50]。稀土硼酸铝晶体是一类重要的非线性光学晶体, 其中 $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) 晶体因非线性光学性质优异、化学稳定性高、不易潮解等优点, 获得了广泛的研究和关注^[51]。稀土闪烁晶体是探测高能射线/粒子的关键材料, 高密度、高发光效率和快衰减是其基本设计原则, 目前主要发展了稀土卤化物、氧化物、硅酸盐、铝酸盐和钨酸盐五类闪烁晶体。通过调节稀土离子的掺杂种类, 可获得一系列不同发光波长的 $\text{NaLuF}_4:\text{RE}@\text{NaLuF}_4$ 纳米晶闪烁体^[52]。X 射线辐照下, 纳米晶产生氟离子弗伦克尔缺陷, 缺陷能级具有储存电子的能力, 使纳米晶产生长余辉发光。利用多色可调的长余辉发光, 可实现信息加密与光学防伪^[53]。以 $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}$ 纳米晶作为闪烁体, 结合与 CdSe/ZnS 量子点之间的能量传递, 可实现多色、快衰减的 X 射线成像^[54]。

4.2.2.3 稀土长余辉发光材料

稀土离子掺杂的碱土铝酸盐、硅酸盐和硫化物是我国目前应用最广泛的长余辉发光材料^[55], 其激发光多为紫外光或蓝光, 发射光集中在蓝光、蓝绿光和黄绿光波段, 红光和近红外光长余辉发光材料较少。开发性能优良的红光、近红外光长余辉材料有望用于活体生物成像研究, 是该领域的研究重点^[56]。在当前研究中, Eu^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 以及 Yb^{2+} 、 Pr^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Tb^{4+} 等离子可作为红光和近红外光的发光中心, 多种离子的共掺杂还可起到改善材料余辉性能的作用^[57]。将 $\text{Zn}_{2.94}\text{Ga}_{1.96}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr},\text{Pr}$ 近红外光长余辉纳米材料

与 TaO_x 组装, 能够实现活体癌细胞的靶向长余辉荧光成像和 CT 双模式成像^[58]。除余辉发光波长外, 材料的形貌、尺寸调控也是重要的发展方向。均匀的材料尺寸有助于提升产品在照明显示中的发光均匀性, 并对医学诊疗研究中材料的结构设计和表面功能化提供了基础。为此, “自上而下”的研磨法^[59]、“自下而上”的模板法^[60]和液相合成法^[61]被开发出来。热、光、高能射线均可作为长余辉发光材料的激励源, 为不同应用场景的研究需求提供了便利。利用前驱体热分解法, 能够合形成貌均匀的立方相 $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ 纳米晶, 通过表面包覆惰性壳层, 可抑制表面猝灭, 增强余辉发光。在 X 射线照射下, 该纳米晶能够产生明亮的绿色长余辉发光^[62]。

4.2.2.4 稀土上转换发光材料

稀土上转换发光材料的研究主要集中于纳米材料的控制合成、发光调控、超分辨光学成像、多通道光学成像与医学诊疗等领域^[63]。人们发展了多种方法合成稀土上转换发光纳米晶, 以单一前驱体热分解法为例, 利用金属有机前驱体在高温下的分解能够实现快速成核与尺寸聚焦生长, 可获得一系列结构与形貌均一、单分散的稀土纳米晶^[64]。目前, 低维、多层核壳以及三维分级结构的控制合成是该领域合成化学的主要关注问题。上转换发光强度、跃迁选择性和发光寿命的调控可通过控制纳米晶的组成结构及外场激励两种途径实现^[65]。以 $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 为敏化剂离子、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 为激活剂离子, 将其掺杂于多层核壳结构的不同壳层, 通过控制界面能量传递, 能够实现 808nm、980nm、1560nm 激发正交的三模式上转换发光^[66]。由于稀土上转换发光稳定性高、4f 组态内跃迁丰富, 近年来被用于超分辨光学成像探针研究。利用 $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 掺杂纳米晶^[67-68], 通过 980nm 与 808nm 激光的调制, 可实现受激发射损耗超分辨光学成像, 成像分辨率达约 30nm。最近, 光子雪崩上转换发光纳米晶被提出, 在 $\text{Yb}^{3+}-\text{Pr}^{3+}$ 掺杂的纳米晶中, 可产生 46 阶非线性上转换发光, 在商用单光束多光子显微镜上即可实现超分辨成像, 成像分辨率达到 62nm^[69]。稀土上转换发光纳米晶已在小鼠、兔子等活体模型实现了活体成像与诊疗研究, 并可结合 MRI、CT 进行多模态成像^[70]。

4.2.2.5 稀土近红外发光材料

近红外光受到生物组织吸收和散射作用较小, 有助于提高成像穿透深度和分辨率。近年来, 纳米尺度的稀土近红外发光材料被广泛用于生物活体成像研究。稀土上转换发光与近红外发光均来自 4f 组态内跃迁, 其发光调控具有共性, 可通过掺杂其他发光离子^[71]、掺杂异质惰性离子^[72]、构建核壳结构^[73]等方式实现。新引入的发光离子可以与稀土发光离子产生交叉弛豫, 提高近红外发光能级的电子布居数; 异质惰性离子可降低局域对称性, 提高稀土发光离子的跃迁概率; 惰性壳层可减少表面缺陷、配体和溶剂分子引发的非辐射弛豫过程, 增强发光。向 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 掺杂的纳米晶中引入 Ce^{3+} , 利用 Ce^{3+} 与 Er^{3+} 的交叉弛豫可提高 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级的电子布居数, 结合惰性壳层可进一步增强 1532nm 的发光, 实现小鼠高分辨脑部血管成像, 突出了 Er^{3+} 掺杂的稀土近红外发光纳米晶在高分辨活体成像中的优势^[71]。进一步向稀土近红外发光纳米晶中掺杂 Zn^{2+} , 通过对局域对称性的调制, 实现 Er^{3+} 近红外发光的 1.5 倍增强, 用于小鼠肿瘤血管成像^[72]。稀土纳米晶通常由有机相合成, 因此其亲水性表面修饰是开展生物应用的前提。两亲性高分子的包覆以及通过配体交换引入亲水性小分子或高分子是目前常用的表面修饰方法^[71-72]。

4.2.3 / 稀土催化材料

稀土元素具有特殊的外层电子结构（最外层电子结构是 $4f^{d+m}5d^{0\sim 1}6s^2$ ），其配位数的可变性决定了它们具有可变的配位结构和丰富的成键形式，同时 4f 空轨道和镧系收缩效应，使得稀土元素结构相对稳定，并表现出中等强度 Lewis 酸的特点。稀土元素的这些独特性能使其催化能力颇具特色；此外，稀土元素不仅本身具有催化活性，还可以作为添加剂或助催化剂提高其他催化剂的催化性能。目前稀土催化剂的应用主要包括以下几个方面：内燃机尾气机外净化、工业废气及人居环境净化、催化燃烧、燃料电池、低值烷烃利用等，已经实现了商业化的应用。近年来的研究表明，稀土催化材料在诸多新兴领域也有非常重要的应用，如生物质转化、电催化、CO₂ 捕集与高值化利用、精细化工品合成、仿生催化等。在这些领域中，稀土催化材料主要的作用有以下几点：

- ① 稀土元素的存在可以提高催化剂的储氧能力；
- ② 提高了催化剂中晶格氧的反应性，进而提高了催化剂活性；
- ③ 改善了活性金属在载体上的分散性，进一步减少贵金属用量；
- ④ 提高了催化剂的热稳定性。

目前，能够在工业中获得应用的稀土催化材料主要有 3 类，包括分子筛稀土催化材料、稀土钙钛矿催化材料及铈锆固溶体催化材料。其中，分子筛稀土催化材料包括中孔、微孔、介孔及纳孔稀土催化材料等，目前主要用于炼油催化剂。稀土钙钛矿催化材料由于制备简单、耐高温、抗中毒等性能优越，目前主要用作环保催化剂，也广泛用于光催化分解水制氢，以及石油化工行业的碳氢化合物重整反应等方面。铈锆固溶体催化材料是应汽车尾气净化市场的需求发展起来的一种稀土催化材料。目前，铈锆固溶体催化材料不仅用于石油化工领域的各种催化过程，也广泛用于汽车尾气净化以及其他环保领域。与传统的贵金属催化剂相比，稀土催化材料在资源丰度、成本、制备工艺及性能等方面都具有较强的优势。目前，其不仅大量用于汽车尾气净化，还扩展到工业有机废气、室内空气净化、催化燃烧及燃料电池等新型催化应用。

4.2.3.1 稀土催化材料在热催化方面的研究

众所周知，稀土氧化物的顺磁性、晶格氧的可移动性、阳离子的可变价以及表面酸碱性与许多催化作用有本质的联系。因此，利用稀土元素特有性质改进催化剂的性能，成为 NH₃-SCR 催化剂研究的热点。尤其是以立方萤石结构存在的 CeO₂，通过 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 之间的还原为 SCR 反应提供氧，其结构中氧空位的存在促进了氧的储存和移动，而且 CeO₂ 的存在可以提高催化剂的热稳定性，改善催化剂的抗 SO₂ 和 H₂O 中毒能力，从而可以进一步提高催化剂的活性^[74]。莫建益等通过浸渍 Ho、Ce、Sb 制备了一系列 V_{2.5}W₅M_x/TiO₂ 催化剂，并通过 BET、XRD、XRF、H₂-TPR、NH₃-TPD 和原位 DRIFTS 表征技术对改性机理进行了探究。结果显示，Ce 和 Sb 具有较好的改性作用，其中 V_{2.5}W₅Ce₄/TiO₂ 和 V_{2.5}W₅Sb₄/TiO₂ 催化剂对 NO_x 的转化率在 220℃ 时接近 95%，在 260 ~ 380℃ 宽温度范围内进一步达到 100%，且具有优异的选择性和抗 H₂O 性能。表征结果显示，适量 Ho、Ce 和 Sb 的加入有效削弱了 TiO₂ 的结晶度，且催化剂载体表面上金属氧化物组分分散均匀。H₂-TPR、NH₃-TPD 和原位 DRIFTS 结果

显示, 改性后的催化剂的氧化还原性能和表面酸性显著增强, 是催化剂低温活性提高的重要原因^[75]。付金艳等以稀土尾矿为活性主体, 通过物理球磨方式添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 制得 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂, 脱硝温度为 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 。结果表明: 原尾矿脱硝活性为 7.6%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的脱硝活性为 9.4%, 稀土尾矿添加 50% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硝活性达到了 64.8%, 即添加 50% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后极大地提高了尾矿的脱硝活性。XRD 实验结果表明: Al_2O_3 不会与尾矿成分发生反应生成新的物质。SEM 实验结果表明: 当添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 低于 50% 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 均匀分散在尾矿表面, 当添加 65% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 80% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生团聚, 分散性较差。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 实验结果表明: 添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为脱硝催化剂增加了酸性位点, 但是当添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过少时 (15%、35%), 吸附 NH_3 量不足, 催化反应进行不完全。BET 实验结果显示: 添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以增加尾矿的比表面积^[76]。此外, 中国的稀土资源丰富, 利用其代替 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂中的某些稀有元素, 以过渡金属氧化物、稀土金属氧化物并结合其他材料进行 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂的研究开发, 使其能低成本地实现燃煤电厂烟气的高效脱硝, 是符合中国国情的催化剂制备技术路线。

CeO_2 因其表面存在大量的缺陷而成为一种良好的金属分散剂, 因此, CeO_2 常用于汽车工业, 用于分散和稳定废气处理的铂族金属 (PGM); 此外, CeO_2 在催化过程中具有优异的储氧能力和较高的稳定性, 有助于保持活性原子位点。福特汽车公司首次使用 CeO_2 以来, CeO_2 已成为汽车工业中不可替代的材料, 被用作汽车尾气处理转化的催化剂载体。如图 4-5 所示, Yan 课题组成功合成不同空间构型的 CeO_2 修饰的尖晶石硫化物材料^[77]。当汽车尾气中的氧含量不足时, 会导致尾气的不完全燃烧, 从而污染环境。使用 Rh、Pt 等贵金属和二氧化铈形成复合材料来储存氧气, 可以获得接近化学计量比的污染物转化率。当二氧化铈载体含量增加时, 催化剂储存 / 释放氧气的的能力也会相应地提高。在燃料充足时, Ce 从 +4 价被还原成 +3 价, 同时释放氧气。当燃料不足时, Ce 又从 +3 价变成 +4 价, 并储存氧气。利用 Ce 价态可变的特性, 实现了氧气的储存与释放。此外, 由于 CeO_2 与负载金属之间存在很强的金属 - 载体相互作用, 其一直是重要的金属分散的良好载体材料, 用来提高电子敏感型催化转化速率, 同时调控反应选择性, 如催化 CO 氧化、水煤气变化、 CO_2 加氢等。除了单一 CeO_2 外, 基于 CeO_2 的复合氧化物也越来越受到重视。

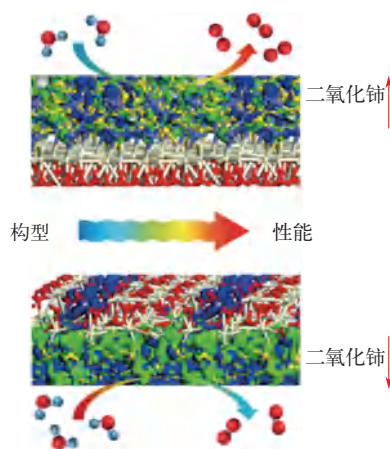


图 4-5 二氧化铈基材料的合成^[77]

4.2.3.2 稀土催化材料在新型催化方面的研究

(1) 醇氧化反应 由于对可持续能源系统的需求日益增加,近年来对先进的能源转换和储存系统的需求越来越强烈。直接甲醇燃料电池(DMFC)由于其高能量转换效率、方便运输、易于储存和低环境污染而被广泛研究。为了保证DMFC的高性能,开发一种用于阳极甲醇氧化反应(MOR)的高效电催化剂是关键因素^[78-82]。为了超过商用Pt/C的性能,人们已经通过各种策略致力于实现Pt基电催化剂,其中通过稀土金属元素以金属态的形式与其他金属形成合金,改变催化活性位点的电子结构,或者是稀土金属元素在催化剂中以化合物的形式存在构筑高活性催化剂是最常用的策略^[83-84]。南开大学杜亚平教授课题组已经证实了PtLn合金在MOR工艺中的卓越性能,成功合成了一系列高效的Pt-Ln/C(Pt₃La/C、Pt₃Ce/C、Pt₃Pr/C和Pt₃Nd/C)纳米合金电催化剂,具有很强的抗CO毒性和提高甲醇氧化效率的性能。在碱性环境中,镧系元素电子扰动与甲醇氧化活性之间的关系遵循“火山”关系。其中,Pt₃Ce/C表现出最佳的甲醇氧化性能,达到商业Pt/C的11.1倍。理论计算表明,Pt₃Ce中的最佳d-f耦合促进电活性和选择性的显著提高。这种电子结构也有效地抑制了甲醇氧化过程中的CO中毒效应^[85]。另外,通过稀土金属氧化物对Pt的修饰也可以实现甲醇氧化性能的显著提升。

(2) 析氧反应 在电化学能量转换领域的前景中,电催化氧析出反应(OER)是各种电化学技术不可或缺的组成部分和垫脚石^[86-88]。开发具有材料成本低、工业相关活性和长期耐用性的OER催化剂是非常需要的,但在现阶段仍具有挑战性。为实际应用设计OER电催化剂,需要考虑活性、稳定性和成本三个关键点。因此,开发基于地球丰富元素的高质量活性、低过电位和快速动力学反应的OER电催化剂是推动当今先进能源技术向前发展的迫切需要。曹志强课题组构筑了一种稀土金属氧化物电催化剂,由超薄无定形La₂O₃纳米片与均匀的La₂O₃纳米颗粒复合而成,表现出了高效的活性和稳定性。此外,以CeO₂为底物进行复合也是提高电催化剂活性的可行途径^[89]。金松课题组报道了一种Co₃O₄/CeO₂纳米复合材料具有优异的酸性OER催化性能,其中CeO₂与Co₃O₄充分混合,形成紧密结合的界面,从而扩大两相界面处的电子调控作用,改变其局域结构特性,进而促进酸性OER催化性能的提升^[90]。

(3) 析氢反应 氢气具有最高的燃烧焓和相对较高的能量密度,可以作为一种可持续的燃料。在许多制氢方法中,蒸汽甲烷重整和煤气化通过碳氢化合物裂解产生氢气,并产生有毒气体和废水,从而造成环境污染。电水解制氢具有零温室气体排放和高能量转换效率的独特优势,引起了研究者的关注^[91-94]。在析氢反应中,由于反应动力学缓慢,需要选择合适的催化剂以提高反应速率。铂族金属在碱性电解质中仍表现出无与伦比的活性。通过取代或降低Pt的使用,以降低催化剂的成本并克服其固有的局限性。基于Brewer-Engel价键理论,当具有空位或半空位和内部成对电子的过渡金属不能用于纯金属键合的过渡金属合金化时,可以预期电催化的协同作用。由于两种金属的相互作用,可以调节最佳的电子构型,其超过单个元素的电催化活性,在某些情况下甚至可以超过贵金属的电催化能力。Brewer-Engel理论还可以预测元素周期表中过渡金属的左半部分和右半部分的组合也会增加催化剂的HER活性^[95]。因此,过渡金属(Ni、Fe等)与RE的结合将吸附并释放更多的氢。用这种方法合成的催化剂可以完全取代Pt,降低催化剂的成本。Rosalbino等研究了一系列Fe-RE晶体合金如

$\text{Fe}_{90}\text{Ce}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{90}\text{Sm}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{90}\text{Y}_{10}$ 和 $\text{Fe}_{90}\text{MM}_{10}$ (MM= 混合金属) 催化析氢反应的性能^[96]。由于 Fe 的 $3d^6$ 轨道和 La 或 Ce 的 $5d^1$ 轨道的适当组合, 导致电子性质的变化以及金属间相之间的协同效应, 改善了质子在电极表面上的吸附^[97]。Cardoso 等通过电弧熔炼和感应炉熔炼制备了含 5% 和 10% 稀土原子的镍 - 镝 (Ni-Dy) 和镍 - 钐 (Ni-Sm) 金属合金, 表现出优异的析氢活性^[98]。

(4) 二氧化碳还原 (CO_2RR) 为消除 CO_2 排放对全球气候变化的负面影响, 国际社会于 1992 年颁布了《联合国气候变化框架公约》用于控制二氧化碳的排放。为了解决这一问题, 催化二氧化碳转化和利用是有吸引力和有前景的解决方案。它能将二氧化碳催化转化为有工业价值的产品, 如合成气、甲烷和甲醇等, 从而缓解环境问题。 CO_2 还原反应 (CO_2RR) 因可以利用太阳能和可再生电力生产液体燃料, 反应条件温和而备受关注。徐燕峰等采用溶胶 - 凝胶法制备了稀土掺杂 TiO_2 纳米光催化剂, 并应用于光催化还原 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中。通过 XRD 对光催化性能进行表征, 研究稀土离子掺杂和焙烧温度对光催化性能的影响。结果表明, 稀土元素 La 和 Ce 的加入可以抑制 TiO_2 的晶相转变, 提高光催化性能。催化剂 800°C 焙烧可达到最好的光催化活性, 在反应时间 7h、 CO_2 流量 $200\text{mL}/\text{min}$ 和反应液中 NaOH 与 Na_2SO_3 浓度均为 $0.10\text{mol}/\text{L}$ 条件下, 甲醇产率高达 $315.49\mu\text{mol}/\text{g}$ ^[99]。此外, Yan 课题组也证明^[100], CeO_2 的引入可以有效激活水的裂解, 进而促进中间体的吸附, 促进多碳产物的生成 (图 4-6)。

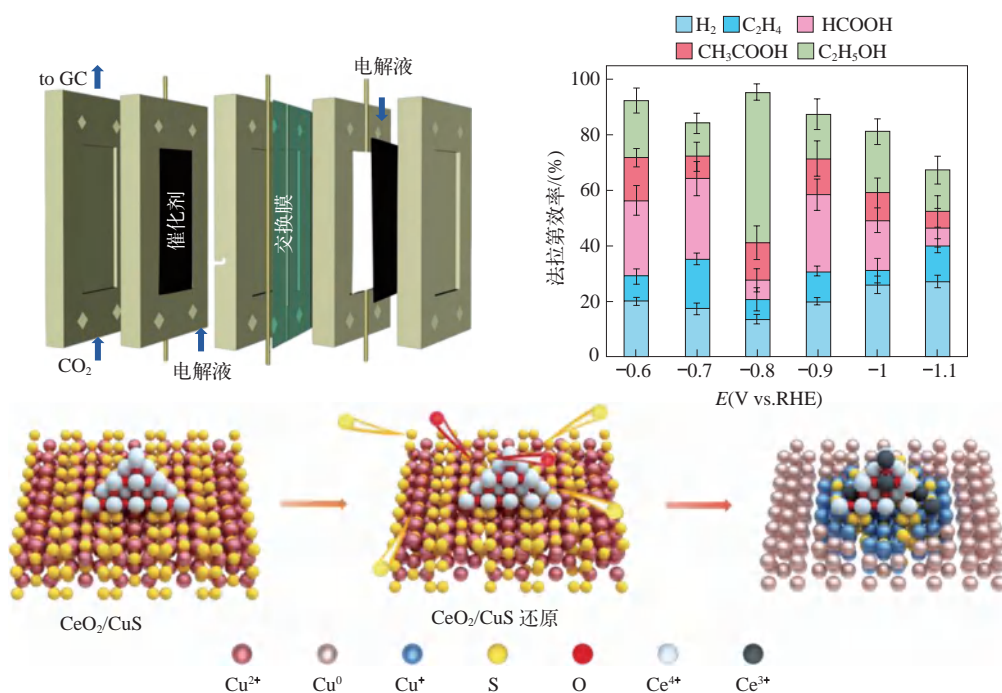


图 4-6 稀土促进型硫化物在二氧化碳性能测试方面的研究^[100]

龙梅等通过滴涂法将稀土 (Nd) (III) 双酞菁担载在玻碳电极上制备成它的修饰电极, 在水溶液中利用循环伏安、红外光谱法等方法研究制备的修饰电极对 CO_2 的电催化还原性能。结果表明, 所制备的稀土 (Nd) (III) 双酞菁修饰电极对 CO_2 的电催化还原有较高的活性,

还原电流随修饰量增加而变大, 修饰电极的还原电流与溶液的 pH 值有关, 随着 pH 值变大, 还原电流峰向负方向移动。实验结果表明, 稀土 (Nd) (III) 双酞菁修饰电极对二氧化碳电催化还原具有很好的电催化活性, 在该修饰电极上, CO_2 可在校正的电位下被还原^[101]。最近, 杨佳等以玻碳电极为基底, 通过电化学沉积法与连续化学浴沉积法相结合制备了氨基酸共聚物/含钕离子杂金属氰桥配位聚合物/磷酸银@亚铁氰化银新型复合修饰电极 [Aminoacid copolymer/Nd (III) -CyHMCP/Ag₃PO₄@Ag₄Fe(CN)₆/GCE]。以此为工作电极, 用循环伏安法研究了 CO_2 的电催化还原行为, 实验证实各修饰材料成分之间具有良好的协同催化作用, 其有效电流密度值达到 $0.64\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外, 通过水相红外吸收光谱法对电解液中 CO_2 电还原液相产物进行测试, 表明在工作电极上施加 -1.30V (vs. SCE) 的还原电位时, CO_2 选择性电还原为甲酸的效率最高^[102]。

4.2.3.3 稀土催化材料在电池方面的研究

燃料电池能量转化效率高, 污染物超低或零排放, 是 21 世纪高效、低污染的绿色能源。稀土氧化物具有良好的离子和电子导电性, 对改善燃料电池的性能有着无法取代的作用, 通过选择合适的氧化物组成, 可提高电极材料的离子导电率, 降低氧还原的活化能。通过研究组成、结构与导电性的关系以及掺杂离子的形态来设计、合成新型结构的复合稀土氧化物, 获得高电催化活性和高电导率的稀土电极材料, 是燃料电池目前的研究热点。质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 作为一种利用氧还原反应的清洁能源, 将在未来能源领域发挥重要作用。氧还原反应需要高的过电势才能以合适的速率反应。在这方面, Pt 是性能最优异的催化剂。为了满足功率密度, 阴极上需要高负载的 Pt, 但催化剂的高成本阻碍了其商业竞争力。合金催化剂不仅可以降低 Pt 的含量, 而且可以提高催化剂的活性和稳定性。基于合金所形成的压缩应变会影响材料的 ORR 性能, Escribano 课题组研究了一系列 Pt_3M (M=La、Ce、Sm、Gd、Tb、Dy、Tm) 催化剂的活性和稳定性趋势^[84], 所有材料的活性是纯 Pt 的 3 ~ 6 倍, 并且高于以相同方式制备的纯 Pt_3Co 和 Pt_3Ni 催化剂的活性。除了 Pt-稀土金属合金催化剂之外, 研究发现, Pd-稀土金属合金同样显示出优异的氧还原催化性。韩志达等利用去合金的方法成功构筑了多孔 PdCe 催化剂, 由于 Ce 的引入降低了 Pd 的 d 带中心, 减弱了 Pd 与 O 中间体的结合能, 从而促进了催化性能的提升^[103]。

4.2.4 稀土储氢材料

氢是一种新型能源, 具有储量大、比能量高、污染小、效率高、可储存、可运输、安全性高等显著优势, 因而受到了各国的高度重视。但氢的高密度储存一直是一个世界级难题。储氢技术的关键点在于如何提高氢气的体积能量密度。虽然金属间化合物储氢材料在储氢能力上相对于高压储氢和低温吸附储氢等方法具有一定的劣势, 但在操作条件、安全性、能量密度和不需要复杂容器等方面具有无可比拟的优势, 被认为是一种经济有效的储氢方法^[5]。

目前所开发的储氢合金, 基本上都是将强键合氢化物元素与弱键合氢化物元素经合理组合而成, 前者控制着储氢量, 后者控制着吸放氢的可逆性。在各种金属氢化物中, 稀土储氢材料是最早研究的, 也是目前大批量工业生产应用的储氢合金。稀土储氢合金具有相对较

的储氢容量和体积能量密度，以及较好的吸放氢动力学性能和较低温度等特性。自 20 世纪 60 年代后期，荷兰飞利浦实验室和美国布鲁克海文国家实验室分别发现 LaNi_5 、 TiFe 、 Mg_2Ni 等具有储氢特性的金属间化合物以来，储氢合金得到了迅速的发展。之后不久，人们意识到电极也可以同时作为电化学储存介质，从而替代 Cd 电极，储氢合金最成功的应用也正是作为镍氢电池（Ni-MH）的负极材料。1988 年，美国 Ovonic 公司成功制备了圆柱体镍氢电池并进行了试生产；1989 年，日本松下公司首先将 AB_5 型稀土储氢材料成功应用于镍氢电池，从而开始了稀土储氢材料的产业化；1990 年 10 月，日本 SANYO 公司首先实现了镍氢电池（Ni-MH）的批量生产^[104-105]。

目前研究应用的稀土储氢材料主要有两类：一是 LaNi_5 型储氢材料（即 AB_5 型），以 La、Ni 元素为主的 AB_5 系稀土储氢材料在二次电池中的应用已相当成熟；二是稀土镁基储氢材料（包括 AB_3 型、 A_2B_7 型、 A_5B_{19} 型等）。

4.2.4.1 LaNi_5 基储氢合金

AB_5 系 LaNi_5 基合金具有较好的吸放氢动力学性能、良好的可逆性能以及 1 ~ 3MPa 较低的室温平台压，但也在吸放氢过程中存在较为严重的平台劈裂、容量衰减和循环寿命差等问题。成分优化是一种行之有效的改善 LaNi_5 性能的方法。最常用的改善手段是掺杂少量 Co、Mn、Fe 等过渡金属，可提升储氢容量和电化学稳定性；掺杂贵金属也可显著提高 AB_5 合金吸氢动力学性能。另外，A 侧元素添加 Mg、Ti 等低电负性元素也可以改变其储氢性能，降低生产成本^[106]。近期 Chen 等^[107] 和 Xu 等^[108] 的研究以 Mn 或 Sn 部分替代 LaNi_5 合金中的 Ni，可增加用于氢占位的点阵间隙，从而抑制平台劈裂现象，并稳定吸放氢循环过程中的晶体结构，缓解容量衰减。但目前对 LaNi_5 合金的研究报道已逐渐减少，这主要是由于大量的研究工作已经从实验室阶段进入产业化阶段，同时，由于 AB_5 型稀土储氢合金的发展受到材料本身结构的局限，最高容量仅为 1.4%（质量分数），经优化的合金电极容量已接近极限，能量密度也相对较低，自放电性能较差，因此为提高储氢量，人们把研究方向已投入到其他具有更高吸氢容量的合金中，其中的主要方向为稀土镁储氢合金^[5]。

4.2.4.2 稀土镁基储氢合金

Mg 被认为是一种最具发展前景的车用氢燃料电池储氢材料，以 MgH_2 形式的可逆储氢容量可达到 7.6%（质量分数），且 Mg 还具有矿资源丰富和无环境毒害等优势。纯 Mg 储氢容量相当于液氢体积密度的两倍多；但存在的动力学问题使得吸放氢速率慢，另外未经纳米结构化的 Mg 吸放氢要求温度高于 673K^[5]。

过渡金属和稀土氢化物对改善 Mg 基合金的吸放氢性能具有优异的催化作用。La-Mg-Ni 系储氢合金因放电容量高、能量密度大和倍率性能好而成为最具发展前景的镍氢电池负极材料之一。例如，Ding 等^[109] 的研究发现，以少量 La 替代 $\text{Mg}_{98}\text{Ni}_2$ 中的 Ni 可提高综合储氢性能，La 的适量添加可提高吸氢动力学性能， $\text{Mg}_{98}\text{Ni}_{1.67}\text{La}_{0.33}$ 合金 300℃ 时的储氢容量可达 7.04%，且具有良好的吸放氢动力学以及较低的放氢温度。第一性原理计算也显示，稀土氢化物 YH_2 和 NdH_2 可削弱 H_2 和 MgH_2 分子中的 H 键合强度，从而改善 Mg 合金的储氢性能。然而，La-Mg-Ni 系储氢合金存在制备困难、循环稳定性较差的缺点，严重阻碍其实际应用。目前对

La-Mg-Ni 系储氢合金的改性主要分为成分优化和制备方法两个方面；成分优化的主要目的是引入对吸放氢过程具有催化作用的组分。

Chen 等^[110]制备的 $\text{Mg}_{4.7}\text{Y}_{4.1}\text{Nd}_{0.5}\text{Zr}$ 合金吸氢后，原位形成的 REH_x 纳米颗粒均匀分布在 MgH_2 颗粒表面，可降低放氢反应的表现活化能，表现出对 Mg 基体的吸氢和放氢过程显著的催化作用。Zhang 等^[111]研究了在 $\text{La}_{10}\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{10}$ 合金中以 Ce 部分取代 La 的催化效果，显示含 Ce 合金具有更大的吸放氢容量，且动力学性能更佳；在合金固溶体中，Ce 可起到细化晶粒的作用，使氢化物稳定性降低，从而降低放氢温度和相应反应活化能。Yong 等^[112]设计的 $\text{Mg}_{90}\text{Ce}_5\text{Sm}_5$ 合金具有高达 5.5% (质量分数) 的吸氢容量，吸氢后形成 MgH_2 和 $(\text{Ce,Sm})\text{H}_{2.73}$ 相，而放氢后仅 MgH_2 分解转化为 Mg 相，并放出氢气，而原位生成的 $(\text{Ce,Sm})\text{H}_{2.73}$ 相不发生分解；Ce 和 Sm 的协同催化有效改善了合金的吸放氢动力学。Zhang 等^[113]以 Ce 或 Sm 部分取代 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_2$ 中的 La，可使晶粒明显细化，并降低合金吸放氢反应活化能。Zhang 等^[114]设计并制备得到的 $\text{Mg}_{96}\text{Y}_2\text{Zn}_2$ 合金具有高达 5.36% ~ 5.79% 的储氢容量，吸氢过程中原位形成的 YH_2 可作为纳米催化剂，在与 Zn 的协同作用下，使合金氢化物的放氢温度较纯 MH_2 更低。

通常而言，除 Ce 元素不计，高原子序数元素含量的增加将使各相晶胞体积变小，而且平台压会随着上升，放电容量亦会减小，但在一定量的替换之后，其低温放电性能、循环稳定性以及高倍率放电性能均可得到优化^[115]。李英杰等^[116]研究的 $\text{Mg}_{90}\text{Ce}_5\text{RE}_5$ (RE=La、Nd、Sm、Y) 系列合金氢化后的样品均是由 MgH_2 相和相应的稀土氢化物 REH_{2+x} 相组成的复合材料；稀土掺杂降低了 Mg—H 键的稳定性、合金的表现活化能，并提升了 H 原子的扩散速率，促进 Mg 与 MgH_2 的可逆转化；不同合金的热力学焓变从大到小的规律为 $\text{Mg}_{90}\text{Ce}_5\text{La}_5 > \text{Mg}_{90}\text{Ce}_5\text{Nd}_5 > \text{Mg}_{90}\text{Ce}_5\text{Sm}_5 > \text{Mg}_{90}\text{Ce}_5\text{Y}_5$ ，这和各掺杂元素与 Ce 的亲合力关系一致，由此可见，异质元素的共掺杂更有利于改善合金的热力学性能。Li 等^[117]研究显示，在 R_2MgNi_9 (R=Nd、Gd 和 Er) 合金中，随着稀土原子半径的减小，合金中晶体点阵参数减小，进而导致脱氢反应焓、氢容量以及循环稳定性的下降。大量相关工作构建了稀土掺杂的储氢合金体系，通过提高其稀土氢化物的催化能力来改善 Mg-RE 系储氢合金的性能，为镁-稀土基储氢合金性能的改善提供了重要的科学依据^[116]。

相关研究还表明，将一些氧化物成分加到 Mg-Ni 系合金当中，如 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 等，也可改善合金的储氢性能，这对稀土氧化物应用到储氢材料的研究具有很大的参考价值^[115]。张国芳等^[118]采用球磨法制备的 $\text{Mg}_2\text{Ni-Ni-5\%RE}_x\text{O}_y$ ($\text{CeO}_2, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Tb}_4\text{O}_7$) 复合材料最大放电容量明显提高，其中，含 Tb_4O_7 样品室温下最大放电容量、循环稳定性及吸氢容量均最高，但在较低温度时吸氢速率稍慢； CeO_2 及 Tb_4O_7 催化剂可有效提高合金电极表面电荷转移能力，提高氢原子在合金内部的传输速率；催化活性由大到小的顺序为 $\text{Tb}_4\text{O}_7 > \text{CeO}_2 > \text{Nd}_2\text{O}_3$ ，即离子的易变价性越强，则催化活性越高。Yu 等^[119]在 MgH_2 体系中引入 Ni@CeO_2 得到 $\text{MgH}_2\text{-Mg}_2\text{NiH}_4\text{-CeH}_{2.73}$ 合金，独特的 Ni@CeO_2 结构使得具有协同催化作用的 Mg_2NiH_4 和 $\text{CeH}_{2.73}$ 可在合金中均匀分布，吸氢容量可达 5.44% (质量分数，下同)，同时兼具优异的吸放氢反应动力学性能和循环稳定性。Yin 等^[120]在 Mg-Cu-Ni 系合金中添加 8% 的 CeO_2 ，可使合金中产生结构缺陷、点阵扭曲 / 错位和无定形化，并细化晶粒、增加晶界，从而提供更多的氢扩散通道，提升吸放氢

动力学性能,同时改善合金的热力学性能;CeO₂的加入还能削弱Mg—H键键能。

合金的结构决定其性能,制备方法能够影响合金的结构,因此制备方法的研究对合金的性能有重要意义。由于在熔炼过程中高温状态下的Mg极易挥发,如何优化制备工艺、提高循环稳定性,也是La-Mg-Ni系储氢合金需要解决的关键问题,相关研究具有重要的学术价值。已有研究尝试采用球磨、快速凝固、高压烧结、共沉淀-还原扩散等方法制备La-Mg-Ni系储氢合金。如Zhang等^[121]采用机械研磨法,以Sm和Ce部分替代La₁₀Mg₈₀Ni₁₀中的La,得到纳米晶和无定形结构合金,发现Ce替代合金具有较Sm替代更为优异的性能,包括更大的吸氢容量、更快的吸放氢速率以及更低的放氢反应活化能。Zhang等^[122]采用机械研磨法制备的Ce部分取代Mg的Mg-Ni-Al系合金具有良好的活化性能,同时,合金的循环稳定性随研磨时间以及Ce浓度的增加(Ce/Mg摩尔比:0~0.08)而提高。近年来,联合采用两种或两种以上工艺制备La-Mg-Ni系储氢合金的研究居多。研究表明,多种制备方法联合使用能够显著改变合金的电化学性能,特别是退火处理对储氢合金的循环稳定性起到有效的改善作用^[123]。

虽然通过成分优化和制备方法改进已经使La-Mg-Ni系储氢合金的整体电化学性能得到了显著的改善,但为适应该类合金的实际使用要求,仍然需要探索能够降低生产成本并且保持大放电容量、长循环寿命和良好动力学性能的La-Mg-Ni系储氢合金优化制备技术。通过合适的制备技术调整合金中各相的形成、探索各相的最佳比例,或是制备性能更好的La-Mg-Ni系储氢合金的一条有效途径^[123]。

4.2.4.3 稀土钷基储氢合金

由于Mg的高蒸气压,RE-Mg-Ni系合金在高温熔炼过程中难以精确控制合金组成,且Mg的挥发易产生毒害和燃爆风险,而氢气保护熔炼和高功率球磨等新技术也还存在高成本或操作复杂等问题,因而发展不含Mg的储氢合金也具有重要意义。

La-Y-Ni系合金具有较高的放电容量,且易于制备,但较差的耐腐蚀性和高速放电能力等阻碍了其商业应用。赵刘强等^[124]用Nd取代La-Y-Ni中的La所得合金具有良好的吸氢动力学性能和储氢PCT曲线平台特性,相应合金电极具有良好的循环稳定性和高倍率放电能力;添加Nd后,循环后的合金电极表面形成了细小而致密的稀土氧化物/氢氧化物,这在一定程度上阻止了部分元素的氧化和溶出,进而提高了合金电极的循环稳定性。侯晓东等^[125]和张旭等^[126]研究显示,适量Cu元素的加入可以提高合金的电化学放电能力和电化学容量,而在La-Y-Ni系A₂B₇型合金中适量加入Co元素能明显提高合金电极容量和循环稳定性。另外,为提高最大放电容量和循环稳定性,Wu等^[127]还以蔗糖为碳源,经低温烧结在(LaSmY)(NiMnAl)_{3.5}合金表面包覆了纳米碳,改善了合金的电催化活性和导电性。

杨洋等^[128]研究了R-Y-Ni系A₃B₁₉型(R=Y,La,Pr,Nd,Sm)储氢合金,发现当R=La和Y时,Ce₅Co₁₉型主相丰度较高;当R=La时,合金电极拥有最大的放电容量;R=Nd和Sm时,合金电极具有最佳的循环寿命;当R=Pr时,合金的高倍率放电性能最佳;Nd_{0.45}Y_{0.55}Ni_{3.5}Mn_{0.2}Al_{0.1}退火合金具有较好的综合电化学性能。He等^[129]研究了三种分别具有AB₃、A₂B₇、A₃B₁₉的La-Y-Ni系合金,即LaY₂Ni₉、La₂Y₄Ni₂₁和La₅Y₁₀Ni₅₇,最大放电容量依次减小,而循环稳定性依次增强;La₂Y₄Ni₂₁具有最高的储氢容量[1.59%(质量分数)@313K]和高倍放电性能。

Li 等^[130]研究了 A_2B_7 系 La-Y-Ni 合金中不同 Y/La 比例对其储氢性能的影响, 发现随 Y/La 比例自 1:1 增大至 5:1 时, 储氢容量以及电极的高倍放电能力随之提高; Y 元素也可有效阻止合金氢诱导的无定形化, 但其在电解质中较差的稳定性导致高 Y 浓度合金的循环稳定性变差。

4.3

我国在稀土新材料领域的学术地位及发展动态

稀土新材料是维护国家安全、支撑高技术产业发展和实现“双碳”目标不可或缺的关键材料。中国面临西方重构稀土产业链和供应链的严峻挑战。作为全球最大的稀土资源储量国, 我国具有完整的稀土产业链, 同时也是世界上最大的稀土功能材料生产国和消费国。

近年, 稀土新材料专利数量总体上呈现快速上升的演进态势。基于专利数量变化的研究显示, 全球稀土新材料经历了“美国→日本→中国”的技术引导演变格局^[131]。日本是稀土领域研发的重要国家, 也是愿意花大力气进行专利布局的国家之一, 在日本公开稀土相关专利数量排名前 10 位的申请人基本上均为日本本国企业, 研究热点包含了绝大部分稀土功能材料应用领域。而中国在 2008—2017 年专利数量增幅最大, 中国的稀土相关专利公开数量在 2008 年仅为日本的一半左右, 但至 2017 年已达到日本的 8 倍多。除日本外, 美国和韩国也是产出稀土相关专利技术较多的国家, 主要西方国家近年申请公开稀土相关专利数量基本已比较稳定。从稀土新材料的类别来看, 全球稀土新材料专利家族数从多到少依次是稀土催化材料、稀土永磁材料、稀土光功能材料、稀土合金、稀土抛光材料和稀土储氢材料; 抛光粉和储氢合金是稀土的传统应用领域, 而其他各种稀土新材料研究热度都表现出强劲的增长势头, 特别是稀土永磁材料、稀土催化材料和稀土光功能材料, 持续成为引领全球稀土新材料研究的三大“主力军”^[131]。

烧结钕铁硼磁体在风力发电、混合动力和电动汽车等新能源汽车、节能家电、工业机器人、高速和磁悬浮列车等高新技术行业中的广泛发展, 为稀土永磁材料行业发展提供了重要支撑以及较为可观的行业增长潜力。我国在高性能稀土永磁材料、重稀土减量化技术、高丰度稀土永磁材料的平衡利用和磁体回收利用技术等领域都接近世界同行先进水平。但我国的稀土永磁材料产品, 目前还无法满足高档机器人、第五代移动通信技术(5G)、光刻机等新兴产业对高端永磁体的技术需求。同时, 在整个稀土永磁材料的核心知识产权、热压/热变形、晶粒细化等最先进的制备技术及连续化、智能化装备等领域, 仍然同美国、日本等发达国家存在不小的差距。

我国在稀土光功能材料领域发展迅速, 已形成一批具有较高学术水平和创新能力的研究队伍, 整体处于世界前列。近年来, 我国已经报道了多种新型稀土荧光粉, 但需要指出的是, 我国在自主知识产权的商业化稀土荧光粉方面仍处于空白, 需补齐照明及显示用荧光粉短板, 同时布局面向未来的高灵敏度致发光材料、超宽带发射荧光材料、高效微纳尺度荧光材料等。我国的稀土晶体制备技术日益发展, 已实现了 Nd:YAG、Nd:YVO₄ 等激光晶体的规模化生产, 成功研制出了超长 BGO 晶体闪烁体, 创造了 BGO 晶体的长度纪录^[132]。然而, 诸如高性能

PET 影像技术中闪烁晶体的核心技术仍被国外垄断，我国需深入研究稀土晶体生长机理，实现高品质、大尺寸、低成本稀土晶体制备。在稀土长余辉发光材料领域，我国位于世界前列，约 50% 的论文来自中国学者。迄今为止，我国已自主研发了从蓝光至红光波段的稀土长余辉荧光粉。在未来研究中，应关注长余辉性能提升、长余辉机理研究以及近红外长余辉发光材料。在稀土上转换和近红外发光材料领域，我国学者做出了重要贡献，在材料合成、发光机理研究、生物成像以及医学诊疗等领域开展了重要研究工作。后续应继续深入对纳米尺度上转换和近红外发光材料的精准合成、发光机理、体外诊断以及高时空分辨生物成像等关键技术的研究。综合上述多领域攻关，使我国积极占领稀土光功能材料科学的前沿阵地（图 4-7）。

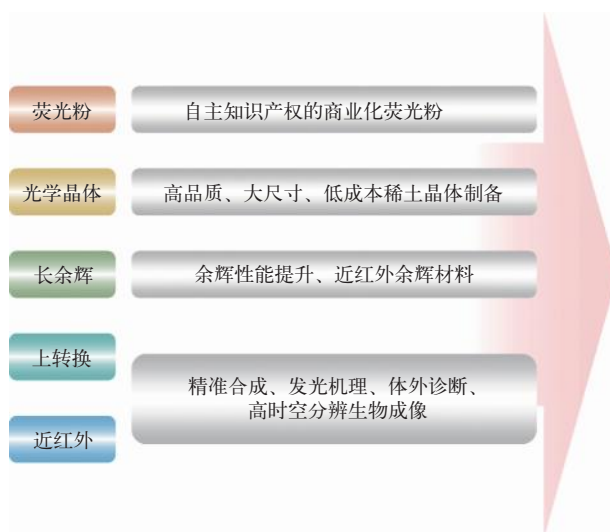


图 4-7 我国在稀土光功能材料领域的发展动态

近年来，我国稀土在稀土催化领域的消费量逐渐递增，是稀土应用的一个主要研究方向。稀土催化领域主要分为三个部分，即尾气催化等传统热催化领域、光 / 电等新兴催化领域及稀土掺杂电池领域。目前国内稀土催化产业与产品主要集中在汽车尾气处理的三元催化剂、燃油炼制催化剂等的研发与生产领域。主要专利与市场份额掌握在外国公司手中，国内三元催化剂的研发水平、生产规模、生产技术、核心专利、市场占有率等方面与国外仍存在较大差距，尤其是国六排放标准提出后，对国内稀土尾气催化产业发展提出了新的、更高要求。在研发领域，以北方稀土等为代表的国内稀土研发公司和机构目前正在围绕包括满足国六标准等的高性能稀土催化剂设计、制备进行系统布局和研究，力图突破国外技术封锁，取得了系列成果，但离产业化与实际应用仍然有一定距离。而在光、电等新兴催化领域，国内在材料设计合成、构效关系研究、催化机理分析等基础研究方面涌现了许多重要研究成果，在国际上占有重要的学术地位与影响力，但相关研究工作和成果离真正实现产业化应用仍然具有较大的差距。目前，我国对稀土研究的投入在不断地增加，在稀土催化领域，我们的科研人员正在努力地研究稀土催化剂的合成机理及稀土催化反应过程的机理，以拓宽稀土催化剂材料的应用领域。

稀土储氢材料的研发及产业化不仅可以推动混合动力汽车的发展，还可以开拓镧、铈等

高丰度稀土元素的终端运用，有利于促进稀土资源的平衡利用和稀土行业的可持续发展。当前稀土储氢材料的主要商用产品及研究方向为合金类储氢材料。将其他类金属加入稀土金属中进而得到金属间合金，该合金在低温下以化学吸附的方式实现氢气的吸收和释放。合金中稀土成分占比近30%，主要是La、Ce轻稀土。稀土储氢合金凭借着较高的储氢能量密度、优良的动力学性能以及良好的安全稳定性等优点被用作固定式氢燃料储氢载体材料。 AB_n ($n=2 \sim 8$)型储氢合金具有更高的放电容量，近年来在国内外受到广泛关注，是目前稀土储氢合金研究的热点领域，研究的重点之一是提高其活化性能、循环寿命。在市场上稀土储氢合金的主要作用是进行镍氢动力电池和小型镍氢电池的制造。中国和日本镍氢电池产量占全世界产量的95%以上。

近年来，以美国、日本、德国等为代表的国家在积极布局稀土新材料高端应用和核心知识产权，希望以此抢占稀土发展的制高点，同时，也在加紧布局中国之外的稀土供应，并加强对稀土新技术的研究开发。我国在部分稀土功能材料领域处于一定领先地位，但与美、日和欧洲相比，整体上还存在原始创新能力不足、核心技术受制于人、产品以中低端为主、高端产品比例有待提高等问题，产品质量在可靠性、稳定性方面仍有差距，高质量应用和市场有待进一步培育壮大。

4.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

4.4.1

稀土光功能材料领域

10多年来，作者围绕稀土上转换和近红外发光纳米材料的控制合成、发光机理与性质调控、生物成像与医学诊疗等方面开展了系统的研究工作，取得了系列研究进展。揭示了“镧系收缩”效应对稀土纳米晶的结构影响规律，解析了稀土纳米晶的发光与组成、局域结构、核壳结构的关联，实现了稀土纳米晶高效、多色上转换与近红外发光，发展了高信噪比、高分辨率的稀土光学成像探针。

4.4.1.1 稀土纳米晶的控制合成

稀土纳米材料的控制合成是开展性质研究和应用探索的基础。2005年，作者在国际上率先建立了稀土纳米晶的前驱体热分解法（图4-8）^[133-134]，该方法使用稀土三氟乙酸盐、醋酸盐、乙酰丙酮盐等金属有机化合物为前驱体，在油酸、油胺、十八烯等高沸点有机溶剂中进行反应。合成反应需除水、除氧，在惰性气氛保护下进行，以排除氧在高温下进入晶格，对纳米晶造成污染。反应温度需达到金属有机前驱体的分解温度，通常为300℃左右。油酸、油胺在反应中既作为溶剂，又充当表面活性剂，与纳米晶表面的稀土离子配位，限制纳米晶生长，起到调节尺寸和保持胶体稳定性的作用。以利用稀土三氟乙酸盐前驱体合成稀土氟化物纳米晶为例，三氟乙酸根中的C—F键在高温下断裂，迅速释放大量氟离子，氟离子与溶剂中的稀土离子结合形成稀土氟化物晶核。前驱体热分解驱动的爆发性成核过程避免了纳米晶生长阶段的二次成核，保证了尺寸聚焦生长。因此，利用前驱体热分解法合成的稀土纳米

晶具有结构与形貌均一、单分散的特点，与传统的共沉淀等方法相比具有明显优势，至今仍被国内外同行广泛采用。

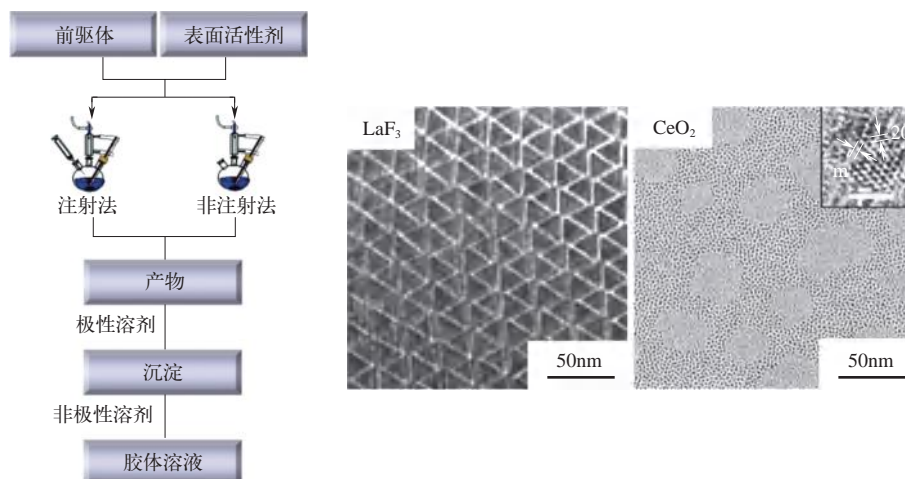


图 4-8 单一前驱体热分解法合成稀土纳米晶的示意图及 LaF_3 、 CeO_2 纳米晶的透射电子显微镜图片^[133-134]

利用前驱体热分解方法，作者合成了稀土氧化物、氟化物、氟化物复盐、卤氧化物、硫氧化物、硫化物复盐等一系列不同组成的单分散稀土纳米晶。通过控制反应温度、反应时间、前驱体种类与浓度、溶剂组成与比例等参数，可对稀土纳米晶的组成、结构、形貌和尺寸进行调节。以稀土苯甲酰丙酮盐为前驱体，可获得多面体与板状形貌的稀土氧化物纳米晶^[133]。针对具有催化活性的氧化铈纳米晶，作者还以硝酸铈铵、醋酸铈为前驱体，调节了氧化铈纳米晶的形貌，获得了花状^[135]、超薄片^[136]等形貌。此外，作者还利用水热法调节了氧化铈纳米晶的形貌与尺寸，通过控制前驱体种类、溶液 pH 等参数，获得了氧化铈纳米多面体、纳米棒、纳米立方体等^[137]，并实现了对纳米立方体的尺寸调节^[138]。不同形貌与尺寸的氧化铈纳米晶对研究其暴露晶面、尺寸与催化性能的构效关系提供了基础。稀土氟化物、氟化物复盐具有较低的声音能量和较宽的光学透明窗口，适合用作发光基质材料。作者以稀土三氟乙酸盐为前驱体，合成了全系列稀土氟化物纳米晶^[134,139]，揭示了由“镧系收缩”效应导致的稀土氟化物六方相至正交相结构演化。在前驱体中加入碱金属三氟乙酸盐，可获得稀土氟化物复盐纳米晶，如 LiREF_4 ^[140]、 NaREF_4 ^[141-142]、 KREF_4 ^[140] 等。以 NaREF_4 为例，作者研究了受“镧系收缩”效应影响的结构演化规律，在相同合成条件下，轻稀土倾向于形成稀土氟化物，而中、重稀土则分别倾向于形成六方、立方稀土氟化物。通过增加溶剂中油胺的比例，利用稀土三氟乙酸盐、稀土三氯乙酸盐作为前驱体，可分别获得稀土氟氧化物^[143-144]和稀土氯氧化物^[145]纳米晶，其形貌可通过调节溶剂组成、搅拌速率等参数进行调控，获得稀土卤氧化物纳米多面体、纳米线和纳米片。类似地，利用前驱体热分解法还可以获得单分散稀土硫氧化物^[146]和硫化物复盐^[147]纳米晶。

利用前驱体热分解法，可以方便地制备稀土核壳结构纳米晶，为调控发光性质及与磁、电、催化等功能的整合提供了便利。以稀土氟化物复盐 NaREF_4 的核壳结构为例，将预先合成的 NaREF_4 纳米晶重新投入反应，加入壳层前驱体，可通过外延生长机制获得同质同构、异质

同构核壳纳米晶，如立方相、六方相 $\text{NaREF}_4@/\text{NaREF}_4$ ^[148] 以及立方相 $\text{NaREF}_4@/\text{CaF}_2$ ^[149]。进一步，作者发展了 NaREF_4 多层核壳结构合成方法^[150]，壳层厚度和层数可分别通过控制前驱体加入量和反应次数进行调节，为核壳界面能量传递调节提供了便利。对于核与壳层晶体结构不同的异质异构纳米晶，无法通过外延生长制备。作者发展了基于离子交换的核壳生长方法^[151]，以六方相 $\text{NaREF}_4@/\text{CaF}_2$ 为例， Ca^{2+} 与 Na^+ 发生离子交换反应，驱动六方相 NaREF_4 纳米晶表面结构演化，形成结构过渡层，使 CaF_2 壳层得以生长。除核壳结构外，作者还发展了相分离诱导的稀土氟化物异质结构合成方法^[152]，实现了 $\text{ScF}_3\text{-LiREF}_4$ 异质结构的合成。

单分散的稀土纳米晶为构建自组装、多元组装体奠定了基础。通过调节分散溶剂的极性，作者实现了稀土氟化物、稀土氯化物^[145] 纳米片面对面、肩并肩形式的自组装；利用溶剂挥发诱导法，结合稀土氟化物复盐纳米晶表面油酸分子的范德华相互作用，实现了纳米晶三维自组装^[153]；利用溶剂挥发诱导以及气液界面多元组分共结晶的组装方法，实现了稀土氟化物复盐纳米晶与其他基元（Au、CdSe 纳米晶）的二元自组装超晶格^[154]。

4.4.1.2 稀土上转换发光机理及性质调控研究

针对稀土上转换和近红外发光效率低、跃迁选择性低以及由稀土离子能级位置固定造成的激发/发射波长不可调等问题^[155]，作者从稀土纳米晶的组成、相态、核壳结构、局域结构及外场激励多方面着手，开展了系统的发光机理及性质调控研究（图 4-9）。作者研究

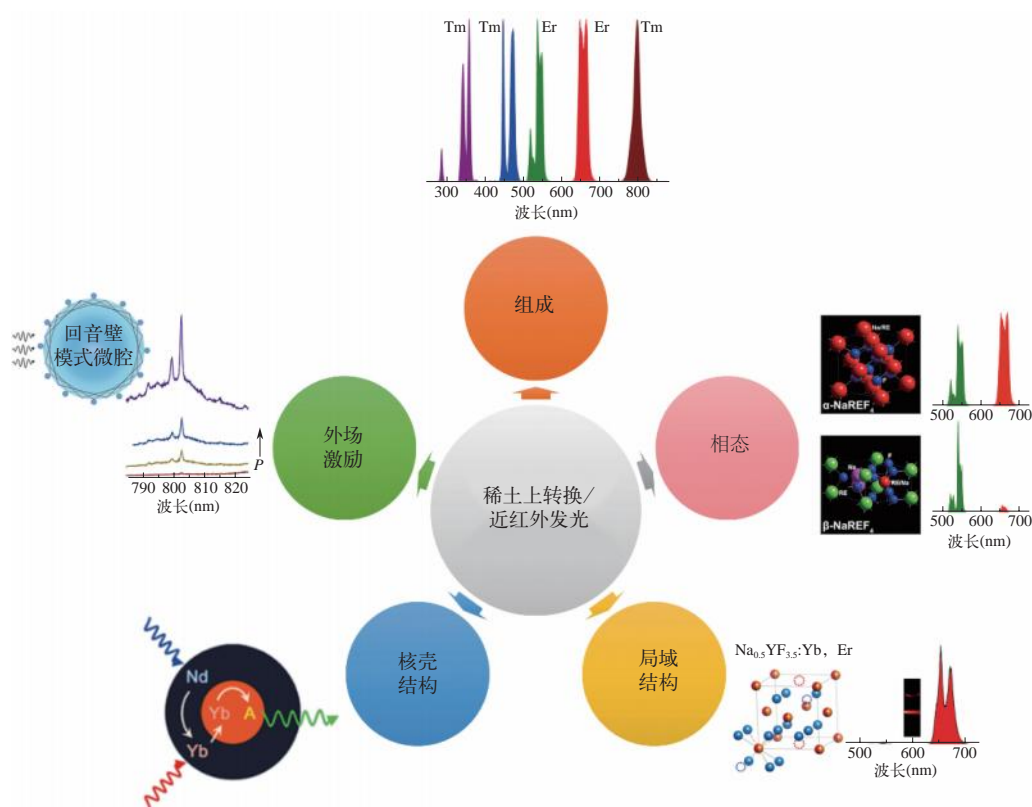


图 4-9 稀土纳米晶的上转换/近红外发光性质调控研究：
组成、相态^[148]、核壳结构^[158]、局域结构^[159]与外场激励

了 $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ [148]、 $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ [156] 典型上转换体系的发光机理, 论证了立方相、大尺寸六方相 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 纳米晶的绿光和红光为双光子过程, 并在小尺寸六方相纳米晶中观察到了 Er^{3+} 三光子上转换发光, 揭示了绿光比例与纳米晶尺寸的依赖关系。 $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ 是典型的多光子发光体系, 研究发现, 向纳米晶中掺杂低浓度 Tm^{3+} 和高浓度 Yb^{3+} , 有利于 Tm^{3+} 的多光子上转换发光, 对提高其蓝光发光强度有重要帮助。 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 分别是典型的绿光和红光发光中心, 广泛应用于稀土荧光粉材料, 但由于缺乏合适的中间能级, 很少被用于上转换发光研究。作者通过提高 Yb^{3+} 掺杂浓度, 使 Yb^{3+} 形成二聚体敏化剂, 同时向 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 传递能量, 实现了协同敏化上转换发光, 发光寿命达数毫秒 [157]。

核壳结构是调节稀土离子发光的重要手段, 通过控制对壳层内及核壳界面的能量传递, 可实现对发光效率、发射/激发波长的调制。作者利用 CaF_2 作为壳层 [149,151], 隔离 NaREF_4 核中稀土发光离子与表面缺陷、配体及溶剂分子的接触, 有效减少了非辐射弛豫, 提高了发光强度。以立方相 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er@CaF}_2$ 核壳纳米晶为例 [149], Er^{3+} 的发光强度与 CaF_2 壳层厚度成正相关, 通过增加 CaF_2 壳层厚度, 可使上转换发光增强两个数量级。此外, CaF_2 壳层起到抑制 NaREF_4 核中稀土离子溶出的作用, 在一定程度上提高了稀土纳米晶的生物安全性。针对 Yb^{3+} 敏化的传统上转换发光体系, 激发波长固定在 980nm 附近, 与水分子的吸收重叠。因此, 使用稀土纳米探针进行生物成像与诊疗研究时, 长时间的激光照射易造成生物组织热损伤。为解决该问题, 作者提出 Nd^{3+} 敏化的上转换发光体系 [158], 利用 Yb^{3+} 作为能量桥联离子, 通过 $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{3+}$ (RE 为 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 等激活剂离子) 能量传递, 将激发波长调节至 808nm、730nm 等水分子吸收较弱的波段。由于 Nd^{3+} 与激活剂离子之间易发生交叉弛豫, 作者通过设计核壳结构, 将其分离域在壳层与核中, 有效避免了发光猝灭, 获得了与传统 Yb^{3+} 敏化体系相近的发光效率。将敏化剂 Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 以及激活剂 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 等分别掺杂至多层核壳的不同壳层, 可实现激发正交的双模式发光。作者以多层核壳为模板, 制备了一系列具有激发正交发光性质的稀土纳米晶, 纳米晶在 808nm、980nm 激发下表现出不同的发光颜色与发光寿命 [150]。多层核壳结构已成为调制激发正交发光的结构范式, 被国内外同行广泛借鉴。

稀土离子的上转换和近红外发光源自宇称禁阻的 4f 组态内跃迁。在稀土化合物中, 降低的局域对称性使得 4f 组态与宇称相反组态发生混合, 部分解除了宇称禁阻, 使得稀土离子发光。因此, 稀土离子的发光行为与局域配位结构密切相关。作者揭示了局域配位结构与稀土离子跃迁选择性和发光效率的关联, 获得了高跃迁选择性和高发光效率的稀土纳米晶。作者通过减小 $\text{Na}_x\text{YF}_{3+x}\text{:Yb,Er}$ 纳米晶中 $[\text{Na}]/[\text{RE}]$ 比例, 提高了纳米晶中的 Na^+ 、 F^- 空位浓度, 增强了 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 之间的交叉弛豫, 获得了接近纯红光发射的纳米晶 [159]。同时, 由于空位降低了局域对称性, 因此稀土离子跃迁概率增加, 发光增强。在六方相 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er@CaF}_2$ 核壳纳米晶中 [151], 核壳界面存在六方相向立方相演化的结构过渡层, 对称性较低, 因此该异质异构核壳纳米晶的发光强于同质同构核壳纳米晶, 上转换发光绝对量子产率达到 3.7%。在微纳尺度下, 研究稀土离子与局域的内场、外场相互作用可获得其独特的发光性质, 如光的偏振。作者合成了稀土离子掺杂的一维 $\text{KMnF}_3\text{:Yb,Er}$ 纳米线 [160], 并通过直写打印技术使纳米线形成高度有序的组装阵列, 组装范围可从纳米放大至晶圆尺寸。研究发现, 组装体表现

出激发偏振，且偏振度与组装体厚度相关，厚度越大，偏振度越小。近期，作者利用水热法合成了微米尺度的 $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Er}$ 微米晶^[161]，揭示了 Er^{3+} 在 LiYF_4 晶体场中产生的上转换发光具有高度的偏振性，偏振度超过 0.9，接近纯线偏光。重要的是，上转换发光的偶极取向与晶体 c 轴呈平行或垂直关系，因此可利用发光偏振分析晶体取向，将微米晶用于三维方位探针。随着光电器件的微型化，对微型光源的需求也日益增加。稀土离子能级丰富、寿命长、发光稳定性好，因此稀土上转换发光纳米晶可作为增益介质应用于低功率泵浦的激光研究。作者以核壳结构的稀土上转换发光纳米晶作为增益介质，聚苯乙烯微球为回音壁微腔，将稀土纳米晶组装于微球表面，使上转换发光被微腔放大，获得了低功率 ($4\text{W}/\text{cm}^2$) 激发的受激发射^[162]。通过改变掺杂离子，可获得从可见至近红外可调的受激发射。

4.4.1.3 稀土上转换 / 近红外发光纳米晶的生物成像与诊疗

稀土上转换和近红外发光纳米晶由近红外光激发，受生物组织吸收和散射作用较小，在生物成像及诊疗领域具有较大优势。利用调制出的高效上转换与近红外发光，作者实现了对细胞和线虫、小鼠等模式生物的光学成像（图 4-10）^[158,163]。在线虫模型中^[163]，线虫能够通过喂食摄取稀土纳米晶，并将其排出体外。通过对线虫蛋白质表达、生命周期、产卵数、卵存活率、卵生长速率及 5-氟尿嘧啶实验等研究发现，稀土纳米晶未造成明显的生物毒性。相对于可见光，利用近红外光进行成像可避免组织自体荧光背景，且更低的吸收和散射作用有助于获得高信噪比和高分辨率的生物活体成像。作者研究了 Nd^{3+} ^[164]、 $\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ^[158]、 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ ^[165] 等体系的近红外发光，通过调节其掺杂浓度改变交叉弛豫强度，并结合核壳结构减少非辐射弛豫，获得了一系列高效稀土近红外发光纳米晶。以 $\text{LiLuF}_4:\text{Nd}$ @ LiLuF_4 纳米晶为例， Nd^{3+} 的最佳掺杂浓度为 10%，且其发光强度随壳层厚度增加而增强。当 Nd^{3+} 浓度超过 10% 时，能量将通过 Nd^{3+} 的交叉弛豫迁移至表面，造成发光猝灭。在该体系中， Nd^{3+} 的近红外发光绝对量子产率高达 32%，且可在极低功率密度 ($10\text{mW}/\text{cm}^2$) 激发下，获得高信噪比活体成像，最高信噪比达到 25。利用 Nd^{3+} 掺杂的近红外发光，作者揭

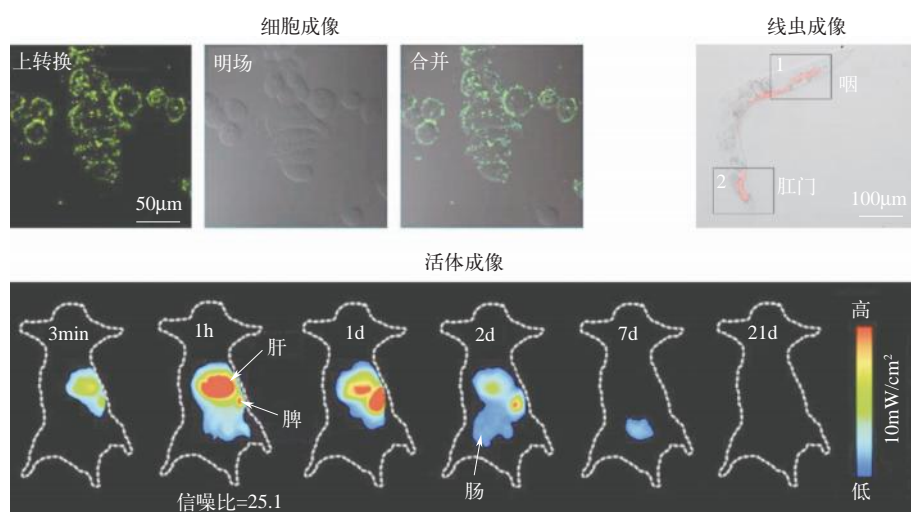


图 4-10 稀土上转换 / 近红外发光纳米晶的生物成像研究：细胞成像^[149]、线虫成像^[163] 及活体成像^[164]

示了稀土纳米晶经尾静脉注射进入小鼠体内后的代谢过程，即先被肝、脾捕获，后经肠道排出体外。

在医学诊疗方面，作者发展了稀土上转换/近红外成像与光动力治疗一体化诊疗平台，用于肿瘤诊治研究。将光敏分子修饰于稀土纳米晶表面，在近红外光激发下，稀土离子产生上转换发光，并通过能量传递激活光敏分子，使其产生单线态氧或活性氧物种，达到光动力治疗的目的。为避免光动力治疗过程中激光引起的热效应，作者设计了 808nm 激发的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}@\text{NaGdF}_4:\text{Nd,Yb-RB}$ 诊疗一体化探针^[166]，RB 为孟加拉红光敏分子。808nm 激光激发下， Er^{3+} 产生 545nm、655nm 上转换发光， Yb^{3+} 产生 980nm 近红外发光，其中上转换发光用于激活孟加拉红光敏分子产生单线态氧治疗肿瘤，近红外发光用于指示探针在肿瘤内的分布。结果表明，该探针有效避免了激光照射引起的热效应，光动力治疗抑瘤率达 67%。最近，作者构建了以 Er^{3+} 为上转换/近红外发光中心、MOF 为光敏剂的诊疗一体化探针^[165]，利用 Er^{3+} 1532nm 的近红外发光进行光学成像，指示探针在肿瘤内的分布；同时，利用 Er^{3+} 产生的上转换发光激活 MOF，产生单线态氧，用于肿瘤的光动力治疗。进一步，将光动力治疗与 α -PD-L1 介导的免疫治疗结合，以提高小鼠体内的抗肿瘤免疫反应，抑制了原发瘤和远端瘤的生长，抑瘤率高达 95%。

4.4.2 / 稀土催化材料领域

4.4.2.1 热催化方面的研究

化学反应中涉及化学键的解离与形成，很大程度上受到温度的影响，因而多数催化反应都涉及热催化。为此，热催化领域包含的范围非常广泛，目前，稀土热催化的研究和应用主要包括：汽车/柴油车尾气净化、工业有机废气处理、废水处理、稀土催化剂在石油化工中的应用、气相小分子转化反应、稀土元素用于有机和高分子化学合成。

机动车尾气排放已成为我国大中城市大气污染的主要来源之一。针对于此，汽车尾气三效催化剂和柴油车尾气净化催化剂成为核心，可高效去除 SO_x 、 NO_x 等。传统的贵金属催化剂虽具有活性高、净化效果好、寿命长等优点，但是造价较高。稀土材料基于独特的储氧能力和氧化还原特点，被作为有效的热催化剂来降低成本，改善尾气处理催化剂的活性，提升高温稳定性，并获得了理想效果^[167]。目前应用较为广泛的是氧化铈和氧化镧复合催化剂，其中最关键成分的氧化铈可以有效控制尾气组分，并对尾气中氧气浓度的急剧变化起到缓冲作用^[168]。因此，稀土改性催化剂在汽车尾气净化领域备受青睐，并通过元素掺杂、调控晶面、控制形貌等手段实现稀土热催化剂的调变^[169-170]。

近年来，涉及有机溶液行业的蓬勃发展，导致工业有机废气的大量排放，成为我国大气复合污染的重要原因之一。工业有机废气对人类神经系统有极大危害，光照条件下可以形成光化学烟雾、二次有机气凝胶等。稀土催化材料由于高的低温活性、储氧能力和氧流动性，在有机废气治理方面表现出优越的开发应用前景。其中，稀土复合介孔催化材料因大的比表面积、稳定的结构和适度的孔径分布特性，成为工业有机废气净化中最有前景的催化材料之一^[171]。近年来，通过调节载体 Ce 基氧化物的物理化学性质，进而调控其催化性能，目前已

经得到 $\text{CeO}_2/\text{AlOOH}$ 、 $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等多种优良的催化剂^[172-174]。将稀土催化材料用于工业有机废气污染治理，是推动稀土催化应用的动力之一。

废水成分复杂，包含多种毒性较大的有机物和无机物，对生态环境造成极大污染并对人体健康造成巨大威胁，处理难度很高。因此，近年来发展了一种新型的现代净化技术，即湿式空气氧化，成为处理高浓度难降解有机废水的有效方法。该技术的关键是制备高氧化活性、高稳定性的催化材料。其中，稀土催化材料因优异的性能在水处理领域中优势日渐显现，在染料、助剂、化工等有机废水处理中被广泛应用。为此，目前已经研制并设计出多种新型的高活性、高选择性及高稳定性的稀土基催化剂，并已获初步成效。稀土元素中设计最多且效果最好的就是 Ce，包含 CeMn 、 CeCu 等多种混合化合物^[175]。

石油化工是催化应用的重要领域之一，稀土催化材料因大的比表面积、规则的孔道结构和酸性等特点，在石油化工中占有极其重要的地位，被广泛应用到催化裂解、催化裂化、甲烷氧化偶联、脱氢制烯烃和加氢反应中。稀土元素作为一种重要的催化组分用于石油化工催化裂解的催化剂中，可以显著提高催化剂的稳定性及活性，并可以大幅提高原油的裂解转化率，增加汽油和柴油的产量。最常用的材料包含二氧化铈和镧基稀土钙钛矿型氧化物催化材料^[176]。

稀土氧化物由于具有优异的热稳定性和氧离子迁移能力，在各类热催化反应中都得到了广泛应用，其中以 CeO_2 的应用最为常见。晶体结构中可逆的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 离子对使 CeO_2 具有丰富的氧空位^[177]，可应用于 CO 氧化、水汽变换和甲烷重整等反应中。在 CO 氧化反应中，稀土氧化物普遍遵循 Mars-van Krevelen 机理^[178]，CO 与氧化物中的晶格氧发生反应，生成 CO_2 ，并产生一个氧空位， O_2 分子继续与氧空位作用填补空位，使催化剂结构复原。而稀土氧化物往往具有丰富的氧空位，因此可以作为催化剂独立催化 CO 氧化反应^[179]，除此之外，将稀土氧化物与过渡金属复合也是一种有效的催化剂设计策略^[180]，利用金属位点活化 CO 分子的能力和稀土氧化物优异的热稳定性，使活性位点在高温下依然保持高分散性，进一步提高催化活性。在水汽变换和甲烷重整反应中，稀土氧化物不具备这些反应的催化活性，需要作为载体与其他过渡金属复合，利用其丰富的氧空位和优异的氧离子迁移能力提升催化剂的催化能力。其中，贵金属和 Cu 往往作为活性位点应用于水汽变换反应^[181]，而贵金属和 Ni 则被应用于甲烷重整反应^[182]。此外，Yan 课题组还在有机小分子转化方面做了深入研究^[183]，证明稀土的引入可以有效促进有机小分子的电催化，作为 OER 反应的替代反应与 HER 反应发生耦合，大幅度提升析氢能力；同时稀土元素的引入在有机小分子电合成方面也有显著促进作用（图 4-11）。

稀土化合物具有独特的催化性能，已经被广泛应用于环境友好的有机和高分子化学合成反应中，成为国际化学及化工界的前沿领域及研究热点。酰胺的还原涉及 C—O 键解离为胺和 C—N 键解离为醇和胺两个路径；Aza-Michael 加成反应是一种形成 C—N 键的重要有机反应。针对这些键的裂解与形成，稀土二氧化铈被研究证明具有重要的作用，在催化精细化学品有效合成中起到关键的作用。此外，我国虽稀土资源丰富，但橡胶资源很贫乏。稀土元素独特的电子结构，在橡胶领域应用广泛，随着石油化学和稀土科技的崛起，稀土催化合成橡胶工业前景可期。

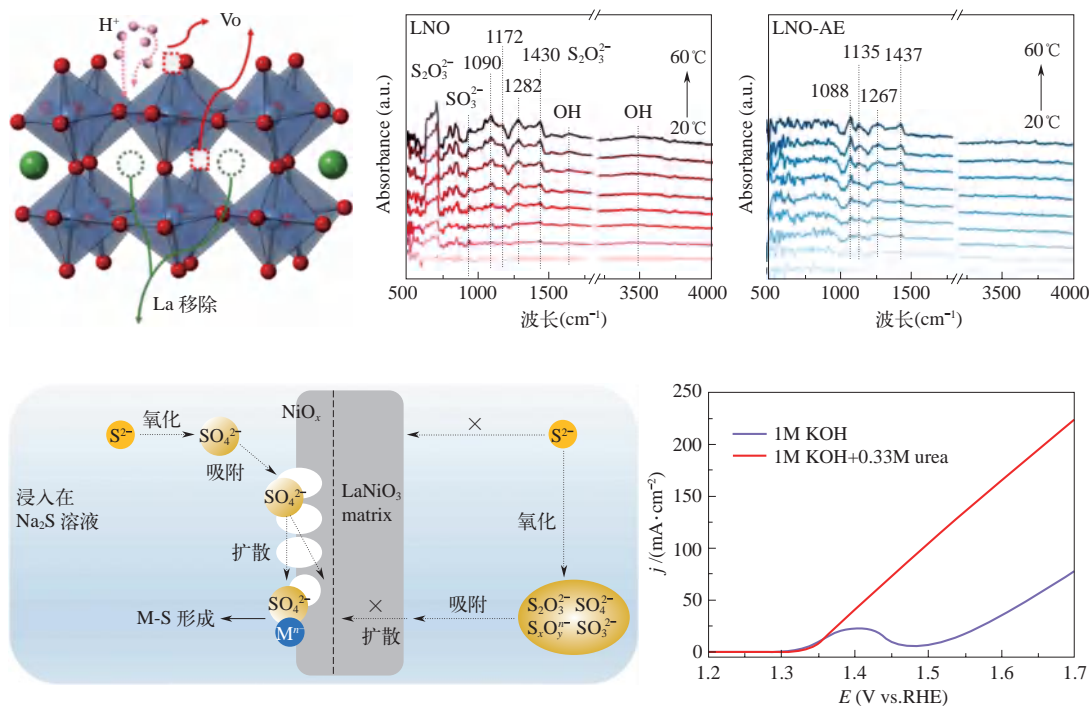


图 4-11 稀土合金和稀土钙钛矿型氧化物在有机小分子电催化方面的研究^[183]

4.4.2.2 光/电催化方面的研究

稀土元素独特的 4f 电子结构、能级结构和空轨道特点促使其具备特殊的氧化还原性、酸碱性和配位能力，为此，稀土元素光/电催化领域包含的范围非常广泛，目前，稀土催化材料在光/电催化方面的研究主要包括：电催化水分解、电催化还原二氧化碳、光催化水分解、光催化还原二氧化碳和光催化降解污染物。

稀土催化剂在电催化的应用主要集中在稀土氧化物和稀土合金，其中稀土氧化物的种类较丰富，包含氧化物和钙钛矿型氧化物等^[184]。由于稀土氧化物的导电性普遍很差，限制了其在电催化反应中的应用，往往需要对其进行掺杂改性或复合以提升其催化能力，如将 CeO_2 与贵金属复合或对钙钛矿型稀土氧化物进行掺杂改性，通过球磨法在稀土基钙钛矿结构中引入氧缺陷（图 4-12），可以提升催化剂的导电性和催化活性，从而应用于 HER、OER 等电催化反应上^[185]。不同于稀土氧化物这类催化剂，稀土合金本身具有优异的电导率，借助对稀土合金结构的调控可以调整催化剂的电子结构，从而显著改变反应物的吸附能和反应能垒^[186]，并且降低贵金属含量，降低催化剂成本，被应用于电催化水分解^[187]。

电催化二氧化碳还原制备高能量密度能源和相关化工产品，可以同时进行新能源的开发和控制温室效应带来的气温升高，对环境的保护一举两得。二氧化碳还原过程中，要同时提升能量转换效率和产物的选择性。对此，将稀土作为催化剂材料或基底进行二氧化碳还原的制备也是稀土催化剂的重要应用。杜亚平课题组将稀土引入材料形成异质结界面，制备了二氧化铈与 Bi_3NbO_7 的复合材料，在二氧化碳电催化还原过程中，催化剂对甲酸的选择性有显著的提高，可高达 84.73%^[188]。郑尧课题组选择使用二氧化铈和铜制备为固溶体材料，可以

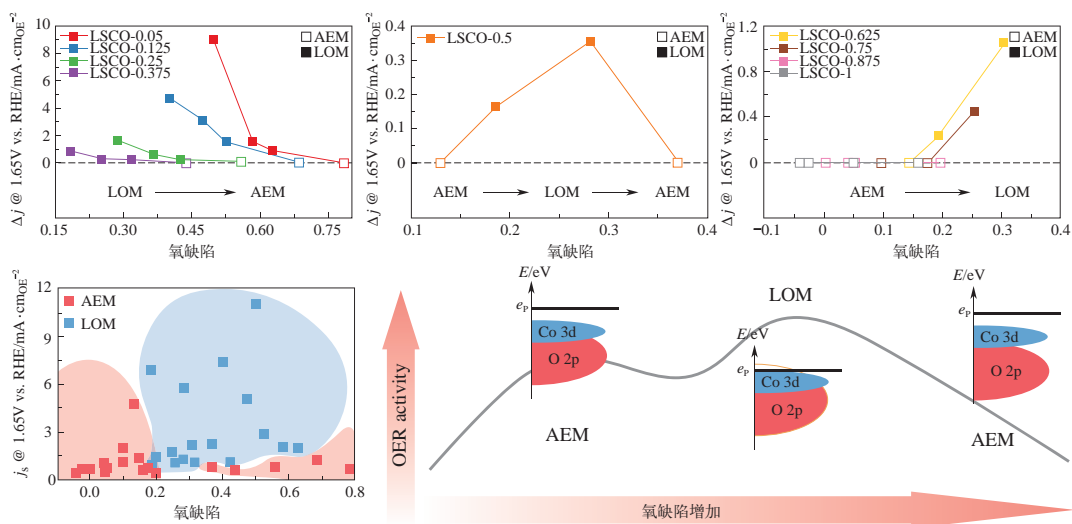


图 4-12 稀土钙钛矿型氧化物在电催化水分解方面的研究^[185]

极大增加反应产物中甲烷的选择性^[189]。

除电催化水分解外，稀土催化光催化水分解也有较多研究，常用的稀土元素包含 La、Ce、Pr、Sm、Er 和 Gd 等。BiVO₄、TiO₂ 和 ZnO 被广泛用作光催化剂，具有无毒、廉价、物理化学性质优良、环境友好、储量丰富等特点，表现出优秀的催化性能，引起了大量科研工作者的研究兴趣。研究发现，将稀土元素掺入到 BiVO₄、TiO₂ 和 ZnO 等催化剂中，实现对催化剂的修饰改性，改变半导体光催化剂的能带位置，可达到提高其光催化水分解产氢的活性、效率和稳定性的目标。

稀土氧化物如 CeO₂、Y₂O₃ 等是一类具有优异化学稳定性和耐腐蚀性的半导体材料，常常作为光催化剂应用于光催化领域。对稀土氧化物进行结构的掺杂改性或异相复合^[191]，可以提升催化剂的催化活性和稳定性，应用于光催化二氧化碳还原的研究。除此之外，利用稀土元素独特的未完全充满 4f 轨道及空的 5d 轨道，可以调控半导体光催化剂（如 TiO₂、ZnO）的晶体结构和电子结构，改善催化剂对反应物的吸附能力，引入杂质缩小带隙能，从而提升其光催化性能^[192]。

光催化降解污染物这一领域中，采用最多的催化剂是纳米级别的二氧化钛催化剂（TiO₂）。TiO₂ 安全无毒、成本低廉且化学性质稳定，是非常理想的光催化材料，可以应用到实际光催化污染物降解中。但是，在高温煅烧制备 TiO₂ 的过程中会导致晶红石物相的产生，晶红石的存在会导致光催化活性的降低，而稀土元素（例如 Er、Ho、Nd 和 Tm）的掺杂可有效激活 TiO₂ 光催化剂。

4.4.2.3 电池方面的研究和应用

电池具有高转化效率和低碳排放等优势，被认为是理想的绿色能源。目前，稀土催化材料在电池方面的研究和应用主要包括：锂离子电池、固体氧化物燃料电池、质子交换膜燃料电池、金属空气电池和太阳能电池。

锂离子电池具有能量密度高、功率密度大、寿命长及无污染等优势，对于负极材料而

言, 发展较为滞后的正极材料是决定锂离子电池性能的关键。基于稀土元素高的电荷、强的极化能力等特点, 将稀土元素引入锂离子电池将成为改性锂离子电池的重要研究方向。Lee 等对 LiMn_2O_4 进行了稀土元素掺杂, 发现稀土元素 (Y、Nd、Gd、Ce) 等掺杂后 LiMn_2O_4 的晶格常数增大, 且 LiMn_2O_4 骨架稳定性得到提升, 进而促进锂离子的迁移速率^[193]; Liu 等发现 La 和 Al 掺杂的 LiCoO_2 表现出极高的容量和稳定性, 材料的倍率性能得到明显提升^[194]。

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是一种通过氧或其他氧化剂进行氧化还原反应, 把化学能转化成电能的装置。与其他染料电池相比, 固体氧化物染料电池具有发电效率高、能量密度大、高度模块化、设计安装位置灵活方便等优点。固体氧化物燃料电池中包含电解质、阴极、阳极和双极板 (连接材料) 等部件。稀土元素独特的物理化学性质, 保证其在燃料电池各个部件中起着举足轻重的作用^[195]。稀土复合氧化物具有丰富的离子导电性和电子导电性, 基于此, 稀土复合氧化物常被作为催化剂应用于固态氧化物燃料电池。由于 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 与 Ce^{3+} 具备相似的离子半径, 当将 Gd 或 Sm 掺杂 CeO_2 后得到的材料导电率高, 且阳极氧空穴增加, 可以显著提高其阳极耐硫毒化性能^[196]。

质子交换膜燃料电池包含采用氢气或重整气作为燃料、氧气或空气为氧化剂的氢-氧质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 和液态甲醇为燃料、氧气或空气为氧化剂的直接甲醇燃料电池 (DMFC)。电池的反应产物为水。为提高电化学反应速率, 气体扩散电极上需要承载一定量的催化剂, 一般选用催化活性较高的 Pt 作为电催化剂。而 Pt 昂贵的价格和毒化催化剂的缺陷限制了其大规模应用。目前, 越来越多的研究表明廉价的稀土元素作为第二、第三掺杂组分被引入到催化剂中不仅可以降低催化剂的生产成本, 同时还可以大幅度提高催化剂的活性和抗中毒性能^[197]。

金属空气电池有着高能量密度和高能量转换效率的优势, 但是对于电池的氧气还原反应仍需要通过催化剂辅助提升能量转换效率。在该领域, 稀土材料二氧化铈因为有着优异的氧存储与析出能力, 可以对反应环境中的氧含量进行调节而备受关注, 我国研究人员对此也开展了大量研究。钙钛矿型氧化物 (ABO_3) 是目前研究较热的电极材料, 虽然其导电性较差, 比表面积受限, 但因其优良的双功能催化性能及可调的元素组分受到了颇为广泛的关注研究。Yan 课题组制备得到的 $\text{LaCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3\text{YSN}$ 对 OER 和 ORR 具有良好的双功能催化活性, 进一步组装了全固态柔性 Zn-air 电池, 表现出优异的充电能力和循环稳定性, 以及出色的稳定性, 赋予其在实际应用中巨大的潜力 (图 4-13)。

稀土发光材料包含的上转换发光材料和下转换发光材料, 上转换发光材料和下转换发光材料的发射谱线主要位于 $400 \sim 700\text{nm}$ 之间, 这一波段可以被太阳能高效利用。制备具有上/下转换发光功能的稀土基发光材料对提升太阳能电池光电转换效率具有积极的促进作用。为进一步改进染料敏化太阳能电池的光吸收和光电流, 很多学者贡献了优秀的研究。为了提高光捕获, Hafez 等合成了 $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纳米粒子双层电极的染料敏化太阳能电池^[199]; He 等首次利用上转换发光材料来提高有机卤化物钙钛矿太阳能电池效率^[200]; Ramasamy 等将由 $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er},\text{Fe}$ 上转换纳米颗粒和 Ag 纳米颗粒组成的反射机构用于染料敏化太阳能电池, 大幅度增强其效率^[201]。

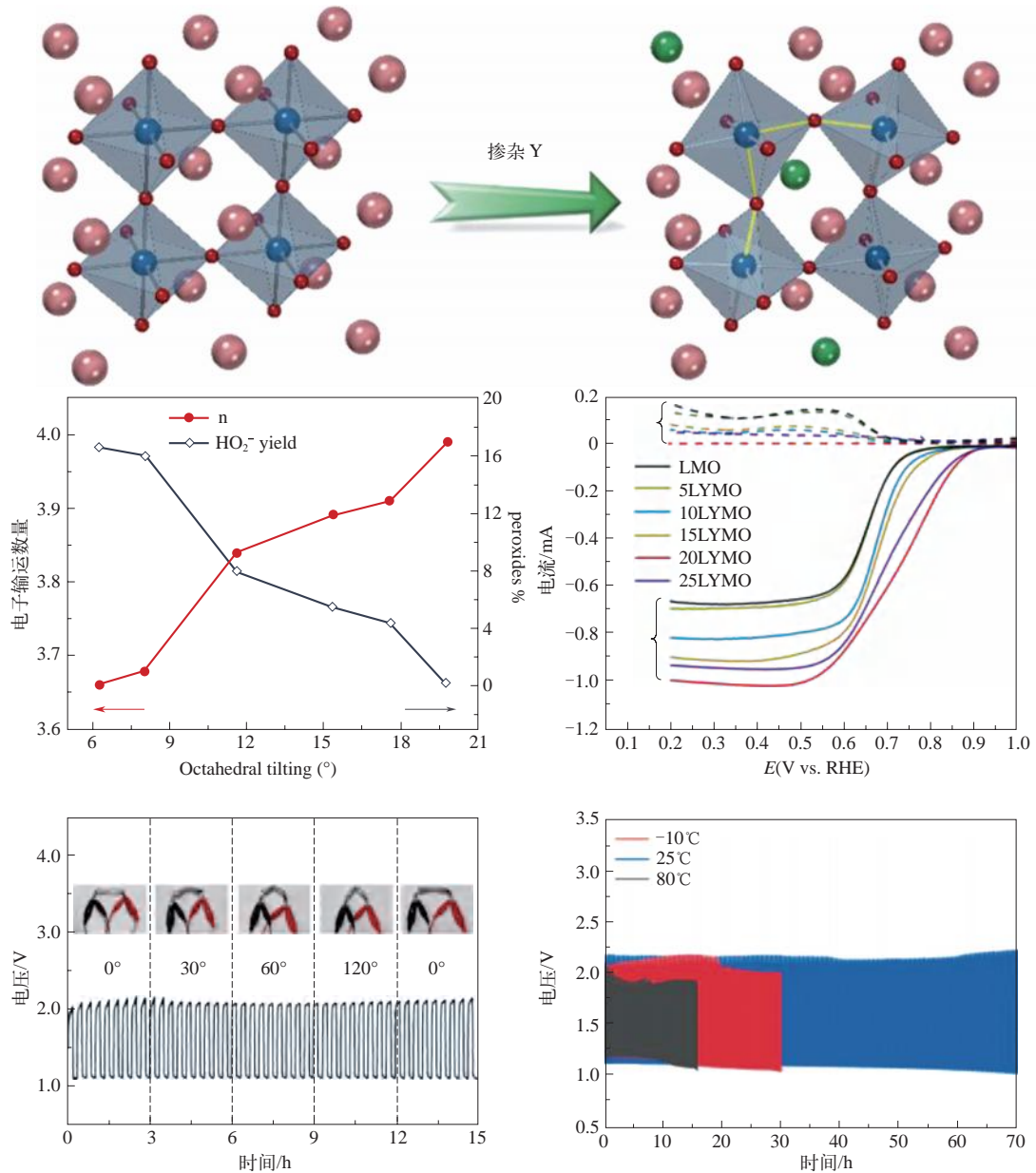


图 4-13 稀土钙钛矿型氧化物在锌空气电池性能的研究^[198]

4.5

稀土新材料发展重点与展望

稀土是重要的战略资源，作为全球稀土第一储量大国和生产大国，我国应通过延伸产业链，提高附加值，完善创新激励机制，加强企业知识产权保护，不断提升产业的竞争能力，推动稀土产业的高质量发展，加强稀土资源的科学开发利用，保障国家经济和发展安全。

4.5.1 / 稀土新材料发展方向

应紧密结合国家战略，着力突破稀土永磁材料、稀土发光材料、稀土催化材料等先进稀土功能材料的核心制备技术、智能生产装备、专用检测仪器及其应用技术，通过全产业链同步创新，推进先进成果推广实施，保障战略性新兴产业、国防军工、智能制造等重大战略需求的关键材料的有效供给。

稀土永磁材料方面，建议加强烧结钕铁硼的晶界扩散模型研究，指导产业化实现晶界扩散效果的完全可控；加强对钕铁硼永磁领域新工艺研究，探索可能提高磁体矫顽力的晶间相调控手段；继续大力投入 Sm 系稀土永磁材料研究，开发特殊用途的高工作温度、高矫顽力磁体；通过设计稀土离子的晶体场和磁相互作用来构筑具有高能垒、高阻塞温度和良好化学稳定性的单分子磁体，着力研究它们的磁动力学行为，揭示其中的弛豫机理，为高性能稀土永磁材料设计提供指导。

稀土光功能材料是非常重要的稀土资源高值化应用领域。未来研究中，需深入研究其精准合成机制、发光机理与性质调控规律、探索新应用。在稀土荧光粉方面，开发高效率超宽带荧光材料（可见 - 近红外）、拓展力致发光材料体系并深入解析发光机理是未来研究重点。与此同时，需积极探索稀土荧光粉合成新工艺，研发抑制材料表面缺陷新方法，实现稀土荧光粉的微纳合成及形貌控制，获得效率高、物理化学性质稳定的稀土荧光粉，并探索其在生物技术及人工智能等领域的新应用。在稀土晶体方面，深入研究稀土晶体生长机理，研发高质量、大尺寸、低成本的晶体生长工艺是重要发展方向。需加强纳米尺度闪烁体的研发，发展其多色、柔性、高灵敏、高分辨率的高能射线 / 粒子检测及成像应用。在稀土长余辉材料方面，应阐明长余辉发光机理，设计发光亮度强、余辉时间长的长余辉发光材料。开发具有近红外余辉发光的新材料体系，研究其制备方法，获得其尺寸与形貌的调节规律。在稀土上转换与近红外发光方面，需针对其发光效率低、跃迁选择性低、发光寿命可调区间窄等问题，建立普适性的发光调控方法，揭示组成、局域结构、稀土离子空间分布与发光性质的关联规律，研究压力、温度、电场、磁场等外场对稀土发光的调控作用。深入探索稀土上转换 / 近红外发光纳米材料在微型光学 / 光电器件、超分辨光学成像、高时空分辨活体成像、光遗传学、先进医疗诊断中的应用。

随着纳米技术、材料科学及现代表征方法等学科的发展，人们可以从分子或原子水平上认识稀土在催化材料中的作用，这为设计、制备高性能稀土催化材料提供了新的机遇，为发现和发展新结构、新功能的稀土催化材料，并开拓其应用领域提供了理论与技术基础。从稀土催化材料的应用领域及应用现状出发，目前稀土催化材料的发展趋势主要集中在以下几个方面：

- ① 提高催化剂的耐久性，特别是通过研究稀土纳米材料、稀土 / 贵金属复合材料等，提高抗中毒能力和高温热稳定性；
- ② 降低催化剂的成本，特别是新工艺和新装备的开发；
- ③ 改进催化剂的性能，特别是低起燃温度、高转化率、宽工作窗口；
- ④ 稀土催化材料的可控制备，尤其是孔分布与颗粒形貌。

总之，稀土催化材料具有巨大的应用前景，应当针对环境保护和新能源利用过程的特点，发展具有自主知识产权的高性能稀土催化材料，达到稀土资源的高效利用，促进稀土催化材料的技术创新，实现稀土、环境和新能源等相关高新技术产业群的绿色协调发展。在未来的发展中，需要进一步从多学科、多角度出发看问题，进行交叉研究，才能有所突破，进而探索基础理论原理，制备特定性能的稀土催化材料，进而拓展稀土催化的新应用。

目前，全球稀土系储氢合金仍是稀土消耗的主要应用领域之一，但由于存在与锂离子电池的竞争，相关研究报道近年已呈现下降趋势。金属氢化物储氢高效、安全，但目前为止还没有任何一种储氢合金可满足车用储氢合金指标要求，主要瓶颈是放电容量、循环寿命和动力学性能。相组成对于稀土储氢合金的电化学性能具有重要影响，但如何能够获得目标相组成的合金以及如何设计可达到理想综合电化学性能的合适相组成仍是需要研究的课题。研究开发具有非 CaCu_5 型晶体结构的新型稀土系储氢合金成为一个重要研究方向。微结构、性能和内在机制的关联仍需继续深入研究，应关注金属氢化物复合物体系的结构、尺寸、形貌的原位观测和性能的相关性。

稀土永磁材料的快速发展带动了基础应用元素钕、镨和镝、铽需求的快速增长，但同时造成镧、铈、铈、钇等稀土分离产品严重过剩，直接影响了稀土资源的高效利用和稀土行业运行的经济效果，也会导致宝贵的中、重稀土资源的浪费和过度开采。因此，应鼓励多领域广泛开展 La、Ce、Y 等滞销的低价格、高丰度稀土功能材料的应用研究，尤其是在稀土磁性材料、稀土催化材料、稀土储氢材料、稀土合金、稀土助剂，包括近年研究关注较少但已成熟应用的稀土抛光材料等领域加强稀土全方位的推广应用，扩大低价格稀土元素的应用潜力，促进稀土行业健康发展。

4.5.2 / 政策建议

应重点支持理论计算与仿真在稀土化学各领域中的应用研究。我国稀土化学相关研究论文和专利数量已领先全球，但在稀土理论化学研究方面，尤其是精细理论研究方面，距离国际水平相对落后。建议建立稀土资源利用仿真研发实验室，负责研发有关稀土资源利用的各种软件，特别是仿真软件，建立相关数据库；并通过与国家超级计算中心合作提升仿真计算能力。另外，从基金政策上需大力扶持理论研究项目，给予研究人员专心致志完成相关工作的物质基础。同时还应在国家政策层面促进国际合作，创造与国外高水平理论计算研究团队交流学习的机会。鼓励开展前沿基础理论研究，通过科学问题的深入探究和积累，提出更多原创理论，获得稀土新材料和新应用原创性成果；实现我国从稀土大国向稀土强国的战略性转变，引领未来稀土科技和产业发展，为实现我国“到 2035 年跻身创新型国家前列”的战略目标提供材料支撑。

应注重对稀土新材料的发现、器件和装备的设计及其制备技术研究方面的支持。材料在结构、织构、器件层面的可控合成、组装和复合后的构效规律认识，是发现新材料和新器件的关键。现在材料和器件的发展趋势，也可以说是稀土应用领域的整体趋势，即由大变小、

变微，从三维块体材料向二维层状及一维微纳材料发展，并与微纳集成电路和芯片技术相结合。研究的焦点：应更多关注材料和器件中的电子、电荷与空穴的输运与相干性，更多关注信息的产生、传输、放大、储存和显示，更多关注器件的负荷和能耗等；同时，也对材料和器件加工装备的要求更加苛刻，需求量也将越来越大^[202]。

稀土产业的发展离不开基础学科研究，然而当前我们对基础研究的投入依旧与欧美国家存在差距，需要构建有利于基础研究的体制、机制，培养研究者的科学家精神和人文素养。我国科研和产业机构日益提高的科技创新能力，为实现资源的高效绿色开采、向产业“下游”的功能材料和电子器件领域发展提供了基础。中国作为世界稀土资源储量大国，需要进一步提升稀土资源的价值；稀土新材料产业的关键核心技术要想实现突破，需要充分发挥体制优势。

我国实现从稀土大国真正成为稀土强国，还迫切需要解决科学文化和科学精神等深层次的问题。第一，政府必须加大对基础研究的投入和支持，鼓励原始创新，为材料的发现、原型器件的开发奠定坚实基础；第二，必须进一步完善不仅由科研人员，也由研究机构与政府管理部门共同营造的受科学兴趣或社会需求驱动的、淡泊名利的创新机制和评价体系；第三，必须构建和完善由政府、机构、企业、社会等分类分阶段接续支持的基础研究、应用研究、产业化技术、装备开发等全链条创新体系，引导和鼓励企业和社会机构加大对科技活动的支持；第四，全面认识和坚持反对“四唯”，加快树立和完善针对不同类型研发活动的评价体系。只有多措并举、持之以恒，才能真正激发科技工作者的内生动力，使其真正地投身、沉浸于科研事业，真正营造创新的氛围和土壤，才能使国家强而温润、富而雅致，赢得全世界的尊重和追随^[202]。

参考文献



作者简介

严纯华，北京大学理学博士，中国科学院院士，发展中国家科学院院士，现任兰州大学校长，兼任《中国稀土学报》、*J. Rare Earths* 主编，《结构化学》、*Frontiers of Chemistry in China*、*Chemistry of Materials* (ACS, 美国)、*ChemistryOpen* (Wiley)、*RSC Advances* (RSC, 英国) 等刊物的编委或顾问编委等，还兼任国务院学位委员会委员、国家自然科学基金委员会全委会委员、中国科协全委会委员、中国稀土学会副理事长等职务。主要从事稀土分离和功能材料等领域的理论、技术及工业应用研究。曾获国家自然科学基金、国家科技进步奖及省部级科学和技术奖等十余项，还荣获何梁何利基金科学与技术进步奖化学奖、中国化学会-阿克苏诺贝尔化学奖和香港求是科技基金会“杰出青年学者奖”等学术荣誉。

廖春生，教授级高级工程师，北京大学理学博士，入选国家百千万人才工程，享受国务院政府特殊津贴。长期从事稀土化学理论研究及工业化应用，曾承担或参加多项包括“973 计划”和“863 计划”等国家级重大课题的研究工作，曾获国家科技进步二等奖、教育部科技进步奖一等奖和二等奖、发明专利奖、中国有色科学技术奖一等奖、稀土科学技术奖一等奖等各 1 次，省部级奖项多次。

孙聆东，北京大学教授，博士生导师，主要研究领域为稀土、半导体纳米材料的制备及发光，金属纳米结构的光学性质。承担或参加了“973计划”、“863计划”、创新研究群体等项目，获基金委杰出青年基金资助；获中国化学会、霍英东基金会以及“青年科技奖”等奖励。担任中国稀土学会稀土生物医学和发光专业委员会委员、医学会纳米毒理学专业委员会委员、感光学会生物与医学成像专业委员会副主任委员，兼任《中国稀土学报》(中英文版)编委、*Nanoscale*、*Journal of Luminescence* 期刊副主编。

席聘贤，兰州大学化学化工学院教授，博士生导师。2017年获兰州大学教学成果一等奖，2018年获兰州大学“五四青年”奖章，2019年获基金委优秀青年基金项目资助，2020年入选甘肃省领军人才(第二层次)，2022年获霍英东青年科学奖(二等奖)及“甘肃青年五四奖章”。现任《中国科学:化学》、*eScience* 等杂志青年编委，中国化学会青年化学工作者委员会秘书长。主要从事稀土功能材料合成及应用研究。

第 5 章

忆阻器存算一体芯片

席悦 吴华强 钱鹤

5.1 忆阻器的研究背景

5.1.1 神经网络硬件概述

进入 21 世纪以来，随着深度学习算法的兴起，人工智能神经网络在图像识别、自动驾驶、游戏决策和自然语言等诸多领域快速普及，一些应用甚至取得了超越人类的认知准确性，展现出愈发广阔的应用前景^[1]。例如，谷歌公司推出的 AlphaGo^[2] 和 TPU^[3]，麻省理工学院设计的 Eyeriss^[4-5]，清华大学研发的“天机”芯片^[6]等，均是随之应运而生的里程碑式产物。现有的神经网络硬件平台往往依托于以冯·诺依曼架构和互补金属氧化物半导体（complementary metal-oxide-semiconductor, CMOS）器件构建的中央处理器（central processing unit, CPU）、图形处理器（graphics processing unit, GPU）、定制化处理器或者专用芯片（application specific integrated circuit, ASIC）等，相关的应用也需要大量的硬件资源来进行支撑。例如，国际商业机器公司（IBM）搭建的超级计算机“深蓝”，用到了 147456 个处理器和 144TB 存储空间才能模拟猫 5s 的脑部活动^[7]。然而，随着深度神经网络参数量和计算量的指数级增长（图 5-1），随着半导体工艺尺寸下降趋于平缓，摩尔定律逐渐走向终结（图 5-2），提高工艺集成度和增加硬件开销的方式正愈发难以满足未来神经网络应用的需求。

此外，现有神经网络硬件平台在速度、功耗上同样面临着巨大的挑战，这是由冯·诺依曼架构的固有顽疾和 CMOS 器件的自身特性所造成的。

一方面，计算单元与存储单元的速度不匹配，使得硬件系统的计算效率往往远高于数据

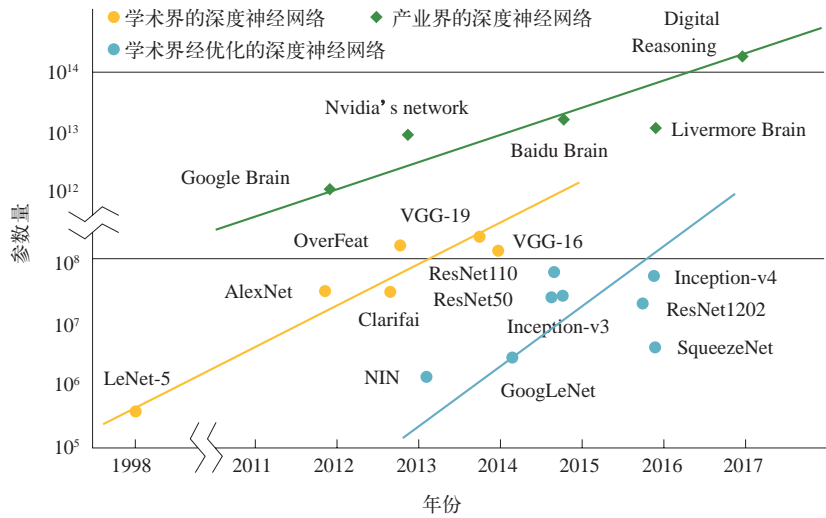


图 5-1 神经网络参数数量和计算量的数量级增加趋势^[8]

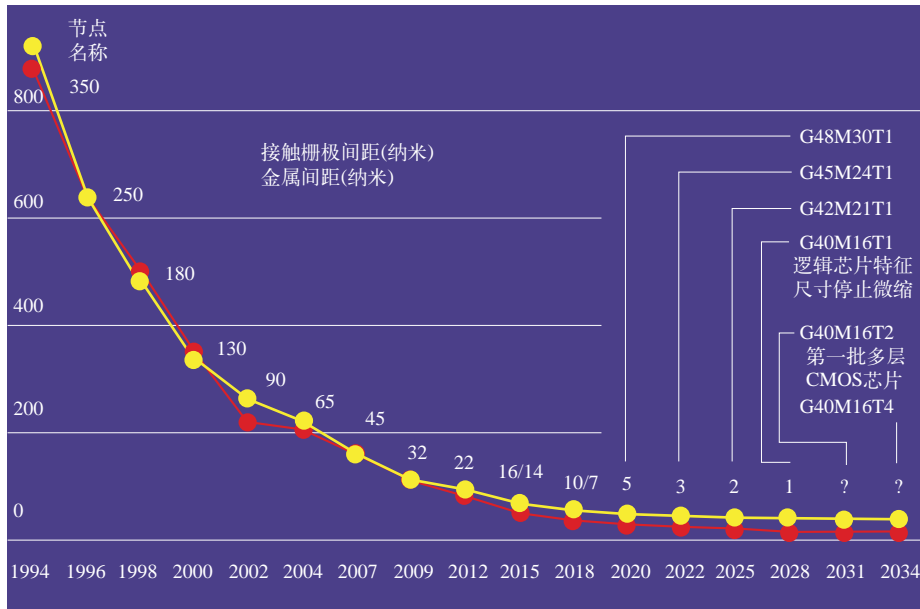


图 5-2 半导体工艺尺寸下降趋势^[9]

存取效率。加之十分有限的数据传输带宽，进一步加剧了计算效率与数据传输效率的失衡。在一个完整的计算系统中，由存储器主导的数据存储和传输因此成为影响系统计算效率的关键掣肘。这一由“冯·诺依曼架构”自身局限性所造成的问题，往往被称为“冯·诺依曼瓶颈”^[10]。

另一方面，尽管静态随机存储器（static random-access memory, SRAM）和动态随机存储器（dynamic random-access memory, DRAM）能够实现高速的数据存取，但其二者属于易失性存储器，存在无法避免的静态功耗，而且对 SRAM 而言还有面积开销大（ $120 \sim 150F^2$ ^[11]， F 为给定工艺节点下的特征尺寸）的问题。同时，SRAM 和 DRAM 的结构导致其难以高效地

实现神经网络主要运算之一的向量矩阵乘（vector-matrix multiplication, VMM）功能，在单位比特（bit）的访存能量下降已经趋于平缓的情况下，访存效率难以进一步提高（如图 5-3 所示），导致其愈发难以满足数据指数级增长时计算应用对硬件提出的经济、能效等需求。而且，闪存（Flash）器件虽然具有非易失的特性，但缓慢的读写速度使其同样无法从本质上解决计算单元与存储单元速度不匹配的问题。

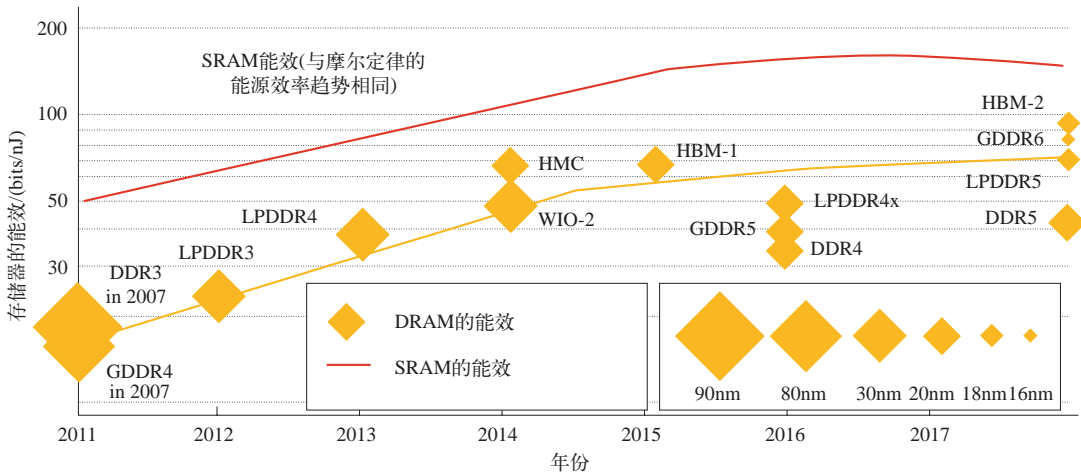


图 5-3 传统存储器的能量效率^[9]

5.1.2 基于忆阻器的存算一体技术

为了从根本上突破传统“冯·诺依曼架构”的制约，新的计算架构和适应新型计算要求的存储器件成为学术界与工业界的攻坚重点。研究人员发现，与传统的神经网络硬件加速平台相比，大脑有三大优势。一是存算一体^[11]。大脑中的数百亿神经元之间的突触单元能够高度并行化地处理信息，并且在处理信息的同时存储信息。二是超低功耗。大脑完成复杂的计算任务和决策仅需要耗费约 20W 的功耗^[12]。三是大脑具有容错机制^[13]。受大脑计算范式的启发，研究人员提出了存算一体技术，以期从根本上解决“存储墙”问题。通过存储单元和运算单元一体化，可以直接消除计算单元与存储单元之间的数据传输，避免带宽限制和速度不匹配的问题，从而大幅提高神经网络的计算效率。

近些年的研究表明，相变存储器（phase-change memory, PCM）^[14]、阻变存储器（resistive random-access memory, RRAM）^[15-16]、自旋转移矩磁存储器（spin-transfer torque magnetic random-access memory, STT-MRAM）^[17]等忆阻器具备存储单元与运算单元一体化的功能。此外，与传统的 CMOS 存储器相比，忆阻器在面积、功耗上同样具备可观的优势，兼备了与 DRAM 等量级的操作速度，以及非易失性和良好的模拟存储能力（如表 5-1 所示）。尽管技术成熟度较 SRAM、DRAM、Flash 等仍有较大的差距，但随着对现有器件特性的优化改良、加工制造手段的完善，可以预见其在未来新计算范式的计算应用领域具有十分广阔的潜力。

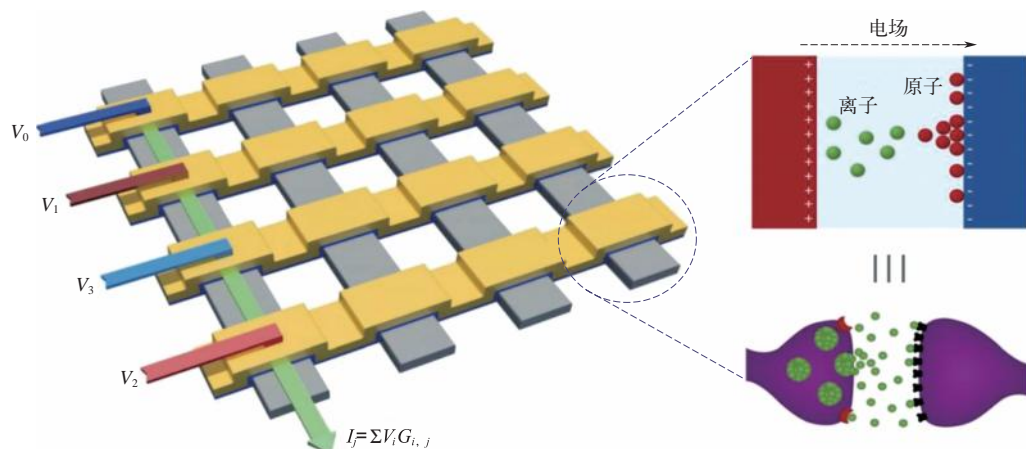
表 5-1 不同类型忆阻器与传统 CMOS 存储器的比较

功能	SRAM	DRAM	Flash	RRAM	PCM	FeFET	MRAM
非易失性	否	否	是	是	是	是	是
模拟存储	否	否	是	是	是	是	否
面积效益	--	-	+	++	++	+	+
编程速度	++	+	-	+	+	+	++
能效	-	-	++	++	++	++	+
工艺成熟度	高	高	高	测试芯片	测试芯片	器件	测试芯片

在不同类型的忆阻器中，RRAM 因独特的模拟阻变特性优势成为目前基于忆阻器存算一体技术的领跑者。此外，其还兼具其他潜在优势，包括：

- ① 尺寸微缩能力强，最小尺寸可达 2nm^[18]；
- ② 读写速度快，器件操作速度可达 10ns 以下^[19-21]；
- ③ 功耗低，操作功耗可低至 pJ 以下^[22]；
- ④ 可靠性高，保持特性在 150℃ 下可达 2000h 以上^[20,23]，循环耐久性可达 10¹¹ 以上^[24]；
- ⑤ 具备三维集成的潜力^[25-26] 等。

将忆阻器依交叉阵列结构（crossbar）进行组装，便可以通过电压输入和电流输出高效地实现 VMM 功能（图 5-4）。通过欧姆定律与基尔霍夫电流、电压定律，输入电压同阻变器件的电导值做乘法运算，并通过将器件的电流汇聚实现累加运算，获得最终的电流输出。每个阻变器件既作为存储单元存储神经网络所需要的权重，又作为运算单元参与 VMM 功能的实现，也即完成了“人工突触”（artificial synapse）的功能。相较于传统“冯·诺依曼架构”实现 n 维矢量矩阵乘运算的计算复杂度 $o(n^2)$ ，基于阻变器件阵列的存算一体技术只需要 $o(1)$ 的计算复杂度即可完成。

图 5-4 阻变器件交叉阵列实现 VMM 功能^[27]

自 1962 年 T.W.Hickmott 发现金属 - 绝缘层 - 金属 (metal-insulator-metal, MIM) 结构在偏压变化时具有负电阻效应^[28]以来, 阻变现象及其机理引发了学界的广泛兴趣, 并随着摩尔定律发展逐渐开始受到物理极限的限制。20 世纪 90 年代末期, 随着新材料与新结构的研究, 以新型存储为应用导向进入了产业界的视野。21 世纪初期, 夏普实验室 (Sharp Lab) 提出了采用 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO) 材料的阻变器件, 以解决阻变器件过高操作电压的问题^[29], 但其材料元素复杂。随后三星公司在 2004 年提出采用过渡金属氧化物 (transition metal oxides, TMO) 作为阻变介质材料^[30], 其通常用于 CMOS 工艺的高介电常数栅介质, 从而在保证器件操作电压的同时大幅提高了阻变材料与 CMOS 工艺的兼容性, 过渡金属氧化物材料自此逐步成为学术界和产业界研究的主流。2008 年, 惠普实验室 (HP Lab) 基于 $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{Pt}$ 结构的界面型阻变器件, 首次将忆阻器 (memristor) 的概念与阻变器件联系起来^[31]。2010 年, 密歇根大学 (Umish) 卢伟教授团队基于 $\text{Cr}/\text{Ag}:\text{a-Si}/\text{W}$ 结构的非导电细丝型阻变器件, 将忆阻器作为“人工突触”首次应用到类脑计算领域^[16], 引领了基于忆阻器存算融合应用的发展。

在后续针对忆阻器的研究中, 国内外许多重要的企业及科研机构均对其进行了深入探索。例如, 北京大学黄如院士课题组^[32-34], 中国科学院刘明院士课题组^[35-37], 清华大学钱鹤、吴华强教授课题组^[38-43], 均对忆阻器从机理模型、器件优化到硬件算法设计、应用功能演示等多方面进行了跨层次的综合研究; Umass 大学的 J.Joshua Yang、Qiangfei Xia 教授课题组^[44-47], Umish 大学的 Wei D. Lu 教授课题组^[48-50] 分别基于 HfO_x/Ta 和 WO_x/W 材料体系, 推进了包括双层感知机、主成分分析、强化学习、储备池计算等多种基于忆阻器的神经网络应用的硬件实现; UCSB 大学的 Dmitri Strukov 教授课题组^[51-53] 则深入研究了面向无源阵列集成的忆阻器优化及其计算功能演示; 北京大学的康晋峰教授课题组^[54-55] 推进了器件编程方法、机理模型相关的研究工作; 华中科技大学的繆向水教授课题组^[56-58] 则探索了基于忆阻器的布尔逻辑运算和二级忆阻器的实现; 韩国 POSTECH 大学的 Hyunsang Hwang 教授课题组^[59-60] 致力于 PCMO 界面型阻变器件的优化及应用演示研究; 英国 Soton 大学的 Themis Prodromakis 教授课题组^[61] 则主要聚焦于忆阻器在脑机接口应用的相关工作。这些研究工作对忆阻器器件的发展均起到了举足轻重的推进作用。

不同领域的研究工作者, 从不同的应用角度出发, 如生物仿生、柔性电子、存算一体应用等, 对忆阻器材料进行了广泛的探索, 报道了诸多材料均具有实现电导调制、构建忆阻器的能力, 包括纤维素^[62]、蛋白^[63]、蛋白质^[64]等生物大分子, PVPCz59^[65]、PVDR^[66]、PVK-C₆₀^[67]等聚合物, GeS_2 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 Ag_2Se 等固态电解质材料^[68-71], 非晶、单晶等氧化物材料^[42,72-73], 以及石墨烯、二维钙钛矿、BN 等低维材料^[74-77]等 (如图 5-5 所示)。


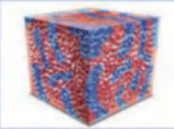
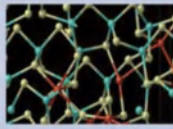

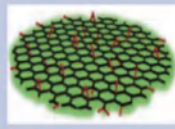



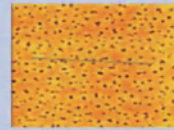
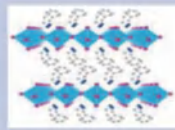

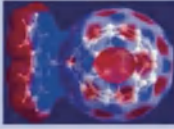
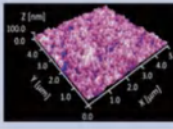
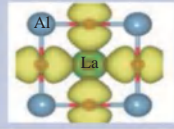

忆阻器材料				
有机材料		无机材料		
生物分子	聚合物	固态电解质	氧化物	低维材料
				
纤维素	PVPCz59	GeS ₂	SiO ₂	石墨烯
				
蛋白	PVDR	Ag ₂ Se	SrTiO ₃	二维钙钛矿
				
蛋白质	PVK-C ₆₀	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	LaAlO ₃	BN

图 5-5 广泛而丰富的忆阻器材料体系^[78]

诸多领域对忆阻器材料的探索，扩展了忆阻器应用于不同领域的可能。而针对最具潜力的存算一体应用而言，固态电解质（以 GST 为主的 PCM 材料体系）及氧化物材料（RRAM 材料体系）的相关技术目前处于相对领先阶段，已经有基于其的阵列演示乃至完整系统构建工作的出现^[38,79-80]。相较于固态电解质材料，氧化物材料以其更好的 CMOS 兼容性、更简单的材料体系，受到学术界与产业界的关注。

忆阻器的器件结构仍沿着简单的“三明治”结构，即包括上电极、忆阻介质材料和下电极。Lee 等于 2008 年提出 Ti 材料作为缓冲层（buffer layer）插在上电极与阻变介质之间，用以与阻变介质形成氧交换，从而改善器件的整体特性^[21]。此后，阻变介质与功能层成为忆阻器结构的常见配置。

在具备阻变能力的氧化物材料中，大多数为过渡金属氧化物（如图 5-6 所示）。一些能够实现阵列集成并具备模拟阻变特性潜力的材料，包括 HfO_x^[15,81-84]、TaO_x^[85-87]、TiO_x^[88-93]、AlO_x^[94]、WO_x^[95-96]、NiO_x^[97-98]、FeO_x^[99] 以及 PCMO^[100-103] 等，在面向神经网络应用的研究中逐渐报道出来。然而，由于忆阻器电导调制的复杂机制，不同材料各自具备独特的优势与缺点，以及电极材料、功能层材料、忆阻介质材料的组合多样性，导致在金属氧化物忆阻器的材料选取上，业内仍未有明确定论。

近些年来，在实现阵列集成或基于阵列进行神经网络功能演示的研究中，以 HfO_x 和 TaO_x 为介质材料的忆阻器尤其受到了青睐（表 5-2），包括台积电（TSMC）、松下（Panasonic）、惠普（Hewlett-Packard, HP）等主要的半导体制造公司，以及比利时微电子研究中心、麻省大学、斯坦福大学、清华大学、北京大学等研究机构和高校单位均各自开发了基于这两类材料的阻变器件阵列。这得益于 HfO_x 和 TaO_x 材料具有简单相图结构、状态稳定的特点。而在

元素周期表



图 5-6 具有阻变特性的金属氧化物材料及在神经网络中的应用^[104]

这两者中，基于 TaO_x 材料的阻变器件往往需要采用 Ir、Pt、Pd 等金属材料作为一侧电极，具有较 HfO_x 材料低的 CMOS 工艺兼容性，以及更高的器件制备成本。

表 5-2 主要研究机构实现阵列集成所采用的忆阻器材料体系^[20,32,35,36,45,50-53,105-121]

研究机构及课题组	器件结构	器件类型	报道文献
TSMC	TiN/HfO ₂ /Ti	导电细丝型	ISSCC 2018
Intel	Ir/TaO _x /Ta	导电细丝型	VLSI 2019
Panasonic	TaO _x /Ta ₂ O _{5-y}	导电细丝型	VLSI 2012, 2015, 2018
IMEC	TiN/HfO _x /Hf	导电细丝型	IEDM 2015
	TiN/TiO _x /TiN	界面型	EDL 2018
	TiN/TaO _x /Ta	导电细丝型	TED 2020
Hewlett-Packard J. Joshua Yang @Umass	Pt/HfO _x /Ta	导电细丝型	Scientific Reports 2016 Nature Electronics 2019 Nature Comm. 2018
Daniele Ielmini @Milano	TiN/HfO _x /Ti	导电细丝型	TED 2021
Wei Lu @Umich	Pd/TaO _x /Ta	导电细丝型	Nature Electronics 2020
	Pd/WO _x /W	界面型	Nature Electronics 2019
Dmitri Strukov @UCSB	Pt/Al ₂ O ₃ /TiO _{2-x} /Ti	导电细丝型	Nature 2015 Nature Comm. 2018
	TiN/Al ₃ O ₃ /TiO _{2-x} /Ti	导电细丝型	Nature Comm. 2021

研究机构及课题组	器件结构	器件类型	报道文献
Philip Wong @Stanford	Pt/HfO _x /TiN	导电细丝型	Nature 2017
刘明 @CAS	TaO _x /Ta	导电细丝型	IEDM 2018, VLSI 2021
黄如 @PKU	TiN/HfO _x /Pt	导电细丝型	EDL 2020
缪向水 @ HUST	Ti/HfAlO _x /TiN	导电细丝型	Advanced Science 2022
钱鹤 @ THU	TiN/TEL/HfO _x /TiN	导电细丝型	EDL 2017, TED 2022
	TiN/ETML/HfO _x /TiN	导电细丝型	VLSI 2018
	TiN/ETML/HfAlO _x /TiN	导电细丝型	Journal of Applied Physics 2018

5.2.2 面向存算一体技术的忆阻器特性优化

存算一体技术要求忆阻器具备良好的模拟阻变能力及器件可靠性。为使忆阻器能够满足神经网络应用的需求，研究机构依照忆阻器的工作机理形成了两条主要研究脉络：

① 针对天然具备模拟特性的非导电细丝型忆阻器，主要研究如何提升其操作速度、保持特性等，例如 Moon 等通过在 PCMO 阻变器件中引入 MoO_x 缓冲层和 Al 电极，利用组分适宜的 MoO_x 提供的高能量势垒抑制电极材料和阻变介质的自发氧化，从而改善保持特性^[59]。② 针对往往只具备单向模拟阻变特性的导电细丝型忆阻器，侧重于研究如何实现双向的连续电导调制特性，包括导电细丝宽度调制^[122]、导电细丝间隙调制^[123]、导电细丝组分调制^[124]以及形成多条弱的导电细丝^[42]等。

在导电细丝型阻变器件中，导电细丝的生长往往可以分为纵向生长和横向生长两大过程^[125]。在纵向生长过程中，导电细丝与电极的间隙内会不断地产生氧空位，致使导电细丝间隙不断缩小，器件电导值不断增大 [图 5-7 (a)]^[122]。利用导电细丝间隙进行电导调制的方法通常可以拥有较大的电导调制范围，但由于通过间隙的隧穿电流与间隙尺寸往往呈指数关系，因此其电导调制过程会呈现出一种明显的非线性。在横向生长过程中，阻变材料层内往往已经建立了完整的导电细丝，此时再次施加电学激励，会使得导电细丝的宽度随着阻变材料层中氧空位或金属浓度的提高而增加 [图 5-7 (b)]^[123]。利用导电细丝宽度进行电导调制的方法通常具有较为线性的调制过程，但由于已经形成完整的导电细丝，其工作电流较大，可调节窗口较小，并且在 Reset 过程极易发生由导电细丝断裂引起的电导突变现象，这是因为在同一模拟型阻变器件中，往往同时存在着纵向生长和横向生长过程。研究表明，引入氧空位迁移率低的阻挡层，可以有效避免导电细丝断裂^[126]，或者选取特性合适的阻变材料层^[127]，在一定程度上，可以解决 Reset 过程电导突变的问题，从而实现基于导电细丝尺寸调控的双向电导连续调制特性。

通过调控导电细丝的组分，同样可以使导电细丝型阻变器件具备双向电导连续调制的能力 [图 5-7 (c)]。研究表明，Ta 元素与 O 元素可以以固溶体形式共存^[128]，并且 Ta^{x+} 和 O²⁻

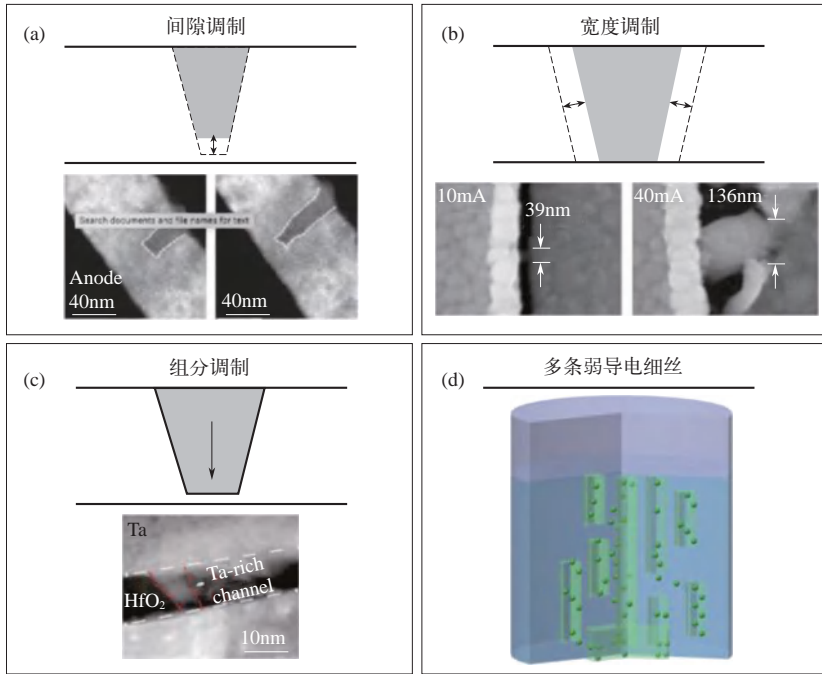


图 5-7 (a) 导电细丝间隙调制^[124]; (b) 导电细丝宽度调制^[124];
(c) 导电细丝组分调制^[124]; (d) 形成多条弱的导电细丝^[42]

离子在 HfO_2 中的迁移率与迁移势垒相当^[105]。对于 Ta/HfO_2 结构的阻变器件，在电场激励的作用下两种离子可以同时移动，导电细丝因此可以在富 Ta 缺 O 和缺 Ta 富 O 的两种状态之间连续调节转化，从而实现双向电导连续调制。此外，通过电热调制形成多条弱的导电细丝，同样是使阻变器件获得模拟特性的有效方法。导电细丝的形成是电学效应和热学效应共同作用的结果，研究表明，提升导电细丝形成界面处的温度，平缓界面处的温度梯度，可以在电导调制时同时产生多条弱的导电细丝，从而避免单一导电细丝断裂造成的电导突变现象，实现具备良好模拟特性的导电细丝型阻变器件 [图 5-7 (d)]^[42]。

在实现模拟阻变特性的基础上，研究人员进一步对模拟型阻变器件的关键特性优化方法进行了一系列研究，主要包括操作电压方案和材料、器件结构等方面。

(1) 操作电压方案研究 操作电压方案的优化主要聚焦于模拟型阻变器件连续电导调制的非线性度和不对称性方面。在 **Set** 过程，阻变器件的电导值不断增加，在相同电压激励下，施加在器件上的能量逐渐增加；而在 **Reset** 过程，阻变器件的电导值不断降低，在相同电压激励下，施加在器件上的能量逐渐降低。这使得器件在不同电导值下受到电场作用而发生移动的氧离子/氧空位数产生差异，加之导电通道在形成、生长、断裂、间隙增加过程中本身便会存在较大电导变化的差异性，最终造成了明显的连续电导调制非线性和不对称性。通过脉冲对中弱脉冲的补偿、脉冲宽度调制 [图 5-8 (a)]^[129] 和脉冲幅值调制 [图 5-8 (b)]^[130] 均可以实现对施加在器件上能量强度变化的调整，解决原有能量非线性增加的问题。此外，在 **Reset** 过程改用电压-电流脉冲混合调制 [图 5-8 (c)]^[91]。可以在 **Set** 与 **Reset** 过程中使施加在器件上的能量均为递增过程，从而起到改善连续电导调制过程中的非线性、不对称性的作用。

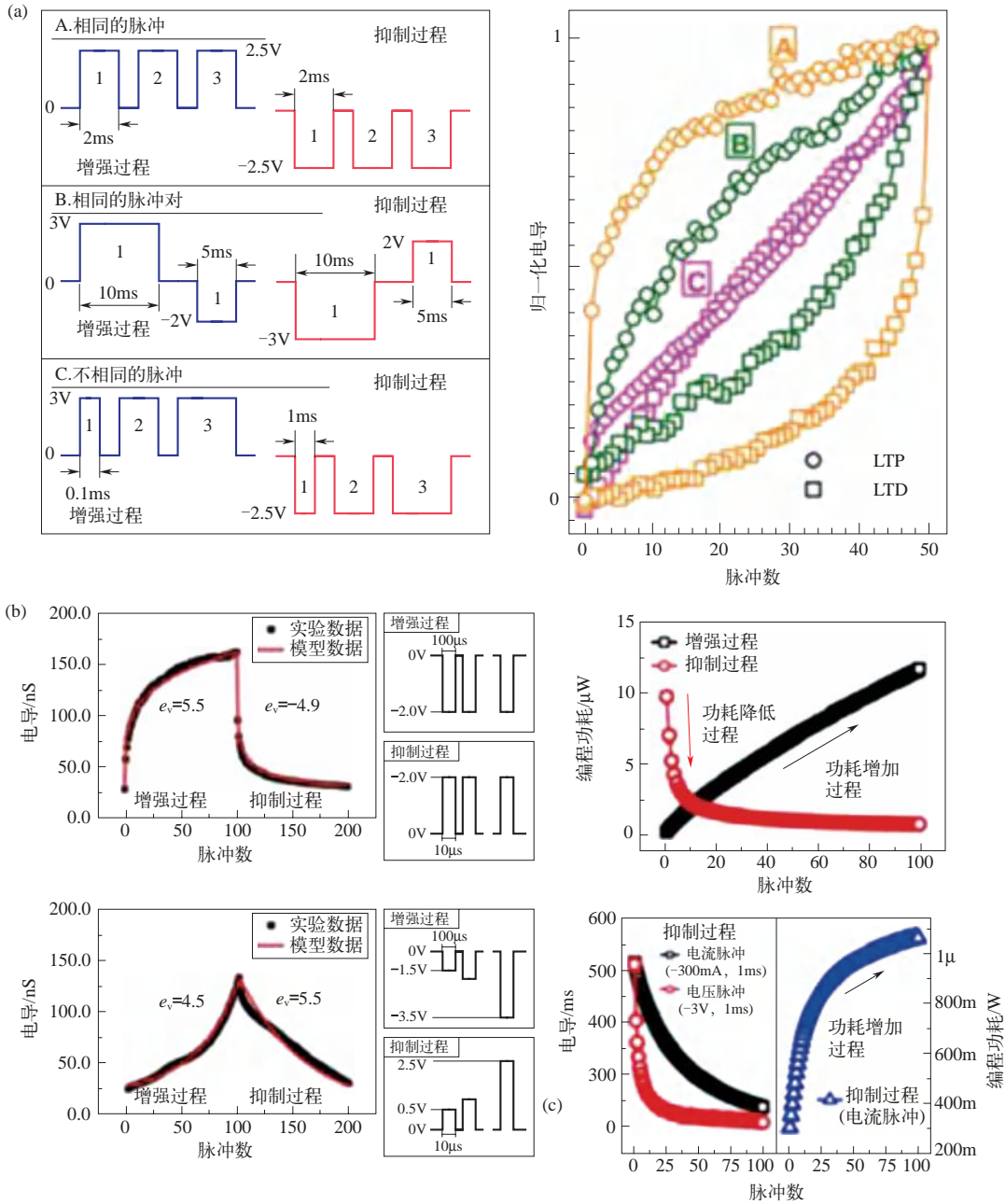


图 5-8 (a) 脉冲宽度调制及脉冲对^[131]; (b) 脉冲幅值调制^[130]; (c) 电压-电流脉冲混合调制^[91]

此外，通过器件结构与编程方案的协同设计，同样可以优化连续电导调制的非线性度。例如，Li 等^[45]结合晶体管串联的模拟型阻变器件（1-Transistor-1-Resistor, 1T-1R）结构，设计了一种基于晶体管栅压限流的编程方案 [图 5-9 (a) ~ (c)]。在 Set 过程，固定施加在模拟阻变器件上的电压，而对晶体管栅压采取步进式电压递增脉冲；在 Reset 过程，先施加一个大的 Reset 电压，将器件转变至低电导态，再施加一个固定的 Set 电压，并对晶体管采取步进式电压递减脉冲。通过这种 Reset 仅起复位作用，依靠 Set 脉冲和晶体管限流实现

连续电导调制的方法，所提出的 Ta/HfO_x/Pt 器件实现了良好连续脉冲调制线性度和循环一致性 [图 5-9 (d)]。

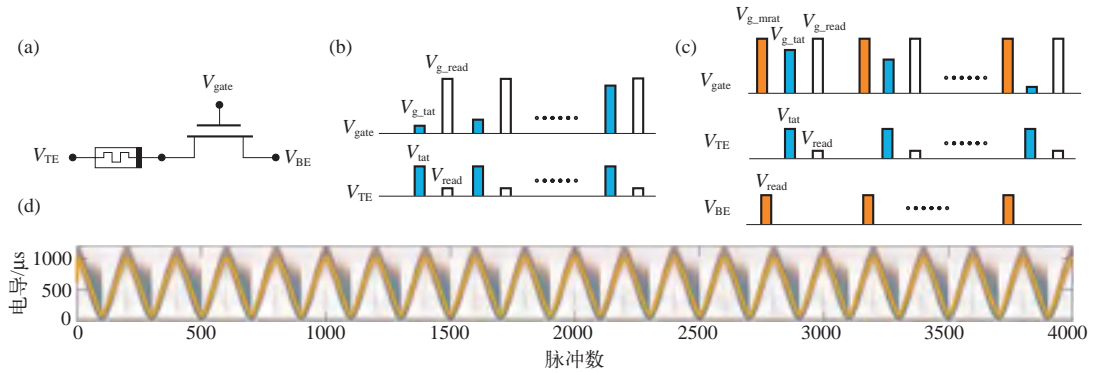


图 5-9 Ta/HfO_x/Pt 器件实现高线性度和一致性的连续电导调制特性^[45]

尽管操作电压方案可以使器件特性出现一定程度的改良，但仍然存在外围操作电路复杂度高、写前读调整操作条件致使许多场景难以并行操作等问题。为了从根本上改善器件的非理想特性，研究人员探索了从材料、器件结构上进行优化的方法。

(2) 材料、器件结构研究 模拟型阻变器件材料、结构的优化从本质上讲是以应用为导向，以器件所受激励、阻变机理以及平衡态时缺陷的自发运动为出发点的优化：模拟型阻变器件在电场作用下，会受到电压产生的电势能和电流产生的焦耳热效应的共同作用，如果可以通过器件优化改变外在激励施加在阻变介质上的电热场分布，便可以改善器件的阻变特性；模拟型阻变器件是通过离子/空位产生、移动、复合来完成阻变的，其物理基础是阻变介质中的缺陷导电及缺陷分布变化，由于缺陷在工艺制备中的不完全可控，器件间便会在不可避免的本征差异，如果可以通过器件优化限定导电通道位置，降低导电通道形成的位置、形貌的随机性，便可以改善器件的一致性；模拟型阻变器件在完成操作后，由于缺陷导电的本质，其所处的电导态往往是一种亚稳态的平衡态，随着原子的布朗运动、阻变介质材料中不同元素的浓度梯度及化学势的影响，便可能导致电导态漂移等可靠性问题，如果可以通过器件优化提高亚稳态的稳定性，便有望改善器件的可靠性。针对上述出发点，现阶段研究人员对模拟型阻变器件材料、结构的优化方法取得了阶段性的进展，可以归纳总结为电热调制、限定导电细丝位置及势垒调制等方法。

电热调制是模拟型阻变器件优化中最为常用的方法之一，其往往是通过阻变材料选取，以及在阻变材料与电极之间引入新的介质层等方式，来实现对阻变材料层电场分布和热分布的改变，多种非理想特性均可以利用这种方法得到改善。例如，Woo 等提出采用氧离子扩散激活能大（约 1.2eV^[132]）和电场加速因子小的 TaO_x 材料作为阻变材料层，以降低纵向电场的影 响，使氧离子更容易在局部温度和相互库仑力排斥的驱动力下横向移动^[133]，从而通过导电细丝宽度调制实现模拟阻变特性，并提升模拟型阻变器件的线性度和中间电导态数目（图 5-10）^[127]；Wu 等提出在 HfO_x 材料体系的阻变器件中引入热增强层（thermal enhanced layer, TEL），通过热导率低材料降低热扩散，将电流产生的热效应更多地限制在阻变材料

层，从而诱导产生多条弱的导电细丝，实现模拟阻变特性^[42]。在此基础上，通过调节热增强层的电阻率构建电热调制层（electro-thermal modulation layer, ETML）来改变器件内置电场，降低施加在器件上能量的非线性，从而实现在连续电导调制过程中具备良好的线性（图 5-11）^[134]。

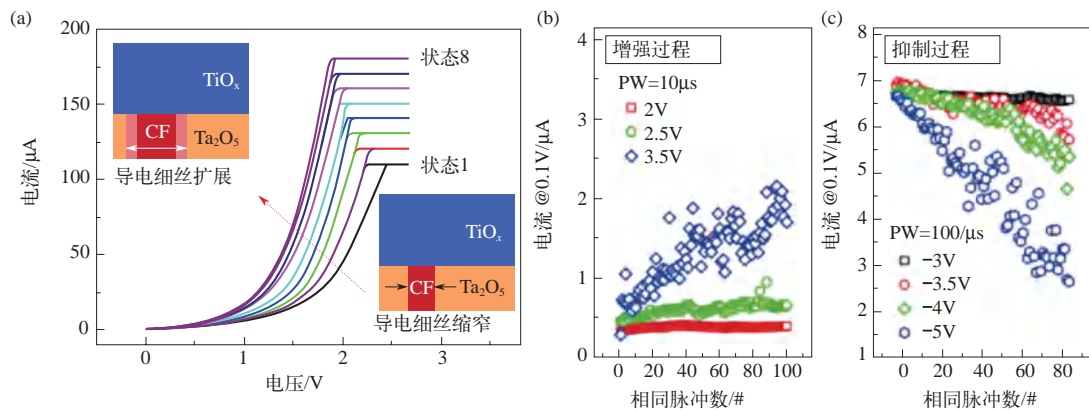


图 5-10 (a) Ta₂O₅ 材料弱化纵向电场强度，增强热效应实现导电细丝宽度调制；
(b) 在 Set 过程和 (c) 在 Reset 过程实现线性的连续电导调制特性^[127]

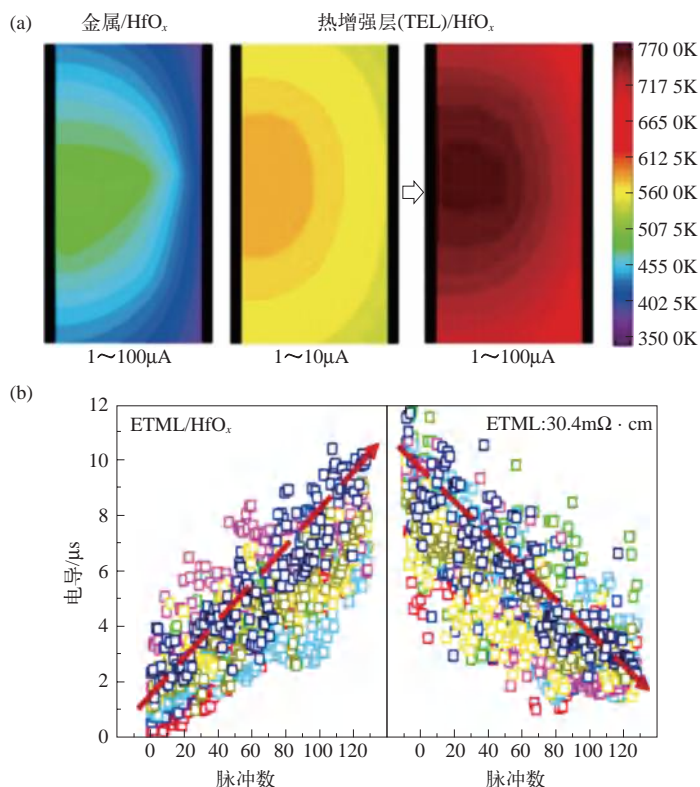


图 5-11 (a) TEL 层增强阻变介质层热效应^[40]；
(b) ETML 层改善阻变器件内部电场，实现线性连续电导调制^[134]

限定导电细丝位置是优化忆阻器的另一种重要手段，其往往是通过制造尖端效应、预定义导电通道位置以及缺陷诱导等方式，使导电细丝的位置、形貌获得一定的约束。例如，Shin 等提出采用金字塔状凸起的下电极，使阻变材料层形成局部尖峰电场，限定导电细丝生成的起点，实现了对器件操作电压一致性的改善（图 5-12）^[135]。S. Choi 等提出在 Si 底片上外延单晶 SiGe 作为阻变介质，通过缺陷选择性刻蚀使外延 SiGe 中的线位错形成分立的导电通道，预定义了导电细丝路径，从而使 Ag 导电细丝在阻变过程中沿这一通道进行生长，实现了良好的器件一致性和模拟阻变特性（图 5-13）^[136]。Wu 等提出采用均匀掺杂的方式提高模拟型阻变器件的一致性^[137]。阻变材料中初始的氧空位分布会直接影响导电细丝的数目和位置^[40]，多条导电细丝及更均匀的导电细丝分布有利于降低单条导电细丝导致的强随机性，因此通过均匀掺杂可以降低器件间的差异性。通过采用原子层沉积工艺在 HfO₂ 中原位掺杂 Al 元素，将 Al 元素作

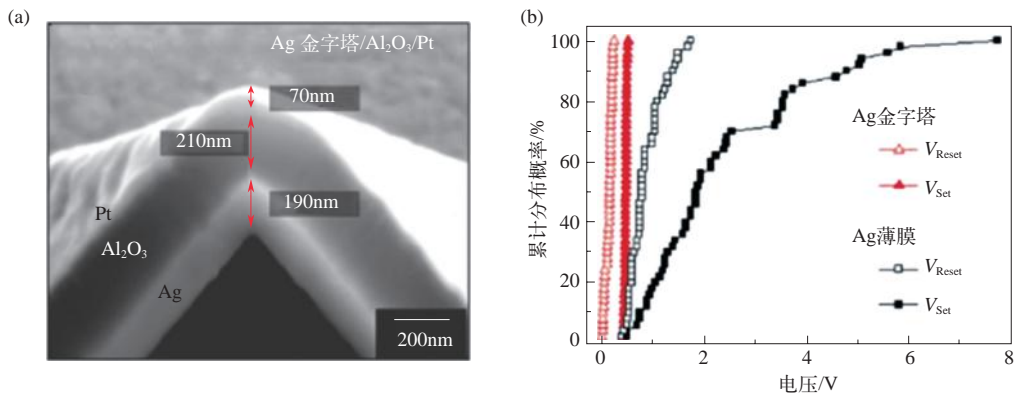


图 5-12 (a) 金字塔状凸起下电极及阻变器件结构的扫描电子显微镜图；
(b) 器件操作电压的统计分布，金字塔状凸起下电极较薄膜状下电极的操作电压一致性得到了明显改善^[135]

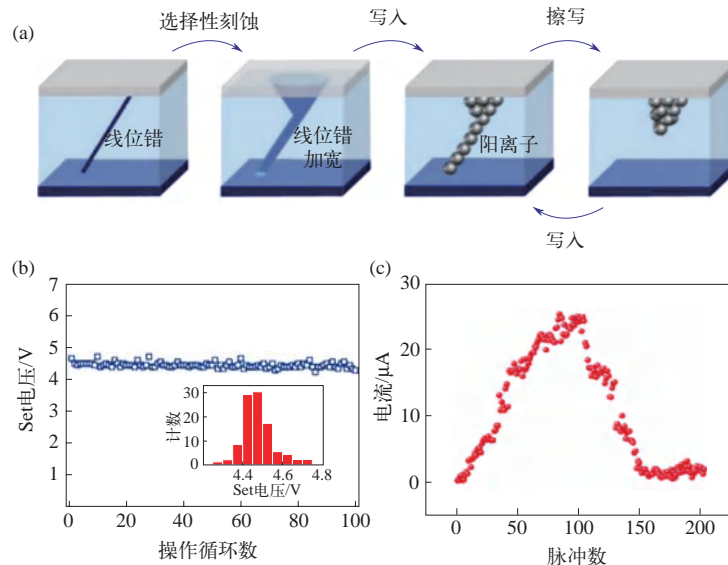


图 5-13 (a) 通过 SiGe 位错限定导电通道位置、形貌；
(b) 良好的操作电压一致性；(c) 连续电导调制特性^[136]

为诱导导电细丝形成的缺陷来实现均匀分布的多条导电细丝。优化后的器件经过相同脉冲数的电学激励后，其电导分布更加集中，模拟型阻变器件一致性得到了改善（图 5-14^[137]）。

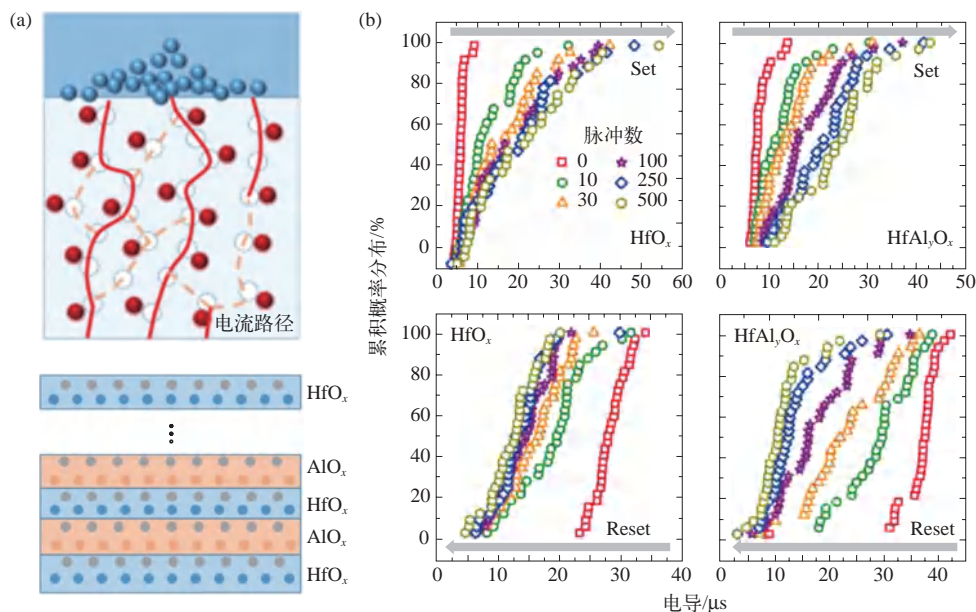


图 5-14 (a) 氧空位均匀分布诱导多条导电细丝及其均匀分布，原子层沉积工艺实现 Al 元素的原位掺杂；
(b) 相同脉冲操作条件下，连续电导调制一致性的改善^[137]

势垒调制是优化阻变器件可靠性的主要方法之一，其往往是通过提高离子/空位的扩散势垒、形成氧空位浓度集中的导电细丝等方式降低离子/空位扩散的概率，从而提高器件的鲁棒性。松下公司的 Wei 等提出导电细丝的尺寸对保证阻变器件可靠性具有关键作用，并提出通过 Forming 电压形成大尺寸的导电细丝^[116,138]，随后 Hayakawa 等进一步提出通过侧壁保护将导电细丝集中约束在器件中间的位置^[119]，并综合上述理论，最终实现了 1bit 的高保持特性。Huang 等提出在 HfO₂ 中掺杂提高氧空位迁移势垒的元素以及避免 HfO₂ 结晶来改善保持特性^[139]，在 Zhao 等随后的研究中通过阿列纽斯方程 (Arrhenius Equation) 证实了其能够在 3bit 量化的情况下，满足存储器 85℃、10 年的行业标准^[140]。Yeon 等提出采用 AgCu 合金作为活性电极及导电细丝的材料来提高器件的可靠性。相较于 Ag，Cu 在 Si 中具有更快的扩散速度，并可以在 Si 晶格间隙中稳定下来。当 Ag 随后迁移过来时，Cu 作为骨架与 Ag 结合形成稳定的团簇，从而抑制 Ag 后续的自发扩散，这一研究使基于金属导电细丝的模拟型阻变器件的保持特性提升到 600s 以上^[141]。值得说明的是，当前关于模拟型阻变器件可靠性的研究仍停留在 1~3bit 的阶段，更细精度乃至纯模拟特性的研究及优化方法尚比较匮乏。

除了上述电热调制、限定导电细丝位置、势垒调制三种主要的器件、材料优化方法之外，还有一些研究基于器件结构和编程方法的协同设计对器件特性进行优化。例如 Moon 等提出了一种新的“1T-2R”器件结构，将模拟型阻变器件和一个电阻串联，并将其并联到晶体管的栅端，通过模拟型阻变器件和电阻的分压决定施加在晶体管栅端的电压。基于这种结构，由模拟型阻变器件电阻变化产生一较小的分压变化便能够调制晶体管的栅压，使源漏电流显著

增加，由此实现了整体结构大于 100 倍的动态范围^[142]。

5.3 我国在忆阻器领域的学术地位及发展动态

经过近 20 年的发展，在国内外学者的共同努力下，忆阻器及其存算一体技术的诸多方面取得了突破性进展，包括忆阻器器件设计、特性优化方法、忆阻器存算一体技术架构的构建，以及完整的功能仿真、芯片系统构建等，直接验证了忆阻器存算一体技术在性能、算力上的优势。在这些突破性进展中，我国研究人员在该领域的各个层面均做出了突出贡献，本章将从忆阻器器件及其存算一体技术两大方面，概述我国在忆阻器存算一体技术领域的学术地位及发展动态。

5.3.1 我国忆阻器的学术地位及发展动态

国内忆阻器研究主要集中在高校学术研究团体，包括北京大学黄如院士课题组，中国科学院微电子所刘明院士课题组，清华大学钱鹤、吴华强教授课题组以及华中科技大学缪向水教授课题组等。从材料特性探索、忆阻器机理分析、器件结构优化方法到后道工艺异质集成，形成了系统的研究体系和理论，并在不断地完善、发展。

国内研究机构报道的忆阻器在器件综合特性上整体达到国际先进水平，部分器件特性及工艺先进度甚至达到了国际领先（表 5-3）。例如，中国科学院微电子所报道的基于 TaO_x 材料体系的忆阻器，是首个与 14nm 先进工艺节点 FinFET 异质集成的忆阻器器件^[146]；清华大学报道的基于 HfO_x 材料体系的忆阻器，在多节点工艺覆盖及模拟阻变特性上取得了相对领先优势。然而，除台湾省的 TSMC 外，国内产业界相关研究机构针对忆阻器的研究进展整体不及国外，导致了国内忆阻器产业化应用相对落后。

表 5-3 国内外主要忆阻器器件特性指标对比^[36,42,120,121,124,143-145]

项目	研究机构及学术界				研究机构及产业界		
	中国	中国	美国	美国	中国台湾	美国	日本
报道地区	清华大学	中国科学院	斯坦福大学	麻省大学	台积电	英特尔	松下
报道机构	TiN/TEL/HfO ₂ /TiN	TaO _x	TiN/Ti/HfO ₂ /TiN	Ta/HfO ₂ /Pt	Ti/HfO _x /TiN	Ta/TaO _x /Ir (or Pd)	Ir/Ta ₂ O ₅ /TaO _x /TaN
材料体系	1T-1R	1T-1R/ 2T-1R	1T-1R	1T-1R	1T-1R	1T-1R	1T-1R
器件结构	28/40 ~ 110/130nm (14nm 在研)	14nm	130nm	2μm	40nm	22nm	40 ~ 180nm
工艺节点	芯片集成	芯片集成	芯片集成	芯片集成	芯片集成	Wafer 阵列测试	芯片集成
技术成熟度	128/analog	—	5	32	2 ~ 4	—	2/analog
模拟电导态数							

	研究机构及学术界				研究机构及产业界		
开关比	50	4.6/750	20	约 20	约 30	约 10	约 20
开关功耗	约 1pJ/bit	—	10pJ/bit	约 100pJ/bit	—	—	—
开关速度	< 50ns	< 5ns	50ns	100ns	100ns	—	100ns
操作电压 Set/Reset	1.6/1.5V	0.8/1.2V	1.55/2.5V	1.3/3.05V	1.1 ~ 1.9 / 2.6 ~ 3.0V	—	2/1.5V
保持特性	> 10min(@125°C) > 10 ⁴ (@175°C)	> 200s	> 10年 (基于动态地址重映射)	> 10 ⁶ s(@25°C) > 10 ⁴ s(@150°C)	> 10年 (@85°C)	> 10年 (@85°C)	> 10年 (@85°C)
耐擦写特性	> 10 ⁷ (阻变窗口调节可达 > 10 ¹²)	—	—	>10 ¹¹	> 10 ⁴	> 10 ⁴	> 10 ⁵

尽管忆阻器特性优化及机理分析取得了阶段性进展，但由于其存在的非理想特性和复杂的物理机制，国内外针对忆阻器器件层次的研究目前仍更多地聚焦在明晰忆阻器电导调制机理、探索器件优化方法等。例如，在 2021 年《自然·通讯》的最新研究报道中，刘明院士课题组借助高分辨率透射电镜表征了基于 Pt/HfO₂/Pt 材料体系的忆阻器在初始状态、低阻态、高阻态时的 HfO₂ 晶相状态，给出了忆阻器电导调制过程中非晶 HfO₂ 材料发生晶相变化的直接证据，并提出了以 h-Hf₆O 为导电细丝的断裂、形成，m-HfO₂ 和 t-HfO₂ 为壳层的相态转变，实现忆阻器高、低阻态间电导切换的核-壳 (core-shell) 结构 (图 5-15) [147]，为业内进一步理解忆阻器工作机制提供了新的理论模型和实验证据。

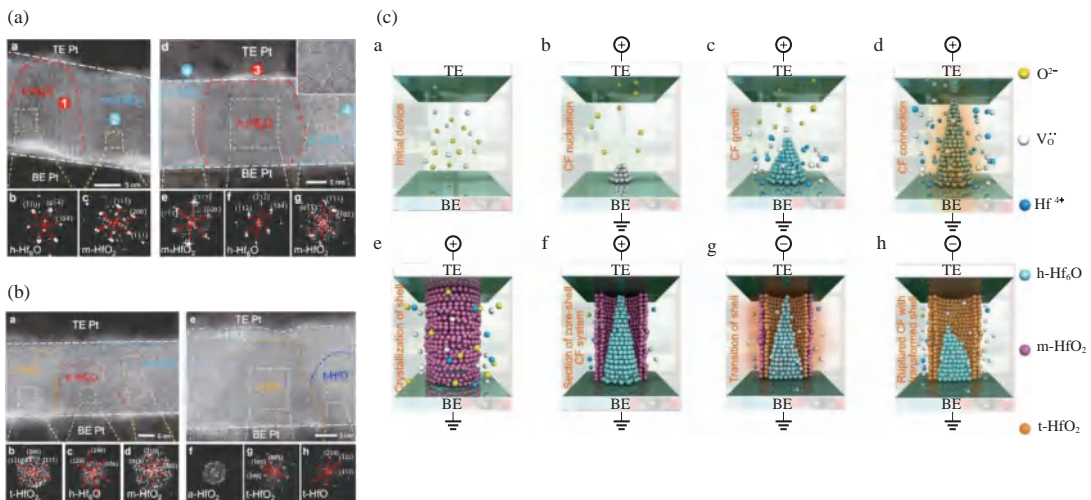


图 5-15 基于 Pt/HfO₂/Pt 材料体系忆阻器晶相转变 HRTEM 表征及对应的核-壳 (core-shell) 结构 [147]

(a) 忆阻器高电导态晶相分布；(b) 忆阻器低电导态晶相分布；(c) 忆阻器低电导态晶相分布

此外，在 2022 年《先进·科学》的研究报道中，华中科技大学缪向水教授将类超晶格结构的概念引入了忆阻器器件优化 [148]。该工作从避免导电细丝突变式形成、断裂的角度出发，通过在忆阻材料介质中构建不同氧化物交替生长的类超晶格结构 [图 5-16 (d)]，使氧离子

的迁移势垒呈现短周期性变化 [图 5-16 (b)], 进而实现导电细丝逐渐、可控式生长 [图 5-16 (c)], 最终达到了使忆阻器件具备双向模拟阻变的能力 [图 5-16 (e)], 为忆阻器器件优化方法设计提供了新的思路和理论依据。

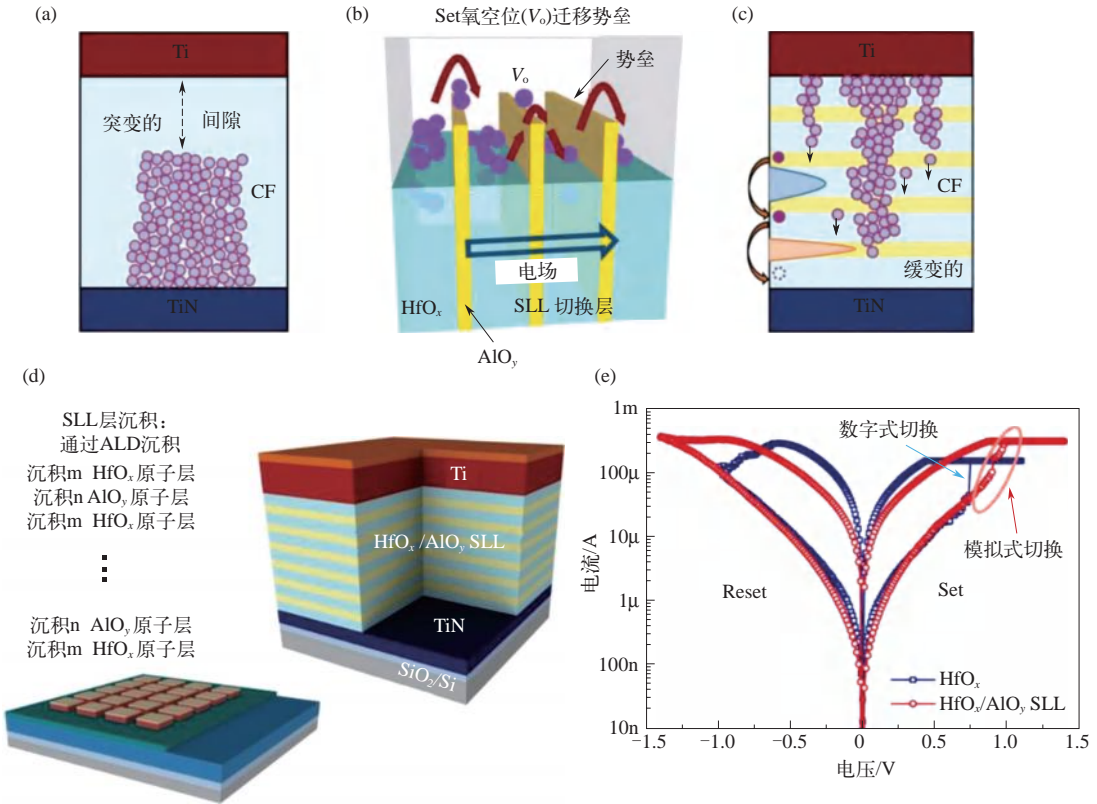


图 5-16 类超晶格结构改善器件的模拟阻变特性^[148]

5.3.2 我国基于忆阻器存算一体技术的学术地位及发展动态

在基于忆阻器存算一体技术上, 国内外的相关研究主要瞄准神经网络、信号处理与机器学习的应用方向, 并随着相关技术的积累, 如忆阻器配套电路、架构的开发设计、应用功能的定制化需求明确等, 逐步由软件仿真向硬件验证发展。从神经网络应用来看, 我国研究人员在前馈神经网络、循环神经网络及其他神经网络基于忆阻器的实现上取得了一定的工作成果 (表 5-4), 体现出了与国际水平相当的技术积累, 部分研究成果取得了当时国际领先的水平。例如, 清华大学钱鹤、吴华强教授课题组于 2020 年《自然》的研究报道中, 实现了国际首款基于多阵列忆阻器的完整存算一体系统, 验证了基于忆阻器的完整存算一体系统的性能优势。我国研究人员在信号变换及机器学习领域同样取得了一定的成果, 包括离散傅里叶变换、K 近邻算法等 (表 5-5), 整体研究进展紧跟国际水平。

由于目前基于忆阻器存算一体技术仍处于发展初步阶段, 多数应用功能仍停留在原型机阶段, 应用功能的多样性及忆阻器独特的特性对于架构、电路设计提出了多元化、定制化的

需求，因此国际上在这一领域仍处于技术积累阶段。国内的科研工作者通过探索不同应用功能基于忆阻器的实现方式，以及拓展忆阻器存算一体技术功能的丰富性，打下坚实的技术基础。例如，在 2022 年《自然·通讯》研究报道中，香港大学李灿教授课题组实验验证了记忆增强神经网络中的所有不同结构都可以在忆阻器交叉阵列结构中实现^[149]；在 2022 年《先进·材料》报道中，清华大学钱鹤、吴华强课题组构建了“突触-树突-胞体”全忆阻器实现的神经网络，通过基于忆阻器的“树突”器件的引入，提出了基于忆阻器实现信号处理的降低功耗、提高能效的新思路^[150]等。

表 5-4 国内外基于忆阻器实现的神经网络应用功能

网络	算法	地区	研究进度	器件规模	演示应用
前馈神经网络	感知机	美国 ^[51]	硬件阵列	12×12	字母三分类
	感知机	中国 ^[79]	硬件阵列	128×8	人脸三分类
	多层感知机	美国 ^[151]	硬件阵列	500×661	手写数字识别
	卷积神经网络	中国 ^[38]	硬件阵列	16k	手写数字识别
循环神经网络	长短期记忆网络	美国 ^[47]	硬件阵列	128×64	回归预测、步态分类
	储备池计算	美国 ^[152]	硬件阵列	32×32	语音数字识别、混沌序列预测
	储备池计算	中国 ^[153]	硬件阵列	64×5	混沌序列预测、手写字母识别
其他神经网络	生成对抗网络	中国 ^[154]	硬件阵列	128×8	手写数字生成
	脉冲神经网络	美国 ^[155]	硬件阵列	1.4M	手写数字识别
	脉冲神经网络	日本 ^[120]	硬件阵列	1.48M	手写数字识别
	脉冲神经网络	美国 ^[156]	软件仿真	—	—
	脉冲神经网络	中国 ^[157]	软件仿真	—	手写数字识别

表 5-5 国内外基于忆阻器实现的信号处理与机器学习应用功能

功能	算法	地区	研究进度	器件规模	演示应用
信号变换	离散傅里叶变换	中国 ^[158]	硬件阵列	16k	CT 医学影像重建
	离散余弦变换	美国 ^[44]	硬件阵列	128×64	图像压缩
	离散余弦变换	美国 ^[44]	软件仿真	128×64	图像压缩
信号编码	压缩感知	瑞士 ^[159]	硬件阵列	> 1M	图像压缩与恢复
机器学习	主成分分析	美国 ^[49,50,160]	硬件阵列	9×2	肿瘤数据降维
	K 近邻算法	中国 ^[161-162]	软件仿真	—	手写数字识别

此外，基于三维结构忆阻器的存算一体技术同样得到了重要进展。在 2022 年《自然·电子》研究报告中，刘明院士课题组提出将二维忆阻阵列扩展到三维阵列以提高向量矩阵的运

算并行度、容量及密度，并基于所研发的三维垂直忆阻器（V-RRAM）构建了三维存算一体技术的架构及实现方案（图 5-17）。该实现方案具备一定的在其他三维忆阻器上使用的可扩展性，拓展了未来基于忆阻器存算一体技术在垂直结构的应用前景^[163]。

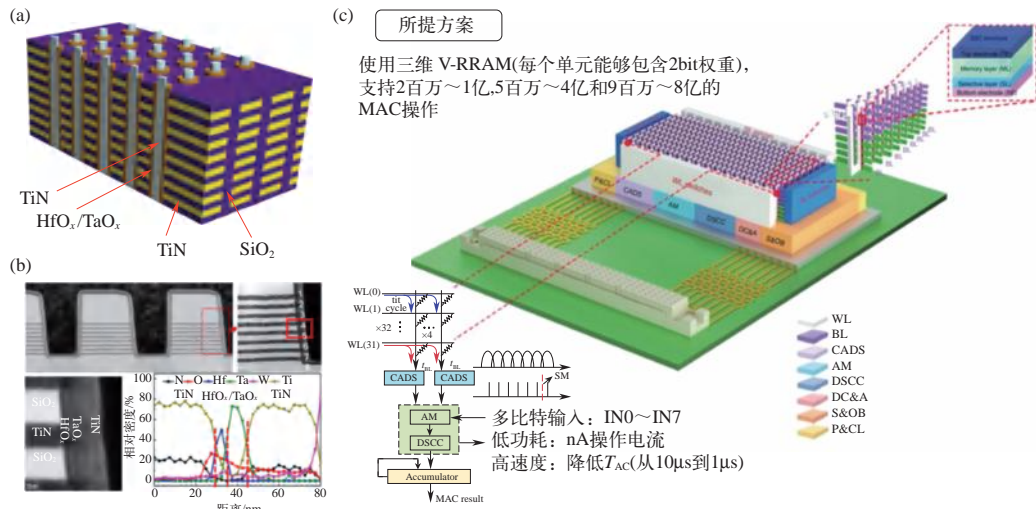


图 5-17 基于 V-RRAM 的三维忆阻器存算一体技术

- (a) V-RRAM 器件结构示意图；(b) V-RRAM 器件结构 TEM 图及 EDX 元素表征；
(c) 基于 V-RRAM 的三维存算一体架构方案

除传统基于忆阻器存算一体的技术外，基于忆阻器的感存算一体技术同样受到了国内研究人员的关注，多模态忆阻器及新型调控机制的引入，有望进一步拓展忆阻器的应用场景。在 2022 年《先进·材料》和《自然·电子》研究报告中，北京大学黄如院士课题组分别基于 ZnO 光电晶体管^[164]和 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 二维材料^[165]构建了光电子突触，并分别探究二者电、光刺激下的突触可塑性和动态特性，实验证实了多模态忆阻器构建的可行性及其高效性，推进了基于忆阻器感存算技术的发展（图 5-18）。

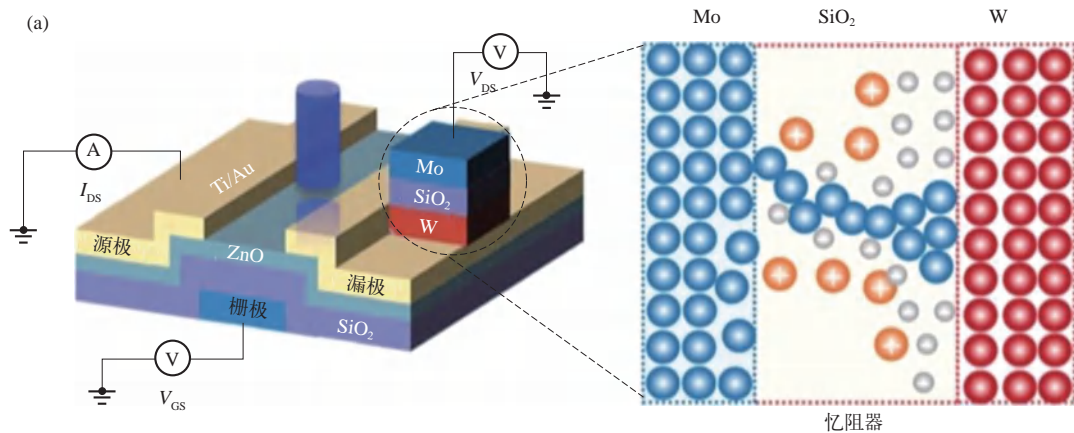


图 5-18

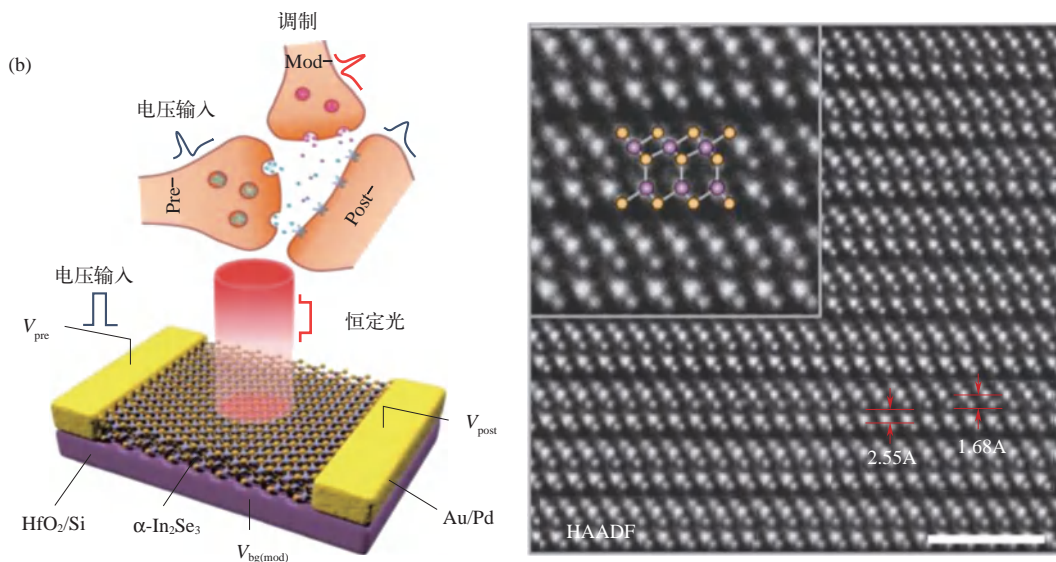


图 5-18 (a) 1 光电晶体管-1 忆阻器 (1PT-1R) 结构示意图^[164]; (b) 基于 α - In_2Se_3 的异构突触、实验装置及不同多传感架构示意图, 其中光 / 背栅电压作为第三端进行突触可塑性调制^[165]

5.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

在过去 10 余年间, 作者围绕忆阻器及存算一体应用开展了自下而上的跨层次协同研究, 打通了忆阻器材料选取、器件制备、异质集成、电路设计、芯片系统构建的完整流程, 分别在忆阻器器件设计与模拟阻变器件调控, 忆阻器可靠性机理与建模表征框架, 忆阻器存算一体电路与架构设计, 以及忆阻器存算一体芯片与系统研制等层次, 取得了重要的研究进展。

(1) 忆阻器器件设计与模拟阻变器件调控 揭示了精确调控忆阻器中离子运动的新机制, 设计了融合热交换层和叠层结构阻变层的新器件结构, 提出了界面工程方法改善阻变层局域温度和电场分布均匀性, 抑制了传统忆阻器的离散性和不稳定性, 解决了多值阻变和可靠性难以兼顾的难题, 研制了具有优良模拟阻变特性的存算一体器件 (图 5-19)。

① 发现了电热效应与忆阻器模拟阻变的内在联系, 揭示了精确调控忆阻器中离子运动的新机制。结合微观物性表征、模型仿真等手段, 澄清了电热效应对模拟型阻变器件阻变过程中氧空位分布及演化的作用机理, 并首次明晰了氧空位分布及其演化对器件模拟阻变特性的影响, 包括: 增强阻变过程中阻变介质内的温度, 可以诱导形成均匀的氧空位分布; 调节阻变过程中器件内部电场强度, 有助于避免氧空位在局部高电场下的快速迁移; 提升阻变介质层中初始的缺陷分布均匀性, 能够促进电热效应诱导形成的氧空位分布更加均匀, 有利于进一步提高器件的模拟阻变特性。

② 提出了融合热交换层和叠层结构阻变层的新器件结构设计, 获得了综合性能优异的忆阻器器件。在模型机理研究的基础上, 提出通过界面层调制的学术思想来优化忆阻器性能, 通过调控界面层的热导率, 提升阻变过程中阻变介质内的温度, 达到与减小系统转变激活能相同的效果, 获得可控的多值阻变特性; 在保持过程中, 介质内部温度回归室温, 实现优越的

阻值稳定性，设计了 TaO_x/HfO₂ 多层结构，成功破解了多值调制的可控性与阻值稳定性兼得的难题；进一步提出电热调制层思想，结合适当材料的选取，实现了对导电通道区域内原子迁移调控能力的提高，大幅提高了忆阻器连续电导调制的线性度。基于上述研究，制备出了高性能的忆阻器器件，该器件具备双向电导连续可调，非线性度、电导离散性、功耗小等优异的模拟阻变特性以及良好的器件可靠性，同时与 CMOS 工艺兼容，具备尺寸微缩至 5nm 以下的潜力。

这一研究成果，在科学上是基于忆阻器存算一体技术在忆阻器阻变介质层和阻变功能层设计策略上的创新，为解决忆阻器离散性和不稳定性高，多值阻变和可靠性难以兼顾的瓶颈难题提供了重要的科学依据；在应用上，该方法已经成为忆阻器材料优化的主流方法之一，为兼顾忆阻器离散性和可靠性提供了创新方法，为实现高性能忆阻器制备，推进忆阻器产业化应用奠定了科学依据和技术基础。

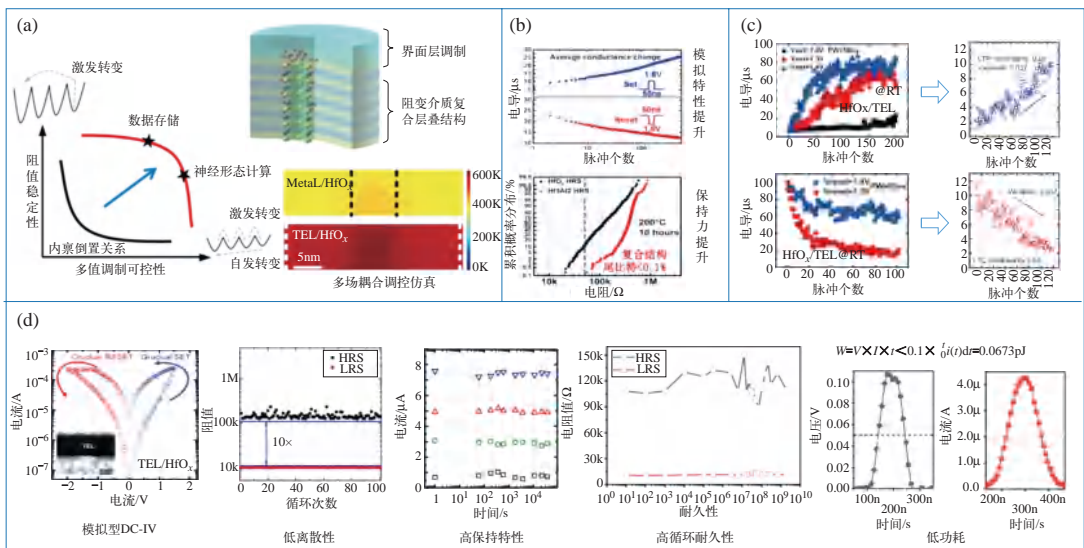


图 5-19 高性能忆阻器的研究路径及综合器件特性

(a) 忆阻器研究思路；(b) 阻变性能提升；(c) 非线性优化；(d) 高性能忆阻器综合器件特性

(2) 忆阻器可靠性机理与建模表征框架 厘清了忆阻器可靠性退化的内在机理，揭示了多条弱导电通道的演化与多阻态调制之间的关联规律，构建了忆阻器件表征与建模的系统框架，首次建立了阵列级数据保持与耐擦写特性的集约模型，提出了器件精细编程方案，将循环次数提升了 4 个数量级以上（图 5-20）。

① 厘清了忆阻器可靠性退化的内在机理，揭示了多条弱导电通道的演化与多阻态调制之间的关联规律，构建了忆阻器件表征与建模的系统框架。针对基于多条弱导电细丝的多值忆阻器，揭示了高温下氧空位连续多次无规则跳跃的退化机制，进而通过物理推导和实验观测，揭示了不同阻态下多条弱导电细丝形貌演化产生的类布朗运动规律；提出了多值忆阻器基本可靠性评估的参数及量化方法，提出了可靠性退化对片外、片上训练影响的量化方法，进而建立了囊括机理—器件—应用的多层次可靠性分析与评估框架。

② 揭示了阵列级数据保持与耐擦写特性，建立了非理想效应及可靠性的完善集约模型。首

次对多阻态忆阻器阵列规模的长期保持特性和耐久性进行了表征及退化模型构建，创新性地提出了器件精细编程方法，实现了大于 10^{11} 的电导权重更新。提出了能够比传统单器件模型更加精确描述保持特性退化的多单元模型，进而建立了一套完善精确的，能够描述器件非一致性、电流 - 电压非线性、编程非线性与非对称性及操作电压敏感性等一系列非理想效应及可靠性的集约模型。

这一研究成果，在科学上是基于忆阻器存算一体技术在忆阻器可靠性表征及建模评估方法上的创新，为深入理解忆阻器可靠性退化机理，控制和提高忆阻器的耐久特性，构建完善精确器件集约模型提供了重要科学依据；在应用上，该研究为评估和优化忆阻器的综合性能奠定了科学基础。

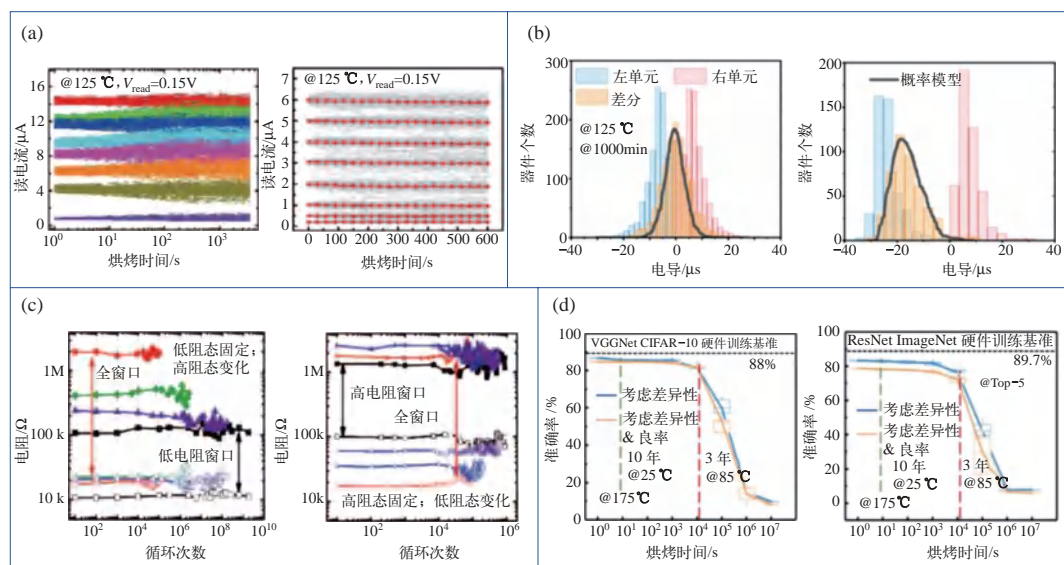


图 5-20 忆阻器可靠性表征与模型、仿真器构建

(a) 高温加速下的器件保持特性测试；(b) 差分单元模型准确预测阵列级电导保持特性退化；

(c) 不同阻变窗口下的耐久性退化测试；(d) 存内计算仿真器模拟系统保持特性

(3) 忆阻器存算一体电路与架构设计 提出了低误差忆阻器电路设计方法，设计了融合性阵列存算一体架构与新型源线限流结构，建立了忆阻器和 CMOS 电路的协同设计方法，提出了器件电导精确调制策略，解决了忆阻器固有非理想特性和电路寄生参数导致计算准确率降低的难题，在国际上首次通过忆阻器阵列在线学习实现人脸识别功能，率先验证了忆阻器存算一体架构的可行性和性能优势（图 5-21）。

① 提出了“差分电阻”“窗口加强”等阵列基本单元设计的新方法。提出“差分电阻”的设计思想，设计了以 $2T-2R$ 为基本单元的阵列电路结构，将源线钳制在一个固定电压，并在两条位线上分别加高于和低于该固定电压的读电压，从而在源线上自然实现求差过程，实现了负权重到阵列的映射，有助于降低源线电流、降低计算功耗、抑制导线压降的影响、增大阵列规模。提出了“窗口加强”设计思想，通过进一步强化编程，提高差分电阻之间的窗口，解决了忆阻器阻值漂移造成的误码问题，实现了原始位误码率低于 6×10^{-6} ，比此前国际最好水平减小两个数量级。

② 提出了低误差忆阻器电路的设计方法，建立了融合性阵列存算一体架构与新型源线限流结构。在写电路方面，创新源线限流设计，通过源线串联的电流镜对忆阻器编程过程进行

更有效的限流，消除了晶体管性能波动带来的忆阻器阻值离散性问题，提升了器件良率。在读电路方面，针对神经网络的特点，设计了一种精度可配置的模/数转换电路（ADC），可根据不同的网络应用随时改变 ADC 精度，实现速度和准确率的协同优化。

③ 提出了具有全并行能力的新型交叉阵列结构，提出了器件电导精确调制的新策略。通过字线结构对晶体管栅极的有效控制，优化了器件线性度和器件间的一致性。提出简易的“单边校验”操作方法，显著增强了权重更新的精确度。提出符号反向传播的神经网络片上训练算法，结合动量机制和方向更新策略，有效解决了器件操作的波动性导致的训练算法不收敛问题。在所研制的 1k 规模忆阻器存算一体阵列中，首次通过阵列在线学习实现人脸识别功能，达到与现有 CPU 接近的识别率，相较于传统架构的 Intel Xeon Phi 处理器，具有 1000 倍以上的能效优势。

这一研究成果，在科学上是基于忆阻器存算一体技术在阵列结构、电路设计上的创新，为解决忆阻器固有非理想特性和电路寄生参数导致计算准确率降低的难题，实现高精度、高效率的忆阻器阵列结构和外围读写电路设计提供了重要的科学依据；在应用上，2T-2R 阵列结构及电导精确调制策略已经成为主流忆阻器阵列、电路设计的基本构架之一，为忆阻器的存算一体系统构建奠定了理论和技术基础。

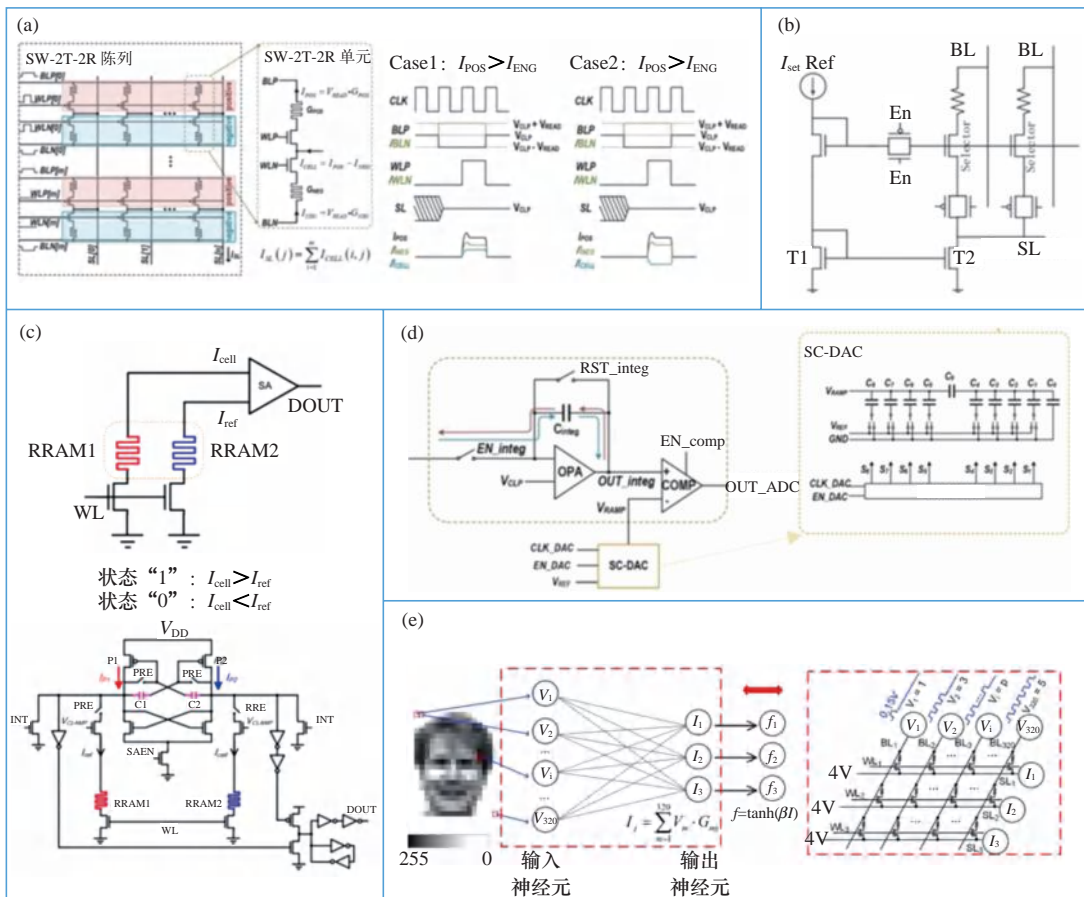


图 5-21 忆阻器存算一体电路与架构设计

- (a) 2T-2R 阵列结构与操作时序；(b) 源线限流设计；(c) 忆阻器差分放大电路；(d) 可调精度数模转换电路；
- (e) 人脸识别全并行交叉阵列结构

(4) 忆阻器存算一体芯片与系统研制 首次提出了由片外压力训练和片上自适应训练组成的混合训练框架，厘清了神经网络各层对系统精度的影响规律，提出了在训练中引入系统误差模型和原位更新关键层权重的方法，显著提升了存算一体系统的精度。研制了国际上首款忆阻器多阵列存算一体系统和首颗全系统集成的存算一体芯片，完成多层卷积神经网络时能效比英伟达 GPU 高 110 倍（图 5-22）。

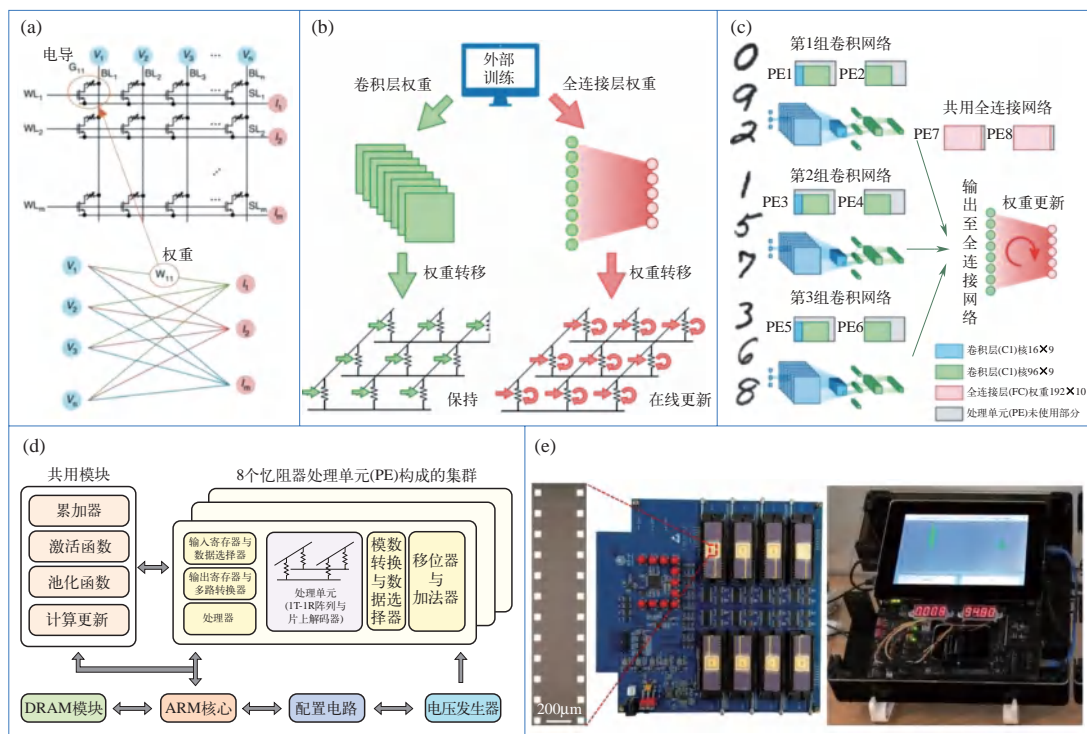


图 5-22 忆阻器多阵列存算一体系统及其架构

(a) 忆阻器交叉阵列；(b) 混合训练算法；(c) 空间并行机制；(d) 存算一体系统架构；
(e) 存算一体处理单元与系统

① 提出了混合训练算法、阵列空间并行机制等存算一体系统构建的新方法，建立了一套端到端的存算一体系统仿真器。在算法上提出了在片外训练实现权重部署之后，再在片上训练最后一层全连接层权重的混合训练算法，以自适应弥补的方式有效克服了阵列中器件阻值漂移的影响，实现了存算一体系统的高准确率。在架构上提出了将相同卷积核编程到多组忆阻器阵列中，通过硬件并行加速卷积计算，克服了神经网络跨层的速度失配难题。在系统上建立了一套端到端的存算一体系统仿真器，包含神经网络映射、芯片架构设计、器件和阵列的物理抽象模型，实现了存算一体器件到算法的协同设计，为全硬件存算一体系统的构建打下了坚实的基础。

② 实现了基于忆阻器存算一体系统 / 芯片的构建，是国际上首款忆阻器多阵列存算一体系统和首颗全系统集成的存算一体芯片，综合性能国际领先。所研制的存算一体系统能够高效运行卷积神经网络算法，在手写数字集上实现与软件相当的准确率，实现能效较英伟达 Tesla V100 图形处理器芯片 (GPU) 有两个数量级的提升，大幅提升了系统算力。所研制的

首颗全系统集成的忆阻器存算一体芯片，包含了输入/输出、读/写、控制、激活函数、反传更新等全部外围电路，可配置不同的多层神经网络，在图像识别任务中实现了 78.4TOPS/W 的能效和 95% 的识别准确率。

这一研究成果，在科学上是基于忆阻器存算一体技术在硬件算法、网络架构上的创新，为解决忆阻器自身非理想特性、神经网络跨层误差累计及速度失配等瓶颈问题，构建完整存算一体系统提供了重要的科学依据；在应用上，该成果已经成为忆阻器存算一体系统构建的主流方法之一，被国内外研究小组广泛跟踪和采用。

5.5

忆阻器存算一体技术近期研究发展重点

国际上，对基于忆阻器的存算一体架构的研究仍处在初级阶段。在器件优化和材料工程方面，不论是哪种工作机制的器件，都仍存在一些非理想效应，尚不能完全满足应用的需求，实现真正产业化还有一定距离。目前完成的应用演示仅局限在较为简单的算法，对于复杂但实用的深度学习算法（如 ResNet50、YOLO 等）仍处于仿真验证阶段。就目前器件优化和应用演示的研究进展来看，我国基于忆阻器的类脑计算领域在国际上已经占有一席之地，在领域内的进一步发展可以从以下几个角度开展。

① 在器件优化方面，综合特性优异的器件仍是研究人员需要攻克的重点。包括开发基于新材料、结构的忆阻器器件，深入理解现有忆阻器器件的工作机理，综合优化器件电导调制的线性度、对称性、开关比、保持特性和耐擦写特性等。此外，要进一步探索忆阻器的三维集成技术，从而进一步提高集成密度和功能多样性，为未来探索复杂神经网络应用打下基础。另外，如何充分发挥忆阻器本身模拟计算的优势，结合具有感知功能的器件或开发多模态忆阻器，实现感存算一体也是一种非常有吸引力的发展方向。

② 在电路设计方面，现有交叉阵列结构和外围电路等还有很大优化空间。首先，互连线、寄生电阻压降（IR drop）问题严重限制了单个阵列的大小，尤其是在先进工艺节点下会更加严重。由 1T-1R 向 2T-2R^[166] 的交叉阵列结构的设计转变能够缓解 IR drop 问题的影响，构建更大的交叉阵列，但更高效的基本单元结构设计仍需进一步探索。其次，目前外围电路，例如模/数转换电路（ADC）和数/模转换电路（DAC）等的面积和能耗远超过忆阻器阵列，严重降低了存算一体架构本身的速度和能耗优势。因此需要进行器件、电路和架构的协同设计，包括高精度低功耗的 ADC 设计和高吞吐量的数据流方案等^[167]，探究器件、电路乃至应用的跨层次协同研究方法是充分利用忆阻器性能优势的发展重点。

③ 在芯片集成方面，为了进一步降低功耗、面积和延迟等，需要将包括数字和模拟转换电路、缓冲存储器、数字处理器等在内的所有功能模块与忆阻器阵列集成到一块芯片。除此之外，还需要设计灵活的架构与调度方案，在保证高能耗的前提下实现高算力与高灵活性，使芯片能够支持各种不同深度学习和复杂信号处理等任务。

④ 在产业发展方面，我国忆阻器产业较国外相对落后，可以参考 GPU 和 FPGA 等相对成熟技术的发展路径进行技术落地推进。同时应向国外先进研究机构借鉴、学习，加强芯片

制造厂、芯片设计厂和高校的合作，共同研发、制订目标、应用和推广。另外，要避免与成熟产品直接竞争，利用存算一体技术自身的优势，开拓新应用、打造新场景、吸引新用户、创造新市场。

5.6

忆阻器展望与未来

自 1971 年蔡少棠教授提出忆阻器概念，到 2008 年惠普（HP）将忆阻器与电阻切换器件联系起来，再到如今类脑计算与人工智能，将忆阻器作为仿生器件应用于存内计算等新型的计算范式，可以说是模型理论、材料科学、电子生物器件的不断演进，信息化时代人类对计算需求的变化，促进了忆阻器的长足发展。目前忆阻器主要最接近应用的方向是介于 DRAM 与 SSD 固态存储之间的存储级记忆体（SCM）、嵌入式非易失存储（eNVM）以及存算一体技术中的基本运算单元或传统计算中的硬件加速模块，与此同时，诸多革新性技术及潜在应用探索也在同步进行。

① 存储及存算一体技术。作为当前忆阻器应用的主要方向，与现有集成电路工艺兼容的 RRAM 与 PCM 的产业化落地，在近几年已经提上日程。包括台积电、英特尔、松下等半导体代工厂、存储器制造商，已经提供了面向 eNVM 的产品级技术支持。随着材料、结构设计、架构、电路补偿等技术的突破，现有忆阻器的非理想效应有望得以逐步克服，进而使其可以作为存算一体技术中的基本运算单元或传统计算中的硬件加速模块得以应用。此外，基于忆阻器及其他模拟型器件的模拟计算机体系的再次兴起可能会成为未来一大趋势，包括模拟计算架构、EDA 工具链、指令集的技术发展，以从根本上突破数字计算体系的现有瓶颈，应对愈发爆炸的信息处理需求。

② 革新性仿生技术。除存储、计算应用外，忆阻器同样有望在柔性电子、脑机交互、多模态感知系统等全新的技术领域应用。这得益于忆阻器的仿生特性以及部分忆阻器材料的生物兼容性，给予了其在生物学、医学、人机交互学中的诸多潜能，如人造神经元等。但其需要更长时间的研究探索，以及与更多交叉学科交流合作。

从国内外忆阻器研究的发展趋势来看，在高水平期刊及集成电路领域顶级会议的报道中出现了越来越多中国研究人员的工作，国内忆阻器相关的中小型企业开始逐步建立发展，国内围绕忆阻器的研究有望在世界范围内扮演愈来愈重要的角色。

参考文献



作者简介

席悦，清华大学集成电路学院助理研究员。2017 年毕业于西安交通大学微电子科学与工程系并获学士学位；2022 年毕业于清华大学集成电路学院获博士学位，同年加入清华集成电路学院任助理研究

员。从事忆阻器材料、器件、集成及神经形态应用等相关研究工作。

吴华强，清华大学集成电路学院教授，院长。长期从事新型存储器及基于忆阻器的存算一体研究，涵盖了器件、工艺集成、架构、算法、芯片以及系统等多个层次，先后承担“863 计划”、“973 计划”、重点研发计划和自然科学基金等多项重大科研项目，在 *Nature*、*Nature Nanotechnology*、*Nature Electronics*、*Nature Communications*、*Advanced Materials* 和 *IEEE EDL* 等学术期刊以及 IEDM、VLSI、ISSCC 等国际会议上发表论文 100 余篇，获美国授权发明专利 25 项，中国授权发明专利 32 项。

钱鹤，清华大学集成电路学院教授。在中国科学院微电子所期间曾从事 Si CMOS 工艺技术、Si CMOS/SOI 抗辐射电路和 GaN 微波功率器件等方面的研发工作，获得国家技术发明奖二等奖、北京市科技进步奖一等奖、中国科学院科技进步奖二等奖、政府特殊津贴等多种奖励。在三星半导体（中国）研究所工作期间曾负责多项智能手机和其他信息终端中的芯片应用解决方案的开发工作。加入清华大学后科研工作主要围绕忆阻器展开，包括面向嵌入式存储和安全认证的应用，以及基于忆阻器存算一体（CIM）芯片的研发等。

第 6 章

导电高分子材料

王献红

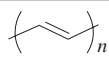
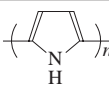
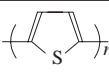
6.1 导电高分子材料的研究背景

导电高分子材料是一类分子主链由长程共轭结构单元组成的高分子材料。导电高分子材料属于本征型导电材料，分子链本身在化学或电化学掺杂后具有传输电子的能力，有别于常见的共混型导电材料，基体树脂（如橡胶、塑料）本身不能导电，只有与金属、碳基导电材料等导电组分混合才能实现电子导电。

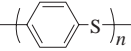

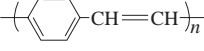
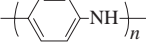
众所周知，传统的高分子材料，如聚烯烃、橡胶等，在通常状态下是绝缘材料，但是 1977 年 A. J. Heeger、A. G. MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 共同发现了聚乙炔的掺杂导电现象，不仅改变了高分子材料是绝缘体的概念，还开创了导电高分子研究的先河，三位科学家因此获得 2000 年诺贝尔化学奖。

继导电聚乙炔之后，研究人员相继开发了一系列本征型导电高分子材料，如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等，并逐步成为导电高分子研究的主流品种。目前典型导电高分子的化学结构和电导率区间如表 6-1 所示。

表 6-1 导电高分子的化学结构及其相应的电导率

名称	结构式	室温电导率 / (S/cm)
聚乙炔		$10^{-10} \sim 10^5$
聚吡咯		$10^{-8} \sim 10^2$
聚噻吩		$10^{-8} \sim 10^2$

续表

名称	结构式	室温电导率 / (S/cm)
聚苯硫醚		$10^{-16} \sim 10^1$
聚对苯撑		$10^{-15} \sim 10^2$
聚对苯撑乙烯撑		$10^{-8} \sim 10^2$
聚苯胺		$10^{-10} \sim 10^2$

导电高分子不仅具有金属或半导体的电子导电特性，同时兼具高分子材料的成型加工性和优良的力学性能，被认为是连接高分子材料与金属材料的桥梁和魔术师。导电高分子科学也因此成为 20 世纪 80 年代最热门的研究领域，当时对导电高分子材料最大的期望是将其发展成为轻质、高导电性能的导电材料，大规模取代电线、电缆，并在电磁屏蔽材料、抗静电材料方面获得应用。当然，除了导电性能，导电高分子材料具有独特的氧化还原性能，有望在二次电池正极材料、金属防腐材料等领域展现独特的应用价值。

尽管导电高分子材料未能像金属或半导体那样呈现广泛应用，但得益于世界各国科学家近 20 年来持续不断地创新研究，在电磁屏蔽材料、金属防腐材料、抗静电材料等领域也实现了规模应用，而且导电高分子材料的应用领域仍然在不断被发现，有望在储能电极材料、生物医用材料、可穿戴材料等多个领域大展宏图。

6.2

导电高分子材料的研究进展与前沿动态

导电高分子材料的巨大应用潜力吸引了国内大量科研人员快速开展相关研究，我国的导电高分子研究起始于 20 世纪 80 年代初期，时间上基本与国际同步。中国科学院长春应用化学研究所沈之荃、王佛松和钱人元等合作利用稀土催化体系成功地制备出高电导率的高顺式聚乙炔，随后发展出导电聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等多种结构的共轭高分子材料。鉴于导电聚乙炔的电导率在空气中不稳定的问题，导电聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等环境稳定的导电高分子成为主要研究对象。随着科研人员对导电高分子材料的认识不断加深，材料的结构 - 性能关系逐步阐明，已经明确认识到导电高分子材料难以像金属或碳基材料那样作为导电材料（如电线、电缆）单独使用，因此能否发掘导电高分子材料在导电性能之外的独特性能，成为继环境稳定特性后是否值得坚持导电高分子材料研究的又一大挑战。

值得欣慰的是，近 5 年来世界上导电高分子材料相关文献依然是每年超过 1000 篇，导电高分子材料已经跨越了前 20 年经历的材料合成、结构和性能表征的初级阶段，遵循应用价值取向已经成为当今导电高分子研究的准则，因此近年来导电高分子研究越来越集中到聚苯胺和聚（3,4-亚乙氧基噻吩，PEDOT）相关的应用领域，以下以聚苯胺和 PEDOT 为主，整理了近年来国内外在导电高分子材料方面的研究进展。

6.2.1 / 导电高分子材料的合成与掺杂

导电聚苯胺由于原料苯胺来源丰富、可溶液加工、电导率较高并具有独特的氧化还原性能，是国内外最受关注的导电高分子材料。聚苯胺早期以“苯胺黑”黑色染料而闻名，其合成最早可追溯到 19 世纪 60 年代，但是直到 A. G. MacDiarmid 重新开发导电聚苯胺以后，聚苯胺的合成、结构和性能开发才得到快速发展。聚苯胺的合成主要分为化学氧化合成和电化学氧化还原合成两大类，考虑到规模合成和聚合物分子链结构可控两个因素，化学氧化合成方法成为合成聚苯胺的主要途径。目前，在聚苯胺合成方面，采用化学氧化合成法可实现聚苯胺分子量的调控，从苯胺低聚物、超低分子量聚苯胺、高分子量聚苯胺，再到超高分子量聚苯胺均能实现可控合成。天津大学耿延候等巧妙地采用水/有机溶剂为介质，发展了超低分子量的聚苯胺（数均分子量 1000 ~ 3000g/mol）的简易合成方法，中国科学院长春应用化学研究所王献红等则采用低温和乳液聚合技术制备了数均分子量超过 100000g/mol 的高分子量聚苯胺，具有规整的 1,4- 头尾偶联结构^[1]。

聚苯胺的形貌控制一直是聚苯胺合成研究中的一大热点，其中最受关注的是纳米结构聚苯胺，中国科学院化学研究所万梅香等在该领域做出了重要贡献，实现了聚苯胺纳米球、纳米线、纳米棒、纳米管、纳米栅、星形、海胆形、树叶形及花形等不同形貌的纳米结构的稳定制备^[2]。

从聚苯胺的结构分析，本征态聚苯胺是绝缘的，中国科学院长春应用化学研究所王佛松等基于苯胺低聚物的结构解析结果，证明本征态聚苯胺是一类具有不同氧化态 1,4- 偶联的线性聚合物，不同氧化态的聚苯胺均可与相应的掺杂剂发生反应，对应的掺杂反应如图 6-1 所示，中间氧化态聚苯胺最为常见，也是聚苯胺最稳定存在的状态，可通过质子酸掺杂制备电导率最高的聚苯胺。不过，全氧化态聚苯胺的环境稳定性较差，须采用还原掺杂（如碱金属离子注入掺杂）才能得到较低电导率的聚苯胺。全还原态聚苯胺环境稳定性最差，须采用碘或氧气等掺杂剂进行氧化掺杂，但也只是能得到电导率较低的聚苯胺^[3]。

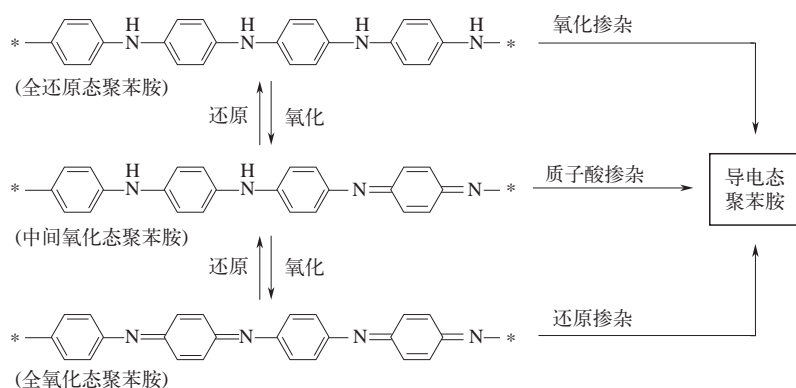


图 6-1 聚苯胺的不同氧化形态及其相互转化

在导电高分子的合成研究中，德国拜尔公司在 20 世纪 80 年代中期发明了一种聚噻吩衍生物，即聚(3,4-亚乙氧基噻吩) (PEDOT)，经过聚苯乙烯磺酸 (PSS) 掺杂后所得的导电聚

合物 (PEDOT/PSS, 其化学结构如图 6-2 所示) 可溶解于水中。新加坡国立大学欧阳键勇等发现, 通过溶剂、酸、表面活性剂、离子液体等进行二次掺杂, 可制备高电导率、透明的薄膜, PEDOT/PSS 也因此成为导电高分子领域的明星材料, 在防静电、可穿戴器件、光伏电池电极材料等领域具有广泛的应用前景^[4]。

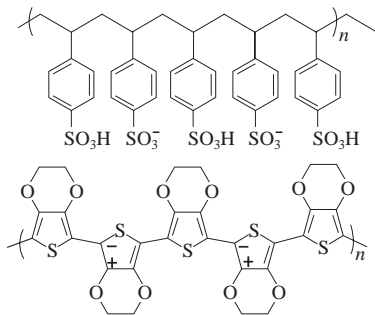


图 6-2 PEDOT/PSS 的化学结构示意图

6.2.2 / 导电高分子材料的成型加工

在聚苯胺的成型加工方面, 通常本征态聚苯胺的分子链刚性很强, 同时存在很强的分子间氢键, 使其仅溶于浓硫酸、*N*-甲基吡咯烷酮等少数强极性溶剂, 而掺杂态聚苯胺更是不溶, 无法成型加工。华南理工大学曹镛等研究发现, 对阴离子诱导可以解决导电聚苯胺可溶性差的难题, 1992 年与 A. J. Heeger 合作解决了导电聚合物不能溶液加工的世界难题。针对有机溶剂存在挥发性有机物 (VOC) 排放的难题^[5], 中国科学院长春应用化学研究所王献红等采用带有亲水性短链乙氧基的酸性磷酸酯掺杂聚苯胺, 可以制备 100nm 以下的水分散液, 浓度为 30% (质量分数), 电导率达到 4 ~ 5S/cm^[6]。随后基于对短链乙氧基的酸性磷酸酯掺杂聚苯胺的认知, 王献红等采用假高稀方法制备了直径为 16 ~ 90nm 的水性聚苯胺纳米线, 电导率达到 35S/cm。武汉大学张俐娜等采用上述聚苯胺纳米纤维, 基于氢键驱动下的纤维素低温溶解机理, 实现了磷酸酯掺杂聚苯胺在 NaOH/尿素-纤维素水溶液中的溶解, 并利用这种聚苯胺/纤维素溶液构建了一系列功能膜、丝、微球等复合材料, 实现了聚苯胺和纤维素的溶液共混加工^[7]。

6.2.3 / 导电高分子材料的典型应用

导电高分子具有普通高分子所没有的导电性能, 还有独特的电化学氧化还原性能。尽管因为电导率较低, 导电高分子材料难以作为电线或电缆使用, 但作为轻质导电材料, 在电磁屏蔽材料、防静电材料等领域确实有很大的应用潜力。除此之外, 导电高分子材料具有独特的电化学氧化还原性能, 在能源材料、金属防腐、传感器等领域展现出较大的应用空间。

6.2.3.1 电磁屏蔽材料

导电高分子材料具有与碳基材料 (如碳纳米管、炭黑等) 相当甚至更高的电导率, 同时

具有轻质和可加工的力学性能，因此，在电磁屏蔽材料领域有较高的应用价值。以导电聚苯胺为例，作为一种电损耗材料，纯导电聚苯胺的电磁损耗以吸收为主，反射为辅，二者效能相差无几。为了拓展导电聚苯胺的应用范围以提高导电聚苯胺的屏蔽性能，通常会将导电聚苯胺与树脂或其他填料共混使用。一方面增强反射性能，主要通过共混高电导率材料，如金属粉末、片状石墨烯等，将这些材料的反射性能与聚苯胺的吸收性能相结合，达到增强屏蔽效能的目的。另一方面增强本征吸收，主要通过共混电损耗材料（ TiO_2 、 BaTiO_2 等）或者磁损耗材料（羰基铁粉、铁氧化物等）来增强复合材料在电磁吸收方面的性能，尤其是磁损耗材料与导电聚苯胺共用，可弥补导电聚苯胺缺乏磁性的不足，二者协同作用，可增强屏蔽效能。更为高级的方法是增强多重反射，主要是通过共混比表面积较大、长径比较大、介电性能与聚苯胺相差较大的材料，尤其是纳米材料，如碳纳米管、碳纤维、石墨等，与导电聚苯胺形成大量的电导率不连续的微纳界面，使电磁波在各个微纳界面间不断地反射、耗散，最终变成热能。通常颗粒越细，比表面积越大，界面多重反射产生的损耗越大，越有利于提高屏蔽效能。研究表明，目前导电高分子复合材料的屏蔽效能，可以根据应用需要在 $20 \sim 120\text{dB}$ 间调整，只要解决其制造成本偏高的问题，有望获得大规模应用。

除了最直接的电磁屏蔽性能，以导电聚苯胺为代表的导电高分子材料，还可以制成电磁性能按需可控变化的智能窗口或快门材料，王献红等利用导电聚苯胺的电导率和氧化度可以根据外界电场的变化而可逆变化的特点，制备了特种电磁窗口，在 $2 \sim 18\text{GHz}$ 宽屏范围内，实现了时分频可控透波的电磁性能^[1]。

6.2.3.2 抗静电材料

导电高分子材料具有高分子材料的轻质特性，同时具有金属或半导体的导电性能，可用于制备透明抗静电薄膜，利用其优良的环境稳定性，作为永久抗静电薄膜在高端电子元器件生产线上获得应用。王献红等制备了导电聚苯胺/聚氨酯抗静电溶液，可大面积涂敷在透明的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）片材上，通过吸塑制备各种形状的浅绿色抗静电托盘（表面电阻率 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ），可满足抗静电或静电释放等多个应用要求。值得指出的是，由于导电高分子材料（如聚苯胺）的电阻不依赖于湿度，且聚氨酯的耐磨性优良，因此可以长期多次使用，具有长期抗静电性能。

韩国纳诺公司制备了 PEDOT/PSS 水溶液，将该水溶液涂敷在聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）片材上可获得透明抗静电材料，甚至可制造出无色透明抗静电托盘，表面电阻率 $10^6 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ，满足一次性使用的抗静电托盘需求，在一次性使用的抗静电市场具有很强的竞争力。重要的是，导电高分子抗静电托盘是导电高分子材料极少数成功的工业应用之一。目前国内外还广泛使用浅绿色聚苯胺抗静电膜和无色 PEDOT 抗静电膜两类制品。

6.2.3.3 储能活性材料

聚苯胺具有可逆的电化学氧化还原特性，这种电化学活性在很宽的范围内可调，因此在二次电池、超级电容器和染料敏化太阳能电池等电极材料上很受重视^[8]。

复旦大学夏永姚等将苯胺在水/有机体系界面上进行化学氧化聚合，制备了聚苯胺插入层状氧化锰的插层复合物，将其作为锂离子电池正极材料，即使充放电倍率高达 6C ，其容

量可达 $210\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。王献红等将平均直径约 150nm 的聚苯胺纳米纤维用于制备锂空气电池正极材料，其电势窗口为 $1.75 \sim 4.2\text{V}$ ，当充放电电流密度为 0.5mA/cm^2 时，初始容量达到 $1000\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ，主要原因在于纳米纤维状聚苯胺可以有效催化锂空气电池放电反应。在锂硫电池正极材料方面，王献红等制备了超薄硫层（厚度为 10nm ）包覆的聚苯胺纳米线，该正极材料在充放电倍率为 1C 下初始放电容量能达到 $977\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ，经过 100 次循环后容量保持率可为 88.3% ，这是因为导电聚苯胺不仅能提升锂硫电池正极材料的整体导电性，而且聚苯胺上醌式结构 N 原子不但能吸附极性多硫化物 (Li_2S_x , $x=1 \sim 8$)，也能吸附非极性的硫，从而可有效抑制穿梭效应，改善锂硫电池的循环性能。清华大学张强等采用植酸为掺杂剂和交联剂，合成具有交联结构的聚苯胺，证明导电聚苯胺可减少由穿梭效应导致的锂硫电池容量损失，从而大幅度提升锂硫电池的整体电化学性能^[9]。

导电高分子是一类赝电容材料，可以通过沿聚合物主链的化学掺杂或电化学掺杂，以及伴随了掺杂剂/抗衡离子的迁移来存储电荷。不过导电高分子在掺杂剂嵌入和脱嵌过程中会发生体积膨胀和收缩，降低了导电高分子超级电容器的循环稳定性。国家纳米科学中心魏志祥等采用电化学聚合的方法制备的聚吡咯纳米阵列，比电容达 566F/g ，循环数百圈后仍保持 70% 的初始容量。清华大学石高全等将硫酸处理的 PEDOT/PSS 制备成水凝胶，组装成柔性的超级电容器器件， 0.54A/cm^2 的电流密度下的比容量为 202F/cm^3 ，在 10000 圈循环后，容量几乎保持不变，表现出优异的稳定性，同时也形象地展现了导电聚合物材料作为柔性器件的应用潜力。聚苯胺也可作为超级电容器电极材料，石高全等将聚苯胺纳米纤维与石墨烯复合，制备的超级电容器在 0.3A/g 的电流密度下，表现出 210F/g 的比电容，即使电流密度提升到 3A/g ，容量依然达到 155F/g 。中国科学院金属研究所成会明等通过原位电化学聚合法使苯胺在石墨烯纸上聚合，制得石墨烯/聚苯胺柔性电极材料，水电解液下比电容为 233F/g 。中国科学院长春应用化学研究所王献红等则采用水分散聚苯胺纳米纤维，通过静电相互作用制备了石墨烯包裹的聚苯胺纳米纤维复合电极材料，在非水电解液中的比电容达 236F/g ，并且在 1000 次循环后容量为 173.3F/g ，相较于纯聚苯胺电极材料，展现出良好的循环性能^[8]。

在染料敏化太阳能电池材料方面，由于聚苯胺具有可逆的氧化还原特性，且对 I^{3-} 具有一定的催化活性，因此可作为对电极材料应用在染料敏化太阳能电池中。复旦大学王洪等通过原位生长法制得聚苯胺纳米线，当利用定向排列的聚苯胺纳米线为对电极、含 Co 基化合物为电解液时，有机染料体系的染料敏化太阳能电池能获得 8.24% 的外量子转化效率^[10]。

6.2.3.4 热电材料

热电效应是通过温度梯度场中的载流子扩散作用，以实现电能和热能的相互转化，热电材料的热电性能可以由无量纲的热电优值 (ZT) 来衡量。自 1821 年德国物理学家塞贝克 (Seebeck) 首次发现热电效应以来，热电材料的研究一直以无机半导体材料为主，其热电优值 ZT 已从最初的不足 0.1 提高到了 2 以上。即使如此，目前热电器件的能量转化效率仍然较低，还不足以满足大规模发电要求，这也给了有机热电材料很大的发展空间。无机热电材料在温度大于 600K 时，才能实现最高的 ZT 值，而有机热电材料可以在低温区使用，同时有机热电材料具有相对较低的热导率，有利于获得高的热电优值。

有机热电材料的性能通常采用功率因子 (power factor, PF) 来衡量。高分子热电材料的早期研究主要集中在聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩等传统的导电高分子。自从 2002 年 Kim 等报道了 PEDOT 的热电性能后^[11], PEDOT 以其优异的热电性能成为有机热电领域的明星分子, 其 ZT 值最高超过了 0.2, 处于目前 p 型有机热电材料的最高值^[12]。

中国科学院上海硅酸盐所陈立东等采用 Fe(III)/Te(IV) 复合氧化剂, 通过自抑制聚合法制备了 PEDOT:DBSA/Cl-Te 纳米复合膜, 其中 Te 量子点均匀地分布在复合膜中, 该复合膜的功率因子提高了 50%, 达到 $100\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 。2019 年, 陈立东等将 PEDOT/PSS 和 PEDOT/PSS 包裹的 Te 纳米棒复合, 并通过硫酸处理, 实现了 $149\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 的功率因子。由此, 将碳纳米管引入聚(3-己基噻吩)(P3HT) 和 PEDOT/PSS 等体系, 大幅度优化了传统导电高分子的热电性能^[13]。

6.2.3.5 金属防腐材料

聚苯胺具有可逆的电化学氧化还原特性, 且其电极电位比绝大部分金属都高, 因此可与金属(如铁等)发生氧化还原反应, 在金属表面形成致密的钝化层, 聚苯胺则被还原, 随后利用空气中的氧逐步恢复到初始氧化态, 聚苯胺的这种氧化还原反应使其成为催化金属表面形成氧化层的催化剂, 原理上只需少量聚苯胺即可实现金属的长效防腐, 这也是克服聚苯胺类导电高分子价格昂贵的难题, 使聚苯胺最有可能在金属防腐材料领域实现规模应用的理论基础。在聚苯胺的金属防腐研究中, 中国科学院长春应用化学研究所王献红等通过 25 年的持续研究, 证明了掺杂态聚苯胺与本征态聚苯胺均具备促进金属表面形成钝化层的能力, 进而利用聚苯胺对铁、铜、铝、锌的防腐效果, 目前聚苯胺防腐涂料已经在两栖坦克、桥梁、火车站、机场等多个场合实现了工业化应用^[11]。

尤其重要的是, 镁合金由于标准平衡电极电位 (-2.37V) 远低于其他金属, 且其阴极反应存在析氢过程, 至今难以找到行之有效的防腐方法。2015 年, 王献红等发现镁合金自发形成产物层, 与聚苯胺诱导产生的界面层的组分存在明显差别, 增加涂层中聚苯胺含量, 可提高界面层中 MgO 含量和致密程度, 对镁合金的防腐有一定的启发^[14]。

6.2.3.6 生物传感器

基于导电高分子材料的生物传感研究早期主要集中在金属离子、化学小分子及生物大分子(如 DNA、RNA 和蛋白质等)等, 但是近 10 年来已经拓展到生物医药领域, 如病原微生物、肿瘤细胞以及疾病相关生物标志物的高灵敏诊断和检测, 近年来在细胞和动物水平上的荧光成像成为热门研究领域, 并进一步拓展到检测药物传递、释放和筛选, 甚至还有抗菌和抗肿瘤治疗等应用研究^[8]。

疾病相关生物标志物主要包括核酸相关的修饰和一些重要的蛋白分子。中国科学院化学研究所王树等利用基于阳离子导电高分子的新型荧光共振能量转移技术, 分析了中国人群中结肠癌 7 种相关基因的 DNA 甲基化水平, 获得了较高精确度和灵敏度的结肠癌检测结果, 有望用于结肠癌患者的筛查和鉴别诊断^[15]。王树等利用阴离子聚噻吩和阳离子卟啉之间的能量转移, 大幅提高单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 的产生效率, 实现了光照下的病原菌杀伤。与此同时, 还设计合成了含有 OEG 侧链和季铵盐末端的阳离子 PPV(聚苯乙炔)类共轭高分子, 实现了在细

菌和哺乳细胞的混合体系中对细菌的选择性识别与成像，在正常细胞存在下实现了对病原菌的选择性杀伤^[16]。

利用化学分子激活产生活性氧的原理，王树等将鲁米诺分子在过氧化物氧化酶以及双氧水存在下产生的生物发光，通过能量转移（BRET）过程高效转移到阳离子低聚对苯乙炔分子（OPV）上，进而敏化周围环境的氧气分子产生活性氧（ROS），杀死相邻的肿瘤细胞与病原微生物，从而利用导电高分子材料的捕光性能设计发展了无需外界光源的新模式光动力治疗体系，实现了对肿瘤与微生物感染的有效抑制^[17]。

6.3

我国在导电高分子材料领域的学术地位及发展动态

导电高分子材料起源于科研过程中的一次偶然事件，具有轻质导电特性，迅速被寄予厚望，期待其成为高分子材料与金属的桥梁。不过历经近 45 年持续不断的研究开发，世界各国科研人员对导电高分子的认识更为客观，相关研究也已经从实验室的好奇和探索发展到以应用目标为导向的应用基础研究。相应地，导电高分子材料已经从当初的作为基础导电材料的高标准期待，转变为特种功能材料的研发，尤其是对其作为电磁材料、金属防腐材料、热电材料、生物医用材料、可穿戴材料等的应用研发，已经成为导电高分子领域的战略制高点。

国内导电高分子领域的研究从 20 世纪 80 年代中期开始，经历了 20 世纪 90 年代初的高峰期，研究工作覆盖了聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等多品种导电高分子合成、结构调控和性能探索。随后由于无法实现高电导率导电高分子材料的制备和加工，到 21 世纪初导电高分子材料的研究目标开始调整，这种调整一直持续了 20 年，目前已经形成了有针对性的五个研究内容。

（1）基于导电性 PEDOT/PSS 的可穿戴材料器件 主要是电子皮肤、柔性可穿戴器件。美国斯坦福大学鲍哲南等将 PEDOT/PSS 与水溶性酸性离子添加剂辅助的可拉伸导电增强材料（STEC）共混，实现了 PEDOT/PSS 的高度取向型聚集态结构的高度可控，研制出了拉伸 100% 下电导率 4100S/cm 的耐高度拉伸的导电复合材料，1000 次反复拉伸 100% 仍然具有 3600S/cm 电导率，超过纳米银线或碳纳米管线，可用于连接 FET 阵列，单位面积晶体管密度比印刷线路高 5 倍^[18]。新加坡国立大学欧阳建勇等最新研究也指出，增塑剂和离子型表面活性剂二次掺杂可以制备形貌可控的可拉伸高电导率 PEDOT/PSS 材料，有望用于可穿戴电子器件。若能实现耐 10% 以上形变、数万次重复、变化电阻稳定，则可用于人工肌肉导电高分子材料、AI 机器人等^[19]。

（2）基于导电高分子的电磁窗口材料 主要是全可见光区间电致变色窗口材料、电磁性能可调控的电磁屏蔽材料等。超过 500S/cm 的高电导率聚苯胺在 1 ~ 18GHz 范围具有 15dB 以上的屏蔽性能，同时可在电信号的驱动下，使厚度小于 1 μ m 的薄膜可以在 100ms 级发生无色 - 绿色 - 黑色的颜色变化，显示出独特的电磁窗口性能，有望应成为高性能电磁屏蔽材料、高透明电磁窗口材料等。目前导电高分子电致变色器件的响应时间通常从 100ms 级到秒级，颜色主要是可见光区域，其中 PEDOT/PSS 的颜色变化区间最宽，从蓝色（700nm）一直到无

色的紫外区间(300nm)一直可以有稳定可控的电致变色行为,并可与其他导电高分子(如聚己基紫精)层间复合制备多层复合膜呈现双色变化^[20]。加快电致变色响应时间的有效方案之一是制备有机/无机复合材料,如采用纳米金粒子与PEDOT/PSS复合,能够使响应时间缩短到60~70ms^[21]。目前,电致变色器件正向多波段、快响应方向发展,多个导电高分子相结合,并与无机纳米材料共同构成微纳结构电致变色薄膜是该领域最重要的发展方向。

(3) 导电高分子传感器 生物传感器是对葡萄糖、尿酸、胆固醇、乳酸、抗生素等新陈代谢物质进行感知探测,或对酶、细胞、蛋白质、抗体、核酸等生物受体进行信号检测、传输、放大的器件。导电高分子基探针结合了羧基或氨基等官能团与待测目标物发生相互作用。尽管生物传感器有光、热和电化学传感器等,电化学传感器在灵敏度、选择性和制造成本上具有无可比拟的优势。导电高分子基生物传感器的探针十分关键,直接决定了灵敏度和响应时间,如将聚吡咯纳米管沉积到镀铂多孔氧化铝表面并吸附葡萄糖氧化酶,可在0.5~13mM浓度区间准确探测葡萄糖,响应时间仅为3s^[22]。在聚吡咯纳米管/碳纸电极上物理吸附脲酶可在 10^{-3} ~10mM区间检测尿酸浓度^[23]。上海交通大学谭蔚泓等耦合聚吡咯纳米颗粒与胆固醇氧化酶(ChO_x),检测浓度区间10~100 μM ,且对人体中的尿酸、葡萄糖、抗坏血酸、多巴胺等物质均有很好的抗干扰能力,实现了人体血清中胆固醇的现场半定量和视觉检测^[24]。该研究方向存在的问题首先是如何实现目标物质的低干扰、高选择性和高灵敏度探测;其次是如何扩展检测物质的区间,如葡萄糖、胆固醇、尿酸、核酸的浓度等对人体血液和内循环健康有重要影响的参数,以及如何快速、准确测量;最后,如何使导电高分子基探针从实验室走向临床或家庭应用,也是需要面对的重要课题。

(4) 导电高分子电活性储能材料 导电高分子作为储能材料的原理是基于其可逆的电活性氧化还原性能,导电性特征的贡献并不是决定性的。相关研究始于二次电池正极材料,在锂电池正极材料上有很多的研究工作,不过受限于循环寿命低和较为严重的自放电问题,很难得到有实际应用价值的结果。东华大学武培怡等采用聚合物酸的双网络凝胶电解质/ $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 体系发展了水性锌离子聚苯胺电池,在 -35°C 下稳定运行70000次,容量约80mA·h/g,在抑制锌枝晶生长,实现聚苯胺长期循环稳定性方面取得了突破^[25]。不过,综合分析导电高分子材料在储能材料中的研究工作,真正有价值的研究体现在超级电容器电极材料和热电材料两大研究方向。聚苯胺和聚吡咯的理论比电容高达2000F/g和620F/g,存在的主要问题一方面是由于电导率仍然偏低,不利于高充放电倍率下的使用工况,另一方面是由于其充放电过程存在较大体积膨胀/收缩,也影响其循环稳定性^[26]。解决的方案之一是采用现场聚合方法制备有机/无机复合材料电极,如将苯胺现场聚合在 MoO_3 纳米带上,在1A/g的充放电电流密度下比电容达到632F/g,而纯 MoO_3 只有267F/g^[27]。另一个解决方案是采用层层自组装将阳离子聚苯胺纳米纤维与阴离子氧化石墨制备成多层复合有机/无机复合材料电极,比电容可达600F/g^[28]。目前,导电高分子在高功率储能器件上有特色应用,发展空间很大,但是仍然需要解决大充放电倍率下的长循环寿命问题。

(5) 导电高分子金属防腐和海洋防污材料 导电高分子材料(如聚苯胺)具有可逆的氧化还原性能,其氧化还原电位超过铁、铜、铝、锌、镁等绝大部分金属,能够在宽pH的介质中催化单质金属发生氧化反应,进而在其表面生成较为致密的金属氧化物层,而导电高分

子本身则被还原，随后利用介质中存在的氧回到之前的氧化态，这是导电高分子材料具有金属防腐性能的基础原理。制约导电高分子材料在金属防腐领域应用的技术瓶颈是其溶液加工性。以聚苯胺为代表的导电高分子材料已经在金属重防腐领域实现规模应用，不过仍然受限于成本高、溶液加工性能差等，而且在活泼金属（如镁合金）的防腐方面仍然存在防腐寿命较短的难题，需要发展导电聚苯胺的低成本合成方法、在二甲苯等有机溶剂甚至水中的加工方法。另外，海洋生物污损是船舶和海洋设施面临的重要难题之一，受制于海洋环保等因素，之前比较有效的防污材料如有机锡、氧化亚铜等已经被禁止使用，有机氟、有机硅树脂等低表面能防污材料、自抛光树脂等也不能解决静态设施长效防污问题，无重金属、无公害的长效防污材料至今仍然是急需发展的环保新材料。目前已经证明导电高分子材料（如导电聚苯胺）具有3~6个月的海洋防污性能，通过控制表面聚苯胺涂层的pH值使其稳定在酸性范围，有望限制已经适应碱性海水中生存的微生物及附着型海洋生物如牡蛎、藤壶等的吸附与生长，从而达到阻断生物黏附的目的。此外，聚苯胺能够与氧化亚铜或二氯二苯基三氯乙烷等低毒防污材料产生协同作用，以此为基础发展聚苯胺的特殊掺杂剂，有望延长防污寿命，值得开展深入研究^[1]。

6.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

作者带领中国科学院长春应用化学研究所（长春应化所）的项目组从1990年开始一直坚持导电聚苯胺研究。

① 在聚苯胺的工业化合方面，针对聚苯胺合成过程面临的巨量废水（500t 废水/t 聚苯胺）问题，提出了聚苯胺的低废水合成路线，2000年建立了国内第一条聚苯胺吨级生产线，每吨聚苯胺生成的废水量降低到60t，产品出口到美国杜邦公司。随后进一步发展聚苯胺的环保合成方法，2020年建立了聚苯胺百吨级生产线，每吨聚苯胺生成的废水量降低到35t，长春应化所也因此成为目前国内唯一能提供吨级聚苯胺的单位。

② 在聚苯胺的水系加工方面，分析了有机溶剂加工聚苯胺的成功经验，提出了亲水性阴离子诱导的聚苯胺水系加工方法，在世界上第一次实现了高浓度聚苯胺[30%（质量分数）]的水分散加工，制备出电导率超过30S/cm的高导电聚苯胺薄膜，推动了电子工业上抗静电托盘等透明抗静电聚苯胺薄膜的工业化应用。

③ 在聚苯胺的应用方面，于2003年提出了聚苯胺是金属表面氧化反应的催化剂的学术思想，阐明了少量聚苯胺即可实现金属表面长效防腐的原因。由于金属防腐本身的时效关系特殊性，需要实验室加速老化试验和15年以上的现场涂装考核，因此相关工业化实践从2005年开始直到2020年才真正获得成功，2022年所研制的无金属轻质聚苯胺重防腐材料已经在湖南暮萍湘江特大桥等实现整桥全涂装，由于不含铜等有毒重金属，且具有轻质、长寿命、防腐特性，聚苯胺防腐处理正在快速应用于桥梁、机场、海洋设施的重防腐涂装。

在30余年的研究中，发现了高电导率聚苯胺（电导率超过500S/cm）的制备方法，成功将所制备的聚苯胺超薄膜应用于可见光电致变色窗口器件，响应时间低于100ms，并有望在

电磁屏蔽窗口器件上获得有价值的应用。

6.5

/ 导电高分子材料近期研究发展重点

导电高分子材料的最基本性能特征体现在两大方面。第一个基本性能是轻质导电性能，电导率为 $10^{-4} \sim 10^3 \text{S/cm}$ ，密度接近 1.0，该性能是其作为电磁屏蔽、抗静电、透明电极等应用的基础。第二个基本性能是可逆的氧化还原性能，可以通过化学掺杂 / 反掺杂反应或电化学氧化还原反应进行驱动，在一定的电压区间能够实现可逆的氧化还原反应，伴随氧化态、电导率、电磁参数、颜色等的可逆变化，这是其在金属防腐材料、储能器件、传感器、电致变色器件等领域应用的性能基础。通过 40 余年持续不断的研究，导电高分子材料已经被视为一类特种功能材料，近期研究发展重点主要体现在电磁屏蔽材料、金属防腐材料、热电材料、生物医用材料、可穿戴材料等，从材料科学上分析则是：如何提高导电高分子材料的电导率极限、如何增强导电高分子材料的电导率稳定性、如何提高导电高分子的氧化还原反应可逆性和反应速率等三个关键科学问题，下面进行更详细的讨论。

(1) 如何提高导电高分子材料的电导率极限 导电高分子属于高分子量的长链共轭高分子，主链方向的分子内电导率与侧链方向的分子间电导率决定了整体电导率。分子内电导率代表导电高分子电导率的上限，高度依赖于导电高分子的结构规整性，降低结构缺陷是合成高电导率导电高分子材料的关键，需要发展革命性的导电高分子合成技术，合成低缺陷的高分子量导电高分子，如对聚苯胺而言，高度 1,4- 偶联的分子量大于 30 万的聚苯胺，其电导率有望超过 1000S/cm ，有望用于高性能电磁屏蔽材料、高透明电磁窗口材料等。另外，导电高分子材料的电导率上限取决于分子内电导率，宏观上其电导率能否突破的瓶颈是其下限，即通过二次掺杂、取向和结晶等方法提高分子间电导率，实现导电高分子链的相互作用和聚集态结构控制。如通过二次掺杂、溶剂处理等方法调控 PEDOT/PSS 的结晶尺寸和载流子浓度，得到电导率 5400S/cm 的导电材料，已经表明了该研究的可行性。

(2) 如何增强导电高分子材料的电导率稳定性 本征型导电高分子材料是一种特殊的导电材料，原因在于其本征态的长链共轭分子结构导致其导带和价带之间的能隙较高而处于不导电状态，通常必须采用掺杂如质子酸掺杂、化学氧化还原掺杂、电化学掺杂等降低带隙产生导电的能隙。这种掺杂与硅、锗半导体的掺杂的最大差别：一方面在于掺杂剂不是嵌入分子链中，而是作为对离子附在主链分子间；另一方面半导体掺杂剂实际上是缺陷，浓度是 10^{-6} 级，而导电高分子的掺杂剂在摩尔比上达到其本体的一半，因此导电高分子的电导率稳定性严重受制于环境，如接触介质的酸碱性、温度、湿度、压力等，其电导率的稳定性一直是制约规模应用的难题，如对可穿戴器件、海洋防污材料、透明电极等应用场景，电导率的稳定性直接影响了导电高分子的竞争力。

采用大分子掺杂剂、有机 / 无机复合是目前较为可行的途径。如 PEDOT 采用聚苯乙烯磺酸大分子掺杂剂 (PSS) 极大改善了 PEDOT 的电导率稳定性，当然其耐水性依然需要提高。又如对水分散聚苯胺而言，采用亲水性平衡可调的大分子酸性磷酸酯掺杂剂，也是改善电导

率稳定性的重要方法的重要思路，而进一步的改善则来自与无机纳米材料的溶胶凝胶共混，固定 PEDOT/PSS 等导电高分子的分子链，提高其环境稳定性。

(3) 如何提高导电高分子的氧化还原反应可逆性和反应速率 导电高分子具有独特的氧化还原可逆性，这是导电高分子最具竞争力应用的源泉，二次电池和电容器等储能活性材料、电致变色、电磁窗口、电化学和生物传感器等应用场景均需要解决如何提高氧化还原反应速率的问题，目前导电高分子二次电池（锂电池、锂硫电池、锂空气电池、锌电池）和电容器等储能材料应用中，最大的瓶颈在于循环寿命不够，尤其是大充放电倍率下循环寿命更差。原因在于导电高分子在氧化还原反应中存在掺杂剂的嵌入和脱嵌过程，伴随着聚集态体积的膨胀和收缩，影响氧化还原稳定性，进而影响器件的循环寿命。充放电倍率越大，体积变化越显著，循环稳定性越差。改进方法之一是采用有机/无机复合的策略，将导电高分子链固定在无机材料构成的框架内，大幅度提高器件的氧化还原可逆性。

对电致变色、电磁窗口和传感器而言，器件的反应时间和灵敏度均取决于氧化还原反应的速率。如目前 PEDOT/PSS 基电致变色器件的响应时间通常从 100ms 级到秒级，颜色变化区间从蓝色一直到紫外区，加快响应时间的有效方案之一也是有机/无机复合，如采用纳米金粒子与 PEDOT/PSS 复合，能够使响应时间缩短到 60 ~ 70ms，这表明有机/无机纳米复合方法对提高电致变色器件的响应时间是很有有效的。对生物传感器也是如此，如将聚吡咯纳米管沉积到镀铂多孔氧化铝表面并吸附葡萄糖氧化酶，可在 0.5 ~ 13mM 浓度区间准确探测葡萄糖，响应时间仅为 3s。如前所述，目前生物传感器领域存在的问题首先是解决有无信号的问题，即如何实现新颖目标物质的探测，其次是如何快速、准确测量目标物质。显然有机/金属复合、有机/无机复合是两大已经被证明值得加大研究力度的重要路线。

6.6

导电高分子材料展望与未来

基于国内外导电高分子材料领域的研究基础，结合我国可持续发展和数字化社会的需求，预测导电高分子在以下四大领域会迎来难得的发展机遇。

首先，导电高分子材料将解决世界“缺锌之痛”。以聚苯胺为代表的导电高分子将会成为金属重防腐的首选材料之一。世界锌储量 2.3 亿吨，年消耗锌 1500 万吨（国内 600 万吨），15 年后面临锌资源枯竭，而锌的消耗中防腐应用占 50%，如用于制造镀锌板、富锌涂料，更为重要的是，以太阳能发电装置为主要代表的新能源产业中，锌粉的消耗正在不知不觉地增长，2020 年仅为 40 万吨，按照目前太阳能发电的增长速度，2040 年将达到 210 万吨，无“锌”可用将会成为制约太阳能发电的难题。由于聚苯胺已经显示出长效重防腐性能，将有效解决“缺锌之痛”。关键是如何发展环保路线，实现万吨级大规模制备低成本聚苯胺等导电高分子材料，并解决其溶液加工，尤其是水系加工等难题，研发无溶剂或水系防腐材料，实现其在铁、铜、铝，甚至镁合金表面的长效防腐。

其次，导电高分子材料将为电子皮肤、柔性可穿戴器件提供关键的电子传输材料。目前 PEDOT/PSS 基耐高度拉伸的导电复合材料已经实现了拉伸 100% 下电导率保持在 4100S/cm，

经过 1000 次反复拉伸 100% 电导率仍然有 3600S/cm，超过纳米银线或碳纳米管线，可用于连接场效应晶体管阵列，单位面积中晶体管密度比印刷线路高 5 倍。若能进一步改善目前材料的耐疲劳和抗蠕变性能，实现耐 10% ~ 100% 以上形变、数万次重复变化电阻稳定，则可用于人工皮肤、人工肌肉、机器人等领域。

再次，导电高分子基电致变色和电磁窗口材料。高电导率的导电高分子材料具有优良的电致变色性能和电磁屏蔽性能，可以通过化学或电信号驱动其氧化还原反应，结合其电磁参数的可逆变化，可以制备电磁屏蔽或透明电磁开关材料。若能制备超过 500S/cm 高电导率的薄膜，实现厚度小于 1 μ m 的薄膜在毫秒级发生无色 - 绿色 - 黑色的颜色变化、电磁窗口性能调控，则有望成为高性能电磁屏蔽材料、高透明电磁窗口材料等。

最后，导电高分子生物传感器将成为人类健康的保障。目前典型导电高分子材料如聚吡咯、PEDOT/PSS、聚苯胺等已经用于葡萄糖、尿酸、胆固醇、乳酸、抗生素等新陈代谢物质的感知探测，也能实现对酶、细胞、蛋白质、抗体、核酸等生物受体进行信号检测，一旦解决快速、准确测量目标物质的难题，则有望成为传感器领域的一类不可或缺的重要材料。

尽管导电高分子起源于科研失误又成功反转的一次偶然事件，其轻质导电特性使其迅速被寄予厚望，期待成为高分子材料与金属的桥梁，随后却又经历了几十年难以名状的失望和冷门过程。得益于国内外科研人员 40 多年持续不断的研究，人们对导电高分子的认识更为客观，导电高分子材料已经从当初的作为基础导电材料的高标准期待，转变为特种功能材料的研发。纵观国内外导电高分子材料领域的研究进展，导电高分子材料在 5 ~ 10 年内会迎来革命性的发展，成为国民经济发展和国家安全领域中举足轻重的一类特种功能材料。

参考文献



作者简介

王献红，中国科学院长春应用化学研究所研究员，长期从事导电聚苯胺的制备和应用基础研究。采用对离子诱导方法制备出电导率超过 25S/cm 的水分散导电聚苯胺，一直处于世界最高水平；发展了二次掺杂型高导电聚苯胺，实现了其电磁参数的精准调控。针对重防腐领域对无锌轻质防腐的重大需求，领导团队建立了百吨级聚苯胺的生产线，制备出聚苯胺基全高分子长效防腐材料，实现了在桥梁、海洋基础设施等领域的规模应用。

第 7 章

可降解金属

郑玉峰

7.1

可降解金属材料的研究背景

医用金属材料是用于生物医学领域的金属或合金。传统医用金属材料（不锈钢、钴基合金、钛合金）具有高机械强度、抗疲劳和易加工等优良性能，是临床应用最广泛的承力植入材料。此类材料的应用非常广泛，涉及硬组织、软组织、人工器官和外科辅助器材等各个方面。然而，长期的临床应用发现传统的医用金属材料在实际应用时存在一些问题。首先，在人体内服役期间，体液的腐蚀环境及材料间的摩擦、磨损会造成部分金属离子或颗粒溶出，导致机体出现过敏和炎症，甚至有致癌的风险。钴铬合金中的 Co、Cr 离子，医用不锈钢所溶出的 Ni、Cr 离子以及钛合金中可能溶出的 Al、V 离子等均会对人体造成一定毒性。其次，传统医用金属材料的弹性模量（不锈钢的弹性模量为 189 ~ 205GPa，钛及钛合金的弹性模量为 55 ~ 112GPa）与人体骨组织的弹性模量（人体皮质骨弹性模量为 5 ~ 23GPa）存在很大的差异，植入后出现的弹性模量失配将造成应力屏蔽。由于缺少足够的力刺激，骨组织会发生退化，导致愈合后期出现矿化延迟、骨质疏松等现象，延缓新骨的形成和生长，甚至在植入件拆除固定后还会引发二次骨折等问题。此外，传统的医用金属是生物惰性材料，作为血管支架、骨板、骨钉等临时性植入器件完成功能性修复，帮助机体痊愈后，需要进行二次手术将其取出，由此带来了新的临床风险，并增加患者的痛苦和经济负担。

Hench 教授等^[1] 2002 年在 *Science* 杂志上发表观点文章，指出第一代生物材料目标是获得合适的物质性能组合以般配替代组织，并在宿主体中毒性反应最小；第二代生物材料的特点是可被人体吸收或具有生物活性；第三代生物材料则兼具可被人体吸收特性和生物活性，一旦植入人体可协助组织自愈。据此，传统医用金属材料被归结为第一代生物材料。进入 21 世纪，医用金属材料家族迎来了新的成员，即被认为是第三代生物材料的可降解金属。与

传统医用金属材料相比，可降解金属因独特的体液降解特性而避免了长期在体内存留，更符合组织再生的需求。同时，可降解金属在降解过程中呈现与传统医用金属的生物惰性完全不同的生物活性，从而带来原位的离子释放等有益的生物学效应。

① 在学术界，2001年可降解金属出现初期被业界专家所观望，表现出对其可行性的不确定性。经过10年发展后，在2012年世界生物材料大会上可降解金属被首次设为分会场（标志着国际生物材料界对它的接纳，随后在2016年和2020年世界生物材料大会上被设为分会场）。2018年国际生物材料科学与工程联合会组织的生物材料定义共识会上，投票表决通过对可降解金属的定义。2020年“可降解金属”被作为章节写入美国的《生物材料科学》第4版教科书^[2]。

② 在产业界，在过去的20年间，可降解金属相关医疗器械产品研发经历了器械产品原型设计、体外生物学评价、动物体内生物学评价、临床研究、产品获批上市等流程。

③ 在监管科学界，可降解金属作为一种新型医用金属材料，目前已经得到国内外监管部门的普遍认同。例如ISO/TS 20721标准给出了可降解金属植入物的一般性评价准则^[3]，ASTM F3268标准给出了可降解金属体外降解行为的测试方法^[4]，我国国家药监局医疗器械技术评审中心正式颁布《可降解镁金属骨科植入物注册审查指导原则》（2022年第4号）^[5]，这将加快可降解镁金属在骨科植入领域的产品注册上市，同时对其他可降解金属用于骨科提供了指导性原则。

迄今关于可降解金属的定义有四个版本。第一版本是2014年作者与顾雪楠、德国 Frank Witte 共同给出的^[6]：可降解金属（biodegradable metals），是指能够在体内逐渐被体液腐蚀降解的一类医用金属，其所释放的腐蚀产物给机体带来恰当的宿主反应，当协助机体完成组织修复使命之后将全部被体液溶解，不残留任何植入物。第二版本是美国 ASTM F3160-16 标准中给出的可吸收金属材料（absorbable metallic materials）^[7]：一种最初明显的外来材料或物质，或者直接或者通过预定的降解，能穿过细胞/组织，或被细胞/组织所新陈代谢/同化。第三版本是2018年德国 Frank Witte 在经与加拿大 Diego Mantovani、新西兰 Mark Staiger 和作者邮件沟通后，在2018年成都召开的国际生物材料科学与工程学会联合会主办的生物材料定义共识会上，提交给专家委员会投票表决通过的定义：可降解金属是指一种金属、合金或金属基复合材料，目的是在体内降解^[8]，该定义被生物材料专家投票获得通过，并被写入《二十一世纪生物材料定义》一书。第四个版本是2019年作者在《先进功能材料》杂志上撰写综述文章时提出的^[9]：可降解金属是指能够在体内逐渐被体液腐蚀降解的一类医用金属，它们所释放的腐蚀产物，或者直接或者通过预定的降解，能穿过细胞/组织，或被细胞/组织所新陈代谢/同化，给机体带来恰当的宿主反应，当协助机体完成组织修复使命之后将全部被体液溶解，不残留任何植入物。第四版本是将第一版本和第二版本有机地结合在一起，目的是便于统一后更方便使用。未来随着人们对可降解金属的更深入理解，也会有新版本的定义出现，这与生物材料的定义在不同时期不同人会提出自己的见解是类似的。

迄今本领域内公认的可降解金属材料主要包括镁基可降解金属、铁基可降解金属及锌基可降解金属三类体系，这主要是基于镁、铁和锌元素自身的力学、物理、化学和生物学特性，尤其是这三种元素的离子在人体中的生物学效应。

(1) 元素镁 镁的密度为 1.74g/cm^3 ，弹性模量为 $41\sim 45\text{GPa}$ ，与人体皮质骨（ $3\sim 20\text{GPa}$ ）

接近，具有缓解传统高模量医用金属引起的“应力遮挡”效应的潜力。镁的标准电极电位为 -2.37V ，可在体液环境中自发降解。镁及镁合金的强度优于医用高分子材料，断裂韧性优于传统医用陶瓷材料。镁金属在体内降解过程中会向周围环境释放镁离子。镁是人体必需的宏量营养元素，在人体中的正常含量约为 $21 \sim 28\text{g}$ 。根据含量多少，镁依次存在于骨骼、肌肉、软组织、血液和主要脏器中。镁元素参与几乎体内所有生化反应，在蛋白质、核酸的合成中具有重要调节作用。作为多种酶的辅助因子，镁元素参与稳定DNA、RNA结构，维持细胞膜电位。缺镁会引发心律失常、高血压、缺血性心脏病、骨质疏松等问题，世界卫生组织建议的每日镁摄入量为 $280 \sim 300\text{mg}$ 。人体通过肠和肾脏维持体内镁含量稳定，过量的镁可以通过尿液排出。从人体新陈代谢的角度，镁及其合金作为可降解医用金属具备良好的生物安全性基础。

(2) 元素铁 铁的密度为 $7.874\text{g}/\text{cm}^3$ ，弹性模量为 211GPa 。纯铁在室温下为体心立方结构(BCC)，称为 $\alpha\text{-Fe}$ 。当温度升高到 912°C 时，转变为面心立方结构(FCC)，称为 $\gamma\text{-Fe}$ 。温度继续升高到 1394°C ， $\gamma\text{-Fe}$ 又恢复体心立方结构，称为 $\delta\text{-Fe}$ 。 $\alpha\text{-Fe}$ 的塑性高于 $\gamma\text{-Fe}$ ，但强度低于 $\gamma\text{-Fe}$ 。常温下纯铁具有铁磁性，达到居里点(770°C)后，失去铁磁性。铁元素是人体必需的微量元素，在成人体内约有 $3 \sim 5\text{g}$ 的铁。其中 $60\% \sim 70\%$ 的铁与血红蛋白结合， $20\% \sim 30\%$ 的铁储存在肝脏网状内皮组织的吞噬细胞中。身体健康的个体每天需要补充 $1 \sim 2\text{mg}$ 的铁，用于补偿皮肤和肠道细胞脱离引起的非特异性铁损失。铁元素是一些金属蛋白的重要组成部分，参与氧气感应与传输、电子转移、催化等生理过程。铁的生物功能基于其化学属性，可以动态灵活地形成多种配位化合物。同时，在氧化还原电势下，铁的化学价态可以转化。例如，含有二价铁的血红蛋白存在于红细胞中，可以与氧结合形成氧合血红蛋白。当血红蛋白中的二价铁被氧化为三价铁时，则形成高铁血红蛋白，失去与氧结合的能力。成人每日建议摄入约 15mg 的铁，铁主要在十二指肠细胞顶端膜处被吸收。

(3) 元素锌 锌的熔点为 419.5°C ，密度为 $7.14\text{g}/\text{cm}^3$ ，弹性模量为 108GPa 。锌的晶体结构为密排六方(HCP)，晶格常数 c/a 为 1.856 ，塑性变形时以基面滑移和孪晶变形为主。锌的标准电极电位为 -0.76V ，介于镁和铁之间，因此具有更加适宜的降解速率。热力学上，锌金属在体液环境中会自发的降解为锌离子。锌作为人体必需的微量元素， 85% 存在于肌肉和骨骼中， 11% 存在于皮肤和肝脏。锌的每日建议摄入量从 2mg （婴幼儿）到 11mg （成年人）不等。已报道的锌在人体内的核心生物学功能主要有催化、结构、信号传导等三大类^[10]。锌直接或间接参与超过 300 多种酶的催化与共催化过程。锌指蛋白是一类重要的结构蛋白，据估算有至少 10% 的人类基因组编码锌蛋白。锌在信号转导中的作用是21世纪锌生物学的研究前沿。在血管环境中，锌能够维持内皮细胞的完整性，并通过影响转录因子NF- κB 降低血管动脉硬化风险^[11]。通过补充锌能够保护心肌细胞免受急性氧化还原应激，防止心肌损伤时触发的炎症过程^[12]。在骨环境中，锌通过激活tRNA合成酶和刺激相关基因表达来促进蛋白质的合成。同时，通过增加细胞内DNA数量，促进成骨细胞的成骨向分化和矿化过程^[13]。此外，锌通过调控钙离子信号通路，促进破骨细胞的凋亡^[14]。临床研究发现，缺锌会导致骨骼生长迟缓、各种骨骼异常和骨质减少^[15]。

可降解金属的基础科学研究自 2002 年起呈现“从合金开发设计到性能提升方法”“从体外细胞实验到体内植入试验”“从动物到人”“从外周血管到心血管”“研究内容逐年深入、论文数量快速增长”的发展脉络，现在每年有数百篇的可降解金属研究论文在权威刊物上发表。2009 年起，每年国际上都会召开“可降解金属”国际会议，参会者来自美国、德国、中国、加拿大、瑞士、澳大利亚、英国、荷兰、新西兰、韩国、日本、巴西、土耳其等 20 多个国家。

关于可降解金属的研究主要围绕材料与机体之间的化学、生物学、力学相互作用的基础科学问题。镁基金属与铁基金属的研究起步较早，目前已从基础科学问题研究阶段进入到创新医疗器械产品研发阶段。锌基金属是近年来可降解金属的研究热点，对于上述基础科学问题还未形成系统深入的理解。从力学性能上来说（图 7-1），生物医用镁基可降解金属的抗拉强度通常低于 350MPa，难以满足骨科承力部位对植入物的力学需求，还存在降解速率过高、降解产物在局部富集引起宿主不良反应的问题。铁基可降解金属抗拉强度可超过纯钛，但其降解过慢，容易在体内长期滞留并破坏组织完整性，更重要的是，铁主要存在于血液环境，很少量存在于骨组织中，因此医用金属领域的主流观点是不建议将铁基可降解金属用作骨植入材料。锌基可降解金属具有较镁基金属更高的力学强度，有望用于骨科承力部位使用。

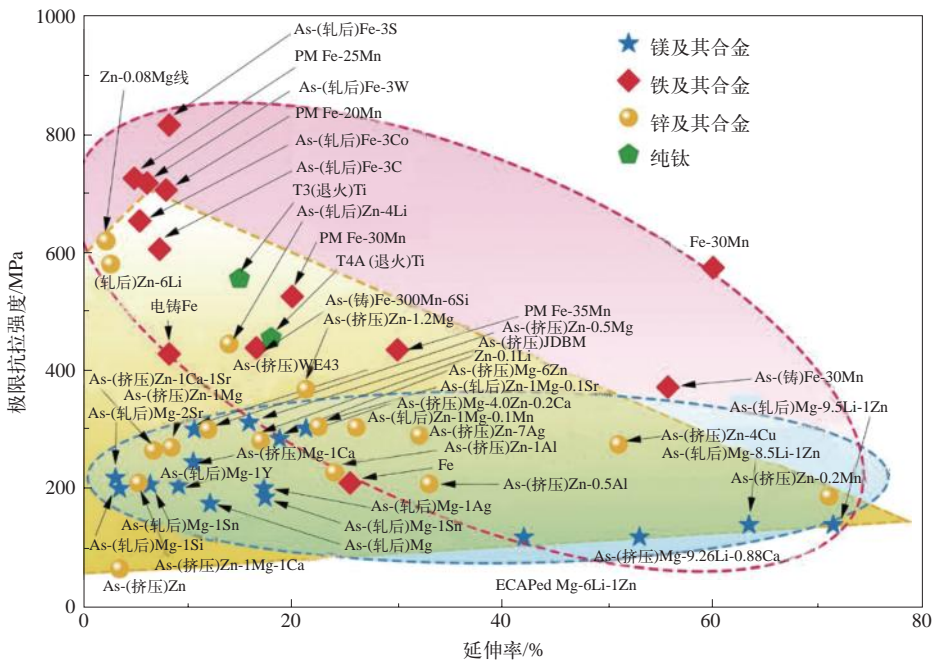


图 7-1 2019 年汇总的当时镁基、铁基和锌基可降解金属的力学性能数据

下面分别阐述三类可降解金属材料的研究进展与前沿动态。

7.2.1 / 镁基可降解金属

镁及镁合金是过去 10 余年被聚焦研究的可降解金属材料。美国国家自然科学基金会于 2008 年批复建立 ERC-RMB “革命性医用金属材料”工程研究中心，投资 1800 万美元用于可降解镁合金为主的革命性医用金属材料及植入器件研究；2007 年起欧盟通过第七框架计划（7th Framework Programme），滚动支持可降解镁合金植入物的研究开发。中国国家自然科学基金委、科技部等部门也在“十二五”“十三五”“十四五”期间大力支持医用镁合金的相关基础科学问题研究和产品研发。过去 10 余年有关医用镁合金的基础研究工作全球已经发表 4000 余篇的文章，人们对可降解镁合金与机体的力学、化学和生物学相互作用机制有了较深入的认识，系统深入研究了“医用镁合金的成分设计与性能优化”“镁合金在体内的降解机制及其调控方法”“镁合金降解产物的生物安全性与代谢途径”“镁合金降解过程中的力学强度退化”等基础科学问题。例如，香港中文大学秦岭教授等揭示了镁促进新骨形成的协同作用机制^[16]：镁金属在体内降解产生的镁离子在骨膜部位刺激感觉神经末端释放更多的神经递质 [主要为降钙素基因相关肽 (CGRP)]，使骨膜 CGRP 含量增多，继而促进骨膜内干细胞的成骨分化，最后在骨膜部位形成大量的新骨。这一研究结果证实镁可用于动物骨质疏松和骨折的修复，为镁合金在临床，尤其是骨科领域的实际应用提供理论依据。可降解镁合金的基础研究数据积累，有效地推动了该材料从基础科学问题研究进入到创新医疗器械产品研发阶段。

目前，可降解镁合金材料研发大致有两大方向。

① 基于工业镁稀土合金的改良 Mg-RE 稀土镁合金具有良好的强韧性和抗腐蚀能力，被考虑作为医用可降解金属，其中最具代表性的是 WE43 (W 代表稀土 Y, E 代表混合稀土) 镁合金，根据不同的热处理和塑性变形工艺，其屈服强度和抗拉强度可分别大于 240MPa 和 350MPa，同时拥有较好的韧性 (延伸率 > 10%)。

② 基于人体相容的营养元素开展镁合金设计 近年来含有人体必需元素的医用镁合金体系得到了迅速的发展，包括 Mg-Ca、Mg-Zn、Mg-Li、Mg-Mn、Mg-Si、Mg-Sr 等二元合金以及在二元合金体系基础上发展来的 Mg-Zn-Ca、Mg-Li-Ca、Mg-Sr-Zn、Mg-Ca-Sr、Mg-Ca-Si 等三元合金和 Mg-Ca-Sr-Zn 等四元合金。这些新型医用镁合金材料的抗拉强度基本在 300MPa 以下，伸长率在 20% 以下。另外，部分合金元素的加入可赋予镁合金良好的塑性变形能力，如铸态 Mg6.8Li 合金的伸长率可达 42.58%，远高于铸态纯镁的伸长率 (4.8%)。对于这些合金体系，元素的生物相容性可以得到一定的保证，但合金的综合力学性能和耐腐蚀性能方面仍逊色于含有稀土元素的 Mg-RE 合金。

文献报道的一些可降解镁合金医疗器械见图 7-2。

① 在骨科领域。由于可降解镁合金材料力学强度较钛、不锈钢等材质差，因此现阶段主要应用于非承重区的固定。德国 Syntellix AG 公司基于 Mg-Y-RE-Zr 合金 (成分类似于 WE43 镁合金) 研发出可降解镁合金螺钉，并于 2010 年开展临床试验。研究显示，可降解镁合金骨钉治疗效果不劣于传统钛合金骨钉对照组^[17]。该产品 (MAGNEZIX) 于 2016 年获得欧盟 CE 认证，并于 2015 年获批在新加坡上市。目前 MAGNEZIX 系列产品已有 25000 多件用于临床

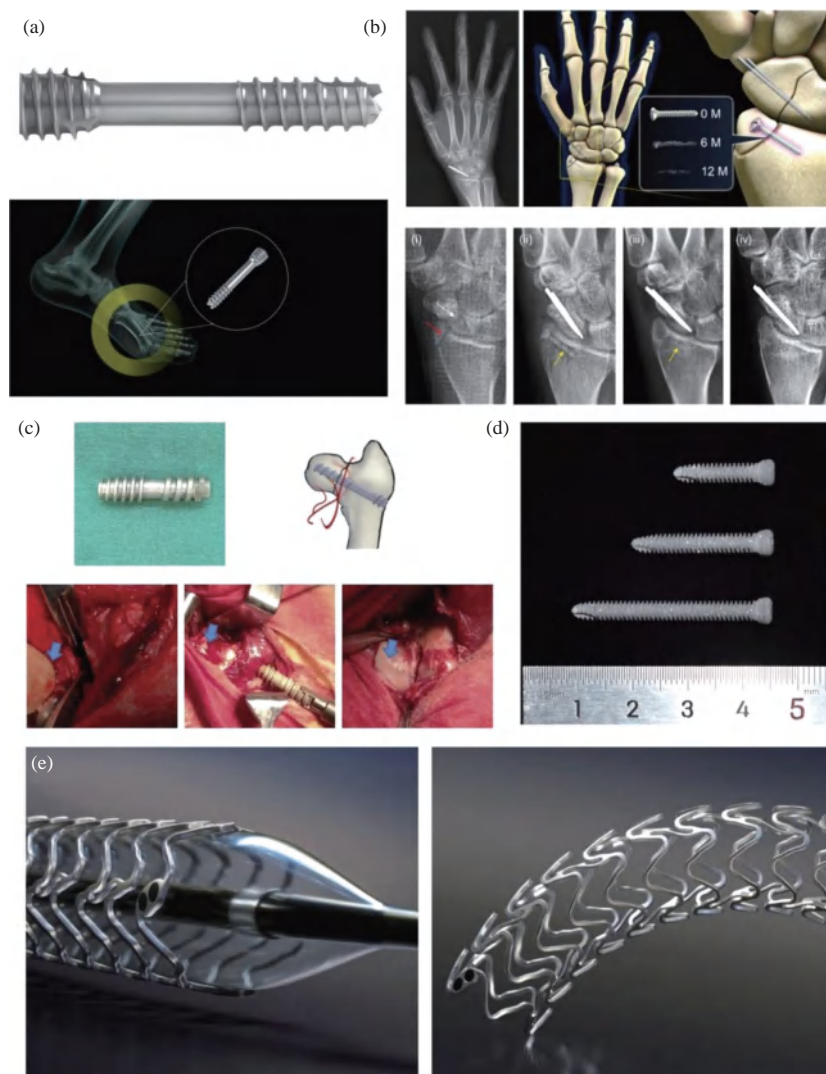


图 7-2 镁基可降解金属医疗器械产品

(a) MAGNEZIX 镁钉; (b) K-MET 骨钉; (c) 高纯镁骨钉;
(d) JDBM 镁钉; (e) Magmaris 全降解镁合金血管支架

治疗。2015 年，韩国 U&I 公司研发的 Mg5Ca1Zn 合金骨钉（K-MET 骨钉）获得韩国药监局（KFDA）认证。与 Syntellix AG 公司设计思路不同的是，U&I 公司研发的 Mg5Ca1Zn 合金基于人体营养元素设计，是一款针对骨科临床应用的新型医用镁合金材料。K-MET 骨钉可以在 6 ~ 18 个月内实现完全降解，降解产物有利于骨再生过程^[18]。我国在可降解镁合金的研究与临床应用上也走在国际前列，东莞宜安科技股份有限公司的“可降解镁内固定螺钉”于 2014 年通过国家创新医疗器械特别审批申请，通过上百例股骨头坏死的临床验证，镁内固定螺钉具有良好的临床治疗效果，该国产创新器械于 2020 年获得欧盟 CE 认证^[19]。尽管镁合金在生物医学领域的应用已得到世界范围内一些卫生组织的认可，但其广泛应用仍然面临不少挑战，其中最重要两点：一是镁螺钉降解速率过高，使植入体周围空间形成空腔；二是人体应

用后的机械完整性降低。

② 在口腔领域。由可降解镁合金专家 Frank Witte 教授（柏林大学医学院）主持研发的可降解镁生物膜系统（NOVAMag® regeneration system）在 2021 年获得欧盟 CE 认证^[20]。

③ 在心血管领域。2007 年，德国 Biotronik 公司在柳叶刀杂志^[21]报道了镁合金裸支架的临床研究成果，2013 年 1 月，又在柳叶刀杂志^[22]报道了镁合金冠脉药物洗脱支架临床研究成果。2013 年 2 月，*Nature* 子刊^[23]给予高度评价，指出“可吸收支架的梦想变为现实”。2016 年，德国 Biotronik 公司的全降解镁合金药物洗脱支架 Magmaris 获得欧盟 CE 认证^[24]。临床研究显示，该支架 24 个月的随访结果优于已经获批的可降解聚乳酸支架。此外，苏州奥芮济医疗科技有限公司自主研发的“可降解镁金属血管夹”在 2018 年也通过了国家药监局医疗器械技术审评中心的创新医疗器械特别审批申请。

7.2.2 / 铁基可降解金属

关于铁基可降解金属的研究，自 2001 年德国 M. Peuster 医生发表第一篇文章^[25]至今有超过 200 篇文章发表，但主要是针对其在血液环境中使用，即如何发展铁基可降解金属作为血管支架材料的研究报道。有少量文献报道了将铁基可降解金属作为骨修复材料，但不被可降解金属的主流研究群体接受。这是因为元素铁主要是在血液环境中存在。医学研究表明：成人体内铁的总量约为 4 ~ 5g，其中 72% 以血红蛋白、3% 以肌红蛋白、0.2% 以其他化合物形式存在，其余则为储备铁，以铁蛋白的形式储存于肝脏、脾脏和骨髓的网状内皮系统中，约占总铁量的 25%。

铁金属作为生物可降解金属，属于相对冷门的研究方向。与镁基合金相比，铁及其合金的强度要高得多，且通过材料冷加工、热处理、合金化或其他改性，甚至可以获得和钴铬合金媲美的优异综合力学性能^[26]。2001 年，Peuster 等就向兔子主动脉中植入纯铁支架，并同时开展体外浸泡实验。6 个月完全内皮化，18 个月观察到巨噬细胞聚集和轻微炎症，但未出现明显内膜增生和血栓。体外实验腐蚀完全时，体内实验的 12 个月铁支架依然保持完整性。铁金属材料最不被看好的是其体内腐蚀速率很慢且固体腐蚀产物极难从植入位置清除干净^[27]。围绕这两大难题，科研人员做了很多努力和尝试^[28]。首先是通过合金化的方法，加入大量 Mn 元素获得奥氏体组织，提高腐蚀速率的同时提高核磁兼容性。或者是加入溶解度较小的元素，如 Ag、Pt、C 等，在铁素体基体上析出电极电位更高的第二相颗粒，促进腐蚀。除了通过合金化的方法之外，采用新的加工手段，例如电铸成型、粉末冶金、电沉积等方法，获得与传统熔炼方法不同的组织调节腐蚀速率。但是这些思路都很容易出现解决了腐蚀慢的问题，又引入新的生物学风险^[29]或者综合力学性能大打折扣的问题^[30]。同时铁的腐蚀产物从植入位置清除的速度很慢仍然是迄今未能解决的一大难题。材料要做成一个临床使用安全和有效的医疗器械，不能只满足某些性能强，需综合考虑所有的性能。此外，铁磁性被广为诟病；铁在体内腐蚀后的腐蚀产物的吸收机制迄今未明，无证据表明其可吸收。

我国先健科技（深圳）有限公司率先提出构建聚乳酸和纯锌缓蚀层调控渗氮铁支架的

降解行为，并于 2019 年在阜外医院开展了全球首例可吸收铁基支架的植入^[31]。铁基可吸收药物洗脱支架（sirolimus-eluting iron bioresorbable scaffold, IBS scaffold），简称 IBS 支架，由支架平台和载药涂层组成，如图 7-3 所示。支架平台的骨架由铁管切割并抛光后制成，其中掺有约 0.05%（质量分数）的氮，两端有两个梅花形的不透射线的黄金显影点，足以在临床使用时通过血管造影辅助定位支架本体。渗氮铁骨架上覆有 800nm 纯锌缓蚀层。锌层旨在防止植入体内后 3 个月内 IBS 的渗氮铁支架骨架降解。支架表面涂有不对称的携载西罗莫司的可生物降解 PDLLA 层，因此西罗莫司大部分集中在支架的高腔侧也即外表面上，这有助于和血管壁直接接触的支架外表面起到更好地抑制平滑肌细胞增殖的作用。直径 3.0 规格的 IBS 支架的总厚度仅为 73 μm ，轮廓外径小（约 1.04mm），可以通过 5F(French) 的导引导管将其输送至冠状动脉的靶病变。IBS 的运输和存储温度只需要不超过 30 $^{\circ}\text{C}$ ，周转和存储非常方便，而已上市的聚合物基可吸收支架通常需要通过冷链运输并在冰箱中（ $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ）保存，非常不便。

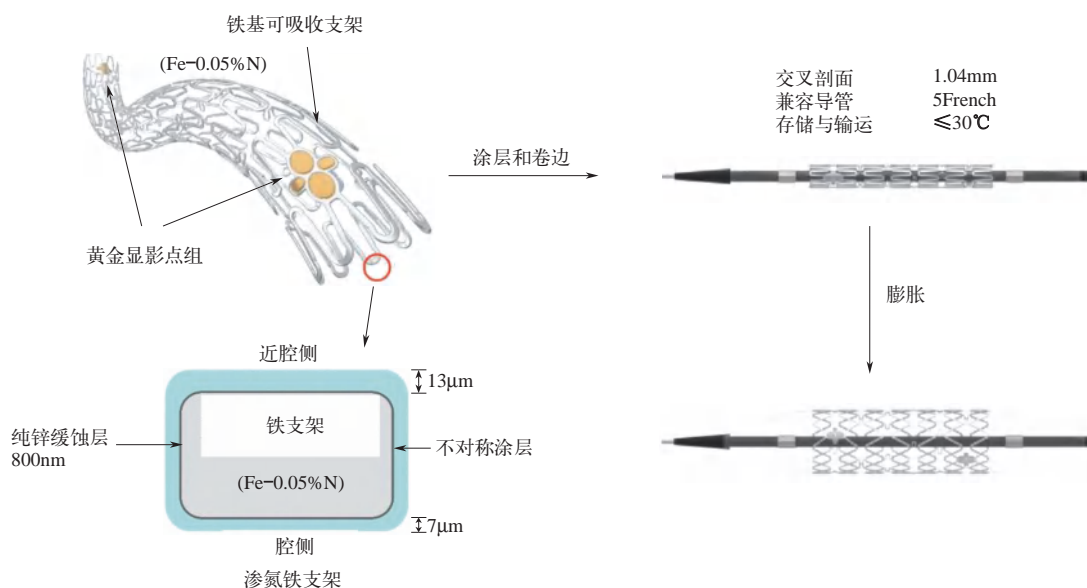


图 7-3 铁基可吸收药物洗脱支架（IBS）设计

借助锌层对铁的保护作用和载药 PDLLA 涂层对铁的加速腐蚀作用，实现了 IBS 铁基可吸收药物洗脱支架植入体内后的 2~3 个月基本不腐蚀，6 个月可有效支撑^[31]。铁基可吸收支架植入猪冠脉后的局部组织反应轻微，植入兔子髂动脉后比 Xience 支架更快内皮化的结果确认了铁基可吸收支架体内植入的初步安全性。2022 年，先健科技自主研发的创新产品铁基可吸收支架系统（IBS AngelTM）于美国西艾利市威斯康星州儿童医院成功完成其于美国的首例植入。

7.2.3 锌基可降解金属

锌的标准电极电位（-0.763V）介于镁（-2.37V）和铁（-0.44V）之间，其降解速率也介于铁合金与镁合金之间。这使得通过对锌合金的优化设计来获得一种降解速率适中的生

物可降解金属成为可能。此外，体内植入的研究发现，锌基金属的腐蚀产物能够在生物体内完全代谢，而不像铁合金那样生成难以代谢的残留物。锌元素是多种基因和蛋白行使功能所必需的成分，在骨骼代谢活动中的作用不可或缺。锌离子可以同时促进成骨细胞的活动并抑制破骨细胞的活动，从而能够调节骨骼重塑过程以及骨骼新陈代谢过程。锌合金的诸多优良特性，使其逐渐成为最近 10 年可降解金属材料领域的热门研究对象。在锌基可降解金属材料中，最开始被研究的是纯锌。但是纯锌的力学性能较低、细胞毒性较强，不能达到应用要求。为了提高锌基可降解金属的性能，一系列合金元素被引入锌合金体系。目前已有的引入锌基合金中的元素包括锂 (Li)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、铜 (Cu)、银 (Ag)、锰 (Mn) 和铁 (Fe) 等。在已有的锌基可降解金属材料中，锂元素 (Li) 在机械强度方面带来的提升最为显著，显示出了巨大的应用潜力。但是锌锂合金的生物相容性仍然不够理想。另外，虽然各种锌锂合金的单一力学性能（如单独的强度或单独的塑性）比较优秀，但锌锂合金的综合力学性能仍有待提高。例如，Zn0.7Li 合金的强度虽超过 560MPa，但其延伸率只有 2.5%。为了进一步提高锌锂合金的性能，制备符合要求的生物医用材料，可以将新的合金元素引入体系，构建三元 Zn-Li-X (X 为其他元素) 合金体系。北京大学报道的锌锂镁合金具有优异的机械强度，其中有两种材料的强度超过 600MPa，分别是 Zn0.8Li0.1Mg (680.84MPa±7.68MPa) 和 Zn0.8Li0.4Mg (646.69MPa±12.79MPa)，但锌锂镁合金体系的塑性仍有待提高^[32]。锌锂镁合金在 SBF 中的体外降解速率与纯锌基本处于同等水平。锌锂镁合金的微观腐蚀形貌有较多较深的点蚀坑，其腐蚀产物的主要成分为 ZnO、CaCO₃ 以及非晶态的磷酸盐。锌锂镁合金具有较好的血液相容性。在合金 50% 的浸提液中，MC3T3-E1 细胞活性较高、细胞铺展形态良好。在大鼠股骨骨折动物模型中的植入实验表明，与植入纯钛髓内针的大鼠相比，植入 Zn0.8Li0.1Mg 髓内针的大鼠股骨骨折修复速度更快。

关于锌基可降解金属作为生物医用材料的医学应用研究目前还处于初期阶段，其潜在的临床应用包括心血管支架、骨科植入器械、吻合类器械等（图 7-4）。在心血管领域，美国密歇根理工大学团队于 2013 年提出了锌金属用于血管环境的设想，并通过纯锌丝植入大鼠腹主动脉的简易模型进行初步验证^[33]。随后，北京大学团队制备出纯锌血管支架并通过兔腹主动脉模型验证了锌金属在血管环境适宜的降解速率（12 个月降解约 40%）和良好的组织相容性^[34]。北京科技大学团队进而在猪冠脉验证了锌铜合金支架的降解行为和生物安全性^[35]。在骨科领域，北京大学团队针对骨环境特点，设计了具有促成骨、抑制破骨、承力、抗菌等不同功能的新型医用锌锂系二元合金，并通过动物实验初步验证了锌合金骨科植入物在治疗骨折、骨缺损、骨感染等不同临床场景的可行性应用^[36-40]。此外，锌还被用于制备齿科中的 GBR (guided bone regeneration, 引导骨再生) 膜和治疗颅颌面骨折^[39,41]。空军军医大学与湖南华耀百奥医疗科技有限公司合作实施了世界首例可降解锌合金颌面骨折内固定手术。作为吻合类器械，锌合金被加工成吻合钉用于胃肠和结直肠吻合^[42]。材料学上，未来需要明确和解决的问题包括锌金属老化、体温蠕变等；力学上，需要探索的问题有锌金属植入物在降解过程的力学退化规律与调控手段；生物学上，需要阐明的问题有锌金属降解产物的关键生物学功能及其分子生物学机制。

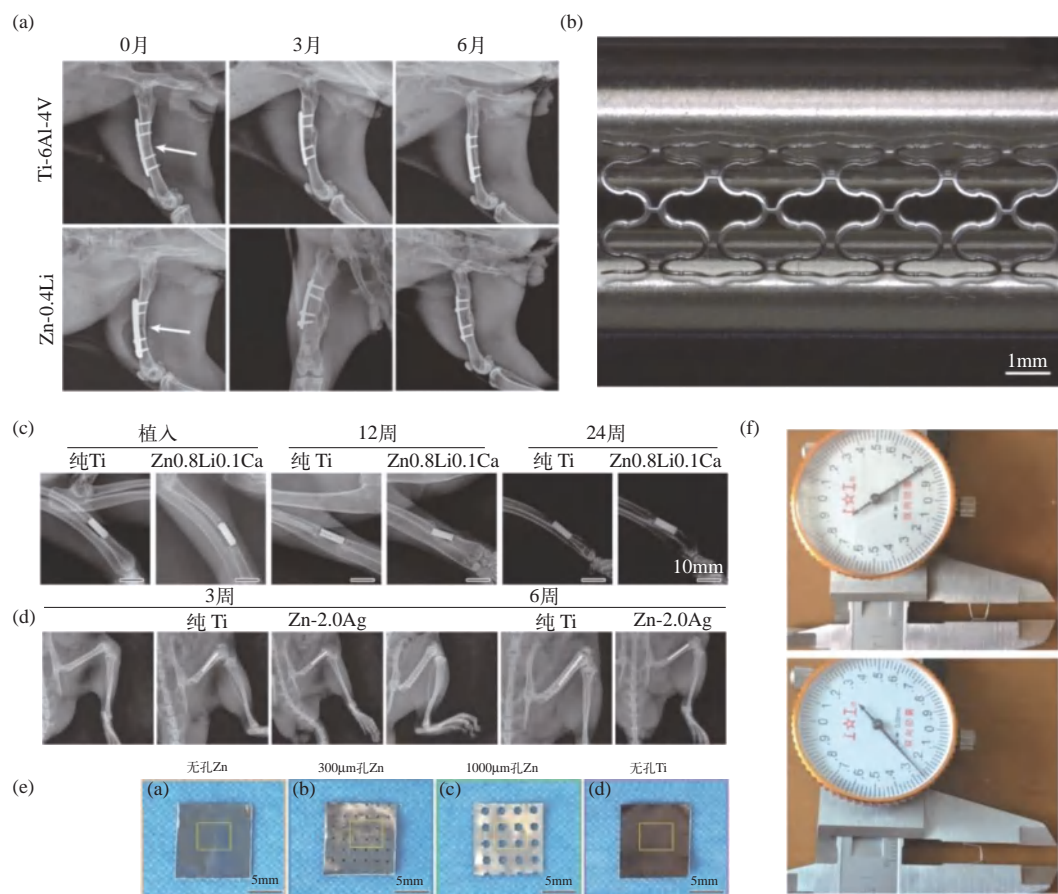


图 7-4 可降解锌金属植入器械

(a) 钉板系统^[36]; (b) 血管支架; (c) 多孔骨支架^[37]; (d) 抗感染髓内钉^[38]; (e) GBR 膜^[39]; (f) 吻合钉^[42]

7.3 我国在该领域的学术地位及发展动态

2022年,在 Web of Science 上检索可降解金属“biodegradable metals”显示,过去 10 年已有一万余篇论文发表。其中,论文发表数量排名前十的国家依次是中国(4350)、美国(1128)、印度(1021)、德国(528)、意大利(429)、韩国(406)、马来西亚(396)、伊朗(372)、巴西(366)、西班牙(360);论文发表数量排名前五的机构依次是中国科学院(660)、北京大学(315)、上海交通大学(250)、印度理工学院(201)、马来西亚科技大学(103);论文发表数量排名前三的赞助机构依次是中国国家自然科学基金(NSFC)、欧盟(EC)、美国国立卫生研究院(NIH)。ESI 高被引论文发表数量上排名前十的国家依次是中国(129)、美国(38)、印度(24)、澳大利亚(17)、意大利(12)、马来西亚(12)、德国(11)、英国(10)、韩国(9)、西班牙(8)。由此可见,从学术论文发表数量与质量上来看,我国学者和科研机构在本领域的学术影响力均位列全球第一,且遥遥领先其他国家。

我国国家自然科学基金委员会、科技部等部门在“十二五”“十三五”“十四五”期间大力支持医用可降解金属相关基础科学问题的研究和产品研发。中国学者在可降解金属相关基础理论研究和临床转化方面在国际上取得了一些原创性成果。

① 提出医用材料生物适配理念，并用于指导医用镁合金与机体之间的组织适配、降解适配和力学适配；

② 研制“生物安全性、强韧性、降解可控性”三性合一的新型专利镁合金，发展“洁净化、均质化、细晶化”的镁合金材料加工制备技术方法；

③ 给出镁促进新骨形成的协同作用机制，揭示外周感觉神经在骨代谢中的关键作用；

④ 研究了镁离子在骨愈合早期炎症阶段和后期重塑阶段的双相作用，加深了对镁离子在骨愈合过程中功能多样性的理解；

⑤ 提出针对骨科植入物用锌合金的合金化设计原则，并设计出与医用不锈钢、纯钛力学性能相当的可降解锌合金体系；

⑥ 研发新型夹层结构涂层对铁支架进行阶段性降解调控，并成功开展首例临床试验，用于治疗冠状动脉狭窄；

⑦ 研发增材制造先进制备工艺，用于可降解镁基金属与锌基金属的结构功能一体化设计。

7.3.1 / 镁基可降解金属

国内研究可降解镁基金属的科研机构主要有郑州大学、上海交通大学、香港中文大学、中国科学院金属研究所、北京大学、东南大学、复旦大学附属中山医院、大连大学附属中山医院等。从事可降解镁基植入器械研发的企业有东莞宜安科技有限公司、苏州奥芮济医疗科技有限公司、天津赛诺医疗等。

(1) 在基础研究方面

① 香港中文大学等单位的合作研究揭示了镁促进新骨形成的协同作用机制：镁金属体内降解产生镁离子在骨膜部位刺激感觉神经末端释放更多的神经递质 [主要为降钙素基因相关肽 (CGRP)]，使骨膜 CGRP 含量增多，继而促进骨膜内干细胞的成骨分化，最后在骨膜部位形成大量的新骨。相关研究成果 2016 年于《自然·医学》发表。该研究明确了 CGRP 参与的促骨折愈合机制在镁植入物的促成骨效应中的作用，研发了新型的 Mg-IMN 系统并证明其对骨折愈合有显著的促进作用，至少体现在它对常见的低能量骨质疏松性骨折是有效的。受益于日趋成熟的递质系统如对特定类型的细胞或组织的靶向技术，通过对特定的区域递送 Mg^{2+} 或重组型的 CGRP 可增加骨量或促进骨折愈合。总之，这些新的发现有望进一步拓宽镁及其合金治疗或预防其他骨病或损伤，比如运动损伤或其他创伤所致的高能量骨折。

② 香港大学的研究发现，镁离子 (Mg^{2+}) 通过暂时性受体电位通道 M7 (TRPM7) 激酶介导，激发了巨噬细胞的特定免疫反应，在成骨过程中扮演关键的角色。这项发现揭开了镁离子等二价金属阳离子促成骨骼愈合的机制，有利于研发治疗骨折甚或骨质疏松更有效的方法，以及新一代骨科生物医学材料。相关研究成果 2021 年于《自然·通讯》发表。这是首次

有研究团队系统地分析骨骼愈合过程中镁离子对单核巨噬细胞——成骨细胞轴的调控作用，发现其效果会因剂量和时间而改变，并揭示其潜在的作用机制。这项研究成果加深了医学界对于镁离子在骨组织愈合过程中所扮演的角色的认知，有助于日后发挥镁离子在骨组织再生中的功能，以及研发新一代的镁基可降解生物材料，以便更有效地治疗骨折。

(2) 在转化研究方面 东莞宜安科技于 2019 年获得国家药监局核发的临床试验批件——可降解镁骨内固定螺钉，成为国内首款获准临床应用的生物可降解金属螺钉，并于 2020 年获得欧盟 CE 认证。苏州奥芮济医疗科技有限公司自主研发的“可降解镁金属夹”在 2018 年也通过了国家药监局医疗器械技术审评中心的创新医疗器械特别审批申请，目前进入到临床试验阶段。2021 年，上海交通大学医用镁合金骨内植物临床试验研究取得突破性进展，研发出了具有生物活性、本身可以降解、同时可以抑制基体过快降解的涂层专利技术，成功解决了镁合金材料在体内降解过快产生氢气集聚的不良现象。1~2 年的临床试验观察结果显示，植入研制出来的可降解镁合金骨钉后，所有患者术后内踝骨折愈合，功能恢复。

7.3.2 / 铁基可降解金属

国内从事铁基可降解金属相关基础研究的单位有北京大学、复旦大学和中国科学院金属所等，从事铁基植入器械产品开发的企业有深圳先健科技有限公司。针对铁基金属的研究主要围绕全降解铁支架产品的研发。先健科技提出了新型夹层结构涂层设计，对铁支架进行阶段性降解调控。该策略既保证了铁支架在早期 3~6 个月的结构完整性与有效力学支撑，同时加速了铁支架在血管修复后（6~24 个月）的快速降解和产物的清除。全降解铁基支架系统于 2018 年获得药监局审批开始临床试验，为全球首个，也是唯一进入临床试验的铁基血管支架。目前全球只有德国的镁基支架和中国的铁基支架两个金属基全降解支架进入临床试验。目前已完成铁基冠脉支架 1 期 45 例的三年随访，证明了铁基支架的安全性和可降解性，2、3 期临床试验也已经获批，并累计人体植入 300 多例。器械成功率 100%，初步随访结果良好。铁基儿童肺血管支架 2021 年获得马来西亚注册证，2022 年获得 CE 认证和美国 FDA “同情使用”，并植入近 10 例。2022 年获得中国临床批准，累计植入超 40 例。铁基膝下支架于 2021 年开始中国、美国（FDA “同情使用”）、欧洲的临床试验。

7.3.3 / 锌基可降解金属

国内研究可降解锌基金属的主要研究机构包括北京科技大学、北京大学、上海交通大学、中南大学、中国科学院宁波材料所、清华大学等，从事锌基金属医疗器械研发工作的企业有山东瑞安泰医疗技术有限公司、湖南华耀百奥医疗科技有限公司等。相较于镁和铁，锌基金属的研究起步较晚（2011 年），但锌基金属在综合力学性能、降解性能及生物学性能等方面均有优异表现，成为近年来可降解金属的研究热点。目前针对锌基金属的主要研究方向包括多元医用锌合金体系的设计及其筛选、锌基金属的强塑化与抗老化机制、锌基金属的体内降解机理、锌基金属降解产物的生物学效应及其机制等。围绕医用锌合金的材料学设计，北京大学团队提出了以人体生命活动所必需的常、微量元素为参考，以组织修复再生所需的力学、

化学、生物学性能指标为指导的合金化设计理念，建立了一系列新型二元及多元模型锌合金，通过“力学-化学-生物学”三位一体的筛选评价体系，确定了针对不同临床应用目标的合金化元素种类与含量，相关工作发表于2020年的《自然·通讯》。清华大学研究人员突破了医用锌合金材料体系的增材制造技术瓶颈，实现了医用锌合金的结构功能化可控设计加工。

可降解锌基金属的未来应用方向包括全降解血管支架、骨科植入器械、GBR膜、缝合吻合器械等。2018年2月5日，依据《中华人民共和国科学技术进步法》《中华人民共和国促进科技成果转化法》《科学技术评价办法》《科技评估管理暂行办法》，中关村中企智联先进制造产业技术联盟在北京组织召开由山东瑞安泰医疗技术有限公司自主研发的可降解锌合金血管支架材料科技成果评价会。主要创新点包括：

① 项目运用高通量第一性原理计算辅助构建锌合金的基础数据库，研发符合医用标准的可降解锌合金血管支架材料，材料性能经检测为：屈服强度 $\geq 200\text{MPa}$ ，抗拉强度 $\geq 300\text{MPa}$ ，伸长率 $\geq 35\%$ ，降解速率为 $0.02 \sim 0.06\text{mm/年}$ ，是较为理想的冠脉血管支架材料。

② 项目根据材料性能建立了完整的血管支架管材加工工艺：管材平直度 $< 4\text{mm}/1000\text{mm}$ ，同轴度 $\leq 0.003\text{mm}$ ，壁厚、直径允差为 $\pm 0.01\text{mm}$ ，表面粗糙度 $\leq 0.4\mu\text{m}$ ，晶粒尺寸 $\geq \text{Grade}8$ ，符合血管支架的加工要求。

③ 项目运用飞秒激光切割、化学反向抛光、非对称喷涂、完全可降解涂层、“子母扣”结构设计和表面磷酸缓冲层改性等一系列独特技术制备的支架的径向支撑力 $\geq 0.5\text{N/cm}$ ，径向回缩率小于 10% ，并可X光显影；原位大动物植入实验（猪冠状动脉），通过性良好，6个月内保持支架完整，9个月管腔丢失 $< 10\%$ ，24个月支架降解 $\geq 70\%$ 。

2020年10月19日，一种可降解锌合金颅颌面内固定系统在空军军医大学口腔医院颌面创伤科应用。该技术由空军军医大学口腔医院颌面创伤科刘彦普教授团队与湖南华耀团队历经5年科研攻关共同开发完成。通过前期系列细胞、动物实验，锌合金可降解接骨板具有良好的安全性和有效性，经全国专家评议和空军军医大学口腔医院伦理委员会批准，该技术开始小样本可行性临床试验。这也是锌合金可降解材料在医疗临床领域国际首次人体应用。

7.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

作者团队基于腐蚀科学和金属毒理学等基础理论，提出可降解金属的生物降解性（biodegradability）和生物相容性（biocompatibility）双判据^[9]。据此对元素周期表中的所有金属元素进行了筛选，如图7-5所示上半部分浅色条带，初步确定出适合可降解金属的金属元素为Ca、K、Na、Mg、Fe、Zn、Sr、Sn、Ba、Mn、Li、Mo、Y、Sc、RE和W。作者进一步给出筛选出的上述金属元素在成人体的总含量，只有元素Ca、K、Na、Mg、Fe和Zn在人体中的总含量是在克的量级以上。从实际应用角度看，作为植入式医疗器械，即使一颗小的骨钉，总重量也在1g以上，因此基于生物安全性和金属毒理学考虑，如果发展可降解合

金，能够作为基体的元素只能是 Ca、K、Na、Mg、Fe 和 Zn。其余的金属元素 Sr、Sn、Ba、Mn、Li、Mo、Y、Sc、RE 和 W 只适合作为合金化元素使用，且越向右，随着在人体中的总重量的减少，其添加量也要减少。在 Ca、K、Na、Mg、Fe 和 Zn 六种金属元素中，元素 K 和 Na 单质太活泼，只能保存在煤油中，无法在空气中存放，故无法制备出 K 和 Na 作为基体、能在手术室（室温空气暴露的无菌环境）中稳定使用的可降解合金；元素 Ca 单质也很活泼，但最新的技术可以将其做成以钙为基体的非晶态块体材料，能在空气中放置几周时间（随放置时间延长，由表及里逐渐氧化），植入动物骨内显示其降解速率比镁合金更快（详见作者关于 CaMgZn 大块非晶合金的工作^[43]）。排除 Ca、K 和 Na 后，显然具备器械加工制备性能和应用可行性的可降解金属基体元素只有 Mg、Fe 和 Zn 三种元素。对于图 7-5 上半部分浅色条带列出的元素，从左向右元素在人体内的含量越低，在进行元素选择时应该更为慎重，添加到可降解金属中应越少。人体中存在的非金属元素含量（质量）从高到低为 O、C、H、N、P、S、F、Si、Se 等（图 7-6 下半部分浅色条带）。有些元素可以作为合金化元素直接加入 Fe 中，如 C、N、P、Si 等，也可通过表面处理（离子注入、渗入等）方式加入可降解金属中，如 C、N、P、S 和 F 可分别通过碳化、氮化、磷化、硫化和氟化处理引入可降解金属表面。

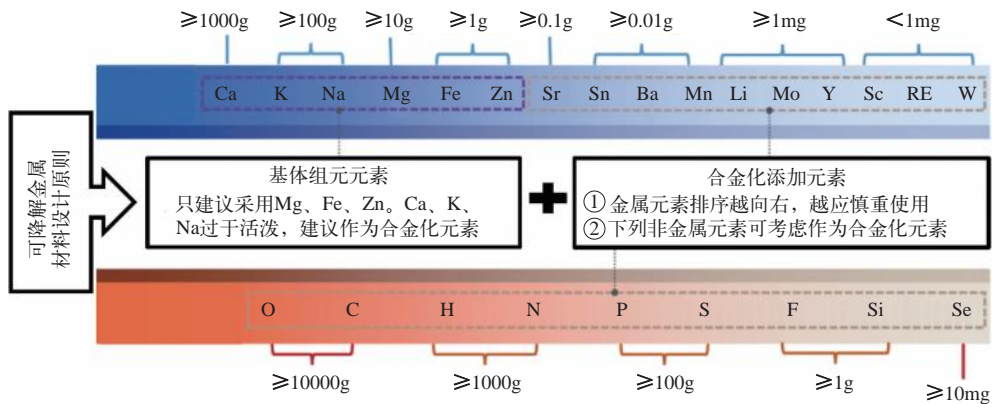


图 7-5 可降解金属材料设计原则

7.4.1 / 镁基可降解金属

针对镁合金材质的潜在毒性问题，作者团队设计了多种元素剂量 - 毒理学效应研究专用 Mg-X 二元合金模型^[44]，采用多种细胞系（成纤维细胞、成骨细胞、血管内皮细胞、血管平滑肌细胞等）对 Mg-X 二元合金模型进行了毒性评价，研究了合金化元素种类、添加量与镁合金材料学性能、毒理学效应、适用环境的关联性，以及各种合金化元素的金属离子与镁离子共同释放时造成的细胞溶解、抑制细胞生长和其他毒性作用机理，揭示了各种合金化元素离子与镁离子共同释放下引发细胞毒性的临界门槛浓度值。

关于医用镁合金的合金化设计，按照合金化元素在镁基体中固溶度不同可以分为两类：在镁中有固溶度的元素和在镁中没有固溶度的元素。前者包括 Ca、Zn、Si、Mn、Zr、Bi、

Ba、Al、Sn、Sr、Li和RE；后者包括Cu、Cr和As。每种元素对Mg-X二元合金的显微组织、力学性能、腐蚀抗力、生物相容性的影响规律如图7-6所示，也包括是否推荐使用及用量范围的建议：

① 适合骨环境使用的最佳合金化元素类型为Ca、Sr、Zn、Si、Mn、Y和Zr，其最佳成分（质量分数）范围为Ca ≤ 1%，Sr ≤ 2%，Zn ≤ 6%，Si、Mn、Y和Zr ≤ 0.5%；

② 适合血液环境使用的最佳合金化元素类型为Zn、Mn、Y和Zr，其最佳成分范围为Zn ≤ 6%，Mn、Y和Zr ≤ 0.5%；

③ 适合微合金化使用的元素为Si、Nd和La；

④ 不适合医用的合金化元素为Ag、In和Ce。

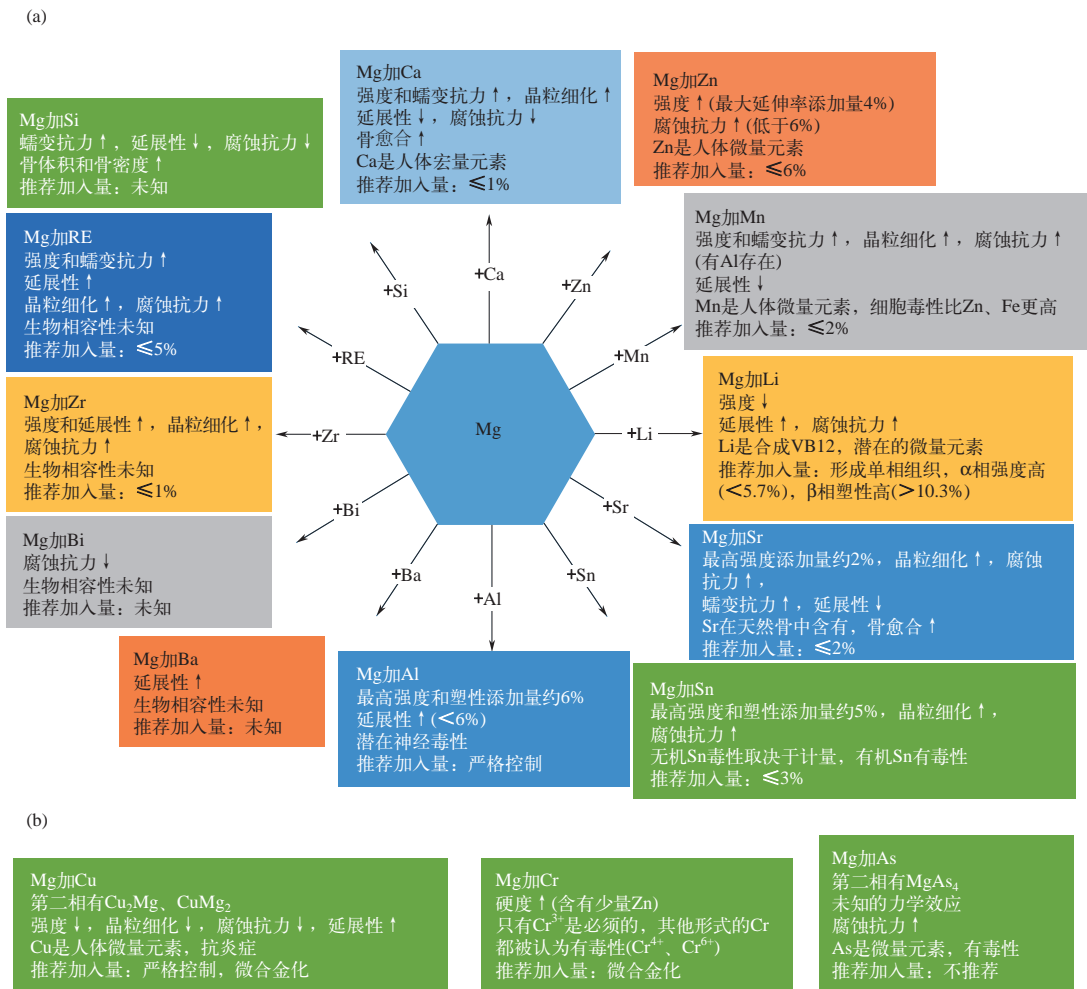


图 7-6 各种合金化元素加入镁中的作用和推荐加入量

(a) 在Mg中有固溶度的合金化元素；(b) 在Mg中没有固溶度的合金化元素

作者的研究工作表明，钙元素可以有效降低镁熔体的抗氧化性，细化合金晶粒，显著提高镁合金的铸造性能和蠕变抗力；MgCa合金热挤压过程中伴随有动态再结晶，可显著细化晶

粒，获得细小、均匀的等轴晶组织，呈现良好的力学性能（抗拉强度为 240MPa、伸长率为 11%），满足损伤骨组织修复的力学需求；在镁中加入钙，改变了材料电化学腐蚀行为，使得腐蚀模式从镁基体的不均匀点蚀变为第二相优先腐蚀。研究发现 Mg_2Ca 第二相在模拟体液中的电极电位为 $-1.75V$ ，低于镁基体的电极电位 $-1.65V$ ，设计实验完美证实了在镁钙合金中 Mg_2Ca 第二相（作为阳极）优先于 $\alpha-Mg$ 基体（作为阴极）腐蚀（如图 7-7 所示）， Mg_2Ca 第二相完全降解后镁基体相才与水化学反应自身降解，实现了真正意义上的材料“全降解”；钙的溶出促进了表面 $Ca-P$ 矿化物的形成，降低了镁合金的腐蚀速度，使得其降解特性与骨组织修复速度更匹配。动物体内研究发现^[45]， $MgCa$ 合金植入兔股骨 3 个月后即被全吸收，降解释放的钙、镁离子协同作用于破骨细胞和成骨细胞，形成 $Ca^{2+}-Mg^{2+}$ -三磷酸腺苷酶，促进新骨形成；过量的镁、钙离子通过植入部位周围组织的血管转运到肾脏并经尿液排出。

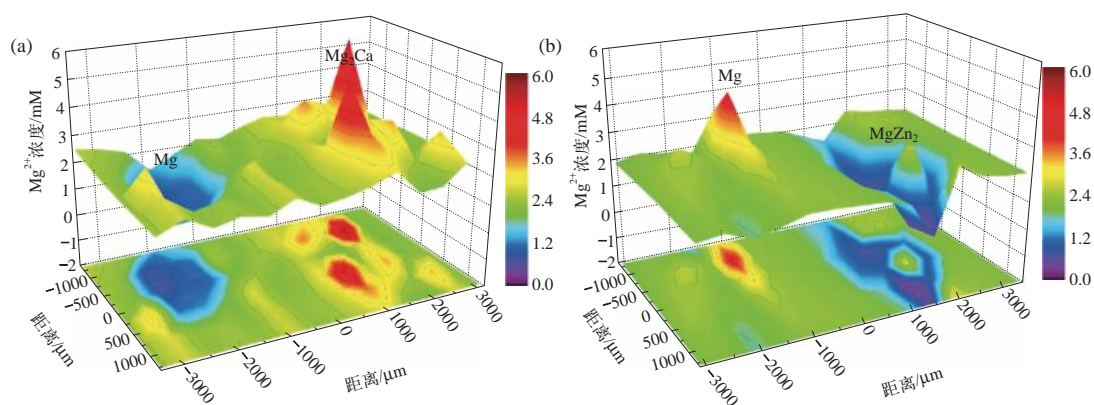


图 7-7 (a) Mg_2Ca 优先于 $\alpha-Mg$ 腐蚀；(b) $\alpha-Mg$ 优先于 $MgZn_2$ 腐蚀的直接实验证据

7.4.2 铁基可降解金属

作者团队早期揭示了合金元素 Mn、Co、Al、W、Sn、B、C 和 S 对于纯铁生物可降解性和生物相容性的影响规律^[46]，发现合金元素 Mn、Co、W、B、C 和 S 提高了轧制态下纯铁的屈服强度和极限强度，更为重要的是增大了纯铁屈服强度和极限强度之间的差值，以更好地应用于冠状动脉支架；合金元素 Sn 的添加导致了纯铁力学性能的严重破坏，对于冠状动脉（冠脉）支架这种需要提供力学支撑的应用需要避免 Sn 元素的添加；通过电化学实验、静态浸泡实验和动态浸泡实验的结果可以得知，局部腐蚀是纯铁和铁基二元合金在模拟体液中主要的腐蚀方式，所有铁基二元合金的腐蚀速率与纯铁相比没有显著改变，都处于同一数量级，低含量的合金元素对于提高纯铁腐蚀速率的效果并不明显；与 316L 不锈钢相比，铁基二元合金和纯铁降低了 L929 小鼠成纤维细胞和血管平滑肌细胞 VSMC 的活性，但是并没有明显降低 ECV304 内皮细胞的活性（Fe-Mn 二元合金除外）；与 316L 不锈钢相比，铁基二元合金和纯铁的溶血率略有上升，但是都低于 5%，被认为不会诱发溶血现象；大部分分布于铁基二元合金和纯铁表面的血小板都是圆球形态，没有发现材料的致血栓性。

针对铁降解速率慢的问题，通过采用不同方式向纯铁基体中引入贵金属，形成均匀分

布的电偶腐蚀，从而加速铁基材料的降解，作者团队采用放电等离子烧结（spark plasma sintering, SPS）方法制备出 Fe-Ag 和 Fe-Au 复合材料，研究了它们的微观结构、压缩力学性能、生物腐蚀行为以及生物相容性，并采用放电等离子烧结纯铁以及铸造态纯铁作为对照。从微观结构上看，放电等离子烧结得到的铁基材料的晶粒尺寸远远小于铸造态纯铁。Fe-Ag 复合材料主要由 α -Fe 和纯 Ag 相组成，Fe-Au 复合材料主要由 α -Fe 和 Au 相组成。压缩力学测试结果表明放电等离子烧结得到的铁基材料的机械强度明显高于铸造态纯铁，其中 Fe-5%Ag 复合材料的力学性能最佳。Ag 和 Au 的加入提高了纯铁基体的腐蚀速率，并且腐蚀更为均匀。根据细胞毒性测试结果，所有试验材料对小鼠成纤维细胞（L929）以及人脐静脉内皮细胞（EA.hy-926）均未表现出明显的毒性，而对血管平滑肌细胞 VSMC 表现出明显的抑制作用。血液相容性测试结果表明，所有实验材料的溶血率均低于 5%，属于具有良好血液相容性的材料。放电等离子烧结铁基材料表面血小板黏附数量低于铸造态纯铁，并且黏附的血小板保持光滑圆球状。这些体外实验评价结果表明，Fe-Ag 和 Fe-Au 复合材料具有全降解冠状动脉血管支架应用前景。

图 7-8 所示为目前各种合金化元素加入铁中的作用和推荐加入量的汇总。除通过合金化方法外，采用新的加工手段，如电铸成型、粉末冶金、电沉积等方法，获得与传统熔炼方法不同的组织调节腐蚀速率。但这些思路都容易出现在解决了腐蚀慢的同时，又引入了新的问题，如生物学风险或者综合力学性能降低。同时，铁的腐蚀产物从植入位置清除的速度很慢仍是迄今未能解决的一大难题，有待各方研究人员和机构持续努力。

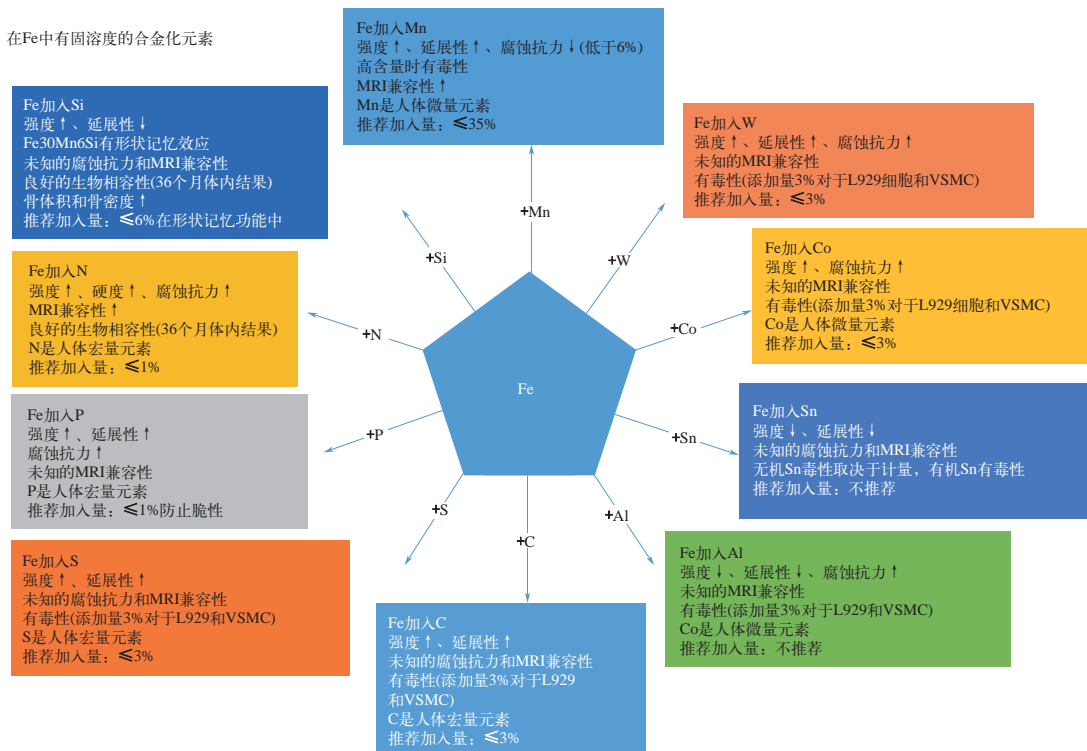


图 7-8 各种合金化元素加入铁中的作用和推荐加入量

7.4.3 / 锌基可降解金属

图 7-9 所示为目前各种合金化元素加入锌中的作用和推荐加入量的汇总。作者设计出系列 Zn-X (X=Mg、Ca、Sr、Li、Mn、Fe、Cu 和 Ag) 二元合金成分配方, 并开展了系统深入的体外和体内生物学性能对比研究^[32]。研究表明: 合金化元素 Li、Mg、Cu、Ag 和 Mn 的加入显著提高了锌基合金的强度和硬度, 其中, Li 对 Zn 的强化作用最显著, Zn0.4Li 合金具有最高的力学强度 (UTS > 550MPa)。进一步优化设计的 Zn0.8Li0.4Mg 三元合金的抗拉强度达 646.69MPa±12.79MPa (该数值已经与纯钛和不锈钢的相关性能相当, 是目前可降解金属领域已报道材料中的最高值, 见图 7-10), 有望将可降解金属的骨科应用范畴从非承力部位拓展到承力部位。

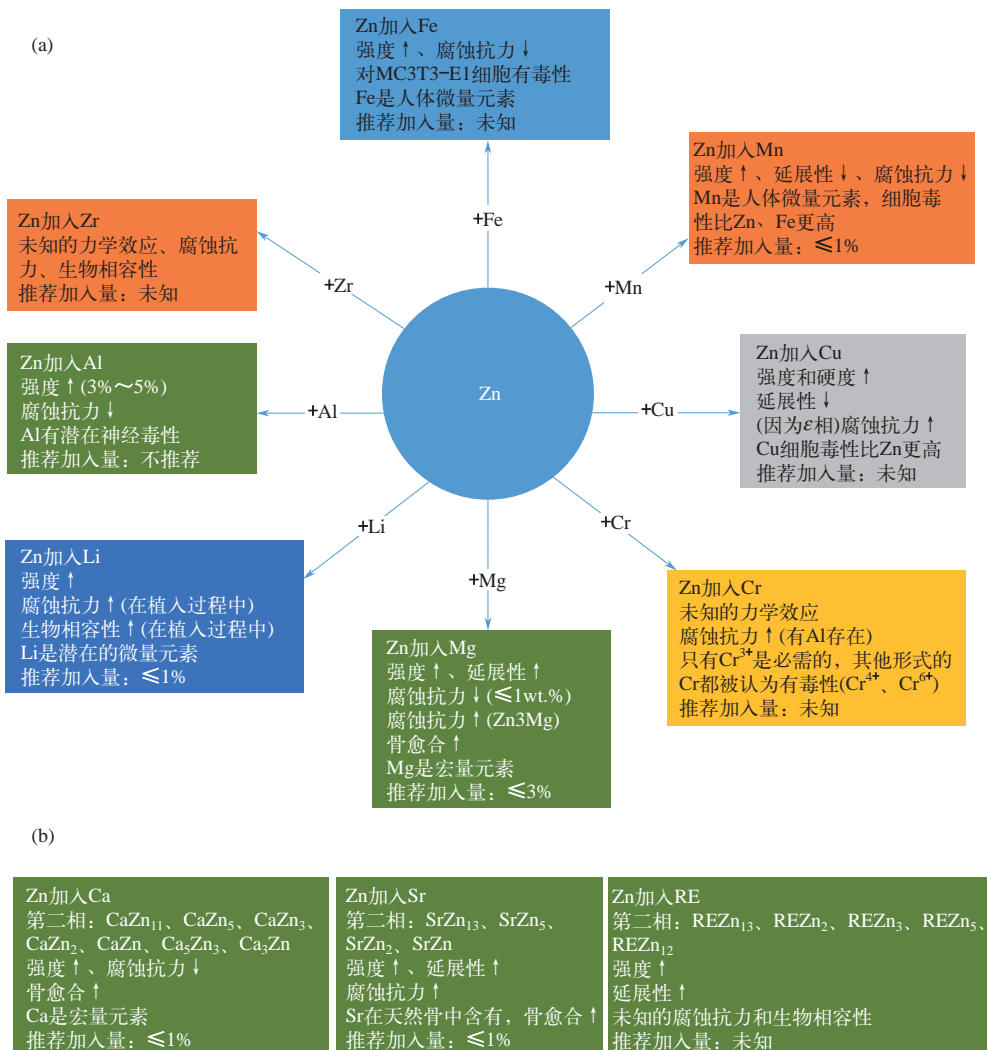


图 7-9 各种合金化元素加入锌中的作用和推荐加入量汇总表

(a) 在 Zn 中有固溶度的合金化元素; (b) 在 Zn 中没有固溶度的合金化元素

作者基于锌合金的抗菌和成骨活性，选择添加力学强化元素 Li 以及抗菌强化元素 Ag，设计制备出三元 Zn-Li-Ag 合金体系。Li 和 Ag 的加入能够提高 Zn-Li-Ag 合金的力学性能。其中，Zn0.8Li0.5Ag 合金具有最高的抗拉强度 ($> 530\text{MPa}$)，并且其也能够在体外对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA) 表现出较强的杀菌作用。RNA 测序结果表明 Zn0.8Li0.5Ag 合金可通过细胞代谢紊乱和诱导活性氧产生两种机制实现 MRSA 杀伤。综上所述，Zn0.8Li0.5Ag 合金具有良好的抗菌性和成骨性，并兼具高机械强度，可作为新型骨科内植入材料以有效预防和治疗骨科植入物相关感染^[47]。

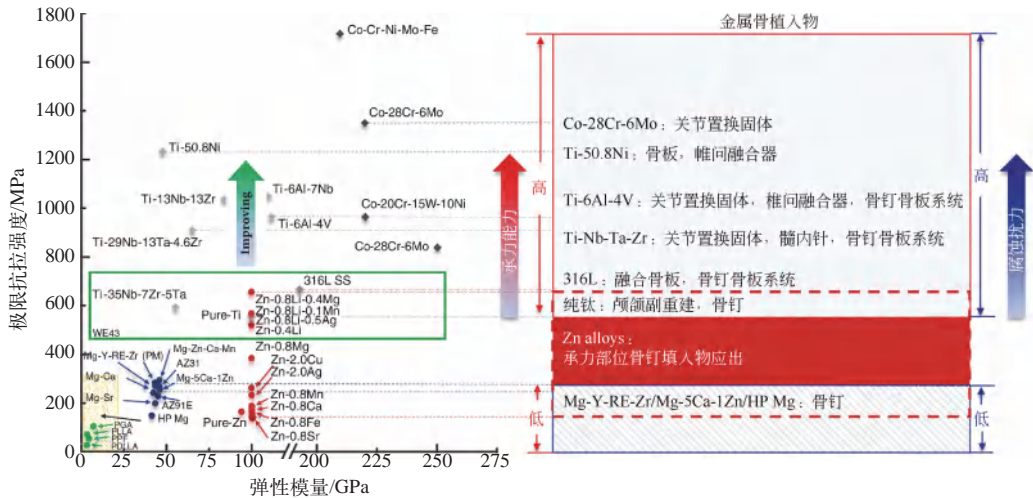


图 7-10 可降解锌合金与其他医用金属力学性能对比示意图

7.5

可降解金属材料近期研究发展重点

2020 年，中国材料学会医用金属分会在贵阳召开会议，围绕可降解金属领域的发展趋势和中国目前在本领域的优势，挖掘具有原始创新性的潜在新材料和新思想，归纳和展望我国医用金属材料基础研究“十四五”期间的研究发展方向、路径及重点关注领域。与会专家最终归纳出可降解金属的近期发展重点如下。

① 运用机器学习，实现快速材料性能预测，加速可降解金属新材料设计开发，为材料设计提供指导，缩短材料研发周期。

② 研究可降解金属成分和变形工艺耦合条件下材料的组织演变及相关机制，控制变形过程中的再结晶行为，提高合金组织均匀稳定性，综合调控可降解金属的“三性”。实现可降解医用金属器件制造全流程的智能化，利用人工智能技术摸索相关材料的成分、工艺、组织、性能、体内服役环境的关联关系。

③ 可降解金属材料表现出的新科学问题及其机理：可降解金属中表现出的低蠕变抗力、加工软化行为和老化现象；可降解金属植入体内后降解产物（固体残余物、金属离子、氢气）的药理学和毒理学作用机理；可降解金属的形状记忆效应；可降解金属与可降解无机非金属 /

可降解高分子复合结构及其多级降解调控机制；面向特定人群的可降解医用金属材料的设计、制备及临床研究。

④ 攻关制备用于增材制造的可降解金属粉体，利用激光粉末床熔化技术制备具有个性化宏/微观结构的多孔可降解金属支架，研究材料成分、结构设计和制造方法对可降解金属多孔支架的力学性能、降解行为和生物相容性的影响规律和作用机制，通过体内外实验揭示其与机体的力学、化学、生物学交互作用的机理。

⑤ 基于可降解金属薄膜的新型光、电器件具备多元化诊断、治疗功能。研究可降解金属薄膜的可控降解原理及其光、电性能随降解的变化规律；建立可降解金属薄膜电路的多样制备工艺及其与可降解高分子、半导体形成复合构型工艺对材料界面和器件性能的影响规律；发展基于可降解金属薄膜的生物传感器、刺激治疗器及能源器件，研究材料微观结构、降解机制对性能的影响，研究材料复合构型的协同降解机制，及其与生物细胞和组织的作用机理。

7.6 可降解金属材料展望与未来

2021年，王迎军院士提出了精准生物适配理念^[48]，如图7-11所示，强调材料的力学、降解行为应在时间和空间维度上与组织修复生理过程精准适配。这将为未来可降解金属材料设计提供指导性原则。基于精准生物适配理论设计的可降解金属，在组织修复过程中应主

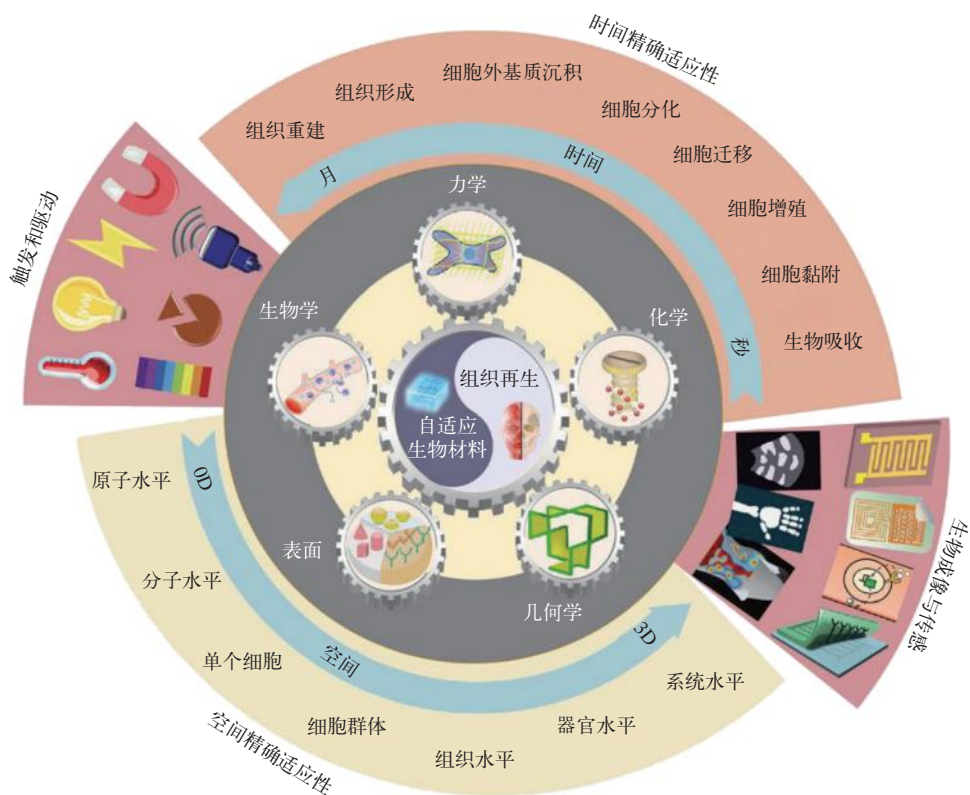


图 7-11 精准生物适配原理

动适配和营造生物微环境，实现材料与生命体的整体适配。

可降解金属未来发展趋势包括智能化、精准化、生命化和多功能化，如图 7-12 所示^[49]。未来可降解金属虽然不能完全替代钛合金、钴合金等用于大段骨缺损组织的修复，或者是关节假体制造，但这类材料有望如镍钛合金凭借独特的形状记忆和超弹性特性在植介入器械的制造方面被选择使用一样，将以其独特的可体液降解且降解产物具有一定生物学功能而在一些临床应用场景被选择使用。

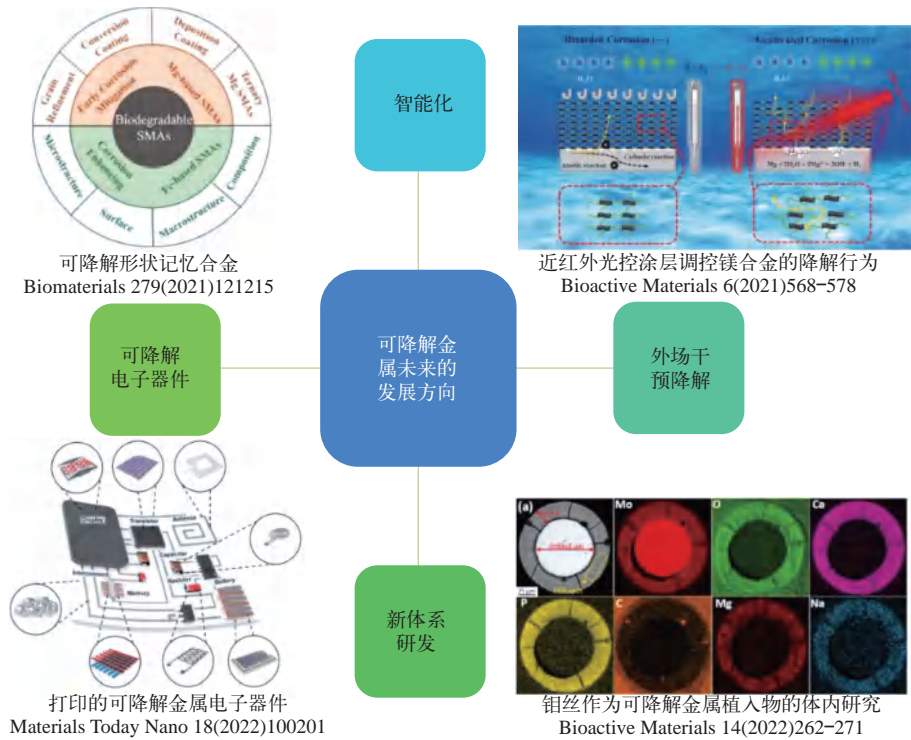


图 7-12 可降解金属的未来发展方向

参考文献



作者简介

郑玉峰，北京大学材料科学与工程学院教授，博士生导师，国际生物材料科学与工程学会联合会“生物材料科学与工程会士”（FBSE），美国医学与生物工程研究院会士（AIBME Fellow），曾入选国家高层次人才计划。学术研究方向为新型生物医用金属材料与器械。作为项目负责人，先后承担国家重点研发计划项目、国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金重点项目、联合基金重点项目等纵向课题与横向课题 50 余项。出版英文专著 2 本，中文专著 6 本。发表英文 SCI 论文 600 余篇，被引用 33000 余次，H-index 为 89。获授权发明专利 60 余项。

第 8 章

二维超薄半导体

祖小龙 赵 媛 孙永福 谢 毅

8.1

二维超薄半导体材料的研究背景

自 2004 年英国科学家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 及其合作者成功剥离出单层石墨烯以来，二维超薄纳米材料以其独特的微观结构及电子特性极大地激发了科研人员的研究兴趣^[1-3]。从结构上定义，二维超薄纳米材料是一类具有超薄片状结构的二维材料，其横向尺寸可达到百纳米及微米级别以上，而纵向厚度通常位于数层晶胞甚至几个原子厚度的尺寸范围内，典型厚度在 5nm 以下^[4]。得益于上述超薄结构特征，二维超薄纳米材料具有常规纳米材料无法比拟的物理、电子、光学及化学特性。例如，作为迄今最具代表性的二维超薄纳米材料，石墨烯具有独特的电子能带结构和二维超薄结构，这赋予其良好的导电导热、机械强度、柔韧度等特性，在柔性器件、超级电容器、电池材料、能源储能及生物传感器等方面具有重要的应用前景^[5-7]。尽管如此，石墨烯作为一种零带隙材料，无法在信息电子学、光电转化等领域有效地发挥作用，这限制了其在高性能电子器件及光电催化等方面的应用^[2,8]。以光催化反应为例，由于光学带隙的缺失，单层石墨烯在光辐射下无法有效产生光生载流子来驱动催化反应。此外，在涉及半导体需求的电子学器件中，带隙缺失的石墨烯更是无法担当主角。截至目前，硅基材料仍然是制造半导体电子学器件的常用原料。然而大量研究结果证实，基于当下硅材料的开发工艺已逐渐接近其物理极限，性能提升逐步放缓，并且生产成本不断上升。为了突破这一困境，研究人员寄希望于寻求新型半导体材料替代硅基晶体管，以期降低晶体管尺寸和提升电子学器件性能^[9-10]。得益于原子级超薄的厚度、可调控的带隙、极高的自由电荷载流子迁移率和开关电流比等优异特性，近年来广泛报道的二维超薄半导体被认为是制备下一代微纳电子器件的明星材料，有望维持摩尔定律继续向前发展。

近年来，作为石墨烯类似物，二维过渡金属硫化物（TMD）、六方氮化硼（hBN）、黑

磷、硅烯、石墨炔、聚合物、二维过渡金属碳化物或氮化物（MXenes）、金属有机框架材料（MOF）、共价有机框架材料（COF）、层状双氢氧化物（LDH）等二维超薄“类石墨烯”半导体材料不断地被发现和合成（图 8-1），极大地丰富了二维超薄纳米材料的种类与组成^[11-19]。与石墨烯不同，这些二维超薄半导体材料具有明显的光学带隙，是光电应用的理想候选材料。同时，其载流子输运特征伴随着能谷指标（即倒格矢空间不同位置的能量简并极值点），有助于构建新型光电子学器件。另外，相较于传统的半导体材料，二维超薄半导体存在更强的库仑相互作用，这种强库仑束缚效应可以在半导体材料中产生如“激子”的准粒子新特性，成为当前半导体领域的研究热点^[20]。此外，二维超薄半导体原子级厚度和面内共价键特征赋予其卓越的光学透明度、出色的机械强度和柔性，并且其透明度可随着厚度的减小进一步增加。这些特性使得二维超薄半导体在构建高性能的柔性光电子学器件方面具有突出的优势^[21-22]。值得注意的是，相较于块体材料，二维超薄半导体材料本身的原子级厚度及超高的比表面积使得材料表面暴露出大量不饱和配位原子。鉴于不饱和配位的表面原子在催化反应中能够充当高活性位点，二维超薄半导体材料也是潜在的高效催化剂^[23]，有望促进催化反应升级并引领催化领域更高质量的发展。

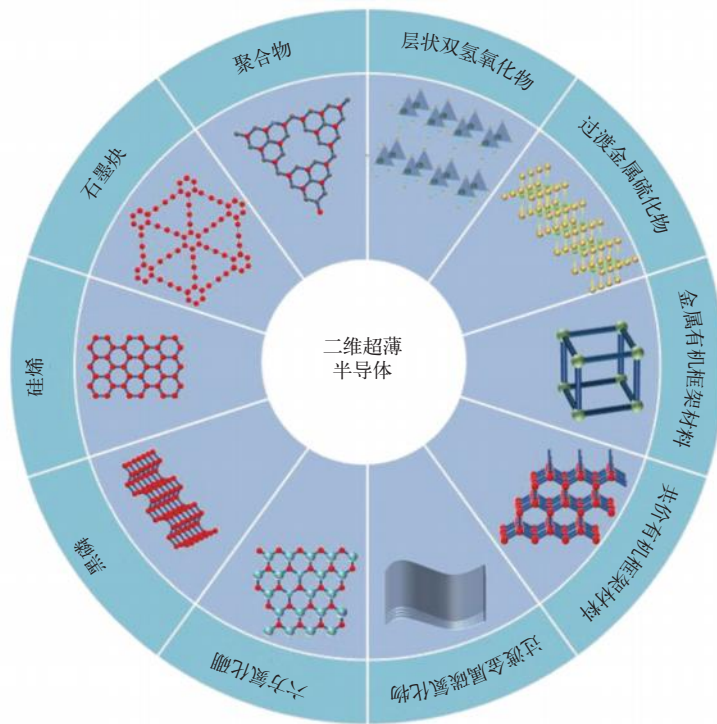


图 8-1 二维超薄半导体材料种类及原子结构示意图

得益于二维超薄半导体材料的上述独特优势，以二硫化钼（ MoS_2 ）、氧化锌（ ZnO ）、黑磷、硅烯、石墨相氮化碳（ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ）、 ZnAl-LDH 等材料为代表的二维超薄半导体材料已经在光电子器件、自旋电子学、太阳能电池、光电催化反应及生物传感等方面崭露头角^[24-30]，而这些不同场景的应用需求又促进了二维超薄半导体材料在合成和性质等方面的研究进展。此

外，不同合成方法得到的二维半导体材料通常具有明显的结构特征和不同的物理、化学、电子和表面特性。因此，对其进行深入精确的结构表征是理解二维超薄半导体性质的关键。例如，通过先进表征手段，如同步辐射 X 射线吸收精细结构谱、正电子湮没技术等，明确材料的晶相、尺寸、厚度、成分、原子位置、缺陷种类、空位分布、电子态等特征，有助于理解制备的二维超薄半导体材料中微观结构特征和宏观性能间的构效关系。基于此，二维超薄半导体材料的精准制备、精细结构解析和性能研究已经成为凝聚态物理学、化学、纳米科学、材料科学以及相应交叉领域最热门的研究课题。此外，探索和制备新型高性能二维超薄半导体材料及相关应用，有望进一步推动二维超薄半导体在电子信息、催化、传感、能源和生物医学等领域的蓬勃发展。

8.2

二维超薄半导体材料的研究进展与前沿动态

当前对于二维超薄半导体的研究主要集中在材料的设计与制备、结构表征、性能研究及应用探索等方面，并且均取得较大进展。例如，在材料制备方面，除了传统的一些合成手段如机械剥离法、液相合成法，一些新兴的合成策略如液态金属辅助法等也为二维超薄半导体材料的精准合成带来了机遇。在结构表征方面，除了常规的表征手段，越来越多的先进表征技术被用来研究二维超薄半导体材料的电子结构、配位原子结构及缺陷结构等。例如，正电子湮没技术在探究二维超薄半导体缺陷种类及浓度方面具有极高的参考价值。在性能研究和应用方面，基于不同种类二维超薄半导体材料自身物相组成和结构特点，结合它们展现出的独特的物理、电子、化学和光学特性，使二维超薄半导体材料广泛应用于多个领域。因此，本节将重点介绍二维超薄半导体材料的精准制备、精细结构表征及应用等方面的科研进展和前沿动态。

8.2.1

二维超薄半导体材料的精准制备

设计和制备高质量的二维超薄半导体材料是探索和研究二维超薄半导体应用的重要前提。半导体材料从结构组成上可以分为两类：层状材料和非层状材料。制备获取具有二维超薄结构的半导体材料首先要考虑的是其晶体结构，通过晶体结构特点选择相应的合成策略。根据制备策略，二维超薄半导体材料的合成可以分为两种路线：自上而下的制备策略和自下而上的制备策略。通常来说，二维超薄半导体的设计和制备遵循下述规律：合成具有层状结构的二维半导体材料优先选择自上而下法，而制备具有非层状结构的二维半导体材料优先选择自下而上法。对于层状材料而言，其面内原子主要通过强烈的化学键连接形成单层结构，而单层之间则通过较弱的范德瓦耳斯相互作用组装形成块体材料，因此能够采取自上而下的策略如机械力辅助液相剥离、插层剥离和有机无机杂化剥离等方法剥离制备二维超薄半导体材料。不同于具有各向异性的层状材料，非层状材料内部所有原子都是通过化学键连接。这种强烈的相互作用难以被破坏，使得二维非层状材料的合成难以有效利用自上而下的制备策略实现，因而多采用自下而上的策略，包括有机配体辅助生长、液相界面调控、小分子和离子辅助及

模板限域生长等方法。迄今为止，机械剥离法、液相剥离法、气相合成法以及湿化学合成法仍然是制备二维超薄半导体的常用方法。这些不同的合成方法和策略被广泛用于制备具有层状和非层状结构的二维超薄半导体，并且不同制备方法获取的二维超薄半导体材料具有各自的优势和适用场景。下面就几种经典的制备方法展开论述。

(1) 超声波辅助液相剥离法 超声波是一种常见和简单的机械波，常用于液相剥离层状晶体材料制备二维超薄纳米片。在超声波液相剥离处理前，将块状晶体材料分散在特定的溶剂中。待超声波处理一段时间后，将悬浊液通过离心力分离便可得到相应的纳米片悬浮液。超声波辅助液相剥离法的工作原理主要是通过超声波的作用，诱使液体产生气泡，冲击分散在液体中的层状块体，使得块体材料上产生明显密集的拉伸应力，进而将块体材料剥离为较薄的片状材料。同时，通过控制超声波的时间、功率、温度、溶剂选择、聚合物添加剂等条件，可以较好地调控所制备二维超薄半导体材料的分散浓度、平面尺寸和厚度。其中，溶剂的选择是获取高质量二维超薄半导体至关重要的步骤。选取溶剂的原则是一般需要匹配层状块体与溶剂系统间的表面能，并且当溶剂的表面能与二维材料的表面能接近时，剥离过程需要耗费的能量最少，可以达到更高的剥离效率并获取更好的片状质量。此外，根据材料成分比选择合适的混合溶剂，使得其表面张力与材料相互匹配，有望进一步提高目标二维超薄半导体材料的剥离效率。例如，Shen 等通过实验得到合适的乙醇与水的分散液组成比例，可以高效剥离 WS_2 、 MoS_2 和 hBN 等半导体材料^[30]。然而，超声波辅助液相剥离制备二维超薄半导体材料的策略也有缺点，包括单层纳米片在悬浮液中的产率较低；所得二维超薄纳米片的水平尺寸较小甚至含有一些缺陷；表面吸附的活性剂或有机小分子很难去除。这些现状不但影响所制备二维超薄半导体材料的本征性质研究，而且也不利于材料在一些特定领域的应用。

(2) 插层辅助液相剥离法 插层辅助液相剥离法是另一种具有代表性的自上而下得到二维超薄半导体材料的合成方法。插层的块体材料包括过渡金属硫族化合物、过渡金属氧化物、无机黏土等，而插入的小分子涵盖各种有机分子、金属离子等。这一方法的基本原理是借助较小半径的离子或分子插层到层状块体材料的层间空隙中形成离子插层化合物。经过插层后的块体材料具有明显扩大的层间距，削弱了相邻层间的范德瓦尔斯力，可以在温和的条件和一定的外力作用下剥离生成单层或多层的二维纳米片。例如，利用常用的有机试剂如正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) 作为插层分子时，插层的锂离子可以与溶剂反应产生氢气，在超声波等作用下，可进一步促进相邻层之间的分离，提升二维超薄纳米片的产率及分散度。例如，中国科学技术大学谢毅教授团队使用溶剂热反应插入正丁基锂，其中溶剂热条件有助于克服插层反应的热力学势垒，能够在较短的时间达到较高的插层浓度^[31]。经过锂离子插层后的 Li_xTaS_2 在水溶剂里经过手摇操作就可以剥离成亚毫米大小的单层 TaS_2 纳米片 (图 8-2)。值得一提的是，温和的手摇方式不但可以明显降低纳米片的破碎率，而且剥落得到的二维超薄纳米片的横向尺寸可以达到百微米甚至亚毫米级 ($> 100\mu\text{m}$)。尽管目前插层辅助液相剥离法被越来越多地应用在多种二维超薄纳米片的制备过程中，然而该方法所制备的单层纳米片仍存在纯度不高、操作过程复杂、产物结构部分损坏和厚度不均匀等缺点，并且也很难实现工业级的大规模制备。

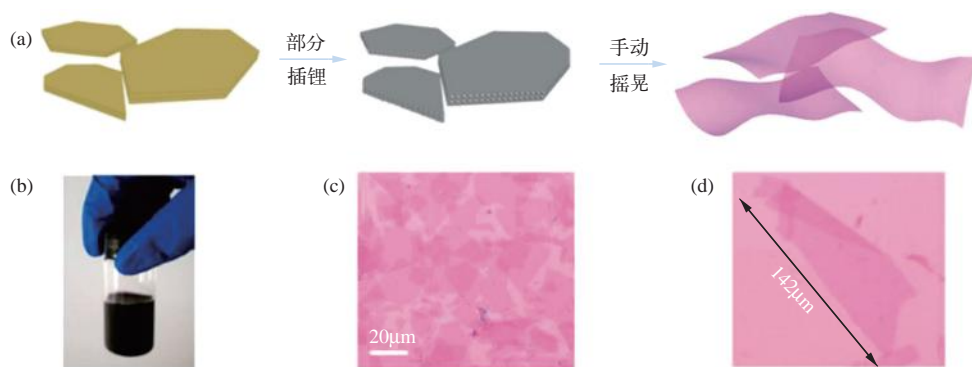


图 8-2 正丁基锂插层溶液用于手摇剥离过渡金属硫化物

(a) 手动摇晃剥离部分锂化的过渡金属硫化物制备单层材料的示意图；(b) TaS₂ 纳米片悬浮液光学照片；(c) 剥离得到的单层 TaS₂ 纳米片在 SiO₂/Si 衬底上的光学显微图；(d) 亚毫米尺寸的单层 TaS₂ 纳米片在 SiO₂/Si 衬底上的光学显微图

(3) 湿化学合成法 湿化学合成法属于自下而上的制备策略，是高效率生产二维超薄半导体材料的较好途径之一，也是目前具有非层状结构的二维超薄半导体最有效的合成途径之一。常见的湿化学合成策略包括溶剂热/水热法、二维模板法、杂化中间体辅助法、界面调控法、二维定向附着法、纳米晶自组装法、取向连接法、二维前驱体拓扑转换法等。湿化学合成法可以通过使用各式各样的溶剂、配体、反应温度、压力等条件，可控地合成具有不同组分、形貌、厚度、尺寸及晶相的二维超薄半导体材料。例如，Sun 等利用湿化学合成法调控前驱体、表面活性剂及溶剂等参数，合成了系列二维超薄过渡金属氧化物纳米片（图 8-3），如 TiO₂、ZnO、Co₃O₄ 和 WO₃ 等，横向尺寸分别为 0.2 μm、1 ~ 10 μm、1 ~ 10 μm 和 1 ~ 10 μm，并在纳米结构电子学、光子学、传感器、能量转换和存储等应用方面显示出巨大的潜力^[32]。另外，由于具有很强的可操作性，湿化学合成法已成为经济、便捷的高效方法，具有大规模、工业化制备二维超薄半导体材料的巨大潜力。例如，中国科学技术大学孙永福教授团队利用湿化学合成法在室温搅拌的常规条件下制备了二维 ZnO 超薄纳米片，并能够在有限体积的反应容器中提升 ZnO 超薄纳米片产量至百克级别^[33]。值得注意的是，这一宏量制备二维超薄半导体材料的方法仅受限于反应容器的体积大小。若采用更大尺寸的反应容器，有望单批次制备出更高产量的二维超薄半导体材料，进一步表明湿化学合成法是目前宏量制备二维超薄半导体的高效方法。同时，根据所采用的溶剂合成条件，湿化学合成法制备的二维超薄半导体材料可以较均匀地分散和保存在无机和有机体系中，因此适用于不同场景和领域的应用。

为了制备获取更多种类的二维超薄半导体材料，湿化学合成法还可以结合液相剥离等方法高效制备系列具有数个原子层厚的二维超薄半导体。例如，谢毅教授和孙永福教授课题组率先提出采用“层状杂化中间体辅助策略”，利用液相合成法结合剥离手段精确制备出系列原子层数可控的二维超薄无机半导体材料（图 8-4），包括单胞厚度的氧化钴、钨酸铋和卤氧化铋等二维纳米片，且该策略具有很强的普适性和可推广性，适用于具有层状和非层状结构的超薄无机半导体的精准制备，拓展了二维超薄半导体材料的现有种类^[34-38]。然而，自下而上的湿化学合成法也存在一些天然短板，例如所制备的二维超薄半导体的质量较低且常含点缺陷、线缺陷等在内的各

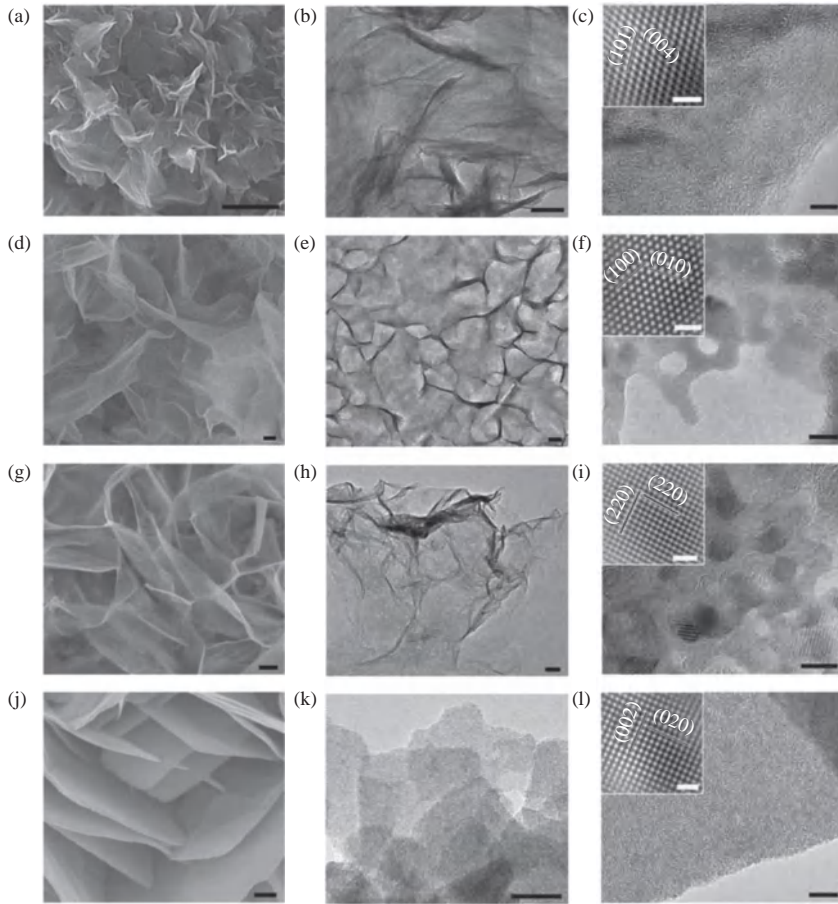


图 8-3 二维超薄过渡金属氧化物纳米片的电子显微图像

(a) ~ (c) TiO_2 ; (d) ~ (f) ZnO ; (g) ~ (i) Co_3O_4 ; (j) ~ (l) WO_3 超薄纳米片的低倍率透射电镜图像、高倍率透射电镜图像和高分辨透射电镜图像; (a, d, g, j)、(b, e, h)、(k)、(c, f, i, l) 中的标尺分别为 200nm、50nm、20nm、5nm; 插图标尺为 1nm

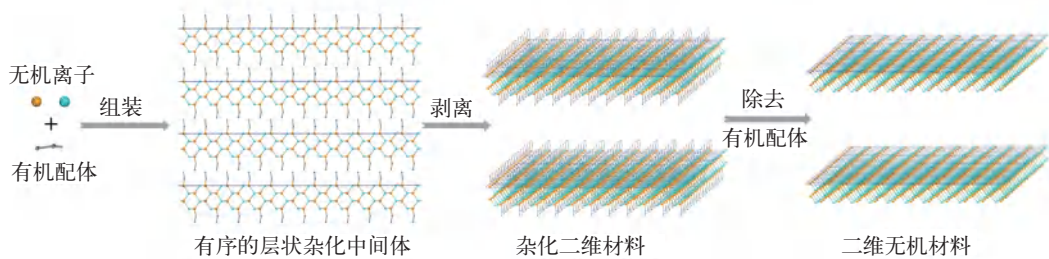


图 8-4 层状杂化中间体辅助策略实现系列数原子层厚二维无机半导体材料的制备示意图^[34]

种晶体尺寸缺陷, 导致在应用过程中面临较低的耐久性和稳定性等状况, 从而影响材料的质量和性能评估。同时, 湿化学合成法制备的二维超薄半导体材料在尺寸和厚度方面分布不均匀, 导致在尖端电子学器件等应用中难以高质量地发挥作用。另外, 部分湿化学合成过程需要使用危险化学品, 产生的废液、废气及副产物都可能造成环境污染, 不符合绿色化学的发展理念。

(4) 化学气相沉积法 化学气相沉积法利用气态物质在固体衬底表面上进行反应生成固体沉淀物，是制备低维材料和纳米薄膜的代表性方法。过去数十年间，化学气相沉积法已经逐渐发展成为制备包括二维超薄半导体材料在内的各种二维纳米片的可靠合成方法。如图 8-5 (a) 所示，在化学气相合成过程中，首先考虑的是选取理想的衬底置于炉腔中，再将产物所含对应元素的前驱体通入炉腔内循环反应，反应物沉积在衬底表面最终生成产物。基于此，调控实验条件如前驱体种类、反应温度、气流及压力等参数可以得到大面积、高质量的二维超薄半导体材料。例如，Wang 等采用在衬底上首先生成 MoO_2 ，然后通过硫化法将其还原成 MoS_2 纳米片^[39]。实验结果证实，反应时间越短，所制备的 MoS_2 纳米片的层数越少，并且可以在一定反应条件下获取单层 MoS_2 纳米片 [图 8-5 (b)]。制备获取的二维 MoS_2 超薄纳米片除了具有规则的形状、大尺寸和可控的层数以及高结晶度，还表现出典型的 n 型半导体特征，电子迁移率为 $0.3\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，开关电流比可达 10^6 ，在高性能纳米电子学和光电子学领域展现出广阔的应用前景。然而，化学气相沉积法往往需要高温条件（高于 500°C ），这可能是阻碍材料大规模宏量制备的重要因素。此外，大量二维超薄半导体材料（hBN、TMD 等）的生长仍然受到缺乏适当前驱体的限制。值得注意的是，由于二维范德华层状材料表面上没有悬挂键，这使得外延生长变得困难，因此化学气相沉积法对上述材料的合成层数控制较难。这些缺点造成化学气相沉积法目前还难以在实际生产中做到大规模工业制备。

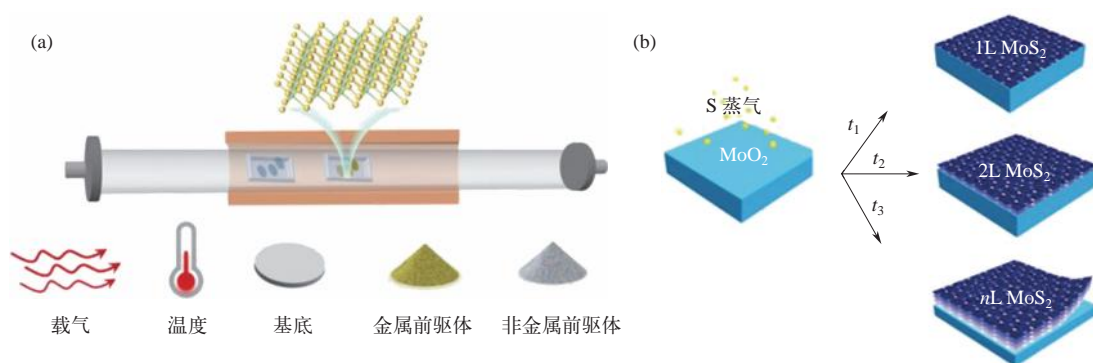


图 8-5 化学气相沉积法制备过渡金属硫化物示意图

(a) 化学气相沉积法制备二维纳米材料的影响因素；(b) 控制反应时间制备不同层数的 MoS_2 纳米片

综上所述，作为制备二维超薄半导体材料的三种典型方法，即液相剥离法、湿化学合成法及化学气相沉积法，具有各自的优势和不足（图 8-6）。尽管上述三种制备技术目前在实验

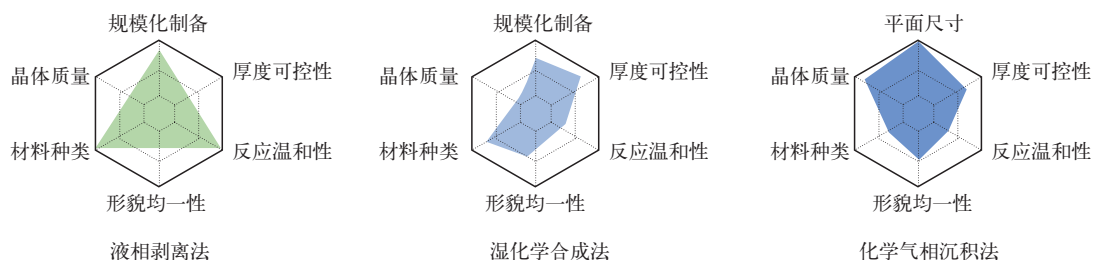


图 8-6 二维超薄半导体材料制备方法的优势对比示意

室都能够实现规模生产，但考虑到工业级应用的需求量远大于实验室制备产量，因此仍然需要进一步设计和优化合成方法来实现更高产量的制备^[40]。此外，对于某些特定的应用，还需选用更精准的方法和策略来实现目标二维超薄半导体的定向合成，从而丰富和推动二维超薄半导体材料在相关领域的发展。

8.2.2 二维超薄半导体材料的精细结构表征

不同合成策略制备的二维超薄半导体材料具有不同的结构特征及性质，因此对材料进行清晰、精确的结构表征对于理解材料结构和性能研究间的构效关系有着至关重要的作用，同时也能够指导具备功能导向的二维超薄半导体材料的理性合成，并找出材料合成的生长机理，为进一步探索和制备特定应用的二维超薄半导体提供理论和实验依据。为了揭示二维超薄半导体材料的形貌、尺寸、厚度、物相、成分、结晶性、晶相、缺陷、氧化态和电子态等信息，各种表征技术已经被广泛应用在鉴别二维超薄半导体材料的几何和电子结构研究中，如光学显微镜（OM）、透射电子显微镜（TEM）、扫描电子显微镜（SEM）、扫描透射电子显微镜（STEM）、原子力显微镜（AFM）、拉曼光谱（RS）、电子自旋共振波谱（ESR）、核磁共振波谱（NMR）、X射线光电子能谱（XPS）、X射线吸收谱（XAS）等。随着材料表征技术的快速发展，一些先进表征手段如正电子湮没技术、同步辐射 X 射线吸收精细结构谱（XAFS）及近常压 X 射线光电子能谱技术等也被广泛用于探究二维超薄半导体原子、电子及缺陷结构的精细表征。此外，近年来兴起和飞速发展的原位表征技术不但为材料的设计和 optimization 提供了重要认知，而且这些高时空分辨率的表征技术对理解二维超薄半导体材料的微观结构与宏观性能间的构效关系提供了最直接的实验证据，有望加速新型二维材料的开发进程。下面以二维超薄半导体材料的几种常用先进表征技术及特殊电子态规律展开论述。

（1）正电子湮没技术 正电子湮没技术是研究材料微观结构的特色方法之一，其检测原理是基于正电子与材料中的负电子发生湮灭时所产生的伽马射线能量和动量分布以及正电子在材料中的湮没寿命等特征，给出材料中微观结构信息。作为一项崭新的微观分析技术，正电子湮没技术研究范围主要针对原子尺度的微结构和缺陷；其最大的特点就是材料的结构相变和原子尺度的缺陷结构极为敏感，已经成为研究物质微观结构和电子结构的无损探测分析手段。正电子湮没技术对原子尺度材料中的缺陷结构非常敏感，通过对材料正电子寿命谱的分析可以获得关于缺陷结构类型及其相对浓度等方面的信息，特别适用于二维超薄半导体材料中的缺陷结构表征。此外，正电子谱学技术在当今十分活跃的研究领域（如半导体材料表面及界面、聚合物、凝聚态物理等）中显示出其独特的特性。与通常的微观结构分析如 STM、SEM、TEM 等技术相比，正电子湮没技术不仅可以提供缺陷结构的尺寸信息，而且可以提供缺陷结构随深度分布的信息，能够深入地分析材料的电子结构以及正电子湮没处的化学环境，弥补其他微观探测技术的不足，具有不可替代性。例如，谢毅教授研究团队通过制备不同钒缺陷含量的钒酸铋（ BiVO_4 ）超薄结构来研究阳离子缺陷浓度对 CO_2 光催化还原性能的影响^[41]。正电子湮没寿命谱显示了富含钒缺陷的 BiVO_4 超薄纳米片的最短正电子寿命（ τ_1 ）为 $208.9\text{ps} \pm 18\text{ps}$ ，接近钒缺陷（ V_V ）的理论模拟值（198ps），这暗示了 BiVO_4 超薄纳

米片具有较高浓度的钒缺陷 [图 8-7 (a)]。性能实验结果显示富含钒缺陷的 BiVO_4 超薄纳米片能够获得高达 $398.3 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 的甲醇生成速率, 比含有较少钒缺陷的钒酸铋超薄结构的甲醇生成速率提高了 1.4 倍。除了能够准确鉴别单原子空位缺陷, 正电子湮没技术对多原子空位缺陷也能精确给出其缺陷结构种类及相对浓度等信息。例如, 为了研究暴露的活性面的缺陷如何影响太阳光驱动的光催化性能, 谢毅教授课题组制备了几乎完全暴露活性 $\{001\}$ 晶面的 BiOCl 超薄纳米片^[42]。正电子湮没寿命谱揭示随着纳米片厚度减小到原子尺度, 其暴露面主要缺陷由孤立缺陷 V_{Bi} 转化为三原子空位缺陷的 $V_{\text{Bi}}V_{\text{O}}V_{\text{Bi}}$ [图 8-7 (b)]。具有多原子空位缺陷的 BiOCl 超薄纳米片呈现明显增强的光吸附能力、高效分离的光生电子-空穴对等优点, 能够显著提高光催化反应活性。上述研究工作为设计具有高活性的缺陷型二维超薄半导体光催化剂提供了新的思路。

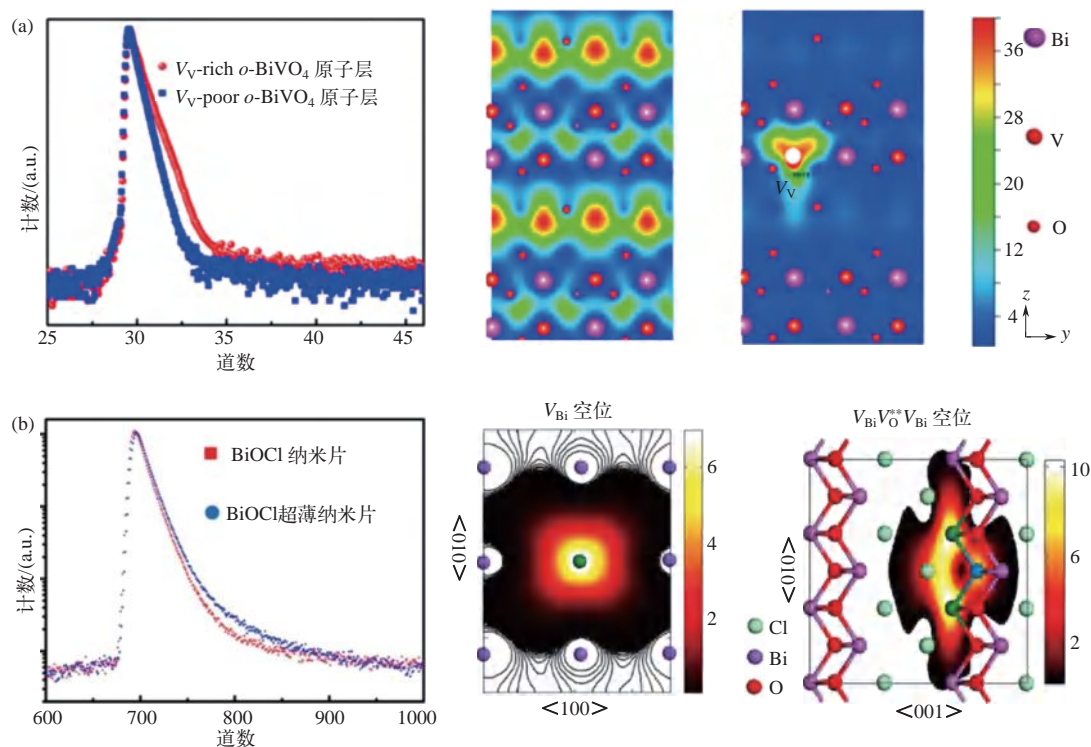


图 8-7 正电子湮没寿命谱及正电子密度分布模拟结果图

(a) 缺陷态钒酸铋超薄纳米片正电子湮没寿命谱及正电子密度分布模拟图;

(b) 氯化铋正电子湮没寿命谱及正电子密度分布模拟图

(2) 同步辐射 X 射线吸收精细结构谱 同步辐射 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 包括 X 射线吸收近边结构谱 (XANES) 和扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS), 是一种在原子级别上灵敏、强大且无损地解析材料结构的光谱技术, 能够较精确地反映材料的氧化态、表面原子配位数、键长、键角、原子种类和原子分布形式等信息^[43-44]。同步辐射 X 射线吸收精细结构谱的解析原理是基于吸收原子与周围最近邻的几个配位壳层原子的短程作用, 其中 XANES 对吸收原子的氧化态和化学配位等信息比较灵敏, 而 EXAFS 则更适用于判断吸收原子的距离、配位数、原子分布形式和近邻原子种类等信息。不同于粉末 X 射线衍射, XAFS

具有对短程有序结构适用和元素特性灵敏等突出特点，测试样品无须具备长程有序结构，可以用于测量非晶和多晶固体等样品，且能准确反映出材料的精细结构信息。如今，XAFS 已被广泛应用于解析纳米结构材料的电子、原子及缺陷结构，在探索固体、液体甚至气体中特定元素的精细表征方面极具吸引力。相比于块体材料，二维超薄半导体纳米片表面暴露出大量原子，XAFS 可以有效探测二维超薄半导体材料表面局部原子排列和电子结构等信息。例如，谢毅院士和孙永福教授团队利用 XAFS 技术对单晶胞厚度的硒化锌（ZnSe）超薄纳米片表面原子结构进行了相关表征与结构解析^[34]。如图 8-8（a）、（b）所示，块材 ZnSe、剥离 ZnSe- 正丙胺单层结构和表面清洁 ZnSe 单层结构的 Zn 元素扩展边实验结果证实三者具有不同的局部原子排列，而对应的 R 空间曲线也证实了它们之间的差异。进一步实验分析发现正丙胺分子能够诱导表面 Zn—Se 键长的轻微膨胀，同时使距离最近的 Zn—Zn 键长（3.85Å）收缩，Se—Se 键长（4.11Å）伸长。得益于明显表面畸变的结构特性，ZnSe 单层结构在导带边缘呈现明显增加的态密度，这有助于提升材料的导电性能 [图 8-8（c）]。此外，根据 XAFS 结构参数可以计算出 ZnSe 单层结构的键长和扭曲的键角信息 [图 8-8（d）]。上述实验结果证实 XAFS 作为一种强大的微观结构表征技术，可以有效解析出二维超薄半导体的表面原子结构等信息。除了能精确表征原子结构，XAFS 还可以有效确认二维超薄半导体材料中缺陷结构的分布信息。例如，谢毅院士和孙永福教授课题组利用 XAFS 技术对 Co_3O_4 二维

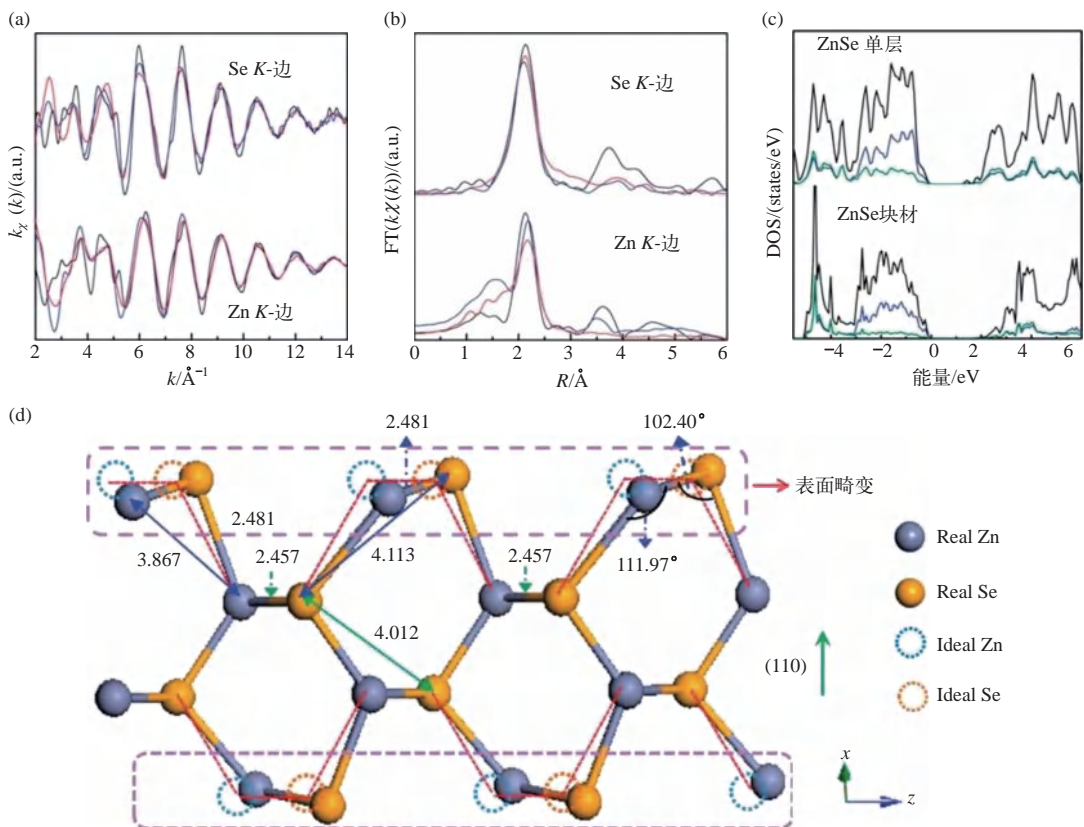


图 8-8 (a) Zn 和 Se 扩展边的 EXAFS 谱图；(b) $k\chi(k)$ 振荡曲线对应的傅里叶变换谱图；(c) ZnSe 的态密度分布图；(d) 单层 ZnSe 的晶体结构模型

超薄结构进行表征^[45]，结果证实了在氧气中煅烧得到的 Co_3O_4 二维纳米片的 $\text{Co}-\text{O}$ 配位数分别是4.6、4.3和2.8($\text{Co}-\text{O}$ ， $\text{Co}-\text{O}_1$ ， $\text{Co}-\text{O}_2$)，而在空气中煅烧得到的 Co_3O_4 二维薄片的 $\text{Co}-\text{O}$ 配位数分别是4.2、4.1和2.5($\text{Co}-\text{O}$ ， $\text{Co}-\text{O}_1$ ， $\text{Co}-\text{O}_2$)。后者的 $\text{Co}-\text{O}$ 配位数相对于前者的 $\text{Co}-\text{O}$ 配位数明显减小，而两者的 $\text{Co}-\text{Co}$ 配位数($\text{Co}-\text{Co}_1$ 和 $\text{Co}-\text{Co}_2$ 分别是3.1和8)却没有明显变化，证实空气中煅烧的 Co_3O_4 二维薄片含有较多的氧空位缺陷。因此，上述工作证实利用同步辐射X射线精细结构谱能够有效揭示二维超薄半导体材料缺陷结构的原子配位环境及相应的缺陷含量等信息。

(3) 二维超薄半导体的电子结构表征 相比于块体材料，二维超薄半导体中的电子限域在超薄的二维结构中，且其超薄特性、表面晶格扭曲以及缺陷结构等特征赋予二维超薄半导体更特殊的电子态特性。理论计算可以为二维超薄半导体设计提供重要参考，进而指导材料的进一步高效合成。例如，谢毅院士和孙永福教授团队设计了系列二维超薄无机半导体体系，通过理论计算系统研究了其电子结构^[46-49]，总结了二维超薄无机半导体相对于块材在费米面附近呈现显著增加的态密度这一特殊电子态的基本规律，这将有助于实现电子在二维材料表面的快速传输，为设计开发新型高效光/电催化材料提供了新的思路(图8-9)。以制备的二维超薄 Co_3O_4 纳米片为例^[49]，

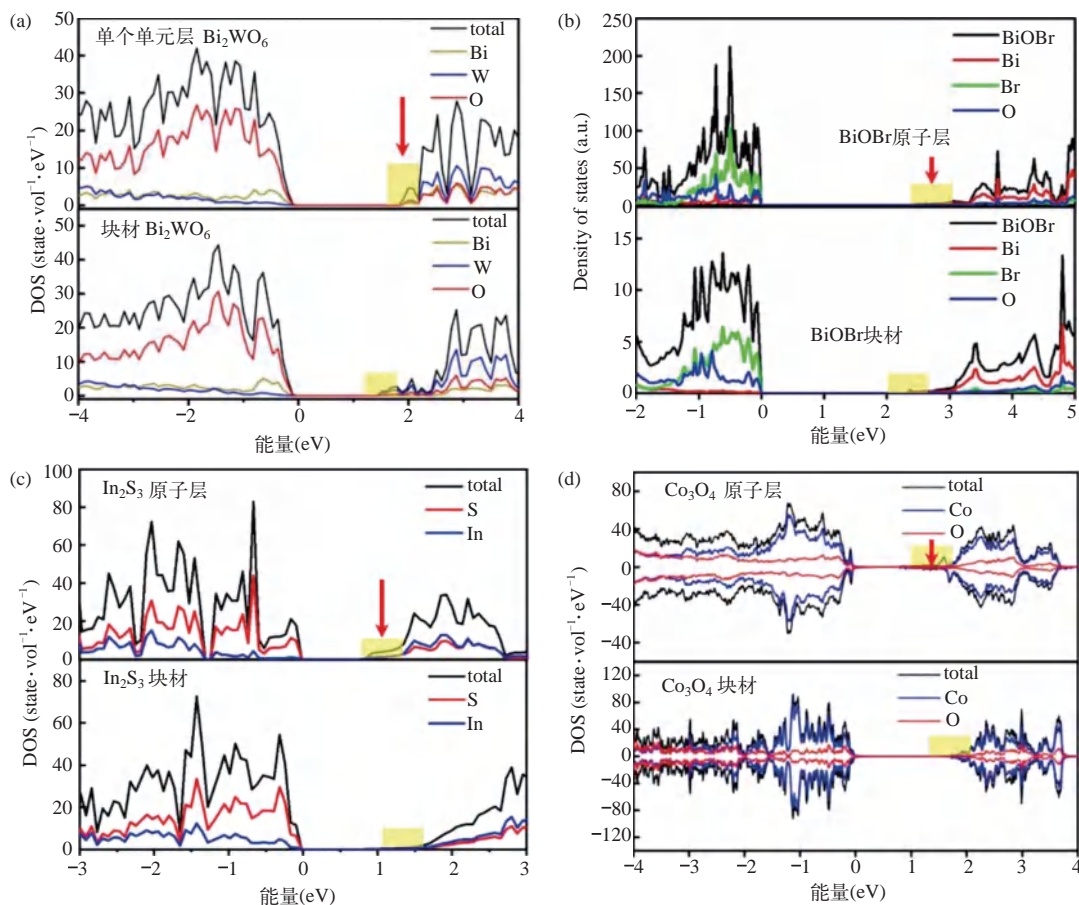


图8-9 理论计算揭示二维超薄半导体材料的特殊电子态

二维超薄片 (a) Bi_2WO_6 ; (b) BiOBr ; (c) In_2S_3 ; (d) Co_3O_4

理论计算证实相对于块体材料，二维超薄 Co_3O_4 纳米片导带底的电荷密度呈现显著的增加且更加弥散等特征 [图 8-9 (d)]。增强且弥散的电子态有利于提高材料导电性和电荷快速传输，可以高效活化二氧化碳分子，减小电荷转移电阻，进而提升二氧化碳电还原性能。

8.2.3 / 二维超薄半导体材料的应用

得益于优异的物理、化学、电子、光学等特性，二维超薄半导体材料具有广阔的应用前景，代表性应用包括电子 / 光电子器件、光 / 电催化转化、锂离子电池、太阳能电池、传感等领域。该部分将围绕近年来二维超薄半导体材料的代表性应用展开论述。

(1) 电子 / 光电子器件 在过去几十年内，以硅纳米线和碳纳米管为代表的一维纳米材料在场效应晶体管等电子学器件中发挥了巨大的作用。自从石墨烯问世以来，二维超薄纳米材料逐渐取代了一维纳米材料的中心位置成为研究的热点。拥有单层或少层厚度的二维超薄半导体材料因独特的电子结构和量子限域效应，通常表现出优异的电学性能，已经成为现代电子 / 光电子器件领域的研究焦点。如图 8-10 所示，B. Radisavljevic 等报道了利用微机械剥离方法制备获取了单层 MoS_2 ，并以此为基础构建了晶体管器件^[13]。实验结果证实单层 MoS_2 的室温迁移率可比肩石墨带，数值达到 $200\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 以上，并且实现了高达 10^8 的室温开关电流比。相比于石墨烯， MoS_2 具有非零的天然带隙，而单层 MoS_2 又是直接带隙半导体，因此被认为是当下更具前景的新型逻辑芯片材料。另外，Fu 等以具有 n 型半导体特性的二维氮化镓纳米片构筑了场效应晶体管^[49]，实验结果证实该二维氮化镓纳米片的电子迁移率为 $160\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 且具有大约 10^6 的室温开关电流比。上述研究证实了二维超薄半导体材料在晶体管器件应用中具有的重要意义。

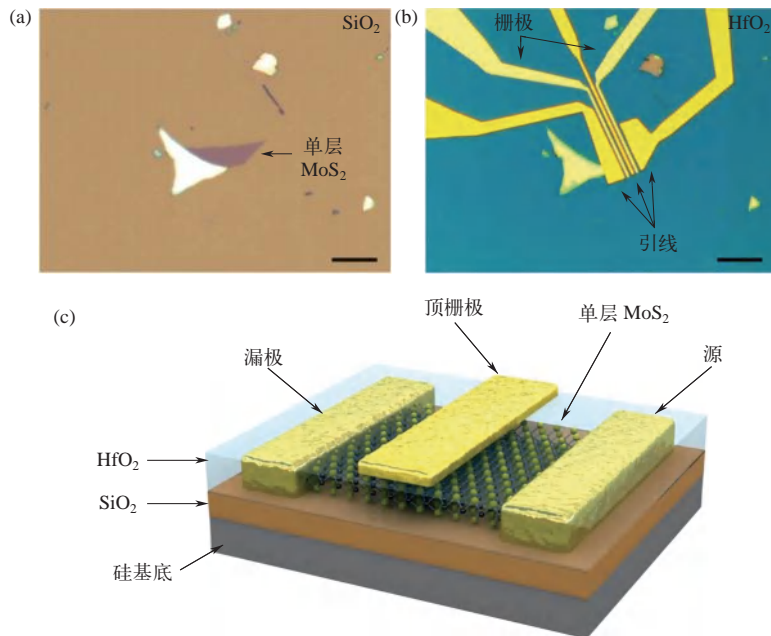


图 8-10 (a) 单层二硫化钼的光学图像；(b) 基于单层二硫化钼的晶体管的光学图像；(c) 晶体管的三维示意图。(a)、(b) 中的标尺为 $10\mu\text{m}$

二维超薄半导体材料还具有优异的光电性能及机械特性，被广泛应用于光电探测等领域。例如，Sun 等通过湿化学合成法制备了几种典型的具有非层状结构的二维超薄半导体，包括 TiO_2 、 ZnO 、 Co_3O_4 和 WO_3 超薄纳米片^[32]。在 325nm 波长的紫外光照射下，上述二维超薄氧化物对应的光探测器表现出毫安（mA）数量级的光电流密度、较快的响应速度以及较高的稳定性 [图 8-11 (a) ~ (c)]。另外，Jin 等通过化学气相沉积法制备了硫化镉（CdS）二维纳米片^[50]，并以此为基础构建了具有可见光响应的光电探测器 [图 8-11 (d) ~ (f)]。在 400nm 波长的光辐射下，该器件表现出优异的响应度（0.18A/W）、开关比（ 10^3 ）、探测率（ $2.71 \times 10^9 \text{ Jones}$ ）及外量子效率（55.87%）。

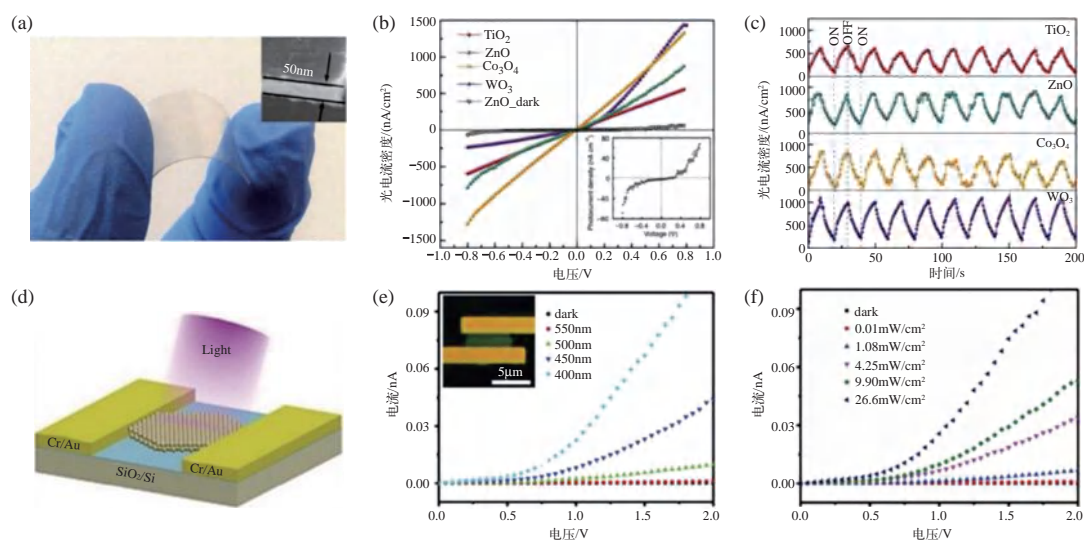


图 8-11 (a) 透明和柔性光电探测器的光学图像；(b)，(c) 基于 WO_3 、 Co_3O_4 、 ZnO 和 TiO_2 超薄纳米片的光电探测器电流 - 电压曲线及对应的光电探测器的开关性能；(d) 基于硫化镉纳米片的光电探测器的示意图；(e) 在不同波长的光照下光电探测器电流 - 电压曲线；(f) 光电探测器在 400nm 波长下不同辐射强度下的电流 - 电压曲线

(2) 光 / 电催化转化 二维超薄半导体用作光催化剂具有如下优势：原子级厚度有助于缩短载流子的迁移路径；独特的电子结构有助于促进电子转移；丰富的低配位表面原子有助于提供大量的高活性位点；均一暴露的晶面有助于提供相对单一的活性位点以及便于化学修饰扩展其光吸收范围^[51-54]。因此，超薄二维光催化剂可以作为理想的结构模型，用于深入探究光还原 CO_2 性能和催化剂结构之间的构效关系等。如图 8-12 所示，谢毅院士和孙永福教授课题组设计构建了一种具有双金属位点型的缺陷态 CuIn_3S_8 超薄纳米片^[55]，实现了精准调控 CO_2 还原反应的产物选择性。理论模拟和原位红外光谱测试结果均证实低配位的 Cu 和 In 位点能够与二氧化碳分子作用生成具有高度稳定结构的 Cu-C-O-In 中间体，而该中间体在同时断裂 Cu—C 键和 C—O 键形成自由态的 CO 分子时则需要克服很高的反应势垒；相比较而言，该中间体的 C 原子上加氢形成 CHO 中间体的反应则是放热反应，能够自发进行，从而使其更倾向于获得接近 100% 的甲烷选择性。光催化性能测试结果证实，含硫空位缺陷的 CuIn_3S_8 超薄纳米片在可见光驱动下将 CO_2 还原为 CH_4 的选择性达到近 100%，平均产率为 $8.7 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。该工作通过构建双金属位点型的 CuIn_3S_8 超薄纳米片，改变了关键反应中间体的构型，调节

了反应势垒，进而改变了还原反应路径，最终使还原产物由 CO 变为 CH₄，这为设计高选择性和高活性的二氧化碳光还原催化剂体系提供了新的思路。

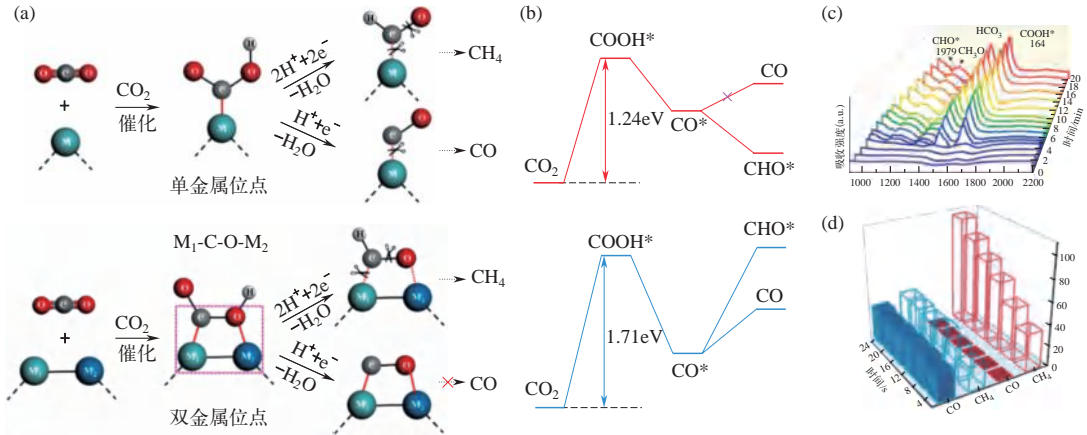


图 8-12 (a) 双金属位点设计示意图; (b) CO₂ 还原历程的理论计算; (c) 原位红外光谱; (d) CO₂ 光催化还原性能

调控材料的电子输运行为，可以有效提升催化剂电化学反应活性。二维超薄半导体材料由于在费米面附近呈现显著增加的态密度而具有加速电子传输动力学的巨大潜力，并且其较高的比表面积、丰富的表面活性位点和较高的局域电荷密度可以显著降低反应势垒，因而能够有效改善电催化反应性能。迄今为止，二维超薄半导体电催化剂被广泛应用在一些重要的电催化体系，如析氢反应、析氧反应、氧还原反应、CO₂ 还原反应以及其他重要的电催化反应^[56-60]。如图 8-13 所示，谢毅院士和孙永福教授团队以制备的含有氧空位缺陷的单层 Co₃O₄ 超薄纳米片为模型材料研究氧空位缺陷浓度对 CO₂ 电还原性能的影响^[45]。理论计算和实验结果证实了，在二维超薄结构中的限域氧空位缺陷可以有效地增加局域电荷密度，提高载流子迁移率，从而促进 CO₂ 活化。电化学阻抗谱证实，氧空位缺陷的存在导致电化学阻抗降低，从而大大加速了富含氧空位缺陷的 Co₃O₄ 超薄纳米片中的电荷输运。此外，化学反应吉布斯自由能计算结果证实，Co₃O₄ 超薄纳米片中的氧空位缺陷能够有效稳定 HCOO⁻ 中间体，从而降低了速率限定步骤的反应势垒。另外，富含氧空位缺陷的 Co₃O₄ 超薄纳米片电还原 CO₂ 的起始电位从 -0.81V 降低到 -0.78V（相对于饱和甘汞电极），并将塔费尔（Tafel）斜率从 48mV/dec 降低到 37mV/dec。最终，富含氧空位缺陷的 Co₃O₄ 超薄纳米片表现出更优异的 CO₂ 还原制甲酸性能。

随着材料科学的快速发展，研究人员迫切需要对材料的生长机理、结构动态变化及性能影响因素等过程进行更深入、细致的研究。传统的非原位（ex-situ）技术很难获取上述催化反应过程中的动态信息，包括反应中间体、活性组分、价态变化，急需原位（in-situ）表征技术实时监测这些动态变化，特别是对于二维超薄纳米材料，其表面催化反应更活泼，更有利于探测动态信号。近年来，原位表征技术，包括原位显微技术、原位扫描电子显微镜、原位透射电子显微镜、原位 X 射线技术（原位 X 射线衍射、原位 X 射线光电子能谱、原位同步辐射近边结构 X 射线吸收光谱、原位 X 射线层析成像等）、原位中子技术（原位中子衍射、

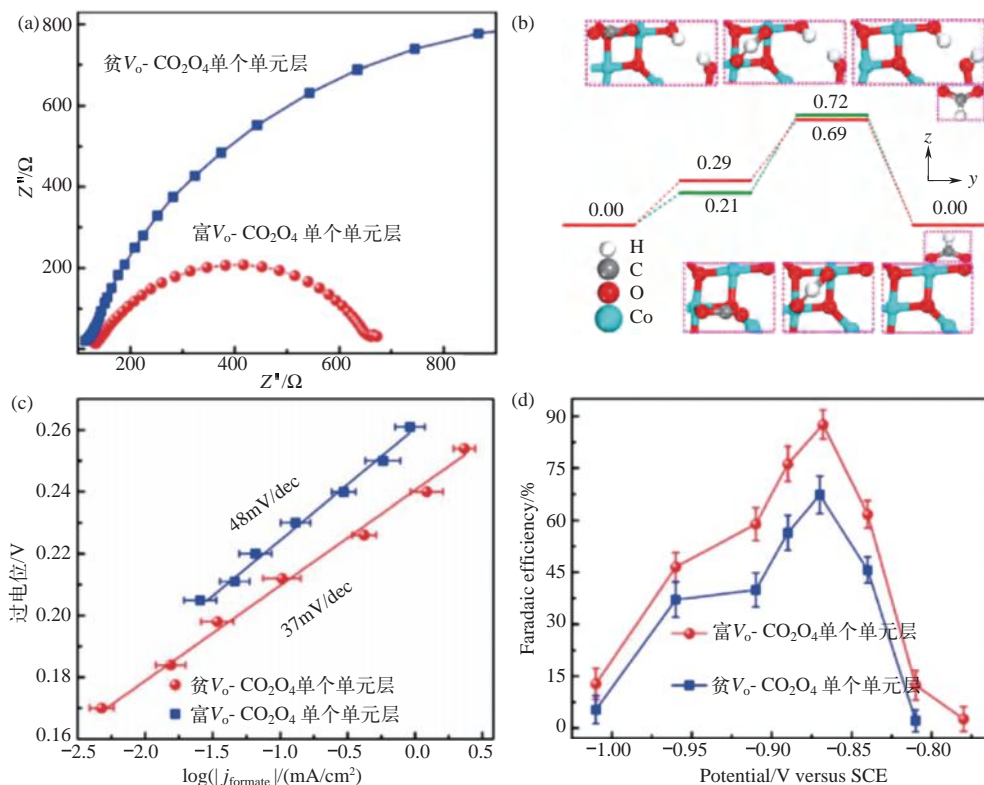


图 8-13 (a) 电化学阻抗谱; (b) 吉布斯自由能计算结果;
(c) 塔费尔斜率图; (d) CO_2 还原制甲酸的法拉第效率

原位中子深度剖析) 以及原位波谱技术 (原位拉曼光谱、原位核磁共振与原位核磁共振成像) 等都有了长足发展。以原位表征技术在 CO_2 还原反应中的应用为例, 谢毅院士和孙永福教授团队详细综述了各种原位表征技术的工作原理和探测模式 (图 8-14), 并以原位反应池的设计方法为切入点, 对不同原位表征技术的应用特点、优势和局限性进行了全面的讨论^[61-62]。随后, 详细阐述了原位表征技术如何用以揭示催化剂在 CO_2 还原过程中的动态变化, 包括催化剂的形貌、晶相、价态和配位环境等。例如, 利用原位红外光谱、原位拉曼光谱等可以在线监测反应中间体的动态演变; 利用原位光电子能谱、原位 X 射线吸收谱实时观测催化剂活性成分的价态变化; 利用原位质谱捕捉反应中间产物。利用这些原位表征技术获得的信息有助于理解催化反应的微观机理, 从而为设计更高效的反应体系提供清晰的认知。

(3) 电池新能源 随着人类社会对电力需求的日益增加, 发展新颖结构和表面性质的电极材料用于提升可充电电池的性能具有重要的意义。受石墨烯在电池领域研究进展的影响, 二维超薄半导体材料在电池中的应用被广泛研究和报道。例如, 作为一种典型的过渡金属二硫化物, MoS_2 因独特的二维层状结构和较高的表面及边缘活性硫含量, 被广泛应用于锂离子电池负极材料的研究^[63]。Cui 等首次展示了使用二维层状过渡金属化合物二硫化钛 (TiS_2) 作为 Li_2S 阴极的高效封装材料^[64]。 TiS_2 具有高导电性和极性的 Ti-S 基团, Ti-S 基团与 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{Sn}$ 发生了强烈的相互作用。合成的 $\text{Li}_2\text{S}@\text{TiS}_2$ 核壳纳米结构, 其电子导电性比纯 Li_2S 高了 10 个数量级, 放电容量高达 $503\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 在质量负载情况下区域容量达到 $3\text{mA} \cdot \text{h/cm}$ 。上

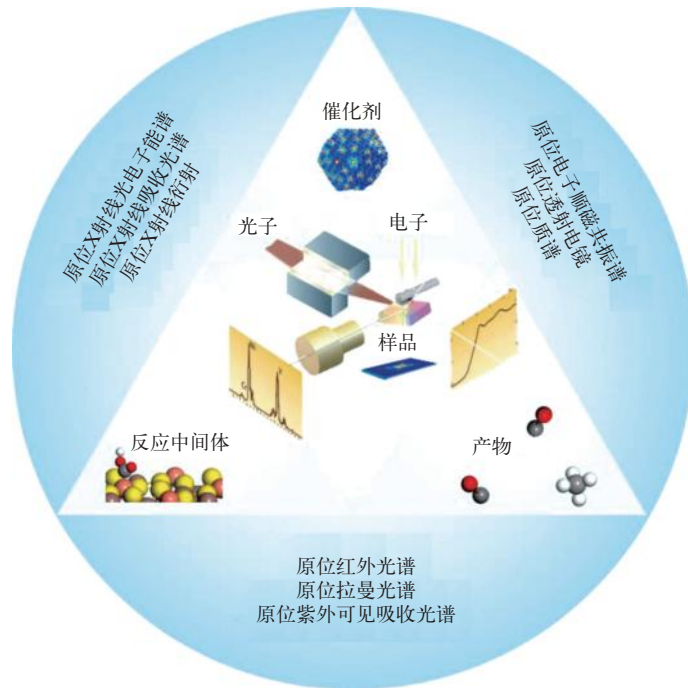


图 8-14 原位表征技术在监测催化剂结构、反应中间体及产物等方面的应用^[63]

述优良的性能主要源于 TiS_2 的高电导率及和 Li_2S 材料间强的结合能力 [图 8-15 (a) ~ (c)]。理论计算证实单层 TiS_2 和 Li_2S 的结合能为 2.99eV ，远大于单层石墨烯和 Li_2S 间的结合能。

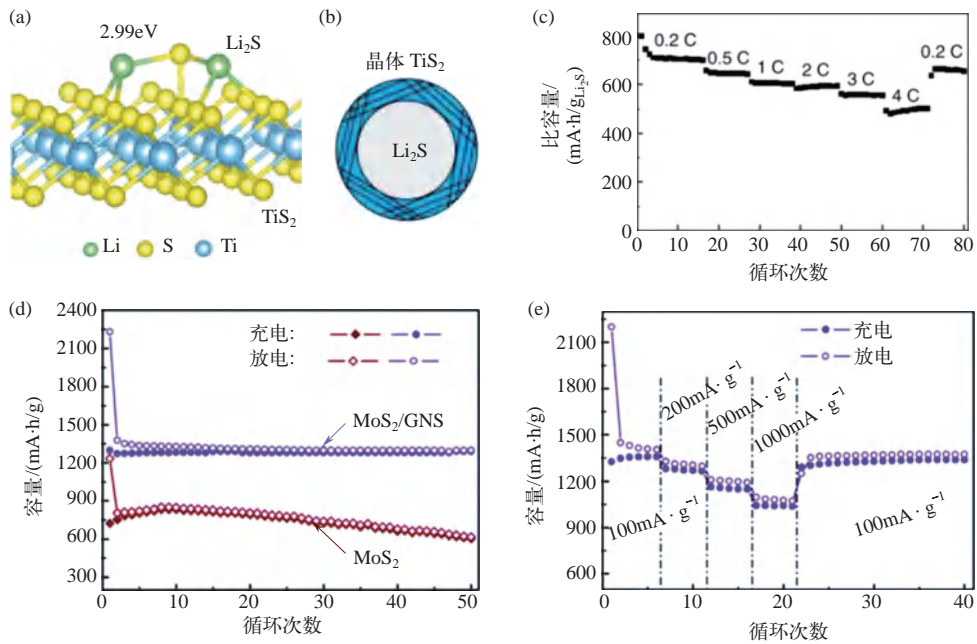


图 8-15 (a) Li_2S 与单层 TiS_2 的结合构型; (b) $\text{Li}_2\text{S}@\text{TiS}_2$ 结构示意图; (c) 在 $(0.2 \sim 4) \text{C}$ 循环的 $\text{Li}_2\text{S}@\text{TiS}_2$ 阴极的比容量; (d) MoS_2 -石墨烯纳米复合材料的循环行为; (e) MoS_2 -石墨烯纳米复合材料在不同电流密度下的循环行为

此外, Li 等构建了超薄 MoS_2 - 石墨烯复合材料^[65], 具有约 $1290\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的稳定可逆容量和优异的倍率性能。50 次循环后 (电流密度 100mA/g) 材料的容量保留率为 99.2% [图 8-15(d)、(e)]。上述工作揭示了二维超薄半导体材料在电池应用中具有优异的性能及应用前景。

相比于上述二次电池, 通过光伏技术将太阳能转化为电能的太阳能电池, 具有绿色环保、节能减排等优点, 近年来极大地吸引了研究者的关注。以过渡金属硫化物为代表的二维超薄半导体材料由于其引人注目的电子和光学特性, 可以作为功能组分集成在光伏器件中。例如, Lou 等报道了一种用于染料敏化太阳能电池的新型 MoS_2 透明对电极^[66], 电化学分析证实了在 MoS_2 原子层上人工造孔生成活性边缘位点能够有效改善电极的化学活性 (图 8-16)。相比于未孔型化的 MoS_2 原子层, 孔型化后的 MoS_2 原子层组装的染料敏化太阳能电池的光电效率由 2% 提升到 5.8%。此外, Li 等将不同尺寸的二维 MoS_2 纳米片嵌入有机太阳能电池^[67], 实验证实该掺杂策略能够有效调控有电池空穴传输层表面的纳米级表面能分布, 提高了电荷分离效率, 进而提升了光伏器件的能量转换效率。上述研究揭示了二维超薄半导体材料能够为开发高性能太阳能电池提供新的途径。

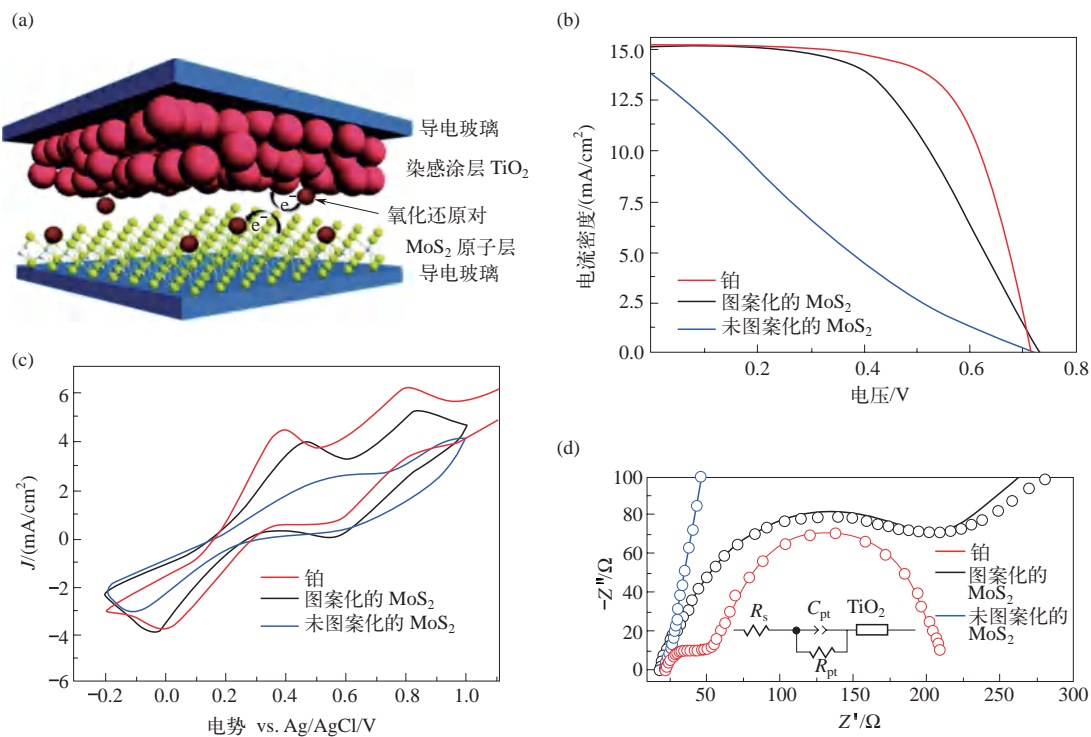


图 8-16 (a) MoS_2 原子层用于对电极的染料敏化电池原理图; (b) 光电流密度 - 电压特性曲线; (c) 循环伏安曲线; (d) 基于不同电极的太阳能电池电化学阻抗谱

(4) 物联传感平台 二维超薄半导体材料由于具有极高的比表面积、良好的电导率、出色的光敏性等特性, 在电化学传感器、光传感器及生物传感器等方面显示出巨大的应用潜力^[68-70]。例如, Lee 等利用机械剥离法合成了不同层数的 MoS_2 纳米片并构建了光检测传感器^[71]。实验结果证实, 单层和双层 MoS_2 纳米片制备的光检测器件对绿光十分敏感, 而三层

MoS₂ 纳米片组装的检测器件对红光具有优异的光敏感性。除了用作光传感器，MoS₂ 超薄纳米片还可以在生物检测领域发挥重要作用。例如，Zhu 等利用单层 MoS₂ 纳米片作为纳米探针检测目标生物分子的浓度^[72]。实验结果证实单层 MoS₂ 纳米片对荧光修饰的双链 DNA 与单链 DNA 分子具有不同的亲和性（图 8-17），能够达到不同的荧光猝灭效果。通过测量体系的荧光强度，能够定量揭示待测 DNA 分子的浓度等信息，并且这一策略也适用于检测其他生物分子。上述工作证实二维超薄半导体材料可以被应用于高效传感器等微纳光电器件领域。

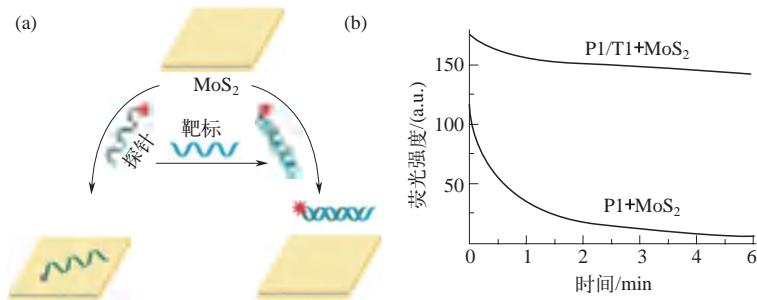


图 8-17 (a) 单层 MoS₂ 纳米片作为纳米探针检测目标 DNA 示意图；
(b) 单层 MoS₂ 纳米片用于检测体系荧光变化的动力学研究

8.3

我国在该领域的学术地位及发展动态

迄今为止，欧美发达国家及行业顶尖公司在过去几十年内已在半导体材料领域投入巨大的人力、物力、财力，以期抢占产业研发高地并进行相关行业专利布局。由于我国半导体材料领域起步晚，器件制造和技术开发较欧美发达国家明显落后，尤其是涉及高端应用的关键技术。可喜的是，近年来随着我国经济的快速发展，国内众多的高校科研院所及高科技企业相继在二维半导体领域内开展了大量基础及应用研究，尤其是在二维超薄半导体材料的理论研究、实验制备、应用探索及工程开发等方面取得了较大进展，推动我国在该领域整体研究水平大幅度提升，甚至在一批重要研究方向上处于世界前沿地位。

在基础科学研究方面，国内众多研究团队在二维超薄半导体材料的可控制备、性能提升与应用方面取得了一系列创新性研究成果。例如，中国科学技术大学谢毅院士课题组近年来一直从事低维固体的电声输运行为调控与能量转化应用这一交叉领域研究，在无机二维超薄半导体材料的精细结构、电子结构与光、电催化性能的调控规律方面开展系统性、创新性研究，是目前国际上在该领域持续活跃的几个主要研究小组之一。另外，香港城市大学张华教授课题组在二维超薄纳米材料合成和应用领域做出了一系列创新性工作，包括石墨烯、金属纳米片、金属-有机骨架、共价有机骨架、金属二卤化物、新型非晶纳米材料、新型金属和半导体纳米材料及混合复合材料的可控合成及在催化、清洁能源、光电子器件、化学和生物传感器以及水体修复等方面的应用。北京大学刘忠范教授团队在石墨烯等纳米碳材料、二维原子晶体材料和纳米化学等领域取得了一系列研究进展，尤其是在石墨烯、碳纳米管的化学

气相沉积生长方法研究领域做出了一系列开拓性和引领性的工作。此外，中国科学院金属研究所成会明教授团队在石墨烯和其他二维材料等低维材料的制备、性能及应用等方面取得了系统性创新成果。

在工程应用研究方面，二维超薄半导体材料的应用价值也得到深入挖掘，并且取得重要进展。例如，北京科技大学张跃教授课题组长期从事二维半导体材料及其服役行为等方向的研究，致力于将二维半导体材料研究和国防重大需求相结合，在基础理论、材料制备技术和工程应用等方面做出了系统性、创新性的重要贡献。在二维超薄半导体材料合成制备方面，北京大学刘开辉教授团队和南京大学王欣然教授团队成功实现晶圆级二维超薄单晶材料的生长制备，为二维超薄半导体材料的研究与应用奠定了坚实的材料基础。中国科学院物理研究所高鸿钧团队和复旦大学周鹏团队在基于二维材料的浮栅存储器的研究领域取得突破性进展，实现了纳秒级的写入及读取速度和超高的擦除写入比，从而在性能上形成了对基于传统半导体技术的存储器件的绝对优势。中国科学院物理研究所张广宇团队在基于二维材料的透明、柔性器件大规模制备工艺方面取得突破性进展，实现了柔性衬底上集成度大于1000且良品率达到97%。

8.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

谢毅院士和孙永福教授研究团队多年来一直深耕于二维超薄纳米材料的相关研究，以二维无机固体材料为主要研究对象，开展了功能导向二维超薄无机材料的精准制备、精细结构解析、电子结构调制及光/电催化转化性能的系统性和创新性研究，发展了原子层数精确可控的二维超薄无机材料的普适性制备新策略，率先提出了原子尺度上解析其精细结构的表征手段，总结了二维超薄半导体特殊电子态的基本规律及化学功能化诱导的电荷局域化效应，丰富和发展了二维材料化学。特别是在二维超薄半导体的精准制备、精细结构表征及在光电解水和二氧化碳光/电还原等应用方面做出了一系列原创及有影响力的代表性工作。具体研究成果如下。

(1) 二维超薄半导体材料的精准设计与可控制备 作者所在的研究团队发展了原子层数精确可控的二维无机材料的化学制备新策略，成功制备了系列具有数个原子层厚的二维无机材料，拓展了二维材料的种类。例如，率先建立了普适性的层状杂化中间物辅助法、合成系列非层状半导体材料的超薄结构方法，制备出包括单胞厚钒酸铋 (BiVO_4)、钨酸铋 (Bi_2WO_4)、四氧化三钴 (Co_3O_4)、四个原子层厚的氧化亚铜 (Cu_2O) 等超薄二维材料；设计了多种模板法制备系列具有非层状结构的二维超薄半导体，制备了包括氧化亚钴 (CoO)、二硫化镍 (NiS_2)、氧化锌 (ZnO)、氮化钴 (CoN) 等超薄纳米片；优化了液相剥离法并成功制备系列具有层状结构的二维超薄半导体，可控合成了单胞厚度的溴氧化铋 (BiOBr)、氧化亚锡 (SnO)、硒化铋 (Bi_2Se_3)、二硫化锡 (SnS_2) 等超薄二维材料。作者所在的研究团队还利用其他合成策略，制备了包括单胞厚度的硫硒化钼 (MoSeS)、二氧化铈 (CeO_2)、三元铜铟硫 (CuIn_3S_8)、碳酸氧铋 ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) 等超薄二维材料。另外，作者所在的研究团队

通过优化合成条件宏量制备了系列二维超薄纳米材料，包括氢氧化钴 [$\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$]、氧化锌 (ZnO)、溴化铋 (BiOBr) 等。这些超薄二维材料的精准合成和宏量制备丰富了二维超薄纳米材料的种类，为研究二维超薄半导体的性质和应用研究提供了模型材料。

(2) 二维超薄半导体材料的精细结构表征 作者所在的研究团队先后发展了系列解析超薄二维结构的先进表征技术，揭示了二维超薄半导体的电子结构、缺陷结构与光电性能之间的构效关系。例如，针对第三维方向长程有序性缺失导致传统技术无法给出二维超薄结构原子空间分布的难题，研究团队率先利用同步辐射 X 射线吸收精细结构谱解析了其局域原子结构，建立的结构参数数据库为从原子层次深入理解结构 - 性能关系奠定基础；将正电子湮没寿命谱学技术引入到二维材料的缺陷结构表征中，精确解析了其缺陷结构的种类和浓度等信息，并促使该技术成为研究低维材料缺陷结构的特色手段之一。此外，研究团队利用多种先进的原位表征技术，如基于同步辐射的原位红外光谱、原位质谱、原位光电子能谱揭示了反应过程中的真实活性位点、有效反应中间体，为理解二维超薄半导体材料结构与性能间的构效关系提供了强有力的证据。

(3) 系统研究并总结了二维超薄半导体特殊电子态的基本规律 作者所在的研究团队通过理论计算系统研究了二维超薄半导体的电子结构，率先发现了原子级厚二维结构特殊电子态的基本规律。例如，作者研究团队系统总结了二维超薄无机半导体相对于块材在费米面附近出现显著增加的态密度这一特殊电子态的基本规律，这将有助于实现电子在二维材料表面的快速传输；同时，研究团队还系统揭示了二维超薄半导体材料的化学功能化诱导的电荷局域化效应，为进一步设计构筑高效催化材料提供理论见解与指导。

(4) 创制了系列高性能二维超薄半导体光 / 电催化剂 作者所在的研究团队设计和制备了多种类型的高活性二维超薄半导体催化剂，实现了高效的光电解水、二氧化碳还原、甲烷选择性氧化、塑料废弃物转化等催化反应。例如，研究团队首次制备了四原子厚的钴金属层和钴金属 / 氧化钴杂化层，并证实低过电位下原子级薄层表面的钴原子具有更高的生成甲酸盐的本征活性和选择性，而部分氧化的原子层进一步提高了它们的本征催化活性。研究团队设计和合成了系列具有缺陷态、表面极化状态和内置电场的超薄二维半导体材料体系，实现了二氧化碳高效选择性还原。此外，研究团队还设计和制备了具有平面内异质结构，孤立的单原子和多原子位点协同的系列二维超薄半导体催化剂，实现了甲烷选择性氧化、塑料废弃物转化等高效催化反应。

8.5

二维超薄半导体材料近期研究发展重点

目前，二维超薄半导体材料的研究仍存在诸多瓶颈，主要表现在研究主题比较分散，研究内容缺乏深度，研究成果向产业化转换机制不成熟、效率低等方面。针对二维超薄半导体材料存在的问题，学术界和工业界需共同开展一系列富有成效的工作，着重关注以下几方面。

(1) 面向二维超薄半导体材料设计和高通量筛选库开发 整合现有的实验数据库，改进现有的理论设计与计算模拟方法，结合超级计算机和机器学习等不同的算法，实现二维

超薄半导体材料的靶向设计。根据筛选结果细分二维超薄半导体合成体系，按功能导向设计合成路线，为二维超薄半导体的可控制备提供更可靠的理论指导。

(2) 基于二维超薄半导体材料的可控及千克级宏量制备 尽管目前已有大量二维超薄半导体材料被报道，但大部分材料是在已报道的材料基础上模仿合成，未展现重要的特性和创新功能。建立新型的合成方法可控制备二维超薄半导体材料是实现关键应用的基础。此外，在材料可控合成基础上实现单批次千克级以上的宏量制备，是工业应用的需求和前提，也是二维超薄半导体领域当下和未来需要突破的重点方向。

(3) 针对二维超薄半导体材料原子和电子结构的精确调控和精细表征 材料的结构调控和表征是认知和理解材料的重要前提，利用厚度调控、晶面及缺陷工程、异质结构及晶相工程等精确手段来调控二维超薄半导体几何和电子结构性质，是进一步研究它们的物化性质及探索潜在应用的基础。开发原位表征技术在内的新型先进表征技术，着重关注材料合成过程的原位机制探索以及工况条件下材料结构的动态演化表征，厘清材料微观结构和宏观性能应用之间的构效关系，为进一步设计高效的二维超薄半导体体系提供至关重要的实验依据。

(4) 深化二维超薄半导体特定领域的应用攻坚 量身定制有望突破现有的二维超薄半导体材料体系。对接国家重大需求方向，选择一批具有代表性的二维超薄半导体材料，如二硫化钼、黑磷、六方氮化硼、硒氧化铋、钙钛矿等，通过材料的不断改性与工艺改进，解决其在光电子器件、能源储存与转化、生物医学等领域应用的关键瓶颈，实现二维超薄半导体的真正实际应用。此外，探索二维超薄半导体材料的新特性和新颖应用方向，依托二维超薄半导体领域的学科交叉特点，开创二维超薄半导体材料的创新应用，例如在非线性光学特性、铁磁特性、热电特性、超导特性等方面的应用。

8.6

二维超薄半导体材料展望与未来

目前，我国二维超薄半导体材料发展迅速，但主要集中在基础研究方向及某些特定领域性能的提升，还未形成多方位、全领域的研发应用体系。在基础研究和产业应用中，我国二维超薄半导体材料研究仍然比较缺乏原创性、引领性的理论、技术及应用领域。面对国际上二维超薄半导体领域的激烈竞争现状，除了全行业研究人员的积极奋斗与扎实苦干，还应紧盯二维超薄半导体材料的发展趋势，及时从以下几方面布局。

(1) 二维超薄半导体材料的规模化精准合成 探索新颖的合成方法，引入人工智能等先进技术预测和设计多元二维超薄半导体材料，发展高效的表征技术和理论计算方法，深入理解二维超薄半导体材料的生长机理，并借助原位表征技术进一步揭示材料合成机制，引领新材料的精准合成。设计合理的放大策略，实现二维超薄半导体材料的可控及工业规模制备，为实际应用奠定材料基础。

(2) 二维超薄半导体材料的颠覆性应用探索 以新型材料为物质基础，深刻认知和理解二维超薄半导体材料的特性，在声子、电子、自旋、能谷等之间的相互作用基础上，开发如高密度、低功耗自旋电子学等为代表的尖端工艺，构筑小型化器件及集成化系统，以期在高

端制造领域发挥关键作用。此外，在涉及高精尖的科学问题等方面，要以国家重大需求为导向，推动颠覆性技术早日实现落地。

(3) 二维超薄半导体材料的工业体系搭建 以颠覆性工艺为技术基础，着力突破二维超薄半导体应用过程中存在的一系列关键瓶颈。统一技术标准，建立行业认可的工业参数与标准化工艺流程，形成多方位、完善的二维超薄半导体应用体系，推动二维超薄半导体从器件到系统集成的链条式发展，建立一批功能导向材料工业应用的示范工程，攻克行业急需解决的重大难题，最终实现大规模工业应用。

(4) 政府主导和企业主动参与的行业布局 政府部门组织相关机构及时分析国内外二维超薄半导体的发展现状，探讨我国二维超薄半导体材料的发展规划，部署相关的支持计划和项目，促进我国二维超薄半导体材料的快速发展。同时，有条件的高校、科研院所集中资源建立二维超薄半导体研究中心，选择合适的研究方向攻关，力争在国家重大需求方面有所突破。

参考文献



作者简介

祖小龙，博士，中国科学技术大学博士后，合肥微尺度物质科学国家研究中心优秀博士后。主要从事二维超薄半导体材料的可控制备及光/电催化 CO₂ 还原性能研究。至今在 *Nat. Catal.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.* 等 SCI 期刊发表学术论文 20 余篇，其中 4 篇入选 ESI 高被引论文。主持安徽省自然科学基金、中国博士后特别资助等项目。

孙永福，中国科学技术大学教授，博士生导师，国家杰出青年科学基金获得者。多年来一直从事二维超薄无机材料的精准制备、精细结构解析及其光/电催化还原二氧化碳研究。在 *Nature*, *Nat. Energy*, *Nat. Commun.*, *Chem. Soc. Rev.*, *Acc. Chem. Res.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.*, *Joule*, *Natl. Sci. Rev.* 等国内外期刊上发表 80 余篇论文，论文他引超 10000 次。相关成果入选 2016 年“中国科学十大进展”和 2012 年度“中国科学院重大科技基础设施重大成果”，受邀参加 2021 年国家“十三五”科技创新成就展。入选安徽省首届优秀青年科技人才(2022)、英国皇家化学会会士(2019)、中国科学院青促会优秀会员(2019)。作为第一完成人获安徽省科学技术奖一等奖(自然科学类, 2019)，还获中国化学会赢创杰出青年科学家奖(2022)、中国化学会青年化学奖(2016)等。

谢毅，中国科学院院士，中国科学技术大学教授，博士生导师。长期从事无机固体化学研究，曾建立了溶剂热制备非氧化物材料的方法，建立和发展了特征结构导向构筑无机功能固体材料的方法学。聚焦低维固体中的电子结构、声子结构的调控及其在能量转化中的应用，相关成果曾入选“中国科学十大进展”及两次入选“中国科学院重大科技基础设施重大成果”。先后主持国家自然科学基金重大项目、科技部重大研究计划项目、国家自然科学基金创新研究群体基金等项目。获得国家自然科学奖二等奖 2 次。此外曾获中国青年科学家奖、中国科学院-拜耳青年科学家奖等。

第9章

纳米薄膜材料

杨 硕 黄嘉媛 黄高山 梅永丰

9.1

纳米薄膜材料的研究背景

9.1.1

定义与由来

薄膜材料 (thin film) 是一种具有特殊结构和性质的新型材料, 作为功能材料和结构材料都具有良好的发展前景, 在微机电系统^[1]、电学^[2]、磁学^[3]、光学^[4]等领域发挥着重要作用。随着纳米科学和纳米技术的进步, 一种基于薄膜材料发展起来的纳米薄膜 (nanomembrane) 材料成为一个新的研究方向, 并且在前沿基础研究、生物医学工程及其他重大需求领域彰显着越来越重要的作用, 特别是在光电、微机电系统、微机器人系统等领域得到应用, 有广阔的前景和巨大的潜力^[5]。纳米薄膜材料的定义在不同的文献中依然存在分歧, 目前还没有公认的定义。纳米薄膜通常被定义为一种厚度大约在一到几百纳米, 且横向尺寸比厚度大至少两个数量级的结构材料, 垂直尺寸介于原子尺度和微米尺度之间, 因此完美地填补了纳米尺度和宏观尺度之间的空白, 具有与传统薄膜增强的或者截然不同的物理性质^[6-7]。例如, 纳米薄膜具有更强的变形能力和大量的表面/界面态。需要说明的是, 相比纳米材料中常用的定义, 纳米薄膜的厚度范围略有扩大。这是因为厚度较大的纳米薄膜依然具有特殊的性质, 因此纳米薄膜的厚度边界暂时难以明确界定。

基于纳米薄膜材料制备的微型电池、微型生物超级电容器、可穿戴设备、片上集成器件、传感器件、微型机器人等, 不仅能够进行多种信号的采集, 还能进行功能器件和系统的集成, 具有广阔的应用前景^[8]。然而, 此前薄膜材料的应用主要集中在二维微纳结构和平面器件, 不利于进一步提升性能并满足特定需求, 比如平面薄膜难以实现高密度集成、三维空间调制等特殊功能。三维的微纳米结构能够进行更多样的器件设计和制造, 具有更优异的性能和更

先进的功能^[9]。但三维微纳米器件的制备过程存在许多挑战，在过去几十年中，研究人员致力于发展和改进制备三维微纳米结构的方法，并取得了重要突破。在这些方法中，二维平面的纳米薄膜材料转变为三维微纳米结构的组装方法由于具有与平面工艺兼容、丰富的材料适用性等优势脱颖而出，受到了广泛关注^[10]。

9.1.2 材料与工艺

2000年以来，随着微纳米加工技术的进步，利用纳米薄膜卷曲技术将二维纳米薄膜材料组装转变为三维微纳米结构的方法应运而生。图9-1总结了二维纳米薄膜材料的制备及转变为三维微纳米结构的方法。如图9-1(a)所示，Prinz等通过结合“自下而上”和“自上而下”制备策略，首次提出了利用纳米薄膜卷曲技术制备三维结构。图9-1(b)和图9-1(c)展示了通过成熟的光刻技术对纳米薄膜进行图案化来定义器件尺寸，并利用选择性去除牺牲层释放具有应力梯度的纳米薄膜，使其自卷曲成为三维管状结构。用纳米薄膜卷曲技术制备的三维微管具有中空的管状结构，壁厚在十几纳米到几百纳米之间可调节。这种三维结构能够减小平面空间面积，提高器件集成度。经过多年的演变，该技术已不限于制备微管结构，如图9-1(d)所示，根据纳米薄膜的不同变形特征大致可以分为多种三维结构的制备方法，包括卷曲、折叠、褶皱和转移等^[11]。

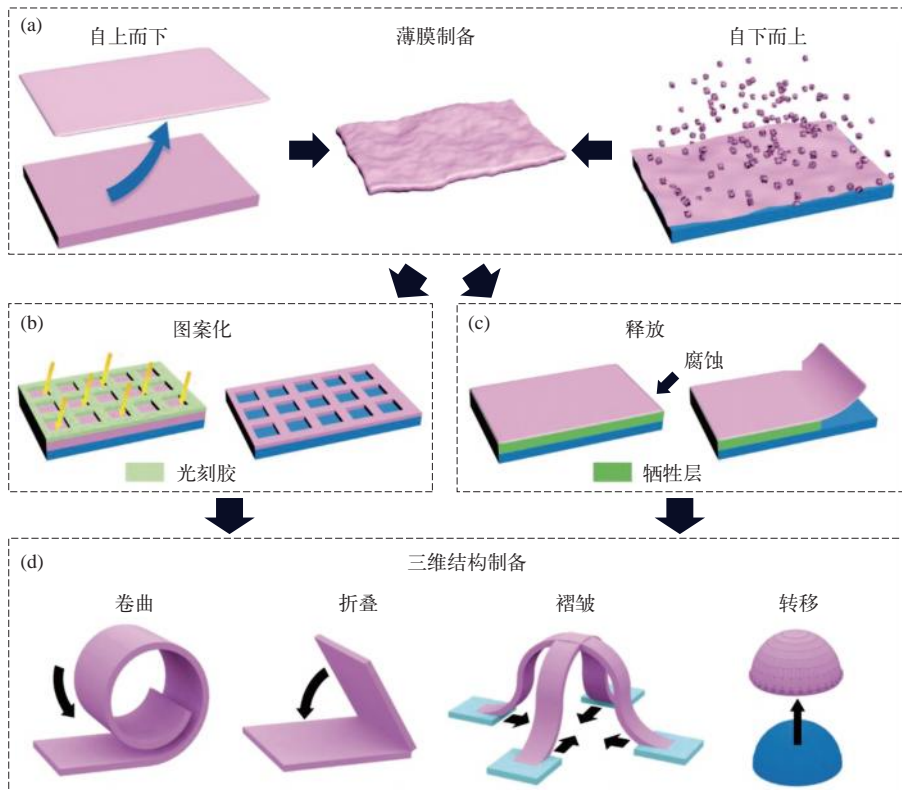


图9-1 二维纳米薄膜材料的制备及转变为三维微纳米结构的方法^[11]

(a) 纳米膜的制造过程通常分为自上而下和自下而上两种方法；(b) 纳米膜的图案化依赖于光刻技术；(c) 纳米膜的释放依赖于选择性地去除牺牲层；(d) 最常见的3D装配方法包括卷曲、折叠、褶皱和转移等

卷曲和折叠组装依靠薄膜内固有的梯度应力或外部驱动力，分别通过整体弯曲变形和可弯曲铰链变形的的方法，将二维纳米薄膜组装成微纳米三维结构。纳米薄膜的应力可来自制备过程：单晶薄膜的内应力源自异质薄膜晶格常数不同造成的晶格失配；多晶或非晶薄膜的内应力主要来自不同薄膜的热膨胀系数差异以及生长过程产生的应力，可以通过调节沉积速率、压强、温度等条件进行调控；高分子聚合物薄膜的内应力可来自对周围环境的刺激响应，比如受热或吸水膨胀过程中产生的应力。近年来，研究表明，驱动力也可以来自外部，如毛细管力、磁力、细胞牵引力等。利用对纳米薄膜应变工程进行调节，能够实现对三维结构几何特征（如直径、长度、曲率等参数）的精确控制，进一步扩大纳米薄膜材料的应用范围。

褶皱也可以通过释放压应变下的纳米薄膜材料或者引入柔性弹性基底驱动二维纳米薄膜变形实现。在第一种实现方式中，通过选择性腐蚀释放具有压应变的纳米薄膜，被释放部分纳米薄膜面积会扩张，同时纳米薄膜的固定边界（即腐蚀边界）限制了此处纳米薄膜的扩张，可以构成褶皱结构^[12-14]。设计纳米薄膜的精细结构，可以进一步调控褶皱结构的形态^[15]。第二种实现方式的核心是纳米薄膜被衬底压缩并形变组装成褶皱结构^[7,16,17]，如图9-1(d)所示。举例来说，首先利用光刻、沉积、刻蚀等工艺在预拉伸衬底上制备纳米薄膜结构。然后，释放预拉伸衬底，在键合位点产生的驱动力使二维图案发生空间折叠或弯曲扭转变形，将二维图案转化为目标三维结构。常见的结构调控方法包括非均匀厚度法、塑性法和加载路径法^[18,19]。其中，非均匀厚度法通过厚度的空间变化控制二维结构的褶皱，塑性法通过二维图案的受控塑性进行变形控制，加载路径法通过控制弹性基底的预应变释放路径制备可逆折叠三维结构。通过上述设计，研究人员已经实现了形状多样化、尺度范围大的复杂三维结构。

转移是指将二维纳米薄膜通过水印法、辅助转移印刷法、冲压法、分层印压法等方法将完成的芯片系统整合到非平面衬底上^[16]，形成具有特殊功能的非平面器件/系统^[20-21]。例如，John A. Rogers 课题组最早采用这种转移方法制备了“电子眼球”结构^[22]。他们首先在 SOI 衬底上制备了 Si 光电探测器阵列，然后借助 PDMS 印章将探测器阵列完整转移到凹面衬底上，形成类似人眼视网膜的光电探测结构，显著提升了光电探测器阵列的性能。由于传统的微纳米器件通常使用平面光刻技术制造，而结合该技术途径可以将平面器件转移到各种材料和结构的三维衬底上，因此在制备各类三维芯片系统中起着重要作用，将极大地促进三维微纳米结构在更广泛环境下的应用^[23]。

9.1.3 / 性质与应用

纳米薄膜由于具有纳米级厚度和大的横向尺寸，在纳米结构与宏观物体之间架起桥梁，能够用肉眼观察，并且可以在没有特殊设备辅助的情况下对其进行操作。因此，纳米薄膜易于操控，甚至可以从衬底上释放后独立存在。此外，纳米薄膜的结构特征在原子尺度到宏观尺度之间，由于尺度和表面性质的差异，具有不同于宏观块体材料的特性。例如，纳米薄膜材料的厚度使其具有比宏观尺度薄膜更好的可变形性^[24,25]。此外，随着结构尺寸从块体到纳米薄膜的大幅度减小，固体的电子性质发生了改变，从而产生了量子限域效应。在这些情况下，需要对纳米薄膜材料及其组装体的性质重新进行解释，这推动了纳米技术在新领域的应用。

通过薄膜卷曲技术制备的微管已经广泛应用于光学微腔研究。光学微腔可以在局部实现光场增强,在小模式体积下增强光与微结构的相互作用,实现光能量存储、光子调控等功能^[26]。光学微腔主要包含法布里-珀罗、回音壁模式 (whispering gallery mode, WGM) 和光子晶体^[27] 三类。其中,回音壁模式光学微腔与另外两类相比,具有易于集成、高品质因子、高灵敏度和较小的体积模式等优势,作为一类重要的光子集成器件,引起了研究者的广泛关注。根据其几何形状,WGM 光学微腔可以分为微球、微盘、微管、微环,它们通过共振循环有效对光进行局域,在光与物质的相互作用中发挥了重要作用^[28]。卷曲微管由于独特的几何形状而成为一种独特的 WGM 光学微腔。首先,可将流体引入圆柱形通道,并携带纳米颗粒、细胞或分子,构成光流体器件。其次,纳米薄膜卷曲而成的微管具有亚波长级壁厚,会产生强烈泄漏的消逝波,这在光传感应用中具有重要意义^[29]。再次,不对称管结构可以沿轴向精确设计并引入精细结构,增强了模式选择、模式调控和定向发射的自由度。最后,卷曲纳米薄膜不仅结构可控,还具有广泛的材料选择范围,包括金属、半导体、绝缘体和二维材料等^[30,31]。

此外,纳米薄膜材料为柔性电子器件提供了新的解决方案。无机半导体在传统的块体微电子技术中取得了巨大的成功。然而,由于块体无机半导体和柔性衬底之间存在较大的机械失配,因此不能直接利用块体电子器件制造技术来制造柔性电子器件。但是,任何足够薄的材料都具有柔性和灵活性。通过减薄和转移技术将纳米薄膜集成到柔性衬底上,为制备柔性电子器件提供了可能。具体来说,块体的无机半导体具有刚性和脆性,特别是硅或锗。但块体半导体的力学性能,如临界弯曲半径、极限刚度和能量释放率都强烈依赖于厚度。以硅为例,其临界弯曲半径 R_c 定义为其开始断裂的弯曲半径。假设硅的临界应变^[32] 是 1%,计算不同厚度下对应的 R_c ,发现 R_c 随硅的厚度减小线性降低,如图 9-2 (a) 所示^[33]。对于块状硅,计算的弯曲半径接近 0.1m,灵活性可以忽略。例如,厚度降到 200nm 时,对应计算的弯曲半径为 10 μ m。此外,弹性刚度(定义为材料在弯曲时所提供的阻力)也随着硅的变薄而显著降低;从衬底上分离膜时,与分离能量相关的能量释放率随着薄膜厚度的减小而线性降低。这些依赖于厚度的机械特性变化为利用具有纳米级厚度的无机半导体器件制备柔性电子器件提供了必要条件。为了进一步增强柔韧性,研究人员还将功能薄膜制备为波浪/褶皱结构,通过振幅变化、平面外形变化等来适应外部应变^[32,34,35],如图 9-2 (b) 所示。柔性器件的波浪结构能为纳米薄膜提供双轴可拉伸能力^[36]。进一步地,研究人员还提出了中性机械平面(简称中性面)的概念^[37],即当器件弯曲时,应变或应力为零的平面[图 9-2 (c)]。通过设计中性面的位置,能够进一步增强电子器件的柔韧性^[38],如由顶部和底部保护层夹持的功能性硅 CMOS 层可以维持折叠或扭曲形态,而不显著改变其电学性能^[39]。此外,研究者还提出利用蛇形互联、应变隔离等策略来增强柔性器件的可拉伸性^[34,38,40],如图 9-2(d) 和图 9-2(e) 所示。

自铁磁性纳米薄膜成功组装出三维纳米结构以来,磁性纳米薄膜不断发展。具有不同磁性材料的纳米薄膜既可以通过磁控溅射、电子束蒸发、热沉积等物理气相沉积的方法制备,还可以通过微波辅助化学工艺、电沉积和原子层沉积等化学方法沉积^[41]。研究者已经成功制备出方形的铬/镍/金铁磁纳米薄膜,并将其组装为螺旋微型机器人的“头部”,以响应外部磁场。结合电子束蒸发和磁控溅射制备的钛/铁/铂纳米薄膜可卷曲成为微管机器人,在过氧化氢介质中通过微气泡喷射进行运动,并通过磁场控制微管机器人的运动方向^[42]。在特殊工

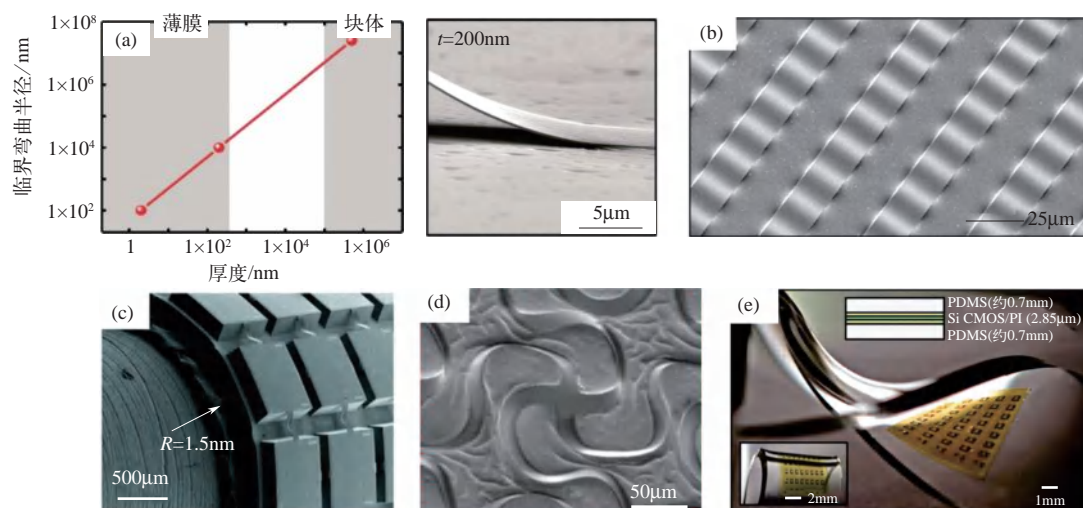


图 9-2 无机半导体薄膜为柔性电子器件提供解决方案

(a) 硅薄膜临界弯曲半径与厚度的关系及扫描电子显微图片^[33]；(b) 波浪/褶皱结构的纳米薄膜^[32]；
(c) 中性机械平面^[37]；(d) 蛇形互联纳米薄膜^[40]；(e) 利用纳米薄膜制备的可弯曲柔性器件^[38]

艺处理后，钴纳米薄膜可以被卷曲成具有特殊运动模式的径向磁化微螺旋^[43]。2019年，通过热沉积的钛/钴/铝纳米薄膜被制备为可变形三维纳米磁体结构，并用于可编程微型机器人^[44]。

膜材料和结构是自然界生物的重要组成部分，参与细胞的代谢过程，并充当细胞质与细胞外基质的界面。因此，能够结合细胞膜物理和化学特性的人工薄膜始终受到研究者的关注。随着微纳米加工技术的进步，纳米薄膜被应用于医疗和生物应用领域，如组织工程、生物传感、生物机器人等^[45]。显然，传统的平面结构已经无法满足细胞的研究需求。研究人员由此改进纳米薄膜的几何形状和组成，更好地模拟体外环境。研究者观察到蜘蛛网上细胞遵循纤维的方向生长，表明细胞能够对衬底表面形貌作出反馈。受到启发，由纳米薄膜卷曲技术制备的微管为封装和引导细胞生长提供了良好的平台。纳米薄膜卷曲的微管类似天然血管中的环境，既能限制细胞，又能提供用于检测单细胞行为的细胞支架，还可以通过微管来操纵、观察细胞^[46]。2009年，研究者首次使用卷曲的 SiO/SiO_2 微管作为支架进行单个酵母细胞培养^[47]。选择具有生物相容性的氧化物、半导体和生物可降解聚合物等材料组成的纳米薄膜卷曲成类似血管的培养支架，使得用于细胞分析的卷曲微管能够与光学和电子传感器件集成，成为细胞研究的合适平台^[47]。

基于纳米薄膜制备的三维微纳米结构，在光电探测器中也具有巨大的应用潜力。在光成像方面，纳米薄膜能够变形重塑为三维结构的特性为创造高性能新型柔性光电系统提供了机会。研究者受折纸工艺启发，利用硅纳米薄膜展示了一种半球形“电子眼”系统。将此概念应用于最先进的光电成像或光感测系统，能够提升系统在高质量成像、便捷调焦等方面的性能。在光敏器件方面，研究者致力于提升包括响应率、检测极限和响应时间等性能。然而，能够检测入射光方向和发射特性的三维光电探测或光成像能力很少被注意。为解决这些问题，Lee等结合折纸技术，用二维 MoS_2 作为通道，石墨烯作为电极，制造了能够跟踪入射光方向和强度的功能性三维光电探测系统^[48]。

随着微纳米加工技术的进步，智能微系统不断朝着小型化、集成化的方向发展，片上电源既要高储能密度又要小面积的矛盾越来越明显。如何将微型电池面积缩小到亚平方毫米并持续为设备供电成为研究关注的重点。研究人员利用 3D 打印等方法，通过增加厚度实现了高容量，但难以突破 1mm^2 的电池尺寸。此外，用于制备传统电池的高容量电极材料与片上工艺不兼容，使得实现 1mm^2 以下片上高容量微型电池遇到挑战。研究者利用纳米薄膜卷曲技术，结合包含亲锌黏合剂层的 MnO_2 ，将纳米薄膜和电解质制备成“瑞士卷”的形状，实现了面积 0.75mm^2 、面容量 $3.3\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的微电池。在循环 150 次后仍保持超过 $1\text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的高面容量，为减小电池面积提供了可能^[49]。

总之，具有的大比表面积、易操控、可变形等不同于宏观块体材料的特性，使得纳米薄膜及其组装结构在光学微腔、柔性电子器件、微型机器人、医疗和生物应用、光电探测器、智能微系统等领域具有良好的应用前景和广泛的研究价值。

9.2

纳米薄膜材料的研究进展与前沿动态

9.2.1

纳米薄膜材料的先进制造方法

将薄膜材料从生长基底转移到目标基底上是限制二维材料和纳米薄膜材料应用的关键挑战。氧化物、石墨烯、二维钙钛矿、二维氧化物、过渡金属硫化物等具有独特物理化学性质的薄膜材料的研究与应用都受到该工艺限制。多组分氧化物纳米薄膜在超导、磁学等领域具有优异性质，在功能器件领域具有良好的应用前景。目前，氧化物薄膜的制备方法主要为外延生长，转移方法主要为化学剥离法，但受限于外延层、牺牲层和衬底之间的晶格失配和刻蚀选择性，化学剥离法仅适用于有限的材料范围。此外，对于较大面积的薄膜，缓慢的释放速率是化学剥离法的不足。为了有利于纳米薄膜的剥离，远程外延生长受到了关注。该方法利用石墨烯或者其他二维材料将衬底与外延薄膜分隔开。由于石墨烯很薄，因此衬底的原子势场能够穿透石墨烯，使得外延生长在石墨烯层上进行。同时，由于石墨烯的分隔作用，外延层纳米薄膜与衬底间只存在弱范德瓦尔斯力，易于从衬底上剥离纳米薄膜，可较好地兼顾薄膜生长与转移。

近期，麻省理工学院 Kim 等发展了新型的远程外延（remote epitaxy）技术。在该方法中，研究人员首先在昂贵的原始衬底上放置单层石墨烯，然后进行纳米薄膜生长^[50]。晶体势场可以穿透石墨烯，使材料在石墨烯上以单晶外延方式生长（范德瓦尔斯外延），同时这种在石墨烯独特的“非黏性”表面生长的外延纳米薄膜与石墨烯界面结合很弱，可以很容易机械剥离。利用这种方法，研究人员已经实现了由二维材料、III - V 材料、复杂氧化物材料、碳化硅（SiC）等构成的高质量纳米薄膜的制备，并探索了新型的应用。迄今，利用远程外延和相应的剥离转移技术，研究人员异质制备了柔性自支撑的发光二极管（light-emitting diode, LED）、光电探测器、传感器等^[51-53]。值得注意的是，该技术几乎可以扩展到任意材料，且制备的纳米薄膜质量优良、厚度可控，可以预期，这些纳米薄膜在今后的异质集成器件方面具有重要的应用前景。

二氧化钒 (VO_2) 是一种强关联材料, 在温度约为 68°C 时, 其晶体结构发生金属 - 绝缘体相变, 并伴随有电阻、能带、光学吸收等性质突变。Tian 等在 SiO_2 牺牲层上利用磁控溅射制备了 VO_2 纳米薄膜^[54]。他们采用自卷曲技术, 选择性腐蚀 SiO_2 牺牲层, 释放图形化 VO_2 纳米薄膜, 使应变驱动的卷曲方向偏离条形薄膜的取向, 实现了基于 VO_2 薄膜的三维螺旋微结构, 为制备三维微螺旋结构提供了新方法^[54]。此外, 研究人员利用应变工程调控 VO_2 纳米薄膜材料内应变, 使 VO_2 相变温度在 $53 \sim 68^\circ\text{C}$ 区间可调^[55]。相变前后 VO_2 结构的变化进一步带来纳米薄膜内应变的变化, 使得卷曲结构的形态发生相应改变。利用激光在卷曲螺旋微结构选定区域进行局域加热刺激, 能够控制螺旋结构形态, 从而可用于探测温度和激光强度。研究人员目前已成功制备出工作温度可控的微型片上温度驱动器件, 为开发新型温度自反馈执行器件提供新思路。

9.2.2 / 片上光子器件

集成光子芯片作为一种以光子为载体的器件, 能够实现信息的高效率传输和处理, 有潜力在信息科学领域取得突破, 为大容量高速通信提供了有效的解决方案^[28]。对比平面型光学微腔在光子芯片应用中存在集成度不高、器件之间耦合困难、制备工艺尚未实现与 CMOS 工艺完全兼容等难点, 三维集成技术在实现了异质集成的同时, 可以提高集成度和系统功耗, 为光子芯片的发展提供了新空间。

研究表明, 卷曲管状结构的螺旋形截面类似微环结构, 具备 WGM 光学微腔特性, 作为一种三维光学元件, 在材料、工艺技术、结构设计调控上都具有明显优势。此外, 卷曲管状结构作为光学谐振腔突破了传统毛细管微腔体积大、光学模式复杂等瓶颈, 与微环腔等平面谐振结构相比, 卷曲管状结构具有独特的垂直谐振平面, 展现了丰富的物理性质, 其独特的卷曲结构及螺旋截面在多维度光子调控方面具有独特的优势。

近年来, 国内外相关研究组在利用纳米薄膜卷曲结构进行光子调控和光学传感应用方面开展了大量工作 (图 9-3)。Briukhanova 等设计并制造了一种由八个交替金层和二氧化硅层组成的渔网结构卷曲微管, 实现了负折射率和高品质因子, 且通过精确控制孔的尺寸有效调节负折射率的波长范围^[56]。Ma 等观察到了非对称卷曲管状结构中非阿贝演化, 实验上可观察到由于光子的自旋 - 轨道耦合导致的线偏光被卷曲管状结构转化为椭偏光^[30]。Yin 等在卷曲纳米薄膜表面依次制备了贵金属和石墨烯层。石墨烯层的存在显著增强了腔表面混合光致等离子体模的电场, 增强了罗丹明 6G (Rhodamine 6G, R6G) 分子吸附造成的模式移动效果, 从而在亚分子层水平上实现了对 R6G 分子的超灵敏检测, 如图 9-3 (a) 所示^[57]。Wang 等利用卷曲石墨烯 / 氧化物微管增强光子 - 声子相互作用, 观察到石墨烯的拉曼峰增强和应力导致的拉曼峰移动和分裂^[58]。近年来, 卷曲光学微腔独特的螺旋截面在微型激光的手性调控、单模激光、定向出射等方面也已取得突破。图 9-3 (b) 所示为利用卷曲光学微腔实现纵向光调制与定向出射的研究结果^[59]。此外, 由于与硅集成工艺的兼容性, 卷曲管状结构和衬底与其上的光波导结构集成也已取得重要进展。图 9-3 (c) 给出了利用半导体工艺实现硅平面波导与纵向卷曲光学微腔耦合的实验装置^[60]。采用可调谐红外激光器作为光源, 利用传输光谱可以详细研究垂直方向的耦合机制^[60-61]。图中三根光波导与卷曲光学微腔在不同位置的耦合差异清

晰反映在传输谱测试结果中。这种利用平面硅波导实现片上卷曲光学谐振腔耦合的集成方案，为进一步实现面向光子芯片的硅基三维异质集成奠定了基础。

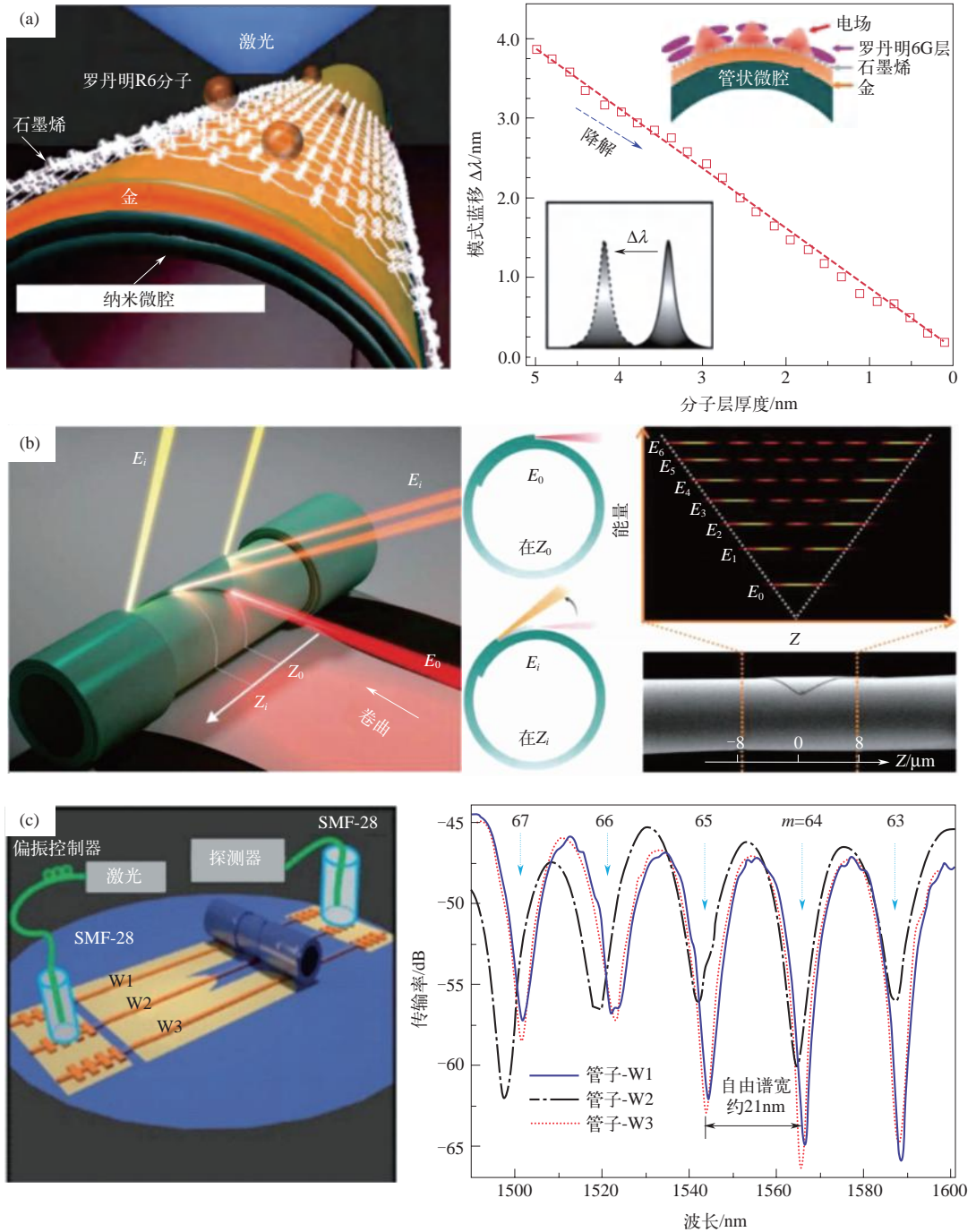


图 9-3 卷曲片上光学器件

- (a) 用于传感 R6G 分子的卷曲微管结构^[57]；(b) 卷曲光学微腔在微型激光的单模激励^[59]；
(c) 利用集成电路工艺制备的卷曲光学微腔 - 平面波导集成器件^[60]

9.2.3 / 片上光电和电子器件

对比平面片上器件，薄膜卷曲结构为设计光电子器件提供了更多自由度，比如在光电器件中可以在三维空间调控光场及电场耦合，在电学器件中可以灵活地调控三维空间中载流子的流动方向、速度分布以及在不同幅度和频率激励信号下的载流子特性。更重要的是，当前热门的低维材料非常容易集成到卷曲纳米薄膜系统中^[58]。使用传统平面半导体工艺在芯片上制备三维结构打破了设计和制备的传统框架，为片上电子器件等领域提供了新思路和新方法，在后摩尔定律时代制备非传统的多功能器件领域具有重要的应用前景^[62]。

在光电器件方面，Mi 等从 InP 衬底上选择性地释放具有内应力的 InGaAs/InGaAsP 量子阱异质结构纳米薄膜，使其在应变驱动下卷曲成为微管状结构，在此基础上结合电激发和微管的 WGM 谐振腔效应，得到微管激光器^[63]。该激光器在约为 1.5 μm 波长范围附近表现出强烈的相干发射。在 80K 下，一个直径为 5 μm 、壁厚为 140nm 的卷曲微管的激光阈值为 1.05mA，珀塞尔因子约为 4.3。卷曲微管结构除了用于受激发射，研究人员也展示了其增强光与材料的相互作用，实现高灵敏度光电探测的能力。Wang 等利用卷曲量子阱管状结构中内反射效应，使管内的电磁场得到局部增强，光被局域在微管结构中，增强了量子阱对红外光的吸收，得到了探测灵敏度增强数倍的红外光探测器，且角度响应大幅改善^[64]。Xu 等制备了硅纳米薄膜卷曲结构，同样实现了对可见光的宽角度、高灵敏度探测^[65]。该思路也可用于二维材料光电探测器件，弥补二维材料极小厚度带来的光吸收弱、探测率低的难点。Zhou 等用纳米薄膜自卷曲法，在 MoSe₂ 衬底上沉积 20nm 铬和 5nm 铂作为双层应力层，设计出能够增强光子吸收并且展宽响应波长的管状光电探测器^[66]。

卷曲片上电子器件在结构上通常由四部分组成：衬底、牺牲层、应变层和功能层。为了与半导体或微电机系统集成电路工艺兼容，通常选用硅、石英或蓝宝石、砷化镓等半导体或绝缘体材料为衬底。研究已经证实，单晶无机材料纳米薄膜通过卷曲能够制备场效应晶体管等有源器件。以具有代表性的 III - V 族半导体薄膜 InGaAs/GaAs 为例^[67]，首先通过分子束外延在半绝缘的 GaAs 晶圆上生长 200nm 厚的 GaAs 层，再生长 40nm 厚的 AlAs 薄膜作为牺牲层。在牺牲层上再生长 20nm 的 In_{0.2}Ga_{0.8}As 和 30nm 掺杂的 GaAs 作为沟道层。其中，掺杂的 GaAs 薄膜表面需要通过沉积一层 11nm 厚的 Al₂O₃ 作钝化处理。然后分别沉积 16nm 的 Ti 膜和 22nm 的 Cr 膜为金属电极。最后，再沉积一层 Al₂O₃ 覆盖层。至此，牺牲层上的纳米薄膜总厚度约为 110nm，并在去除牺牲层后，卷曲成为内径仅为 5.3 μm 的中空管状结构。利用该技术制备得到的半径小于 5 μm 的无机薄膜卷曲晶体管具有良好的电学性能，其导通 - 关断比大于 10⁵，亚阈值摆幅为 160mV/dec。利用卷曲技术能够实现三维结构器件在不规则表面或非常规形状的电路中的集成，除常规电学器件外也能用作传感器件^[68]，在卷曲片上器件中实现传感应用。

独特的纳米薄膜卷曲管状结构器件在光电、电学器件领域显示出了巨大的潜力，为探索片上异质集成器件奠定了重要的基础。尽管取得了重要的进展，但目前卷曲管状光电和电子器件在材料制备、器件工艺、系统集成等方面仍面临一系列挑战^[62]，需要在未来投入更多的研究力量。

9.2.4 / 卷曲无源器件

卷曲纳米薄膜技术也为制造无源器件提供了有力平台。与有源卷曲器件类似，无源卷曲设备的结构包含牺牲层、应变层和功能层。首先，应变层一般由绝缘材料组成，以防止电流泄漏；其次，牺牲层材料的弹性模量应当最大化，以最小化应变层的应变能吸收；再次，应当最大化牺牲层材料的表面平整度，以减少不均匀累积效应，从而提高器件的成品率；最后，由功能层引入的阻力应当最小化，易于控制结构的内径，使得更复杂的二维结构能够卷曲成三维结构。通过选择不同的牺牲层材料、控制局部应力、对薄膜进行预处理、卷曲后热处理等方式，可以构建各种卷曲结构，这些复杂结构可用于无源器件设计，如图 9-4 所示^[69]。图 9-4 (a) 展示了利用卷曲技术不仅能够将 SiN_x 纳米薄膜沿着不同的方向卷曲，还能够将半导体/金属双层纳米薄膜卷曲成微管。图 9-4 (b) 展示了利用图形化纳米薄膜制备出的复杂卷曲结构。当前，卷曲无源器件大多基于等离子体增强化学气相沉积制备的氮化硅薄膜应变层制备。由于等离子体增强化学气相沉积与常规半导体技术完全兼容，氮化硅纳米薄膜在片上集成器件的制备上具有独特的优势。

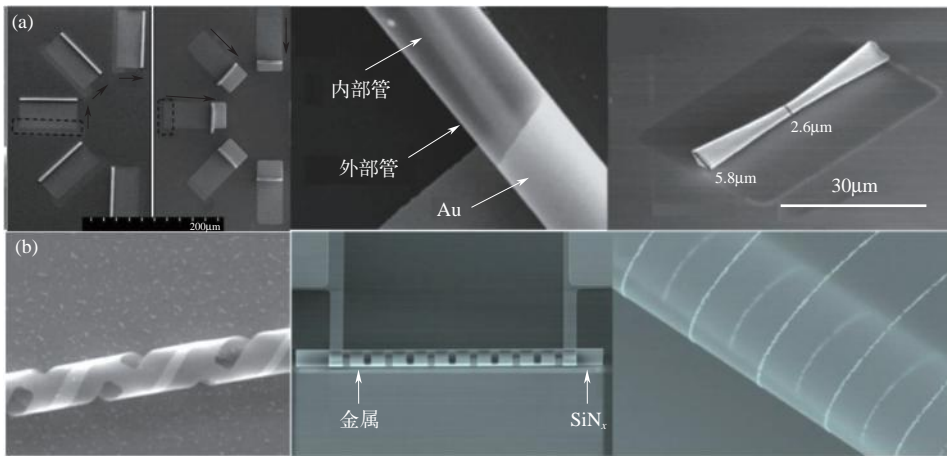


图 9-4 可用于无源器件设计的各种卷曲结构^[69]

(a) 卷曲方向可控的 SiN_x 薄膜；(b) 通过纳米薄膜图形化设计制备复杂卷曲结构

基于卷曲三维结构的无源电子器件能够解决传统的片上射频变压器设计复杂及可扩展性有限的问题^[70]。如图 9-5 (a) 所示，随着卷曲圈数的增加，变压器的性能持续增强，这可以归因于卷曲三维结构固有的近乎理想的互感电磁耦合。此外，三维的卷曲结构能够更好地限制电磁场，增强了磁能储存，带来了高电感、更小的占地面积和更小的寄生电容^[71,72]。

片上卷曲无源器件也被应用在微纳米机器领域。Schmidt 等将集成电子电路和执行器集成到一个机械强度足够，同时可变形的平台上^[73]。如图 9-5 (b) 所示，两端的卷曲微催化发动机与加热灯丝集成微系统能够稳定、快速地运动。两组微发动机中间的平台有一匝接收器线圈。外部发射器和内部接收器线圈之间通过电感耦合将能量无线传输到该双发动机微系统，加热嵌入在微催化发动机中的电阻丝，进而实现无线驱动和控制。

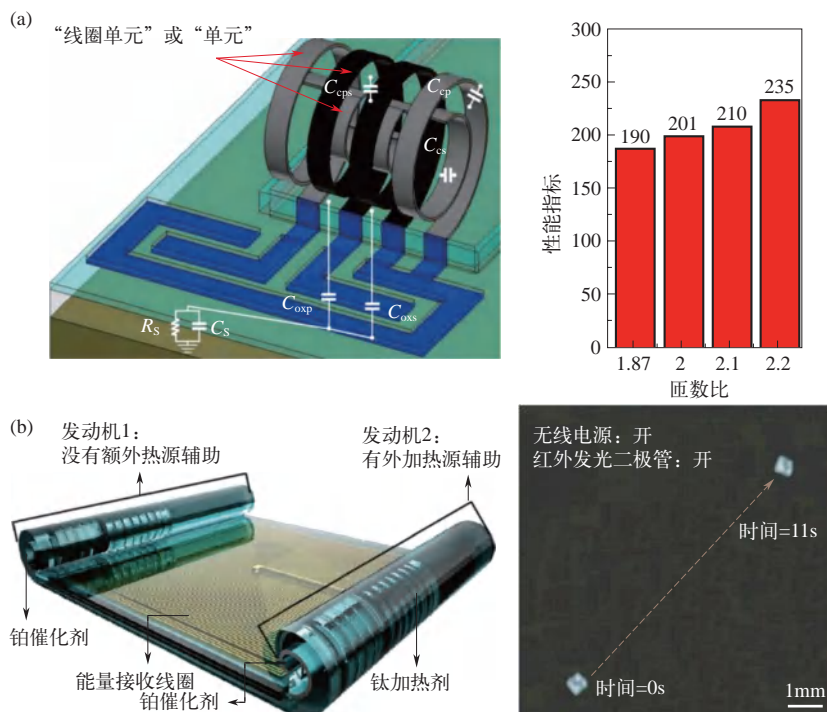


图 9-5 多种无源卷曲器件

(a) 自卷曲变压器器件, 随着匝数比提高的性能^[72]; (b) 集成微发动机与加热灯丝的无源卷曲器件系统^[73]

纳米薄膜组装还可以用于通过形状改变来切换工作模式的电磁装置。该设备由中间发射台上的三个平面天线和弹性基底组成。其中, 平面天线用于无线通信, 弹性基底用于整个装置的组装和支撑。根据加载路径调控, 纳米薄膜双轴预应变释放的同时导致形变, 平面天线可被提升到装置顶部, 这时辐射效率较高, 形成工作模式形状。当衬底应变的释放使金属纳米薄膜结构屏蔽了天线时, 组装结构处于低辐射效率的隐藏模式^[10]。

9.2.5 柔性电子与系统

通过“自上而下”或“自下而上”技术制备出纳米薄膜材料后, 再通过转印等方法将其组装到所需衬底, 就能够创建各种具有优异可弯曲性的柔性系统, 实现重要的功能。如 John A. Rogers 课题组采用转移方法在凹面衬底上制备了光电探测器阵列(电子眼球)结构, 作为焦平面器件有效模仿了人眼视网膜的功能, 可以显著减小光学元件带来的像差, 提高成像质量^[22]。图 9-6 (a) 展示了 Zhang 等利用硅纳米薄膜折叠法制备的三维半球状结构“电子眼球”系统。该项工作可用于最先进的光成像或光传感系统, 提高成像质量, 实现便捷焦点调节等功能。此外, 硅薄膜制备的“电子眼球”有望在提升光电二极管像素密度、捕获高质量图像方面发挥作用^[74]。

研究人员还通过引入细分栅极, 制备出基于硅纳米薄膜的高灵敏度柔性光电晶体管^[75]。据报道, 多种柔性光电器件, 包括用于大规模照明的发光二极管阵列^[76]和太阳能电池阵列^[77], 也可以通过转印的方法进行制备, 如图 9-6 (b) 所示。此外, 柔性电子器件非常具有前景的

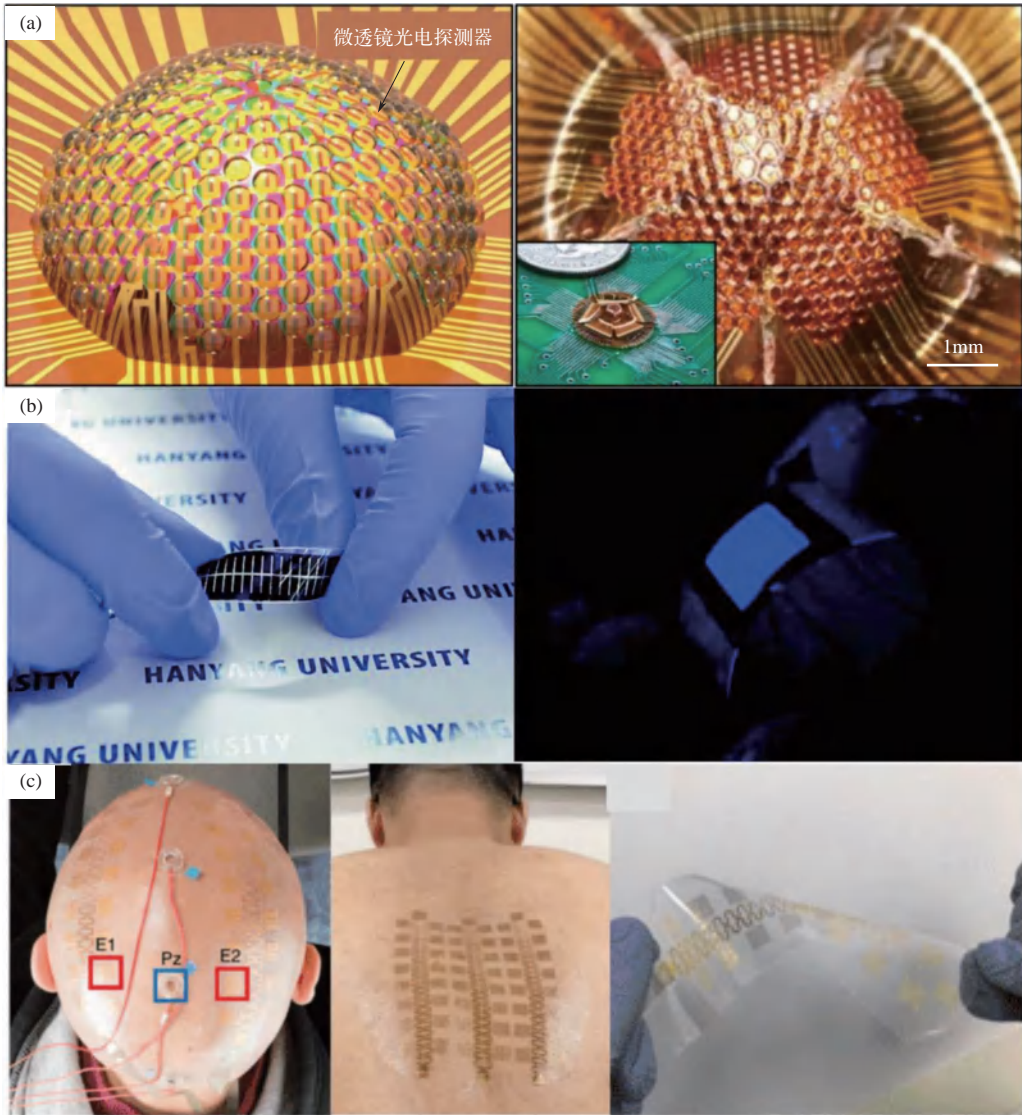


图 9-6 具有优异可弯曲性的柔性器件

(a) 硅纳米薄膜折叠法制备的三维半球状结构“电子眼球”系统^[74]；
 (b) 基于纳米薄膜的柔性太阳能电池阵列；(c) 基于纳米薄膜的电子皮肤设备

研究方向之一是用于健康监护和治疗疾病的表皮电子学和生物植入电子学。Tian 等致力于进行可靠和稳定的人体生理分析，演示了一种大面积、多功能、与磁共振成像兼容的电子皮肤设备^[78]，如图 9-6 (c) 所示。该系统能够实现机器假体控制、全头皮多通道脑电图系统等多种应用。4 个带有 68 个电极的脑电图扫描器阵列沿着左右方向安装在头皮上。空间地图标准刺激和目标刺激的相关响应显示出明显差异，证明利用大面积表皮传感器能够在整个头皮上获取高质量、高密度脑电图扫描器信号。

能够与生物器官的不规则表面形成保形接触的柔性电子器件因也可用于植入电子器件而受到极大关注。研究人员已经利用纳米薄膜材料开发出基于生物植入电子设备或系统的各种

传感或治疗平台，能够监测人类健康状况或治疗疾病。例如，Rogers 等发明了一种无线、无电池的薄膜装置，接口利用微型驱动器，能够贴合人体皮肤，利用可编程的局部机械振动传递信息，首次实现将复杂触感融入虚拟现实（virtual reality, VR）和增强现实（allgmented reality, AR）。这种皮肤虚拟现实装置的开发对于个性化康复、手术训练、多媒体娱乐、通信等领域也具有广阔的应用前景^[79]。Yu 等建立了一种针状柔性压电微系统，该系统由压电材料锆钛酸铅制备的制动器和传感器组成，可以对组织模量变化进行实时的定量测量，区分异常组织^[80]。以甲状腺为例，在正常区域测量的平均模量数值约为 10kPa，然而，甲状腺肿瘤区域的数值高达 30kPa。利用这种针状柔性压电微系统，能够直接、精确地区分病变位置，为后续诊断和治疗奠定基础。电极 - 神经界面被认为是治疗与周围神经系统有关各种疾病的新治疗策略。然而，电极与神经之间的机械、几何不匹配会导致神经产生不可逆的损伤和较差的稳定性。为了解决电极和神经界面的问题，Feng 等利用一种具有攀爬能力的缠绕电极，将金属网状纳米薄膜集成到柔性的记忆基底上，用于记录周围神经的刺激，展现了重要的临床应用价值^[81]。

9.2.6 / 微纳米机器人与系统

在大多数情况下，宏观尺度的推进方法不能应用于微观尺度的运动。受到微生物运动机制的启发，人造纳米机器人可以利用新的非生物推进机制。不同尺度上的力与环境相互作用支配着机器人的运动。当纳米结构能够超越环境扰动，并产生足以运动的力时，就能够定向运动。目前，纳米机器人能够实现每秒数百个身体长度的超快速自我推进，相对速度比超声速飞机还快^[82]。常见的两种驱动方法包括利用化学能转换为机械能，以及施加外部能量（磁场、电场、超声、温度、光源等）来驱动或控制纳米机器人。

催化剂是一种降低能量屏障并且提高化学反应速率的物质。催化驱动的微型机器人利用催化剂纳米薄膜将局部化学能转化为动能^[83,84]。例如，金属铂是将过氧化氢分解为水和氧气的理想催化剂^[85]。利用铂纳米薄膜材料制备的管状结构空腔中能够积累氧气，并形成氧气泡从微管结构末端排出，反推管状结构向前运动，成为一种微纳米尺度下有效的推进马达器件。Li 等利用纳米薄膜卷曲技术设计制备了多种结构和用途的管状微纳米马达^[86]，并在作为微管管壁纳米薄膜上引入精细纳米结构（纳米孔洞、纳米颗粒等）增大管壁的表面积，提高催化反应效率，显著增强了纳米薄膜对过氧化氢溶液分解的催化活性和氧气泡的排出速率，提高了微纳米马达的运动速度。

研究人员已经证明在纳米薄膜中结合铁磁材料卷曲成的微管可在磁场的作用下实现受控运动。Zhang 等受细菌鞭毛的启发，利用薄膜卷曲技术制备出与细菌鞭毛尺寸相当的螺旋结构人工鞭毛，在磁场的控制下实现液体环境中的可控运动^[87]。这种人工制造的螺旋形鞭毛由两部分组成：类似天然结构的螺旋形尾部和方形薄片软磁性金属头部，通过磁场控制进行运动。通过在 GaAs 衬底上选择性刻蚀 AlGaAs 牺牲层，释放 InGaAs/GaAs/Cr 半导体和金属复合的薄膜，形成螺旋形类鞭毛机器人。该微机器人能够在水中由三对正交电磁线圈对运动进行精确控制，为磁驱动微机器人在医疗中的无线操控提供了思路。

传统的纳米机器人难以改变其形状与运动类型。近期，形状可重构、可编程的磁性薄膜

纳米机器人得到了研究者的广泛关注。Cui 等利用磁性纳米薄膜组成复杂可编程的微型机器人^[44]，如图 9-7 所示。该机器人的尺寸仅为几微米，通过磁场的控制执行不同的动作，可以在人体内进行细微的操作。此外，磁性纳米薄膜能够进行重复性编程，产生不同的作用力，并形成新的运动模式。利用该方案可以制备出能够执行各种动作的微纳米千纸鹤，能够拍打翅膀 [图 9-7 (a)]、悬停 [图 9-7 (b)]、转向 [图 9-7 (c)] 或者侧滑 [图 9-7 (d)]，使得基于纳米薄膜的纳米机器人相关研究取得重要进展。

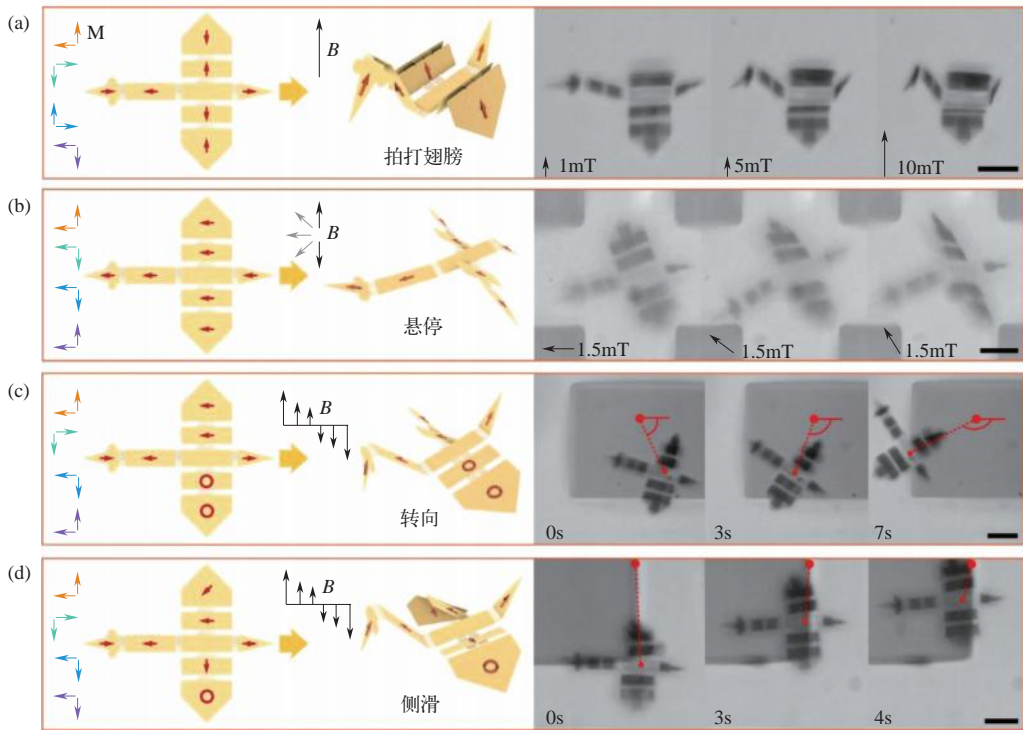


图 9-7 纳米磁体阵列组成的复杂可编程的微型机器人能够执行各种动作^[44]

(a) 拍打翅膀；(b) 悬停；(c) 转向；(d) 侧滑

9.3

我国在该领域的学术地位及发展动态

9.3.1

柔性电子技术

硅、锗等无机半导体纳米薄膜具有优异的力学性能和光电特性，在传统微电子技术、新兴的高性能柔性/可拉伸电子器件等领域都发挥着重要作用。无机半导体纳米薄膜具有良好的灵活性、应变能力和键合能力，通过对其进行功能化设计，利用纳米薄膜自组装或引导自组装可构建三维微纳米结构和器件。纳米薄膜化的无机半导体材料的物理特性也发生改变，如载流子迁移率、能带结构，从而为纳米科学和纳米技术的发展提供了重大机遇。清华大学

冯雪团队提出了液滴印章转移打印法，实现硅纳米薄膜到复杂异性界面的转移，有效避免固体印章转印产生的裂纹，也同时实现图案的可控定位转移，具有高良率、高效率等优势，在三维复杂结构柔性电子学的应用中拥有巨大潜力^[88]。非接触式的印章转移同样可以有效避免裂纹等问题，激光驱动转印在非接触转印技术中更受欢迎。浙江大学宋吉舟团队提出一种新型激光驱动转印法，通过巧妙的力学设计，在印章中引入腔壁附着金属层的空气微空腔，并使用纳米薄膜微结构对空气微空腔进行封装，获得了一种在较低温度下界面黏附可调的弹性印章，实现对纳米薄膜的可控打印^[89]。此外，山东大学郭庆磊研究团队提出了利用边缘切割转移法来组装具有限定宽度（至亚微米）和长度（至毫米）的硅/锗纳米薄膜条带。该方法能够为半导体纳米薄膜的转移和组装提供实用可靠和经济高效的策略，从而加快其在柔性电子器件中的潜在应用^[90]。

半导体柔性电子技术在光电、显示、生物医疗等领域都拥有广阔的应用前景。苏州大学张晓宏课题组通过结合湿法蚀刻和微加工技术，以普通硅晶片为原材料，设计并制备了一种新型的硅纳米薄膜框架微结构，可对可见光高度透明，通过合理设计结构参数，其透明度可高达96%。单晶硅纳米薄膜框架微结构为高性能透明柔性光电器件提供了新的平台^[91]。清华大学盛兴课题组基于单晶Ⅲ-V族半导体纳米薄膜开发的一种红、绿、蓝三色叠层式微型LED器件阵列，可用于全彩色照明和显示。该研究通过探索外延剥离和转移印刷技术，实现了纳米薄膜在垂直方向上的异质集成^[92]。近年来，研究者利用可控卷曲、转移、屈曲变形等三维组装技术，实现了纳米薄膜材料的三维结构组装和器件制造。然而，在任意曲面上进行复杂三维电子器件的组装仍然具有很大的挑战性。目前所得到的三维结构主要是在平面基底上组装成型的，无法直接转移到另一个曲面基底上。清华大学张一慧课题组提出在曲面上有序组装复杂三维结构及电子器件的新方法^[93]。该方法释放预先施加的载荷，驱动纳米薄膜三维组装。基于该方法能够在10余种曲面上制备出几十种基于高性能纳米薄膜材料的复杂三维结构。通过力学建模，可以准确释放预先施加的载荷，实现平面薄膜在众多三维曲面上转化为复杂的三维结构，包括半球面、圆柱面、螺旋面和双曲面等规则曲面，以及类似缠绕的藤蔓、人脸、类大脑、主动脉和心脏等仿生曲面。

柔性电子器件经过封装后，如何使其保持较高的延展率，是一个急需克服的挑战。要实现整个柔性电子器件系统的高度延展，有两个关键性指标：电子器件可伸缩性和功能密度（单个组件的面积覆盖率）。为提升无机柔性电子器件的延展率，前人提出了“岛-桥”导线、蛇形导线、三维螺旋导线等方法，但是这些方法在提高器件延展性的同时，降低了器件的功能密度（一般低于80%）。针对这一难点，清华大学张一慧课题组基于纳米薄膜材料提出了一种小型化、高集成度柔性电子器件的层叠网格封装技术，实现了兼具高延展率、高覆盖率和类皮肤力学性能 of 无机柔性电子器件，解决了经封装的柔性电子器件的高延展率与高覆盖率之间的矛盾^[94]。该柔性电子器件技术兼顾了弹性拉伸能力和高功能密度，柔性材料弹性拉伸能力为20%，集成电路（integrated circuit, IC）面积覆盖率为110%，并且具有与人体皮肤类似的高透气性和仿生机械响应能力。这个小型化柔性电子器件内含监测运动加速度、速度等运动数据，周围环境的磁场、温度、湿度等环境数据的电子器件，以及一些其他功能的电子器件。此外，该小型化柔性电子器件还能辅助心率测试，他们尝试将器件安装在测试人员

属铜纳米薄膜以高达约 1mm/min 的卷曲速率组装而成，卷曲而成的微管内径仅为 140 μm 。由于圈数的增加对微管占用芯片面积的增加影响很小，因此极易形成类似于片外功率电感器那样的高密度线圈。此外，以氧化铁纳米颗粒为导磁材料的磁流体在毛细作用下，被快速吸入高密度线圈的管状中空结构中。由于磁流体的特殊性质，这种具有磁流体芯的功率电感器工作频率比相同电感量片外功率电感器高几十甚至上百倍 [图 9-8 (a)]。

此外，他们与复旦大学梅永丰教授课题组合作，利用了 VO_2 纳米薄膜的相变来控制电磁场分布，设计了一种具有复杂电磁功能的可重构平面微波阵列器件^[99]。该微波器件基于片上平面与卷曲结构，能够实现天线阵列和级联滤波器功能之间的切换。由于混合电磁功能器件（如级联天线阵列和滤波器）本身具有进一步的可重构性，因此，针对单元阵列的设计也可以实现多种单频和混合式天线及滤波器功能。图 9-8 (b) 所示为一种 2×2 的多功能可重构微波阵列器件，可以通过采用适当的加热功率分别控制各个开关的相变来实现多功能器件。该研究组通过 8 个 VO_2 互连开关（标记为 V5 到 V12）和 4 个 VO_2 多功能匹配和扰动单元（标记为 V1 到 V4）的相位局部控制，实现了各种微波配置之间的切换。这些基于片上卷曲无源结构的工作已经展示出对实现高频功率微系统的重要意义，对微电子学、生物学、电磁学等多学科的工程研究都具有潜在的重要应用价值。

9.3.3 / 片上光电器件

北京交通大学邓涛以及清华大学刘泽文联合团队利用纳米薄膜卷曲技术，结合氮化硅纳米薄膜应力层驱动二维石墨烯组装，制备出微管型三维石墨烯场效应管，可以用作片上光电传感器件^[100]。该研究首次制造出了卷曲层数（1 ~ 5）和微管半径（30 ~ 65 μm ）精确可控的三维石墨烯场效应管器件阵列，如图 9-9 (a)、(b) 所示。这种片上光电器件实现了从红外光、可见光、紫外光到太赫兹波区域的工作范围，为已经报道的基于石墨烯材料的光电传感器件带宽之最。同时，这种三维石墨烯场效应管具有超高的响应度和超快的响应速度，在紫外光至可见光范围的响应度可达 1A/W 以上，在太赫兹区域的响应度高达 0.23A/W，响应时间达到 265ns。该研究提出的制造方法不仅为实现三维石墨烯片上光电器件与系统搭桥铺路，还能够推广到二硫化钼、黑磷等其他类石墨烯二维材料，对整个二维材料研究领域具有重要意义。

北京邮电大学任晓敏研究团队利用纳米薄膜卷曲技术，结合低压金属有机化学气相沉积法，在硅衬底上生长了 InGaAs/GaAs 纳米薄膜卷曲结构，并详细研究了 InGaAs/GaAs 微管的光致发光谱和拉曼光谱^[101-102]。通常在室温下，硅衬底上的 III - V 族半导体由于表面粗糙和大量的位错，难以获得强的光致发光。在硅衬底上卷曲 InGaAs/GaAs 微管，对比硅片上的薄膜，InGaAs/GaAs 微管的谐振峰强度显著增强，光致发光谱强度也增强。

表面增强拉曼光谱（surface-enhanced raman spectroscopy, SERS）是一种有效的表面分析方法，其除了利用“热点”的等离子激元提高待测分子的拉曼散射信号，还主动聚集更多的待测分子，成为进一步提高探测灵敏度的重要方法。东南大学邱腾教授与复旦大学梅永丰教授合作，结合纳米薄膜卷曲技术，将具有“热点”的纳米薄膜卷曲构建微纳米马达，发明了

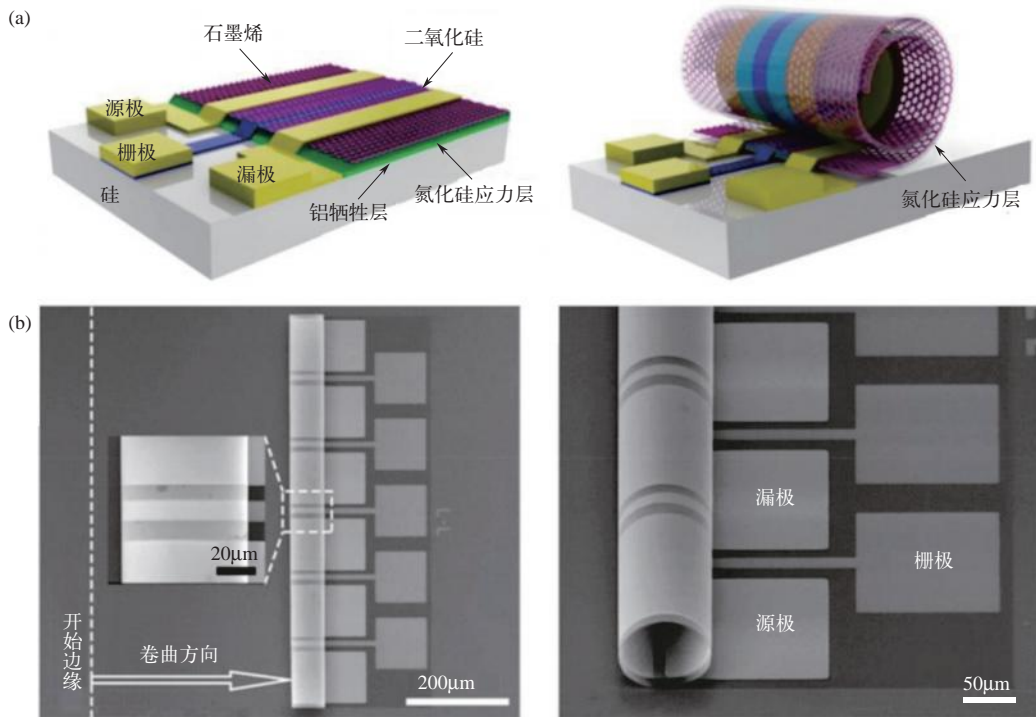


图 9-9 微管型三维石墨烯场效应管的 (a) 示意图以及 (b) 显微图^[100]

一种“会游泳的 SERS 传感器”^[103,104]。该马达可以在溶液中自主运动并通过磁场调控方向，进行待测分子动态富集，最终实现了超高的 SERS 灵敏度。这种表面具有特殊结构的微纳米马达集成了等离激元“热点”和微纳运动富集分子两种优势，为微纳米尺度下的高灵敏度分析探测提供了一种全新的思路。

9.3.4 无机钙钛矿纳米薄膜材料

杂化钙钛矿材料由于具有可调的光学带隙、高光吸收系数和低激子解离能等优异的光电特性，在光伏领域得到广泛的关注和应用研究。然而，钙钛矿材料要得到广泛应用还需要满足更高的光电转换效率、更好的工作稳定性等要求。研究表明，低温自组装薄膜的取向控制是关系到能否控制载流子垂直于衬底运输的根本。为了获得更高的光电转换效率，需要降低薄膜内部缺陷。这些缺陷主要包含 I 空位、Pb 不饱和配位等，集中在钙钛矿薄膜的晶界及表面。

西安交通大学吴朝新研究团队从分子角度设计新的化学衍生物，使用一种新型具有共轭主链的间隔基阳离子 3-苯基-2-丙烯胺 (PPA)，利用低温策略组装高效太阳能电池，为高效钙钛矿纳米薄膜的设计开辟了新的途径。针对柔性钙钛矿太阳能电池表面缺陷和水氧侵蚀会降低器件效率和工作稳定性的问题，吴朝新研究团队和香港城市大学任广禹团队合作开发了一种低维类钙钛矿钝化层表面修饰钙钛矿吸光层的方法，有效降低了钙钛矿纳米薄膜晶界和表面处的缺陷态密度^[105]。这种材料本身具有低的缺陷态密度，同时其晶格抗畸变能力较强，在与底层钙钛矿结合生长时，可进行晶格匹配生长，实现了 Pb-I 的键合，有效地降低了表面

的 I 空位和 Pb 不饱和配位缺陷密度。他们通过这种工艺，实现了 24.49% 的光电转换效率。同时，得益于低维类钙钛矿的高湿热稳定性，最终钙钛矿器件的稳定性也得到大幅提升，最大功率连续光照输出 800h 后，还可保持初始效率的 90%。这项工作表明钙钛矿纳米薄膜可为高效稳定的钙钛矿器件设计提供更广泛的选择。

南京大学王鹏、聂越峰及潘晓晴团队合作合成了高结晶质量独立式钙钛矿纳米薄膜^[106]。他们利用水溶性 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 为基础，通过反应性分子束外延法合成 SrTiO_3 和 BiFeO_3 纳米薄膜，并且制备出的纳米薄膜能够转移到晶硅单晶片和多孔碳薄膜等不同的衬底上。利用这种方法得到的钙钛矿氧化物纳米薄膜厚度可以控制在原子水平，得到接近厚度极限的单原子层纳米薄膜。这项工作在不受厚度限制的情况下，完成了原子水平钙钛矿氧化物纳米薄膜的制备和在多种衬底上的转移，为研究二维纳米薄膜材料相关相和界面现象创造了机会，使二维钙钛矿氧化物可能与石墨烯一样能用于多个光电领域。此外，高灵活性的自支撑钙钛矿纳米薄膜在柔性电子器件等领域的应用还有待探索，这将为新一代多功能电子设备铺平道路。

总之，钙钛矿材料由于具有优异的光电特性，在太阳能电池、发光二极管、光电探测器等领域显示出重要的应用前景。其中，钙钛矿纳米薄膜的成膜质量和微观结构对光电器件的性能起着至关重要的作用。通过设计具有微纳米结构的钙钛矿纳米薄膜，有望进一步提升钙钛矿材料在光电领域的性能。

9.3.5 / 微机器人技术

微纳米机器人在微纳米制造与组装、电路修复、微创手术、细胞与组织控制等领域具有广泛的应用前景。结合用纳米薄膜制备复杂三维机构的技术，能够通过光激发、磁场激发等方式实现微机器人的复杂运动，为微机器人的应用提供了新的解决方案。

北京大学韩梦迪课题组与清华大学张一慧团队，联合美国西北大学 John A. Rogers 教授、黄永刚教授，以及复旦大学梅永丰教授，合作研发出亚毫米尺度的遥控步行机器人^[107]。这种机器人宽度只有半毫米，并且能够具有类似螃蟹、蜘蛛、甲虫等动物的三维仿生形貌，如图 9-10 所示。这种具有复杂三维形貌的微机器人可通过并行化的方法制备。首先通过光刻、刻蚀、沉积等常规半导体工艺制备出平面机器人图形。再通过转印和褶皱方法将多个平面图形的纳米薄膜转变为三维结构，如图 9-10 (a) 所示。所制备机器人的照片如图 9-10 (b) 所示。不同于传统机器人，这些三维微机器人由聚酰亚胺、形状记忆合金和二氧化硅等材料组成，当激光照射在机器人表面，局部温度升高导致形状记忆合金相变，使纳米薄膜从三维形状转变为平面形状。移除激光后，机器人表面温度降低，二氧化硅的弹性回复力将纳米薄膜回弹为三维结构。通过激光周期性加热和冷却机器人不同部位，可实现方向可控的运动。此外，由于机器人体积很小，因此降温速率很快，能够在 1s 内重复升降温 10 余次。通过改变机器人的结构设计和激光加热不同区域的时序，能够实现包括弯曲、扭曲、爬行、行走、转弯、跳跃等多种运动模式。该项研究为微机器人在狭窄空间的复杂操控提供了可能，未来有望应用于对微小零件组装和修复的工业生产，或实现清除血管内阻塞、定向给药等医学应用。

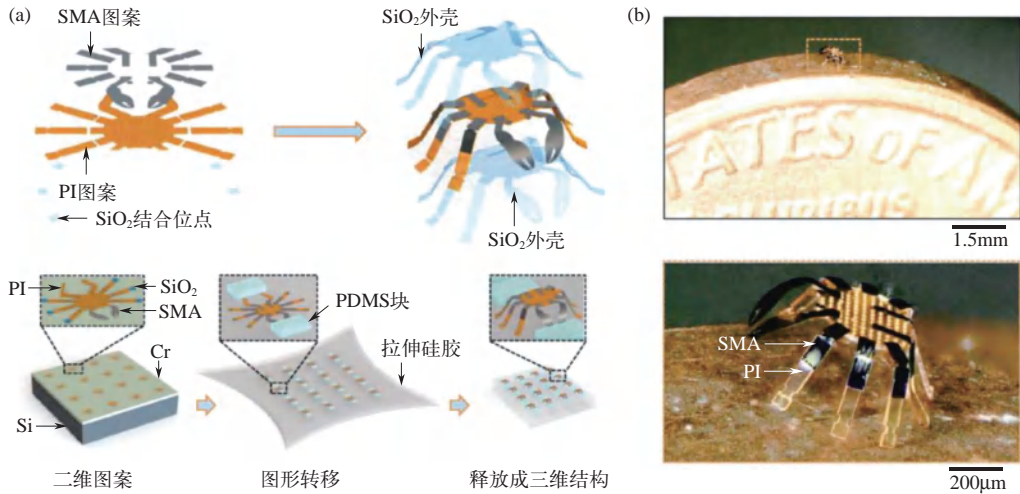


图 9-10 亚毫米尺度的遥控步行机器人^[107]

(a) 制备流程；(b) 机器人的相貌照片

水凝胶是一类具有亲水基团的三维网络结构聚合物智能材料，在水中可以迅速溶胀，并在溶胀状态可以保持大量水分而不溶解。由于水凝胶具有良好的生物相容性和生物系统的相似性，被广泛用于伤口敷料、隐形眼镜等日常生活以及组织工程、软机器人等前沿研究。然而，由于水凝胶富含亲水基团，在本征上表现为亲水特性，一般不疏水，因此基本不存在具有疏水特征的纯水凝胶材料。复旦大学梅永丰研究团队原创性地合成了一种具有动态疏水特征的新型水凝胶自支撑薄膜智能材料^[108]。该水凝胶薄膜无需额外能量供给就可在水面上自驱动运动。达到吸水饱和后该活性水凝胶即停止运动，在干燥处理后又可恢复活力，再次在水面实现自驱动快速运动。研究团队发现该水凝胶智能薄膜材料的运动机理和自然界水黾在水面的运动存在共通之处。如图 9-11 (a) 所示，水凝胶在外界刺激下能够发生形变。通过引入新的刺激响应性化学组分，活性水凝胶可以在自驱动运动期间同步实现变形，从而智能化地改变相应的运动轨迹，如图 9-11 (b) 所示。通过变形暴露不同润湿特性的侧边，该结构可实现类似于水黾的爬岸动作。水凝胶薄膜通过表面张力的差异驱动自身在水面运动，并且运动速度的变化规律也非常一致。通过设计活性水凝胶薄膜的形状、材料分布的非对称性和周边环境的表面亲疏水性，研究团队控制该活性水凝胶进行各种可控和定向的运动，例如模拟球

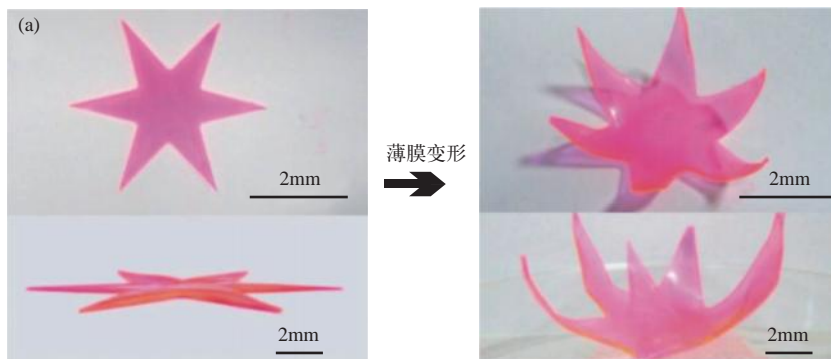


图 9-11

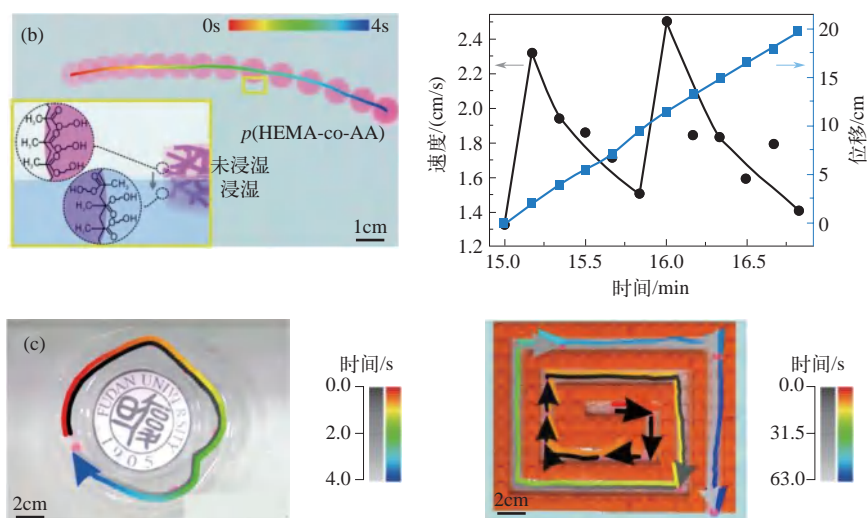


图 9-11 能够在水面自驱动运动的新型水凝胶智能薄膜材料^[108]

(a) 水凝胶薄膜在刺激下能够变形；(b) 运动轨迹变化；(c) 定向和可控运动

类运动和走出迷宫运动，如图 9-11 (c) 所示。

该工作展现了一种新颖的运动模式和行为，为柔性软机器人的设计和研究提供了新的材料选择，从而可为其在药物缓释、组织工程等重要领域的应用提供新的可能性。

9.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

9.4.1

卷曲纳米薄膜技术的发展

应对厚度和应变对材料弯折性能的限制，作者带领团队基于薄膜应变工程实现了纳米薄膜的可控剥离与卷曲；发展出一套材料普适的微纳米卷曲结构制备方法，实现了一系列无机材料的微纳米卷曲管状和弹簧结构的设计；基于卷曲竞争和黏附竞争实现了对卷曲行为的精确控制，发展出基于材料、图形和剥离过程的智能卷曲组装工艺，建立了卷曲过程中的弹性薄膜应变分布及应变调控理论。

作者研究团队提出了一种基于微液滴嵌入的纳米薄膜剥离技术，实现了对纳米薄膜释放及卷曲行为的精确控制和卷曲三维微纳米结构的大规模制备，如图 9-12 (a) 所示^[109]。该方法为制备纳米薄膜组装三维微纳米结构提供了一种简便、低成本、普适、可控的方案。利用这一方法制备卷曲三维微纳米结构的过程十分简单，仅需将一滴液体滴加在图形化沉积的多层纳米薄膜样品上，纳米薄膜便会在接触到液体的瞬间从基底释放并卷曲形成各种三维结构，如图 9-12 (b) 所示。而液体在样品表面的流动扩散会不断剥离接触到的纳米薄膜，完成规模化的制备过程。通过不同的衬底材料设计，这一方法已成功应用于各种金属及氧化物体系的三维微纳米结构的制备。为了实现纳米薄膜卷曲行为的精确控制，研究团队利用微操作系

统控制样品表面的微液滴运动以精确设定液体与纳米薄膜的接触点，使纳米薄膜的释放和卷曲摆脱了图形和材料的限制，能够沿着任意方向进行卷曲。结合纳米薄膜的图形化设计，该技术可用于各种复杂三维结构的设计和制备 [图 9-12 (b)]。研究团队充分利用了这一新颖的制备方式构筑不同材料的三维微纳米结构，展示了其在气体传感、光学谐振腔、微纳米马达及微机器人领域的应用潜力。

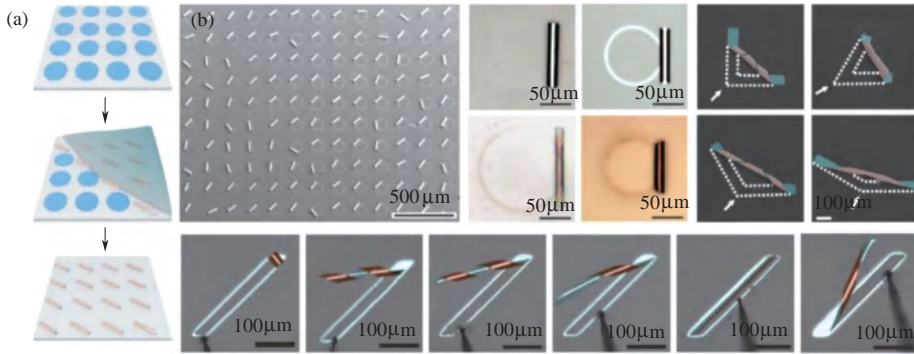


图 9-12 利用微液滴嵌入的纳米薄膜释放及卷曲技术^[109]

(a) 薄膜释放及卷曲示意图；(b) 利用液滴法释放纳米薄膜制备不同的三维微纳米结构

9.4.2 可驱动、可重构的智能纳米薄膜材料

作者研究团队受到宏观自然界植物运动的启发 [图 9-13 (a)], 利用 VO_2 纳米薄膜相变特性, 将高斯保护机制运用到微纳米结构操控领域, 实现了快速、非易失性、可重构和可逆的微纳米结构变形^[110]。

如图 9-13 (b) 所示, 纳米薄膜的组装行为模仿了自然界中三种典型的感性运动。在微纳米尺度下, 基于高斯保护机制, 在 VO_2 纳米薄膜中引入 Cr “折痕”, 诱导纳米薄膜按照特定方向形变及组装, 并储存能量, 形成非易失结构。通过机械或热刺激, 储存的能量被快速释放, 在 $4.5\mu\text{s}$ 内可以实现不同结构之间的转换。进一步, 通过对“折痕”结构的设计, 可以实现纯弯曲、反对称弯曲和交叉弯曲。此外, 研究团队将微纳米尺度下纳米薄膜组装结构的变形应用于微电子领域, 以解决电子器件功能多样性的难题。例如, 结合 VO_2 纳米薄膜的相变特征及物理性质变化, 成功制备出双功能瞬态电子器件, 如图 9-13 (c) 所示。基于 VO_2 纳米薄膜的可调控天线的工作频率会因形状变形而改变。形状由 2 型变为 1 型, 工作频率由 47.4GHz 变为 48GHz , 反射系数降至 -4dB (分贝) 以下。在同一材料系统中实现了天线的“隐藏”和“出现”。另一个例子是双功能微机电系统 (micro-electro-mechanical system, MEMS) 开关, 它在光刺激下的响应表现出不同的开关比, 能够更灵活地调控电路, 为“超越摩尔”的路线图提供了多样化的制造范式。

作者研究团队利用金属钽在氢气环境中的体积膨胀的特性, 通过卷曲纳米技术, 成功制备出具有刺激 - 响应功能的大面积、高密度卷曲纳米薄膜阵列芯片^[111]。如图 9-14 (a) 所示, 该刺激 - 响应卷曲纳米薄膜阵列芯片由钛、铬、钽三层纳米薄膜构成, 其中钛、铬层作为应

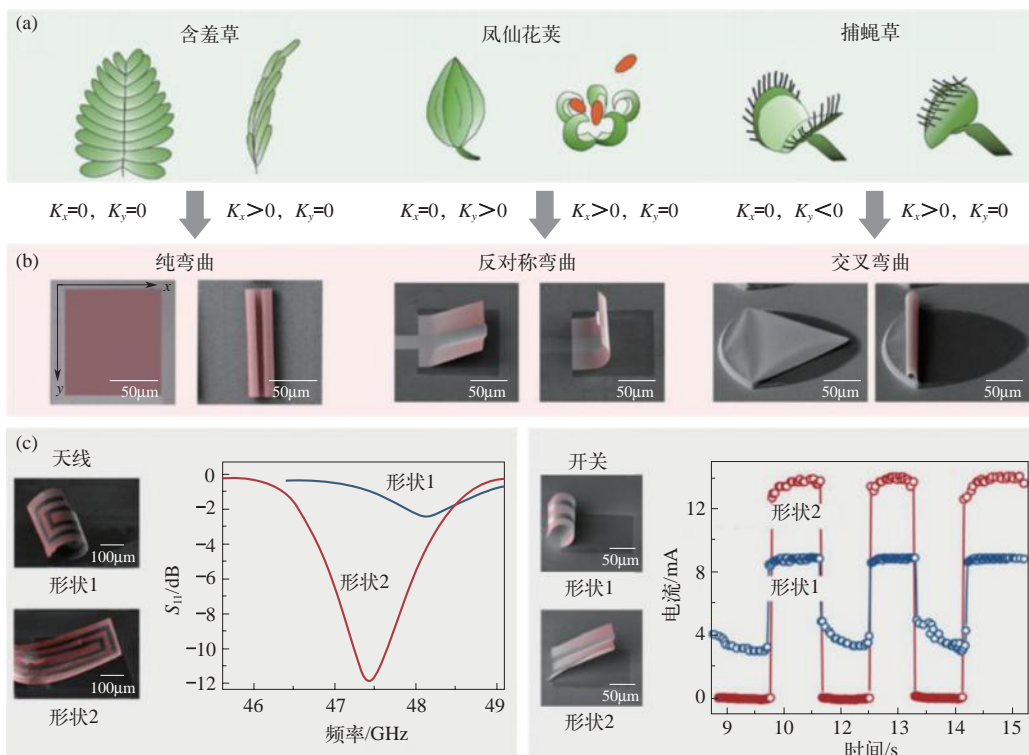


图 9-13 快速、非易失性、可重构和可逆的微纳结构变形^[110]

(a) 宏观自然界的薄膜结构；(b) 纳米薄膜的三种相应的组装方式；

(c) 纳米薄膜组装结构应用于微电子领域

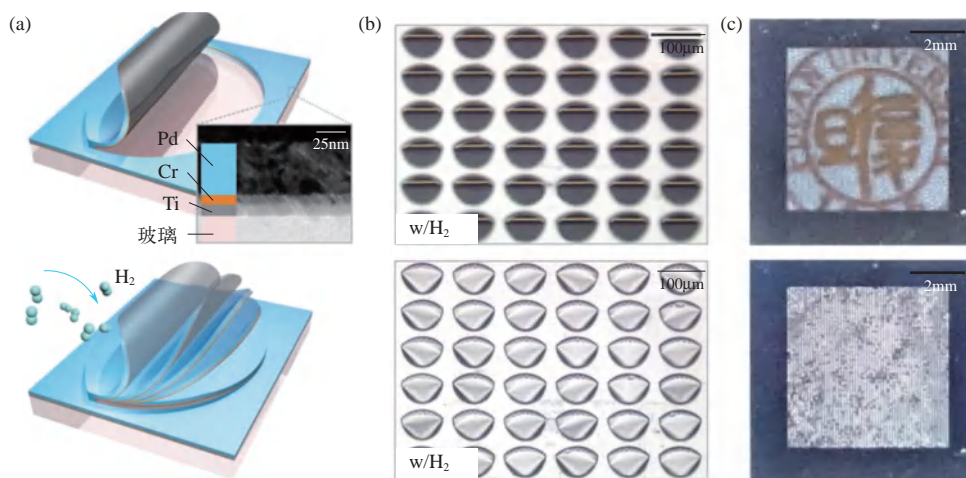


图 9-14 具有刺激 - 响应功能的大面积、高密度卷曲纳米薄膜阵列芯片^[111]

(a) 氢气刺激响应示意图；(b) 纳米薄膜吸附和解吸氢气过程的结构变化；

(c) 刺激 - 响应卷曲纳米薄膜阵列构成的氢气传感器件

变层，钯层作为氢气刺激 - 响应层。其制备的关键是纳米薄膜的质量控制及沉积条件，通过对厚度、密度和整合度等参数的控制保证纳米薄膜的均匀性。

研究人员发现，在氢气的吸附和解吸过程中，钯层的应变变化使得卷曲纳米薄膜的直径发生显著变化。在氢气环境下，钯层吸附氢气发生体积膨胀，卷曲纳米薄膜展开至平面状态，当氢气的浓度降低至一定程度时，纳米薄膜恢复至卷曲状态，如图 9-14 (b) 所示。基于弹性力学模型，可以很好地解释纳米薄膜在卷曲和平面状态之间的可逆形状变化：在氢气刺激后，由于钯层的外部压缩应变，卷曲纳米薄膜的直径减小，且随着氢气浓度的增加，卷曲纳米薄膜的直径进一步减小。为了更加直观地表现刺激 - 响应卷曲纳米薄膜阵列芯片在氢气环境下的刺激 - 响应行为，作者研究团队设计了一个大面积卷曲纳米薄膜阵列，在低浓度氢气的刺激下，纳米薄膜卷曲 / 展平导致的透光率变化可以被肉眼直接观察到，如图 9-14 (c) 所示。研究发现，大面积、高密度卷曲纳米薄膜阵列的这种均匀的刺激 - 响应行为的响应时间最快为 3.4s，恢复时间最快为 7.6s。在图案设计的优化下，透光率的变化超过了 50%，在钯层厚度的优化下，氢气浓度的检测极限低至 1%，可用于石油化工行业的无电安全检测。这项研究工作也为开发新型高集成度、高密度的三维宏观功能器件与系统提供了新思路。

9.4.3 / 卷曲可见光和红外光电探测器

作者研究团队进一步发展了纳米薄膜卷曲组装方法，制备了多种材料或材料组合的多层纳米薄膜体系，并将其用作 WGM 光学微腔^[111,112]。在理论上，采用平面波导模式、有限元仿真模拟、时域有限差分等理论研究方法，深入细致研究了卷曲管状光学谐振腔的构效关系，阐释了谐振腔几何结构的非对称性造成的模式手性变化。实验上，采用多种方式调节卷曲结构，改变了光学微腔的谐振波长和品质因子等重要参数。例如，基于卷曲结构独特的“卷曲”方式，将不同形状的纳米薄膜卷曲，可以在管状结构不同的轴向区域实现不同的谐振模式。作者研究团队采用等效平面介质光波导模型研究了管状结构中的光局域效应。在此基础上，采用基于绝热近似有效分离管状微腔纵向光场传播与截面谐振的准势阱三维模型研究了光波在三个维度的传播规律。除了管状结构自身的结构变化，实验表明在管状结构的表面沉积高折射率材料，可以提高光学微腔的品质因子并使谐振波长后移。在卷曲管状结构中引入具有特定发光波长的荧光分子，可以耦合光致发光和光谐振效应，调节光学谐振腔的工作波段^[113]和对光谐振的偏振调节。利用原子层沉积等方法，在管壁上沉积氧化物，可以进一步调控光谐振的两种偏振模式 (TM 和 TE) 的相对强度。在卷曲管状微腔表面修饰功能材料层，也可以实现对管状谐振腔品质因子和偏振选择性的调节。此外，卷曲结构由应变驱动的薄膜卷曲组装构成，在组装过程中的应变变化会对材料能带结构产生影响，这将影响到材料及器件的光学性质。基于实验测试和理论计算，研究团队还建立了几何结构 - 能带调制对应关系。

卷曲管状光学微腔的重要特征之一是管壁厚度较薄，通常在 200nm 以下，处于亚波长区域。这种情况下，谐振光的电磁场会很容易扩散到管壁之外形成渐逝场^[114]，如图 9-15 (a) 所示。纳米薄膜卷曲管状光学微腔的渐逝场要比其他 WGM 光学微腔的渐逝场更强，这使得卷曲管状光学微腔的谐振特性更容易受到周围介质折射率的影响而发生改变，这为实现高灵

敏度光学传感奠定了基础。作者研究团队利用卷曲管状结构这一特性成功实现了对管状结构周围液体折射率的探测，其灵敏度大于常规谐振腔。实验表明，这种高灵敏度的光学探测器甚至可以探测管壁表面的吸附水分子或者人为沉积的单原子层。然而，对于气体传感器，由于其折射率变化极小且气体分子不会在管壁周围聚集，单纯依靠卷曲管状微腔仍难以实现有效探测。因此，在卷曲管状结构中引入特定功能材料，用于富集待探测的气体分子。例如，在卷曲微腔上引入水凝胶材料，在不同湿度环境下水凝胶引起卷曲光学微腔结构变化，构造了高性能湿度探测器。在卷曲管状光学结构表面引入 Pd 纳米颗粒，由于 Pd 可以吸收氢气改变折射率，这种光学微腔可用于无电的高灵敏度氢气探测^[115]，如图 9-15 (b) 所示。类似地，利用 MOF 薄膜选择性吸附并富集 CO₂ 分子的特性，经过 MOF 薄膜修饰的卷曲管状微腔可选择性探测环境中的 CO₂ 浓度，展示良好的选择性和可重复性^[116]，如图 9-15 (c) 所示。基于光场与管壁表面结构的耦合，卷曲管状结构还可以通过表面增强拉曼效应实现高灵敏度分子探测。在光电探测方面，作者研究团队也开展了广泛的研究工作，分别采用量子阱薄膜和单晶硅纳米薄膜构建了针对红外光和可见光的卷曲管状光电探测器。测试表明，管状结构中的内反射可以通过多次吸收的方式增加光吸收，使探测器探测灵敏度明显提高，同时管状结构柱对称的特性使得探测器具有很宽的角度响应能力^[64]，如图 9-15 (d) 所示。此外，在卷曲光电器件中，由于卷曲纳米薄膜与衬底剥离，其表界面态与普通薄膜不同，对纳米薄膜导电性质产生影响，在实验上观察到了明显的暗电流降低。

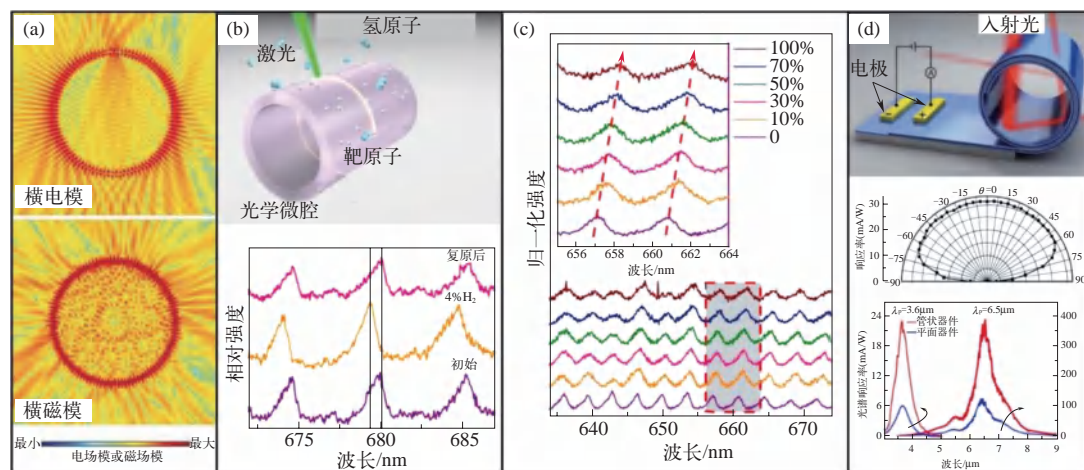


图 9-15 卷曲薄膜结构作为光学器件

- (a) 空气介质中卷曲管状结构的渐变场分布的理论模拟结果：上图为 TE 模式，下图为 TM 模式^[114]；
 (b) 卷曲管状光学微腔修饰 Pd 颗粒后用于氢气探测^[115]；(c) MOF 薄膜修饰的卷曲管状光学微腔用于 CO₂ 探测^[116]；(d) 卷曲量子阱薄膜用于红外探测器^[64]

9.4.4 微纳米机器人与智能系统

作者研究团队发展了基于智能材料的独特性质设计出不同驱动机理下的高性能微纳米机器人及微纳米执行器，设计出了直径仅为数十纳米、长度为 100nm 左右的管状纳米机器人。

其高效驱动和协同合作能力使其能够转换化学能定向运输数倍于自身体积的物体。这一类管状微纳米机器人最早由作者团队设计提出，利用材料的催化特性和管状结构的限域反应实现了高效的气泡反推驱动^[117]。作者团队揭示了微纳米驱动器中的气泡驱动和增强机制，并基于浸润性的表面张力长程作用实现漂浮机器人的自主智能导向及物体捕获，发展出了全新的无额外能源需求的全自主智能微纳米机器人^[108]。基于应变驱动机制，作者研究团队还制备了多种纳米薄膜折纸微纳米结构并研究了其在如磁场等外场作用下的运动行为^[118]。从智能化微纳米机器人的生物医用考虑，需要微纳米机器人能够感知外界环境变化，通过形变适应外部环境的改变。作者团队因此引入了智能化水凝胶材料、记忆合金等制备了新型智能微纳米机器人，深入研究了微纳米机器人的形变对动力学性能的影响，为其进一步的生物医学应用奠定了基础^[119-121]。硅芯片是当代信息技术的核心，当前正向“深度摩尔”和“超越摩尔”两个方向发展。物联网应用是“超越摩尔”技术路线中相当重要的一环，需要数量巨大的集成电路芯片来分析处理来自外部传感器件的海量信号。作者研究团队基于纳米薄膜体系实现了将信号检测和分析功能集成于同一个器件中的全新概念^[122]。智能材料在环境刺激中可以发生折射率、颜色、晶体结构等方面的光学性质变化，可用于探测，但一般需要光谱设备或比色卡才能进行比对。而硅纳米薄膜光电晶体管由于没有栅极金属阻挡光信号吸收，可以获得高灵敏度的传感特性。利用这一特点将多种智能纳米薄膜材料贴合在硅单晶纳米薄膜光电探测器上，智能材料内部物理性质变化引起了微小光学性能改变，从而表现在输出的光电流上，由此可以在同一个芯片上集成对多种不同信号的检测功能。这一思路具有优异的可扩展性，并与当前集成电路先进制造工艺兼容。

图 9-16 给出了具体的器件结构和原理^[122]。图 9-16 (a) 展示了传感器件典型的功能层结

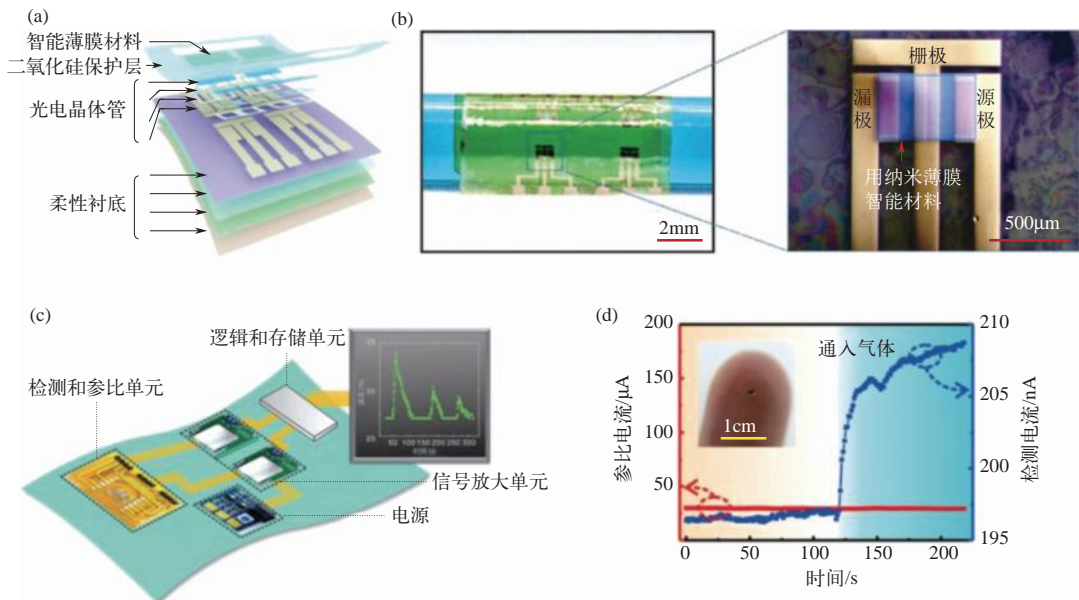


图 9-16 柔性硅芯片传感器^[122]

- (a) 传感器件功能层结构示意图；(b) 柔性器件阵列及器件功能区域特写；
(c) 柔性系统集成图；(d) 器件对环境变化做出响应

构，顶层的智能薄膜材料对环境刺激产生响应，进而改变下方硅单晶薄膜光电晶体管的输出信号。2 μm 厚的热氧化二氧化硅层则作为光电晶体管的封装，对下方器件进行保护。该器件中，硅薄膜光电晶体管完全由晶圆级先进集成电路工艺方法制备而成，它结合了传统硅基光电子器件的高性能和硅纳米薄膜超薄厚度下的优良柔性。图 9-16 (b) 左侧是贴附于半径仅为 2mm 的玻璃管上的柔性器件阵列，表现出良好的弯曲性能。右侧放大图是单个器件功能区域的特写，在虚线框部分集成不同智能材料即可实现对不同环境信号的检测。图 9-16 (c) 是具有完备传感与数据处理功能的柔性系统集成图，包括检测和参比单元、逻辑和存储单元、信号放大单元和电源。利用该系统实现了对环境中湿度的实时、快速检测，演示的信号为依次减小的三个湿度脉冲。整个过程中直接对环境变化做出响应的信号，即参比器件与传感器件输出电流随时间的变化，如图 9-16 (d) 所示。当环境发生变化（图中是通入氢气），传感器件的输出电流大幅增加，而参比电流保持平稳，再利用差分电路处理，即可给出所检测的环境参数的值。研究团队实际展示了该器件在气体浓度、湿度、温度等多种环境参数检测方面的应用，已经初步具备了智能数字微尘的雏形。

9.4.5 / 卷曲纳米薄膜智能窗器件

建筑物能源利用效率的优化在很大程度上主导了现代城市可持续发展的进程，很多建筑物的能量会因为建筑窗户与外界热交换而大量浪费掉。因此，如何通过窗户的智能化实现太阳光的调制是建筑物热能高效利用的一项挑战。作者研究团队受到百叶窗的启发，利用自卷曲技术将玻璃上的应变 VO_2 纳米薄膜脱附并卷曲成“叶片”阵列智能窗，通过环境温度的变化调制智能窗为完全卷曲（“开”）、半卷曲（“半开”）和平面（“关闭”）状态，并实现自响应智能切换^[123]。在全开状态大幅提升透光率的同时，以不同开度实现了多程度光透过调制。智能窗工作方式如图 9-17 所示，室温下，玻璃表面的 VO_2 纳米薄膜保持卷曲状态，太阳光中的可见光和近红外光都能几乎完全不受阻拦地入射到室内，提高室内温度和采光度，如图 9-17 (a) 所示。高温下，卷曲 VO_2 纳米薄膜因为相变导致的应变变化而自动展开，铺平衬底遮挡太阳光中近红外光的透过，降低室内光热辐射。这样的结构设计和工作方式使低温环境下可以通过更多地透过太阳光辐射来进一步节约室内供暖和采光所需能量，而高温下又能自发恢复热辐射阻挡效果来减少室内制冷的消耗，如图 9-17 (b) 所示。作者研究团队发展的卷曲纳米薄膜智能窗器件在可见到近红外波段实现了随温度改变的多级太阳光透过率调制，并得到极高的太阳光调制率（42.14%）和可见光透过率（61.01%），这使得该智能窗具备了在不同温度、不同气候、不同时段高效自适应调节室内温度的能力。研究团队利用全球气候数据库与模拟软件，对不同气候类型的典型城市中装配卷曲智能窗、平面薄膜智能窗与普通玻璃的房屋进行了全年能耗（包括照明、供暖和制冷）的模拟，发现该智能窗无论在常年炎热的环境还是四季严寒的环境，都具有比较优异的节能效果。该工作将 VO_2 纳米薄膜材料的热致变形能力与热致变色能力创造性地结合在一起，突破了传统平面薄膜难以兼顾透光率、节能效率和多环境适应性的难点，为新一代的高效智能窗提供了一种新的可行性思路。

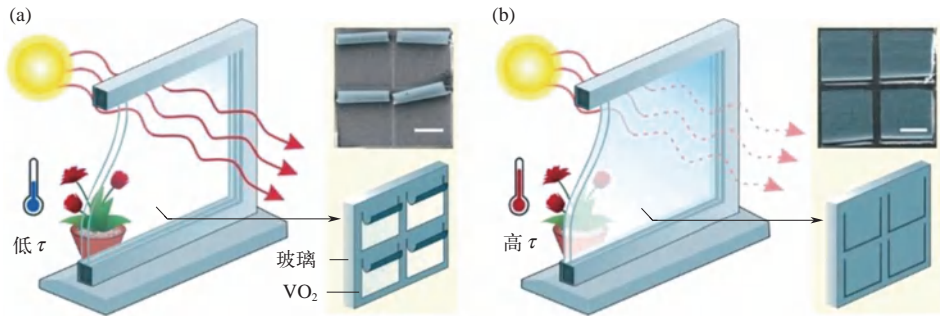


图 9-17 卷曲纳米薄膜智能窗器件的工作方式^[123]

(a) 低温下的器件状态示意图及 SEM 图像；(b) 高温下的器件状态示意图及 SEM 图像

9.5 纳米薄膜材料近期研究发展重点

尽管二维纳米薄膜制备三维结构的组装和应用方面取得了巨大进展，但仍存在棘手的挑战，为未来的探索提供了广阔空间。考虑到未来的广泛应用，近期研究发展可以从以下三个方面入手。

(1) 纳米薄膜材料的加工制备 现有纳米薄膜材料的制备大部分仍然基于传统的物理、化学薄膜制备方法，对材料性质缺乏精准的控制。大部分纳米薄膜材料的质量不高，使其不能满足未来智能化场景对器件性能和稳定性的要求。优化并完善远程外延技术与相应的纳米薄膜剥离工艺成为重要的解决途径。单晶薄膜的优异性质和物理性质的稳定性可望为纳米薄膜器件带来更为广阔的应用。

(2) 智能系统的构造和功能集成 纳米薄膜的制备与组装工艺具备和半导体平面工艺兼容的优势，但是在目前的研究中仍然以分立器件为主，从器件发展到能完整完成特定功能的系统还需要更多的工艺探索。基于硅片衬底的三维异质集成技术的发展成熟，将使得研究人员可以在后摩尔定律时代设计出更多的智能化芯片，并实现规模化生产，满足社会需求。

(3) 纳米薄膜器件的柔性化、小型化、智能化 受限于纳米薄膜的组装精度，小型化仍然需要在理论和实践上开展更多的探索。更多种类的材料远程外延技术的发展，也将有助于获得小型化和智能化的三维结构器件。精细结构设计和具有优异性质的材料的引入，可以增强三维结构承受形变的能力，在可穿戴智能化设备等方面具有极大的实用价值。

9.6 纳米薄膜材料展望与未来

纳米薄膜材料由于具有独特的结构和性质，作为功能材料和结构材料具有良好的应用前景。未来还需进一步深入探究其在光子芯片、生物电子、脑机接口、微纳米机器人、传感器件等领域的重要应用。

在光子芯片领域，纳米薄膜可以用来构建纳米级的光学元件，如光波导、谐振器、光电探测器等，它们可以被集成到光子集成电路中，这对开发高速、低功耗的光通信系统至关重要。如今，半导体、金属、氧化物纳米薄膜和二维材料等已经被广泛地应用于光子器件的加工中。随着更多种类的纳米薄膜新材料的出现，以及异质集成技术的成熟，将会增强三维结构与光的相互作用，提升元件性能。而先进的加工工艺又能够赋予纳米薄膜特殊结构，如超表面等，进一步增强物质与光的相互作用，实现多维度条件下的光场操控。另外，高良率、高集成度的光子器件的加工仍然比较困难，未来发展仍需继续提高良率、器件稳定性及减少加工成本，以实现真正工业化生产与应用。纳米薄膜推动光子芯片的发展，将使光通信、生物医学成像等应用更加快速、精确；使光子芯片尺寸进一步缩小，灵敏度提升，以实现光通信的更高带宽和更短时延；还可以改善光子芯片的能量效率，以进一步提高芯片的集成度。

在脑机接口方面，有别于传统的刚性植入式电极，纳米薄膜由于柔性和可弯曲特性（与组织器官密切贴合）、生物兼容性，以及它们与神经元形成电连接的能力，使其成为脑机接口和神经假肢的可植入装置的理想候选材料，提供了一种直接与人体组织紧密贴合、接触互联的可能，以实现对人体生理信号更直接地读取和控制。基于纳米薄膜制备的微纳米电学器件可以直接集成于植入端，改善脑机接口信号读取不稳定和传感信号信噪比低等问题，从而使实时并且稳定的高时空精度传感与高密度信号放大成为可能。另外，利用具有可降解特性的纳米薄膜也可以使脑机接口完成任务后在体内按需降解，避免取出脑机接口时的二次手术风险。纳米薄膜在脑机接口领域的快速发展，使得人工智能和生物医学紧密结合，为脑损伤和神经损伤患者带来福音。

在微纳米机器人领域，纳米薄膜已被用于实现低雷诺数环境下的定向运动。未来，人们需要微纳米机器人能够完成环境感知、交互、自组装等功能以及智能化地自主执行特定任务。在这方面，纳米薄膜具有独特的优势。利用具有优良力学性能的纳米薄膜，可以构建小型、轻质、高强度的微纳米机器人，减少驱动所需要消耗的能量。功能化的纳米薄膜材料还能为微机器人提供探测功能，将相应的传感器件与动作执行器件结合，可以得到可编程的智能微纳米机器人。在未来，基于纳米薄膜的微纳米机器人可以直接进入人体内，通过人工辅助操纵直达患处，针对特定部位进行检测成像、药物供给或修复等操作，最后直接降解于人体内部，实现医疗技术的革新。从应用角度考虑，微纳米机器人在三维定位、远距离投送、穿越复杂介质环境等方面仍存在一定的技术限制，在材料、结构、运动控制、生物兼容性等方面需要进一步地研发投入。

总之，作为纳米材料与纳米技术领域一个新兴发展方向，纳米薄膜材料及结构已经展现了独特的性质和广阔的应用前景。纳米薄膜材料的多功能性使其成为一个令人兴奋的研究领域。可以预期，在后摩尔定律时代，纳米薄膜材料在多功能集成的智能化系统中将扮演更多令人耳目一新的角色。

参考文献





作者简介

黄高山，复旦大学材料科学系教授。在纳米薄膜组装结构及光电器件相关研究领域以第一作者或通讯作者发表了 SCI 学术论文 60 余篇。获得授权发明专利 20 余项。先后主持了国家重点研发计划项目、国家自然科学基金、上海市科委项目等多个纵向科研项目及企业横向技术开发项目。获得上海市浦江人才、复旦大学卓学人才、教育部高等学校自然科学奖一等奖、中国材料研究学会科学技术奖一等奖等奖励。

梅永丰，复旦大学材料科学系教授、博导、副系主任，韩国延世大学顾问教授。研究方向为无机功能薄膜材料及相关工艺和物性研究。在 *Sci. Robot.*、*Nature Commun.*、*Sci. Adv.*、*Adv. Mater.* 等国际一流学术期刊上已发表论文 300 余篇，担任 *Applied Physics Letters* 副主编及多个国际学术杂志顾问编委。先后获欧洲材料学会青年科学家奖、莱布尼茨固态材料所研究奖、教育部新世纪优秀人才、上海市曙光学者、国家优青、教育部青年长江学者和中国材料研究学会科学技术奖一等奖等奖励。

第 10 章

交互式神经形态类脑器件

孙其君 于金冉 王逸飞 王中林

基于冯·诺依曼架构的传统计算机由于内存和处理器的物理分离而使性能受到限制，在目前发展过程中遇到了内存墙的能效瓶颈和摩尔定律失效等困境。交互式神经形态 [类脑] 器件从模拟大脑功能出发，借鉴生物神经系统架构，是融合感知、存储和处理能力的神经形态芯片（即感存算一体化芯片），是突破冯·诺依曼瓶颈的有效途径，也是后摩尔时代新器件研究的基础和核心科学问题。与此同时，国家“十四五”规划更是提出了加快布局神经芯片的发展任务。

交互式神经形态器件的研究可以从以下三个层面来阐述：在器件层面上模拟神经元活动；在网络层面上模拟由神经元连接的神经网络；在系统层面上模拟与外部环境的交互感觉。受生物突触和神经网络的启发，人工突触器件和类神经网络的设计和开发是交互式神经形态器件的两大研究基础。在此研究基础上，结合对生物大脑机制的深入了解，最终实现人工智能。在类神经网络方面，以深度学习为基础的神经网络研究已经普遍存在于人工智能领域。早期开发的突触器件主要使用电脉冲作为刺激信号，缺少了对各种感觉行为的模拟。通过将各种传感器与突触器件协同集成，交互式神经形态器件可以直接感知、存储并整合处理来自外部环境的各种刺激的信息，是一种突破冯·诺依曼瓶颈、构建后摩尔时代新型电子器件的有效途径。

10.1

交互式神经形态器件的研究背景

大脑支撑着人的视觉、听觉、平衡、味觉、嗅觉、记忆、情感、学习等诸多能力，是人体最重要的器官之一。大脑的构造十分复杂，由大约 10^{11} 个神经元组成，并由大约 10^{15} 个突触连接起来形成一个庞大的生物神经网络。生物神经网络赋予大脑极其强大的计算与学习能力，使它能以非常低的功耗、并行地处理大量数据^[1]。即使是当今最强大的计算机，在处理

模式识别、风险管理或决策活动的复杂任务时也无法与人脑竞争。这可以归结为以下原因。首先，目前大多数计算机以及处理器芯片是基于冯·诺依曼体系架构。在这种架构中，处理器用于执行指令与处理相关数据，存储器（也就是内存）则用于存储这些指令和数据，处理器与内存是完全分离的两个单元。在训练神经网络时，需要展开大量的计算并频繁地读写内存。数据会在处理器与内存之间频繁地来回往复，这样会耗费大量的能量与时间。随着计算机技术的不断进步，处理器的运算速度不断提高，内存容量也不断扩大，但内存访问速率增长缓慢，这成为计算机整体性能提高的一个瓶颈，也就是所谓的“内存墙”问题^[2,3]。其次，模拟（传感）信号和数字（计算）信号的信号域不同，相互不兼容，随着传感器节点数量的增加，信号转换（主要是模/数转换，即A/D转换）和大量冗余数据逐渐成为感知系统的负担^[4-5]。受人脑启发，借鉴生物神经系统的架构，设计融合感知、存储和处理能力的神经形态芯片（即感存算一体化芯片或交互式神经形态器件），成为突破冯·诺依曼瓶颈的曙光，这也是后摩尔时代新器件研究的基础和核心科学问题。计算范式从冯·诺依曼架构到交互式神经形态计算也将会发生革命性的转变，如图10-1所示。与传统的计算机处理器不同，神经形态芯片可以模拟人脑的功能和工作模式来处理更复杂的任务（如体感模拟、图像和语音识别等）。神经形态硬件借鉴了生物神经系统的架构，它使用类生物的脉冲信号，模拟生物神经元动作电位，进而使神经元能通过动态权重更新与其他神经元的连接。这种类生物的处理方式使神经形态硬件能够有效地模拟人脑对于各种物理触碰、图像、声音以及其他外部信息的快速同步能力，展现出强大的计算能力。因此，神经形态硬件已经成为人工智能领域中备受推崇的研究方向之一，具有广阔的应用前景。

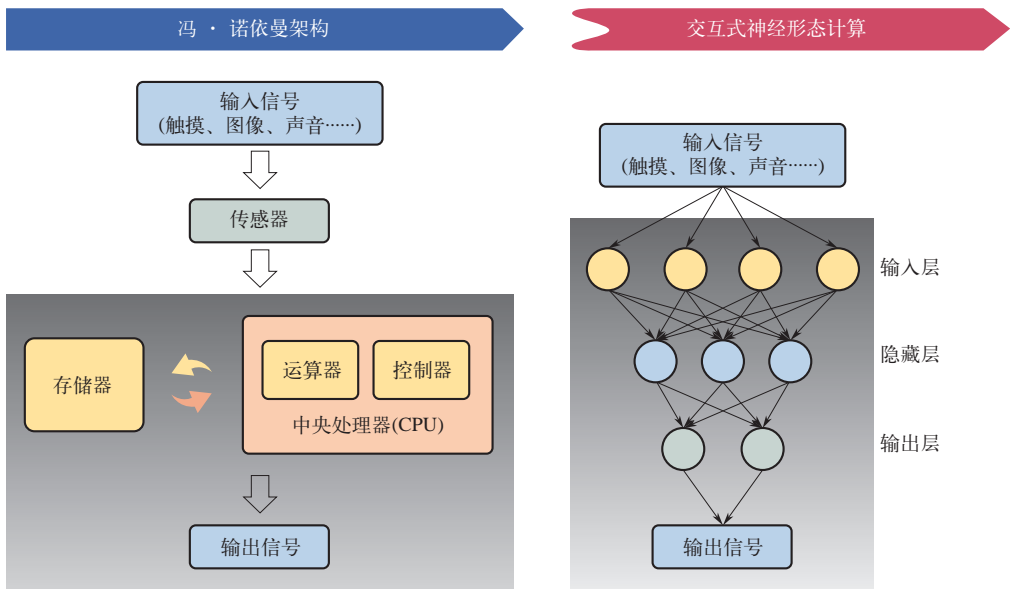


图 10-1 计算范式从冯·诺依曼架构到交互式神经形态计算的革命性转变^[6]

人类多感官神经网络中视觉、触觉、听觉、嗅觉和味觉的整合和相互作用促生了高级认知功能，如信息整合、识别、推理和想象。在人类多感官神经网络中，感觉受体（如视杆细

胞和视锥细胞、机械感受器、耳蜗、嗅觉受体、味觉受体)可以将来自周围环境的物理信息转换为潜在的电位变化,并使用神经尖峰编码将这些电位变化编码为细胞体内的尖峰序列。随后,中间神经元将尖峰序列从受体传递到大脑中的大脑皮层,在那里信息被解码为各种感觉并进行下一步处理^[7]。当感觉神经元接收来自受体或其他神经元的刺激输入时,它们可以产生电信号并将其沿着轴突传输到目标神经元或肌肉。神经元之间的信息传递主要通过识别突触前释放的神经递质和识别突触后膜上的神经递质来完成。通过神经递质传递动作电位是神经系统中大多数通信的基础,如图 10-2 (a) 所示^[8]。早期开发的人工突触器件主要使用电脉冲作为刺激信号,缺少了对各种感觉行为的模拟。为了模拟一个更真实的感知系统,非常有必要探讨感觉信号对突触行为以及权重更新过程的影响。近来,研究人员在传感器领域已经取得一系列重要的研究成果,传感器的性能已经达到甚至超过人体的感知极限,可以很好地模拟生物感受器的功能^[9]。但是,由于传感器数字信号与生物信号的不兼容,传感器无法实现与生命系统的直接交互。而人工突触器件能够模拟生物神经信号,被认为是构建仿生感知系统和智能人机交互界面的基础器件之一。

交互式神经形态工程从部分到整体的研究可以从以下三个层面来分别阐述:在器件层面上模拟神经元活动;在网络层面上模拟由类神经元连接的神经网络;在系统层面上模拟与外

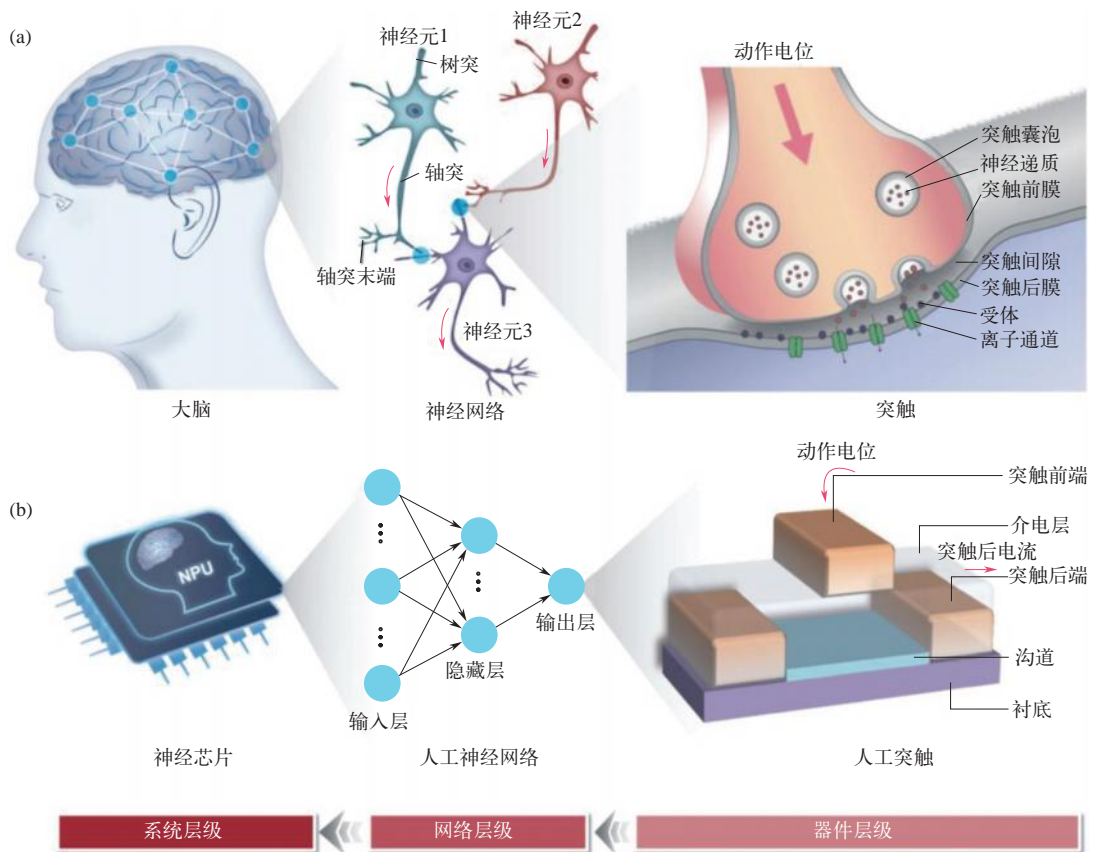


图 10-2 人类神经系统和神经形态器件/系统的比较^[6]

(a) 人脑、神经网络和突触的示意图; (b) 神经芯片、人工神经网络和人工突触的示意图

部环境的交互感觉，实现类脑功能，如图 10-2 (b) 所示。人工突触器件和类神经网络的设计和研发分别受到生物突触和神经网络的启发，是交互式神经形态工程的两大基础研究。在器件层面模仿生物突触的构架和工作机制，制备具有生物突触功能的仿生人工突触器件是实现高效率神经网络的关键；在类神经网络方面，以深度学习为基础的神经网络研究已经普遍存在于人工智能领域。在此基础上，结合对生物大脑机制的愈加深入了解，最终实现以交互式神经形态器件为基础的新一代人工智能。

10.2 交互式神经形态器件的研究进展与前沿动态

10.2.1 仿生受体与突触器件研究进展

典型的交互式神经形态器件主要由仿生受体和人工突触组成。仿生受体接收来自外界环境中的力、声、光、热等信号的刺激，将这些刺激转换成电信号并传至人工突触的突触前端。在接收到来自突触前端的动作电位后，人工突触被激活，产生突触后电流 (PSC)，如图 10-3 (a) 所示。

(1) 仿生受体 受生物受体的启发，仿生受体主要包括机械感受器、痛觉感受器、热感受器、听觉感受器、视觉感受器等几种，如图 10-3 (b) 所示。机械感受器类似于位于皮肤上的生物机械感受器（如环状小体、默克尔氏圆盘等），可以感知压力、触觉、拉伸和振动等信号。机械感受器主要包括电阻式、电容式、压电式和摩擦电式传感器^[10]。痛觉感受器一般采用化学感受器来模拟生物体中的痛觉受体，当身体受到伤害性刺激时，这种受体被用来产生不愉快的感觉。热感受器可以采用热电器件，主要是用来模拟人体对温度变化的反应。听觉感受器用来模拟耳蜗，耳蜗感受振动刺激，产生神经脉冲，并通过听觉神经传递到大脑皮层的听觉中枢，最后形成听觉。视觉感受器则可以模拟活体视网膜，检测复杂的可视信号。

(2) 人工突触 生物突触的作用在于控制神经元之间的连接强度，即突触权重的可塑性，这是生物实现学习、推理和其他智能行为的基础^[11]。在人工神经网络中，神经元之间的连接是基于突触可塑性的数学模型构建的。受生物突触中权重更新过程的启发，人工突触利用新型电子材料中可调谐的电导率来模拟生物突触的典型电学行为^[12]。近年来，研究人员已经构建了各种电子器件来模拟突触可塑性，以期在类脑神经形态工程中有所突破和应用，如图 10-3 (c) 所示。在各种突触器件中^[13]，两端忆阻器特性与“点对点”连接的突触具有相似性，而三端晶体管则显示出“点对线”连接的突触特性。忆阻器的阻值依附于激励电压变化，可以看作是具有动态特性的电阻，阻值大小与历史流经忆阻器的电荷或电流有关，改变流经它的电流的流向和大小就可以控制其阻值变化，而且即使电流中断，记忆阻值也不会消失。这种特性正好类似于生物神经突触连接强度随外来信号变化的特性，所以人们用忆阻器来模拟生物突触，存储突触权值并进行计算^[14]。根据忆阻器的结构和工作机制，忆阻器可以分为电阻开关存储器 (RRAM)、相变存储器 (PCM)、原子开关和磁隧道结等几种类型。在基于晶体管结构的三端或多端突触器件中，栅极通常模拟生物突触的突触前端，源、漏极之

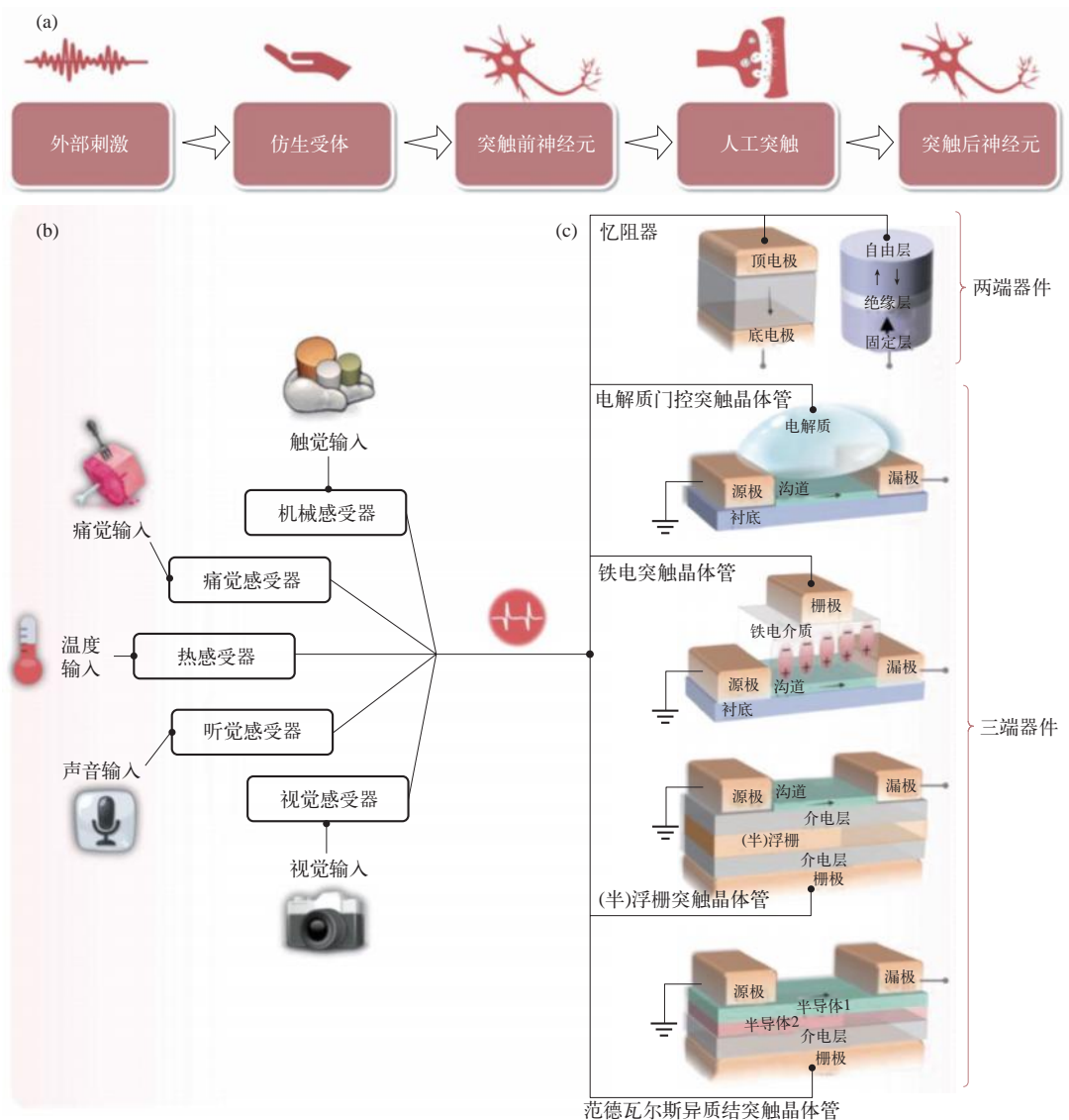


图 10-3 交互式神经形态器件的分类和示意图^[6]

(a) 仿生交互式神经形态器件的信号传输步骤示意图；(b) 各种仿生受体；(c) 各种人工突触器件

间的沟道模拟突触后端，表现出“点对线”的突触连接。通过利用栅极脉冲电压调节沟道电导来模拟突触的功能和构建感觉神经元^[15-23]。根据晶体管的结构和工作机制，晶体管可以分为电解质门控突触晶体管、铁电突触晶体管、(半)浮栅突触晶体管和范德瓦尔斯异质结突触晶体管等几种类型。另外，基于活性材料的固有特性，如压电、摩擦电、光电、热电、电化学和相变等特性，通过适当的材料选择和结构设计，三端或多端突触晶体管可以更好地将外部的物理刺激（压力、振动、光、温度等）转换成电信号，从而实现对外界环境的直接响应^[23,26]。

① 忆阻器 基于纳米材料的合成和改性技术及微纳米加工技术促进了忆阻器的发展^[27]。忆阻器采用典型的金属/绝缘体/金属的堆垛结构，绝缘层夹在两个金属电极中间^[27,28]。高电阻材料[如金属氧化物^[29-31]、硫系材料^[32]或二维过渡金属硫化物(TMDC)^[33]、钙钛

矿^[34-37]、异质结构^[38]和有机材料^[39]等]通常用作功能忆阻材料。如基于金属氧化物的阻变式存储器 (RRAM)^[40]、基于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的相变存储器 (PCM)^[41]和基于 Ag_2S 或 Cu_2S 的原子阈值开关^[32]等。绝缘层中导电细丝的形成或者材料的相变引起的高低电阻的转变是忆阻器的主要工作机制^[42]。另外,利用电子的磁性和电学特性的自旋电子纳米器件(如磁隧道结),可以被扩展为高密度磁性随机存储器,也被用于模拟神经元和突触功能^[43]。磁隧道结由两个铁磁层组成,由绝缘层隔开,其中一个铁磁层为固定层,另一层为自由层。磁隧道结自由层的磁化方向可以通过外加电流产生的磁场或者自旋转移矩进行调控^[44],自由层的磁化方向与固定层平行时表现为低电阻状态,反之则为高电阻状态^[43]。用忆阻器构建神经形态器件具有以下优势:电阻连续可调(因此可以实现突触权值的连续更新);非易失性信息存储;低功耗;高密度集成等。

② 电解质门控突触晶体管 为了满足突触器件对低功耗的关键要求,迫切需要发展低电压驱动器件。因此,具有超高电容介质层的器件工程和构建是目前广泛关注的热点^[45]。电解质门控场效应晶体管 (EGFET) 是一种典型的低压工作器件,它利用电解质中的离子与半导体中载流子之间的耦合效应来实现对沟道电导的有效调制^[46,47]。一般来说,根据离子是否与半导体材料发生反应,可以划分为静电控制双电层场效应晶体管和电化学场效应晶体管^[48]。利用外加电场作用下电解质中离子的迁移来模拟神经递质对动作电位的响应,已成为近年来神经形态器件的研究热点。基于静电控制的双电层场效应晶体管主要包括由离子液体或质子导体控制的有机半导体晶体管^[45]、氧化物晶体管^[49-52]或二维材料半导体晶体管^[53]。其工作机制是在半导体沟道/电解质和栅极/电解质的界面上形成双电层,进而实现对沟道中载流子的高效场调控并产生突触后电流^[54]。例如,通过栅极电压控制改性有机半导体(如 PEDOT/PSS)的氧化还原反应,可以实现低电压操作下的神经信号模拟,从而降低单脉冲的功耗^[55]。此外,锂离子在二维材料中的插层和去插层的机制可以引起沟道电导的变化,这也常常被用于人工突触的研究^[22,33]。

③ 铁电突触晶体管 铁电场效应晶体管 (FeFET) 是一种使用具有自发极化态的铁电绝缘体(如钙钛矿^[56]、掺杂的 HfO_2 ^[57]和压电共聚物^[58])作为介电层的存储器件,具有非易失性、低功耗和读/写速率高等优点^[59]。铁电材料的早期工业尝试主要是基于以 BaTiO_3 为代表的钙钛矿结构复合氧化物的研究。直到 2011 年,在萤石结构的二元氧化物(如 HfO_2)中发现了铁电性,重新激发了先进微电子和现代半导体行业对铁电场效应晶体管的研究热情^[60,61]。根据铁电绝缘层中的可逆剩余极化作用,通过栅极电压来改变铁电介质的极化状态,可以很容易地调制铁电场效应晶体管的阈值电压和沟道电导^[21,62]。利用铁电绝缘层在两种剩余极化状态之间的切换,实现高低阻态的转变和存储记忆效果^[9]。由于铁电材料具有良好的多畴极化开关特性,可以由此获得多级沟道电导并用来记录突触权重,实现信息处理和存储功能^[9],该特性已被广泛用于模拟典型的突触行为,如长期增强或抑制和尖峰时序依赖可塑性^[63]。由于电荷陷阱和栅极漏电流的存在,传统铁电晶体管的电荷保留时间受到了一定程度的限制。最近出现的二维层状铁电半导体(如 In_2Se_3)有望解决这一问题,这是因为二维铁电场效应晶体管的极化过程发生在沟道材料本身而不是栅极电介质中^[64]。另外,二维铁电材料在室温无需退火处理也表现出稳定的铁电性和非易失性存储特性^[64,65]。基于二维层

状铁电半导体超薄的材料厚度，可以将其用于未来器件的高密度集成和神经形态计算^[65]。

④（半）浮栅突触晶体管 浮栅场效应晶体管（FGFET）具有与传统晶体管相似的结构，但在电介质中嵌入了一层控制栅极用于电荷捕获^[66]。由于普通介电材料无法长时间存储电荷，传统的场效应管通常是易失性的。而对于浮栅场效应晶体管而言，由于热发射和量子隧穿效应，随着栅极电压的变化，电荷可以很容易地注入浮栅中，由于电荷阻挡层及电荷隧穿层的存在，被捕获到浮栅中的电荷能保持较长时间，从而实现了对电荷的有效存储，并通过阈值电压的变化来调节沟道电导率^[44]。这种非易失性存储特性有助于模拟突触的长期可塑性^[67,68]。然而，信息的写入和擦除以及数据存储通常需要比较高的工作电压（约 20V）和比较长的响应时间（10 ~ 100ms），这限制了浮栅场效应晶体管的进一步发展。当器件尺寸接近物理极限时，为了继续提高器件的工作速度和集成密度、降低功耗，迫切需要开发具有新结构和新原理的晶体管和存储器。近几年，研究人员成功研制出了半浮栅场效应晶体管，这种器件具有较低的工作电压、大的阈值窗口和超高的写入速度（约几纳秒）^[69-71]。在半浮栅场效应晶体管中，在浮栅和漏极之间有一个 pn 结，这使得浮栅覆盖的区域缩短，称之为半浮栅。因此，所制造的半浮栅场效应晶体管由漏极区、源极区、控制栅极和半浮栅组成^[71]。目前所报道的半浮栅场效应晶体管主要依赖于互补金属氧化物半导体（CMOS）技术或范德瓦尔斯异质结堆叠技术。通过操纵半浮栅中电荷载流子的类型和密度，沟道电导可以表现出非易失性和连续的变化。半浮栅场效应晶体管具有超高写入 / 擦除速率和较长的保持时间，具有模拟高级神经形态计算的潜力^[70,72]。

⑤ 范德瓦尔斯异质结突触晶体管 得益于层与层之间的范德瓦尔斯力，二维材料可以在原子级别上像乐高积木一样堆叠，而不受晶格匹配的限制，形成范德瓦尔斯（vdW）异质结。基于这种结构的晶体管被定义为范德瓦尔斯异质结晶体管^[73]。不同带隙材料的组合可以获得一些特殊的物理性质（电学或光学性质），从而实现了对特殊突触行为的模拟。利用黑磷（BP）与硒化锡（SnSe）异质结的可调电学特性，可以实现突触连接的不同状态，并模拟动态可重构兴奋性和抑制性突触后电流^[74]。利用石墨烯和二硫化钼（MoS₂）异质结的栅极可调和持续光电导特性^[75,76]，可以实现基于石墨烯 / MoS₂ 异质结的机械 - 光电多模态突触可塑性。范德瓦尔斯异质结的概念可以扩展到二维材料和其他维度的材料的堆叠^[77]，如量子点^[78]、纳米线 / 纳米管^[79]和薄膜半导体^[80]等，庞大的纳米新材料体系可以更加丰富和多元化神经形态器件。针对二维层状半导体材料和范德瓦尔斯异质结的研究有望突破摩尔定律并推动可重构、多功能且高性能电子器件的发展，相关研究也为神经形态器件的按需设计提供了一种更灵活、更方便的方法。

（3）性能指标 本章节主要从突触可塑性、器件功耗、动态范围、线性度和对称性、稳定性和可靠性等方面来讨论交互式神经形态器件的性能指标。

① 突触可塑性 1949 年，加拿大心理学家唐纳德·赫布描述了突触可塑性的基本原理，即突触前端神经元向突触后端神经元的持续重复的刺激可以导致突触传递效能的增加^[81]。基于这一理论，1997 年提出的尖峰时序依赖可塑性（STDP）描述了如何根据神经元的学习顺序调整神经元之间连接的强度^[82,83]。按记忆的时间长短，突触可塑性可分为短期可塑性（STP）和长期可塑性（LTP）。短期可塑性由瞬态刺激激活并能够在短时间内恢复，这可以反映在双脉冲易化（PPF）和双脉冲抑制（PPD）两种典型行为中。双脉冲易化是指当第二个峰

值脉冲紧跟前一个时，由第二个峰值脉冲引起的突触后电流增加。双脉冲易化被认为对实现生物系统中时间信息的解码很重要^[84,85]，其易化强度通过 PPF 指数定义 (A_2/A_1 ，其中 A_1 和 A_2 分别表示第一个和第二个突触后电流的振幅)^[86]。长期可塑性指由持续或多次刺激引起的持续的促进或抑制作用，表现为长期的增强或抑制行为。

② 器件功耗 在生物突触中，脉冲电压约为 10mV，离子电流约为 1nA，脉冲周期约为 1ms，因此消耗的能量约为 10fJ^[87]。在人工突触器件中，单个脉冲刺激产生的能耗可通过以下公式计算

$$E = V_D I_{\text{peak}} t \quad (10-1)$$

式中 E ——能量，J；

V_D ——源漏电压，V；

I_{peak} ——峰值电流，A；

t ——峰值持续时间，s。

在大多数人工突触器件中，通常编程电压为 1V，突触后电流约为 10 μ A。虽然编程速度可以提高到约 100ns，但能耗仍在 pJ 量级。因此，在保持高电导调制特性的前提下，需要进一步通过器件工程进行优化，将器件的编程速度提高到 ns 量级^[70,88]，或将工作电压降低到几毫伏，从而降低人工突触器件的能耗^[89-90]。

③ 动态范围（开关比） 动态范围定义为器件的最大电导与最小电导的比值 ($G_{\text{max}}/G_{\text{min}}$)，用于描述人工突触器件的调制范围^[91]。动态范围越大，算法权重与器件电导的映射能力就越强，这是由于算法权重通常是在一定范围内归一化，例如在 0 和 1 之间^[91]，若动态范围较小，器件无法精准地将这个范围内微小的电导变化反映到权重的范围内，导致非常微小的权重变化也无法准确被器件识别和反映。

④ 线性度和对称性 线性度是指从电导率与输入脉冲数量的曲线中提取的线性度；对称性是指电导增大过程（增强）的轨迹与电导减小过程（抑制）的轨迹之间的对称性。理想情况下是线性和对称的，以便将算法中的权重直接映射到器件的电导上。实际上，两端或三端突触器件的权重更新曲线都表现出非线性和非对称性，这不可避免地会导致人工神经网络学习精度的降低。通过改变脉冲编程策略，例如，施加不同宽度或不同幅值的脉冲，有助于改善器件的非线性度和对称性。但是从传感单元和外围电路的角度来看，非理想脉冲的方案实施仍然具有很大的挑战，而且会进一步加重感知系统的负担^[27,87,91-93]。

⑤ 稳定性和可靠性 稳定性和可靠性对于交互式神经形态器件的扩展和片上集成至关重要。由于每个单元不稳定性和不可靠性导致的电导率的随机变化可能会增加集成芯片计算能力和学习精度下降的风险。

10.2.2 / 触觉神经形态器件研究进展

(1) 电容式触觉神经形态器件 针对压力、应变、触觉的主要需求，将压力传感元件与信号处理单元相结合，构建高效的触觉神经形态器件是挑战之一。基于有机场效应晶体管的高灵敏度，压敏传感器（灵敏度为 8 ~ 192kPa⁻¹）可以用于模拟生物机械感受器的功能^[45,94]。

在有机突触晶体管上集成能够感应瞬时压力刺激的有机压敏晶体管，开创了基于双有机晶体管的仿生触觉神经形态系统研究。电容式触觉神经形态器件可以通过电容式压敏机械感受器和双电层突触晶体管集成获得，从而实现压力信号传感和信息处理的融合功能，如图 10-4(a) 所示。通过检测电容式触觉神经形态器件中突触后电流的变化，可以采集和分析动态压力信号、时序依赖特性以及复杂的触觉信息，这为研制触觉神经形态传感器和柔性类脑器件提供了参考^[45]。

(2) 电阻式触觉神经形态器件 基于电阻式压敏器件和突触晶体管的触觉神经形态系统，可用于整合和区分触觉信号的时空特性。典型的电阻式触觉神经形态器件由电阻式压敏器件和人工突触器件组成，分别对应于生物系统中的触觉受体和突触。电阻式压力传感器可作为机械感受器，其功能是将压力刺激转化为电信号，并将其传递到突触器件的突触前端，如图 10-4(b) 所示。例如，涂覆有碳纳米管层的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 金字塔微结构已广泛应用于高灵敏压力传感器^[24,95,96]。基于此，新加坡南洋理工大学陈晓东教授团队^[97]提出了一种基于微结构压敏器件、柔性离子神经元和双电层突触晶体管的触觉神经形态系统。当外力作用在压敏器件上时，电阻的变化会引起离子神经元上的电压降。这类似于在离子神经元上施加电压脉冲信号，然后激活突触晶体管的电场调控机制并调节其电导率。该研究成功实现了利用外部信号刺激来调节突触信号的增强和抑制作用并用来提取触觉特征。2018 年，美国斯坦福大学的鲍哲南教授团队^[23]将基于碳纳米管的压力传感器与基于有机晶体管的振荡器结合起来，制备了一种人工神经元。这种结构设计的优点是通过环形振荡器可以将压力信号直接转换为电压信号的频率特性，从而用于模拟机械感受器和神经元。将人工神经元发出的电信号通过突触晶体管转换成突触后电流，可以实现对前端多个机械刺激信号的解耦与分析，这也是实现多信号激活触觉神经形态器件时空识别的关键，其示意图如图 10-4(c) 所示。通过对人工神经元所产生的多重电信号的频率信息进行综合分析，可以在简单场景中实现形状识别、运动检测和盲文识别等功能。美国休斯敦大学余存江教授团队^[98]制备的基于弹性体电子材料（如橡胶）的可拉伸神经形态器件也具有优良的突触特性，在拉伸状态下甚至可以保留 50% 突触可塑性。该器件通过橡胶基电阻式机械感受器检测外部物理刺激，产生突触前脉冲，并刺激突触晶体管产生突触后电流。随后，该突触后电流可以通过与生物神经或软体机器人相连，实现仿生人工肌肉的功能。陈晓东教授团队^[99]报道了一种电阻式触觉神经形态器件，它集成了用于触觉传感的电阻式压敏阵列和用于多感官数据处理的柔性忆阻器阵列，可实现近传感器端的模拟计算。该电阻式触觉神经形态器件的核心是采用忆阻器作为计算阵列，在不需要模/数转换的前提下，可以实现对外界多个触觉信号的实时检测和信号处理，该器件有望安装在手指或假体上检测外部物体的边缘信息。

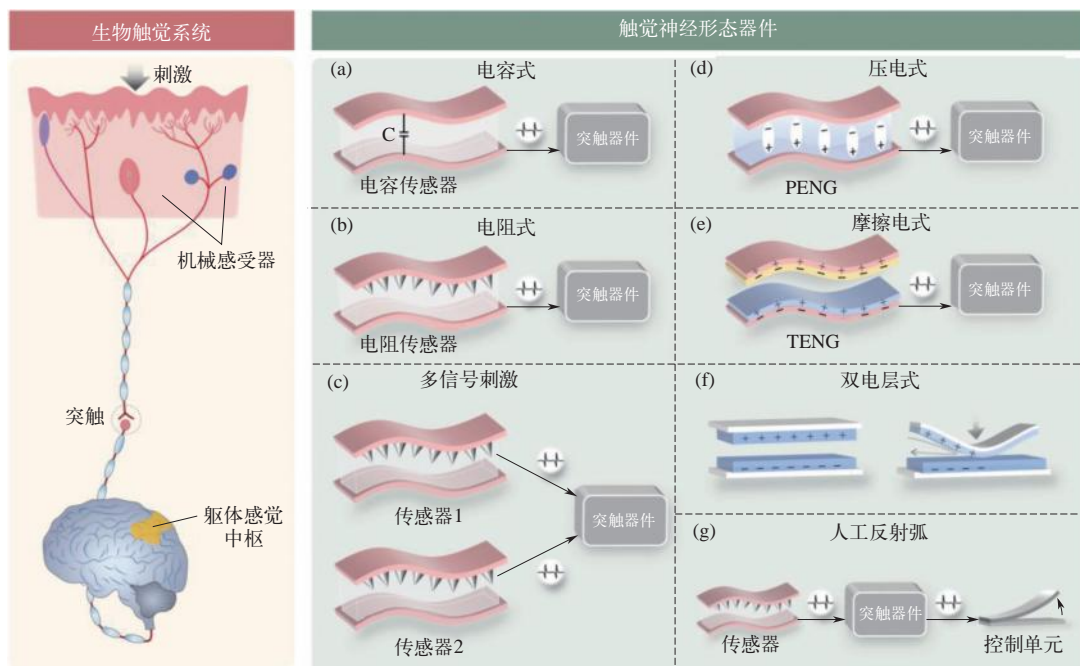
(3) 压电式触觉神经形态器件 具有非中心对称结构的压电材料（例如压电陶瓷、纤锌矿结构、二维材料、压电聚合物等材料）在被施加压力时可以产生压电势^[100-102]。这种压电势可以驱动突触器件来构建压电式触觉神经形态器件并模拟对触觉的感知，如图 10-4(d) 所示。受生物反射弧及其工作机制的启发，中国科学院北京纳米能源与系统研究所王中林院士团队^[103]利用纤锌矿结构氮化镓 (GaN) 提出了一种基于压电电子学效应的触觉神经形态器件，它可以直接响应机械刺激并调节人工突触的输出。该器件通过设计简单的悬臂梁结构实现了压

力传感，大大简化了器件。该器件施加应变后会引发悬臂梁偏转，诱导产生压电势，从而引起半导体异质结界面处二维电子气浓度的变化，实现对器件输运特性的调制并模拟生物的反射过程。该工作实现了通过微弱机械刺激对突触晶体管输出特性直接且高效的调控。

(4) 摩擦电式触觉神经形态器件 基于接触起电效应，摩擦纳米发电机 (TENG) 可以将机械位移转换成摩擦电势，从而为物联网中大量分布的电子设备提供能量^[104,105]。通过摩擦电势和半导体器件的耦合，半导体的输运特性可以通过机械输入实现直接控制，从而开创了摩擦电子学晶体管的相关研究^[102,106]。摩擦电势与突触器件的结合可以将机械作用与人工突触行为直接联系起来，从而实现更真实的触觉神经形态器件，如图 10-4 (e) 所示。到目前为止，研究人员已经提出了多种摩擦电式触觉神经形态器件，包括摩擦电浮栅晶体管^[68]、摩擦电铁电晶体管^[107]和摩擦电双电层晶体管^[108]。TENG 的外部机械作用可以直接转化为具有时空编码特性的电压尖峰 (动作电位)，这些电压尖峰可以被突触器件捕获、读取并识别，从而传递或反馈相关调节指令。此外，转换后的机械能可以通过自供电方式驱动突触器件，并显著降低其能量消耗。基于摩擦电铁电晶体管的摩擦电式触觉神经形态器件通过耦合摩擦电子学效应与柔性有机晶体管构建^[107]，机械刺激通过摩擦电耦合效应诱导铁电栅介质中偶极子的排列，从而实现对突触后电流信号的调制。通过改变铁电复合材料的组成，还可以实现对摩擦电铁电晶体管突触权重的可调性，并在无需额外信号处理的情况下就可以识别触碰次数和顺序。

(5) 双电层式人工触觉器件 基于独立双电层结构的人工触觉器件可以实现对感知、识别和传输功能的集成^[109]，如图 10-4 (f) 所示。该系统由两层图案化的导电石墨纸面对面组成。双电层结构可以看作是由多个电阻单元组成的器件，可以实现多点刺激感知功能。当对这种器件的某个位置施加压力时，电流的传输方向在刺激点位置发生改变 (类似于电阻开关)，因此可以通过分析响应电阻的大小来确定机械刺激的位置，并模仿生物神经网络的时空动态逻辑。这种独立的双电层式神经形态器件具有响应速度快、耐久性好、可个性化设计、无静态能耗等优点。

(6) 人工反射弧和自适应系统 突触器件可用于连接生物传出神经或其他仿生制动器，形成一种完整的人工反射弧，如图 10-4 (g) 所示^[24]。例如，触觉神经形态器件可以连接到制动器或控制单元 (如动物的大腿^[24]、制动器^[110]和气动机器人^[98]等) 来构建混合生物电子反射弧并模拟对肌肉的控制过程。该系统在神经机器人和神经修复方面有潜在的应用价值。除了通过电阻式触觉神经形态器件来模拟基本反射过程外^[24]，还可以通过摩擦电式、压电式触觉神经形态器件实现突触的自适应功能 (例如基于摩擦电式触觉神经形态器件和具有功能性弹性皮肤的软体气动机器人)^[98,103]。该气动机器人使用人工突触存储编码信号，以编程方式感知机械敲击，实现自适应运动。受人体反射弧的启发，基于压电式触觉神经形态系统的应变控制功率器件可以快速、直接地调节输出功率对外界应变的响应。该器件可以通过加速度直接控制输出功率 (即加速度反馈控制) 来模拟智能设备对输出功率的自动调节功能 (如自动驾驶车辆的紧急制动或机器人的姿态调节等)。这种加速度反馈控制证明了机械刺激对触觉神经形态器件进行适当反馈的可行性，有助于拓展神经形态器件更高级的应用^[103]。

图 10-4 生物触觉系统和触觉神经形态器件^[6]

(a) 电容式; (b) 电阻式; (c) 多信号刺激; (d) 压电式; (e) 摩擦电式; (f) 双电层式; (g) 人工反射弧

10.2.3 视觉神经形态器件研究进展

人类 80% 的信息是通过视觉从外界获取的。人类视网膜由感光层、双极细胞层和神经细胞层组成，它们通过神经纤维与大脑的视觉中枢相连，形成人类的视觉系统^[111,112]，如图 10-5 (a) 所示。光信号首先由光感受器接收，光感受器分为视锥细胞和视杆细胞。视锥细胞收集强光信号，视杆细胞收集弱光信号。然后，光感受器收集的信号被传输到双极细胞，产生双向电信号，这些电信号在进一步传输之前被无长突细胞修饰。无长突细胞负责双极细胞之间和神经节细胞之间的连接，将修改后的信息发送到神经节细胞，并最终发送到大脑^[3]。早期，实现仿生视觉的策略通常依赖于光电探测器和非易失性存储器的简单集成^[21,113]。近年来，机器视觉技术在自动驾驶汽车和机器人上得到了快速发展。其主要工作原理是，由像素组成的图像首先由带有有源像素传感器的相机捕获，然后由光学格式转换为数字格式，最后使用人工神经网络、卷积神经网络或强化学习等算法进行处理。然而，这种技术在发展过程中遇到了一些棘手的问题：相机捕获的图像产生大量的冗余数据，不必要的光学信息就导致了传感器资源的浪费；从光学域到电学域的数据转换既耗时又耗能，存在效率瓶颈；传感单元和处理单元之间数据传送导致延迟和高功耗；还需要对不兼容的复杂图像进行预处理^[114]。因此，通过模拟视网膜的神经生物学结构和功能，开发具有记忆功能的光电探测器，尝试用光信号直接调节突触权重，有望解决上述问题，同时也为视觉传感提供了一种有前景的方法。这种突触器件通常需要具有持久的光电导效应，即在去除光刺激后电导仍然可以保持很长时间^[115]。直接利用材料本身固有的光敏记忆特性，或者采用叠加策略，通过叠加宽 / 窄带隙材

料形成的异质结构间接限制光生电子和空穴，可以实现持久的光电导效应^[115,116]。受人类视觉系统的启发，基于低维材料（零维、一维、二维和异质结等）、无机块体材料（非晶氧化物半导体^[49,117,118]、氧化钼^[119]等）和有机半导体^[120,121]等多种材料体系的视觉神经形态器件已被广泛研究，如图 10-5（b）所示。基于这些材料或结构的光敏特性，可以很容易地利用光导效应模拟光子突触的功能，在图像传感 / 处理、视觉辅助学习、颜色识别、光电逻辑运算和仿生光电传感系统等领域有很大的应用前景，如图 10-5（c）所示^[113,119,121-124]。

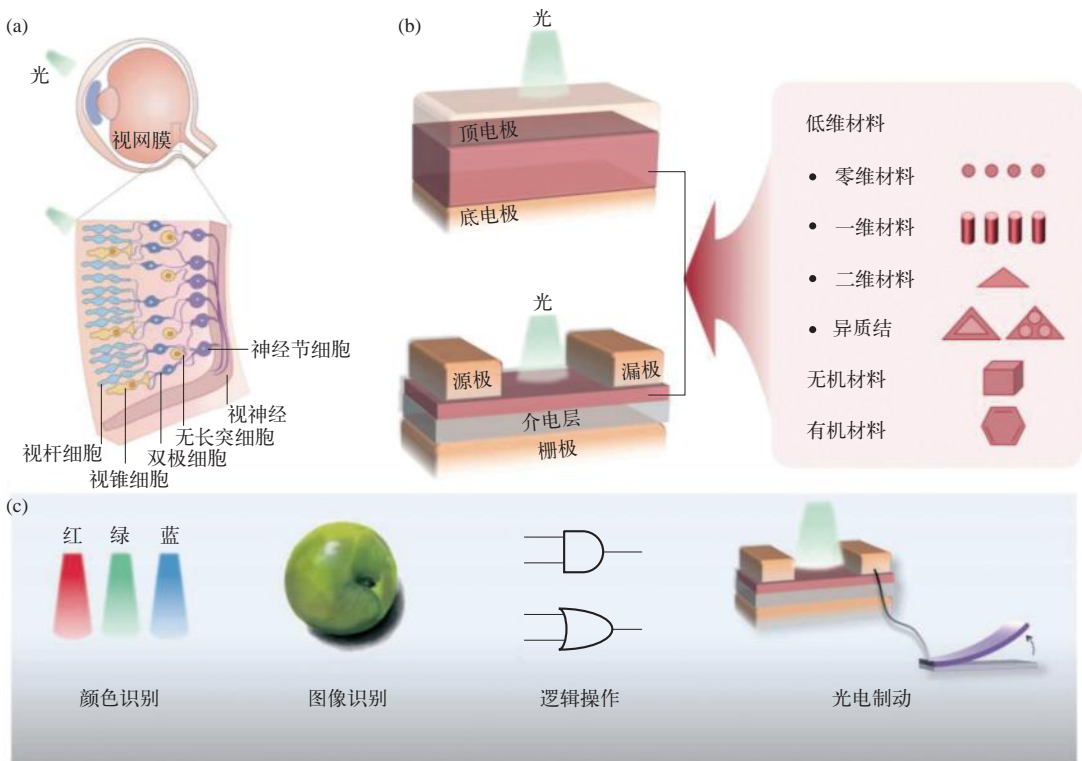


图 10-5 视觉神经形态器件^[6]

(a) 生物视觉系统示意图；(b) 视觉神经形态器件的结构；(c) 视觉神经形态器件的应用

(1) 用于视觉神经形态器件的低维材料 / 结构

① 零维材料 零维材料是一类内部电子运动被限制在各个方向的纳米材料，由于显著的量子限域效应而表现出独特的物理和化学性质。零维材料的光学特性适用于实现视觉神经形态系统^[125]，由于光子的传输不受电子电路布线所造成的空间和功率密度限制，相关光子器件可以实现具有快速响应特性的并行通信和超规模光子连接。在各种零维材料中，钙钛矿量子点具有激子结合能窄、吸收性能优异、载流子寿命长等特点，是优良的光敏材料之一。例如，一种基于全无机 CsPbBr_3 量子点的光子闪存被报道用于验证视觉神经形态器件^[35]。在 CsPbBr_3 量子点和半导体层之间形成的异质结构是该存储器件的光学可编程和电学可擦除特性的基础。该器件的突触权重呈现多波长响应特性，可以在器件级模拟一些突触功能（包括 STP、LTP 和 STDP），并实现了光子增强和电子抑制功能。这为今后开发具有多样化可塑性

方法和复杂计算能力的钙钛矿型存储器和突触器件奠定了基础。此外，硅纳米晶体也被广泛用于制造突触器件，使人工突触能够对从紫外到近红外的宽光谱范围内的光刺激做出反应^[126]。基于硅纳米晶体的突触可塑性归因于光生载流子在缺陷位点（如硅纳米晶体表面的悬挂键）的动态捕获和释放。深入研究硅纳米晶体在低功耗、高宽带光子突触器件中的应用，对于传统硅材料在新兴神经形态计算中的大规模应用具有重要意义。

② 一维材料 一维材料是一种电子只能在一个纳米尺度方向上自由移动的纳米材料。研究最广泛的一维材料之一是碳纳米管（CNT），可看作是由石墨烯片层卷曲而成，其金属或半导体行为取决于其手性指数。碳纳米管载流子迁移率高，物理化学稳定性好，被广泛用作三端晶体管的沟道材料^[127-129]。基于半导体性碳纳米管的浮栅突触晶体管可以利用金纳米颗粒浮栅层来调整载流子注入并调节突触可塑性，提高了突触权重更新的线性度和动态范围，验证了在系统级实现模式识别的潜力^[67]。另外，将碳纳米管与光敏半导体材料结合也可以用于模拟光学突触行为。为了开发高性能视觉神经形态系统，需要具有超高响应度、检测率和信噪比的光电传感器，以便在极端昏暗的光线条件下也可以提供良好的成像能力。对于光敏传感材料的选择，全无机钙钛矿 CsPbBr_3 量子点具有优异的光电响应性能，而碳纳米管由于具有出色的载流子迁移率和开关比，可以显著提高传感器的检测信噪比。两种材料都可以制成均匀的大面积薄膜，且具有优异的柔韧性和稳定性，而这两种材料的结合更为高性能视觉神经形态器件的设计和制造提供了新的思路^[130]。例如，中国科学院金属研究所孙东明研究团队^[130]通过结合碳纳米管和钙钛矿量子点作为活性材料构建了基于柔性光电传感阵列的高效视觉神经形态系统，集成了光传感、信息存储和数据预处理等功能，实现了视觉图像强化学习。其中，碳纳米管和量子点界面处形成的内建电场在光生载流子的分离和传输中起着关键作用，实现了 $5.1 \times 10^7 \text{ A/W}$ 的高响应度和 $2 \times 10^{16} \text{ Jones}$ 的超高比检测率。这种阵列不仅表现出卓越的光灵敏性，而且具有数据存储和预处理的能力。它还可以直接对光学刺激做出反应，并通过光学调制调节突触可塑性来进行视觉信息的预处理，显示出作为视觉神经形态系统的巨大潜力。这也是第一次利用高度集成的器件阵列实现超弱光脉冲（ $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）响应，并完成神经形态强化学习。分段半导体纳米线或纳米棒也是一维材料家族的成员^[125]。纳米线具有良好的形貌和均匀的直径，通常采用自下而上的气液固（VLS）方法生长。制备的一维纳米线可以通过成熟的工艺转移到任何基底，如柔性基板上，且目标基底和纳米线生长工艺之间具有良好的兼容性^[131]。此外，纳米线或纳米棒由于一维形貌的超高表面体积比，具有优于传统光子材料的光响应性能^[132]。如 TiO_2 纳米线（棒）^[133]、 ZnO 纳米线（棒）^[134] 和 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ 超晶格纳米线^[131]已成功用于视觉神经形态器件。其工作机制可以理解为纳米线表面氧分子的吸附-解离动力学，类似于生物突触中钙离子的流动和神经递质释放动力学。为了实现更逼真的视觉系统，香港科技大学范智勇研究团队^[112]构建了基于钙钛矿纳米线阵列的仿生视网膜和半球形仿生眼，与平面型光学器件相比，具有更大的视角。其中，钙钛矿纳米线用于模仿人眼的视杆细胞，通过将气相方法生长的高密度纳米线阵列组装在半球形多孔透明绝缘模板中，以模拟人类视网膜；离子液体电解质用作纳米线的前接触点，而液态金属线用作纳米线光电传感器的后接触点，模仿视网膜后面的神经纤维。该电子仿生眼具有灵敏度、检测限低和视野宽等优点。除了在结构上与人眼相似外，半球形人造视网膜中使用

的纳米线密度远高于人类视网膜的感光器，通过选用适当的接触策略，可以实现更高的成像分辨率。

③ 二维材料 具有独特原子层结构的二维材料，其自由电子的运动被限制在两个维度上，因而表现出许多独特的性质。与零维和一维材料相比，二维材料具有良好的器件缩放潜力，并与现有平面硅晶圆技术相兼容^[125]。继 2004 年发现石墨烯之后，其他二维材料，特别是过渡金属硫化物 TMDC 已成为当下研究的热点^[135]。2011 年，第一个具有超高开关比的单层 MoS_2 晶体管诞生，这引发了二维半导体晶体管研究的热潮^[136]。二维材料家族涵盖了包括半金属、直接和间接带隙半导体、绝缘体、金属、超导体、拓扑绝缘体和铁磁绝缘体在内的多种材料^[137]。二维材料中的每一层都通过共价键连接，表面没有悬挂键，相邻层之间的范德瓦尔斯力较弱^[138]。更重要的是，得益于二维材料独特的层状结构，载流子被限制在二维半导体薄片上，可以通过改变栅极电压来精确调节载流子浓度，甚至可以改变载流子类型，从而改变响应范围或响应度^[139]。单层或几层二维材料可以很容易地从块状晶体上剥离下来，然而，通过这种自上而下的机械剥离方法获得的二维材料薄片的形状、尺寸和厚度是不均匀的，这使得大规模生产仍然是主要挑战之一^[140]。最近，利用界面相互作用改进的机械剥离策略（如金辅助机械剥离法）有望克服这一挑战^[141]。相比之下，自下而上的化学气相沉积方法在生长单层二维材料方面更具优势^[142]。在二维材料家族中，石墨烯具有载流子迁移率高但光敏性差的特点；二维过渡金属硫化物，如 MoS_2 、二硒化钨 (WSe_2) 和二硫化铼 (ReS_2) 等二维材料带隙宽，具有很强的可见光吸收能力；黑磷具有空穴迁移率高、各向异性强、带隙可调 ($0.3 \sim 2\text{eV}$)、光耦合性强、光谱范围宽（从深紫外到红外波）等优点，但空气稳定性差^[143-146]。单层 MoS_2 是一种直接带隙半导体，具有高吸收系数和光激发下高效的电子-空穴产生效率，非常适合应用于光电器件^[147]。在此基础上，成功制备了基于单层 MoS_2 的光子增强型两端忆阻器^[148]。基于 MoS_2 固有的持久光电导和非易失性电阻开关等效应，成功模拟了光子突触的基本特性^[148,149]。基于 ReS_2 固有的光敏存储特性，通过光刺激调节突触权重，也可以实现模仿生物突触的行为，例如兴奋性突触后电流、PPF 和 LTP^[115]。此外，基于黑磷的突触晶体管也被报道可以用来模拟生物学习和遗忘的过程，并且在光电逻辑运算中表现出优异的性能^[122]。此外，二维材料不仅表现出良好的光电性能，还可以通过静电掺杂策略或使用多栅电极，从外部对器件沟道中的电势分布进行调制，从而实现器件的光敏性可调^[114]。其中，基于静电掺杂策略调节机器学习辅助下的光敏性视觉器件引起了研究人员的广泛关注。例如，香港理工大学深圳研究院柴扬教授团队^[150]开发了基于 MoS_2 光电晶体管的仿生视觉传感器，成功应用于自适应人工视网膜的模拟。通过将电荷陷阱态引入 MoS_2 的表面，使得在不同的光照条件下，可以定量地动态调节器件电导率和光敏性。所以，当光线强弱变化时，只需要改变栅极电压就能调节感光元件的灵敏度，使其具有视觉适应性，实现了高达 199dB 的宽感知范围并增强了图像对比度。维也纳理工大学的 Lukas Mennel 研究团队^[114]利用 WSe_2 光电二极管构建了神经网络光电图像传感器阵列，实现了超快机器视觉成像。将原本为计算部分的人工神经网络算法集成到了硬件本身的特性上面，这样传感器阵列兼具图像感知和处理的功能，避免了数据迁移并减小了能耗和时延。阵列中每个光电二极管的光敏性都可以通过栅极电压进行调节，因此，无须将光学图像转化为数字信号便能够

实现实时的图像采集和运算。进一步优化器件结构，通过引入浮栅型器件来存储传感器的状态，这样可以实现感知、计算、存储为一体的高效率集成芯片，有助于进一步提升图像处理效率。

④ 异质结 在用于光子突触的核心材料中，由二维材料构建的二元或多元异质结具有光电流大、量子效率好、光响应快等独特优势^[75,76,151-154]。基于栅极可调的层间电荷转移/交换，具有无缺陷界面的范德瓦尔斯异质结可以保持较高的电子迁移率，并表现出典型的光响应特性^[155]。例如，研究人员在石墨烯-单壁碳纳米管异质结中观察到了 STP 和 LTP 行为，这是此前在纯碳纳米管器件中未曾观察到的现象^[156]。基于氮化硼/二硒化钨 (BN/WSe₂) 异质结的栅极可调光响应特性，可以模拟视网膜细胞的神经生物学功能^[120,121]。此外，还可以构建阵列式人工视觉系统，通过调整每个像素的栅极电压，实现可重构的视觉传感器及其同步图像传感和处理功能。上述研究证明了该人工视网膜本身就可以作为卷积神经网络用于图像识别，为今后卷积神经网络视觉传感器的发展提供了参考。通过机器学习对基于范德瓦尔斯异质结的视觉神经形态器件进行深入研究，可以构建基于 BN/WSe₂ 异质结的人工视觉神经网络^[121]，用于模拟人类视觉系统的颜色识别功能（类似于色盲测试）。光电突触器件直接采用光信号对器件的突触权重进行调控，将光信号探测与突触功能集于一身，极大简化了人工视觉系统的结构，降低了信息在不同器件之间传递导致的时间延迟和能耗。这种结合光子和电子的突触器件在构建神经形态视觉系统方面具有广阔的应用前景。目前，绝大多数光电突触器件仅具有单向光响应，仍需要通过光信号和电信号的耦合才能实现可重构的兴奋性和抑制性突触行为。因此，开发一种双向光响应的突触器件以实现全光调控突触行为有助于推动低功耗突触神经网络的发展。北京大学张锦院士团队^[157]开发了一种基于茈萘石墨炔 (Pyr-GDY) / 石墨烯 / 硫化铅 (PbS) 量子点垂直异质结构的晶圆级两端全光调制突触器件。其中 Pyr-GDY 和 PbS 量子点诱导的光栅效应使得该器件具有双向光响应，器件在 980nm 和 450nm 光激发下可分别实现兴奋性和抑制性突触行为。在器件级模拟手写体图像识别中表现出较高的识别准确率和良好的容错能力。由于材料在宏观尺度上的良好均匀性，可以实现大规模阵列扩展，并用于构筑人工神经网络和人工视觉系统。基于该器件的人工视觉系统集成信息感知、存储、处理功能，在单一器件上实现了实时图像检测、原位存储和图像处理功能，避免了数据转换和传输带来的能量消耗和时间延迟。此外，该器件还表现出一系列逻辑功能和联想学习能力，可以显著增强神经形态视觉系统的信息处理能力。华中科技大学翟天佑教授团队^[158]验证了将具有 II / III 型异质结构的二硒化钼 / 二硫化钼 (PdSe₂/MoS₂) 用于视觉神经形态器件的可行性。通过电场调控 II / III 型异质结构的能带耦合类型，使其界面电场可逆翻转，实现了该器件在紫外到近红外宽光谱范围内的光响应正负连续可调，并打破了传统半导体异质结单极性光响应的物理限制。基于这种正负连续可调的光响应，通过将异质结器件配置成不同的卷积核，可以对包含宽光谱信息的遥感图片进行不同类型的卷积滤波处理，包括遥感图像的锐化、边缘增强等。该研究团队还进一步利用感算一体异质结传感器构建了宽光谱卷积神经网络，实现了对宽光谱图像的精确识别。

(2) 用于视觉神经形态器件的无机材料 / 结构 以铟镓锌氧化物 (IGZO)^[49] 和铟锌氧化物 (IZO)^[117] 为代表的氧化物半导体具有迁移率高、带隙大、光学透明度高、大面积均匀

性好等优点。其中，电离氧空位对光生载流子的产生和弛豫影响是用来模拟光子突触的主要机制。2019年，提出了基于Pd/MoO_x/ITO（ITO，铟锡氧化物）两端结构的神经形态视觉器件^[119]。基于光生电子诱导氧化物在高低阻态间切换的机制，该器件实现了紫外光传感、光触发的非易失性和光调谐突触行为。基于该器件的阵列实现了图像的感知/预处理和记忆功能，提高了后续图像处理任务的效率和准确率。

（3）用于视觉神经形态器件的有机材料/结构 有机材料具有柔韧性、适应化学设计^[50,90]并兼容大面积印刷方法等优势^[24,159]。在有机场效应晶体管中，半导体沟道与电介质之间的界面效应对器件的光敏性有显著影响，可以用来模拟光子突触的行为^[160,161]。然而，传统有机场效应晶体管的工作电压高、能耗大，阻碍了其在神经形态视觉系统中的进一步应用。为了解决这一问题，苏州大学张晓宏教授合作团队^[162]报道了一种用于神经形态视觉系统的全溶液、可打印的有机光电晶体管阵列，并演示了该阵列在仿生视觉领域的应用。通过引入肖特基接触，使得晶体管的操作电压与关态下电流大幅降低，并将功耗降低到每个事件约0.07fJ，该数值比之前报道的光突触器件降低了四个数量级以上，达到甚至低于人脑中突触的功耗水平（1~100fJ），其超低的暗电流也有效提升了器件的光电响应灵敏度。除了在单个器件上实现低功耗和高光敏特性之外，基于该阵列的人工视觉神经网络还实现了仿生视觉和图像学习等功能，在低功耗图像识别和增强方面都表现出出色的性能。

（4）视觉神经形态器件的应用 光子突触器件是发展宽波段、高效互联神经形态计算的关键。不同模式的光信号可以触发电探测器产生电压脉冲，这些电压脉冲作为突触前端输入并应用于突触晶体管以触发突触后电流。利用这种突触反应可以模拟人眼进行视觉辅助学习和颜色识别^[121]。此外，包含时空信息的突触响应也可以传递到终端运动/控制装置，实现对肌肉反射的模拟^[113]或致动器的光交互驱动^[124]。例如，利用有机光电突触作为光电探测器，可拉伸有机纳米线作为致动器，构建模拟神经肌肉功能的光交互人工神经肌肉系统^[113]。该自供电光电探测器产生的电压脉冲（由光信号触发）可用于驱动有机突触晶体管。经过识别处理，得到突触输出信息并用于人机交互。此外，该接口的光无线通信还可用于人工肌肉的光驱动。在另一个典型例子中，无机光电突触（掺杂TiO₂的纳米薄膜）可以被激活并用于驱动液态金属致动器^[124]。光电突触可产生增强性和抑制性突触后电位，触发液态金属液滴的振动行为，从而模拟生物肌肉纤维的扩张和收缩。这种新型的人工光电感觉系统在未来生物运动系统中具备光激发响应的潜力。

10.2.4 / 神经形态多感官系统研究进展

为了执行复杂且精准的任务，机器人必须配备多种传感器。通常，不同类型的传感器独立地感知外部信号，并将其转换为电信号后再进一步编码和传输。这种方法通常能够处理异步信息，但难以处理更复杂的信息，严重降低了系统的智能性^[163]。因此，感官信号的并行处理在新的计算范式中是至关重要的。如何对多个感觉神经元传递的外部感觉信息进行实时并行处理，并通过人工神经独立地对综合的感觉信息做出反应，仍然极具挑战^[164]。有鉴于此，研究人员提出采用以下策略将不同的神经形态器件集成到一个系统中。其中一种典型的

策略是数据融合，如触觉-视觉融合^[26,165,166]、触觉-嗅觉融合^[167]、多感官融合^[7]。联合稀疏编码和深度学习为多模态融合和特征提取提供了有效的方法^[168]。通过算法等手段对不同数据进行预处理，可以解决数据类型、维数和稀疏性不匹配等问题^[165]。多模态融合策略已被证明可以提高识别精度，并在应急响应中具有潜在的应用价值^[167]。然而，这种方法受限于传感器尺寸，传感器过于笨重和僵硬，无法与用户形成亲密接触以采集到高质量的数据^[165]。另一种方法是利用功能材料的固有特性，如压电特性、光电特性、温湿度传感特性、化学传感特性等。二维材料是极具前途的材料之一，特别是在光电性能方面灵敏度高、可靠性好，可以保持高质量的传感信号并有效简化系统集成的复杂性^[26]。

(1) 触觉-视觉融合系统 生物机械运动和视觉信息的关联分析是人脑的一种基本感知和认知能力，对于获取体感和视觉数据来模拟人工智能具有重要意义^[161,165]。众所周知，过度依赖视觉会产生问题。在动态环境中，光学遮挡和暗光线等因素往往严重影响图像识别的准确性^[165,167]。在缺乏连续视线的情况下，只有视觉信息可能会使机器人难以实现灵巧性操作，例如在灾难应急响应中搜索残骸^[169]。为了提高识别精度，可以将视觉数据和不同传感器捕获的其他类型信息相结合，进行数据融合^[163,168]。例如，触觉模式用于提供局部信息，视觉模式用于提供全局图像^[168]。尝试融合视觉和触觉来识别和表征物体的研究最早可以追溯到20世纪80年代^[170]。触觉感知辅助视觉传感器可以提取更多的特征和更详细的信息^[171]，从而提高物体识别、重建、抓取等能力^[172-175]。但视觉和触觉信号在格式、频率和范围上是不同的，且某些特征只能通过单一的感官模式获得（例如，物体的颜色只能通过视觉获得，而表面纹理、硬度和温度可以通过触觉获得）。因此，从两种模式和不同传感范围获得异步信息对多模态融合提出了巨大挑战^[163]。陈晓东团队^[176]开发了一种触觉-视觉融合的人工感觉神经元，其中光电探测器和压力传感器可以分别将外界的视觉和触觉刺激转化为电信号。来自这两个传感器的电信号通过离子导体传输到突触晶体管进行集成并转换成EPSC。根据双脉冲易化效应，连续的刺激会导致EPSC峰值的增大，这可以用来判断两个尖峰之间的同步程度。反过来，这个过程还可以帮助提供多维空间信息来控制神经肌肉连接或机械手进行动作感知、处理和反馈。该团队还开发了一种数据融合架构^[165]，该架构可以通过集成视觉数据和体感数据（由基于单壁碳纳米管的可拉伸应力传感器获取）实现手势识别，如图10-6（a）所示。使用卷积神经网络进行视觉信息处理，然后在特征层使用稀疏神经网络对体感数据进行融合与识别。在非理想条件下，例如在光线不足和曝光过度的环境中，该融合架构仍然可以保持图像识别的精度。

神经形态触觉-视觉融合系统的另一策略是利用材料内在的光敏特性来减小系统的集成度。如前所述，通过堆叠不同二维材料而形成的范德瓦尔斯异质结具有丰富的电学和光电特性^[138]，这些特性可用来模拟视网膜神经元的功能，或基于固有光敏特性来构建视觉神经形态系统。例如，将石墨烯与MoS₂结合，可以构建具有优异光学传感特性的异质结构。这种具有高光电灵敏度和连续可调光敏特性的异质结构是构建融合模式人工突触器件的先决条件^[75,76,154]。将摩擦电势与光子突触的光电导效应相结合，为模拟突触可塑性和多模态神经功能提供了一种主动式的方法。中国科学院北京纳米能源与系统研究所孙其君团队^[26]设计了一种具有机械和光学协同可塑性的机械-光子人工突触，它由基于石墨烯/MoS₂异质结的光电晶体管和

集成的 TENG 组成。通过摩擦电势控制异质结构中的电荷转移和交换，实现了与机械位移相关的可调谐光响应。通过对人工神经网络的仿真，在机械位移辅助下，该器件对图像识别的准确率提高到了 92%。此外，集成柔性 TENG 和 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 量子点浮栅场效应晶体管的人工多感觉神经系统也与这一策略相吻合。福州大学陈惠鹏团队^[166]利用了无铅钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 量子点作为感光活性材料，将柔性 TENG 与浮栅晶体管结合，构建了具有触觉和视觉双感知行为的人工多感知整合神经系统。模式识别结果表明，多感官融合识别的准确率明显高于单一感官识别，与生物系统的识别结果一致。在此基础上，该团队还设计并演示了 TENG 驱动的 3×3 像素人工光突触阵列，用于极端环境下各种物体的识别，并证明了该电路具有多感官集成的潜力。多感官集成可以有效提高图像信噪比、改善图像质量、提高模式识别精度，为实现混合模式交互、模拟复杂生物神经系统提供了一种有效的方法。上述研究对于促进交互式人工智能的发展具有重要意义。

(2) 触觉 - 嗅觉融合系统 除了视觉，触觉和嗅觉是动物进化出的另外两种关键自然能力。受自然界星鼻鼯鼠“触嗅融合”感知启发，中国科学院上海微系统与信息技术研究所陶虎研究团队^[167]在机械手上安装了一个仿星鼻鼯鼠的触觉 - 嗅觉传感系统，以演示在干扰存在时对物体的识别能力，如图 10-6 (b) 所示。该仿星鼻鼯鼠触嗅一体智能机械手融合了 MEMS 嗅觉、触觉柔性传感器阵列和多模态机器学习算法。机械手上的柔性传感阵列采用硅基 MEMS 气体传感器和压力传感器，具有高灵敏度和稳定性，通过触摸物体获得可靠的触觉和嗅觉信息。在机器学习的帮助下，可以提取有关被测物体的局部微形貌、整体轮廓、材质硬度、气味等关键特征。该研究团队还真实还原了人体被瓦砾石堆覆盖的场景，在此环境中对包括人体在内的 11 种典型物体进行识别，触嗅联觉识别准确率达 96.9%，较单一感觉提升了 15%。此外，针对在实际救援中存在的干扰气体或部分器件损坏等情况，通过多模态感知互补和神经网络的快速调节，该系统仍可以保持良好的准确率 ($> 80\%$)。与视觉相比，触觉 - 嗅觉融合策略为黑暗或受阻空间中的信息识别提供了解决方案，并且其输入数据量相对较小、对计算资源的要求更小、识别速度更快，这对救援至关重要。

(3) 多感官融合系统 由于世界是多模态互联的，人们通过感知、理解以及从周边多模态信息中联想和学习来适应周围环境。视觉、触觉、听觉、嗅觉和味觉在人类多感官神经网络中联合协作，促进了跨模态整合、识别、意识等更高的认知功能，从而使人们准确评估和充分理解多模态世界。为了使机器人的感知更接近人类，迫切需要具有先进感知功能和多模态环境信息处理功能的人工多感官系统。通过集成多感官仿生系统（包括人工视觉、触觉、听觉、嗅觉和味觉传感器）并和神经网络进行数据融合，可以轻松实现跨模态学习^[7]，如图 10-6 (c) 所示。在此过程中，利用分布式传感器来检测多模态物理刺激，并将信息转换为电位变化；尖峰编码器用于将电位变化编码为光学尖峰；光忆阻器用于解码、过滤和记忆这些信息；人工神经网络用于关联和学习跨模态信号。最终，实现多模态信息的感知、编码、传输、解码、滤波、记忆、识别等，还可以在硬件和软件层面融合多感官数据。通过跨模态学习，该系统能够对多模态信息进行跨模态识别和成像，例如在手写输入时可视化字母，识别多模态视觉、嗅觉、味觉信息，或在听到描述时对从未见过的图片进行成像。多感官神经网络为机器人感知提供了一种非常有前途的方法。

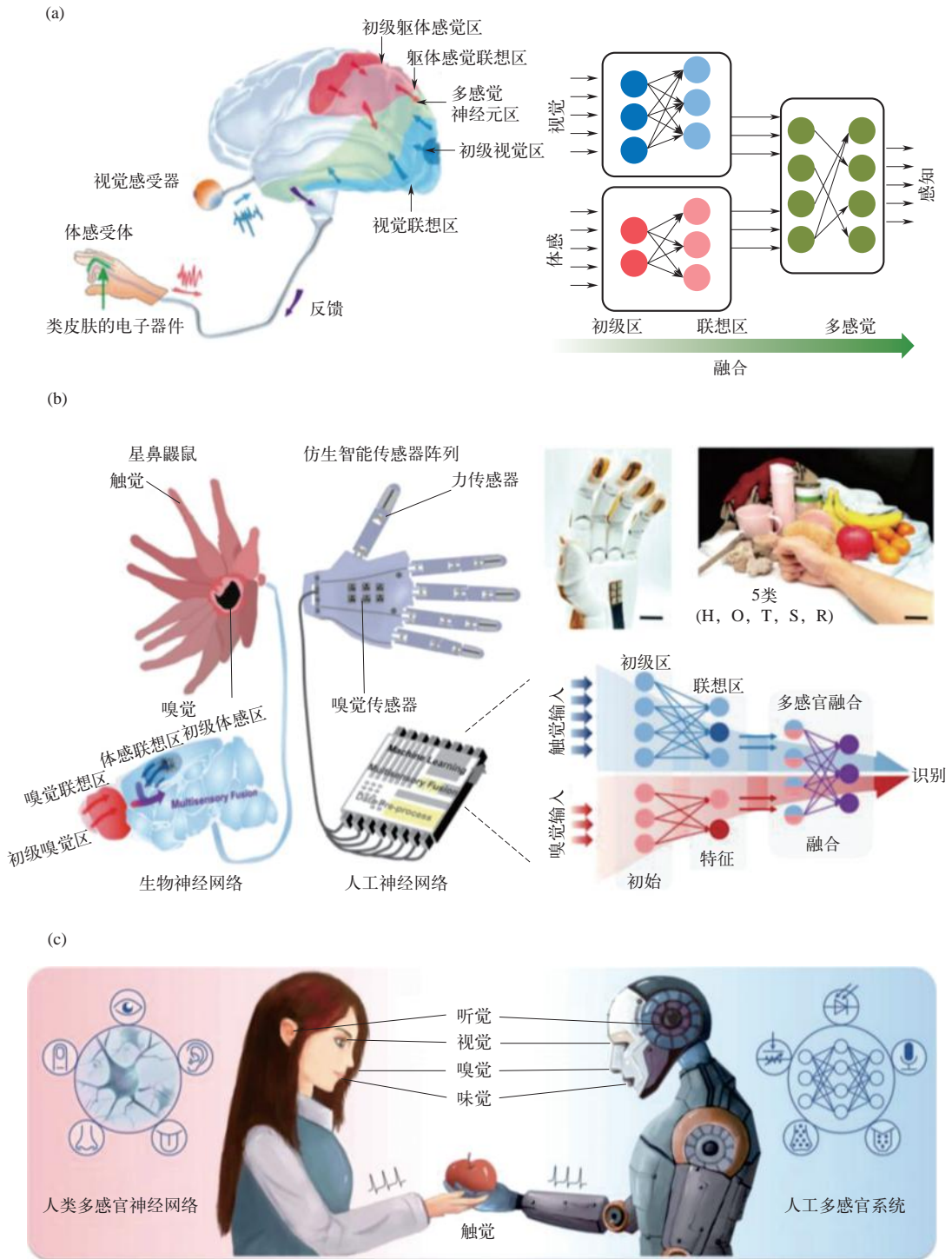


图 10-6 神经形态多感官系统

(a) 触觉 - 视觉融合系统^[165]; (b) 触觉 - 嗅觉融合系统^[167]; (c) 多感官融合系统^[7]

自 2019 年起，国家自然科学基金委员会每年都会发布“后摩尔时代新器件基础研究”重大研究计划项目指南，针对后摩尔时代芯片技术的算力瓶颈，提出包括“超越经典冯·诺依曼架构能效的机制”在内的核心科学问题，以探寻计算与存储融合的机制与方法，并结合新型信息编码范式，实现新型计算架构，突破冯·诺依曼架构的能效瓶颈，并建议以“生物启发的新原理器件”和“新架构与设计方法”等为研究方向，探索模拟生物神经细胞行为与功能的新机制、新材料，研制受生物启发的新原理器件或者功能单元原型，以及研究突破冯·诺依曼能效瓶颈的新型计算架构、存储架构及其设计方法学。此外，重点支持包括“高精度、高能效神经形态新原理器件与网络”在内的相关研究，支持研究生物启发的具备时空复杂信息处理能力的神经形态器件及神经网络。该指南的发布，很大程度上促进了我国在相关领域学术研究的发展。通过 Web of Science 搜索分析，从 2013 年至今，我国在神经形态（类脑）器件发文量占比超过 30%，其中，中国科学院、南京大学、清华大学、华中科技大学、复旦大学、北京大学等单位贡献接近一半。自 2020 年开始，我国在相关领域的每年发文量达到 200 篇以上，并占据主导地位，如图 10-7 所示。

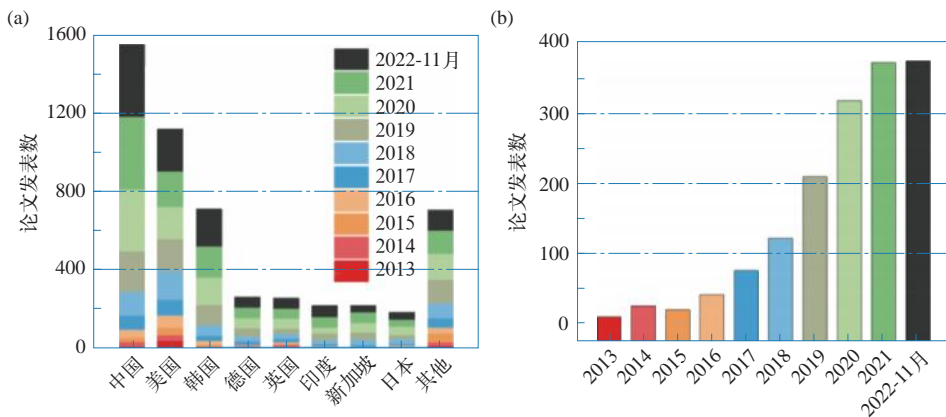


图 10-7 近 10 年 (a) 各国和 (b) 我国在神经形态器件领域的论文发表数量

① 器件的基础创新是微电子产业发展的基石。《中国科学基金会》期刊在 2020 年提出未来 5 ~ 10 年微电子学科中有关“神经形态计算”方向的发展建议^[177]。提出注重神经形态器件与集成技术的研究，揭示材料物性与神经形态器件特性的内在关联，探究神经形态器件多场运输机理与调控机制。关注类脑芯片与智能系统研究，掌握器件非理想因素对智能系统的

影响规律，优化材料-器件-电路-架构协同设计方法，创新脑启发的新原理神经网络与算法，以及探索新型材料和器件，对推动神经形态器件的发展都至关重要。例如，忆阻器型神经形态器件包括氧化还原、相变、磁化、铁电极化等工作机制，并主要由介电材料来决定；晶体管型神经形态器件通过选取适当的半导体材料来降低关断电流，可以有效提高能量效率、迁移率，以及对某些外部刺激的灵敏度和选择性^[178]。

② 1971年，加州大学伯克利分校的蔡少棠教授首次提出了忆阻器的概念^[179]，到2008年，惠普实验室基于 TiO_2 首次制备出忆阻器^[180]，掀起了忆阻器的研究热潮。忆阻器具有结构简单、体积小、功耗低等特点，并且具有很好的执行存储甚至处理信息的功能，有望成为实现突触和神经元功能最理想的基础器件单元。目前，已发展出电阻随机存取存储器（RRAM）、铁电RAM（FeRAM）、相变RAM（PCRAM）、磁性RAM（MRAM）等类型。2013年，北京大学和南方科技大学等单位^[181]通过堆叠多层 $\text{Pt}/\text{HfO}_x/\text{TiO}_x/\text{HfO}_x/\text{TiO}_x/\text{TiN}$ 设计出基于氧化物的RRAM神经形态器件，通过施加数百个相同的脉冲逐渐调制数百个电阻状态，并成功地将每个峰值的能量消耗降低到亚pJ状态。此外，模拟了人脑初级视觉皮层中用于方向（或边缘）检测的视觉系统。2020年河北大学等单位^[182]通过脉冲激光沉积技术制造了基于二维SnSe的薄膜FeRAM神经形态器件，通过逐渐切换铁电SnSe层的极化来实现Au/SnSe/NSTO结构的连续可调电导。该器件可以模拟包括尖峰时序依赖可塑性、短期可塑性和长期可塑性的生物突触功能。2013年，华中科技大学^[183]制造了基于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 内在相变的PCRAM神经形态器件，可以在结晶相和非结晶相之间可逆地切换。非结晶相显示出无序引起的高电阻率，与结晶相的低电阻率形成对比。通过在500ns~50ms的不同时间窗内应用程序化的突触前端和突触后端尖峰脉冲对，展示了四种尖峰时序依赖可塑性形式。2021年，北京航空航天大学和中国科学技术大学等单位^[184]制备出一种基于具有CoFeB/W/CoFeB复合自由层结构的垂直各向异性磁隧道结的纳米级自旋转矩MRAM神经形态器件。其隧穿磁阻大于200%，通过自旋转移转矩开关可以实现忆阻行为。自由层中的强畴壁钉扎效应保留了忆阻态。该器件成功模拟了尖峰时序依赖可塑性和无监督方式执行手写模式识别的尖峰神经网络。此外，二维层状材料具有高迁移率、克服短沟道效应和尺寸减小的能力，在下一代半导体材料中显示出巨大的潜力，例如南京大学等单位^[185]在2018年制备了由石墨烯/ $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ /石墨烯组成的范德瓦尔斯异质结构的忆阻器，具有基于氧离子迁移的良好传导通道和开关机制。

③ 晶体管中沟道电导受栅极电压调控，因而晶体管神经形态器件的非易失性一般来源于栅极介质材料。自1996年加州理工大学Carver Mead课题组^[186]提出的第一个应用于仿生突触的电子器件的浮栅晶体管以来，目前，除浮栅结构以外，神经形态器件还发展出电荷捕获、铁电、相变等类型。浮栅晶体管具有大的开关比和可控的沟道电导。2020年，南京大学^[187]提出基于IGZO和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ITO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 栅极电介质堆叠的浮栅突触晶体管，用于神经形态计算。负/正脉冲分别导致突触权重的增强/抑制。2018年，中国科学院物理研究所^[51]利用 WO_3 的电解质门控晶体管提出了一种电荷捕获型的突触器件结构，捕获的电荷提供了额外的电场，导致了可调节的沟道电导，以模拟生物突触的离子调制过程。铁电型晶体管的沟道电导可以通过铁电绝缘体中极化态的调制逐渐控制。2020年，西安电子科技大学等单位^[188]报道了由

超薄铁电 HZO 和二维 WS_2 制成的突触晶体管，该器件实现了大记忆窗口，同时可以很好地模拟突触权重的增强 / 抑制、尖峰速率可塑性等生物突触功能。2019 年，中国科学院物理研究所和首都师范大学^[62]报道了通过电解质门控实现 SrFeO_x (SFO) 外延薄膜的可逆拓扑相变。通过利用连续的拓扑相变，用离子液体门控的 SFO 薄膜构建了一种突触晶体管，并实现了突触权重的抑制和尖峰时序依赖可塑性。2020 年，该团队^[189]又展示了一种基于 VO_2 薄膜的新型突触晶体管，通过门控诱导的质子化和去质子化，实现了各种 H 掺杂相之间的可逆相变。 VO_2 突触晶体管利用具有各种氢掺杂浓度的非易失性多级电导状态，成功地模拟突触权重可塑性和尖峰时序依赖可塑性等基本突触功能。

④“基于单一传感层的多感知融合新原理器件”作为 2021 年度“后摩尔时代新器件基础研究”项目指南的重点支持项目之一，要求实现温度、光电、辐射热、压力等至少四种典型传感模态交叉融合。2020 年，之江实验室在 *Science* 发表包括“智能计算如何使智能机器成为可能”在内的 10 大科学问题，收集外部刺激的传感器是智能机器的重要组成部分之一。人工感知学习系统通常采用传感器和神经形态器件结合的策略。传感器负责感知外部刺激并将其转化为电信号，然后传递给神经形态器件。2018 年，南开大学^[24]等单位通过碳纳米管和金电极构成的压阻式传感器与环形振荡器和离子凝胶晶体管结合构建人工触觉感知系统，压力传感器作为感受器提取触觉模式的时空特征以提高识别精度；2020 年，中国科学院宁波技术研究所、宁波大学等单位^[190]通过涂有 Ag/ITO 层的微结构 PDMS 膜构建的电子皮肤器件和基于壳聚糖的电解质门控 ITO 神经形态晶体管结合构建了人工触觉感知系统，具有感受伤害和压力解码能力；2019 年，香港理工大学^[119]设计并构建了基于 Pd/MoO_x/ITO 结构器件的人工视觉感知系统，该器件具有紫外光感应、光触发的非易失性和易失性电阻切换及光可调突触行为，并通过阵列结构，演示了图像传感、图像记忆和实时预处理功能；2020 年，中国科学院宁波技术研究所、宁波大学等单位^[191]通过多功能淀粉基生物多糖电解质门控光电协同耦合 IGZO 神经形态晶体管构建了人工视觉感知系统，在光刺激下表现出长期记忆行为；2022 年，中国科学院微电子研究所和复旦大学等单位^[192]采用异质集成构建了具有热响应特性的压力传感器和 NbO_x 忆阻器，通过解耦输出脉冲的频率和振幅，可以从融合信号中获得独立的压力和温度信息，成功地模拟了人体躯体感知系统的多模态信息感知的能力。

⑤自 2015 年起，清华大学^[193]成功研制了面向人工通用智能的新型类脑计算芯片“天机芯”。利用第三代“天机芯”，在无人驾驶的自行车上演示了多种算法和模型的同时处理，实现了实时目标检测、跟踪、语音控制、障碍物回避和平衡控制。2020 年，浙江大学联合之江实验室共同研制成功了我国首台基于自主知识产权类脑芯片的类脑计算机，包含浙江大学研制的达尔文 2 代类脑芯片 792 颗，支持 1.2 亿个脉冲神经元、近千亿个神经突触，同时它也是目前国际上神经元规模最大的类脑计算机。自 2017 年开始，国内涌现了一批以灵汐科技、知存科技、闪亿半导体、中科神经形态等为代表的神经形态计算芯片领域的初创企业，致力于神经形态计算芯片、服务器、软件工具链等技术研发。得益于高校机构和企业不断的技术累积和迭代，中国在神经形态芯片领域的研发能力已处于全球领先水平。

人类体感系统由生物刺激受体、传递神经元和突触组成，如图 10-8 (a) 所示。2019 年，作者团队^[23]提出了一种将基于压电聚合物的压电纳米发电机和基于石墨烯的电解质栅控晶体管结合在一起的压电石墨烯人工感觉突触，它包括传感、传输和处理单元，如图 10-8 (b) 所示。与传统的人工感觉神经元相比，压电势很容易为突触器件提供动力。同时，压电势将外部应变的时空信息（即应变幅度和持续时间）与突触后电流相关联，如图 10-8 (c) 所示。

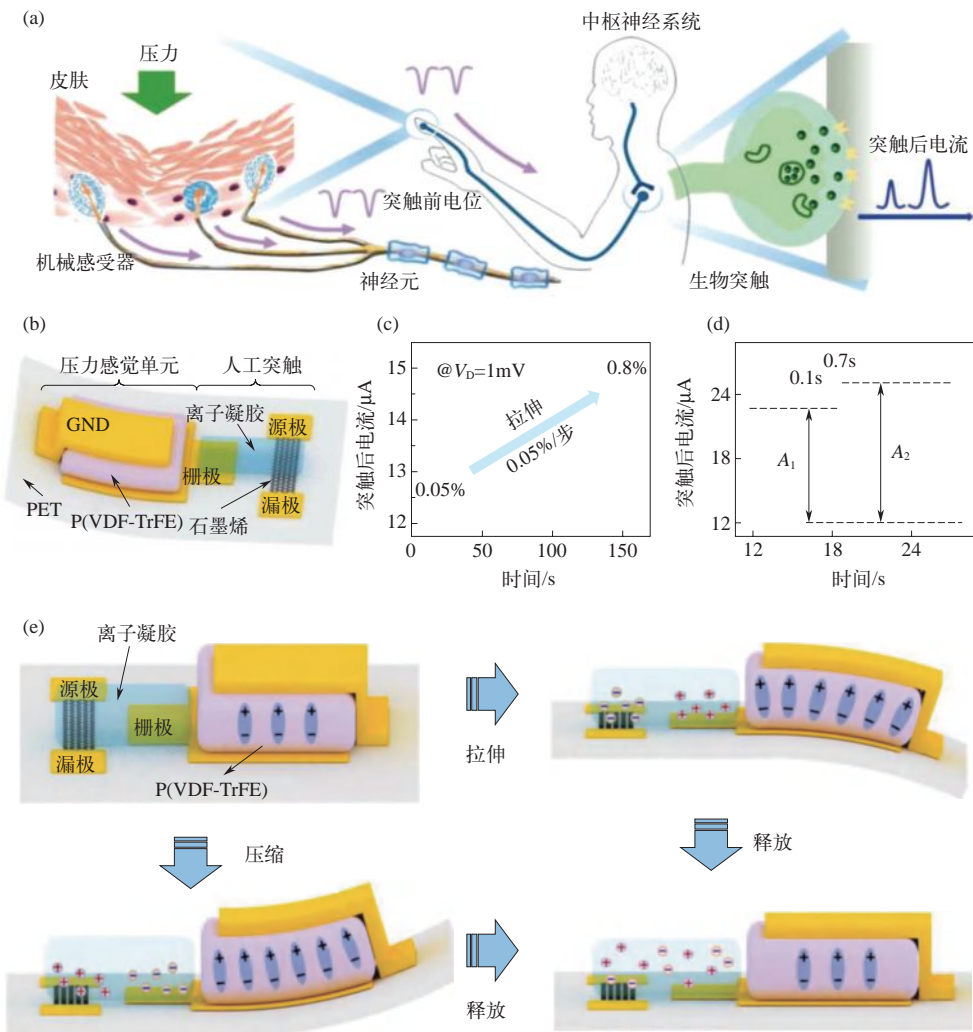


图 10-8 压电石墨烯人工感觉突触^[23]

(a) 生物感觉神经系统；(b) 压电石墨烯人工感觉突触示意图；(c) 不同应变刺激触发的突触后电流；
(d) 双脉冲易化效应；(e) 压电石墨烯人工感觉突触工作机制

因此，突触权重通过人工传感系统中的应变脉冲进行了有效调制，证明了神经元突触的典型特性，例如增强、抑制、尖峰时序依赖可塑性和双脉冲易化效应，如图 10-8 (d) 所示。其工作机制如图 10-8 (e) 所示，压电聚合物中的偶极子在材料发生形变时重新排布，产生压电势，用来模拟机械感受器。介电层中的离子在压电势的驱动下迁移形成双电层，从而调节石墨烯沟道的电导，并产生突触后电流响应。机械激励引起的压电极化与半导体的传输特性之间的相互作用，赋予了突触后电流外部脉冲的时空信息。凝胶中独特的离子响应行为和石墨烯界面的强离子、电子耦合现象满足了神经仿生和生物化学传感的需要。多感知反馈可以在神经网络之间建立起动态时空逻辑关系。这是感知突触不同于经典的传感器而独具的神经形态计算特性。作为空间分辨的基本性能，器件对于不同信号源的输入有不同的响应。对于不同顺序的刺激脉冲，器件的响应程度也不同，以实现时间分辨的基础。同时，此人工突触还展示了分别对应于压缩应变和拉伸应变的逻辑关系，这是未来构建更加复杂和多功能的大规模人工神经网络的基本单元，实现并行知觉计算系统的基础。

10.4.2 机械突触可塑性（摩擦电式人工突触）

模拟突触可塑性以实现复杂的认知功能和适应性行为对于神经形态计算和人工智能的发展至关重要。为了在神经形态系统中实现可比的、多功能的和主动的认知复杂性，迫切需要更可行的突触可塑性策略，例如机械行为调控下的突触可塑性。作者团队^[68]在 2019 年提出了一种基于摩擦电子学浮栅晶体管的多功能机械突触可塑性神经形态触觉器件，实现了通过机械摩擦行为来调节浮栅晶体管的突触可塑性。该摩擦电式神经形态触觉器件由基于 TENG 的机械感受器和 MoS₂ 基浮栅突触晶体管组成，如图 10-9 (a) 所示。机械位移可以诱导摩擦电势与浮栅突触晶体管耦合，触发突触后电流信号，调节突触权重，以主动、交互的方式实现机械可塑性。图 10-9 (b)、(c) 分别是单一位移脉冲刺激下的机械可塑性突触晶体管的电流信号及其相应的工作机制。基于浮栅电荷俘获机制，该系统可以通过机械位移控制实现 STP 和 LTP。摩擦电势诱导的 MoS₂ 沟道中的载流子可以被金纳米颗粒浮栅层捕获，并通过隧穿层逐渐衰减回去，以模仿神经递质的传输过程，电荷载流子的去捕获过程能够实现潜在的长期可塑性，这对学习和记忆至关重要。根据浮栅器件的 LTP 行为，还构建了简便的人工神经网络，可以通过机械可塑性实现神经形态逻辑开关，如“与”门、“或”门的运算，而不需要复杂的 CMOS 电路，如图 10-9 (d) 所示。这种机械突触可塑性神经形态器件为构造机械行为衍生的神经形态装置提供了有利的候选方案，以克服冯·诺依曼瓶颈并执行高级突触行为。

此外，作者团队还提出了一种基于 MoS₂ 的摩擦离 - 电晶体管 (iontronic transistor)，如图 10-10 (a) 所示，利用机械位移产生的摩擦电势来调控 MoS₂ 双电层场效应晶体管的载流子传输能力。首先，通过 TENG 产生的摩擦电势与离子凝胶双电层的耦合^[194]，将机械位移与二维半导体晶体管的沟道电流联系起来，是摩擦纳米发电机在摩擦电子学领域的重要补充 (即摩擦离 - 电器件, triboiontronics)。通过不同制备方法得到不同厚度的 MoS₂ 材料，研究不同制备方法下的 MoS₂ 场效应晶体管的基本电学性能。由于 MoS₂ 的宽带隙和原子层厚度，可

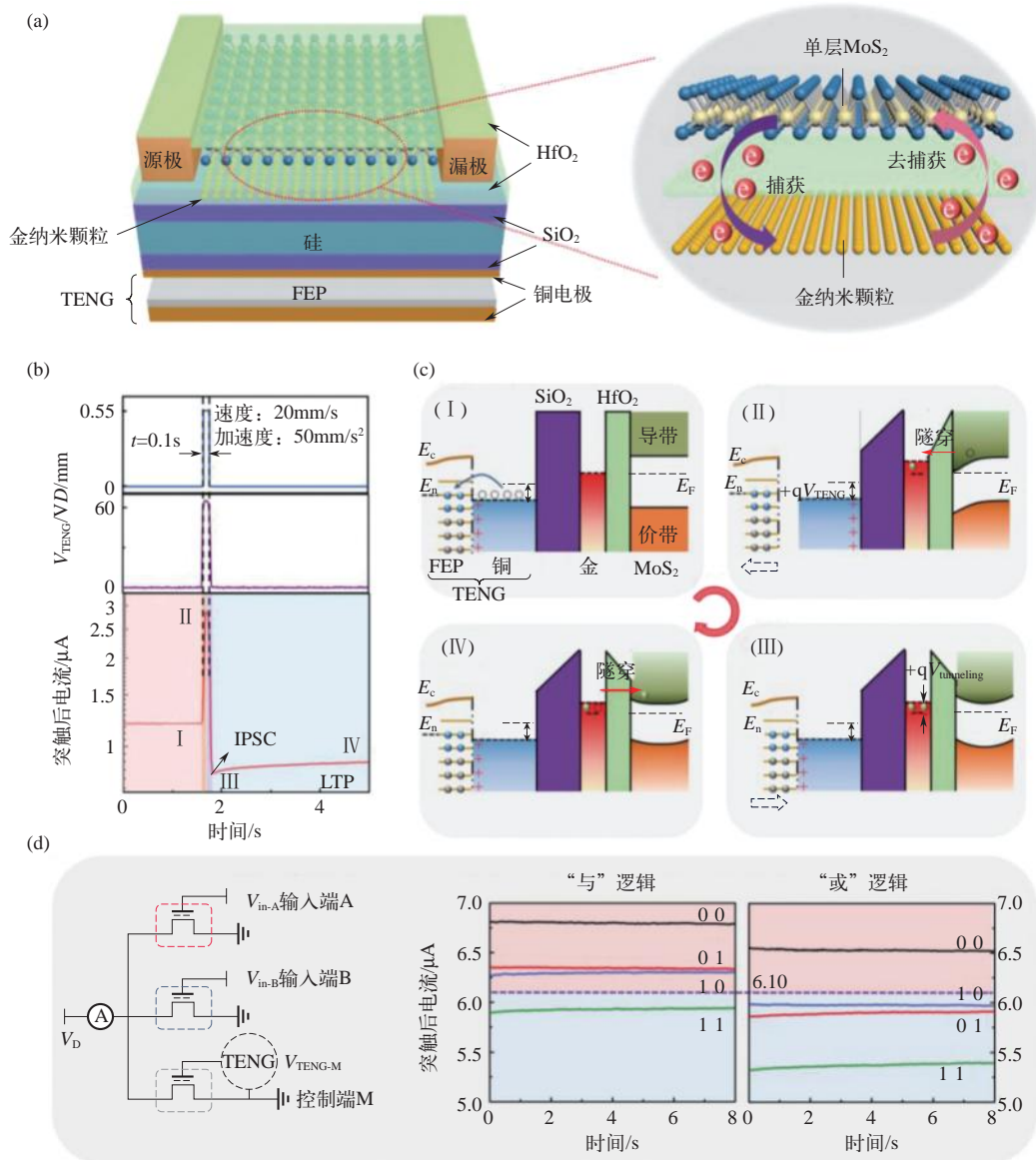


图 10-9 机械塑性摩擦电子浮栅神经形态晶体管^[68]

(a) 摩擦电子浮栅神经形态晶体管示意图；(b) 单一位移脉冲刺激下的机械可塑性突触晶体管的电流信号；
(c) 工作机制；(d) 机械可塑性实现神经形态逻辑开关

以改善沟道中载流子的传输特性，以及实现具有高开关比的摩擦电场效应晶体管。在各种栅极电介质中，因为离子凝胶的高比电容特性，因此可以降低晶体管的工作电压，进而降低晶体管的功耗。另外，作者团队还通过质子导体演示了一种摩擦离-电 MoS₂ 晶体管^[108]，该晶体管由质子导体栅控的 MoS₂ 晶体管和工作在滑动模式下的 TENG 耦合而成。TENG 的机械位移产生摩擦电势驱动质子在电解质/半导体界面的快速迁移和聚集，从而形成双电层来有效调节晶体管沟道中的电子输运。图 10-10 (b) 详细解释了基于 MoS₂ 的摩擦离-电晶体管在耗尽、平带、积累模式下的电荷转移机制和能带图。图 10-10 (c) 显示了离子凝胶调控的

MoS₂ 摩擦离 - 电晶体管工作在耗尽模式和积累模式下的典型的传输特性曲线 (I_D - D)。通过耦合 TENG 进行机械位移调控, 得到的摩擦离 - 电晶体管的开关比 (高达 7 个数量级) 可以与传统的门控晶体管相比拟。与 SiO₂ 介电层器件相比, 基于 MoS₂ 的摩擦离 - 电晶体管的品质因数, 如阈值位移 (D_1) 和摩擦亚阈值摆幅 (SS_1) 等, 均优于前者, 如图 10-10 (d) 所示。另外, 通过对器件进行包覆, 可以有效地降低该摩擦离 - 电晶体管的栅极漏电流, 这为下一步在实现触觉感知和性能优良神经形态器件的制备方面打下了坚实的基础。作者团队提出的摩擦离 - 电晶体管也可以应用于不同类型的半导体材料, 如无机半导体、有机半导体、氧化物半导体、相变材料、铁电材料、异质结等。

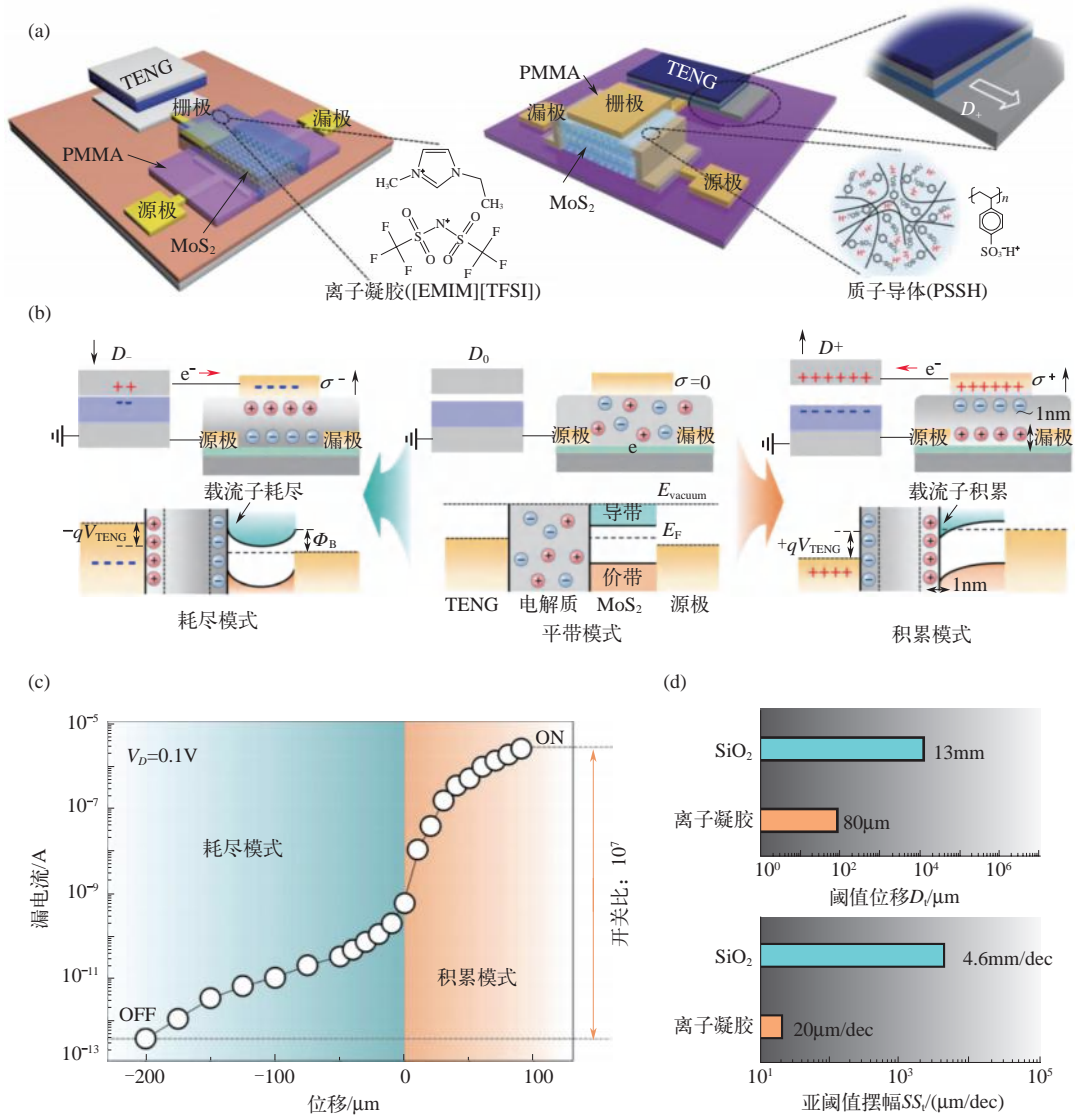


图 10-10 基于 MoS₂ 的摩擦离 - 电晶体管 [108,194]

(a) 基于离子凝胶和质子导体的摩擦离 - 电 MoS₂ 晶体管示意图; (b) 工作机制;
(c) 转移曲线; (d) 性能对比

基于高性能的 MoS_2 摩擦离 - 电晶体管, 作者团队^[25] 在 2021 年提出了一种接触起电激活的人工传感神经元。人工传感神经元包括基于 TENG 的自激活元件和模拟人类感知系统功能的突触晶体管, 器件结构如图 10-11 (a) 所示。根据接触起电和电荷转移, 机械动作产生的摩擦电信号可以有效地激活突触晶体管, 产生兴奋性突触后电流。单个机械动作激活的突触晶体管的衰减时间相对较长, 在几十毫秒量级, 预示着未来可以对学习或记忆行为进行模拟, 如图 10-11 (b) 所示。通过设计不同结构的自激活元件, 赋予人工传感神经元以自适应能力, 可以实现对位移、压力和触摸等外部刺激的时空信号的识别。由于 TENG 替代了栅极电压源的供应, 利用离子凝胶电介质及薄层 MoS_2 等出色的电学性能, 接触起电激活的人工传感神经元的能量消耗可以显著降低至 11.9fJ , 接近生物突触的能耗。接触起电激活的人工传感神经元也能够建立动态逻辑并识别外部动作的频率。接触起电激活提供了一种有效的通用方法, 可以轻松地从周围环境中收集随机的和分布式的机械能, 从而有望更有效地解决神经形态传感网络中的无序和模糊问题。这项工作为下一代仿生电子产品、低功耗神经形态器件、交互式电子假肢甚至神经机器人的发展, 提供了非常有前途的解决方案。

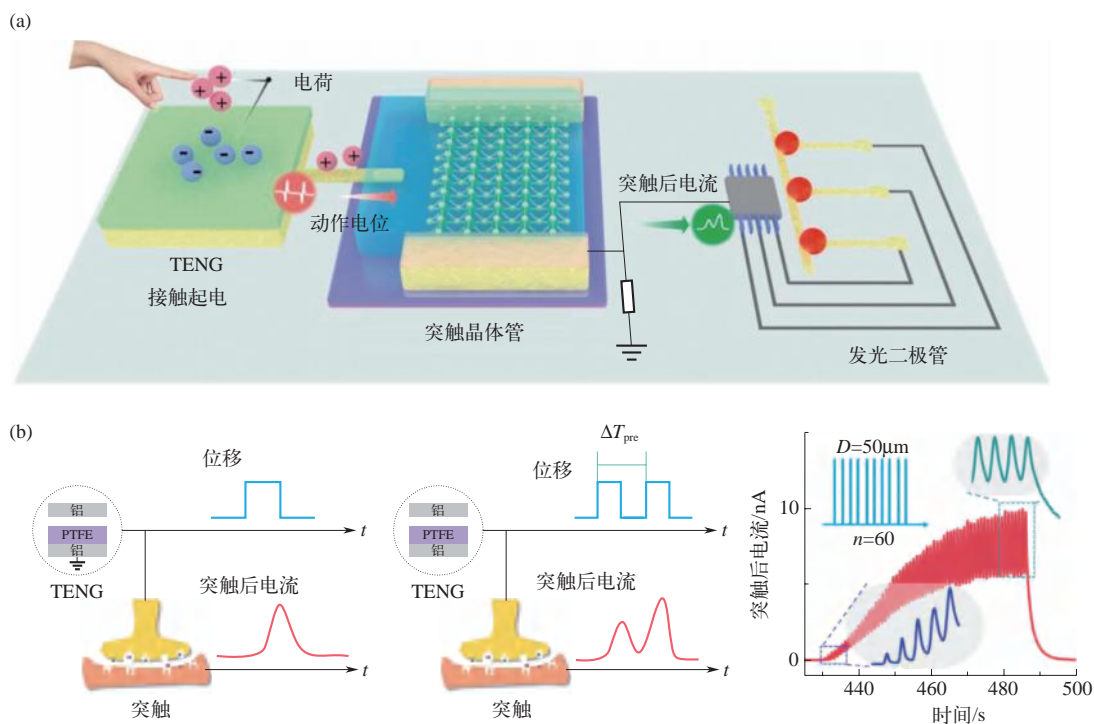


图 10-11 接触起电激活的人工传感神经元^[25]

(a) 接触起电激活的人工传感神经元的示意图; (b) 突触可塑性

10.4.3 / 机械 - 光电多模态人工突触

生物的机械运动 (如触摸、迈步、握手、挥手、眨眼) 在日常生活中普遍存在, 它们可用作电子器件或人工突触器件的触发交互信号或机械刺激信号。高等动物视网膜中的光感受

器细胞在提取视觉信号方面起着关键作用。作者团队^[26]提出了基于石墨烯/MoS₂范德瓦尔斯异质结光电晶体管的机械-光电多模态人工突触，该器件具有机械和光电协同作用的突触可塑性。如图 10-12 (a) 所示，该机械-光电人工突触包括一个基于石墨烯/MoS₂ 异质结的光电晶体管和一個接触分离模式的 TENG。TENG 的机械位移产生的摩擦电势可以有效地驱动突触晶体管。机械位移和光信号共同贡献了石墨烯和 MoS₂ 之间的光生载流子的跃迁机制。通过控制石墨烯和 MoS₂ 层之间的电荷转移，摩擦电势还可以有效调节光电突触的行为，如突触后电流、光电导特性和光电灵敏度等。在机械位移和光脉冲的协同效应下，该器件实现了包括长期记忆和神经促进作用在内的光子突触可塑性，如图 10-12 (b) 所示。在机械-光电人工突触中也容易实现光子编程和机械擦除过程。除了实现器件级的突触功能之外，该研究还进一步构建了人工神经网络，实现了借助机械突触可塑性来改进图像识别的准确率，最大识别率可以达到 92%，如图 10-12 (c) 所示。该研究报道的机械-光电人工突触提供了一种实现双模态突触可塑性的有效方法，这是一种通用的突触可塑性策略，可以扩展到不同类型的材料和器件，例如，基于界面功能化电荷陷阱层的存储器件、浮栅光电晶体管、离子（质子）栅控晶体管等。该研究也为多功能和交互式神经形态器件的发展奠定了基础。

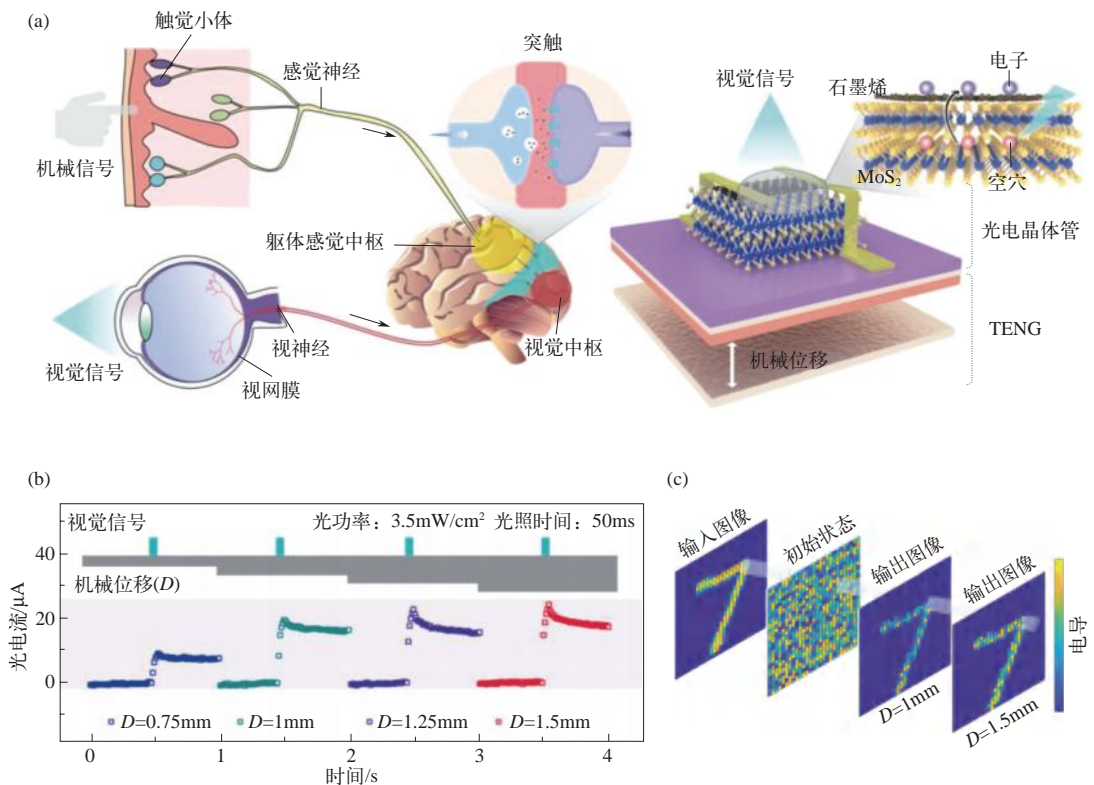


图 10-12 机械-光电人工突触^[26]

(a) 生物触觉-视觉系统和机械-光电人工突触；(b) 在光照和机械位移协同作用下的光电流；
(c) 基于机械-光电人工突触进行图像识别的人工神经网络的模拟

利用“传感器+突触器件”的仿生交互式神经形态器件和系统模型，实现并行感知、存储和计算的协同融合功能，是一种突破冯·诺依曼瓶颈、构建后摩尔时代新型电子器件的有效途径，相关研究如旭日初升，又荆棘满路。不同类型的传感器和突触器件协同融合时的尺寸、功耗、稳定性和兼容性、多耦合信号的解耦和串扰以及片上集成等问题都急需解决。对交互式神经形态器件的未来发展路线进行定位和展望，其未来发展高度取决于对传感器、神经形态器件和相关兼容算法的集成。

① 在材料层面，主要有两个研究方向：一是探索材料的生长条件和改性过程，以改善材料的物性和界面质量；二是探索具有独特性能的新材料。此外，大面积均质新型纳米材料的制备仍然是一个挑战。相应的材料制备工艺也需要进一步优化，以实现各种传感器和突触器件的集成。对于通过自下而上的合成或生长方法制备的材料，可以采用材料改性的方法，如组分调控、掺杂和表面改性，来改善材料的性能和稳定性。石墨烯是采用自上而下的机械剥离方法获得的典型二维材料。通过结合自下而上的转移、堆叠、拼接技术，为器件结构提供了一种可自由设计的解决方案。范德瓦尔斯异质结也可以通过 CVD 生长得到^[195]。这种异质堆叠技术也可以扩展到其他维度的材料，如量子点/二维异质结、纳米线/二维异质结、有机/二维异质结等。此外，该策略与平面硅晶圆技术兼容，通过利用改性界面的相互作用，结合 CVD 生长^[196]、脉冲激光沉积 (PLD)^[197]、原子层沉积 (ALD)^[198]、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)^[199]、金辅助剥离^[141]、晶片间键合与激光辅助键合^[200]、卷对卷转移^[201]等技术，为器件的大规模制备和与集成电路技术兼容提供了可能性。此外，借助软件模拟和机器学习预测新材料的性能，也是开发神经形态器件所需材料的一个全新且重要的方向。针对神经形态器件的鲁棒性，寻找实用的界面钝化材料来保证材料的稳定性也是非常必要的。

② 器件层面。目前，大多数传感器的宏观尺度相对较大，很难与纳米级突触器件相匹配。因此，有必要从尺寸缩小和信号域方面解决传感器和突触器件之间兼容集成的问题。同时，在器件制造过程中，应重点考虑如何设计出灵敏度高、响应时间快、稳定性好的传感器。为了实现多模态传感和计算，仍需要进一步改进和发展多模态信号解耦，设计创新器件结构并努力探究新型传感机制。此外，需要考虑到与环境的相互作用和一些不可抗拒的环境因素（例如噪声可能会干扰传感器信号，使系统不稳定）；针对信号集成问题，可以通过数据融合策略来解决；针对不同信号的预处理问题（如数据格式、维数、稀疏性不匹配），可以与机器学习等方法相结合来提高识别精度。由于传感器尺寸的限制，系统难以进一步集成，还必须大力开发探索减小传感器和突触器件尺寸的方法。例如可以通过开发基于新材料、新结构和新原理的器件，利用某些材料或结构的固有敏感特性（如压电、光电、温/湿敏和化学传感特性），探究实现原位检测和信号处理的方法，从而简化系统集成的复杂性。

③ 从神经网络方面看，突触器件的可塑性、权重更新的线性度和高度对称性，以及器

件之间的稳定性，是硬件级人工突触阵列实现综合解决复杂现实问题的前提。此外，应对特定的传感模式或新颖的器件结构制订相应的算法，来支持更复杂的神经形态计算或模式识别。

④ 从系统集成方面来看，随着集成度的提高，随之而来的能耗需求是一个急需解决的问题。因此，如何降低底层硬件的单个器件功耗，并辅以优化的神经网络架构和软件算法具有重要意义。

10.6

交互式神经形态器件展望与未来

计算神经元依赖于由时钟确定的集中式和顺序式处理，可以高速且明确地处理明确定义的问题和重复的任务^[7,202]。通常，外部传感器用于捕获模拟信号并将其转换为数字格式，以便使用算法进行处理^[203]。传统的架构会影响效率并增加复杂的电路和算法，数据转换既费时又费力，捕获的数据量大且冗余，这些因素导致了计算效率低和功耗高等问题^[119,150]。相比之下，交互式神经形态器件集成传感单元和突触单元，对处理分布、并行和事件驱动等任务效率更高。这种传感器计算允许捕获大量数据，并对捕获的数据执行低延迟实时传感和原位处理，从而降低电路和算法的复杂性^[4,24,114,150]。还可以选择与仿生神经工程器官连接，如人工肌肉、致动器、反馈装置等，从而实现实时传感、处理和反馈的功能^[164]。本章所讨论的神经形态器件为下一代电子器件在交互式传感、存储和计算方面提供了全新的解决方案。通过融合各种传感器和突触器件，可以开发具有神经形态特征的多模态、低功耗和大规模智能系统。具有交互式神经形态智能的器件或系统有望实现机器与人、机器与环境之间的自适应交互和通信，能够构建紧凑且节能的神经形态物联网，通过感知、计算、学习和处理能力来解决现实中存在的各种复杂问题。

参考文献



作者简介

孙其君，中国科学院北京纳米能源与系统研究所研究员，博士生导师，功能柔性电子课题组组长，入选中国科学院人才计划、北京市特聘专家、北京市科技新星等。研究方向为新材料、半导体器件、电子皮肤传感器、新一代信息技术等，主要是利用新型纳米材料构建柔性场效应晶体管，通过集成压电/摩擦电驱动单元，实现外部机械行为对电学特性调控，并以此为基础对超低功耗人机交互、人工智能和感存算一体化芯片等领域做拓展应用研究。承担多项国家和地方科研项目。在 *Nature Communications*, *Science Advances*, *EES*, *Advanced Materials*, *Materials Today* 等高水平期刊发表学术论文 90 余篇。

于金冉，博士后，中国科学院大学特别研究助理。主要从事交互式神经形态器件、二维材料微电子器件、摩擦电晶体管等方面的研究。研究内容为通过摩擦电势调控二维材料半导体器件，实现其在人

工传感突触中的应用，并在此基础上对人机交互、智能传感、人工智能等领域做拓展研究。在 *Nature Communications*、*Science Advances*、*Materials Today*、*Research*、*Advanced Materials*、*Advanced Intelligent Systems* 等国际期刊发表论文 20 余篇。主持博士后创新人才支持计划、中国博士后科学基金等项目。

王中林，博士生导师，中国科学院外籍院士，欧洲科学院院士，加拿大工程院外籍院士，中国科学院北京纳米能源与系统研究所所长兼首席科学家，佐治亚理工学院终身校董事教授。国际纳米能源研究领域的奠基人，创立压电电子学、压电光电子学两个学科，发明压电、摩擦纳米发电机，提出自驱动系统、海洋蓝色能源等原创科学概念，并将纳米能源定义为“新时代的能源”——物联网、传感网络、人工智能和大数据时代的分布式能源。在国际一流期刊上发表了超过 2100 篇论文（其中 80 余篇发表在 *Science*、*Nature* 及子刊上）。有 7 本科学专著。

第 11 章

新型二维半导体材料：黑磷

张 晗 王慧德

11.1

黑磷材料的研究背景

近些年来，随着新能源、新型传感、柔性电子和人体智能穿戴等技术和产业的不断发展，原有的材料体系越来越不能满足产业升级的需求，这就急需研发出更优性能的材料来替代原有的材料体系。一个很明显的例子就是经过近 60 年的飞速发展，一般传统硅基半导体材料已经逼近“摩尔定律”的极限。一方面是制备工艺的极限，另一方面则是其物理的极限，如热载流子效应、短沟道效应、量子隧穿效应等诸多随着器件微缩所带来的非理想效应促使器件失效。近年来，面对欧美国家及地区对我国芯片产业的封锁以及越来越严重的“军事威胁”，研究“后摩尔时代”的新型半导体器件，对国民经济和国防军工都有着非常重要的意义。近年来，石墨烯、六方氮化硼材料（hBN）、过渡金属硫化物（TMD）等二维原子晶体材料因响应快、灵敏度高、探测范围宽（紫外至太赫兹波段）等优异电学和光学性质，以及原子级别的超薄沟道、无悬挂键的惰性表面、高自由度的异质集成及与硅基加工工艺兼容等物理特征在半导体器件的应用方面显示出巨大的潜力，引起了广泛的研究热潮^[1,2]。不同二维材料具有各异的能带结构，所对应的吸收光波长范围也不相同（图 11-1），这为设计实现各种性能的半导体器件提供了丰富的材料选择。可以看出，二维材料用于光电传感时具有极宽的光响应波段范围。石墨烯因独特的零带隙而适用于超宽波段光电探测器（紫外到远红外区），但是其光吸收率低，光生载流子寿命短，故其光响应度较低，只有几十毫安/瓦^[3]，离实际应用需求的性能差距太大。而六方氮化硼材料的结构与石墨烯类似，但无对称性存在，因此具有带隙。但其带隙超过 5eV，所以在紫外光波段应用较多。如 MoS₂ 和 WS₂ 等 TMD 的光响应度较高，但其带隙较大（1.2 ~ 1.8eV），故探测范围较窄，仅限于可见光波段，并且低的载流子迁移率致使响应速度较慢。

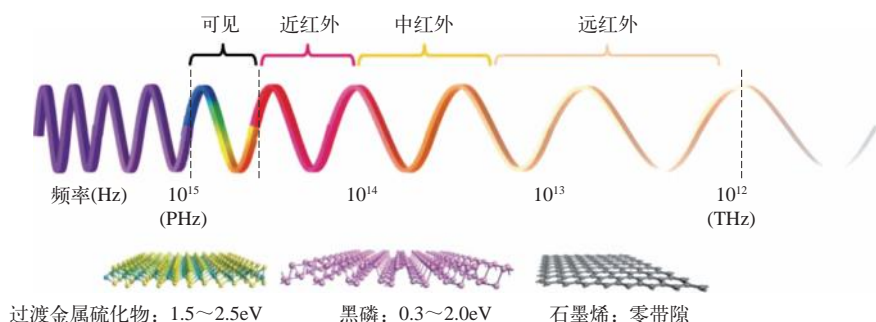


图 11-1 不同类型二维材料的带隙对应的吸收波长范围

11.1.1 黑磷的基本结构和能带

磷 (P) 是元素周期表 V 族中的一员, 其含量占地壳体积的 0.1%, 是人体组成的重要元素。磷的同素异形体主要包括白磷 (WP)、红磷 (RP) 和黑磷 (BP)。黑磷具有正交结构且是反应活性最低的磷同素异形体, 在常温常压下热力学性质稳定, 在空气中不会自燃。它的密度为 2.70g/cm^3 , 硬度为 2.0。1914 年, Bridgman 在 200°C 的高温环境下, 通过高压将白磷 (3.4GPa) 和红磷 (8.5GPa) 转化为大块黑磷, 其整体呈黑色且具有金属光泽, 没有毒性, 在外观、性能和结构上都很像石墨, 呈现黑色、片状, 并能导电。二维黑磷也与石墨烯类似, 同样拥有二维单元素层状结构, 层内每个磷原子与三个相邻的磷原子由共价键连接, 形成褶皱蜂窝结构, 层间通过范德瓦尔斯力相连。与石墨烯不同的是, 它是一种天然的半导体, 可以通过改变自身厚度来调控带隙, 从块体材料时的 0.3eV 到单层的 2.0eV, 弥补了石墨烯与 TMD 之间的带隙空白, 使得黑磷能够覆盖紫外 - 可见 - 近红外的较宽波段, 可以克服 GaN、硅等传统半导体和 TMD 等新型二维材料在探测响应波段方面的局限性。黑磷的光学性能同其他半导体材料相比也有巨大优势, 它的能带类型为直接带隙, 和属于间接带隙的硅或硫化钼等相比, 黑磷可以和光直接耦合, 具有更高的受激吸收速率。在层状黑磷结构中的声子、光子和电子也表现出高度的各向异性。综上, 作为一种迄今发现的最薄的直接带隙半导体材料, 二维黑磷拥有电学、光学等方面的卓越性能和广泛的应用前景。

11.1.2 黑磷的各向异性

黑磷的特殊性与其独特的几何结构和电子结构密切相关。如图 11-2 所示, 晶格参数为 $a=4.47\text{\AA}$, $b=3.34\text{\AA}$, $c=10.478\text{\AA}$, 每个 P 原子通过 p 轨道与相邻的两个 P 原子和相邻平面内的另一个 P 原子共价结合, BP 层之间通过相对较弱的范德瓦尔斯相互作用堆叠, 间距为 0.53nm。而每个 P 原子通过 sp^3 杂化轨道与相邻的三个原子结合, 构成皱缩的蜂窝状结构, 在 x、y 轴方向上分别具有锯齿形 (zigzag, ZZ) 结构和扶手椅形 (armchair, AC) 结构, 几何图形仅在 BP 的 y 方向上具有镜像反对称性。这使得黑磷产生了各向异性, 沿不同方向具有不同的特性。褶皱状的原子结构造成了面内两个方向的电荷有效质量呈现巨大的各向异性, 沿着 ZZ 方向的电荷有效质量是 AC 方向的 10 倍。对于单层黑磷, 高度各向异性的电

荷有效质量在空间上呈现出“8”字形分布，沿着不同方向的电荷有效质量的差距可以达到1个数量级^[4]。黑磷为直接带隙的半导体材料，单层黑磷的带隙为1.7eV。随着层数的增加，带隙值呈幂函数规律递减，到块体状态带隙值为0.3eV，具有带隙可调的优点，覆盖了中红外到可见光波段，这恰好填补了零带隙的石墨烯和带隙在可见光波段的TMD间的空白。对于二维材料，在强光作用下，一般会出现饱和和吸收特性，经过实验和理论计算验证，黑磷也存在这个现象。黑磷的这个特性引起了一些非线性光学响应，主要包括饱和吸收和光学克尔效应。和黑磷的线性光学响应一样，非线性光学响应也和黑磷的厚度和偏振相关，表现出各向异性的光学响应^[5,6]。

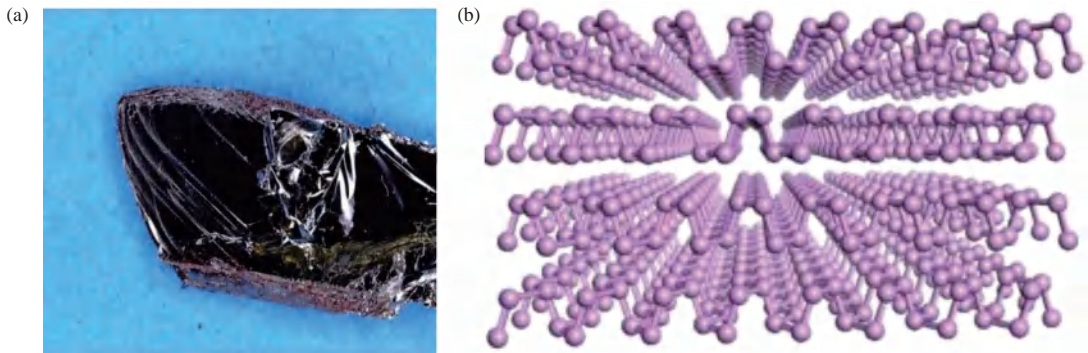


图 11-2 (a) 块体黑磷单晶; (b) 二维黑磷晶体结构

11.1.3 / 黑磷的电学性质

在室温下，BP 的电子迁移率和空穴迁移率分别为 $220\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $350\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，少层 BP 的空穴迁移率最高可达 $1000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，与硅相当。为此，在高载流子迁移率、可直接带隙和独特的平面内各向异性结构等特征下，黑磷成为电子、光电子、生物医学、电池和催化等研究领域不可或缺的材料，在储能器件、半导体、传感器、光通信等方面拥有广阔的应用前景。同时，多种新型二维材料进入人们视野的时间较短，许多优秀性能尚待开发，在与新性能相关的实际应用研究还多数处于空白时，一些特殊机制背后的理论依据尚不明了，有待进一步地深入研究和完善。因此，研究新型二维材料具有巨大的优势和发展潜力。

11.1.4 / 黑磷的光学性质

光致发光指物质吸收光子（或电磁波）后重新辐射出光子（或电磁波）的过程。当用不同的激光激发和检测不同的偏振态时，发现黑磷的光致发光不完全一样，表现出和方向相关的特性。AC 方向检测到的光致发光强度要远远大于 ZZ 方向检测到的光致发光强度。另外，当激发波长不一样时，光致发光的波长不会发生改变，但是强度会随之发生改变。同样地，通过实验发现光致发光的强度和带隙也有很强的相关性，因此通过改变厚度可以调整带隙，

从而改变激发能量。这些特殊现象的出现都是由黑磷特殊的各向异性的晶格结构和带隙特征造成的^[7]。

拉曼光谱是一种散射光谱，对与入射光频率不同的散射光谱进行分析得到分子振动、转动方面的信息，并应用于分子结构研究。层状材料一般存在高频和低频两种拉曼光谱，对于黑磷也同样存在这两种拉曼模式。对于高频拉曼光谱，因为振动单位是单个原子，振动频率很高，振动主要是由原子间的共价键的恢复力产生的。对于低频拉曼光谱，振动是由二维材料层与层之间的运动造成的，运动的是整个层，其作用力取决于二维材料之间的范德瓦尔斯力。由于黑磷具有面内各向异性，其拉曼光谱在测量时如果改变入射光的偏振性，测量得到的拉曼模式的强度会发生改变^[8]。

等离激元光学是近几年研究的一个热点。费米能级附近导带上的自由电子在电磁场的驱动下在金属表面发生的集体振荡行为，是束缚在金属与电介质之间的一种特殊的电磁场模式。它作为一门现代光学理论、新材料和纳米技术高度交叉的学科，可以突破传统光学衍射极限的限制，在近场实现亚波长的电磁模式聚焦和传播。从黑磷的动态介电函数可以看出，黑磷的等离激元频率与角动量、载流子掺杂浓度存在依赖关系。同时黑磷能够激发出各向异性的等离激元色散，说明黑磷的等离子体特性和偏振相关^[9]。对于黑磷纳米结构，还存在二维局域等离激元模式，并且通过黑磷纳米棒可以在中远红外波段激发强的、各向异性的局域等离激元振荡^[10]。除了能引起表面等离激元振荡外，在外部磁场作用下，还能够激发强的磁等离激元。通过研究发现，单层黑磷的磁等离激元的各向异性是由晶格各向异性引起的，通过对多层黑磷的磁电特性的研究，发现层间的耦合作用会引起沿着AC方向的层间谐振随着载流子掺杂浓度增加而发生红移，同时库仑力的相互作用会导致高度各向异性的磁等离激元效应^[11]。

11.1.5 / 黑磷的研究难点

二维黑磷是2014年才加入二维材料的大家族，和石墨烯相比，二维黑磷的应用研究还处于起步阶段，主要受制于还不够成熟的制备方法。在实验室，人们采用机械剥离法制备二维黑磷，即用胶带拉脱减层采样（不停地使用胶带对折，再拉开胶带实现减层），制备出大片薄层甚至单层的黑磷。然而，这种方法操作烦琐、耗时长、产量低，不适合大规模器件的应用。另外，目前所制备的黑磷稳定性较差，在空气中易被氧化和降解，进而影响其器件的结构和功能，这也极大地限制了对其深入的研究和应用^[12]。目前，黑磷被氧化的机理已经得以阐明：黑磷容易和氧反应并在其片层表面生成氧化磷，而在有水存在的情况下，氧化磷会迅速与水反应，降解成磷酸根离子和亚磷酸根离子，使被暴露出来的内层黑磷继续被氧化降解，如此反复。黑磷的这种降解特性往往会导致其光电性能的下降，因而被视为是电子与光电器件、应用的一大障碍。因此，如何解决黑磷易被氧化的问题，维持其结构和性能的稳定，是当前影响黑磷发展的一大关键问题。研究二维黑磷材料的生长工艺，实现大面积、均匀、电学和光学特性好的二维黑磷材料的可控制备，以及解决黑磷易被氧化的问题，维持其结构和性能的稳定，是当前黑磷应用所必须解决的两大关键问题。

尽管在一个多世纪前就发现了块状的黑磷，但由于其合成过程常在高温和高压条件下进行，因此合成条件的限制成为合成二维黑磷较为困难的重要原因。基于透明胶带的微切割技术用于商业上可买到的黑磷块体晶体，以实现单层黑磷（SL-黑磷）或多层黑磷（FL-黑磷），通常称为磷烯。在含有几层晶体的磷烯剥落后，使用丙酮、异丙醇和甲醇清除所有样品中的任何微量或少量透明胶带残留物。然后，将清洁样品转移到 Si/SiO₂ 衬底上。块状黑磷的预期带隙约为 0.3eV，该值在红外波段下降，并且在检测到的光谱范围内缺少 PL 信号，整体带隙值明显低于单层。在 MoS₂ 衬底的情况下也获得了类似的结果。此外，重要的关注点是如何转移机械剥离材料，尤其是在所有基于纤维的应用中的纤维端面情况下。黑磷的机械剥离工艺具有可靠性和简单性，因为整个制造过程没有任何昂贵的仪器和化学程序。

通过引入催化剂并利用气相沉积法是目前制备黑磷的主要方法之一。分别以白磷和红磷为原料，尝试采用锡、四碘化锡或汞等作为催化剂，将原料单质磷与催化剂按一定的质量比混合，装入石英管容器中，抽真空，高温加热反应，调控温度和反应时间，最后降温至室温，取出得到的黑磷。在 2020 年，Liu 等利用短距离传输法，通过红磷、锡和碘化锡的反应，成功实现了 98% 的红磷转化为黑磷^[13]。

通过高能球磨法也能制备黑磷。在惰性气体环境下，不锈钢球磨罐内的磨球激烈碰撞产生压力诱导原料发生相变。这种方法避免了气相沉积法中由于玻璃安培管（碘管）的过度增压或不适合的冷却速度而导致的潜在爆炸、自燃等安全隐患，并且没有催化剂（锡、碘）的引入，减少了潜在的环境污染。在制备过程中，引入了一种具有不锈钢主体的容器，该容器具有 100 个不锈钢球（直径为 10mm 和 5mm，重量为 100g）。最初，将 0.1g 红磷引入含有多元醇（分别为水、乙醇和乙二醇）的容器中，在氩气气氛的影响下，以 600r/min 的转速旋转 6h。容器首先在球磨机中直接冷却两天，然后再次在手套箱中冷却。卸下盖子后，容器同时冷却。通过不同的技术 [如 X 射线衍射 (XRD)] 分析特定数量样品形式的最终产物，以确认最终产物的结晶度。XRD 证实了小粒径、粉末状的黑磷最终产品。此外，在某些部位，黑磷的粒径范围约为 20 ~ 50nm，并且晶体的表面在图像上不清晰。这可能是由于机械研磨的过程，在透射电子显微镜 (TEM) 分析的过程中，非晶态红磷转变为黑磷纳米晶体，并且黑磷的小尺寸晶体由于电子辐照过程而快速非晶化和破坏。因此，辐照 30min 后，只留下大颗粒，并在 TEM 图像中捕捉到。然而目前存在球磨参数不完整，球磨中温、高压环境不易控制等问题，需要进一步地完善。

为了生产定义明确、单分散和高质量的氮化物、金属氧化物和新型半导体基材料的纳米晶体，溶剂热还原法因其优点（例如压力容器中出现的高压）而被广泛采用。特别是通过这种溶剂热处理，可以获得比传统油浴加热更窄的尺寸分布和更高的结晶度的纳米微晶。对于

溶剂热合成，醇或水等普通溶剂可在压力容器中加热至远高于其正常沸点的温度。研究人员开发了一种稳健且简便的溶剂热还原法，在使用 *N*-甲基吡咯烷酮（NMP）作为溶剂和 NaOH 作为稳定剂后，制备了尺寸约为 $2.1\text{nm} \pm 0.9\text{nm}$ 的超小黑磷纳米颗粒（黑磷 NP）。在黑磷 QD 的合成过程中涉及不同的步骤，包括：

- ① 所需的黑磷晶体首先将黑磷转化为无定形粉末；
- ② 将粉末状黑磷转移到反应瓶中，加入所需的 NaOH/NMP 溶液组合；
- ③ 在 140°C 下，在氮气气氛的影响下，通过连续剧烈搅拌将溶液加热 6h。

溶剂的选择对黑磷的合成至关重要。在各种溶剂中，NMP 与 NaOH 的结合对 2D（二维）黑磷材料的剥落过程影响很大。此外，据报道，黑磷在可见光照射下容易得到氧化态结果，黑磷还对水和氧极其敏感。

在隔绝空气的环境下，利用黑磷晶体的液相剥离法将一定量的块体黑磷晶体研磨，并分散到溶剂中密封。其中，溶剂可尝试采用各种有机溶剂，如 *N*-甲基吡咯烷酮（NMP）、二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基亚砜（DMSO）、三氯甲烷、二氯甲烷、四氢呋喃、丙酮、无水乙醇、甲醇、异丙醇等。采用探头超声、水浴超声或者两者依次作用的方式，对上述黑磷溶液进行超声剥离，通过改变超声的作用方式、超声频率等调控剥离的效果，也可结合其他的剥离技术，如热分离技术、离子插层技术等，进一步提高剥离的效率和黑磷纳米片的产率。2015 年，Guo 等利用液相剥离法成功制备了高质量少层二维黑磷材料，并通过与层数相关的拉曼散射特征，成功地为原位测定磷烯的层数提供了一种快速、高效的方法^[14]。化学合成方法具有成本低、易于实现大规模均一性制备等特点，而液相剥离法更被视为二维材料大规模制备的最佳方法，目前已经报道利用液相剥离的方法实现薄层黑磷的制备，如图 11-3 所示^[15]。同时，对于尺寸更小的黑磷量子点的研究也在展开，Gao 等利用声波降解法成功制备出黑磷量子点，利用小分子辅助液进行液相剥离，制备出粒径约为 3.4nm 的超薄黑磷量子点，在非线性光学应用中具有良好的宽频非线性可饱和吸收性能^[16]。

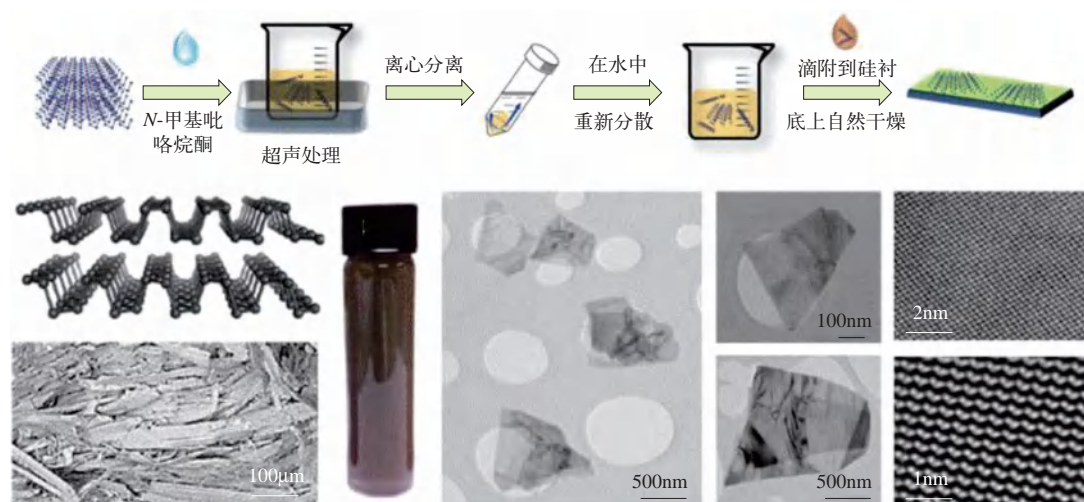


图 11-3 黑磷的液相剥离方法

11.2.2 / 基于黑磷的光电探测器

拥有直接带隙结构的二维黑磷无疑是作为光探测材料的最佳选择。“黑磷，这种新型原子层厚度晶体，是继石墨烯后又一让半导体技术和产业界感到振奋的材料，为新型光电探测器材料的开发和光电探测器的发展带来了曙光”^[17]。所有光电探测器在设计制作时，为满足远距离弱信号探测，尽量提高其灵敏度和信噪比，选择线性工作范围，这种线性工作段一般只能提供3~4个数量级的动态范围。当激光能量逐渐增加时将会出现记忆、饱和、信号混沌和受激光散射等一系列非线性光学效应。当饱和、信号混沌出现时，它们虽不能使光电探测器遭受破坏，但会使其暂时失效，所需的激光能量大大低于熔化、汽化等永久性破坏。这种效应可用于对光电探测器的主动干扰，对于各种探测器均有干扰效应。对于近红外光电探测器来说，抗强激光损伤也是必不可少的，黑磷在激光功率高达 GW/cm^2 量级的时候才出现饱和和吸收现象。如何将黑磷的非线性光学性质与光电器件结合，制造出高质量的光电探测器是极需解决的问题之一。

2014年，复旦大学张远波教授和中国科学技术大学陈仙辉教授合作，在*Nature Nanotechnology*上首次报道了二维黑磷材料，通过测试基于二维黑磷材料的场效应晶体管(FET)，发现黑磷二维材料具有优越的电性能，厚度为10nm的黑磷FET获得了最高电子迁移率，约 $1000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[18]。同年5月，荷兰达尔夫特理工大学的Andres Castellanos Gomez教授报道了黑磷快速、宽谱的光电响应结果，通过向基于黑磷的场效应晶体管器件施加光照，可以实现对入射光信号的探测。他证明这种基于黑磷的FET器件具有从可见光区域至940nm波长的宽响应范围，响应时间为1ms，响应度为 $4.8\text{mA}/\text{W}$ ^[19]。次年7月，新加坡国立大学的Barbaros Ozyilmaz教授证明了黑磷可以实现对紫外光的探测，响应度高达 $9\times 10^4\text{A}/\text{W}$ ，约为之前报道结果的 10^7 倍^[20]。2015年，深圳大学张晗老师课题组研究发现黑磷具有宽带的可饱和光吸收特性，波长范围可覆盖可见光到中红外波段^[21]。Guo等实现了黑磷从 $3.39\mu\text{m}$ 到 $532\mu\text{m}$ 的宽波段范围内的光电响应，在 $3.39\mu\text{m}$ 时，黑磷光电探测器的外部响应度可达 $82\text{A}/\text{W}$ ，如图11-4所示^[22]。同时，将黑磷与其他材料相结合构成异质结结构，其界面附近会产生内建电场来抑制暗电流，分离光生电子-空穴对，实现快速光电转换。2017年，Chen等报道了利用六方氮化硼(hBN)/BP/hBN夹层异质结，制备了一种晶体管型中红外光电探测器，夹层异质结所构建的垂直电场可以有效地减小其输运带隙，提高了探测器的性能，且hBN层还起到了防止黑磷氧化的作用。最终在偏置电压为1.2V时，器件在 $3.4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 和 $7.7\mu\text{m}$ 处的响应率分别为 $518\text{mA}/\text{W}$ 、 $30\text{mA}/\text{W}$ 和 $2.2\text{mA}/\text{W}$ ^[23]。

2016年6月，耶鲁大学的华裔科学家夏丰年教授报道了黑磷在中红外波段的光响应现象。利用波长为3390nm的入射光，实现了黑磷器件快速、高灵敏度的光响应，同时还证明了黑磷对该波段入射光的各向异性响应现象^[22]。同年，Mao等研究发现在线偏振光照射下，当旋转黑磷样品时，其光学图像会发生周期性变化，再次证实了黑磷在可见光下的光学各向异性，并阐明这种各向异性主要是由沿黑磷褶皱结构的扶手椅方向和沿 z 方向折射率实部和虚部之间的差异引起的^[24]。Du等发现当BP沿扶手椅方向发生应变时，拉曼光谱的 A_g^1 峰出现红移现象，用实验证明了BP的负泊松效应^[25]。通过调节黑磷的厚度，可以有效地调控黑磷的

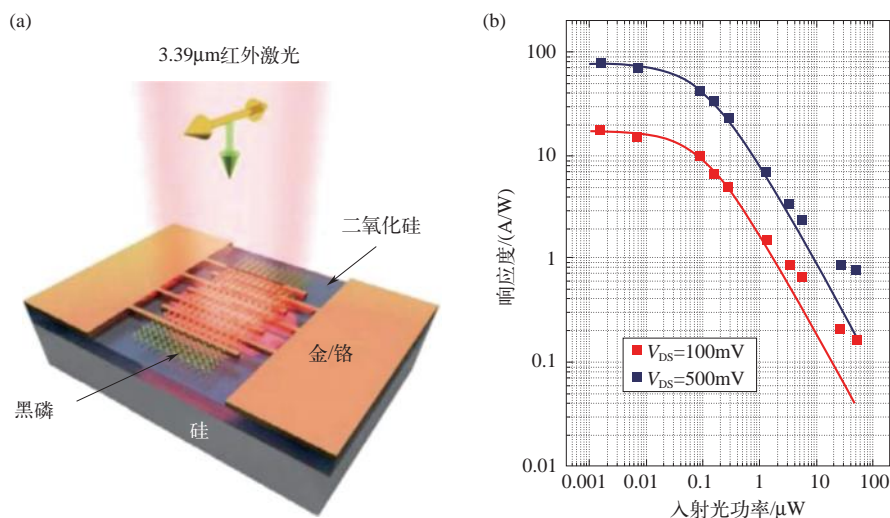


图 11-4 (a) 黑磷中红外探测器, 入射光波长为 $3.39\mu\text{m}$; (b) 器件响应依赖

光响应区间, 进而实现紫外、可见、近红外甚至中红外的光探测, 具有层数依赖的光致发光特性。

11.2.3 基于黑磷的光伏器件应用

和其他二维材料相比, 黑磷具有和层数相关的直接带隙, 同时黑磷属于双极性和自然的 p 型半导体。因此, 基于黑磷的光伏器件被广泛研究。Kim 等利用带隙硼掺杂技术, 在单层黑磷纳米片上制备了一个 PN 结二极管, 实现了高性能的光伏特性^[26]; Buscema 等研究了黑磷的光伏效应, 他们设计了一个具有分裂栅和氮化硼介质的多层黑磷 PN 结, 并且通过外部电压控制了黑磷的载流子类型和载流子浓度, 由于光伏效应的存在, 在零偏置电压下获得了光电流和开路电压^[27]; Xu 等报道了通过液相制备层状黑磷, 并基于黑磷纳米片/ TiO_2 制备了用于染料敏化太阳能电池的电极, 和使用单纯 TiO_2 的电池比起来能量转换效率提高了 40%^[28]。此外, 黑磷作为太阳能电池活性层材料、选择性吸收材料、能量传输层材料等也得到了研究^[29]。黑磷以其优异的性能, 成为未来用于制造高效太阳能电池的一种重要材料。

11.2.4 基于黑磷的激光器应用

黑磷的非线性特性也引起了研究人员的强烈关注。黑磷具有非线性宽带超快光学效应, 此外, 黑磷比石墨烯具有可靠的饱和吸收效应。这些发现表明, 黑磷具有广泛的实际应用潜力, 如可饱和吸收体、锁模光开关和调 Q 设备。研究发现, 黑磷的形貌对其光学性能有重要影响。在黑磷的标称尺寸为几纳米 (nm) 的情况下, 量子效应会导致非线性光学特性。除了可饱和吸收特性外, 黑磷还与光学克尔效应相关, 由于电场的响应, 光学克尔效应改变了磁化率值。不同的因素, 如交叉相位调制 (XPM)、相位调制 (SPM) 和基于自聚焦/散焦的现象都与光学克尔效应有关。另外, 黑磷可调的直接带隙, 使其能够在紫外、可见到太赫兹波

段都能工作。因此当前已经开展了很多把黑磷应用到调 Q 光纤激光器和锁模激光器的研究^[30]。2015 年, Chen 等通过机械剥离法制备了一个饱和吸收器, 并基于不同厚度的黑磷实现了调制不同深度和饱和强度的激光器, 并通过实验证明了基于黑磷饱和吸收器的掺铟光纤激光器可以实现无源调 Q 和锁模操作^[31]。Qin 等基于黑磷首次实现了 $2.8\mu\text{m}$ 的锁模激光器, 最大输出功率为 613mW, 重复频率为 24MHz, 脉冲持续时间为 42ps^[32]; 黑磷的饱和吸收和超快动态响应以及宽的工作范围使其成为实现调 Q 开关激光器和锁模光纤激光的良好吸收器。

11.2.5 / 基于黑磷的光调制器

因为黑磷具有可调谐的光学特性, 所以黑磷在红外电光调制器应用领域是一种有巨大潜力的材料。2016 年, Lin 等通过计算指出通过外部施加电压可以对黑磷的光吸收进行调制, 这个调制作用是由于施加电压后的弗兰之 - 克尔德什效应和莫斯 - 布尔斯坦效应之间的相互作用引起的, 并且设计了一个基于硅纳米线和黑磷的调制器进行实验验证^[33]; 2017 年, Peng 等基于单层黑磷制备了一个红外电光调制器, 通过实验和理论发现弗兰之 - 克尔德什效应是电光调制的主要原因, 同时通过光谱研究还发现黑磷的带间跃迁与厚度有关系^[34]。

全光调制技术是一个新兴的研究领域, 可能会对未来的科技发展产生重大的影响。与传统的电调制技术相比, 全光调制技术最突出的优势是速度快、抗干扰能力强。特别是在复杂的电磁环境中, 电调制技术容易受到干扰, 这会对调制信号产生不利影响。为了弥补传统的全电、电光和光电调制技术的不足, 发展基于全光调制技术的新型光子器件非常有必要。在全光技术中, 信息总是可以用光学方法进行处理, 避免受到环境因素干扰。而空间自相位调制现象作为一种有趣的非线性光学现象, 在全光调制技术中具有广阔的应用前景。基于黑磷 (B-AsP) 纳米片的空间自相位调制被应用于非线性光子器件的设计研究。通过对二维黑磷材料的 Kerr 非线性研究, 深圳大学张晗教授课题组提出了一种基于黑磷纳米材料的全光相位调制系统, 实现了全光开关中“开”和“关”的功能。此外, 他们还制备了 B-AsP/SnS₂ 复合结构, 并应用该复合结构实现了光的单向非线性激发, 有助于获得空间非对称光传播。该功能为二极管、隔离器的设计提供了新的思路。研究表明, 二维 B-AsP 适用于设计光学逻辑设备, 为全光信息处理技术的发展做出贡献^[35]。

11.2.6 / 基于黑磷的储能器件应用

二维黑磷材料在储能器件的研究领域也有重要的意义。二维黑磷本身具备二维片层结构, 这有利于增加储能位点和电解液离子的进出, 以及拥有二次电池高理论容量和诸多优秀的表面电化学性能, 具备应用于储能器件的巨大优势, 能够应用于多种储能器件, 如超级电容器和锂、钠、镁等多种二次电池。2018 年, Wu 等报道了利用二维黑磷材料制备出复合黑磷 - 碳纳米管异质结结构, 被用作超级电容电极并展现出较高的能量密度 ($96.5\text{mW} \cdot \text{h}/\text{cm}^3$)、大体积比容量 ($308.7\text{F}/\text{cm}^3$), 这受益于二维黑磷片层结构和丰富的孔隙通道的作用^[36]。黑磷用于锂离子电池负极材料是近年来的一项研究热点, 可以大幅度提高电池比容量, 但是由于锂

离子的嵌入和脱出会导致材料体积膨胀，并且使结构塌陷，降低电极电导率以及可逆容量，因此科学界正在寻求制备复合材料的方法以解决这一问题。2020年，Zhang等通过化学交联方法制备得到黑磷/碳纳米管复合锂离子电池负极材料，这一材料具有容量大、导电性好、结构稳定性高和循环寿命长的特点。同时由于黑磷和碳纳米管之间通过牢固的化学键紧密结合，有效地解决了储能过程中由体积膨胀而带来的循环稳定性差的问题^[37]。二维黑磷独特的片层状结构也使其具有更多的活性位点，能够表现出更高的催化活性。Wang等将石墨烯进行KOH活化后与黑磷纳米片复合得到了黑磷-石墨烯（BP-AG）异质结构材料，再采用高能球磨法将氮化镍（Ni₃N）纳米离子与BP-AG复合制备出Ni₃N/BP-AG催化剂，并将其应用于电化学析氧反应（OER），表现出良好的催化性能，同时在10000次实验后电流保留率为86.4%，具有显著的稳定性^[38]。

11.2.7 / 基于黑磷的生物医学领域的应用

黑磷在生物医学领域的应用主要有三大潜力：药物载体、光热疗法及光动力疗法新材料、肿瘤的光声成像。黑磷在808nm激光照射下表现出优异的光热转换率^[39]，因此层状黑磷还可以广泛应用于荧光成像、光热成像以及光声成像。在660nm激发下，薄层黑磷会产生细胞毒性活性氧（ROS），具有显著的光动力效应^[40]，则黑磷未来还可以用于光动和光热治疗，同时其因具有大的比表面积，可应用于负载靶向药物。2018年，Shao等采用黑磷纳米片与聚己内酯热敏水凝胶相结合，得到一种可用于癌症术后治疗的光热疗法系统材料，其具有良好的生物相容性、抗菌性和可降解性，能够在近红外辐射下快速凝胶化，以清除肿瘤切除手术后伤口周围残留的肿瘤组织，降解后形成磷酸盐、二氧化碳和水，可以安全无害地从体内排出，具有巨大的临床潜力^[41]。2020年，布法罗大学的Paras N.Prasad教授与深圳大学张晗教授团队提出了一种基于黑磷（BP）的光热疗法（图11-5）和基于抗CD47抗体的免疫治疗的联合策略，以协同提高癌症治疗效果。研究工作表明，黑磷与抗CD47抗体联合，可以激活固有和适应性免疫，促进局部和全身的抗肿瘤免疫应答，从而协同增强抑制肿瘤进展，并诱导抑制转移性肿瘤的远端作用。这种联合策略为光热剂提高免疫治疗的疗效提供了一个良好的平台。该研究发现基于黑磷的高温消融不仅可以直接破坏肿瘤细胞，释放肿瘤相关抗原和警报素，同时作为一种有效的特异性免疫刺激因子，可以增强肿瘤抗原较差的免疫刺激特性，减轻肿瘤微环境中的免疫抑制^[42]。

然而黑磷表面难以化学修饰，无法有效负载靶向配体，因此无法实现对肿瘤的靶向性治疗，这限制了其生物利用度和声动力治疗效率。黑磷作为药物载体可用于实体瘤的治疗，如肝癌、乳腺癌、肺癌等。黑磷的摄取主要依靠在实体瘤中的EPR（增强穿透及滞留）效应的被动靶向，作用时间长，大概需要4h。2021年，研究人员采用液态剥离方法和薄膜水化法，分布成功制备了高质量二维层状磷烯纳米片和超声磷脂微泡，通过静电吸附使黑磷纳米片负载在微泡表面，并通过生物素-亲和素桥接法进一步负载磁性纳米颗粒，制备出磁性黑磷微泡材料。在磁场的作用下，该材料能够迅速聚集到乳腺肿瘤部位，增强超声成像效果和药物的局部浓度。磁性黑磷微泡爆破能够产生瞬时空化效应，使得细胞膜通透性增加，从而使黑

磷瞬时高效地被肿瘤细胞摄取。在红外光照射下，黑磷能够产生局部高热，用于肿瘤的光热治疗。与黑磷被动靶向需要与细胞孵育 4h 相比，磁性黑磷微泡在磁场作用 5min 后爆破用于光热治疗，其治疗效果和效率都大大提高^[43]。

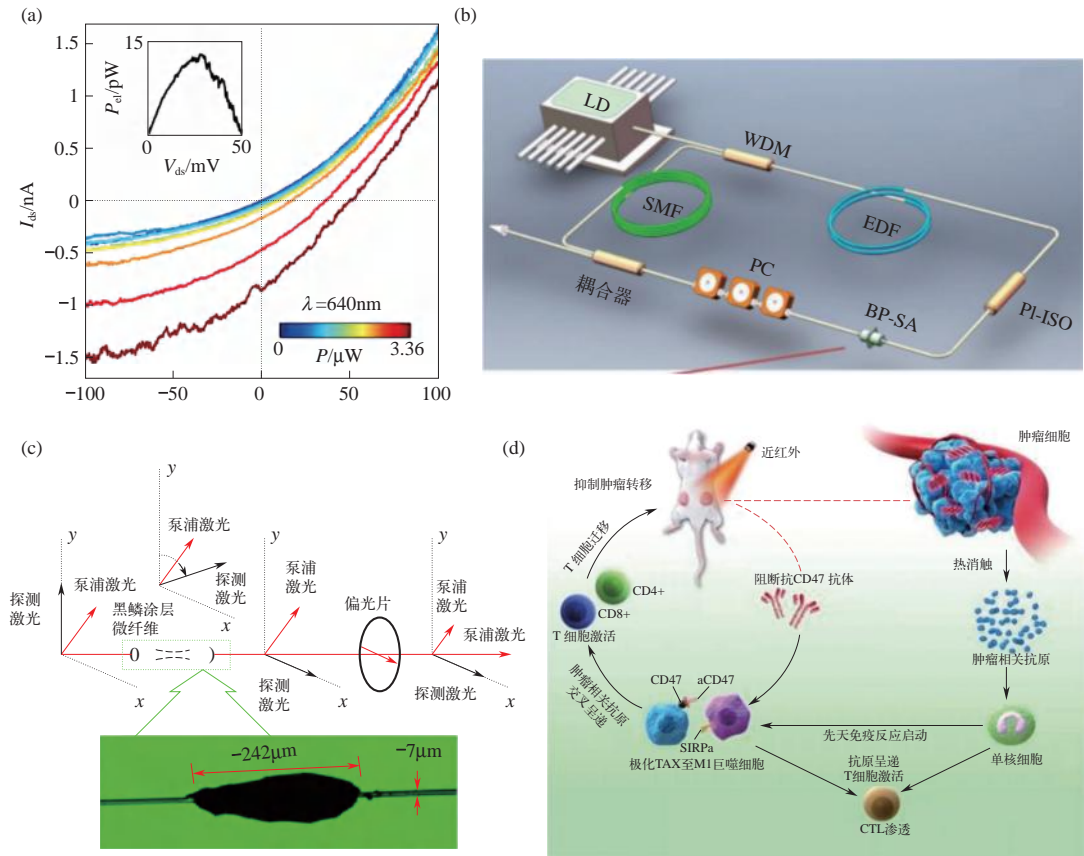


图 11-5 (a) 黑磷基光伏器件^[27]; (b) 黑磷基激光器^[31]; (c) 黑磷基光调制器^[44]; (d) 黑磷基光热疗法^[42]

11.3 我国在该领域的学术地位及发展动态

2014 年，复旦大学张远波教授以几个纳米厚的二维黑磷作为沟道材料首次成功制备了场效应晶体管，拉开了国内二维黑磷研究的序幕。科技论文和专利数量变化趋势可以直观地反映一种新型材料研究及应用情况。利用 Web of Science 数据库分析发现，近 5 年有 3013 篇与黑磷制备相关的英文科技论文，从区域上来看，70% 的论文均为我国作者所撰写，其次为美国和欧洲。可见，在当今科研领域，黑磷材料研究主要集中在中国、美国和欧洲，并且也是当前的材料科学领域研究热点。从专利申请量来看，2013 年以前关于黑磷材料制备方面的专利，每年的申请量不超过 8 项，多数年份甚至只有 1~2 项，可见在 2013 年之前该领域的创新积极性不高，科研及产业投入相对薄弱。2013 年以后，该领域开始步入专利爆发期，年专利申请量约为 200 项。作为对比，同为先进材料的石墨烯材料，其专利爆

发期在 2009 年，当年的专利申请量为 123 项，最高峰时专利申请量为 12572 项，专利呈指数级增长，并且周，跨越 10 年之久，这也证明石墨烯材料明显已经从单纯的科研阶段进入产业化阶段。因此，从专利方面可以看出，相比石墨烯材料，黑磷材料领域的研发投入虽然有所增加，但是依然停留在科研阶段，实现产业化尚需时日。从专利申请人分布的情况可以看出，目前国内在黑磷方面研究比较深入的单位主要是深圳大学、昆明理工大学、深圳先进技术研究院等。

11.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

作者长期从事二维光电材料与功能器件相关研究，多年来致力于研制能够满足国家重大战略需求的、高性能的光电子芯片与元器件。近年来，作者在新型激光锁模器件、二维材料的全光信号处理的器件和芯片、高性能光电子器件等领域，都取得了国际领先的水平。尤其是新型激光锁模器件，实现了从飞秒到皮秒的突破，研发出从可见光到近红外再到中红外一系列的高性能激光器。

① 提出了黑磷的大面积可控制备的新机制，研制出高性能可饱和吸收器件，应用于覆盖从可见到中红外波段的超短脉冲产生；

② 揭示其光电特性及调控机理，研制出适用于高速光调制和光计算的集成器件，并通过技术成果鉴定；

③ 首次研制出超灵敏传感器件，检测灵敏度达到 attomolar 浓度。相关成果被中国光学工程学会鉴定为“研究成果整体达到国际先进水平”。

2015 年以来，在黑磷相关领域，作者以通讯作者发表论文超过 10 篇，影响因子 10 以上 SCI 论文 2 篇。2015 年 10 月发表二维磷量子点光热效应论文，通过检测黑磷量子点的光学属性和对不同细胞系生存率的影响，发现其展示了优异的近红外光学性能，在近红外激光的照射下能够显著地杀死肿瘤细胞，并且在多种细胞系中均展现出良好的生物相容性^[45]。2016 年 10 月发表的基于黑磷的生物可降解光热转换材料，用于实现高效安全的肿瘤光热治疗。采用乳化溶剂挥发法制备的高分子聚合物（PLGA）包裹黑磷量子点（BPQD）的核壳结构纳米球（BPQD/PLGA）所形成的聚合物壳层能将内部黑磷量子点与生理环境隔绝开，保证黑磷量子点在治疗过程中的性能稳定。光热治疗结束后，黑磷量子点又会随 PLGA 壳层的逐步降解得到缓释和降解，进而安全代谢出体外^[46]。2017 年 1 月，作者将二维磷光声效应用于肿瘤影像诊断，开拓了二维磷的应用范围^[47]。进一步发现黑磷量子点材料容易聚集在癌症或者肿瘤细胞内，利用其高效的光声成像特性可以实现原位光声成像（图 11-6）。2018 年 1 月，作者和瑞典卡罗琳斯卡医学院联合在 *PNAS* 上发表的基于黑磷水凝胶的近红外光响应药物控释系统，实现了精准医学治疗癌症。在近红外光的照射下，材料内的黑磷能够产生局部高热，这些热量一方面可以用于肿瘤的光热治疗，另一方面也能够驱动药物的释放。药物释放的速率可以通过激光的光场强度、照射时间、黑磷浓度等多种参数进行自动、可控的精确调控，最终达到治疗肿瘤的效果。术后该材料自动降解为天然无毒产物，

可以极大地改善患者的生存质量，有临床应用价值^[39]。2020年，广州中医药大学陈桐楷课题组和作者课题组对黑磷纳米片进行脑靶向修饰，并负载抗帕金森中药活性成分，制备了黑磷脑靶向纳米递药载体。这种基于中药活性成分和纳米材料的脑部递药平台，能够实现令人满意的生物相容性和生物安全性，同时具有出色的抗PD功效，使其成为临床应用的理想选择^[48]。

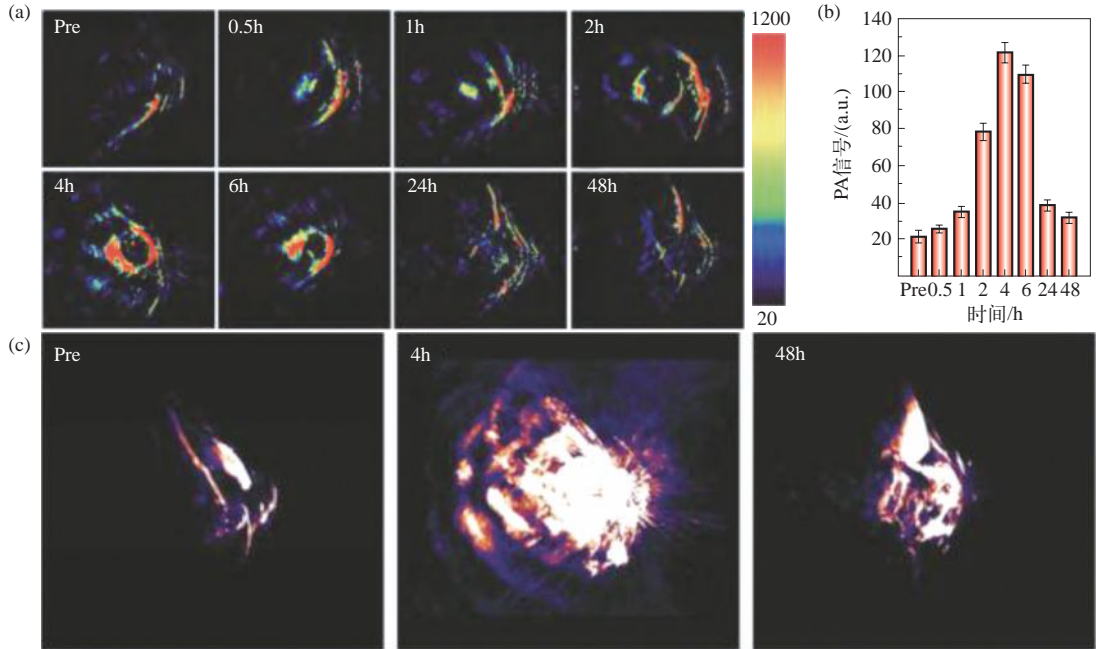


图 11-6 黑磷在肿瘤治疗中起到辅助光声成像作用^[47]

作者课题组还建立了利用碱性溶液液相剥离黑磷的新方法，实现了黑磷从块材到薄层乃至单层（黑磷烯）的高效剥离和制备（图 11-7）。液相剥离是大规模制备薄层二维材料的最佳方法，作者利用氢氧化钠的 *N*-甲基吡咯烷酮饱和溶液实现了黑磷的高效液相剥离，所得到的黑磷可以在传统溶剂水中稳定分散，这极大地解决了黑磷烯的制备以及使用问题。课题组首次实验揭示了多层黑磷纳米材料在 400nm、800nm、1064nm 和 1930nm 的宽波段可饱和吸收特性^[21]。在新型二维黑磷材料的制备和光学应用研究方面，成功建立了一种针对新型二维黑磷材料的液相制备新方法，并揭示了黑磷独特的层数依赖于拉曼特性和光学非线性^[14]。根据科睿唯安公布的“2017 研究前沿”报告，作者团队开辟并长期引领的“基于二维材料可饱和

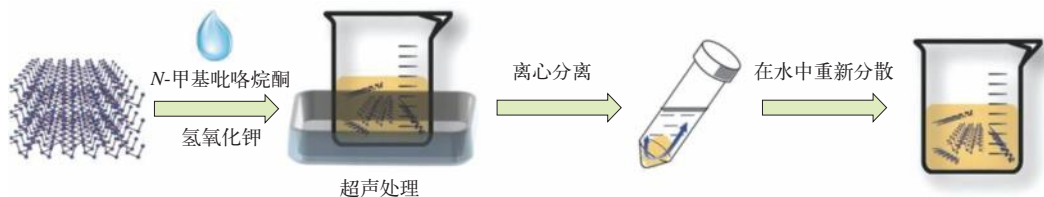


图 11-7 碱性溶液液相剥离黑磷^[21]

吸收体的锁模光纤激光器”被列为当今物理学前沿 TOP10，而且是光学唯一热点前沿，“黑磷的特性及应用研究领域”成为 2017 年物理学前沿 TOP10 和热点。

11.5 / 黑磷材料近期研究发展重点

11.5.1 / 黑磷掺杂工程

尽管黑磷在同素异形体中具有最佳的热力学稳定性，但是当其制备成少层纳米结构后在外界环境条件下仍然遭受严重的化学降解，导致其原有的优异光电性能迅速丧失。掺杂是一种优化二维材料电子、光学或其他独特性质的有效方法。掺杂工程是将杂质原子引入到二维材料中调整其结构，或仅转移电子或空穴来改变载流子的类型或数量。尽管掺杂工程有利于黑磷基材料的发展，但目前尚未对其进行系统的总结。目前主要的掺杂方法如下（图 11-8）：

① 替换掺杂是将其他杂质原子掺入到黑磷晶体中，以取代其结构中的磷原子。这种掺杂方法既可以调整黑磷原有的结构以获得一些新的特性，还可以增强基于黑磷器件的稳定性和性能。

② 插层掺杂是将杂质原子插入黑磷层与层之间的间隙中，调整其结构以改善器件性能。碱金属原子和一些非金属原子由于原子半径较小，因此相对比较容易进行插层掺杂。

③ 表面电荷转移掺杂与替换掺杂和插层掺杂不同，其依赖于黑磷与表面掺杂剂之间的电荷转移，因此不会引起缺陷或损坏黑磷的晶体结构。并且由于黑磷的原子薄层性质，表面电荷转移掺杂提供了强大的非易失性存储能力，这对纳米器件的制造非常有利。

④ 静电载流子掺杂方法是通过静电门控设备改变薄层黑磷材料的载流子密度或电子化学势从而实现黑磷的动态控制掺杂。与表面电荷转移掺杂类似，这种掺杂策略也不会引起严重的缺陷并且不会破坏黑磷的晶体结构。

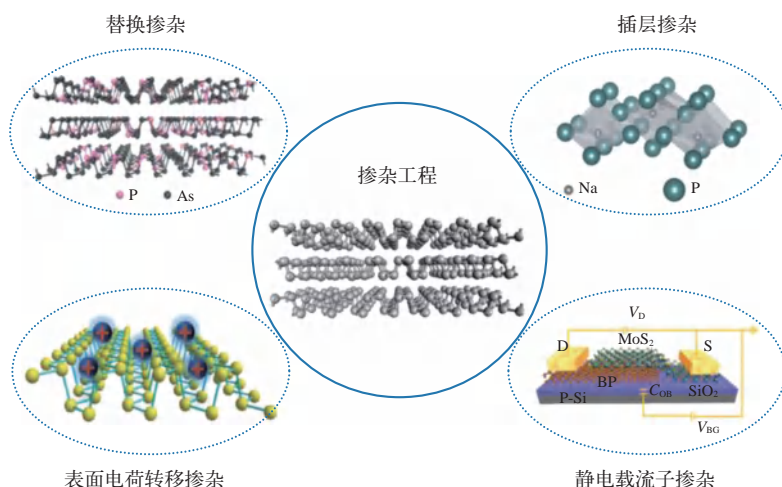


图 11-8 黑磷的掺杂工程^[49]

掺杂作为一种有效的方法，不仅可以调节黑磷的结构，还可以优化其光学、电学等特性，尤其是其在外环境中的稳定性。此外，掺杂的黑磷材料已用于场效应晶体管、光电探测器、电催化、气体传感器和电池等领域。与纯黑磷相比，掺杂后的黑磷具有更高的性能和稳定性。虽然掺杂工程对黑磷的发展意义重大，但是仍处于起步阶段，还有很长的路要走。

11.5.2 / 黑磷与其他二维材料形成的异质结研究

逐层形成的二维纳米片异质结结构是一类重要的材料，因为它们具有新颖的混合物理化学性质。异质结结构结合了各种 2D 材料的特殊固有特性。通常，异质结结构是通过逐层机械转移、化学气相沉积（CVD）和湿化学反应，通过共价键形成或非共价相互作用而组装成的纳米材料。经过多年的努力，黑磷在理论上和实践上都已达到成熟阶段。在二维材料中，黑磷由于高载流子迁移率、强的环境稳定性、可调的功函数和成熟的加工技术，被认为是许多异质结结构组装的重要组成部分之一。此外，将黑磷与另一种 2D 层状晶体 [如石墨烯和 2D 过渡金属二卤化物 (TMDC)] 和聚合物（由于范德瓦尔斯力）结合可能极大地扩展这一领域。由于异质结结构的进步（黑磷与其他二维材料的结合），越来越多的研究小组越来越多地生产复杂的器件和材料。在考虑增加二维材料、参数和序列的数量时，可以选择的范德瓦尔斯结构是有限的。此外，探索庞大的参数并将这项工作与二维层状材料（如石墨烯和 TMDC 的结构）联系起来是一个耗时的过程。

11.5.3 / 基于二维黑磷的三维结构研究

使用二维黑磷纳米片作为构建三维结构的基本单元被认为是一种有效的、表示二维材料结构特性的方法。相比之下，三维结构比二维结构有很多优势：三维结构由于具有大表面能的二维纳米片，为反应和离子吸收提供了一些合适的功能位点；黑磷的三维结构通常提供合适的孔隙或丰富的通道，以实现电荷传输；对于电子传输，丰富的路径将二维纳米片转化为三维结构，形成相互连接的支架。二维材料的升级以及由此产生的三维材料结构在材料中具有重大的技术、科学和商业意义，对有序的能量储存和转换具有重要作用。因此，各种三维黑磷结构是各种科学和工业用途的理想候选，从光电子、能量储存材料到用于药物递送应用的生物相容材料。在电子、电化学和光学传感器领域中，黑磷因不同的特性被广泛用作电极修饰剂。然而，2D 黑磷不适合处理技术中的实际应用。要提高基于黑磷的人工异质结结构的长期稳定性，还需要做更多的工作。此外，在将各种技术（如纺丝涂层、滴注、喷涂等）应用于基于技术的潜在应用之后，需要研究溶剂能力和其他参数在改进合成方案和组装黑磷建立的异质结结构方面的作用。总体来说，基于黑磷的 3D 结构有望在不到 10 年的时间内高速发展，应用于生物医学、传感和其他潜在应用领域。

11.5.4 / 黑磷的稳定性研究

如何提升黑磷在空气中的稳定性一直以来都是黑磷研究的热点。通过进一步了解黑磷在

空气中的降解机制，采用钝化、原子修饰等技术手段提升黑磷的稳定性对黑磷的发展起着关键性的作用。大量研究证实，稳定性提升后的黑磷在光电性能等方面得到了大幅度的提升。目前的主要方法包括：封装是将一层薄膜沉积在二维黑磷表面，以此来阻断黑磷与空气的接触，从而避免了黑磷在空气中的降解过程。此方法是一种行之有效的技术手段，但相比于其他技术手段，封装的操作难度较大。共价功能化是一种便捷和易于操作的技术手段，使用合适的有机化合物直接对黑磷表面形成共价键修饰（例如形成 P—C，P—F 等共价键），能够有效地减少表面 P 原子与 O 原子结合的机会，从而降低二维黑磷被氧化的可能性。黑磷材料的结构特点使表面的孤对电子容易与空气中的 O₂ 产生相互作用，这也是导致黑磷稳定性低的主要原因。因此，使用有机分子与黑磷表面结合，以非共价键的形式引导孤对电子的转移，这种功能化方式也可用来提升黑磷的稳定性。原子修饰是一种比较特殊的修饰方式。针对黑磷表面的孤对电子，研究者们通过使用无机盐或者金属化合物，以共价或非共价功能化的方式对黑磷表面进行修饰。在实际使用情况下，这种原子修饰的方法相比于使用有机化合物对黑磷的本征特性影响更小，在保留黑磷本身良好光电性能的同时还能增强其在光电器件中的可调控能力。

稳定性得到提升后的黑磷在光电探测器、光电导开关、太赫兹探测器、肖特基光电探测器和光电晶体管、柔性光电探测器及电化学光电探测器等领域得到了广泛的应用；光响应率、量子效率、灵敏度、光谱响应范围、开关比等重要参数的提升，为黑磷在光电领域的进一步发展打下了坚实的基础。

11.6

黑磷材料展望与未来

黑磷由于独特的物理和化学性质，在石墨烯以外的二维材料中是一颗冉冉升起的新星。黑磷的层状结构类似于过渡金属硫化物（TMD）和石墨，但主要区别在于独特的褶皱单层几何结构。由于厚度、各向异性平面内特性和高载流子迁移率等参数的变化，薄膜的直接电子窄带隙变化范围为 0.3 ~ 2eV。由于这一窄带隙范围，黑磷是纳米电子学和光子学领域中不同于 TMD 和石墨烯的新型材料。近年来，黑磷在光子学和纳米电子学方面有着巨大的应用，由于其高迁移率、可调谐的窄禁带和机械强度，与过渡金属硫化物和石墨烯相比，黑磷具有良好的优势，并且由于多孔结构而包含了新的功能。此外，在设计新器件和在光电子领域应用时，各向异性是黑磷最重要的特性，未来可能会进一步研究。黑磷具有可调的带隙，其特性可以通过力、热、光、电等各种手段进行调谐，因此可以利用这些特性开展各种基于黑磷的传感器的研究，拓展黑磷的应用领域。黑磷光学性质的应用前景如图 11-9 所示。

在提升黑磷稳定性的过程中面临诸多的挑战和机遇。黑磷在空气中的降解机制虽然得到了广泛的研究，但是对于光照在黑磷降解的初始过程中所起的作用仍然存在争议，仍然需要大量的研究进一步加深了解黑磷的退化机制，包括降解过程中水分子、氧分子以及光照所起的作用和相互之间的关联。虽然黑磷可以通过多种方法合成，并且克级规模的黑磷已经被成功地合成，但还是难以满足工业应用的需求。虽然稳定性提升的黑磷的光电性能得到提升，

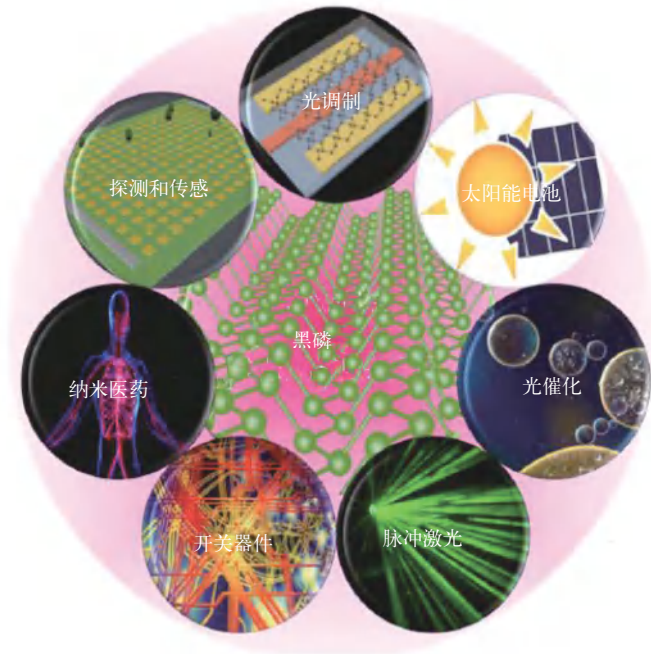


图 11-9 黑磷光学性质的应用前景^[29]

但仍然可以通过优化器件结构，深入了解器件中载流子动力学、电子传输机制等以进一步有效地提升其光电性能。

对薄层黑磷中红外宽波段光电探测器发展来说，满足窄带应用领域要求的比较多，而对于宽带应用场合的要求，报道还比较少，因此基于黑磷研究高性能的宽带光电子器件是一个急需研究的课题。通过引入新颖的器件结构，如与中红外光学微腔、等离激元结构耦合，有望进一步提高黑磷基中红外光电探测器的室温探测性能；异质结型黑磷探测器性能表现突出，基于黑磷（以及碳元素掺杂黑磷）与不同类型二维材料异质结构的光电探测器急需深入探索；通过采用多功能基底，如热释电材料，有望实现更为新颖的黑磷基中红外光电探测器；多像素中红外黑磷探测器的阵列制备是实现其在相机传感器、光谱仪方面应用的前提，因此，探索黑磷的大批量可控制备与高效可靠的转移技术仍是未来的研究重点。

对于黑磷掺杂工程发展来说，黑磷在应用过程中仍然需要进一步开发各种掺杂策略，比如多原子掺杂或不同掺杂方法进行混合掺杂；除了常规的表征方法，一些新型的表征技术都可以尝试用于更准确地探索掺杂黑磷材料的结构或性质；理论模拟也是研究黑磷掺杂工程的一种有效并且实用的方法；目前掺杂改性黑磷材料的稳定性仍然不能满足工业生产的需求。

除此之外，2D 黑磷具有许多吸引人的特性（生物相容性、层依赖性带隙、中等载流子迁移率、相当大的表面积体积比和生物降解性），使其成为生物医学应用的活跃可靠候选，包括光动力疗法（PDT）、光热疗法（PTT）、3D 打印、药物输送、生物成像、治疗诊断学和生物传感。为了提高黑磷的效率，在过去 10 年中，人们成功地采用了各种改性策略，如掺杂和表面化学改性。黑磷内容物表面丰富的磷酸盐倾向于与各种蛋白质、药物、核酸，甚至各种纳米粒子进行物理和化学结合，以提供适当的性能。黑磷的各种结构还可以通过配位连接

与人体所需的各种金属离子结合，得到的产物可以治疗各种疾病。此外，在黑磷异质结和黑磷凝胶中制备了基于黑磷的结构，增加了物理和化学性质，使其成为生物医学应用的可靠候选者。

参考文献



作者简介

张晗，深圳大学物理与光电工程学院教授，首届国家优青、青年千人，曾获英国皇家化学学会会士、美国光学学会会士、广东省五四青年奖、科睿唯安高被引科学家、广东省科技创新领军人才、广东省丁颖科技奖等。曾承担多项国家省市科技项目，如国家基金委优青及中组部青年千人项目（2012）、基金委重点项目（2015）、国际合作重点项目（2019）、国家重点研发项目（2020）等。研究成果引起同行广泛关注，4 篇论文入选中国百篇最具影响国际学术论文，*PNAS* 论文入选 2018 年中国光学十大进展——应用研究类。共计申请 120 余件发明专利，80 件已进入实质审查，多项专利已经实现产业化并被转化。

第 12 章

滤波超级电容器电极材料

孟国文 韩方明

12.1 滤波超级电容器电极材料的研究背景

12.1.1 交流滤波及滤波电容器简介

电能的利用通常离不开交流电和直流电的相互转换，例如交流整流滤波电路可以将电网输送的交流电转换成恒定的直流电，供各种电力电子产品和电器使用。首先，交流电通过整流电路，将交流信号转换成直流脉冲信号。随后，滤波电容器在电压上升段进行快速充电，在电压下降时快速放电，对电路进行补偿，平滑电压波形，形成恒定的直流电输出（图 12-1）^[1]。

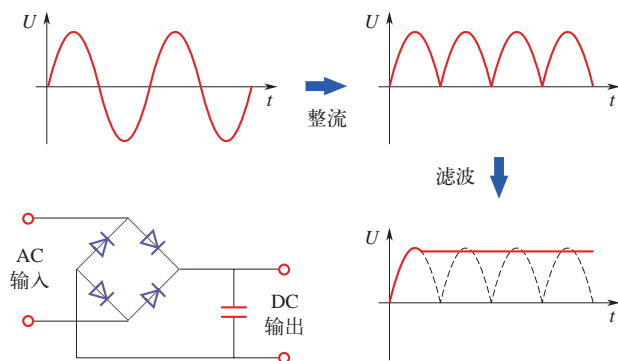


图 12-1 整流滤波电路将特定频率（如 60Hz）交流电压转换为恒定直流电压输出，如首先整流为 120Hz，再通过滤波电路转换为恒定的直流电压

交流滤波电路要求滤波电容器具有快速的充放电能力，即具有超高的功率密度，使其能够应对特定频率下的电压波动。在此过程中，铝电解电容器一直扮演着重要角色，并在确保电气和电子设备高质量运行和高可靠性方面，发挥着至关重要的作用。并且，铝电解电容器性能上乘、价格低廉，其产值约占整个电容器市场的三分之一，市场潜力巨大。但是，其比电容小（容量小）、体积大（体密度小），始终是电子电路中最大的元件之一^[2,3]。此外，铝电解电容器受到电荷存储机制及界面的制约，性能提升遇到了瓶颈，严重阻碍了各种电力电子设备向小型化、扁平化和便携式发展。因此，目前急需研发具有滤波功能和超高功率的小型化高性能储能器件，以替代当前广泛应用的滤波用铝电解电容器，实现器件的小型化^[2,3]。由于滤波电容器具有快充快放能力，因此在需要超高功率输出的领域，如大功率机械、轨道交通、航空、航天、军事等领域，也具有非常重要的应用前景。

12.1.2 / 超级电容器应用于滤波电路

超级电容器是一种电化学储能器件，其性能介于传统的电介质电容器和电池之间。根据储能机理，可分为通过静电作用将电荷存储在电极表面的双电层电容器和通过电极表面可逆的氧化还原反应等存储电能的赝电容器。双电层电容器是通过导体表面的物理储能机制存储电荷的，因此用于存储电荷的面积越大、分离出的电荷越密集，其电容量越大。目前现有的超级电容器大多采用多孔化活性炭结构来扩大储能面积，这种庞大的表面积再加上非常小的电荷分离距离，使其与普通电容相比储能容量更大，与电池相比能量传递速度更快。因此，双电层电容器不仅具有高的功率密度，且与铝电解电容器相比，具有相对较高的容量，是铝电解电容器理想的未来替代者。但是，由于双电层电容器多孔活性炭电极的电阻率明显大于金属，再加上多孔结构电极的低效离子输运，使其响应频率极低（一般小于1Hz），因此超级电容器曾一度被认为不能用于交流电路，阻碍了双电层电容器在滤波电路中的应用^[2,4,5]。目前急需研发具有滤波功能和超高功率的小型化超级电容器，这对电子器件与电气设备向小型化、扁平化和便携式发展，具有极其重要的意义。

双电层电容器应用于滤波电路，应满足以下两点：要求双电层电容器在较高频率下（一般120Hz）具有快速响应能力，即快速的电子和离子传输，以获得超高的功率，或快速充放电能力（毫秒以下），以平滑交流电的波纹电压^[6]；大的面积比电容和体积比电容，这将在很大程度上减小封装、隔膜等非活性材料的占比，有利于器件向小型化发展^[7]。而满足这些条件，关键在于电极材料和电容器的结构。因此，需要设计新型电极材料，使之具有大的比表面积用于存储更多电荷，提升电容器的容量；同时，需要设计新型电容器的电极结构，使之具有极小的电子导电和离子输运电阻，提升电容器的频率响应性能。

当前，滤波超级电容器的研究仍处于材料研究阶段，优选方向是设计具有快速离子输运能力的碳基电极材料，提升器件频率响应性能。但是，高的比容量和快速频率响应之间的关系，实质是能量密度和功率密度之间的关系，是一对矛盾的统一体。因此，开发高性能的电极材料，需在最大电容量和离子流最小束缚中找到一个平衡点，即需要平衡高比容量和频率性能之间的关系，通过合理设计电极材料和电容器的结构，实现电容器综合性能的提升。

12.2 滤波超级电容器电极材料的研究进展与前沿动态

为了满足未来电力电子设备日益增长的小型化需求，超级电容器由于比电容值比铝电解电容器高几个数量级，被认为是下一代高性能滤波元件的最佳选择。理想的滤波电容器，其相位角为 -90° 。超级电容器相位角越接近 -90° ，损耗角正切值越小，其承载的功率密度越大，频率响应越快。而交流滤波应用中，一般要求在120Hz下超级电容器具有高的比电容，且其相位角接近 -90° 。通常为了保证离子快速到达电极内表面，以保证快速的频率响应，电极厚度会受到限制，因此，面积比电容是一个非常重要的评价指标。

提升超级电容器的性能，以满足滤波应用和器件小型化，关键在于电极材料及其结构。碳纳米材料，如碳纳米管、石墨烯等，由于大的比表面积、良好的导电性和化学稳定性，被认为是非常好的电化学电容器电极材料。但是，其复杂的孔结构和较大的电阻，不仅限制了电容器的频率响应和功率性能，而且阻碍了电荷的快速输运。因此，基于这些材料的电容器，在120Hz下的相位角与理想电容器相差甚远。这主要是由于电极材料内部的弯曲小孔与闭孔结构导致的，使其以分布式电容的方式存储电荷。究其深层原因，主要有以下3点：

① 尽管碳材料具有良好的导电性，但是基于碳纳米材料的多孔电极，纳米材料间的物理或机械接触会增大“孔壁”电阻。

② 电解液离子在电极孔内的输运，由于孔的形状复杂及尺寸狭小等，离子电阻增大。

③ 电极材料与集流体间的接触，或集流体部分区域“钝化”，也会引起较大电阻。其中，多孔电极材料中离子输运是最重要的因素。为了使孔内离子输运流畅，提高对电信号的响应性能，需要对电极材料进行合理设计。

12.2.1 “超薄”碳纳米材料薄膜

早在2006年，加州大学戴维斯分校的Ning Pan等就将多壁碳纳米管电极沉积在金属集流体上，清除表面含氧基团后通过氢气处理与集流体结合，改善了电极的频率响应性能^[8]。但是，碳纳米管薄膜内孔的无序性，导致电解液离子电阻增大。因此，如果想要用碳纳米管做电化学滤波电容器的电极，需要制备超薄的碳纳米管薄膜电极，以缩短离子输运路径。

对碳纳米材料分散液进行真空抽滤，是制备碳纳米材料薄膜的方法之一。例如，采用抽滤方法制备了致密且厚度均匀的单壁碳纳米管薄膜（图12-2）^[9-11]。组装成超级电容器后，在120Hz频率下的相位角约为 -81° ，面积比电容可达 $601\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ^[11]。同时发现随着碳纳米管薄膜电极厚度的增大，尽管电容器的电容量大幅提升，但频率响应性能迅速下降（图12-2）。这主要是由于材料的负载量增加后，在不规则的离子通道中，离子输运路径变长，离子电阻相应增大。

此外，人们也研发了许多新的超薄材料用于滤波超级电容器电极。例如，通过将煤烟颗粒涂于镍片上，再通过生长石墨烯，形成煤烟颗粒-石墨烯复合材料电极^[12]；采用喷涂技术将剥离的石墨烯墨水喷涂在蒸镀有金膜的PET薄膜上，制备出超薄的金/石墨烯薄膜电极^[13]；

通过在镍片上还原氧化石墨烯片生长石墨烯-NiO 复合薄膜, 再通过氧化刻蚀得到镍片上的多孔石墨烯薄膜电极^[14]; 将通过冷冻干燥并热还原制备的石墨烯泡沫进行分散, 再采用抽滤方法制备出了有序多孔的石墨烯薄膜电极^[15]; 通过在镍片上用 Fe 纳米晶作为催化剂, 进而采用连续化学气相沉积 (CVD) 方法制备了纳米洋葱碳-石墨烯-镍的复合材料电极^[16]。

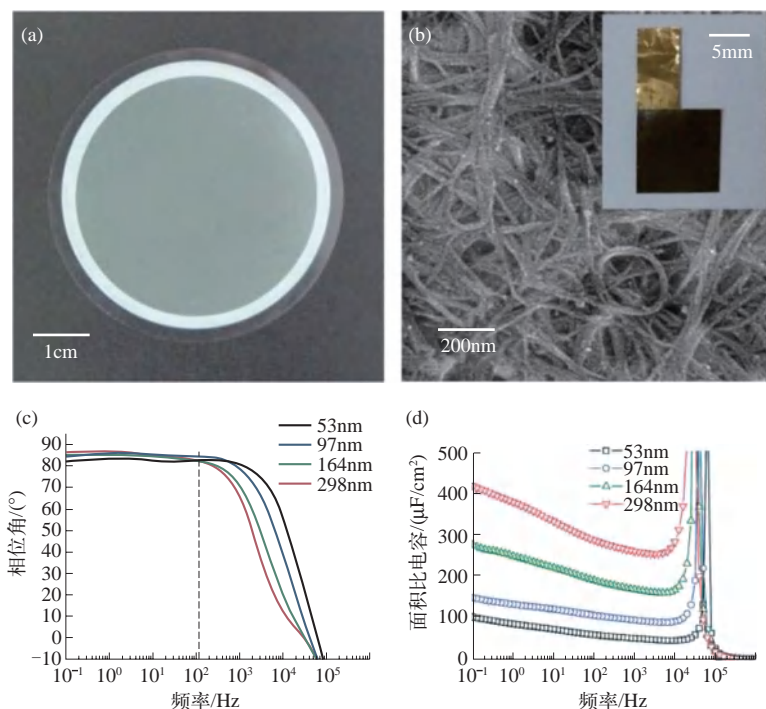


图 12-2 以多孔氧化铝作为滤膜, 采用真空抽滤方法制备的超薄碳纳米管薄膜电极及电容器的电化学性能^[9]

除石墨烯和碳纳米管外, 炭黑 (CB) 具有大的比表面积和高导电性, 通常用作超级电容器电极的导电添加剂^[7], 而且炭黑比其他碳材料廉价。Kossyrev^[17]研究了以超薄炭黑为电极的超级电容器, 由于炭黑材料中的孔隙小, 相位角在 120Hz 时达到 -75° , RC (电阻-电容) 时间常数达到 0.354ms, 可以满足交流线路滤波的频率响应要求。尽管这些材料应用于超级电容器电极都表现出非常优异的频率响应性能, 但是这种通过设计低负载量的电极, 其单位面积比电容较小, 难以提升器件的体积比性能以及使器件小型化。

12.2.2 高取向性碳基纳米材料电极

石墨烯和碳纳米管等碳基材料, 因固有的大比表面积和高导电性, 在电化学储能电极方面具有广泛的应用前景^[18,19]。然而, 它们通常被制备成薄膜, 形成的无序堆叠结构, 不利于离子的快速迁移。2010 年, 美国俄亥俄州谢克海茨市 JME 电容公司 John R. Miller 教授小组率先提出了“滤波超级电容器”的概念, 拟作为替代组件, 应用于铝电解电容器工作的所有领域, 进而实现器件的小型化。他们采用射频等离子体增强化学气相沉积方法, 直接在镍片上生长直立的石墨烯 (VOG) 阵列, 如图 12-3 (a) 所示^[2], 用作超级电容器电极,

首次证明了使用超级电容器进行交流线路滤波的可能性。得益于 VOG 具有开放的高取向性大孔结构（小的离子电阻）、高导电性以及石墨烯和镍片的化学连接（小的电子电阻），在 120Hz 频率下表现出快速的频率响应，RC 时间常数为 0.2ms，相位角为 -82° ，面积比电容达 $175\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

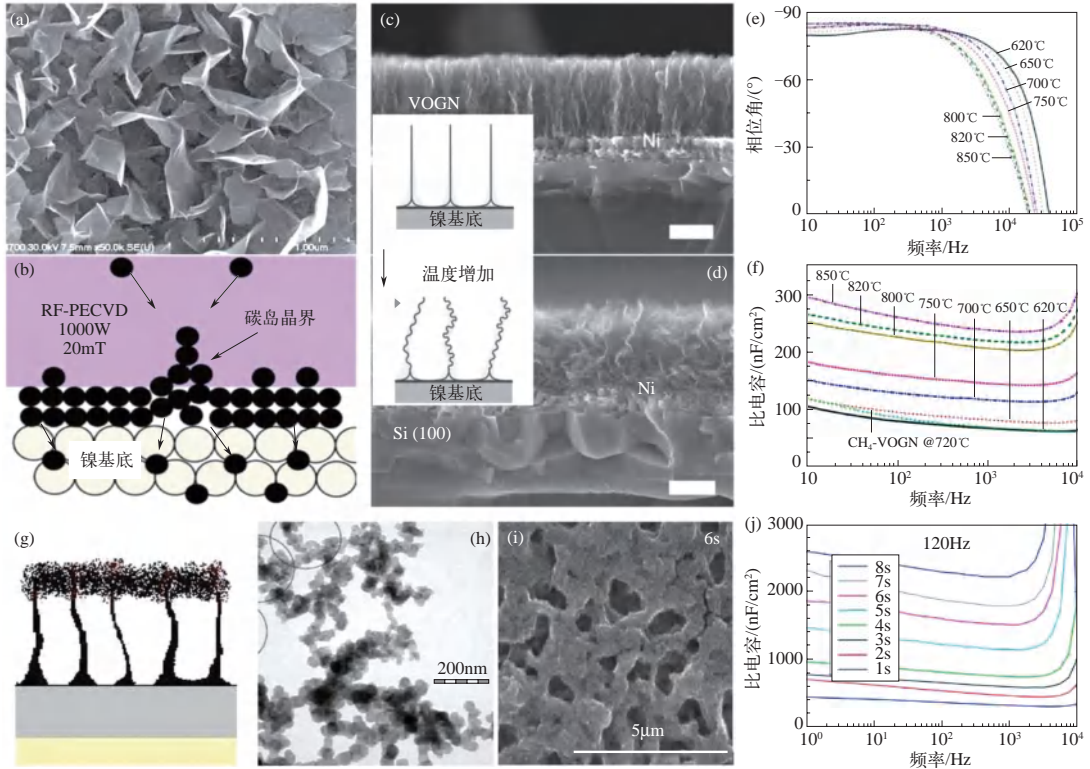


图 12-3 (a) ~ (f) 化学气相沉积法在镍基底上生长的石墨烯阵列电极性能；
(g) ~ (j) 垂直取向的石墨烯阵列顶端喷涂炭黑颗粒后的电极形貌及其性能^[2,3,7,20]

随后，他们分析了高取向性石墨烯阵列的生长机理 [图 12-3(b)]，认为在 CVD 过程中，首先在镍片表面形成石墨岛（Volmer-Weber，平面生长），平面生长持续到与相邻岛相“撞击”。然后，新形成的晶界将强 sp^2 键向上推动，游离态碳不断地向六方晶格提供原子，进而形成垂直取向的石墨烯阵列^[1,20]。并且，随着温度的升高，VOG 发生“波浪式”扭曲 [图 12-3 (c)、(d)]。而在低温条件下生长的石墨烯片的密度相对高温时要低。因此，作为电极时能提供更快速的离子运输通道，具有更快的频率响应性能。但是，基于 VOG 电极的电容器，120Hz 时面积比电容仍然很低 [图 12-3 (e)、(f)， $265\mu\text{F}/\text{cm}^2$]^[1,7,20,21]。随后，Fan 等采用类似方法，在泡沫镍基底上生长直立的石墨烯阵列，将面积比电容提升到 $0.83\text{mF}/\text{cm}^2$ ^[22]，但发现在保持快的频率响应条件下，要进一步提升面积比容量变得十分困难。

为了进一步提升 VOG 阵列的比表面积、增大容量，Miller 等将尺寸均匀的炭黑纳米颗粒喷涂在 VOG 阵列顶端，形成如图 12-3 (g) 所示的结构^[7]。约 50nm 的炭黑颗粒分布均匀。120Hz 频率下其面积比电容增大到 $2.3\text{mF}/\text{cm}^2$ [图 12-3 (j)]。由于炭黑形成的表面分散有许

多较大的孔洞，有利于离子迅速进入到电极内表面，同时炭黑颗粒形成的薄膜增强了导电性。因此，并未降低器件频率响应性能，120Hz 下相位角约为 -85° 。

采用等离子增强的化学气相沉积 (PECVD) 方法，可以在各种基底上生长边缘取向石墨烯 (EOG) 纳米片，提升电容器的面积比电容 (图 12-4)。例如，在等离子体裂解纤维素纤维上生长垂直边缘取向的石墨烯，组装成电容器后，在 120Hz 下其水系和有机体系中的面积比容量分别达到 $1.07\text{mF}/\text{cm}^2$ 和 $0.49\text{mF}/\text{cm}^2$ [23-24]。

类似的结构组合还包括 EOG 的三维碳结构与金属有机框架的结合，如沸石咪唑啉框架 -67 (ZIF-67) 和普鲁士蓝 (PB)。ZIF-67 具有多面体形态和钴源，可分别作为 EOG 生长的骨架和碳纳米管生长的催化剂活性位点 (图 12-4)。值得说明的是，EOG/ 碳化普鲁士蓝基超级电容器显示出比以前报道的 Ni 衬底上的 VOG ($265\mu\text{F}/\text{cm}^2$) 高出近一个数量级的面积比电容 ($2.34\text{mF}/\text{cm}^2$)，在 120Hz 时相位角约 -80.6° ，表现出良好的频率响应性能 [25,26]。

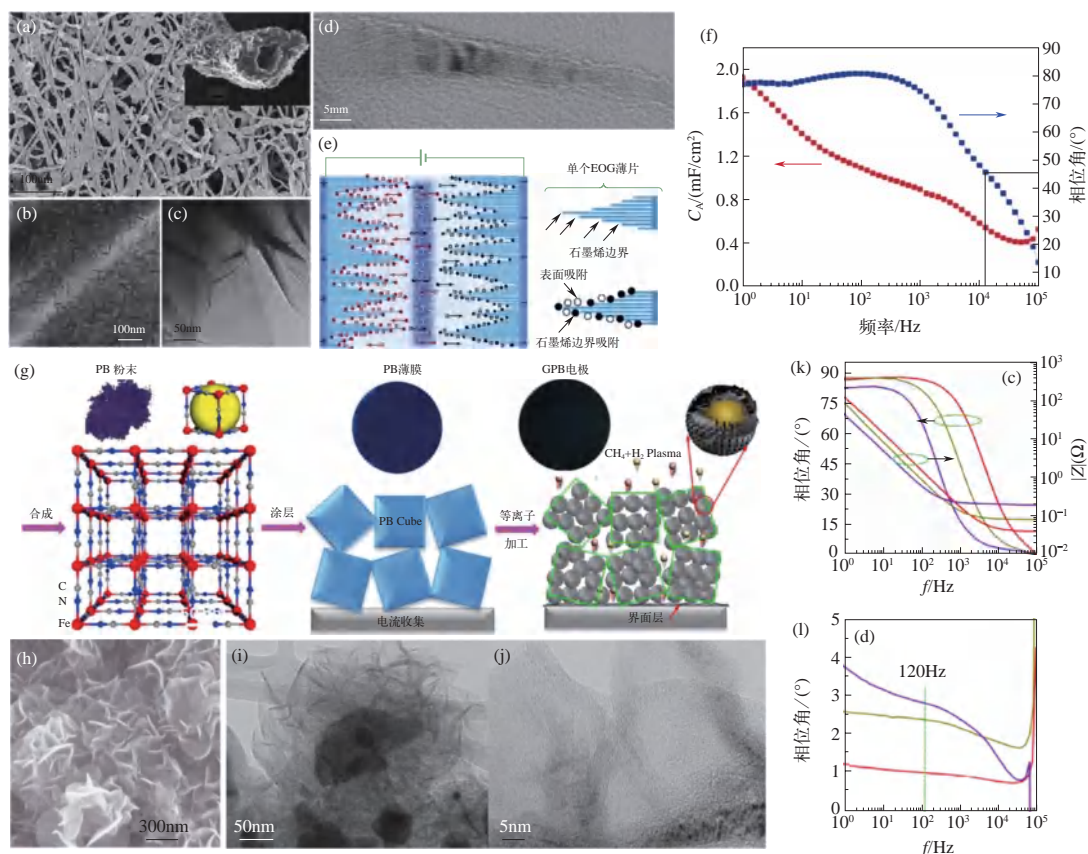


图 12-4 (a) ~ (f) 等离子体裂解纤维素纤维上生长垂直边缘取向石墨烯的形貌表征及其性能；
(g) ~ (l) EOG/ 碳化普鲁士蓝复合材料制备流程、微结构表征及其电容器性能 [23-25]

此外，湿化学方法也可用于制备直立的石墨烯阵列。比如，通过电还原方法将氧化石墨烯从其悬浮液中沉积到金属电极上，合成孔壁几乎垂直于集流体的三维多孔石墨烯电极

($283\mu\text{F}/\text{cm}^2$)^[27]。通过电化学方法,将缺陷较少、平均尺寸约 $0.7\mu\text{m}$ 的垂直氧化石墨烯薄片还原,可合成具有取向性孔结构的水凝胶膜,其孔径约 $10\mu\text{m}$ 以上。离子通过分级孔结构快速吸附并到达电极内表面,实现快速电能存储。在 120Hz 频率下的相位角约 -80.5° ,面积比电容达 $151\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ^[28]。

与垂直取向石墨烯的概念类似,垂直排列的碳纳米管(VACNT)的高度定向结构,有利于离子快速运输到碳纳米管电极表面。Li等报道了化学气相沉积生长的VACNT,其中石墨取代了金属作为集流体(图12-5)。首先,在石墨薄膜上沉积 2nm 的铁薄膜,再通过电子束蒸发沉积一层 3nm 厚的 Al_2O_3 。随后通过化学气相沉积生长VACNT。由于碳纳米管阵列与石墨基底有良好的电接触,并且碳纳米管具有较好的取向性,因此, $10\mu\text{m}$ 厚VACNT电极组装的双电层电容器在 120Hz 时,显示出非常高的面积比电容($1.38\text{mF}/\text{cm}^2$)和出色的频率响应性能,相位角为 -84.8° ,RC时间常数为 0.090ms (图12-5)^[29]。

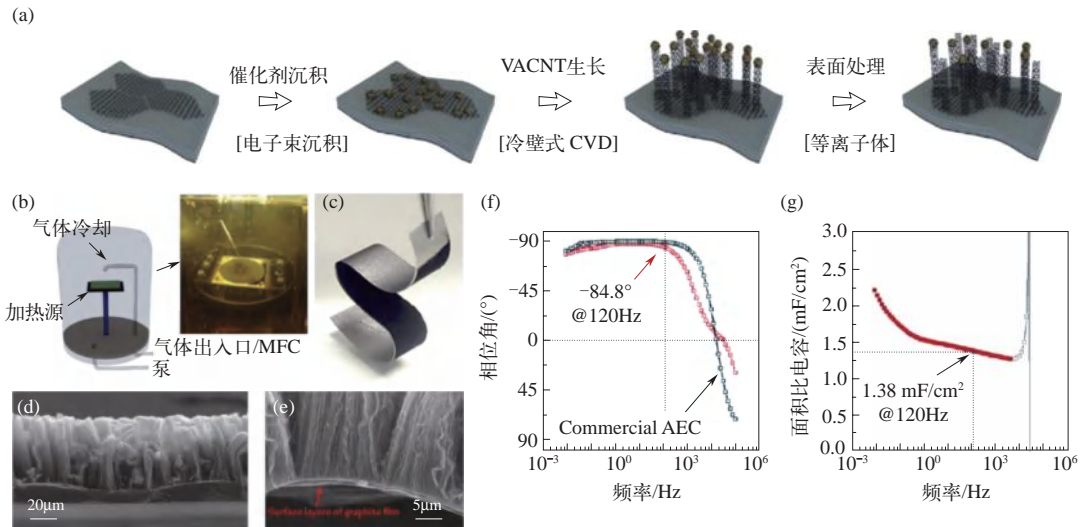


图12-5 (a) 石墨-VACNT复合材料制备流程; (b) 沉积腔体; (c) ~ (e) 石墨-VACNT复合材料的光学及扫描电镜照片; (f) 基于石墨-VACNT复合材料电极的双电层电容器相位角随频率变化; (g) 面积比电容随频率的变化关系^[29]

其他具有取向性孔洞的材料,如有序介孔碳,可以通过加热酞菁铁和SBA-15介孔模板的混合物而获得。将有序介孔碳和导电剂、黏结剂等混合制成双电层电容器的超薄电极,电容器在 120Hz 时相位角可达 -80° ,并获得了 $559\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的面积比电容。但是,由于其不是在整个电极范围内具有垂直取向,因此电极性能难以提升^[30]。

设计具有高取向性的多孔电极结构,不仅能提供快速进入电极内表面的电解质离子通路,而且也能提升充满电解液通路的导电性,因此具有较好的频率响应性能。但是,电化学储能器件受到电解液电压窗口的限制,在实现高电压滤波超级电容器方面遇到了困难。通过电容器串联实现对高电压滤波是必经之路。由于电解液需要彼此隔离,因此,每个电容器都需要有独立的包装,这无疑增大了非活性材料的比例,很难获得高能量密度和高功率密度,也难以使器件小型化。

12.2.3 面内电极结构设计

传统“三明治”堆叠式电容器的体积比电容较小。为了解决单个电容器需要独立包装和电解液隔离问题，需要合理设计器件及电极的结构，同时要使用固态电解液。迄今，最理想的电容器电极结构为平面内微型叉指电极构型。这种电极构型，结合固态电解液，可以将串联在一起的高压电容器一次包装。与“三明治”结构不同，面内叉指电极无需隔膜，极大地提升了器件的体积比性能。此外，微型电极和较小的电极间距可以降低离子输运电阻，有效改善功率及频率响应性能^[31]。面内电极构型更适合片上、柔性 and 可伸缩电子设备，因为这种电极结构易与片上电子设备集成，并且基底选择范围较广。因此，开发具有交流线路滤波功能的微型超级电容器，是替代传统铝电解电容器以及与其他电子器件集成的理想方案。然而，电极材料及其结构仍然是研究的核心和关键。

2010年，David Pech等在微型叉指电极上通过电泳沉积技术，制备了基于纳米洋葱碳的微型电容器，获得了接近 $1\text{kW}/\text{cm}^3$ 的超高功率密度，表明微型叉指电极电容器的功率密度可以达到铝电解电容器的水平，而其能量密度则远高于铝电解电容器^[31]。随后，J. M. Tour等采用化学气相沉积方法，在微型镍叉指型集流体上制备了石墨烯/碳纳米管地毯[G/CNTC，图12-6(a)~(d)]^[32]。基于厚度约 $10\mu\text{m}$ 的G/CNTC电极的电容器，在 120Hz 下相位角约 -81.5° ，RC时间常数为 0.195ms ，面积比电容约 $230\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

Miller等在等离子增强化学气相沉积制备直立石墨烯的基础上，结合光刻加工工艺制备了基于覆盖有炭黑纳米颗粒的直立石墨烯微型叉指电极的超级电容器。探索了电容器串联对高电压线路滤波的可行性[图12-6(e)]。发现当工作电压低于约 100V 时，面内叉指构型的双层电容器相比于铝电解电容器，在容量上具有明显的体积优势[图12-6(f)]^[3]。

与高温制备过程相比，低温制备方法更具普适性。Wu等通过光刻及电子束蒸发技术，

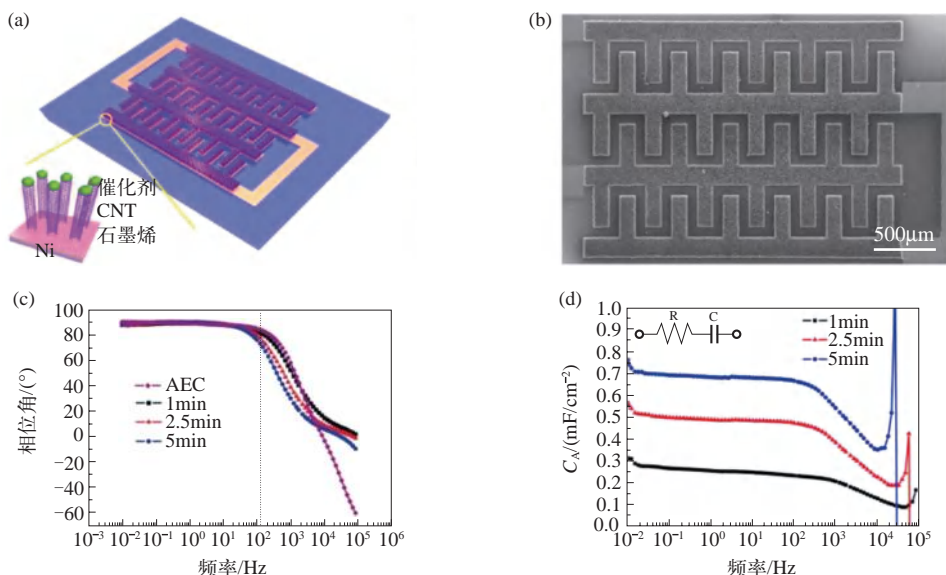


图 12-6

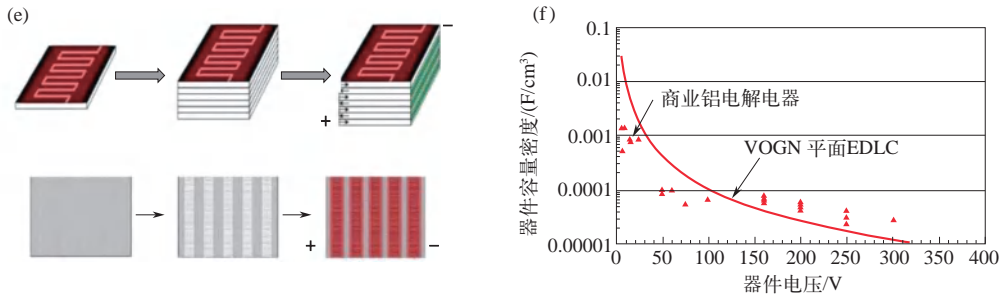


图 12-6 (a) ~ (d) 叉指型碳管阵列构成的超级电容器及其电化学性能; (e)、(f) 叉指构型电容器串联模型及其在不同额定电压下的体积比电容^[3,32]

制备了叉指型金属薄膜图案 (Cu/Au/Ti/Polyimide)，其中最上层的铜作为还原剂，中间金层作为集流体，而底层的钛膜作为与聚酰亚胺的结合层。然后将基底浸泡在氧化石墨烯中，通过还原制备微型叉指型石墨烯 (rGO) 电极 [图 12-7 (a)]^[33]。Iman Khakpour 等利用一种新型双极性电化学方法，将双极性石墨电极置于两个馈电电极之间，在电场作用下将石墨剥离，在微型叉指金电极上原位沉积垂直排列的石墨烯 [图 12-7 (b)]^[34]。

此外，对氧化石墨烯进行激光刻录或直写，是一种制备还原氧化石墨烯的简便方法^[19]。Richard B. Kaner 等发展了一种用光雕 DVD 刻录机直接制造交错石墨烯微型超级电容器的方法。首先将氧化石墨烯均匀铺展在黏附于 DVD 光盘的 PET 膜上，再通过激光还原成预先设定的微型叉指形状的石墨烯电极 [图 12-7 (c)]^[35]。尽管这些方法制备的电极面积比电容和频率响应性能不尽人意，但这种低温制备技术能与柔性聚合物衬底相兼容，具有极大的发展潜力。

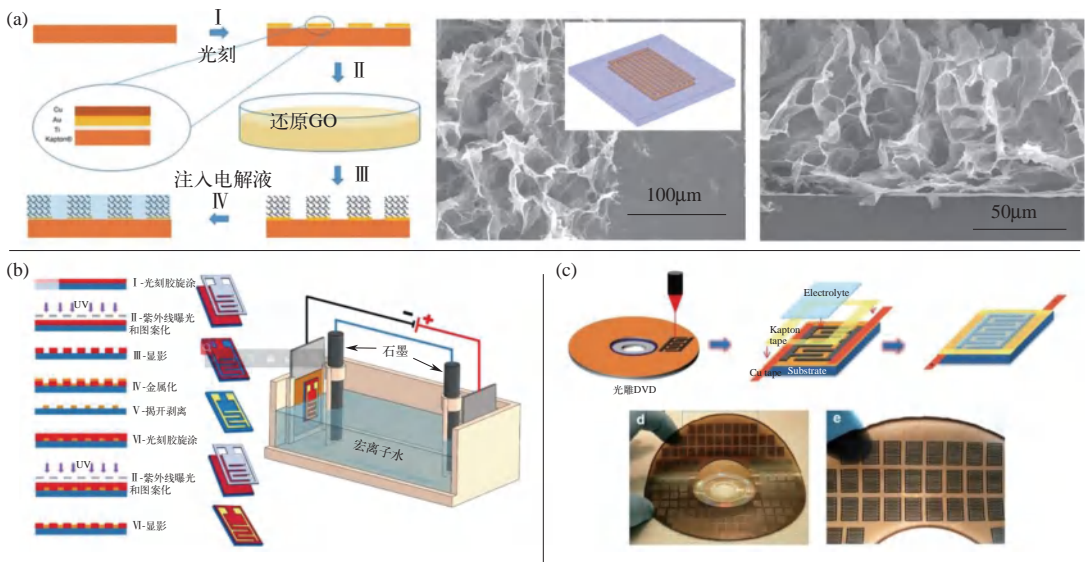


图 12-7 (a) 湿化学原位还原法制备的叉指型石墨烯电极; (b) 双极性电化学剥离方法在微型叉指型集流体上沉积石墨烯电极; (c) 通过 DVD 刻录与激光还原结合制备的微型叉指电容器阵列^[33-35]

综上所述，平面内叉指电极是提升器件体积优势的一种好方法，但在微尺度上的电极结构稳定性难以保证，单位面积上的电极活性材料负载量较少，并且纳米材料间的非化学键连

接增大了电子输运电阻，因此目前仍然难以提高电容器的性能。

12.2.4 / 其他电极材料

除碳材料以外，具有较高电容性能的导电聚合物^[36-38]、过渡金属氧化物^[39,40]或MXenes^[6,41]等也受到广泛关注，有望提升器件在特定频率下的面积或体积比电容。Yury Gogotsi等制备了垂直排列的二维碳化（ $Ti_3C_2T_x$ ）电极，发现具有不依赖于薄膜厚度的电化学性能^[6]。但并未给出基于垂直排列的二维碳化钛电极的电容器的频率性能。

Shukla等^[40]采用阳极氧化钛片合成了多孔二氧化钛，然后通过热处理将无定形的二氧化钛转化为锐钛矿相，进而通过电化学还原提高其电子电导率。电化学还原的锐钛矿基超级电容器表现出快速的频率响应，120Hz时相位角为 -81.6° ，RC时间常数为0.2ms，面积比电容为 $212\mu F/cm^2$ ，并成功演示了其具有平滑输出电压的交流线路滤波功能。这种超快响应归因于额外的电化学还原改善了导电性，以及多层孔结构的电极有利于离子快速进入电极内部。

此外，研究人员采用电化学沉积法，在叉指型Au/Ti金属电极上制备了具有开放多孔结构的聚乙撑二氧噻吩（PEDOT）、聚吡咯（PPy）和聚苯胺（PANI）等电极^[36,37]，或将过渡金属氧化物等与高导电性碳或金属等复合，用这些电极组装的电容器均表现出较好的频率响应性能。但从120Hz频率下的面积比电容可知，电极容量并没有提升，这主要是由于在快速充放电情况下，并没有发挥材料的赝电容特性，起主导作用的仍然是双电层电容。因此，碳基高取向性纳米材料阵列电极，仍然是滤波超级电容器电极的主要选择。

12.3 / 我国在该领域的学术地位及发展动态

我国科学家在滤波超级电容器电极材料研究方面做出了重要贡献，研究成果处于国际领先地位。

12.3.1 / 高质量碳基薄膜

首先，在低负载量薄膜电极探索方面，中国科学院化学研究所刘云圻院士团队^[14]通过自组装、原位热还原技术以及化学活化工工艺等，在镍箔表面制备了具有纳米孔自支撑的均匀致密石墨烯薄膜，并能有效控制纳米孔的大小和密度。这种石墨烯薄膜具有快速的离子传输通道以及良好的导电网络，电容器在120Hz频率下的面积比电容达到 $306\mu F/cm^2$ ，相应的相位角为 -82.3° ，具有良好的频率响应性能（图12-8）。

天津理工大学张晨光等^[16]利用尺寸均一的单分散催化剂纳米颗粒，通过化学气相沉积方法制备了纳米洋葱碳/石墨烯复合结构薄膜。由该薄膜电极材料构筑的超级电容器具有良好的交流滤波性能和较高的体积能量密度，在水系和有机电解液体系中均具有很高的倍率性能。纳米洋葱碳的高曲率石墨表面、互连的薄膜结构以及纳米洋葱碳与石墨烯之间的共价键结合等，这些因素的协同作用赋予了复合结构的高导电性和快速离子迁移能力。

尽管这些超薄碳材料电极的体积比电容较高，但由于单位面积负载量少，因此难以提升器件的体积比性能，也难以使器件小型化^[42]。

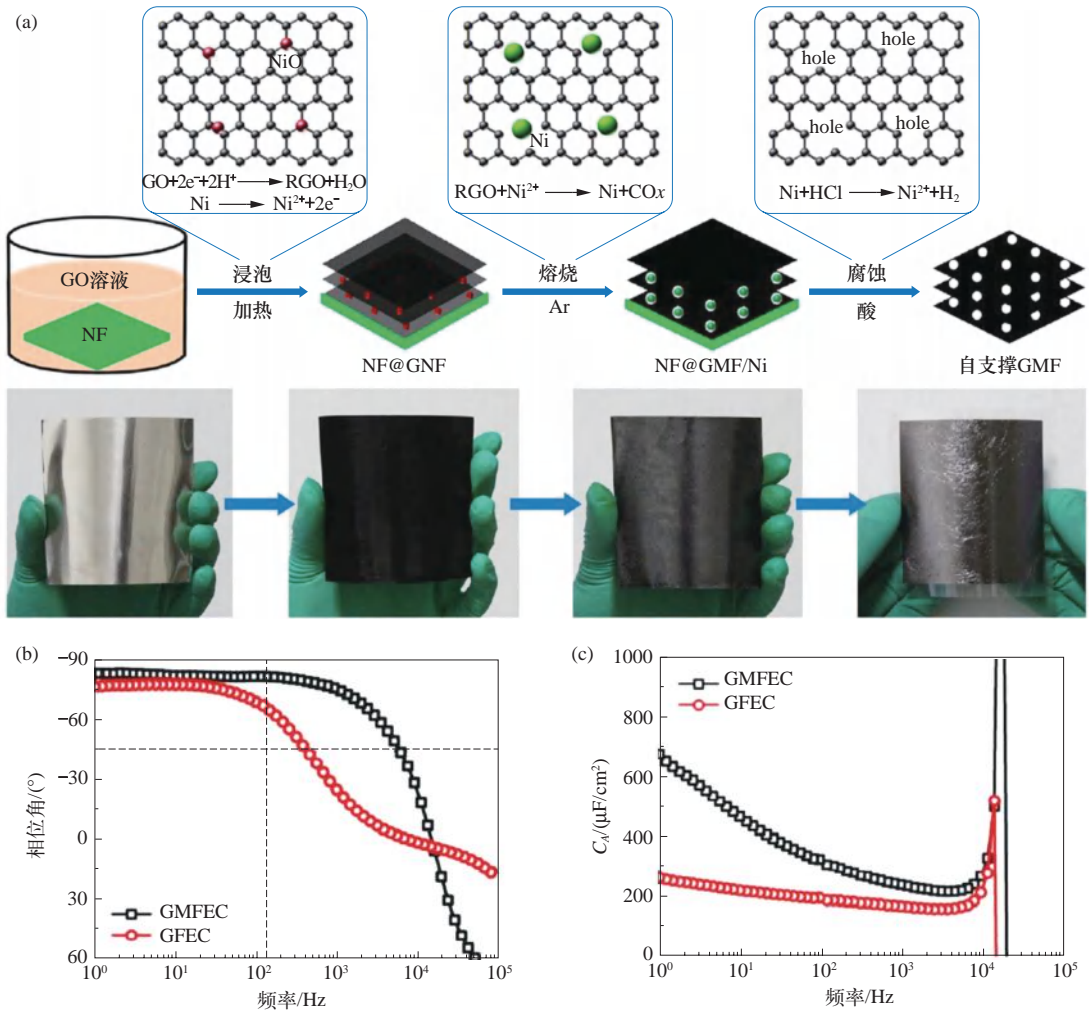


图 12-8 制备超薄多孔石墨烯薄膜的流程以及电容器相位角和面积比电容随频率变化关系。NF、NF@GNF 和 GMF 分别代表镍箔、镍箔上的石墨烯-氧化镍杂化膜和超薄石墨烯多孔膜^[14]

12.3.2 高取向性碳基材料

近年来，我国科研人员研发了多种高取向性孔结构的电极，并研究了电容器的电容和频率响应性能。例如，清华大学曲良体团队利用电化学辅助沉积技术制备了垂直取向的石墨烯电极^[43]。基于该电极的电容器，在 150°C 下表现出 $1784\mu\text{F} \cdot \text{V}^2/\text{cm}^2$ 的高面积比能量（室温下为 $1192\mu\text{F} \cdot \text{V}^2/\text{cm}^2$ ），并且在 120Hz 频率下相位角约为 -80° ，具有较好的滤波性能。此外，他们与其他团队合作，开发了具有高取向性的其他碳基纳米材料电极。例如，他们与瑞典斯德哥尔摩大学 Yuan 团队合作^[44]，以木材作为原材料，通过去木质素和碳化等过程制备了

具有高导电性、低弯曲度和垂直取向孔结构的超薄碳膜。基于这种木材衍生碳膜的电化学电容器具有优异的频率响应特性（120Hz 下相位角为 -83.5° ）和高效的滤波性能，且有高达 $509.7\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的面积比电容和较低的时间常数（ $164.7\mu\text{s}$ ）。他们还与北京大学张锦团队合作^[45]，采用电场辅助等离子体增强化学气相沉积（PECVD）技术，通过调节电场强度和生长时间，制备了高度可控的垂直石墨烯阵列，作为电化学电容器电极，为快速电荷存储提供了大的比表面积和笔直的离子输运通道，在 120Hz 时的面积比电容为 $886\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，相位角为 -80.6° （图 12-9）。值得一提的是，使用有机电解质时获得了非常高的能量密度，相位角为 -80.1° 时达 $0.33\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ，并且表现出优异的滤波性能。此外，浙江大学薄拯团队采用等离子体增强化学气相沉积工艺，采用不同的等离子体源，制备了片间距可控的直立石墨烯电极，同样表现出优异的频率响应性能^[46]。类似地，上海大学刘建影（Johan Liu）团队和瑞典查尔姆斯科技大学 Peter Enoksson 团队合作，采用化学气相沉积工艺在石墨薄膜表面合成了垂直碳纳米管阵列^[29]。

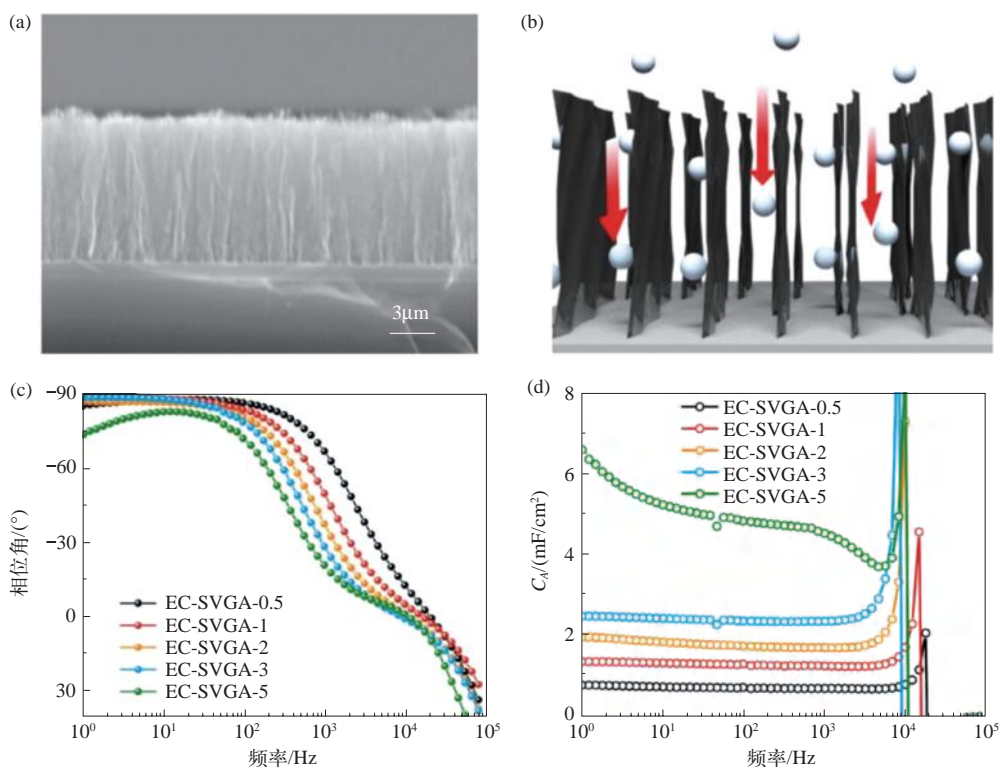


图 12-9 (a) 垂直石墨烯的 SEM 形貌；(b) 垂直石墨烯电极示意图；
(c) 基于垂直石墨烯电极的电化学电容器的相位角随频率的变化关系；(d) 面积比电容随频率的变化关系。
EC-SVGA 代表基于垂直石墨烯的电化学电容器，后面数字代表生长时间^[45]

清华大学石高全团队在研发高取向性碳基纳米材料电极方面取得了一系列成果，他们采用电化学还原工艺在铜箔表面制备了具有定向三维互连多孔结构的石墨烯电极^[27,28]。从图 12-10 可以看出，石墨烯片材垂直排列在基板上，并且相互连接，形成具有多孔结构的垂直取向结构，组装的电容器具有良好的频率响应性能和较高的面积比电容（图 12-10）。

此外,浙江大学叶志镇、吕建国团队采用一步水热方法^[47],在泡沫镍上制备了具有大表面积和快速电荷传输的垂直取向 NiTe₂ 纳米片阵列。由 NiTe₂ 纳米片组装的超级电容器,在 120Hz 时,提供了 846.47 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的高面积比电容,同时保持 1.01ms 的 RC 时间常数和 -52.7° 的相位角。并且该电容器成功对摩擦纳米发电机 (TENG) 的输出电压信号进行滤波,为发光二极管提供了稳定的电源。

综上所述,我国科学家在快速频率响应和超高功率电极设计制备方面位于世界前列,开发了一系列新颖的制备高性能电极材料的方法。但是,在提升器件体积比性能,特别是实现高电压滤波超级电容器方面,还需要对器件和电极结构等进行优化设计,进一步提升器件性能。

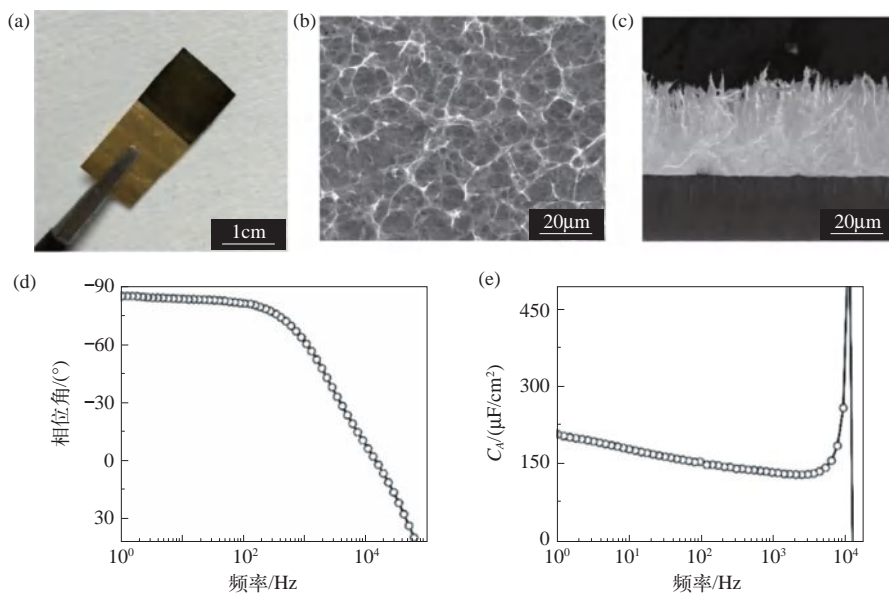


图 12-10 垂直取向孔的石墨烯阵列电极及其电容器的电化学性能^[28]

(a) 电极的光学照片; (b)、(c) SEM 图像; (d)、(e) 基于垂直取向孔石墨烯阵列电极的电容器相位角和面积比电容随频率变化关系

12.3.3 面内叉指电极设计

设计面内叉指电极构型并采用固态电解液,串联电容器中不需要对每个电容器独立包装,并且也无须使用隔膜,因此有望大幅提升器件的性能。此外,微型电极和较小的电极间距,可以降低离子运输电阻,能有效改善器件的频率响应性能。因此,研发具有交流滤波功能的平面内微型超级电容器,有望替代铝电解电容器,是在较高额定电压下实现器件小型化的必然选择。我国学者在叉指电极设计与制备方面,做出了原创性和引领性的工作。

中国科学技术大学朱彦武团队采用化学气相沉积 (CVD) 工艺和激光直接写入 (DLW) 技术,制备了基于石墨烯薄膜的微叉指电极电容器原型器件 (MG-MS, 图 12-11)^[48],展示了采用 DLW 技术构筑石墨烯基平面型 MSC 的可控性及集成性。CVD 石墨烯的大量生产

和稳定的干法转移保证了多层石墨烯膜的稳定层间距及微电极导电性，有利于离子在其中迁移和输运，制备的柔性 MG-MSC 具有好的体积比功率密度 ($1714\text{W}/\text{cm}^3$)，在 $\text{PVA}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解质中呈现良好的交流滤波性能（在 120Hz 下的相位角为 -76.2° ）。他们还演示了滤波器件用于收集能量为传感器供电等功能。

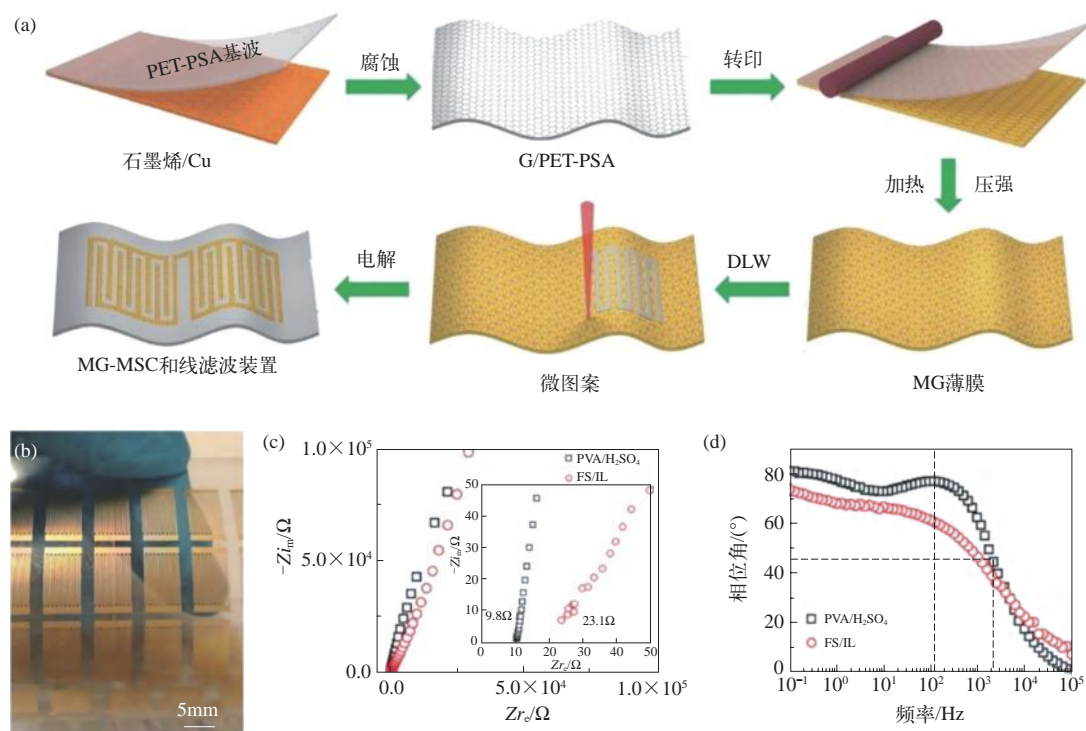


图 12-11 基于石墨烯薄膜的微叉指电极电容器原型器件 (MG-MSC) 及其性能

(a) 制备流程；(b) 电容器阵列；(c) 电容器的阻抗谱；(d) 相位角随频率变化关系^[48]

上海交通大学庄小东团队在微型叉指电极超级电容器方面也做出了一系列创新性研究^[49-51]。他们采用真空抽滤、激光刻蚀和在液-液界面通过光辅助聚合等工艺，制备了电荷转移盐/石墨烯异质结构复合薄膜和聚合物薄膜等。将这些薄膜转移至基底上，再采用激光直写技术构建了一系列平面内叉指型微型超级电容器，均表现出优异的频率响应性能。例如，他们构建的基于配位聚合物框架薄膜的微电容器，在 120Hz 频率下的相位角为 -84.2° ， RC 时间常数为 0.08ms 。

中国科学院大连化学物理研究所吴忠帅团队利用纳米金薄层的二维纳米限域效应和金催化作用，采用自下而上逐步热解法制备了连续均匀的硫掺杂石墨烯薄膜。以该薄膜为电极，采用微纳米加工技术构建了微型超级电容器。该电容器具有体积比电容大 ($582\mu\text{F}/\text{cm}^3$)、循环稳定性好和功率密度大 ($1191\text{W}/\text{cm}^3$) 等优点^[52]。随后，又采用光刻精密加工技术、 O_2 等离子体处理和喷涂工艺制备了基于 MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 的面内叉指电极的微型电容器^[53]。通过优化微电极厚度和叉指宽度等，提高了离子在电极孔隙中的迁移速率，实现了千赫兹频率响应，并表现出优异的滤波性能，可以将多种 5000Hz 的交流信号转换为平滑的直流信号。

南开大学牛志强团队以悬浮催化剂制备的单壁碳纳米管（SWCNT）薄膜和聚二甲基硅氧烷（PDMS）衬底为基础，制备了高拉伸微尺度超级电容器和紫外探测器的集成系统^[54]。其中，可拉伸固态超级电容器在 120Hz 时呈现非常好的频率响应，发现未拉伸、拉伸 200% 和重复拉伸 100 次电容器的相位角分别为 -75.2° 、 -76.2° 和 -75.9° 。此外，兰州化学物理研究所阎兴斌团队在微型叉指金电极上，采用电沉积方法制备了由石墨烯量子点构成的叉指构型超级电容器，也获得了较好的频率响应性能^[55]。尽管我国研究人员在滤波用微型超级电容器方面做出了许多出色的工作，但由于固态电解液体系性能的限制，电容器频率响应性能有所下降。并且，由于指宽和电极间距的可控性受限，所以很难进一步提升器件的面积比电容。

12.3.4 其他电极材料

除碳基材料外，我国科研人员也研发了聚合物电极材料。河南农业大学王丽霞和北京理工大学赵扬团队合作，利用形貌调控策略获得了连续交叉的高导电 PEDOT:PSS 纳米网状薄膜（图 12-12），进而制备了具有超快频率响应的电化学电容器^[56]。薄膜电极内互穿的聚合物网络结构不仅利于电子转移、离子传输，同时提供了大量离子可触及的比表面积。基于该电极制备的电化学电容器呈现出良好的滤波性能：120Hz 时相位角高达 -84° ，面积比电容和面积比能量密度分别高达 $1087\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 和 $544\mu\text{F} \cdot \text{V}^2/\text{cm}^2$ ，并且对 $1 \sim 10000\text{Hz}$ 超宽频率范围内各种波形均有较好的滤波效果。类似地，清华大学石高全团队利用湿法工艺制备的 PEDOT:PSS 薄膜也表现出优异的滤波性能^[38]。

另外，上海交通大学庄小东团队以 1,3,5-三(4'-三联吡啶基苯基)苯 [1,3,5-tri(4-(2,2':6',2'-

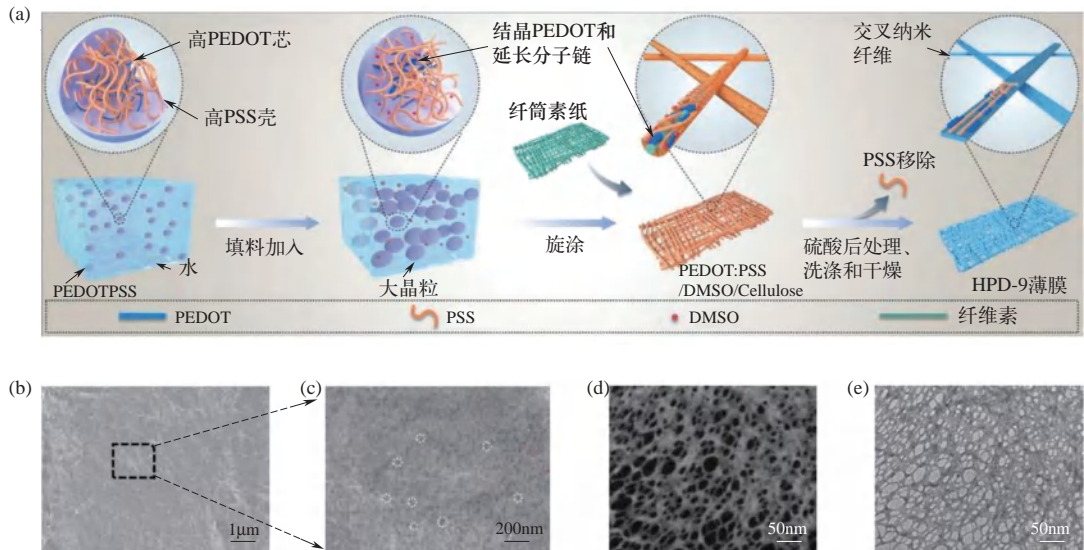


图 12-12 连续交叉的高导电 PEDOT:PSS 纳米网状薄膜

(a) 制备流程，在纯 PEDOT:PSS 水溶液中加入 DMSO，形成较大的 PEDOT:PSS 颗粒。将 PEDOT:PSS/DMSO 溶液纺到纤维素纸上，在浓硫酸中浸泡 12h，以去除支架纤维素纸和部分 PSS。水凝胶膜在去离子水中冲洗多次，在金箔上干燥得到薄膜电极。(b) ~ (e) SEM 和 TEM 表征结果^[56]

terpyridine)phenyl)benzene] 和 Fe^{2+} 为原料, 采用液 - 液界面聚合方法制备了一种表面均匀的大面积新型聚合物薄膜^[57]。这种二维配位聚合物柔性薄膜具有良好的氧化还原活性和窄带隙物理特性, 基于该薄膜的微电容器表现出高的面积比电容 ($1.25\text{mF}/\text{cm}^2$)、高体积能量密度 ($5.8\text{mW} \cdot \text{h}/\text{cm}^3$) 和较好的频率响应性能 (120Hz 频率时相位角为 -71.3°)。

12.4 / 作者在该领域的学术思想和研究成果

12.4.1 / 学术思想

滤波电容器之所以能够有效地平滑电压纹波, 是因为其具有快速充放电能力。例如, 在特定频率 120Hz 下其充放电时间要小于 8.3ms, 一般的多孔材料电极是很难实现的。因此, 需要对电极材料及其结构进行精准设计和调控, 实现离子在电极内的快速输运, 并迅速到达内表面; 同时, 需要保证电极具有极小的电子传导电阻。当前, 对于电极材料的研究大多都致力于制备具有高取向性电极材料, 提升离子在电极内部的传输, 而对电极的电子导电性能关注较少。

碳纳米材料组装形成的多孔电极, 由于孔洞对电解质离子的限域作用, 它不同于平面固体 - 电解液界面的情况。以高取向性碳基纳米材料电极为例, 其等效电路图如图 12-13 (a) 左所示。可见, 仅仅关注离子在孔内的输运是不够的, 影响电容器频率响应性能的因素还有孔壁电阻 (碳纳米材料电阻及相互间接触电阻) 和孔外的串联电阻等。通常情况下, 孔壁电阻和孔内电解质电阻的存在, 将导致多孔电极内电极 - 电解液界面出现分布式电容, 因此限制了频率响应性能的提升。

为了使碳基纳米材料电极能够提供超高的功率及快速的频率响应, 应尽可能降低多孔电极中电子和离子的输运电阻, 实现理想的 RC 串联电路模型, 而且要使串联电阻尽可能小 [图 12-13 (a) 右]。因此, 不仅要设计笔直的离子通路以降低孔内电解质离子的电阻, 而且要提高纳米材料组装形成的孔壁框架的电子导电性能, 而这一点往往容易被忽视。

综上所述, 在设计碳管材料电极结构时, 需要同时考虑碳管薄膜电极的比表面积、厚度、碳管管壁厚度、孔径和孔形貌、管壁表面状态和电极结构稳定性等。鉴于此, 作者设计制备

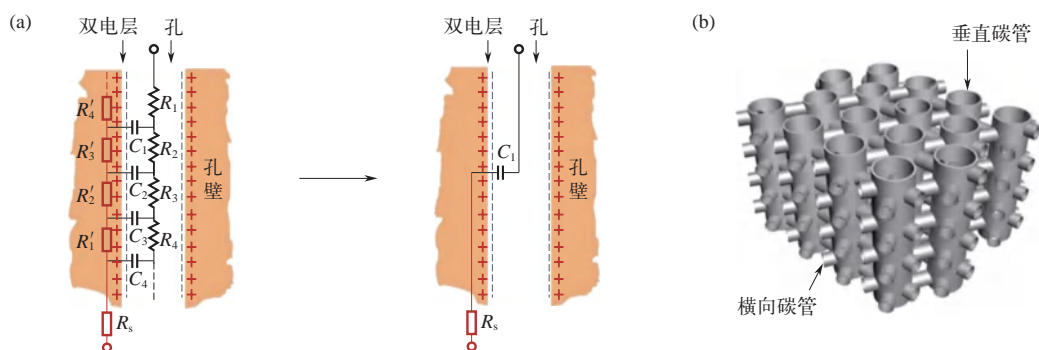


图 12-13 (a) 高取向性电极的传输线模型及电极优化; (b) 新型电极材料

了一种具有横向碳管连接和支撑的垂直碳管阵列网格膜电极 [图 12-13 (b)]。这种电极不仅具有较大的比表面积和高取向性, 而且是“一体化”结构, 横向碳管和垂直碳管阵列之间通过化学键连接, 电子导电性好。同时, 横向碳管的支撑作用有效阻止了垂直碳管之间的相互团聚, 形成取向性的开放大孔结构, 使电解液离子输运更流畅, 有望实现超高功率和快速响应, 并满足小型化高性能双电荷层滤波电容器对电极材料的要求。

12.4.2 / 研究成果

研发小型化滤波超级电容器的关键, 是要合理设计与构筑电极材料及其结构。为了获得如图 12-13 (b) 所示的独特结构三维互连碳管网格膜电极, 首先对含少量 Cu 杂质的铝片进行阳极氧化, 获得了孔壁上均匀分布含 Cu 杂质颗粒的有序垂直多孔氧化铝模板; 随后用磷酸选择性地腐蚀掉模板孔壁上的含 Cu 杂质颗粒, 得到均匀分布的横向孔, 这些横向孔道将有序排列的垂直孔道阵列相互连通, 获得了一种新型三维互连有序多孔氧化铝模板 [简称为 3D-AAO, 如图 12-14 (a) 所示] [58]; 进而, 采用化学气相沉积 (CVD) 方法, 利用模板孔道的空间限域效应, 在多孔模板的垂直碳管阵列孔道和横向孔道中生长碳管 (CT), 选择性腐蚀掉氧化铝模板后, 获得了有序排列的垂直碳管阵列与横向碳管之间通过化学键互连的三维碳管网格膜 [简称为 3D-CT, 如图 12-14 (b) 所示]。

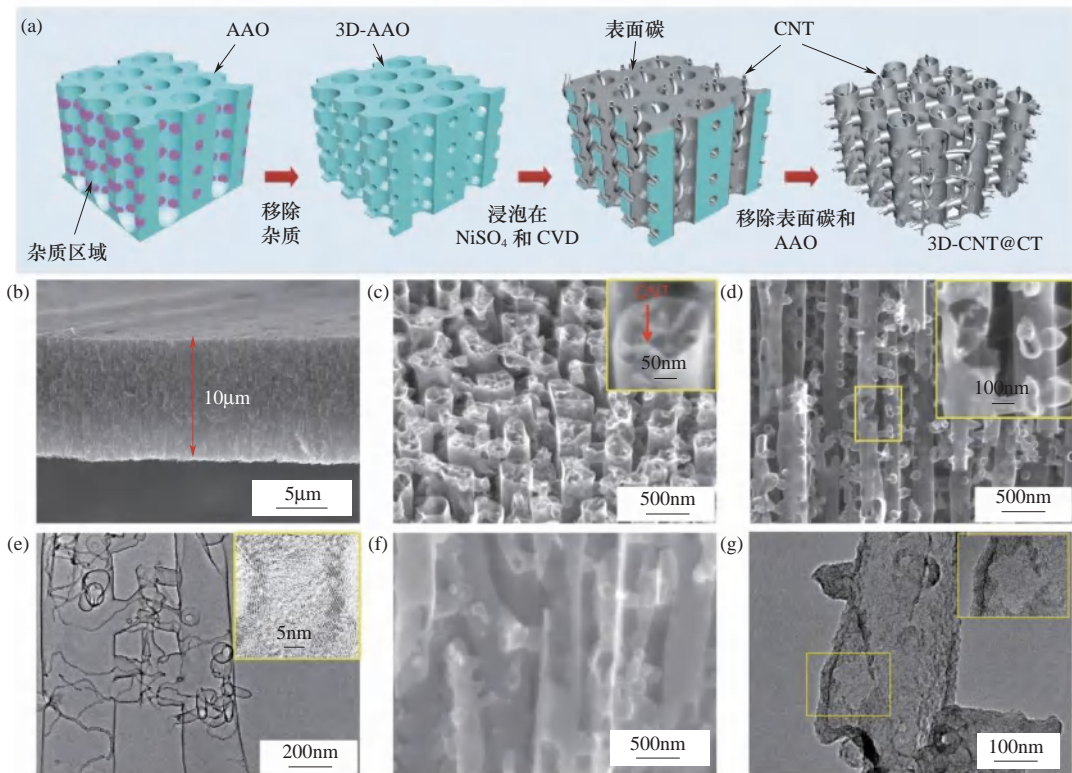


图 12-14 (a) 新型一体化三维碳管网格膜电极制备流程; (b) ~ (e) 内含“细直径碳纳米管”的三维碳管网格膜 (3D-CNT@CT) 结构表征; (f)、(g) 表面粗糙化的三维碳管网格膜 (3D-RCT) 结构表征

为了进一步增大这种碳管网格膜电极结构的比表面积，提高电容器的面积比电容和体积比电容，又采用了两种措施：一是在 CVD 过程中，将“模板孔限域生长”和“催化剂诱导生长”相结合，在垂直碳管和横向碳管中均原位生长直径更细的高质量碳纳米管（CNT），获得了一种“管中管”结构的新型三维碳管网格膜 [简称为 3D-CNT@CT，图 12-14 (a)~(e) 所示]；二是采用 KMnO_4 溶液对碳管网格膜进行表面处理，获得具有更高比表面积的三维碳管网格膜 [简称为 3D-RCT，图 12-14 (f)、(g) 所示]。

这种新型三维碳管网格膜电极是由碳管集成的“一体化”薄膜 [图 12-14 (b)]，直立的碳管阵列之间由横向碳管连接与支撑，有序排列的垂直碳管阵列不会发生团聚。对于内含“细直径碳纳米管”的三维碳管网格膜，粗直径碳管内部填充着直径更细的高质量碳纳米管 [图 12-14 (c)~(e)]，不仅增大了比表面积，而且提高了电极的导电性。采用 KMnO_4 对碳管进行表面处理，将增大碳管表面粗糙度，进而增大三维碳管网格膜电极的比表面积 [图 12-14 (f)、(g)]。

以这种新型一体化三维碳管网格膜做电极，构建了一系列不同尺寸的对称型双电层电容器，如图 12-15 (a) 所示。由于三维碳管框架具有取向性开放大孔结构、笔直的离子通道和“一体化”快速电子导电网络，这些器件不仅具有理想的电容器特征，而且具有很好的频率响应性能（120Hz 频率下的相位角 $< -81.5^\circ$ ）和非常高的面积比电容 [图 12-15 (b)、(c) 和图 12-16]。特别是以表面粗糙化的三维碳管网模（3D-RCT）组装的电容器，在 120Hz 下对应的面积比电容达到 $2.81\text{mF}/\text{cm}^2$ ，为迄今报道同类电容器中的最高值。

由于这种对称型双电层电容器存储的电压较低，要实现对较高电压滤波的电容器，需

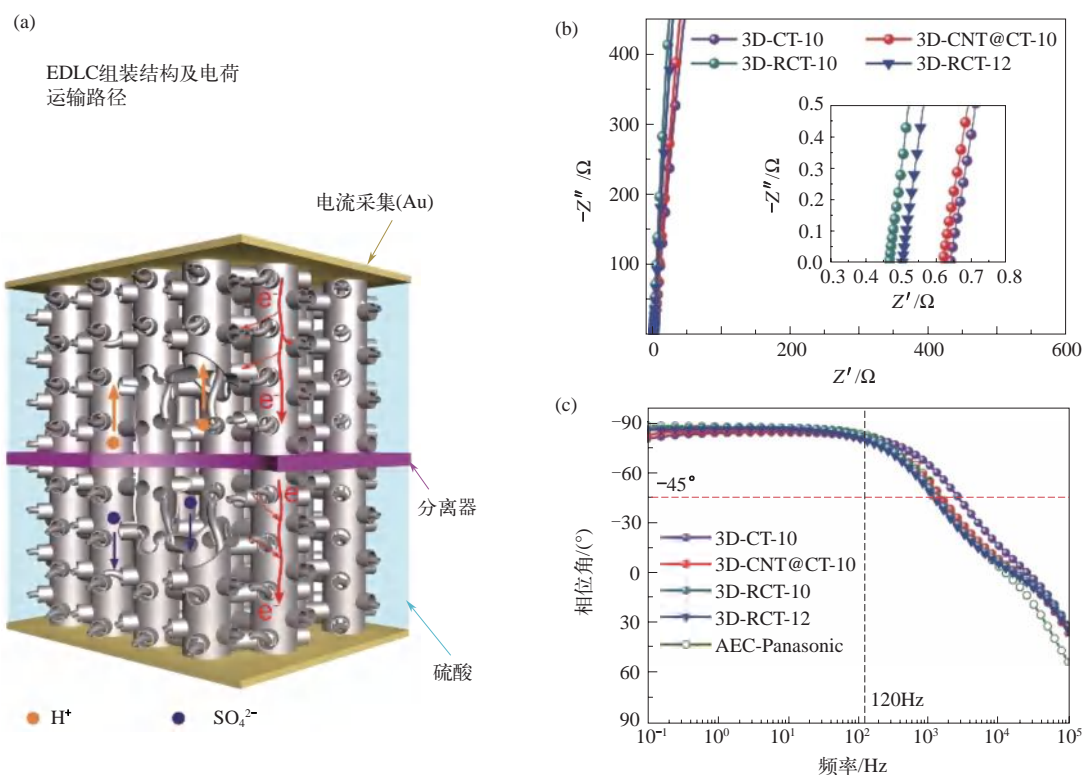


图 12-15 (a) 电容器结构示意图；(b) 奈奎斯特图；(c) 电容器相位角与频率关系

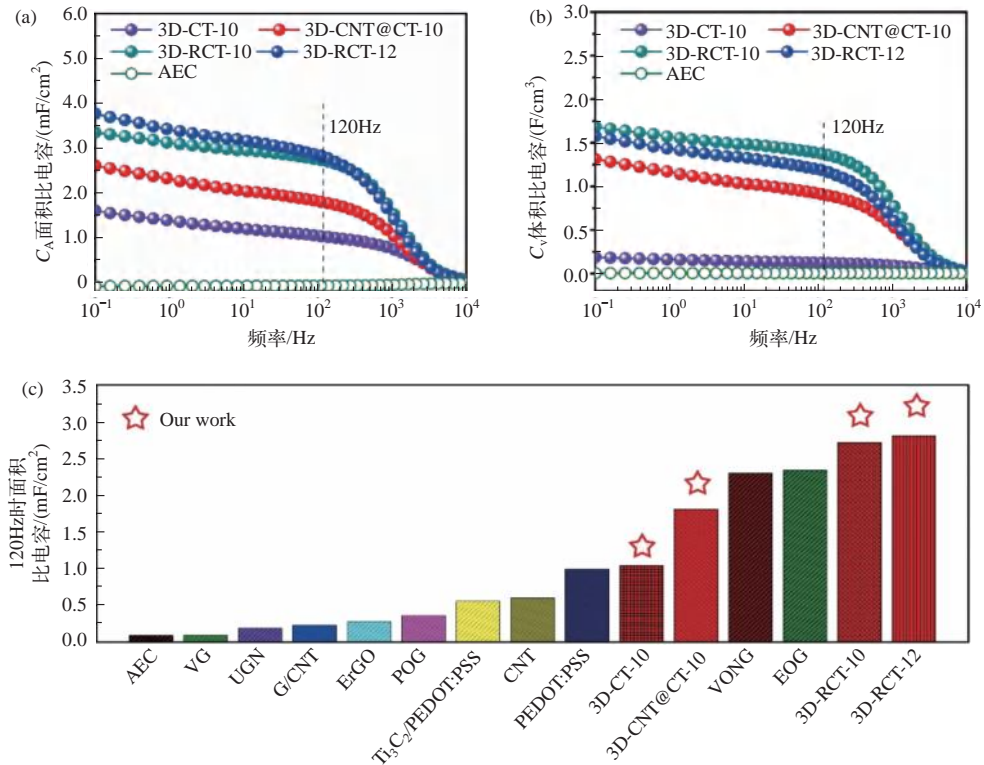


图 12-16 (a)、(b) 频率相关的面积比电容和体积比电容; (c) 120Hz 下电容器的面积比电容与其他已报道的相位角接近 -80° 的电极材料组装的电容器比较

要将这些电容器相互之间串联起来。然而，电容器的串联势必会降低容量、增大电阻。为了探究电容器串联对滤波性能的影响，作者将 6 个相同的电容器串联起来，研究其电化学性能（图 12-17）。发现串联后的电容器组仍然保持理想的电容特性 [图 12-17 (a)]，并且具有与单个电容器同样好的频率响应性能 [图 12-17 (b)，120Hz 下的相位角 $< -82^\circ$]，其能量耗散和损耗 [图 12-17 (c)、(d)] 均较低。当将串联电容器组用于 120Hz 交流线路滤波时，发现具有很好的滤波性能 [图 12-17 (e)]。分析发现，尽管电容器串联导致等效串联电阻成倍增大，但是由于电容量也降低，容抗成倍增大，因此串联电容器组表现出与单个电容器同样的频率响应性能 [图 12-17 (c)]。

优异的性能来自电极材料与结构的巧妙设计：首先，这种高取向性开放大孔结构的三维碳管阵列网格膜具有很好的结构稳定性，使电解液离子能够快速迁移到达电极内部表面；其次，较大的比表面积及其后续粗糙化，提升了电容器的容量密度；最后，垂直碳管与横向碳管良好的化学键连接可以有效地降低电极的内电阻，提升了电极的电子导电性。不足之处在于，三维碳管网格膜和集流体之间尚未实现化学键连接，这在一定程度上增大了器件电阻，因此探索三维碳管网格膜与集流体间的一体化集成，将有望进一步提升器件的综合性能。

这种新型一体化三维碳管网格膜以及高性能滤波超级电容器的创新研制，大幅提升了双电层电容器的频率响应性能以及在相应频率下的面积比电容和体积比电容，有望解决碳基双电层电容器作为交流滤波电容器的频率响应较慢，以及商用铝电解电容器面临的体积比电容

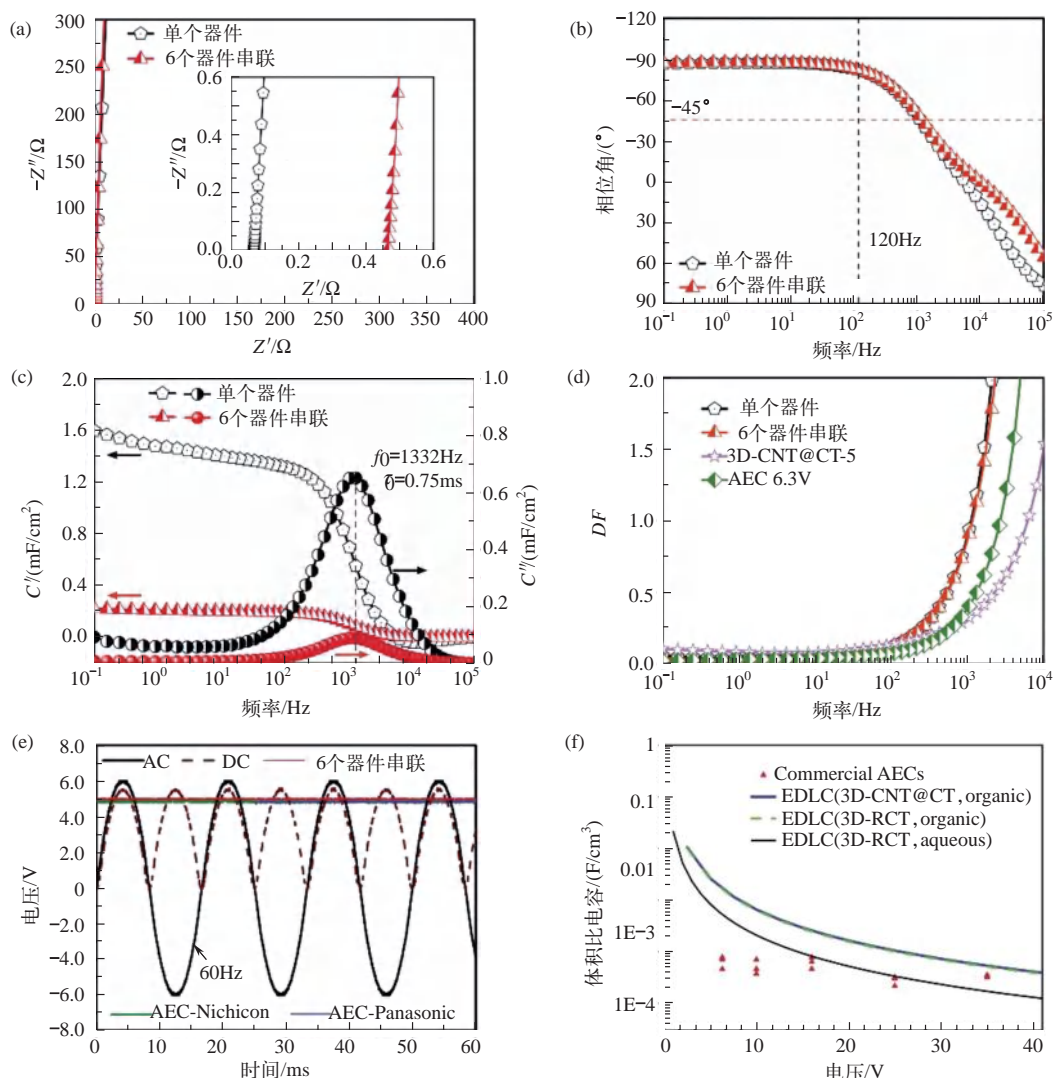


图 12-17 单个电容器和 6 个串联电容器组的电化学性能比较

(a) 奈奎斯特图；(b) 相位角随频率的变化；(c) 电容实部与虚部随频率变化关系；(d) 耗散系数随频率变化关系；(e) 串联电容器组滤波效果；(f) 基于三维碳管网格膜的电容器与商用铝电解电容器在相同条件下的体积比电容

和面积比电容小等关键瓶颈问题，展现出了替代目前交流线路滤波常用的大尺寸铝电解电容器的可能性与可行性，有望为电力电子设备的小型化、扁平化与便携式提供新的解决方案与核心关键电极材料。

12.5 滤波超级电容器电极材料近期研究发展重点和展望

近年来，对于滤波超级电容器电极材料的研发取得了一系列突破，我国在该领域有一定的国际地位。研究人员从电极内离子运输机制、纳米材料之间的导电性以及活性材料与集流

体间的传导机制等出发,设计制备了利于离子输运和电荷传导的新材料,提升了电容器的容量、功率和频率响应性能。但是,与其他电能存储器件类似,电容器体积比电容和频率响应性能之间是一对矛盾,实质是能量密度和功率密度之间的矛盾。因此,需要开发新材料,合理设计电极结构,以实现综合性能的提升。

迄今,以超级电容器替代铝电解电容器应用于滤波电路的美景尚未实现,还面临着如下问题或瓶颈。

(1) 结构“一体化”电极的设计构筑 为了提升电容器的比电容,需要电极材料具有大的比表面积。而这将给多孔电极带来两个问题:电极内部电解质离子的电阻分布,使电荷难以抵达多孔电极内表面;构成多孔电极的碳基纳米材料之间的物理或机械接触电阻,使电极内表面出现分布式电容。此外,电极材料与集流体之间的电阻较大,也将降低电容器的频率响应性能。

高性能电极应满足如下几点:电极材料与集流体之间的化学键合(连接);组成电极的碳基纳米材料之间的化学连接;碳基纳米材料的垂直取向排列。而现有研究主要集中于某一方面或两方面,迄今还未见报道真正实现这三方面完美结合的电极。因此,近期的研究重点主要包括:探索“一体化”电极的设计构筑新方法,最大限度降低电子传导电阻;研发具有电子和离子快速运输机制的新电极材料及其结构。

(2) 高电压滤波超级电容器的设计构筑 与铝电解电容器相比,滤波超级电容器在低电压范围内具有明显的小体积优势。但对于高电压滤波还任重道远。高电压滤波电容器通常用于超高功率领域,如航空航天、轨道交通、大型机械、高能定向或干扰武器等,这些领域的需求同样迫切。

超级电容器在水系电解液中的工作电压约为1V,而在有机电解液中为3V左右。另外,离子液体也是非常好的选择。为了实现对高电压滤波,需要将这些电容器串联起来。但是,串联不仅会使电容器容量降低,而且要求将所有电容器单元的电解液隔离,也就是每个电容器都需要有单独的封装。这样将会增大非活性材料的比例,制约器件的小型化。

(3) 柔性及集成系统的设计构筑 柔性滤波电容器和可集成系统是未来发展的重要方向之一。以固态电解质为基础,器件可承受变形及扭曲,目前已经有在衣物织料上的集成研究,不仅具有良好的重复性,而且制备成本较低。集成化应用是超级电容器相比于铝电解电容器的另一优势,以交流电为电源,经超级电容器滤波给直流器件供电,是一类典型的交直流电转换应用场景。甚至可以延伸到对不稳定的自然能进行滤波后再供直流器件使用,其中不稳定的自然能包括运动产生的摩擦能、风能、太阳能等,滤波电化学电容器在这一领域具有广阔应用前景。

近期,滤波超级电容器的研究重点主要包括:探索新型器件结构及电极结构,最大限度减小包装等非活性材料的比例;研究新型结构器件电极内离子快速传导机制;研究有机电解质在碳基多孔材料中的输运及存储机制;开发高导电性固态有机电解液;研发柔性滤波器件及集成系统等。

在超高功率和快速频率响应的超级电容器基础研究方面,我国取得了多项原创性成果。但要引领该领域研究以及将基础研究成果转化成商业产品,需要在核心技术研发领域加大投

入。以高性能器件的基本原理为驱动，发展高性能新材料与新结构电极的可控制备方法与技术；开发新型有机电解液，提升单个电容器额定工作电压；设计研发面内叉指结构电极，研究多孔电极内离子横向传输机制等。

通过多方协同攻关，有望制备出高容量、高功率及具有快速离子输运能力的新材料电极结构与新结构电容器，开发出在铝电解电容器应用的各个电压区间具有明显体积优势的滤波超级电容器，推动从原型器件到产品的 0 到 1 的跨越式发展。

参考文献



作者简介

孟国文，中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所研究员，博导，两期“973 计划”项目首席科学家。长期从事环境与能源纳米材料与器件研究，在有序多孔阳极氧化铝模板法可控制备一维材料器件及其应用方面取得了系列重要成果。在 *Science* *Sci* 等发表 SCI 论文 240 余篇。授权中国发明专利 70 余项。获国家技术发明奖二等奖（排名第 2）。

韩方明，研究员，博士生导师。主要从事超高功率及高频响应电能存储材料与器件的设计、合成及应用探索研究。主持国家及省级科技项目多项，并参与了国家“973 计划”及基金委重大、重点项目研究。在 *Science*、*Science Advances*、*Angew. Chem. Int. Ed.* 等杂志发表学术论文 30 余篇。

第 13 章

液基材料

侯 旭

13.1

液基材料的研究背景

随着科学技术的迅速发展，新材料和新技术的协同融合已成为众多新兴产业发展的重要支撑和保障。先进材料作为社会发展的物质基础，对智能化和耐久性的要求越来越高，因此单组分或单相材料已不能满足实际应用的需求。固体材料具有稳定性、耐用性和可加工性等优点，但通常难以实现大规模和快速动态响应^[1]。液体材料通常具有光滑、无缺陷、自我修复和动态响应等特点，但无法自我支撑并且难以被塑造成固定形状^[2]。近年来，液基材料逐渐受到关注，它是由固体材料和液体材料复合组成的，可以兼顾固体和液体材料的优点，具有快速动态响应、软界面、结构可塑性等独特功能。这种复合材料的发展对于支撑新兴产业的发展具有重要意义^[3-5]。

实际上，液基材料在自然界中无处不在，许多生物创造的耐用材料都来源于液体。例如，一些食虫植物（如猪笼草）的叶片表面完全被液体层覆盖，形成了超光滑的表面^[6]。当昆虫落在这些植物的表面上时，它们会在表面滑行并最终落入“胃中”，成为植物的营养物质。人类眼睛上的液膜为我们提供了一个非常光滑的屈光面，通过液膜折射率的调节，使我们能够通过眯眼来看清物体。此外，液体层还可以隔离灰尘和细菌，保护我们的眼睛^[7]。动物膝关节间隙也充满了润滑液，在关节生命周期的数亿次摩擦中，润滑液在减少关节磨损方面发挥着核心作用^[8]。动物体肺泡组织中还存在着表面活性剂液体^[9]和胃肠道黏液^[10]等，它们也起着重要的生理作用。液基材料在生物系统中扮演着不可替代的角色，能够提供多功能性和动态性，同时也避免了复杂的制备工艺。虽然液体层可以用于润滑、涂层、平版印刷、器件制造以及热传递等应用，但是这些液体最终会变干、固化、蒸发或者保持封闭状态。因此，当人们需要结构化或者稳定的表面组分时，更倾向于使用静态、可设计且易于加工的固体材

料^[11]。由于液体材料无法自支撑，也不具有丰富的内部结构，再者液体材料的流体动力学相对较为复杂，因而人们一直认为它们是非结构化的而并未加以重视，但是，在生命体中，液体材料是不可或缺的，例如蛋白质的结合或分离、DNA 的折叠或展开、细胞膜的紧缩或溶解、细胞结构的塌陷或再生，以及骨基质的形成或溶解等，这些都依赖于液体与固体结构间的结合或者互相转化^[11]。事实上，许多仿生策略都利用了液体来设计固体材料，因为在这些系统中，可以很容易地控制液体的一些参数，例如流动性、毛细力、表 / 界面张力^[11]。因此，液体材料是一种有用的工具，能够提供多功能性、动态性，并且易于加工，用于设计和制造具有稳定结构和性能的材料。

液基材料在物理化学性质方面为传统的固体材料带来了新的可能性^[11]。利用液体与固体之间的动态相互作用，进行液体与固体之间的功能界面物理化学设计，为突破一些传统材料无法解决的问题提供了更广阔的空间和设计可能性^[12-14]。这种液体作为动态结构材料的思想已经取得了一些研究进展。例如，研究双疏、自修复、防冰、防污、光学、自适应等功能材料的工作已经全面地改变了相关领域。这些研究利用固 - 液复合、表界面物理化学、摩擦学和流体力学等相关概念，探索并总结出利用液体为复杂功能材料的设计、开发、发展的思路。这种将液体作为多功能材料的概念扩展了我们对固体材料设计的思考，加深了我们对由固体 - 液体协同作用的多功能液基材料的理解。

13.2

液基材料的研究进展与前沿动态

固体材料具有稳定、耐用、可加工成型等优点，但往往难以实现整体大范围快速的动态响应。相比之下，液体材料具有光滑无缺陷、分子级平整、动态响应快速、传质效率高、可自愈自修复等特点，但是流动态的液体难以自支撑并且不具备丰富的机械结构特征。然而，将固体与液体复合而成的液基材料，可以兼顾固体材料和液体材料的优点，具有独特的优势，如物质选择性传输、快速动态响应性界面等。自然界中普遍存在着液基材料，这些液基材料可以为传统固体材料带来新的界面物理化学性质，如自修复、自组装、自清洁、自成型和自适应。同时，利用液体与固体之间动态相互作用进行液体与固体之间的响应性界面物理化学设计，为突破传统固体材料无法解决的难题提供了更广阔的空间与无限的设计可能性。

近年来，液基材料因存在自适应性、动态性、抗污性、自愈合等方面的显著优势，受到了越来越多的关注。液基材料的种类非常广泛，如液态金属、水凝胶、离子液体、颗粒链、液体弹珠、结构液体、液体注入表面、液体门控等。液基材料已经被广泛应用于废水处理、多相分离、智能响应设备、液滴控制和操纵、自清洁、防雾、自修复特种涂层等众多领域，展示出强大的未来应用前景。

液态金属是指在室温或接近室温时处于液态的金属或金属合金，如镓、铟、锡基合金，它们具有流动性和导电性，同时还具有低毒性和良好的生物相容性等特点。由于其低熔点、良好的热导率 / 电导率和生物相容性等物理化学性质，在生物医学、电子、机械工程和能源等众多领域得到了广泛的应用^[15]。然而，由于其高表面张力，液态金属如共晶镓铟在器件的

拉伸和均匀性方面存在着挑战^[16]。为了解决这一问题,2020年,Rebecca等提出了一种含有液体和固体夹杂物的有机硅复合材料^[17]。通过在液态金属中嵌入膨胀插层石墨固体颗粒,使其能够包裹在热响应的软材料上,在加热时增加其体积或拉伸性,并且在经历200%线性应变的同时保持均匀的导电性。此外,这种材料还可以应用于电控形状变化的软体机器人执行器和由电刺激驱动的全硅胶驱动系统。这种液态金属复合材料具有高应变能力和接近零信号噪声的响应传感等优秀特性。

2021年,Zhang等报道了一种液态金属人造肌肉(LMAM)^[18]。该肌肉由液态金属和固体基板组成,可以通过电化学调控界面张力模拟肌肉的收缩和伸展。在最大延伸速度为15mm/s时,LMAM在pH值范围为0~14的不同溶液中产生了高达87%的致动应变。更重要的是,该人造肌肉只需要0.5V的驱动电压,并且致动部件完全由液体制成,从而避免了机械疲劳等问题。LMAM可以广泛应用于多个领域,包括受控显示器、货物传输和可重新配置的光学反射器。此外,LMAM具有简单、多功能性和高效性,还可以应用于仿生机器鱼尾等领域,提高软执行器的性能空间,在工程和生物医学领域中具有广泛的应用前景。

另外,2020年,Bayley等报道了一种多响应水凝胶的制备方法^[19]。该水凝胶由以水为分散介质的交联亲水聚合物合成的三维网络构成,并在其中引入光响应纳米颗粒和磁响应纳米颗粒。通过光场和磁场的调控,可以操控水凝胶的运动,并将其应用于货物抓取和迷宫穿越。这种方法可以制备具有不同特征尺寸的响应性水凝胶,甚至可以通过微流体和3D液滴打印机实现自动化制备。由于多响应结构的相似性,这种方法也可以与其他液滴网络组织集成。因此,该方法为小型化软体机器人、生物医学设备和其他形变软材料的设计开辟了新的可能性,为多种材料、多响应微米/毫米尺寸结构的制备提供了新的思路。

2021年,Wan等报道了一种利用水凝胶的通用润湿性的转移策略^[20],可以从平坦到弯曲的表面或从微观尺度到宏观尺度构建有机水凝胶图案。局部分化的润湿性诱导乳液体系中的亲水性单体和疏水性单体进入预图案化基材的润湿性匹配区域,随后经原位光聚合后在有机水凝胶表面上形成相应的水凝胶和有机凝胶图案。通过优化凝胶单体、乳液液滴尺寸和预图案基材的表面化学成分,可以精确地控制和定制图案。这项发现有望为制造精确的功能材料提供可行的策略。

另外,除了液态金属、水凝胶之外,离子液体也是一种常用的液基材料,其由有机阳离子和有机或无机阴离子组成,具有热稳定性、不易挥发和不易燃等特点。2022年,Sun等报道了一种新型多孔离子液体系统,它由金属有机多面体Pd12L24和一种聚乙二醇连接的大体积离子液体复合而成^[21]。与传统的单纯离子液体相比,这种多孔离子液体系统具有永久的空腔结构、良好的热稳定性和长期的耐用性,能够高效地捕获CO₂并将其从N₂和CH₄分子中分离出来。

同时,液体和颗粒相结合的策略已广泛应用于制备可打印和自支撑材料^[22],也可用于制备适用于软体机器人或可穿戴传感器的弹性和刺激响应设备^[23,24]。由于颗粒在液体中较高的自由度,因此颗粒物的集群、分散、图案化等不同的分布形式赋予液基材料不同的性质^[25]。该类别中最常见的材料系统包括含有刺激响应颗粒的胶体液体、微/纳米疏水颗粒包裹的液滴以及颗粒在液-液界面聚集的结构液体^[26-28]。在下面的内容中,作者将重点介绍由液体和颗

粒组成的系统的最新发展，如颗粒链、磁流体、液体弹珠和结构液体。

颗粒链和磁流体是含有刺激响应颗粒的液体系统，可以应用于电子电路印刷、微流控等领域。为了克服传统方法制备颗粒链的局限性，例如无法定位和持续能量供给，Rozynek 等在 2017 年提出了一种方便制造自支撑、可打印颗粒链的方法^[29]。如图 13-1 (a) 所示，他们使用了场定向组装和毛细管效应相结合的方法，将颗粒从液体中拉出，与液体形成柔性颗粒链和胶体链。该方法在 100nm ~ 200 μ m 的广泛粒径范围内均可行，有望实现具有任何目标图案的二维微 / 纳米书写，对于在没有功能化的表面上打印简单颗粒电子电路也非常有用。另外，磁流体是一种带有磁性颗粒的液体，可以在磁场下定向迁移并快速重新配置形貌。这种特性可以在不接触的情况下操纵磁流体液滴^[30]，并在通道中创建通道以进行流量控制^[31]等。微流控涉及通过尺寸小于数百微米的通道网络来操作小体积的流体样品。随着关键部件的小型化，界面变得越来越重要，因此界面对于确保系统的功能成为关键因素。为了实现各种流量控制功能，如阀门、泵送、分离和合并，2020 年，Hermans 等利用不互溶磁流体引导水 - 液通道，这两种液体都被四极磁场稳定^[31]。这种流体通道具有液 - 液界面，同时由磁性颗粒支撑，表现出几乎无摩擦、自愈合、防污和无堵塞性能。研究表明，磁稳定泵送方法提供了一个新的平台，可以在不需要高压的情况下输送人体全血等复杂流体，也可以应用于微流体电路。

除了利用外场使颗粒在液体中有序排列的方法外，液体弹珠将固体颗粒包裹于液滴是另一种制备液基材料的方法^[30]。这种方法被广泛应用于智能可控机器人^[32]、微型反应器^[33]等领域。如图 13-1 (b) 所示，液体弹珠是由疏水固体颗粒覆盖在气 - 液界面上的液滴所稳定的^[34]。2019 年，Chen 等将镓铟锡合金与镍铁和聚乙烯颗粒结合，制备了磁性可控的液态金属弹珠，来实现微 / 纳机器人在复杂地形中的可控运动^[35]。如图 13-1 (c) 所示，这种液态金属弹珠可以作为可控障碍物的清理员和轮盘驱动马达，为基于液态金属的无栓软体机器人、人体检测微流控等应用创造了更多机遇。微反应器因处理小体积试剂的优势而得到越来越多的应用，而微液滴是最受欢迎的微反应器类型之一。如图 13-1 (d) 所示，Kong 等将颗粒液体弹珠用作微反应器时，实现了液体弹珠之间的可控电聚合与混合^[36]。通过将两个或多个液体弹珠与反应物作为内部液体，在电压下进行聚合与混合，有助于提高反应速率和产率。电控液体弹珠可用于促进微型有机反应，有利于管理小体积试剂，特别是用于处理黏性液体，其显示了绿色与可持续化学的应用前景。

结构液体是由液 - 液界面上自组装的粒子按界面能最小化原则形成的特定结构，并且具有多种潜在的应用，例如液体 3D 打印、液体电子学和新型药物容器^[37]。Russell 等在 2018 年开发了一种全液体成型策略，通过在油 - 水系统的液 - 液界面形成纤维素纳米晶表面活性剂 (CNCS) 来打印动态液体字母^[38]。CNCS 的界面活性可由 pH 值调节，当 pH 值为 3.0 ~ 9.0 时，结构液体的形状从字母“A”动态变化为球形。此后，他们利用液体包覆液体的 3D 打印制造了一系列具有特定性能的 3D 结构液体^[39]。全液流系统可以通过液 - 液界面选择性传输物质，以实现物质分离。通过在阴离子颗粒 - 油界面上与阳离子分子实现功能化，全液流系统还可以执行更具体的功能。另一项代表性的结构液体是用于智能涂层、药物释放和光学等领域的乳液。Swager 等制备了一种可重构分布的多功能 Pickering 乳液，通过催化或磁性 Pt

和 Fe 纳米粒子, 可以创建一种双金属微胶囊, 该微胶囊具有可控的有效载荷释放和精确调制磁性乳剂的平移和旋转运动的功能^[40]。Zarzar 等观察到具有较大角度光谱分离的彩虹结构色, 并将这种现象归因于光沿着凹面光学界面上的总内反射的不同轨迹传播, 从而产生明亮的颜色图案^[41]。这种现象也可用于复杂系统, 例如多相液滴、固定液滴和具有弯曲和平坦侧面的聚合物微观结构。总体来说, 这些结构液体具有全液体、长期稳定性和对外部刺激的适应性等优点, 并且为封装、微流控、催化、磁性材料和液体电子器件提供了一个液基材料平台。

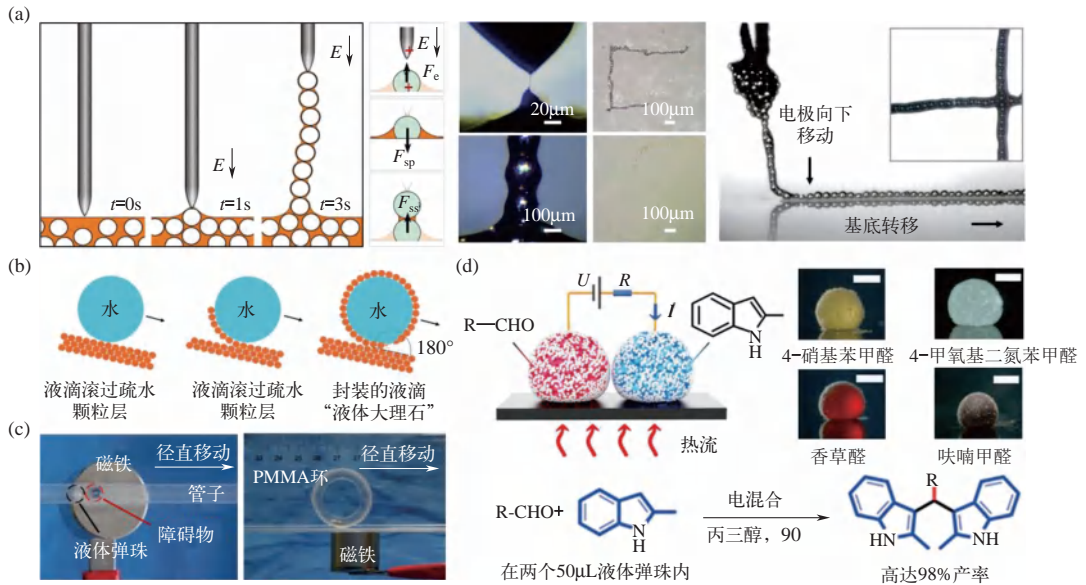


图 13-1 带有固体颗粒的液体

(a) 针状电极通过施加电场将微粒从分散液中拉出, 形成“珍珠项链”。照片显示了广泛的颗粒尺寸、2D 直写模式及其相应的颗粒沉积的可行演示^[29]; (b) 由滚动液滴制成的液体弹珠的经典自涂层制作插图^[34]; (c) 可控磁液体金属弹珠在可控障碍物清理电机和轮驱动电机中的应用^[35]; (d) 液体弹珠微反应器示意图, 将 2-甲基吲哚、醛类封装在甘油溶液中。光学照片显示了几种由不同醛和 2-甲基吲哚溶液制成的具有代表性的液体弹珠^[36]。所有图像中的比例尺和弹珠体积分别为 2mm 和 50 μ L

液体与多孔表面材料复合系统, 即液体注入多孔表面 (slippery liquid-infused porous surfaces, SLIPS), 自被发现以来已经取得了许多研究进展, 特别是对在液体注入多孔表面上的平面运动进行了大量研究^[11]。这种材料系统为探索液体界面的更多行为提供了一个良好的平台^[42], 同时也带来了许多实际应用和功能, 包括流体传输^[43]、防污^[44]、光学器件^[45]、抗冰^[46]、自愈合^[47]等。例如, 猪笼草利用自身表面与液体协同组合, 产生了一些优势特征。2011 年, Wong 和 Aizenberg 等首次提出了一种自修复、光滑、具有液体和冰排斥性以及压力稳定性的液体注入多孔表面系统, 这种系统在生物医学设备、流体输送以及建筑等领域都具有广泛的应用前景^[48,49]。他们成功地将动态功能液体和微孔基质 (也称为液体与表面) 结合起来, 赋予传统固体表面超光滑、抗冰、透明、自愈合的特性。为了更深入地探究其界面行为, Vollmer 等提出了液体注入多孔表面的摩擦定律^[50], 并研究了滑动表面的流动诱导长期稳定性^[51], 从而拓展了液体注入多孔表面的理论。同时, Butt 等直接观察了润滑油注入多孔

表面上液滴的运动，并通过定义界面参数推导了功能液体和液滴之间的物理关系^[52]。他们评估了与润滑油注入纹理表面相关的润湿结构并提出了相应的物理模型，为更深入了解液体表面结构中的液滴形状、接触线、润湿层与润滑层厚度奠定了基础。

响应外部热^[53]、光^[54]等的功能液体成为研究 SLIPS 界面行为的热点。如图 13-2 (a) 所示，Anand 等提出了一种新的方法，利用一种特殊的表面涂层——相变液体 (PSL) 来延缓结霜、结冰，同时还可以排斥各种液体以避免污染^[55]。注入 PSL 的表面可以有效防止液滴附着在表面，即使在亲水性基底上也可以实现液体、霜和冰的排斥。S-PSL 具有独特的光学性能和自清洁特性，可用于建造“智能窗户”，能够通过透明和不透明之间切换来智能调节日光。此外，Butt 等提出了一种制备光催化活性润滑剂浸渍表面 (PALIS) 的方法，该方法可以实现水、甲醇和氟碳化合物等多种液体的极低滑动角 (低于 1°)^[56]。通过将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 部分接枝到介孔 TiO_2 表面，并通过 UV 辐射实现疏水性，PDMS-PDMS 层可以作为一种物理相互作用的流动液-固缓冲器，不断地将高表面张力的水排斥到低表面张力的氟碳液体上。这种方法将有益于在极端条件下的各种应用，特别是基于表面液体的操作。同时，响应性固体表面基底也是研究其界面行为的热点之一。为了制备具有响应性的电液体表面，Hu 等将注入液体的多孔弹性膜黏合到电响应弹性膜上，如图 13-2 (b) 所示，形成具有响应皮肤的集成人工肌肉^[57]。该系统可以通过编程电压信号控制机械刺激，从而实现与润湿性、光学、附着力、防污和表面传输相关的复杂可调表面形貌。总之，响应性液体注入表面为液基材料的发展提供了新的平台，例如可控冷凝、自清洁、可调生物黏附、防冰和防污等实际应用。

此外，具有全疏水性的 SLIPS 在能量转换方面的应用也得到快速发展。例如，Bandaru 等通过在表面注入功能性液体填充电解质通道，实现了增强的流动电位，用于如图 13-2 (c) 所示的能量收集^[58]。与具有空气腔的传统纹理表面相比，注入液体的表面可以利用电解质滑移和功能液体的相关表面电荷，从而将品质因子提高了 1.4 倍。通过比较观察到，纳米通道中的双电层的单极传输可能与注入液体的表面耦合，以产生更大的流动电位^[59,60]。2019 年，Wang 等报道了一种基于摩擦电纳米发电机的润滑油注入多孔表面的能量转换装置，称为 SLIPS-TENG。该装置具有可配置性、光学透明性、自清洁性和发电稳定性，在 $-3 \sim 25^\circ\text{C}$ 的环境温度下都能正常工作^[61]。即使在弯曲状态下，SLIPS-TENG 仍能以 200mW 的功率点亮 LED 灯泡阵列。此外，SLIPS-TENG，为设计在潮湿条件下具有耐久性和长期稳定性的能量转换装置提供了一种可能^[62]。

Prieto-López 等在 2020 年提出了一种策略，通过使用超黏着聚多巴胺 (PDA) 评估 SLIPS 稳定性^[63]。研究人员指出除了用于选择 SLIPS 系统中功能液体的能量计算和黏附分析工作外，该策略还能够显著评估 SLIPS 的稳定性，并优化功能液体和固体基质之间的相互作用。他们在 PDA 涂层上证明了由 PTFE+F/Si 油组成的 SLIPS 系统在大多数情况下能够维持疏水和防污行为。然而，对于硅酮+硅油形成的体系，最初的疏水行为明显改变为亲水状态，因为 PDA 会穿透润滑层并黏结在 PDMS 基底上，从而破坏油涂层。作者认为这种方法简单有效，可以优化 SLIPS 系统的性能和稳定性。

与 SLIPS 不同，Beebe 等于 2020 年基于排液 (ELR) 和双 ELR 的极端润湿性，在 PDMS

玻璃图案表面上开发了油下开放式射流^[64]。他们采用特殊的模式设计,即油下的开放微通道,获得了更高的流速上限、可逆射流阀门和具有被动运输能力的稳定流体。与以往的技术相比,这项液基材料技术将通道尺寸缩小了三个数量级,通过集成附加功能,有望改变传统的开放式微流控模式,并有助于开发新型微流控设备。

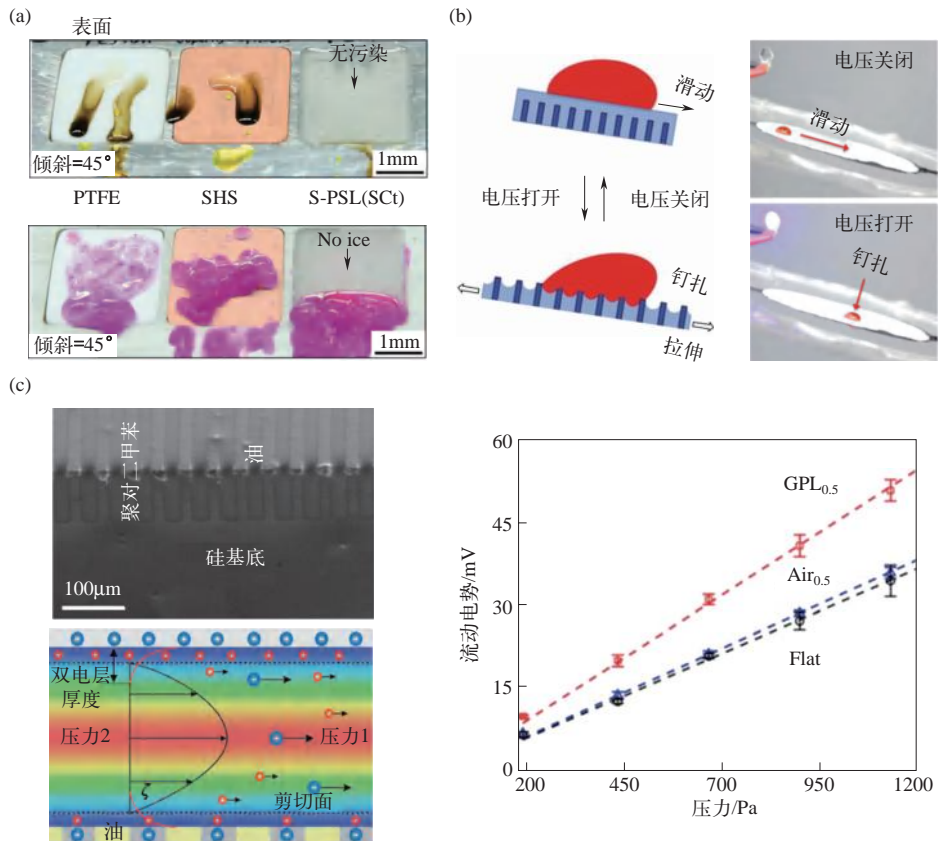


图 13-2 (a) 与聚四氟乙烯和超疏水表面 (SHS) 相比, 固化相变液体 (S-PSL) 注入表面的液体和冰的排斥性^[55]; (b) 响应外加电压引起的机械刺激, 动态控制液体注入表面上液滴流动性的示意图和演示^[57]; (c) 与充满空气的表面相比, 在注入液体的表面上可以获得增强的流动电位^[58]

液体与固体颗粒的结合可以使液基材料系统受到环境刺激而实现自我调节, 并由于颗粒的自由分布而保持灵活性。同时, 将液体与固体表面相结合可以提供平台来探索更多的界面行为, 而液体与固体膜的结合有助于解决大多数现有固体分离膜所面临的选择性和渗透性之间的长期权衡问题^[65]。利用毛细管力的稳定性, 可以向多孔膜中注入特定功能液体以建立液基膜材料系统。液基膜材料系统包括液膜和液体门控膜两种代表性的类别^[66]。液膜是基于化学势梯度, 分离两种可混溶的液体或气体, 并根据浓度差控制两相之间的传质的^[67]。液膜的单扩散、便利传输或耦合传输性能使成分可以通过液膜从供体相主动传输到受体相, 而无须使用压力和电能。

2015 年, 作者等首次提出了“液体门控机制”^[2], 并逐步将其概念与理论发展成型, 并设计出力、热、光、电、磁、声等多外场响应性液体门控系统, 并孕育了“液体门控技术”^[68-70]。

液体门控技术利用毛细管力稳定液体，作为压力驱动、可逆、可重构的物理机械阀门，在关闭状态下填充和密封微尺度孔隙，在打开状态下创建液体内衬孔。当施加的压力 (ΔP) 低于传输流体的阈值压力 ($P_{\text{Critical(Transport fluid)}} > \Delta P > 0$) 时，传输流体无法渗透膜。一旦施加的压力超过临界值，传输流体就会流过膜。压力释放后，液体恢复到密封孔隙的状态。然后，液体门控膜上的流体传输行为受到三种基本组件（固体多孔膜、门控液体和传输流体）之间的界面产生的不同性质的协同效应的影响^[71]。为避免复杂性，关于液体门控膜界面设计的讨论可分为多孔膜与门控液体之间的固体-液体界面设计和门控液体与传输流体之间的液体-气体或液体-液体界面的设计。另外，液体门控膜也由最初的物理驱动模式，逐渐发展成为物理和化学协同驱动模式。

不同于传统观点认为液体薄膜存在变硬、蒸发或受限于两层固体之间狭小空间等设计局限，液体门控膜的性质提出了新概念材料设计理念的需求。在未来，新的设计理念和新的制备方法将会崭露头角，这将促进液基材料的理念和设计框架的发展，同时也激发不同材料设计领域的交叉发展，如薄膜、摩擦学、流体力学、微流控及自组装等领域的交叉研究。液基材料的独特性质将在很多领域中发挥关键作用，在未来这一点也将得到充分体现。

近年来，液体门控技术得到了快速发展。例如，2016年，Lammertink 等研究了液体门控膜对分散相即水包油 (O/W) 乳液中的油的选择性渗透的能力^[72]。结果表明，液体门控膜中存在的传输液体会导致孔隙中形成三相界面，即表面活性剂溶液、油、传输液体之间的界面。基于界面能贡献，油和功能液体之间的界面会根据复合界面张力增大入口所需压力，从而减少水的渗透。同时，Lammertink 等通过在恒定流速下进行 10 ~ 20 天的长期恒流过滤实验，研究液体门控膜在抑制生物污染方面的能力^[73]。此外，他们还研究了液体门控膜体系中液-液替代的基础科学问题，研究结果表明，孔隙会随着毛细管压力的变化而打开，从而致使水进行优先流动。液-液替代气孔测量法进一步表明液体门控膜中存在液衬孔。利用界面孔隙流模型对这一假设进行了理论分析，发现在多孔介质中，利用多孔介质中两相流的相关理论，可以确定其渗透机理。2022年，Schiffman 等报道了具有超薄油层的液体门控膜^[74]，该油层在聚偏氟乙烯膜的表面和孔壁上保持固定，可在工业相关跨膜压力下进行多次循环操作，并展现出优异的抗污和抗菌性能。当受到大肠杆菌 K12 微生物的污染时，与对照膜相比，液体门控膜可减少约 50% 的微生物附着。

13.3

作者在该领域启发性学术思想

作者团队致力于发展液基新材料，尤其是液体门控（液门）膜材料这一新概念材料体系，将传统多孔膜材料物质传输时的固-液、固-气界面的关键科学问题拓展到固-液-液、固-液-气界面，充分发挥了固体材料稳定耐用、支撑成型和液体材料快速动态响应的优势，协同材料界面响应性物理化学设计，在航空航天、空气净化、化学检测、生物医学等领域实现了应用突破。作者的研究体系立足于对自然界微/纳多尺度孔道系统的探索，扎根于物理、化学、生物、工程、计算机和人工智能等基础和前沿科学，综合运用新概念、新理论、新技术和新

方法设计开发了基于液体门控机制的具有特定功能的多尺度孔道液基材料系统，并尝试提出具有前瞻性的设计思想以实现其现实应用。

液基材料是近年来复合材料领域的新兴发展方向之一，其发展模式类似于仿生材料，具有十分鲜明的创新性和变革性。无论是通过新方法实现新材料的研发，还是通过物理化学等新技术增强材料特定的功能，其关注点都在于以新的思想解决现有材料领域所面临的瓶颈问题。这对于推动技术创新、支撑产业升级并实现“2035 材料强国”战略目标具有重要意义。

13.4 作者在该领域的主要研究成果

13.4.1 基于应力响应液体门控的恒压动态可控气液运输

多相分离在石油化工、天然气开采、污水处理、生物医学、湿法除尘、发酵工程等领域中具有重要的意义。然而，在恒压环境下实现动态可控的多相分离一直面临着巨大的技术挑战。为了解决这一问题，作者团队首次将功能液体与有机高分子弹性体材料复合形成了稳定的复合膜液基材料体系，并将其用于在恒压环境下的可控多相运输与动态分离，如图 13-3 所示^[75]。

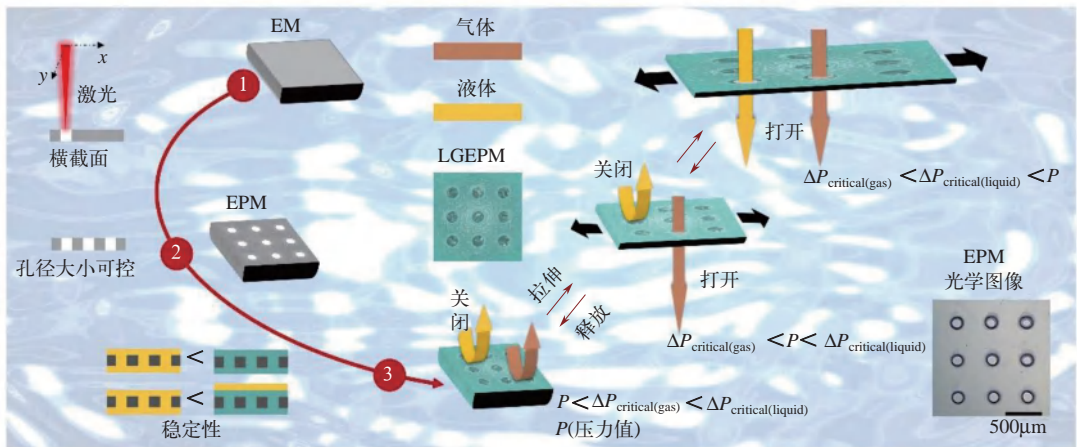


图 13-3 仿生液体复合有机高分子弹性膜的工作原理^[75]

该研究首先设计了孔径可控的高分子弹性体多孔材料，该材料具有良好的伸缩率（断裂伸缩率约为 450%）和稳定性（循环稳定性达 500 次以上）。不同孔径设计使得待运输流体通过膜体系的压强阈值发生改变，弹性体多孔膜具备了孔径动态可调的特性和优异的恢复能力。由于不同的功能液体与高分子膜材料之间具有不同的浸润性，作者团队通过优化浸润性条件，构筑了稳定的液体门控复合膜体系。这种复合膜体系避免了待运输流体与膜材料的直接接触，因此具有优异的抗污性能。

进一步地，作者团队设计了基于仿生液体复合有机高分子弹性膜的气液分离流体器件，成功实现了在恒压环境下的可控气液运输和动态分离，分离效率达到了 97% 以上。该复合体

系的材料选择广泛,制备简单,可控性好,稳定性高,具有良好的抗污性能和恢复性能,能够动态调控物质过膜压强,这项研究对在恒压环境下多相物质运输和分离将具有重要的意义。

在此基础上,作者团队还制备了一种具有机械性能增强的氧化石墨烯液体门控膜(LGPEM),作为应力响应性液体门控系统。该系统可以在稳态施加压力下响应机械刺激,以动态控制气体和液体的传输和分离(图13-4)^[76]。该研究确定了GO/TPU复合材料的结构特征和力学性能,并且GO填料通过GO和TPU聚合物之间的氢键键合来增强GO/TPU复合材料的拉伸强度。进一步研究了系统的性能指标,如选择性、稳定性和抗污性能。通过优化材料选择和材料界面设计,该系统表现出优异的防污性能。此外,通过简单地交替进行拉伸和释放过程,就可以实现实时响应的压力变化以传输气体和液体。LGPEM的耐用性确保了气体和液体阈值压力的长期稳定性。其高拉伸性、动态可调性和可靠性与液-液或液-气界面设计相结合,将有利于液基智能膜的实际应用。

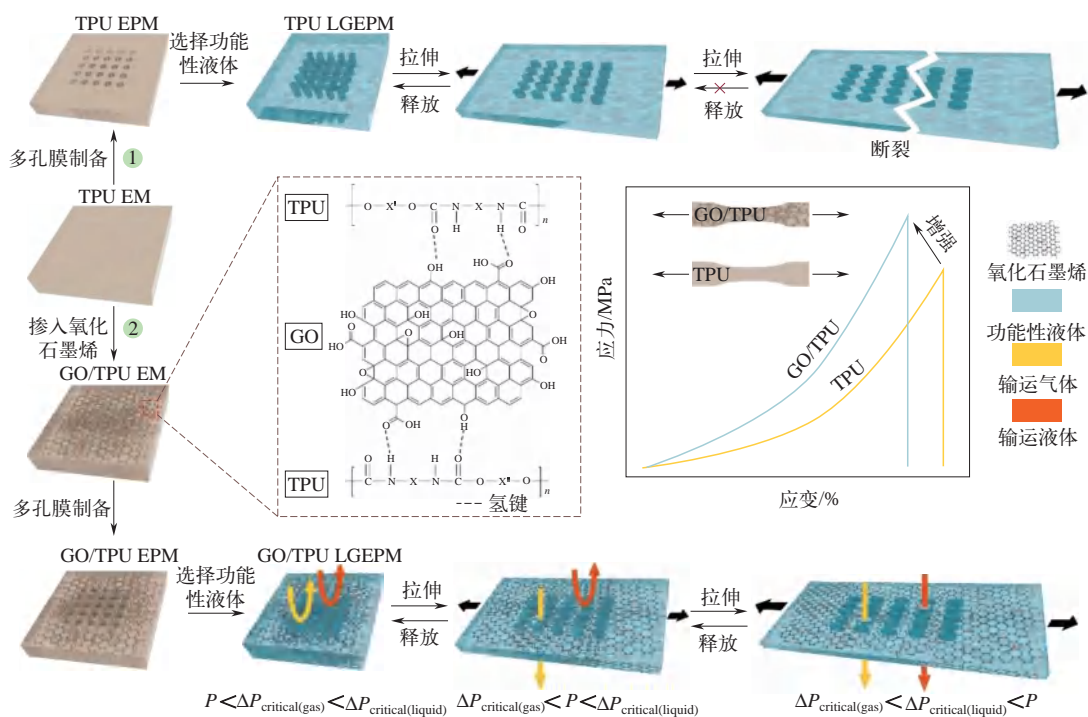


图13-4 GO/TPU LGPEM 的制造过程示意图^[76]

13.4.2 基于液体门控的微流体运输调控

微流控技术涉及多个交叉学科领域,包括材料学、物理、化学、工程学、微纳米加工技术和生物医学工程等,在生物、化学、医学等领域有着广泛的应用前景,目前已成为一个价值数十亿美元的技术产业。

为了突破微流控技术的瓶颈,提高微流控器件的抗污染等性能,以及实现微尺度下通道的智能化和动态环境下的高适应性,作者团队将仿生结构设计应用到微流体装置中,开发了

仿生微流控技术，如图 13-5 所示^[77]。通过仿生手段，可以实现液体门控膜更为复杂的调控应用，例如构建仿胃肠道的微米通道。由于膜的微孔与微通道的大小在同一数量级，门控液体在三维的微孔和微通道中的压强阈值可以协同调控，从而获得特有的双门控调控微流体输运行为的能力。与传统的微通道相比，基于液体门控膜的微通道具有更加优异的抗污性能和双门控的全新功能。同时，液体黏附多孔固体的界面为微流控中流体稳定运输的工作压强阈值带来了至少 2 个数量级的提升。

基于液体门控膜的微流体运输控制为药物释放、微反应器、柔性机器人、生物 / 环境检测等技术发展带来了新的思路和广阔微流体应用前景。

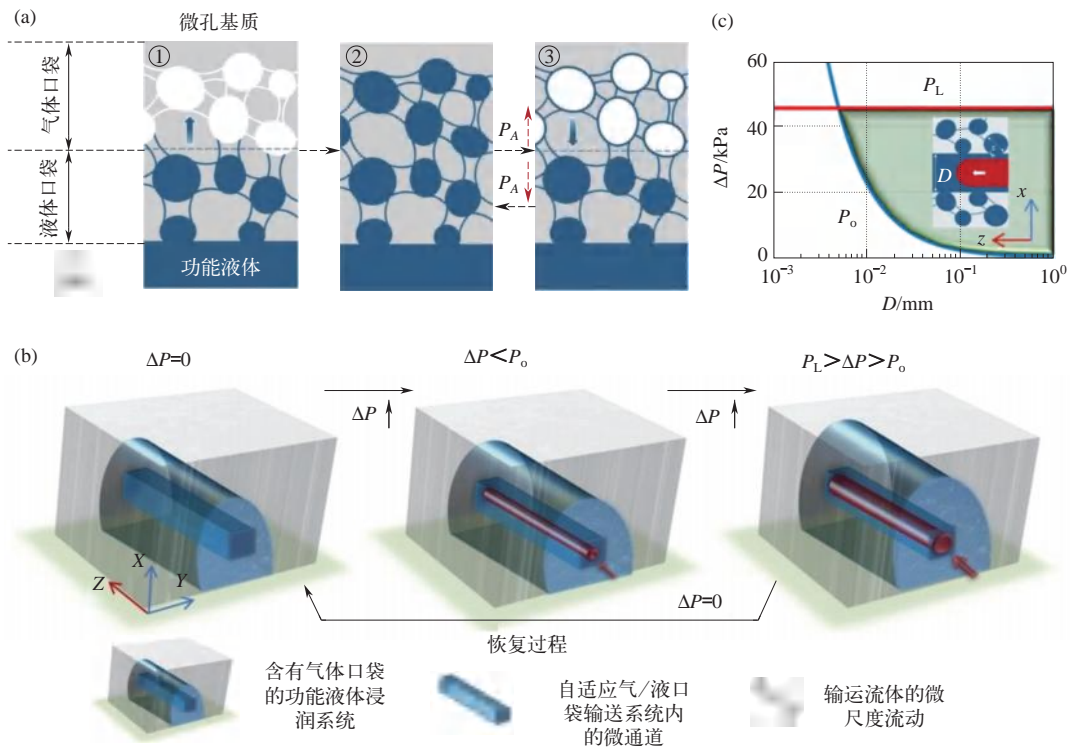
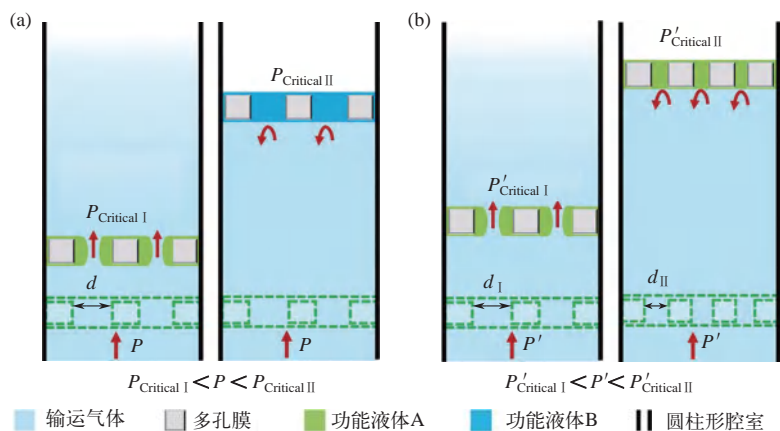


图 13-5 基于液体门控技术的微尺度流体控制^[77]

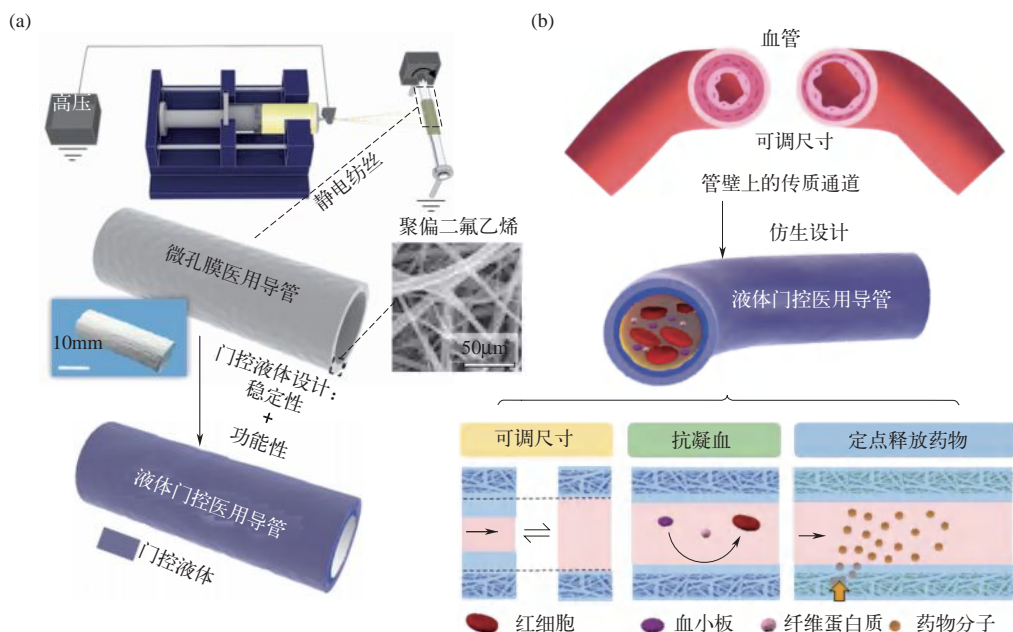
13.4.3 基于液体门控的智能气体活塞和移动阀门

液体门控膜通常固定在预先设计好的位置，用于分离物质或实现特定流体输运功能。2019 年，作者团队报道了一种可根据气体压力移动的液基多孔膜，用于移动阀门^[78]。该移动阀采用了液体门控多孔膜与密闭腔结合的设计，通过施加气体压力来控制阀门的运动（图 13-6）。当气体施加的压力低于临界压力时，液体门控膜会像活塞一样运动。然而，当施加的压力超过其阈值压力时，膜会很快停止，可以根据临界压力的变化来调节膜的移动距离。这种液体门控膜系统可以为软执行器和机器人的简单控制和逻辑功能的集成提供一个新的材料平台。

图 13-6 基于液体门控的移动气阀工作原理示意图^[78]

13.4.4 基于液体门控的生物医用导管

医用导管通常用于血液透析、心血管支架等植入的球囊导管以及导尿管等，其主体管道主要是用聚氨酯、硅橡胶等医用高分子材料制成的实体管道，以供物质从端口进入从末端输出，但其功能单一，缺乏与植入环境互动的能力，并且容易引起血栓、感染等问题。为了解决这些问题，作者团队设计了一种液体门控医用导管，如图 13-7 所示^[79]。这种导管由多孔导管支架和浸润功能门控液体制成，门控液体存在于多孔导管支架管壁内的贯通孔道中及其两侧。当导管内外压差变化时，门控液体可动态变化，使得液体门控医用导管具有类似于血管收缩舒张的压力响应性自适应形变功能。此外，门控液体的表面能极低，可以降低血液成

图 13-7 液体门控医用导管的设计与制备^[79]

分的非特异性黏附，具有抗凝血功能。不同于传统医用导管物质只能从端口进末端出，液体门控医用导管中存在贯穿门控液体通道，可在管壁上不同位置定点释放功能性药物分子，提高医用导管的功能性和安全性。因此，液体门控医用导管具有更广泛的应用前景。

13.4.5 基于光热响应液体门控的定位流体运输控制与分离

在恒压环境下实现定位、可控、非接触的流体运输，尤其是对多相流体的运输控制，一直是一个具有挑战性的问题。为解决这个问题，作者团队开发了一种光热响应液体门控系统，如图 13-8 所示^[80]。该系统由具有良好光热转换性能的多孔材料和功能液体通过毛细作用复合而成。当光源照射在多孔材料上时，多孔材料会吸收光能并将其转化为热能，从而使得照射区域相邻的功能液体局部温度升高，表面张力降低。受传热影响，表面会产生一个从高温区域向低温区域流动的 Marangoni 运动。局部光照时，功能液体局部区域温度升高引起的表 / 界面张力降低与 Marangoni 运动，结合毛细力与多孔介质中流体运输机制，实现了恒定压强下流体的定位可控运输。同时，由于不同流体热物理性质的差别，光照下运输不同流体时的门控液体温度不同，因此光热响应液体门控系统可在不改变环境压强的情况下，实现热物理性质不同流体的分离。该系统利用光照精确、灵活、快速、非接触的优势，提供了一种简单的新方法，可以实现定位、非接触、快速的流体运输控制与膜分离。

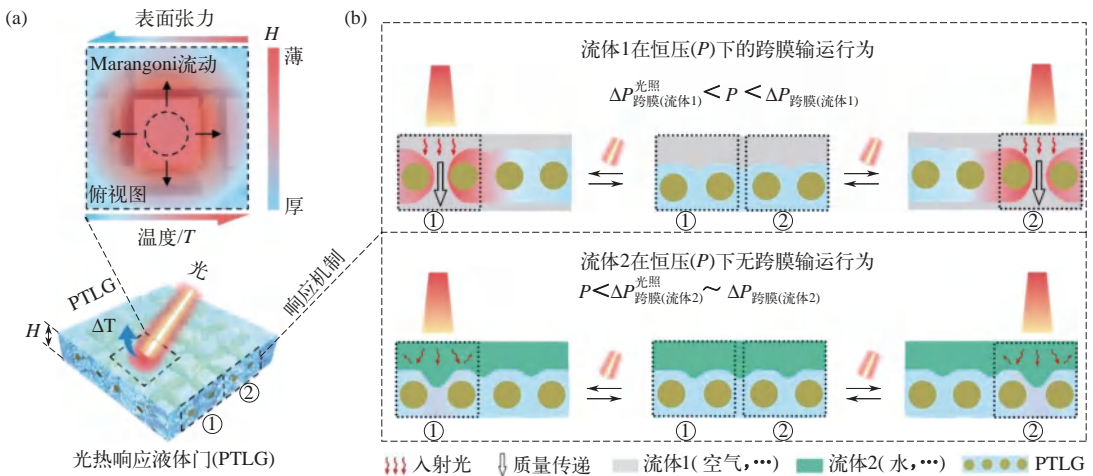


图 13-8 基于光热响应液体门控技术的定位流体运输控制与分离^[80]

13.4.6 基于紫外光响应液体门控的精准光控抗腐蚀的气体阀门

对于气体阀门来说，由于需要保证各类气体参与过程的可行性和稳定性，因此以一种安全且稳定的方式精确无接触地控制气体流动是至关重要的，例如天然气开采、发酵、多相分离、软体机器人等。然而，气体阀门的改进仍然面临着挑战，特别是对于气体在特定位置的稳定输送，这通常需要复杂的自动控制系统来保证稳定性和精度。此外，许多气体传输系统

需要稳定、无干扰的单一物理刺激来实现安全精确的流体控制。

为了解决这些挑战，团队利用偶氮苯基分子光开关的光异构化来调节金属多孔膜与门控液体之间的固-液相互作用，构建了基于光响应液体门控技术的抗腐蚀精准光控气体阀门，如图 13-9 所示^[81]。该气体阀门可以在紫外光的作用下，无热干扰地调节传输气体所需的临界过膜压强，并对其进行可逆的开关控制。由于门控液体的保护，该气体阀门具有优异的抗腐蚀性能。此外，结合紫外光非接触调控以及高时空分辨率的固有优势，该气体阀门实现了稳态压力下无热干扰的精准光控气体传输。这种新型气阀在微流控体系中的气体反应控制、软体机器人等领域都有巨大的应用潜力。

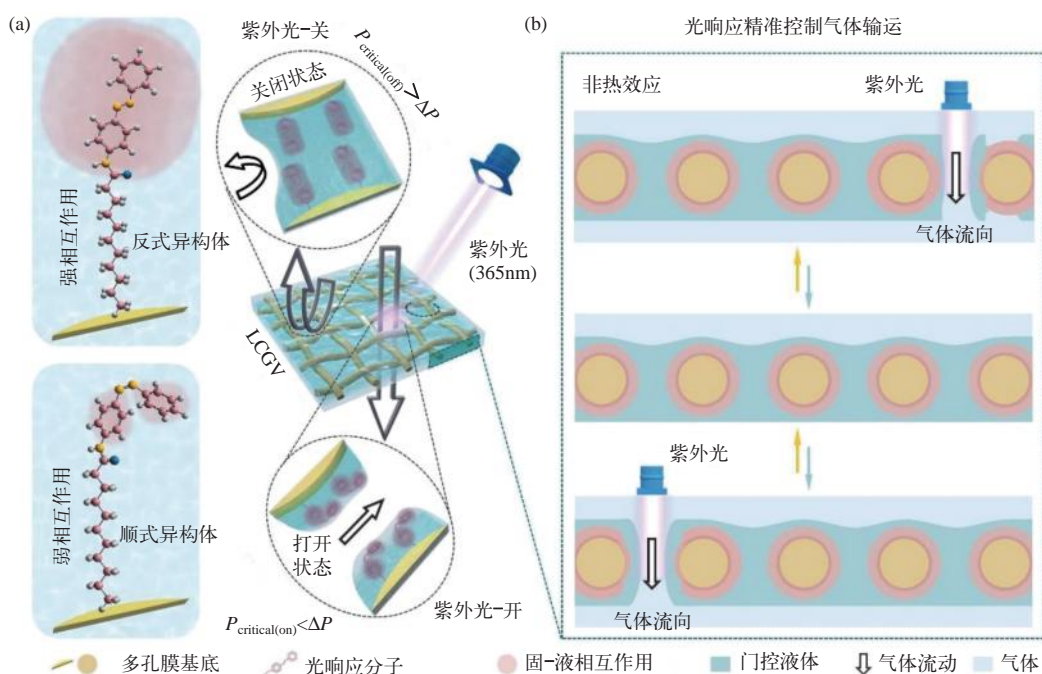


图 13-9 光响应液体门控耐腐蚀气体阀门的工作原理^[81]

13.4.7 基于磁响应性液体门控的远程调控流体运输的新方法

在微观尺度下，限域胶体表现出复杂、有趣和独特的聚集行为，通过控制限域胶体的微观组装结构或群聚状态，可用于实现微流体泵送、流体驱动或溶质传输。然而，精确控制限域胶体聚集行为仍然是一项具有挑战性的任务。目前，对限域胶体力学行为的研究方法主要集中在显微观察和理论模拟，缺乏直观表征胶体相互作用力的技术手段。为了解决这个问题，作者团队将磁性胶体悬浮液限域在同一微观尺度的多孔材料中，构建了一种全新的磁性胶体门控系统，利用压力驱动的非互溶液体作为有效诱导，可以实时表征限域胶体的力学性能，如图 13-10 所示^[25]。

多孔结构为胶体提供了有效的限域空间，并利用毛细管力将胶体悬浮液稳定在其中，形成了“多孔结构-胶体载液-胶体颗粒”之间的“固-液-固”界面体系。通过调节磁场强度

或方向，可对限域胶体的聚集行为进行非接触调控，从而调节胶体聚集的有序度（熵），改变流体通过胶体门控所需的压强阈值。作者团队建立了压强阈值与胶体熵之间的量化关系，并通过对限域比与胶体浓度的优化设计，实现了对胶体聚集结构的精确控制。

该方法具有良好的稳定性和优异的抗污性能，可用于实时表征限域胶体的力学性能，并为微流体控制、药物释放和化学反应控制等领域带来了新的机遇和广阔的应用前景。

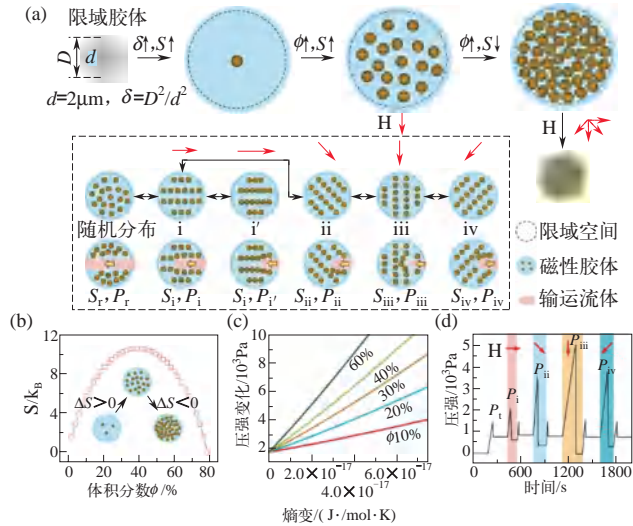


图 13-10 磁性胶体液体门控系统的跨膜压强阈值可以通过磁性胶体的浓度、膜孔径、磁场强度和方向进行调控^[25]

13.4.8 基于响应性液体门控的无电可视化物质检测的新方法

当表面活性剂作为门控液体时，其双亲性分子与特定金属离子在多孔膜材料界面具有动态化学构象重排行为。基于此，作者团队建立了离子响应性液体门控膜体系，并将其应用于物质检测，探究其在离子检测中的实际应用，如图 13-11 所示^[82]。

作者团队设计了一种复合含双亲性分子功能液体的聚己内酰胺膜体系，利用含双亲性分子的门控液体与聚己内酰胺膜材料孔道的界面协同作用来表达检测信息。当待测离子与表面活性剂双亲性分子相互作用时，门控液体的表面张力降低，导致气体过膜压强阈值下降。作者团队通过密度泛函理论计算得到表面活性剂双亲性分子与待检测金属离子的最优结构和双亲性分子的偶极矩。研究发现，离子的加入会改变双亲性分子的空间结构，尤其是电荷分布，使得双亲性分子的偶极矩降低，从而使双亲性分子中的长链烷基基团表现为更疏水的特性，宏观上表现为门控液体表面张力的降低，体系具有更低的过膜压强阈值。该体系进行离子检测时，检测信号可以最终通过可视化的标记液滴的移动来表达，且检测过程直观、无须耗费电能。该液体门控膜检测体系操作简单，可微型化使用，不仅可以应用在重金属污染物与毒品便携式快速微量检测中，同时也在食品安全、环境监测、医疗诊断等领域具有广阔的应用前景。可视化定量检测方法有助于对环境和生物中的生物化学分子进行量化和分析，为环境评估、食品安全、健康监测、临床药物测试和国土安全等领域提供关键性评估与指导。

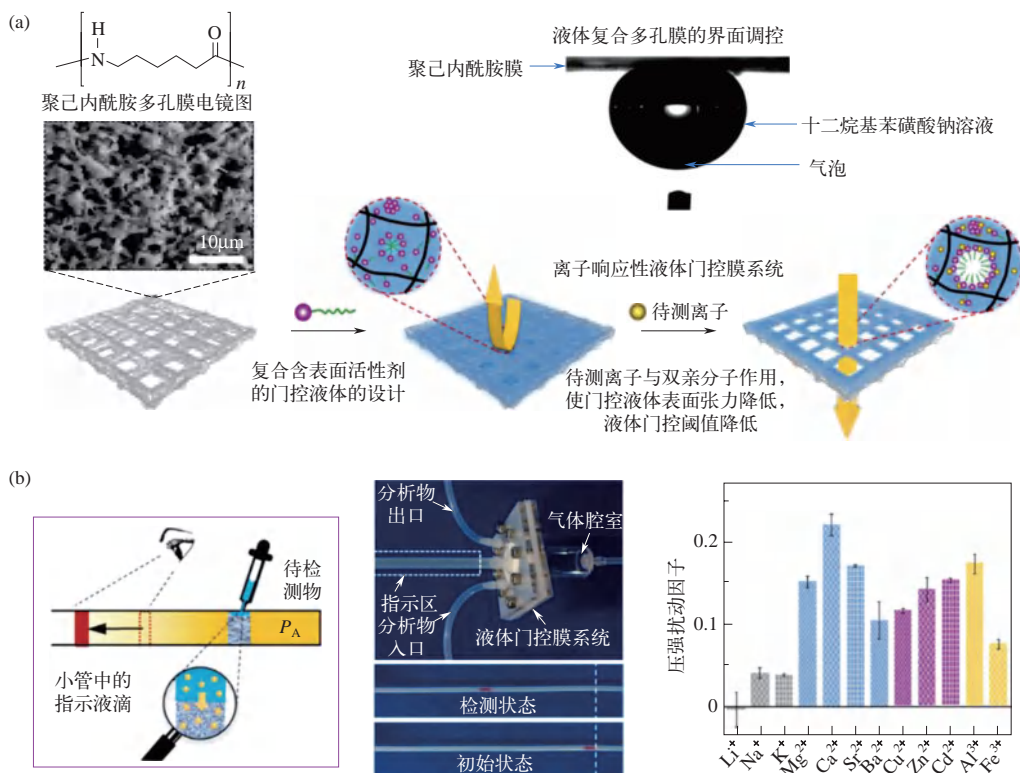


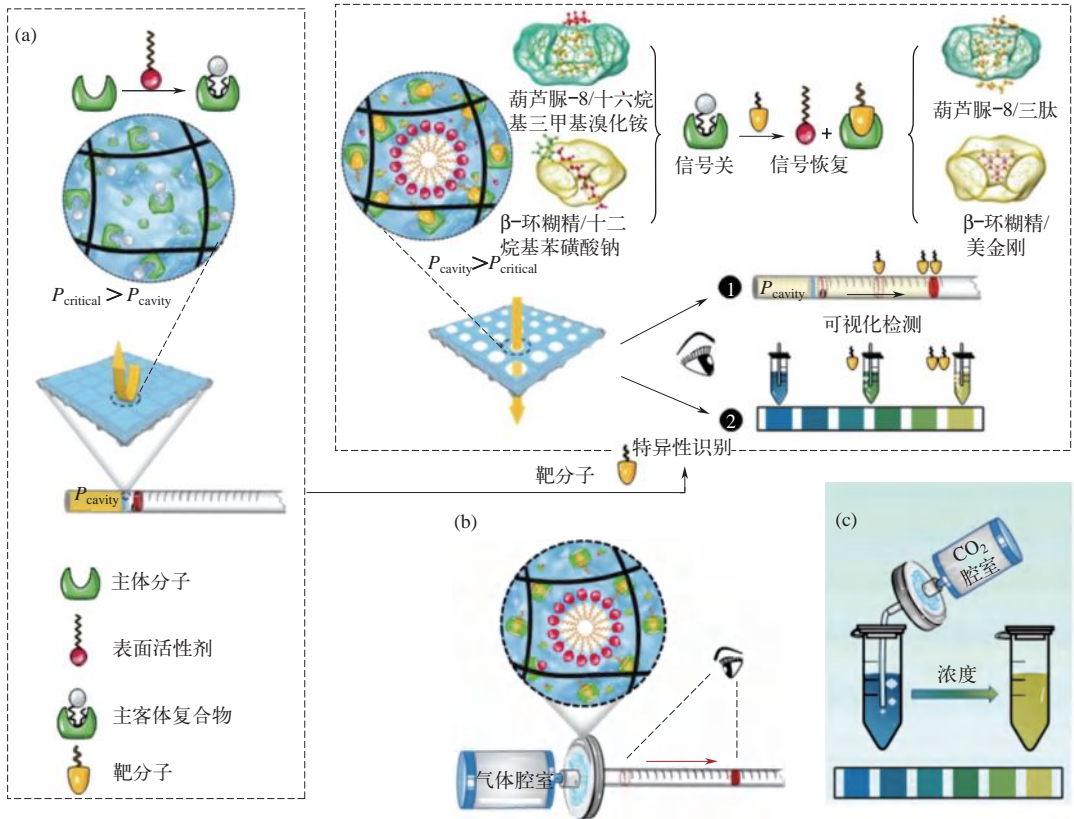
图 13-11 基于响应性液体门控技术在液-气与液-液复合材料界面设计中的无电可视化物质检测^[82]

基于此，团队同时又提出了一种通用的主-客体液体门控检测机制，可将生物化学分子界面识别行为转化为可视化的定量检测信号，无需光学/电子设备，从而构建了一个便携、经济、可视化的定量检测平台，如图 13-12 所示^[83]。当门控液体中存在目标分子时，由于其与大环分子的亲和力更强，表面活性剂指示剂被置换释放到溶液中并重新在气液界面排布，导致系统处于低的临界跨膜压强，释放腔室中的气体。通过读取标记物的移动距离或观察指示剂溶液的颜色变化，可以直观地获得目标分子的浓度。这种液体门控技术在物质检测领域的应用上了一个新的台阶，首次实现了液体门控技术的生物化学定量检测，并有望推动环境即时监测与检测、公共卫生安全中病毒快速检测的应用进程。

13.4.9 基于电化学响应性液体门控的空气净化应用研究

近年来，许多地区连续受到大范围雾霾天气的影响，导致空气质量严重污染。这种持续的雾霾天气使呼吸道疾病患者数量急剧增加，并带来了严重的经济和社会问题。目前，去除空气污染物的最有效方法仍然是使用各种空气过滤净化系统，这些系统通常由多层纤维膜或多孔材料组成的过滤单元构成。然而，由于颗粒在过滤单元表面和内部孔隙中的堆积，这些过滤单元将不可避免地面临堵塞问题，其表面的容尘能力从根本上限制了这类过滤装置的效率和使用寿命。到目前为止，净化效率、使用寿命和维护成本之间的平衡仍然难以实现。

基于以上问题，作者团队提出了一种基于电化学响应性液体门控技术的新型空气过滤系

图 13-12 主-客体液体门控检测机制示意图^[83]

统。该系统将表面润湿性可调的多孔膜作为固体骨架，同时使用特定功能液体作为结构和功能材料，通过电化学调控固-液界面的物理化学性质，实现对微气泡尺寸的控制，并通过调控颗粒物与液体之间的相互作用来控制空气-水界面上的物质传递，如图 13-13 所示^[84]。该方法将传统固体材料对污染物过滤所使用的有效表面积转换成液体材料对污染物过滤吸收的有效体积，从而实现对污染物处理量的数量级提升，同时提高了净化器的尘容量和净化效率。此外，利用门控液体作为主要过滤材料，可以通过管路连接、自动化和程序化控制实现免维护、高效、低成本的系统运行。同时，设计功能液体时可以根据需要赋予空气净化液门系统适应特定净化需求的能力，例如抗菌、除气味和有害气体污染物以及耐腐蚀等，为未来空气净化器的设计提供了新思路^[84]。

13.4.10 / 基于液体门控的超高效减阻乳化应用研究

乳化技术在日用化学品、涂料、农药、医药、生物检测、材料制造和石油化工等领域有重要的应用价值。然而常见的乳化技术往往面临着能耗高、效率低等问题。发展高效、节能的乳化技术有利于降低能耗，提高能源利用率，是当前可持续发展的绿色目标之一。对于当前乳化能耗高、效率低等问题，研究团队基于液体门控技术提出液-液界面减阻核心机制，通过液体门控技术获得了分子尺度的动态平整的液-液界面来替代固-液界面以解决能耗问

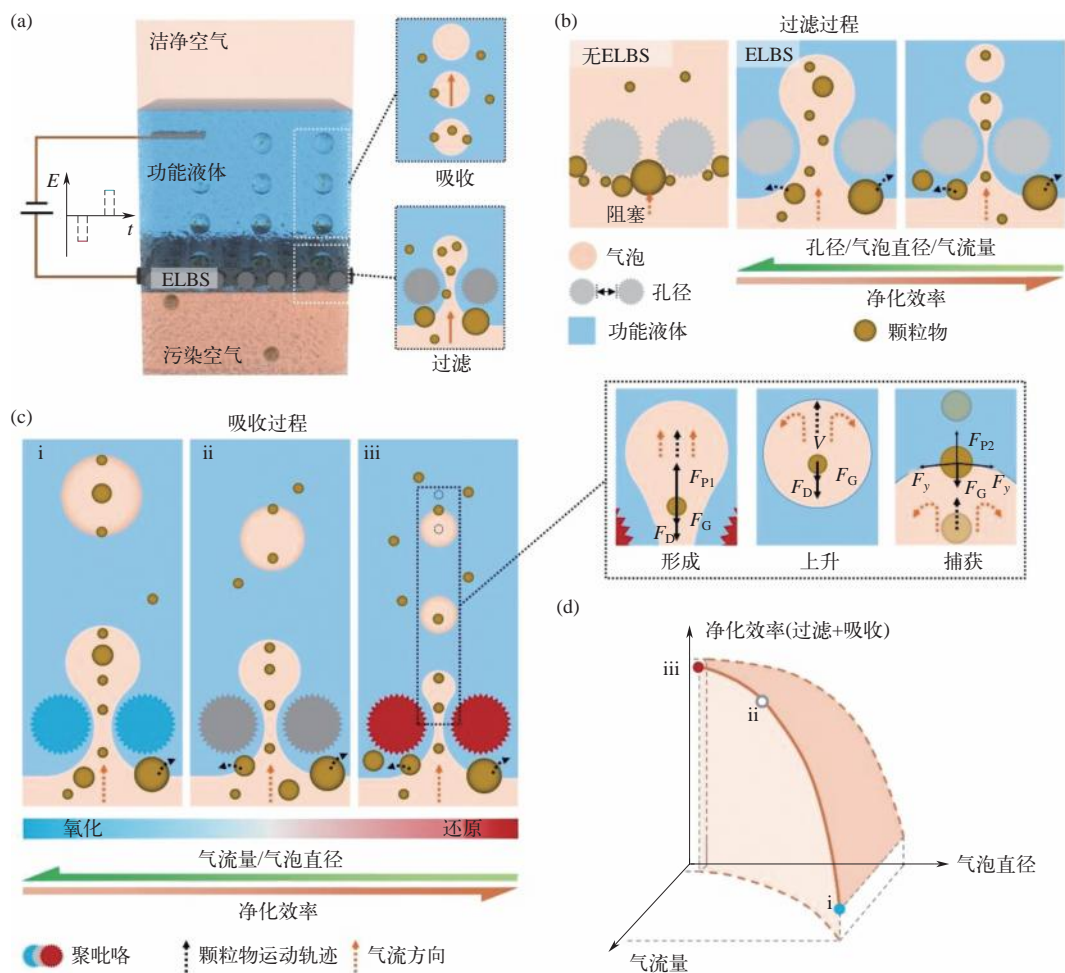


图 13-13 电化学响应性液体门控系统水界面上的过滤与吸收机制示意图^[84]

题，有效降低了在乳化过程中液体分散时的阻力，如图 13-14 所示^[85]。该项研究工作解决了现有乳化技术中能耗高、效率低、污染结垢、活性成分易失活等问题，为乳化行业提供了仿生设计思路。通过实验与理论模拟证明了该新方法的高效乳化性能，并且可以通过调控孔径、流速、表面活性剂浓度等参数对乳状液的粒径进行精确控制。此外，该方法为一些温度敏感的生物成分（如酶、蛋白质和细菌）提供了一个适宜的环境，以避免它们在乳化过程中因暴露在高温下而失活。该减阻液体门控界面乳化系统有望应用于食品、日用化学品、生物医药、材料制备、石油化工等众多领域，并有助于推动全球乳液市场的前沿研究与绿色发展。

13.4.11 基于自驱动液体门控的可视化气液混合物含量监测应用研究

液体门控膜作为一种合理设计的液基自适应材料，因其可重构和可逆的液门开关特性，相比于传统膜，具有良好的抗污染和节能的优势，在生物医学、能源材料、化学检测、航空航天等领域具有广泛而深远的应用前景。

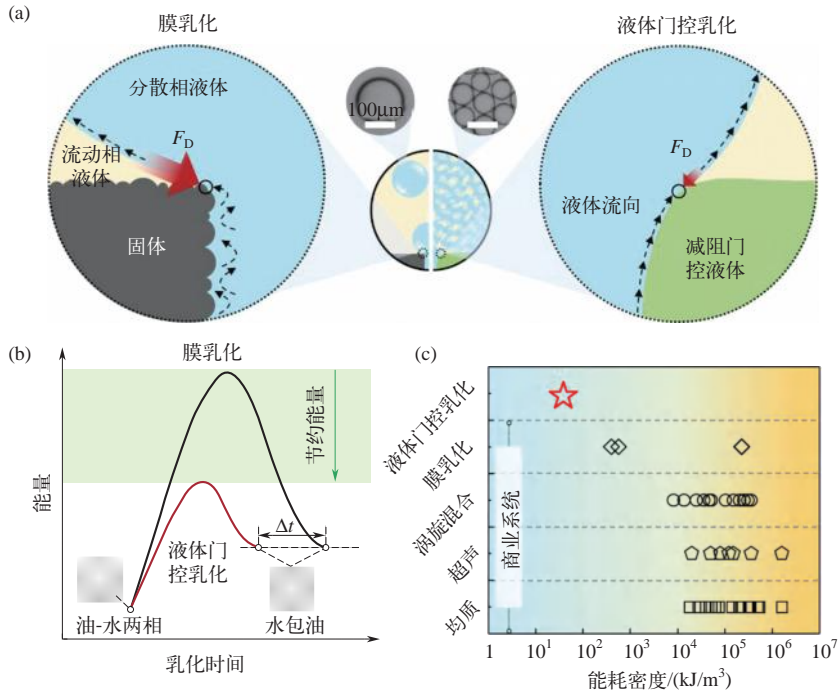


图 13-14 减阻液体门控界面乳化机制示意图^[85]

为了进一步提高液体门控膜的功能多样性并扩展其应用范围，响应于外部刺激的智能液体门控膜的开发受到越来越多的关注。目前，依赖环境压力驱动的智能液体门控系统已取得许多进展，但实现自驱动的液体门控系统仍面临挑战，而这对于实际应用中的小型化和便携式器件集成具有重要意义。

因此，研究团队基于液体门控技术开发了一种新型的自驱动磁弹性液体门控多孔膜系统。该系统在外加磁场作用下发生弯月形的形变，实现气体运输的可控开/关，并能够有效降低液体输送的门控压力阈值，如图 13-15 所示^[86]。通过将磁力转化为机械力直接作用于运输流体，使该磁响应系统对气体和液体实现磁控自驱动释放的调节，无需额外的环境压力驱动设

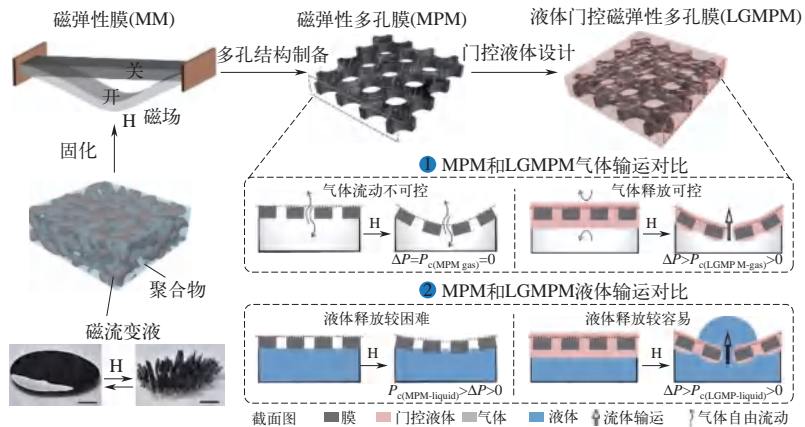


图 13-15 自驱动液体门控技术的新型磁弹性膜的工作原理^[86]

备。该磁弹性膜的弹性形变、系统界面设计和抗污性质以及气液输运的稳定性已得到理论和实验的探究，为实现气体和液体释放的主动调控提供了一种普适、简便的方法。此外，该系统结合快速、远程无接触操作的方式，展现了在可视化气液混合物含量监测、节能多相分离、远程药物控释等领域中的广阔应用前景。

13.4.12 / 基于质子化诱导液体门控的自适应 CO₂ 响应气阀应用研究

近年来，化石燃料的消耗不断增加，导致大气中二氧化碳浓度上升，成为全球气候变化的原因之一，也是当前自然和人类所面临的最紧迫问题之一。为实现碳中和的目标，减少人为 CO₂ 排放，CO₂ 捕获和储存技术成为了一个有效的途径，并受到越来越多的关注。气阀控制 CO₂ 气流的可自适应性、绿色环保、低成本、高性能成为其发展的重要趋势。然而，现有的气体阀门受到许多限制，例如机械部件的尺寸和机械不稳定性，难以满足应用对特定气流控制精度要求的提高。为了克服这些问题，液体被用来建造气流控制的响应式阀门。近期，研究团队开发了一系列物理响应式液体门控气体阀门系统，它们具有可移动、可调控和耐腐蚀的优点。这些系统受外界环境因素的调控，例如光、热和力等外场变化带来的输运气体临界跨膜压强发生响应性变化。然而，这些系统由于是物理驱动，它们很难对不同气体做出特异性响应，这也就限制了液门在二氧化碳捕获方面的应用。

为了解决这个问题，研究团队开发了一种化学势驱动的质子化诱导二氧化碳自适应液体门控阀门（参见图 13-16）^[87]。该系统具有对 CO₂ 浓度的敏感性和在不同的 CO₂ 浓度下的自适应调节行为。该系统的功能液体是聚（丙二醇）双（2-氨基丙基醚）和油酸的聚合物，这些物质具有水溶性，并且可以在 CO₂ 的化学诱导下发生质子化。当输送气体为氩气、氮气和氧

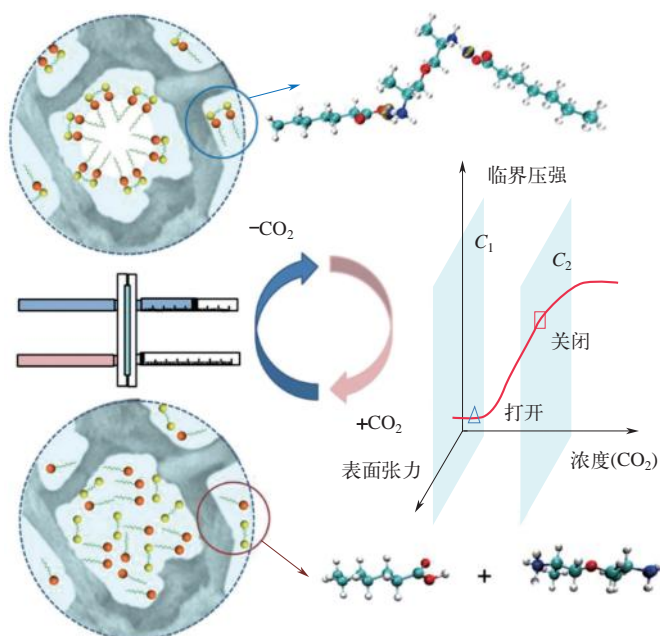


图 13-16 基于质子化诱导液体门控自适应系统的 CO₂ 化学响应气阀的原理图^[87]

气时，当跨膜临界压力达到特定值时，质子化诱导液体门控系统处于开放状态。当输送 CO_2 到一定浓度时，表面活性的聚合物会被质子化，导致门控液体的表面张力增加，带来门控毛细管力增大，从而液门实现关闭。由于该液体门控阀门具有简单绿色的制备方法和出色的性能，因此有望广泛应用于二氧化碳分离器、探测器、传感器等二氧化碳的捕获和储存领域。此外，这种机制还可以扩展到针对不同气体，如二氧化硫、二氧化氮、甲醛等，建造特异性气体阀门，特别是在工业废气处理方面具有潜在的应用前景。

13.4.13 / 基于动电效应液体门控的非连续能量转换技术

动电效应是一种重要的物理现象，在日常生活中被广泛研究和应用。它涵盖了从电泳用于 DNA 分析，到流动电势用于能量转换，再到电渗用于污染物去除等多个交叉领域。其中，与动电能量转换相关的流动电势被认为是一项非常重要的基础应用研究，尤其在柔性可穿戴设备、智能传感等前沿技术方面具有巨大潜力。目前，动电能量转换系统是基于流体行为与外界压力成正比的理论原理的，其固有特性是连续线性的电信号反馈机制。也就是说，这个能量转换过程始终处于连续状态。

然而，在实际应用中，会出现许多非连续状态的情况，比如非线性传感器。例如，对于自然灾害如海啸和地震的传感器监测，其技术关键是过滤掉无关的监测信号干扰，准确地监测能对我们产生危害的条件，这就需要一个具有阈值反馈的非连续监测系统。只有当信号达到危害阈值时，这种情况才会对我们带来危险，其中阈值起着至关重要的作用。因此，研究团队建立了一种液体门控动电能量转换系统（图 13-17），它具有非连续的流势行为和动电压力阈值开关行为^[88]。该系统基于液门非连续能量转换技术，具有界面离子分布的液门可提供界面电荷耦合并控制微孔内的液体滑移，从而提高流动电势，降低所需压力。实验结果和理论分析表明，该技术开发的监测系统具有非连续的动电效应，在可穿戴设备例如跌倒预警和波浪风险监测等方面具有很好的应用价值。

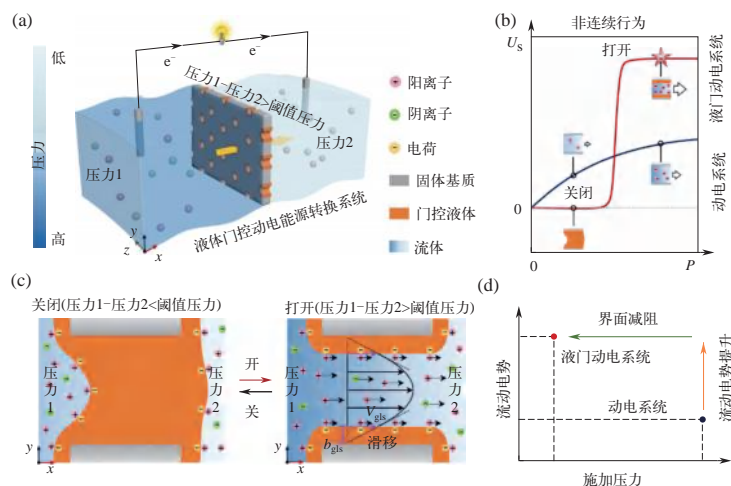


图 13-17 液体门控动电能量转换系统的工作原理^[88]

13.4.14 / 基于双稳态界面液体门控的温度自适应节能大棚技术

控制温度的热传导系统已经成为解决建筑领域能源消耗问题的研究方向之一。传统的热力学系统主要包括封闭系统和开放系统，但这两种系统都无法根据外界环境变化做出智能调节。因此，研究团队开发了一种基于双稳态界面三明治结构的节能热自适应液体门控技术，如图 13-18 所示^[89]。该技术通过液门自适应系统有效利用能源，在加热和冷却过程中实现智能“呼吸”，从而对室内温度进行动态调节。当体系内部温度高于用户设定温度时，门控液体与固体多孔膜基质间相互作用力较弱，此时在恒定的内外空气压力梯度 (ΔP) 下， ΔP 能够打开液体密封的多孔膜，进行热对流，使体系开始通风。而当内部温度低于设定温度时，多孔膜基质与门控液体有更强的亲和力，孔道立即被液体密封，液体门控系统处于关闭状态，体系开始保温。实验结果表明，基于三明治结构的节能热自适应液体门控系统不仅可以实现温度控制，而且具有明显的节能优势。在农业科技领域，相较于传统温室大棚，该系统每年能够减少 11.6% 的能源消耗，为加强科技农业的基础前沿研究提供了新思路，有望为实现“碳中和”“碳达峰”目标开辟新的技术路线。

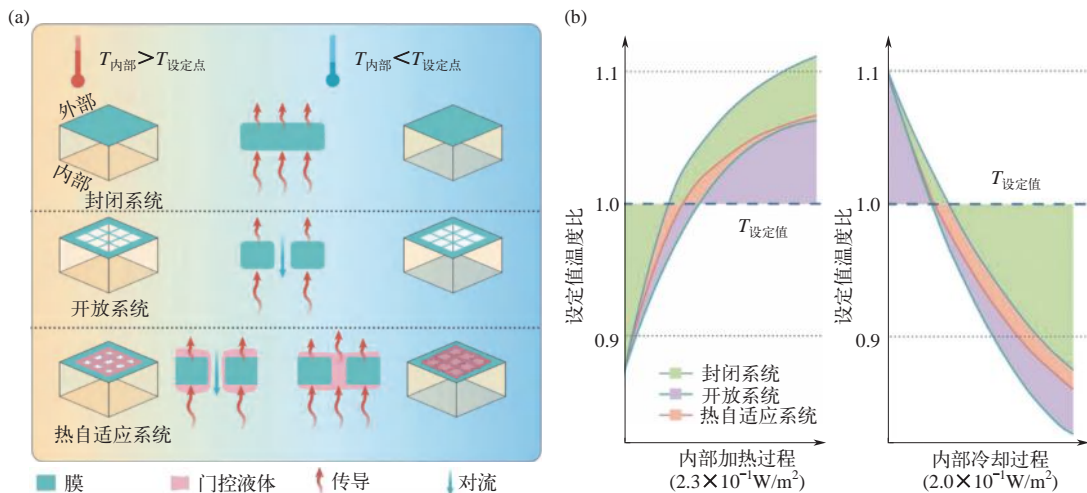


图 13-18 封闭、开放和热自适应液体门控系统的传热行为，以及系统维持设定温度的能耗分析^[89]

13.5 / 液基材料展望与未来

将液体引入界面材料的设计中，可以为制备液基新材料并理解其软界面性质提供全新的视角。通过利用液体丰富的动力学特性，液基材料可以展现出多功能性、响应性和自适应表/界面行为等特点。目前，液基材料在多孔膜基质中的应用正处于快速发展阶段。基于膜技术在环境、工程和经济等方面的综合优势，液基材料正在逐步获得国内外学术界的重视，越来越得到不同学科研究人员的关注。最初，液基材料主要应用于多相分离、微流体控制等方面。而现在，液体与多孔膜复合的协同设计使液基材料在其稳定工作范围内具备了结构构建和多功能响应的能力，带来了除分离以外的多重性能，如在空气净化、能量转换、化学检测、航空航天等

领域展现出独特性质。值得一提的是,该领域不少新兴方向现由我国科学家所引领,例如基于液基材料的液体门控技术。2020年,该技术被世界权威化学组织“国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)”评为年度全球化学领域十大新兴技术之一。对于学术界和工业界来说,液基材料在许多领域都已显示出巨大机遇,但同时也伴随着持续的各种挑战。

13.5.1 科学发展前景

液基材料的灵感之一来源于亿万年的大自然演化过程,借鉴生物体利用液体与固体复合材料独特的结构和性质的方式,通过智能调控,可使液基材料具有特定的物理化学性质,实现单一固体材料无法完成的功能。这使得液基材料在环境治理、能量储存与转化、生物医学等多学科交叉领域具有广泛应用前景。液基材料的研究需要跨越多个学科,如材料、生物、化学、物理、工程、信息、医学等。多学科协同合作可以促进学科之间的交流与合作。随着液基材料不断向智能制造领域拓展,如自愈合自诊断材料、人工智能合成材料等,结合3D/4D打印技术,将为先进制造业的发展提供强有力的技术保障。另外,液基材料的应用将直接推动信息、能源、环境、健康等领域与行业关键技术的突破和产业化,为国民经济和社会发展提供所需的原创核心技术。因此,液基材料的研究需要关注固、液、气三相材料界面的作用和调控,深入理解其宏观性质和微观机理的联系。设计和制备可控、稳定、响应性更智能的液基材料,需要进行深入系统的持续研究。这方面的研究内容包括以下几个方面的展望。

13.5.1.1 动态软界面现象的深入研究

固体材料中引入液体材料,这为现有材料界面设计提供了更广阔的空间,使得实现复杂材料功能成为可能。液基材料软界面中液体的流动复杂性带来了理解材料宏观性质与微观机理关系的难度,更需要结合微观表征手段进行软界面现象深入研究。除了液体常见的属性外,还需要深入探讨液体流动态、无缺陷、分子级光滑、自适应性以及与固体的微观相互作用等方面,以将液体这一流动元素结合到材料界面核心设计中,进一步丰富在固、液、中的两相或三相界面动力学性能。此外,功能液体与结构固体的协同可设计性,以及软界面处的质量、动量、能量传输和物化反应等特性也是值得进一步深入思考的未来研究方向。

13.5.1.2 液基膜材料运输机制的完善

深入研究液基膜材料的运输机制对该领域的发展非常重要,这里主要包括了化学势驱动和物理驱动模式,以及两者的协同模式。针对那些具有化学势驱动运输特性的膜系统,目前气-液或液-液界面的传质机理以及液膜内促进转运机制的理论研究还有待进一步深入。在物理驱动系统中,流体运输过程中液-气或液-液界面的演变过程,以及形成有效输运路径的微观机制仍不完全清晰,需要建立仿真模拟等方法来深入研究,协同模式更是如此。而对液基膜材料运输机制的全面了解将有助于推动该领域未来的进一步快速发展。

13.5.1.3 液基材料稳定性的探究

液基材料因高度的动态重构特性,通常会被认为是不稳定的系统。因此,如何确保固体材料与液体材料复合后的稳定性成为该领域研究的重点之一。此外,还需要进一步探究多孔固体的力学性能、功能液体的低挥发性以及多孔固体与功能液体之间的最佳物理化学匹配等

问题。例如，适当的功能液体厚度可以确保液基多孔材料体系稳定有效地运行，同时对功能液体的补充或回收可以提高液基材料的经济效益。响应性材料由于智能化的设计正迅速发展，通过响应性多孔固体或响应性功能液体结合来构建智能液基材料的趋势与日上升。如何提高响应性液基材料的稳定性，已成为研究关注的焦点，其中涉及了液基材料对不同刺激具有精确和敏感适应能力的要求，对响应性液体表面张力和黏度敏感转变的要求，以及响应性多孔固体机械性质和浸润可调性的要求等。因此，如何设计和制备可控、稳定、响应性更智能的液基材料，围绕固、液、气两相或多相材料界面调控及相互作用这一关键科学问题，是液基材料发展所面临的机遇和挑战。需要进一步突破液基材料体系的制备理论和技术方法，以满足不断发展的各种应用需求。

13.5.2 / 技术应用前景

本章全面概述了液基材料的发展历程和应用领域，包括构建机制、作用原理、智能设计和新兴应用等。液基材料技术的实现包括控制功能液体和结构固体基质，通过软界面的发展来优化、升级液体和固体基质实现更为稳定和智能化的液基材料设计。仿生设计赋予液基材料理想的属性，如防污和节能特点以及耐用性、自适应性和可逆性等。现有的液基材料在广泛的实际应用中显示了巨大的潜力和普适性，包括多相分离、物质检测、生物医学工程器件、4D 打印、水处理、空气净化、能量转换、高效催化、电池隔膜和微流控技术等众多交叉学科领域，下面将会简要展望液基材料未来的应用前景。

液基材料的无限设计可能性和性能的多样性，正在从根本上改变我们的材料设计思考方式，引入软界面的核心思考将涵盖更多的交叉学科领域。液基材料的智能设计可以最大限度地减少阻力、污垢和腐蚀，承受强剪切、高压和高温，并能够自动调节流量以适应不同的环境或运输流体变化。这样的设计可以广泛应用于燃料、加热、饮用水、透析等流体输运系统，以及飞机、风力涡轮机和冰箱等设备中，使其能同时排出凝结物，减少结冰和防止冰晶的黏附，并进行自清洁，不损伤表面。用于光学装置和窗户也可以实现自清洁，并且可以自动调节光的透过率。用于多功能的帐篷织物可以设计成同时满足晴天和雨天的透明度要求及具有排水功能。此外，利用连续可变的液体形貌和动态无缺陷的液体界面，液基材料可以成为各种微流体、芯片和材料合成系统的模板。通过将连续流动和回流与多尺度精密控制结合，液基材料的湿润性、柔韧性和能够完全暴露在各种极端环境中的特点，将为冲压材料的发展提供全新的思路与机遇。同时，在软界面液基材料设计中引入功能液体后，可以利用液体与固体之间动态的相互作用进行液体与固体基底之间的固-液界面设计，这为实现复杂的材料功能提供了更广阔的空间。这种设计在空气净化、航天工业、乳化产业、智慧农业、节能减碳、膜分离、物质检测、能量转换、食品安全和微流控技术等众多领域将起到关键作用。液基材料的设计具有极大的创新性和应用前景，其性能多样性和自适应设计为材料科学领域带来了新的思路和机遇。未来的研究将进一步探索液基材料的软界面设计与前沿应用，为开发更加高效、智能和环保的新概念材料提供重要支撑。

尽管常见的固体材料和液体材料已经满足了社会的基本需求，但在一些关键领域，如实现碳中和目标，仍迫切需要新材料。液基材料在许多领域都具有巨大的优势，但仍存在一

些问题和挑战急需解决。

① 如何突破液基材料体系的制备理论和技术，是未来液基材料的巨大挑战。

② 液基材料通常被认为是不稳定的，因此保证其稳定性将是该领域研究的中心问题之一。此外，功能性液体的低挥发性以及与固体基质之间的最佳物理化学匹配性也需要进一步探究。

③ 功能液体是液基材料获得最佳性能的关键因素。因此，需要开发实时监测液体成分的技术，例如，如何方便地结合使用不同的方法来实时表征液基材料应用过程中功能液体的厚度（激光扫描共聚焦显微镜、椭圆偏振法和干涉显微镜等）。

④ 智能软界面材料是液基材料研究的一个重要方向，这里面包括了响应性液体材料与响应性固体材料的协同设计。例如，响应性液体可以在表面张力和黏度上具有敏感的反应转变，为液基材料液相中的载体引入特殊的动力学因子，并使固体基质与注入的液体的界面化学性质相匹配，从而改善液基材料的固-液黏附性和稳定性。又如，响应性多孔固体材料可以通过自组装或其他复杂微纳加工制备技术来构建具有响应性和特定形貌三维结构层次的多孔固体，实现其对各种外场刺激进行精确而敏感的孔径调控，并与功能液体复合实现特定的液体门控功能。

⑤ 液基材料如何扩展性能促进其工业化应用，并且满足复杂的应用条件，对液基材料的制造以及规模化和模块化设计提出了新的挑战。

⑥ 近年来兴起的人工智能、机器学习和材料基因组计划等与液基材料的研发相结合，进一步加速探索固体和液体之间的相互作用，扩大材料的设计范围，提高材料的性能，并确保它们的稳定性。这将为液基材料在生态环境、工业制造、资源能源、农业科技、生命健康、航天科技等领域的物质检测、界面传输、能量转换与存储、微流体、人工器官、可穿戴设备等应用领域带来新的机遇。

以上的问题和挑战说明需要更多的跨学科的科技工作者投入相关交叉学科的研究中，通过通力合作推动我国在这一领域形成领先和主导地位，促进现代化工业发展和人民生活质量的大幅提升。

总体来说，液基材料的制备、理论研究和器件研发已成为当前材料学领域的研究热点之一。我国学者在这一领域做出了突出的贡献，未来的研究将是挑战和机遇并存。我们应该在已有的研究基础上，攻坚克难，致力于实现液基新材料的器件化、多功能化，为新能源材料、环境治理材料、便携式可穿戴材料等研发提供新的技术革命的材料。

参考文献



作者简介

侯旭，国家杰出青年科学基金获得者、国家重点研发计划纳米科技重点专项项目负责人、厦门大学化学化工学院电化学科学与工程研究所所长、固体表面物理化学国家重点实验室副主任、中国化学会仿生材料化学委员会委员、福建省十佳科学传播人物等。一直从事液基材料的研究。出版了2本学术著作。多篇授权国内外专利28项。

第 14 章

纤维电子材料

孙周权 郝莹莹 刘永盛 李克睿 王宏志 侯成义

14.1

纤维电子材料的研究背景

在过去的 20 年里，人们对个性化电子产品的需求大大增加。这些电子设备正朝着小型化、多功能、自供电和用户友好等大方向发展。具有能量收集、能量存储、显示、交互和计算等一系列功能的材料和电子设备已被研制，并设计为可穿戴或可植入系统，与我们的身体密切接触，以提供各种应用。许多此类材料和电子设备的先驱原型都是在平面设备中首先开发出来的，包括太阳能电池、电子皮肤和神经传感器。未来的设备需要更好地融入我们的日常生活，例如实际的可穿戴纺织品或长期植入设备。因此，新的纤维材料和电子器件已经出现，以满足下一代电子产品的需要。

纤维材料的一维结构使其具有独特的性能。直径从几十微米到几百微米不等，可以有效地适应任何方向的弯曲、扭曲和拉伸等复杂变形。因此，人们开发了湿纺、干纺、静电纺和热拉等多种制备技术来制备纤维材料及器件。这些具有各种功能的装置得到广泛研究，如能量收集、能量存储、传感和照明。在能量收集方面，人们广泛研究了将可再生能源（包括太阳能、机械能、热能和水能）转化为电能的装置。在能量存储方面，广泛研究了超级电容器和电池。探索了传感装置，包括体外和体内传感器。用于照明的纤维器件得到开发，包括聚合物发光电化学电池（PLEC）、聚合物发光二极管和电致发光器件。纤维材料的其他功能，包括作为晶体管，也引起了越来越多的关注。在短短数年时间里，对纤维材料及器件的研究，从合成电极和活性材料、设计电极微结构和器件架构、优化电极和活性层之间的界面，发展到改善性能及集成功能用于实际应用。上述研究催生了一个新的方向或领域，我们称之为纤维电子学。

14.1.1 / 能源纤维电子材料

智能服装、可穿戴电子产品已融入日常生活的各个角落，让我们的生活更加便捷、智能，这也对纤维提出了更高的要求。一方面要求纤维具有优异的穿着舒适性，如透气性、透湿性、吸汗性、温度调节性等。另一方面，需要纤维能够转换和存储能量，为智能服装和可穿戴电子产品提供动力。与传统的能量存储和转换装置相比，基于纤维的装置有几个明显的优势。

- ① 设备的直径通常从微米到毫米不等，这使得它们的尺寸更小，重量更轻。
- ② 其优异的柔韧性使其具有耐磨的舒适性和在机械变形下的稳定性能。
- ③ 纤维可进一步编织成透气和耐磨的变形纺织品。

由于上述独特的性能，基于纤维的能量转换和存储设备受到了广泛的关注。

2002年，M. Koyuncu等在金属丝上涂覆光活性材料制备了同轴纤维基染料敏化太阳能电池（DSC）^[1]。2007年，D. L. Carroll等采用类似的方法，用纤维代替金属丝制备了纤维基聚合物太阳能电池^[2]。为了提高能量转换效率，2014年，Peng等生产了纤维基钙钛矿太阳能电池^[3]。作为另一种能量收集装置，Wang等分别于2008年和2014年开发了基于纤维的压电和摩擦电纳米发电机^[4,5]。除了能量转换装置外，还发展起来了基于纤维的能量存储装置。2003年，R. H. Baughman等将两根碳纳米管纤维缠绕在PVA/H₃PO₄凝胶电解质上，提出了一种纤维基超级电容器（SC）^[6]。2013年，出现了纤维基锂离子电池，其制备工艺复杂，比SC的出现晚得多^[7]。随后，其他相关的纤维基金属离子电池，如锌空电池^[8]、锂硫电池^[9]、锂空电池^[10]和铝空电池^[11]都相继成功制备。虽然能量转换和存储部分是独立的，但在同一根纤维中实现两个功能仍然有意义，可以提高整体能量转换和存储效率。经过多年的快速发展，基于纤维的能源相关器件已经开始应用于材料科学、能源与环境、物理和工程等诸多领域。

14.1.2 / 交互纤维电子材料

数千年来为纺织所熟知的纤维，是一种具有大长径比和柔软性的一维材料。纤维可以进一步加工成一维（one dimension, 1D）或三维（three dimensions, 3D）纱线以及二维（two dimensions, 2D）或三维织物，并且可以采用成熟的纺织制造技术，如染色、加捻、缝纫、针织、编织等。作为市售材料，织物（纺织品）已广泛用于服装、床上用品或家具等。由于织物具有保护性、透气性、舒适性和耐用性等优点，因此作为日常可用材料非常重要且适用性强。近年来，人们希望在纤维和织物上实现新颖的智能响应功能，以实现与执行器、传感器、电源等的无缝集成，以及实现基于纤维及织物的机械手和人机界面^[12]。

最早的智能纤维和纺织品通常是单功能的。例如，早在1929年，Marsh等就研究了一种具有褶皱功能的纤维素纺织品。这被认为是最早的智能纺织品^[13]。20世纪60年代，形状记忆金属合金纤维、热调节纤维和纺织品被开发出来^[14]。1979年，形状记忆丝被开发出来。随着21世纪技术的进步和柔性电子技术的兴起，已经报道了具有新颖功能的智能纤维和纺织

品，如电致变色纤维、编织晶体管 and 纤维超级电容器^[15]。此外，具有传感、热管理和能量管理功能的智能纤维和纺织品已被证明可用于健康管理。例如，Zhao 等报道了一种可以对各种刺激（张力、压力、湿度和温度）做出反应的石墨烯纤维^[16]；Wang 等描述了一种可检测二氧化氮的自供电 Janus 石墨烯 /Kevlar 织物^[17]。除了注重智能化，智能纤维和纺织品还应时尚、舒适、安全和可持续。这些新兴的响应性纤维或织物有望提供可编程、驱动、感知等功能，并能够与人类建立直观和动态的协作场景，有望在远程操作、人体运动辅助、人类感知、健康监测和生物医学检测等领域实现应用。未来的人机界面可以表现为人类熟悉的形式，例如纺织品或衣服，这是极具吸引力的概念。与聚合物和弹性软体机器人相比，纤维和织物在软体机器人和人类可穿戴设备中的应用具有相当优势^[18]。

14.1.3 / 感存算纤维电子材料

过去几十年，集成电路沿着摩尔定律飞速发展，但基于冯·诺依曼架构的传统计算系统中计算单元和存储单元物理分离，数据需要在两者之间频繁调动，造成系统功耗和速度的严重损耗。该问题在应对图像识别等智能处理任务时更加明显，无法满足当前社会智能发展的需求。

要从根本上解决该问题，需要从基础器件、电路、系统等多个层面协同创新，发展感存算一体的新型计算系统。微纳传感器件能够与存算一体单元集成，融合感知、计算、存储等功能，构建感存算一体处理单元。在感存算一体技术中，传感器采集到的模拟信号直接送到转化单元进行运算和存储，能够进一步提高系统效率。

而纤维电子器件可以以交叉阵列的方式进行高密度集成，在交叉阵列一端施加列电压矢量时，另一端的输出行电流矢量是施加的列电压矢量与器件电导矩阵的乘积。乘法的因子直接存储在器件的阵列中，不需要单独的存储单元，从而绕过了冯·诺依曼瓶颈。这种感存算纤维电子器件有望推动新型计算系统的产生，进一步突破摩尔定律并实现真正的人工智能。

14.2 / 纤维电子材料的研究进展与前沿动态

14.2.1 / 能源纤维电子材料

14.2.1.1 力 - 电纤维

力 - 电纤维是一种能收集机械能并将其转化为电能的纤维电子材料^[19-20]。不断运动的人体是可靠的能量来源，可以将力 - 电纤维设计成可穿戴或可植入的设备，从行走、呼吸或心脏脉搏跳动中收集机械能。目前力 - 电纤维主要分为两类，即压电纤维和摩擦电纤维。简单来说，压电纤维（PEF）利用压电效应将应力转化为电能，摩擦电纤维 TEF 利用接触起电和静电感应来收集电能^[21,22]。

在 PEF 材料中，内部的正电荷中心和负电荷中心会随着施加的机械应力而移位，从而

产生内部电场。在这个过程中，机械能转化为电能^[24]。目前所报道的压电材料包括有机材料 [如 PVDF、偏氟乙烯 - 三氟乙烯 (PVDF-TrFE) 等] 和无机材料 [如 ZnO、锆钛酸铅 (PZT) 和钛酸钡 (BaTiO₃) 等]。在大多数情况下，PEF 组装成同轴结构，典型的 PEF 包含三层：压电材料层被两层电极夹在中间 [图 14-1 (a)]^[25]。设计合适的压电材料结构可以提高纳米发电机的电化学性能。特别是为了开发稳健的器件，所有的部件都应具有良好的机械强度，并在弯曲下保持稳定的界面相互作用。

PEF 需要特定的压电材料。相比之下，摩擦电效应可以在两种不同的材料上观察到，甚至可以在同一种材料上观察到，因此 TEF 有更全面的选择。此外，TEF 的工作原理结合了接触通电和静电感应，可以提供比 PEF 更显著的高能量收集效率。通过简单的涂附设计可以提供功率密度为 31.39 ~ 85mW/m² 的 TEF，这取决于材料选择和结构优化^[26,27]。TEF 可分为四种工作模式，分别为垂直接触分离模式、横向滑动模式、单电极模式和独立式摩擦电层模式^[28] [图 14-1 (b) ~ (e)]。这四种结构具有特殊的应用场合和优点，但四种模型的工作机理是相同的，即在接触起电和静电感应作用下可以产生电流。

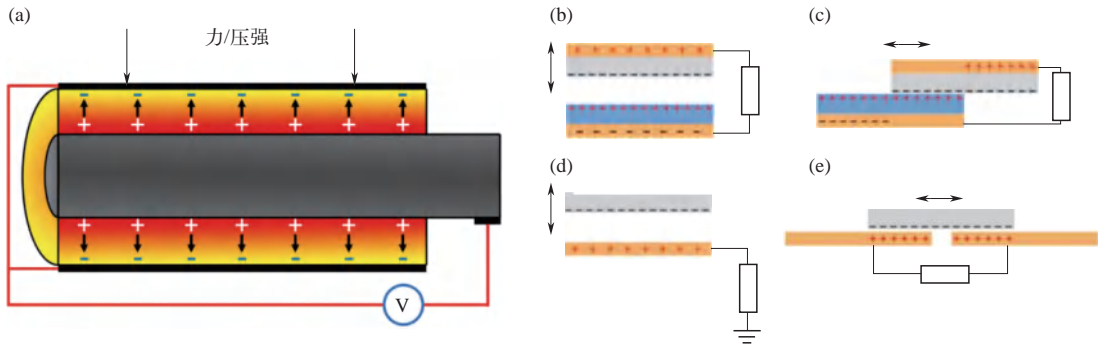


图 14-1 (a) PEF 工作示意图^[23]; (b) 垂直接触分离模式; (c) 横向滑动模式;
(d) 单电极模式; (e) 独立式摩擦电层模式

总之，力 - 电纤维可以很容易地与服装集成，有效收集人体运动产生的机械能。然而，它们的电流和功率仍然不足以驱动大功率电子产品，因此，与其他纤维状能量收集装置结合使用是一种很好的选择。此外，在大多数情况下，力 - 电纤维将被编织或集成到服装中。

14.2.1.2 热电纤维

热电器件 (TED) 是一种可以将加热通量 (温度差) 直接转化为电能的装置。由于能够实现热电之间的固态能量转化，受到了广泛关注，在解决当前能源消耗和环境污染等问题上发挥了重要作用。相比之下，热电纤维具有优异的拉伸、弯曲和面内剪切性能，可以适应各种应用环境。TED 通常分为无机热电和有机热电两类。两者相比，无机热电材料表现出了优越的热电性能，有机热电材料表现出良好的灵活性。

一些先进的无机热电材料已具有突出的大于 2 ~ 3ZTs 的热电性能，如 Cu_{2-x}Se、GeTe、SnSe 和 PbTe。然而，除了 Bi₂Te_{3-x}Se_x 和 Bi_{2-x}Sb_xX₃ 外，大多数材料的高性能都出现在 > 500K 左右的高温下。一些热电无机材料具有一定的内在柔性，如 Ag₂S、SnSe、InSe。这些刚性材料的尺寸减小到一维微 / 纳米尺度时，其延展性变得更加明显，会表现出一定的灵活性。同

样，碳基材料（CNT、石墨烯、MXene 等）也是制备 TED 的良好材料，与半导体相比，它们具有优异的柔韧性和热电性能，将碳材料交替掺杂成 n 型和 p 型，未掺杂的纱线作为电极，并用柔性衬底支撑，具有广阔的应用潜力。

有机 TED 由有机热电元件（主要是导电聚合物）和衬底组成，低毒、轻质、本质柔性，在室温区域具有很好的热电性能。与无机 TED 相比，有机 TED 可以从环境中收集低等级的热量来产生电能，特别是从不规则热源收集热量。除了一些常用的导电聚合物（PPy、PANI、PEDOT 等）之外，如 PBTBT、L-1、PSFC、萘-二亚胺基两亲性聚合物、n 型 N2200、DPP、聚 $[\text{Cu}_x(\text{Cu-ett})]$ 、聚 $[\text{Na}_x(\text{Cu-ett})]$ 、有机水凝胶热电池和其他复杂共轭聚合物也被开发出来。为了提高有机材料的热电性能，但又保持其柔韧性，也可以在其中加入无机纳米材料作为功能性填料，制备有机/无机杂化纤维。

14.2.1.3 纤维太阳能电池

纤维太阳能电池（FSC）可通过光伏效应直接将光能转化为电能，目前主要使用太阳光作为光伏的光源。太阳能作为一种可再生、清洁、可持续、易得的能量来源，可成为化石燃料良好的替代品。目前太阳能电池已经发展到了第三代，包括纤维染料敏化太阳能电池（F-DSSC）、纤维聚合物太阳能电池（F-PSC）和纤维钙钛矿太阳能电池（F-PeSC），见图 14-2。第三代太阳能电池可以提供更高的能量转化效率、更低的制造成本、更长的使用寿命和更好的力学性能。纤维太阳能电池（FSC）作为可穿戴设备可以接受来自各个方向的光线照射，可进一步提高太阳能电池的性能。

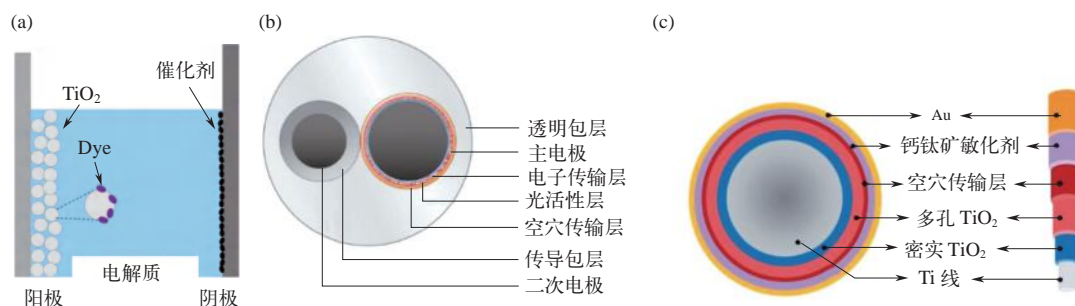


图 14-2 (a) F-DSSC; (b) F-PSC; (c) F-PeSC

F-DSSC 由于设计简单，结构稳定，性能优异，是研究最广泛的类型，主要由四部分组成，即纤维光阳极、纤维对电极、电解质和染料。图 14-2 (a) 展示了 F-DSSC 的工作机理。被染料分子吸收的光子产生电荷，电子被注入光阳极的传导带并传输到外部电路。同时，被氧化的染料分子被 Γ^- 还原，而 Γ^- 被氧化为 I_3^- 。然后， I_3^- 扩散到对电极并还原为 Γ^- 完成光电化学循环。为了减轻重量，增加灵活性和抗腐蚀性，使用非金属阳极材料，如碳纤维、碳纳米管纤维、石墨烯纤维等代替金属阳极。为了替代贵金属铂，开发了碳纤维及其他催化材料，包括碳材料、金属氧化物、过渡金属和导电聚合物作为对点电极，并使用 LiTFSI 等固态电解质以进行更好的封装。

F-PSC 不需要液体电解质，可以通过基于溶液的方法制造，因此其可能适合大规模制

造。F-PSC 通常由两个电极、电子传输层、光活性层和空穴传输层等组成 [图 14-2 (b)]。光活性层负责吸收光产生激发, 电荷被分离输送到电极表面产生电流。因此, 寻找合适的吸光和带电荷材料对 F-PSC 是至关重要的。

F-PeSC 因捕光能力强、载流子迁移率高、成本低而受到广泛关注。图 14-2 (c) 展示了一种同轴 F-PeSC 结构, 由金纤维芯、钙钛矿敏化剂、空穴传输层等组成。尽管 F-PeSC 因全固态、易于制造和低成本而成为实用的可穿戴设备, 但仍然存在一些问题, 例如能量转换效率需要进一步提高, 在实际应用中需要较长的运行寿命, 器件的大规模生产仍然很困难, 而且性能可能会随着纤维长度的增加而恶化。

14.2.1.4 纤维原电池

纤维原电池 (FPB) 突破了传统刚性、高重量的限制, 可适应各种变形, 包括弯曲、拉伸和扭曲。纤维原电池通常由两个直径从几十微米到几百微米嵌入电解质的纤维电极组成。纤维原电池具有独特的一维结构, 可以在各种严重变形情况下稳定运行。此外, 其还可以很容易地编织到智能纺织品中, 为一系列可穿戴电子设备提供动力。纤维原电池主要分为锂离子纤维原电池 (LFPB)、金属-空气纤维原电池 (M-AFPB)、水系纤维原电池 (AFPB)。

LFPB 作为最早开发的纤维原电池, 已在工业化中有所应用。高性能锂离子纤维原电池可以通过将不同的活性材料 (包括 Si、 MnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMn_2O_4 、 Fe_2O_3 或 MoS_2) 结合到碳纳米管纤维和还原氧化石墨烯纤维等高导电纤维电极中来设计。另外, 旨在改善电解质, 使用高弹性、良好离子电导率和优异韧性的准固态电解质提升纤维原电池的编织性、拉伸性和防水性能。

M-AFPB 的理论能量密度远高于锂离子纤维原电池 (锂-空气电池约为 $3600\text{W} \cdot \text{h/kg}$)。M-AFPB 有额外的优势, 因为一维形状提供 360° 气体和离子传输界面, 以提高电化学性能。与通常的扭曲或平行结构的 LFPB 不同, M-AFPB 的常见配置是同轴的, 因为它可以为空气阴极提供高活性表面积。由于锂元素稀缺, 锌-空气、铝-空气纤维电池由于高安全性、生态友好性和较高的理论能量密度 (锌为 $1086\text{W} \cdot \text{h/kg}$, 铝为 $2769\text{W} \cdot \text{h/kg}$) 被开发。Zn 和 Al 在空气中相对稳定, 可在环境条件下组装, 有利于大规模制造。

AFPB 使用水溶液作为电解质, 以促进电极之间的电荷转移。AFPB 使用不易燃的水电解质, 不必担心电解质泄漏和安全问题, 爆炸概率很低。与水系纤维锂离子电池相比, 还开发了理论能量密度更高、安全性更高、成本更低的水系纤维锌离子和钠离子电池, 含 $\text{ZnSO}_4/\text{MnSO}_4$ 电解质的水相 Zn/MnO₂ 电池因电化学窗口宽、成本效益高、生态友好、比容量高和制造简单而被认为是最有前途的柔性锌离子电池候选者之一。然而, 输出电压低、电极腐蚀和不良副反应是需要解决的问题。

14.2.1.5 纤维超级电容器

超级电容器 (SC) 是一类典型的储能设备, 由电解质隔开的两个电极组成, 并用包装材料密封。超级电容器使用静电双层或电化学赝电容器机制来存储和释放电能。如图 14-3 所示, 纤维超级电容器 (FSC) 通常使用三种基本配置: 并联、捻结和同轴。当电极的直径相对较大 (如毫米级) 时, 通常使用并联配置。为了克服大的应变, 两个扭曲的纤维电极在变

形过程中更容易保持结构。与其他两种配置相比，同轴配置在两个电极之间提供了更有效的接口，并且在变形时结构稳定。

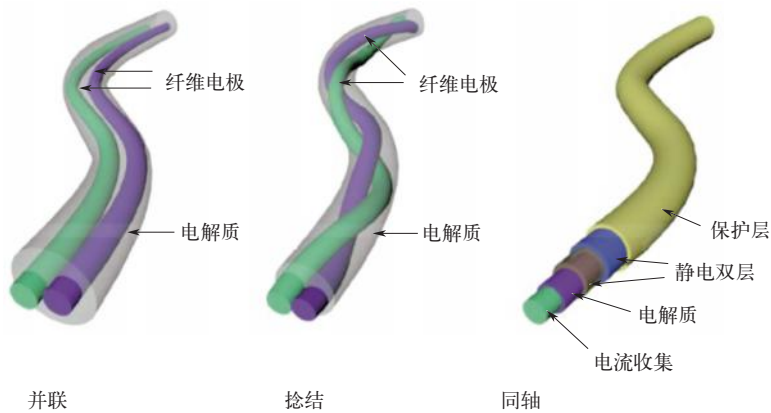


图 14-3 FSC 的三种典型配置的组成示意图

电极的选择通常是设计光纤超级电容器的第一步，也是至关重要的一步。电极特性，特别是电导率、表面形貌和官能团，是获得高能量密度和高 C_{sp} 的主要因素。通常 FSC 的电极选择除了金属以外还包括导电聚合物（聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等）、碳材料（碳纳米管、石墨烯等）、杂化材料（MXene、有机/无机杂化等）。其中，杂化电极在 FSC 中使用多种电极材料，旨在选择出最佳的 FSC 电极。

同样，电解质也是 FSC 中另一个重要的组成部分。FSC 的正常功能（电极的充放电）依赖于快速离子转移（静电双层模型）或化学反应（赝电容模型）。为了实现这一目标，电解液需要与电极有一个稳定的界面，它还应该具有导电性，以促进电荷转移。然而，液态电解质（水性、有机液体和室温离子液体）很难被封装，限制了它们在可穿戴或可植入中的应用。相比之下，具有高离子迁移率的固体和凝胶电解质更适合应用在 FSC 中，它可以消除两电极之间的不良短路，而不需要膜分离器，为设备的包装提供了方便。例如，基于聚乙烯醇的富质子凝胶电解质因化学稳定性高、离子电导率高、宽电压窗口、低毒性和低成本而广泛应用于 FSC。

FSC 由于轻便、可编织、柔性和良好的电化学性能而出现。进一步的尝试是将 FSC 与其他能量收集设备（如太阳能电池和纳米发电机）结合起来。这种装置可以同时将太阳能或机械能转换成电能，然后储存起来以备将来使用。这种集成策略为将纤维超级电容器编织成功能性纺织品的大规模实际应用提供了广阔的前景。

14.2.1.6 纤维电催化

电催化 (EC) 反应是清洁可再生能源技术的核心，包括析氢反应 (HER)、析氧反应 (OER)、氧还原反应 (ORR)、二氧化碳还原反应 (CO_2RR)、氮还原反应 (NRR) 等。纤维电催化 (FEC) 材料具有形态结构可定制、比表面积大、导电网络互连等特点，这些特点都与电催化活性高度相关。催化反应中催化剂的高活性依赖于增加纤维基体的活性或暴露更多的催化活性位点。纤维基体的活性可以通过杂原子掺杂或活性组分（单原子、金属及其化合物）的引

入来诱导，而构建三维介孔结构可以增加纤维基体的比表面积，支持更多的活性位点。

通常纤维材料可以直接作为催化基体，如 TiO_2 纤维、碳纤维等，或作为催化剂载体，提供相互连接的导电网络、连续的电子传递路径和用于装载催化活性物质的大表面积，各种催化活性材料，包括贵金属、过渡金属及其合金、氧化物、硫属化合物、碳化物和磷化材料，可以与纤维基体复合，以促进快速的质子 / 电子传递和防止活性材料团聚。

对于不同的电催化应用，应根据催化反应的差异谨慎选择活性材料。对于 HER、OER 和 ORR，催化剂在不同 pH 值下的适应性是必要的，因为金属物种对电解质的 pH 很敏感。界面结构应合理设计，以适应不同的反应介质。金属是目前研究最多的多相 CO_2RR 电催化剂，杂化催化剂可能是未来催化剂设计的方向。为了了解纤维基 CO_2RR 催化剂的结构和性能关系，需要对其进行进一步的研究。由于激烈的 HER 竞争极大地限制了 NRR 的法拉第效率，因此应设计好纤维催化剂的形态、晶体相和复合结构，以降低 HER 选择性，提高氨收率。

14.2.2 / 交互纤维电子材料

14.2.2.1 电致变色纤维

电致变色材料是最具代表性的有色材料，在外加电场下通过氧化还原反应可逆地改变颜色或光学性质。电致变色材料具有可控性高、能耗低、材料种类和颜色变化丰富等优点，因此为实现智能变色提供了很好的策略^[29]。三明治结构被认为是电致变色器件的典型结构，它由两个透明导电电极和内部电致变色活性层组成。针对不同的电致变色材料，有两种电致变色活性层：一种是电致变色材料和电解质的混合结构；另一种是电致变色材料、电解质和电极的层状结构。然而，在电致变色纤维的制备过程中遇到了一系列问题，包括电极小型化困难、电场分布不均匀、小曲率半径时稳定性差等。鉴于典型的平面电致变色装置需要两个平行电极组装成电化学电池，电致变色纤维的主要挑战是在纤维表面实现和组装两个电极^[30]。人们已经努力通过螺旋卷绕窄的电致变色薄膜、将线圈电极平行于纤维基板上以及将纤维电极缠绕在纤维装置上来制造电致变色纤维^[31]。

东京大学的 Shimoyama 等在这方面进行了一些先驱性工作^[32]，他们将聚(3,4-二噻吩)：聚苯乙烯磺酸盐，(PEDOT : PSS) 以方块和线形的形状同时涂覆在长条状的柔性基底上，分别作为变色单元与对电极，随后将这种长条状薄膜缠绕在涂有凝胶电解质的橡胶线上，组装成“线形”电致变色器件，当对变色单元施加负电压后，纤维变色单元的颜色就会发生变化。但是，由于 PEDOT:PSS 的导电性并不优异，电子在整个活性面的传输受到阻碍，使得器件变色并不明显，更为严重的是，由于皮层电极机械柔性差、卷绕困难，该器件结构极为松散，难以满足实际应用需求。2009 年，Peng 等制备了碳纳米管 / 聚二乙炔 (CNT/PDA) 纳米复合纤维，电流通过纳米复合材料，所产生的电场足够强可引起 PDA 分子的构象变化，首次实现了由电流引起 PDA 宏观颜色的变化^[33]，这种纤维对电流有快速可逆的反应，并且表现出了快速且可逆的应力诱导色差，可以在传感方面有多种应用。然而这种纤维颜色变化在电流移除后持续时间仅有 2s，在各种外界刺激（温度、pH 值、机械应力等）下很容易发生变化，从而影响电致变色效果，造成不可逆的颜色变化。因此，制备可控性高、光学

性能好、开关速度快、能耗低的多色光纤十分必要。2014年, Li等在不锈钢钢丝上电化学聚合了聚(3,4- 乙烯二氧噻吩) (PEDOT)、聚(3- 甲基噻吩) (P3MT) 和聚(2,5- 二甲氧基苯胺) (PDMA) 三种 Π 共轭有机聚合物作为电致变色层, 覆盖聚合物凝胶电解质后, 螺旋缠绕另一根不锈钢钢丝作为对电极, 首次制备了具有红、绿、蓝三基色多色变化的电致变色纤维^[34]。得益于不锈钢钢丝极高的电导率, 电致变色纤维展现出极高的响应速度, 同时由于螺旋结构的稳定性以及凝胶电解质优良的机械强度, 电致变色纤维还展现出了优异的机械稳定性, 在可穿戴电致变色器件中有潜在的应用。同年 Chen 等将碳纳米管缠绕在弹性橡胶纤维上, 制成并列电极结构, 在电极表面电聚合聚苯胺 (PANL), 制备了一系列电致变色、柔性和可拉伸纤维状超级电容器, 可实现蓝色、绿色和浅黄色之间的颜色变化^[35]。这些纤维状超级电容器在不同工作阶段表现出快速和可逆的色彩过渡, 因此提供了有关其工作状态的动态和有效传达的信息。虽然目前主要展示了三种典型的颜色, 即淡黄色、蓝色和绿色, 但基于使用的 PANI, 其他颜色也可以通过选择其他聚合物或无机材料 (如金属氧化物) 根据相同的策略来实现。为了提高电致变色纤维的实用性, 2018年, Lin 等制备了一种多色电致变色光纤, 通过施加电压使其呈现红色、绿色和金色。在两个金电极表面分别沉积电致变色材料 WO_3 和聚 3- 甲基噻吩 (P3MT) 后, 表面涂覆凝胶电解质 $\text{LiClO}_4/\text{聚}(\text{甲基丙烯酸甲酯})$, 得到电致变色纤维, 通过减小不锈钢钢丝 (SSW) 的直径, 它们的灵活性大大提高, 这使它们能够用于编织和设计多种颜色的图案^[36]。除了这些特性外, 颜色变化可以在低电压下和短时间内 (毫秒级) 实现。电致变色纤维的螺旋缠绕结构在变形后仍具有良好的稳定性。2020年, Fan 等展示了第一种连续制造的长电致变色纤维。电致变色纤维通过引入各种电致变色材料 (紫精) 和独特的器件配置以实现多种均匀和快速的颜色转换^[37]。电致变色纤维可以实现连续制造, 该过程可以容易地生产数百米长的电致变色光纤。使用这种连续的制造工艺能够构造平行的双反电极结构。该过程对于实现快速均匀颜色切换所需的均匀电场至关重要。此外, 这种连续制造工艺与多种电致变色材料兼容, 可在各种颜色 (如蓝色、品红色、绿色和暗红) 之间切换。数百米长的电致变色纤维可以很容易地编织成纺织品, 用于各种应用, 包括军事伪装和可穿戴显示器。

14.2.2.2 电致发光纤维

发光现象早期的研究可以追溯到 1852 年, G.G. 斯托克斯根据发光光谱的峰值和中心波长, 提出了著名的斯托克斯规则, 之后到 1888 年, 由 G.H. 魏德曼正式提出“发光”概念, 区别了热辐射现象和发光现象。1936 年, 瓦维洛夫为发光现象引入了余辉的概念, 基于以上判据, 发光得到了明确的定义, 即物质受到某种能量激发后, 除热辐射之外, 以光的形式发射出额外的能量, 并且这个能量释放过程会持续一定时间。目前人们已经发现了种类丰富的能量来源, 可用于激发材料发光, 比如光致发光、电致发光、力致发光、磁致发光、化学发光等。其中电致发光由于高度可控、发光效率高、响应速率快, 成为照明、显示领域不可缺少的部分。1927 年, Losev 在对 ZnO-SiC 二极管施加直流电时观察到了发光现象, 首次报道了电致发光。1936 年, Destriau 报道了铜掺杂的 ZnS 在液体电介质中受交流电发光场激发而发光^[38]。以上两个重要的工作将电致发光器件分为直流发光器件和交流发光器件两类。在后续的一系列研究中, 发现了直流发光器件普遍有着驱动电压低、发光效率高、

亮度高的优势，可广泛用于显示屏、高亮度照明等场景；交流发光器件则由于器件制备工艺简单、稳定性高及柔性好，可用于构建可弯曲甚至弹性可拉伸的面光源、线光源等^[39]。可穿戴领域的发展为发光器件带来了新的方向。发光器件在满足发光、显示要求的同时，还需要兼顾器件柔性、稳定性、穿戴集成方式等性能。纤维发光器件由于独特的一维形态，相比传统的平面形态，具有更好的柔性，可以与织物直接编织集成，是极具发展潜力的新方向。将电子设备集成到纺织品中，以形成电子纺织品（e-textile），将同时满足电子设备的要求和日常服装的需求^[40]。具有通信、传感和供电功能的电子纺织品已被广泛探索。显示器作为电子设备的主要输出终端，在与 e-textile 集成时可以提供革命性的人机交互体验。柔性薄膜显示器传统上固定在纺织品表面，以便将显示器与纺织品结合。然而，薄膜显示器和织物之间的结构和机械不匹配不仅导致织物失去透气性和柔软性，而且当设备严重变形时，还会导致发光不稳定。作为纺织品的基本单位，纤维更适合且可更灵活地集成到纺织品中^[41]。

在日常生活中，计算机和手机用像素显示器可以产生连续和动态的信息输出。基于自然界中的结构和性质特征，很难将发光纤维集成到像素显示器中。2021年，Peng 等设计了一种发光纤维交织策略，以解决这个长期存在的问题^[42]。电致发光单元直接由发光经线和透明导电纬线交叉构成，这类似于现代显示器的布置。因此，每个电致发光单元可以通过其经线和纬线之间的电压差单独控制电极。透明导电纬线由离子液体聚氨酯凝胶纺丝而成。发光经线是涂覆有 ZnS 磷光体层的镀银尼龙纱线。接触点在经电极和纬电极之间产生稳定且均匀的电场。重要的是，在模仿纺织行业的编织策略时，很容易大规模地连续生产这样的纺织品。用这种方法实现了一种 6m 长、25cm 宽的纺织品显示器，其中包含 5×10^5 个电致发光单元。这种织物显示器是灵活和透气的，并且可以经受反复的机器清洗，使其适合导航或医疗保健等实际应用（图 14-4）。

对于上述纺织品显示器，基于 ZnS 磷光体的使用，纺织品的分辨率较低。ZnS 发光粉末的粒度通常为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 。因此，每英寸几十像素的可用分辨率远低于大多数电子产品实际应用的预期。2022年，Lee 等研究了一种可能的途径是在交织点构建微观发光单元^[43]，使用基于量子点（QD）的颜色转换设计了微型发光二极管（LED）阵列原型。晶圆级外延层转移和焊前图案技术用于在硅衬底上直接集成 $5 \mu\text{m}$ 规模的 GaN LED 阵列。值得注意的是，与底部晶片的光刻水平对准为电路集成的超快操作打开了可能性。使用弹性掩模也实现了光谱纯颜色转换和无溶剂 QD 图案化。自组装单层被应用于选择性地改变表面润湿性以实现完全干燥的过程。集成了 QD、GaN 和硅技术的最终发射型 LED 阵列产生了 1270 ppi 分辨率，远远超过了视网膜极限。2022年，Jia 等开发了一种用于实时成像和人机界面的新型高亮度、高分辨率和柔性摩擦电致发光（TIEL）皮肤^[44]。由 ZnS:Cu 嵌入的聚偏氟乙烯-共六氟丙烯（ZEPH）膜组成的 TIEL 皮肤可以在低至 1.25kPa 的触发压力阈值下将温和的触摸刺激转换为实时光发射。此外，通过光纤光谱仪采集，TIEL 的亮度是由 2V 电源点亮的 LED 的 2.5 倍。同时，白天也可以用肉眼观察到明亮的 TIEL 发射。此外，实时 TIEL 成像可实现小于 $220 \mu\text{m}$ 的空间分辨率。此外，通过将 ZEPH 薄膜与微控制器集成，构建了基于可穿戴光电双输出的无线通信系统，以控制微型汽车的轨迹。所需 TIEL 的独特操作和简单的制造证明了其在轨迹跟踪、皮肤假体、机器人和高级 HMI 方面的巨大潜力。

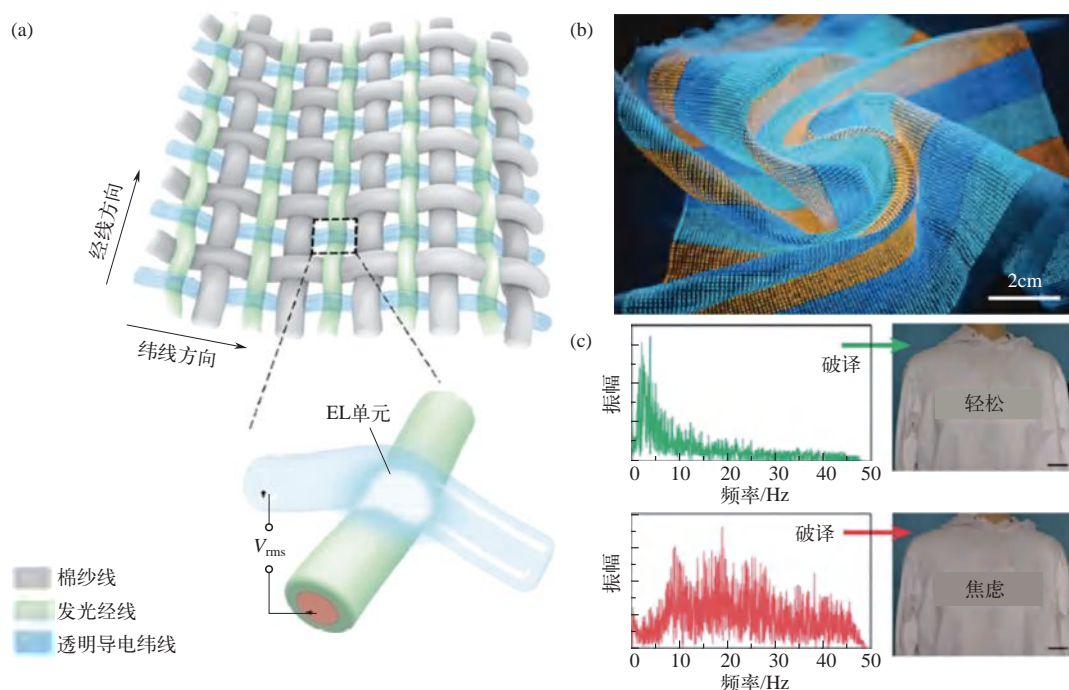


图 14-4 (a) 显示发光织物的结构设计和电致发光机制的示意图, 其中交叉点发射光以用作像素。(b) 扭曲下的三色显示织物照片。纺织品中的蓝色和橙色是分别通过 Cu 和 Mn 掺杂 ZnS 实现的; 比例尺, 2cm。(c) 与脑电波相关的信息显示在发光织物上

14.2.2.3 电致变形纤维

电致变形材料是一类对电刺激有变形响应的材料, 即在某一电场或电流的间歇或持续刺激下, 该材料会做出特定的变形响应, 当电场或电流消失后, 形状又会趋于恢复。电致变形材料在智能器件、人工肌肉、仿生机器人以及药物载体等领域有广泛的应用前景。由于织物具有保护性、透气性、舒适性和耐久性等优点, 近年来人们希望在纤维和织物上实现新型智能响应功能, 以实现致动器、传感器、电源等的无缝集成, 从而实现基于纤维的机械手和人机界面。纤维是纱线和织物的组成单元, 当环境条件如电、光、温度、溶剂和蒸汽发生变化时纤维致动, 主要是由于其构成材料的性质发生变化。纤维驱动原理可分为三种机制: 分子链顺序的改变; 纤维体积的改变; 扭曲纤维之间距离的改变。纤维分子链的顺序变化通常由电、光和热驱动, 原则上不涉及质量交换和体积变化。例如, 由于内部分子链重排和分子结构变化, 形状记忆聚合物和合金在热刺激下进行重新配置。在较高温度下, 由于晶格或分子结构的松弛和重新排序, 固定在临时构型的形状记忆材料将恢复其原始形状。此外, 由于库仑力引起的静电压力, 即机电效应, 在电场存在的情况下, 介电材料会受到挤压和变形。当被施加电压的两个电极夹在中间时, 压电材料和介电弹性体沿电场方向收缩和伸长。此外, 液晶弹性体在热、光和电场等多重刺激下会发生向列相-各向同性相变。

压电材料可以响应施加的电场而产生机械应变。压电陶瓷纤维的旋转是通过在其外表面上缠绕一对平行的螺旋电极实现的。当施加几千伏的高压时, 光纤很容易产生精确的扭转位

移。虽然旋转度很小，但这种纤维的工作频率高达 10kHz。除了刚性和脆性陶瓷外，还有柔性压电聚合物，如聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚偏二氟乙烯 - 三氟乙烯（PVDF-TrFE）、尼龙、聚脲等，它们更容易加工和集成。通过热拉伸工艺制造了具有微机电系统（MEMS）的多材料光纤。压电聚合物悬臂集成在光纤内部，该光纤故意偏离中心放置，当在悬臂梁上施加电压时，横向弯曲的光纤将产生不对称应变。由于厚度减小，致动电压可以降低到 200V，从而产生约 80 μm 的位移。由于高频率和高应力，压电纤维可用于颜色调谐、光谱过滤、微流体泵。特别是高工作频率压电纤维，可以用作超声传感器或致动器，并集成到超声成像可操纵导管中。然而，高工作电压和小位移是最严重的限制 [图 14-5 (a)]。

电活性聚合物（EAP）有快速的响应速度和显著的位移响应。塑化 PVC 凝胶是一种有发展前景的电活性聚合物，具有柔韧性、大变形和高稳定性的优点。Li 等报道了基于 PVC 凝胶的纤维致动器，其由导电 PVC 内芯和非导电 PVC 外壳组成。两个相同的纤维松散地拧在一起作为纱线致动器。当在两根纤维的内芯施加电压时，两根纤维相互吸引并靠近，导致纱线伸长 [图 14-5 (b)]。此外，将 PVC 纤维和普通导线编织成纺织品，当施加电压时，变形的 PVC 纤维围绕着阳极线，这产生了约 27% 的收缩应变。

与拥有肌肉的动物不同，像捕蝇草这样的植物可以通过渗透静水压力进行可逆运动。通过模仿植物的卷须，Must 等提出了基于离子渗透的可逆渗透驱动 [图 14-5 (c)]。在施加电压后，溶剂中的离子可以吸附在电极表面上并固定，从而在短路状态下释放回流体本体。电

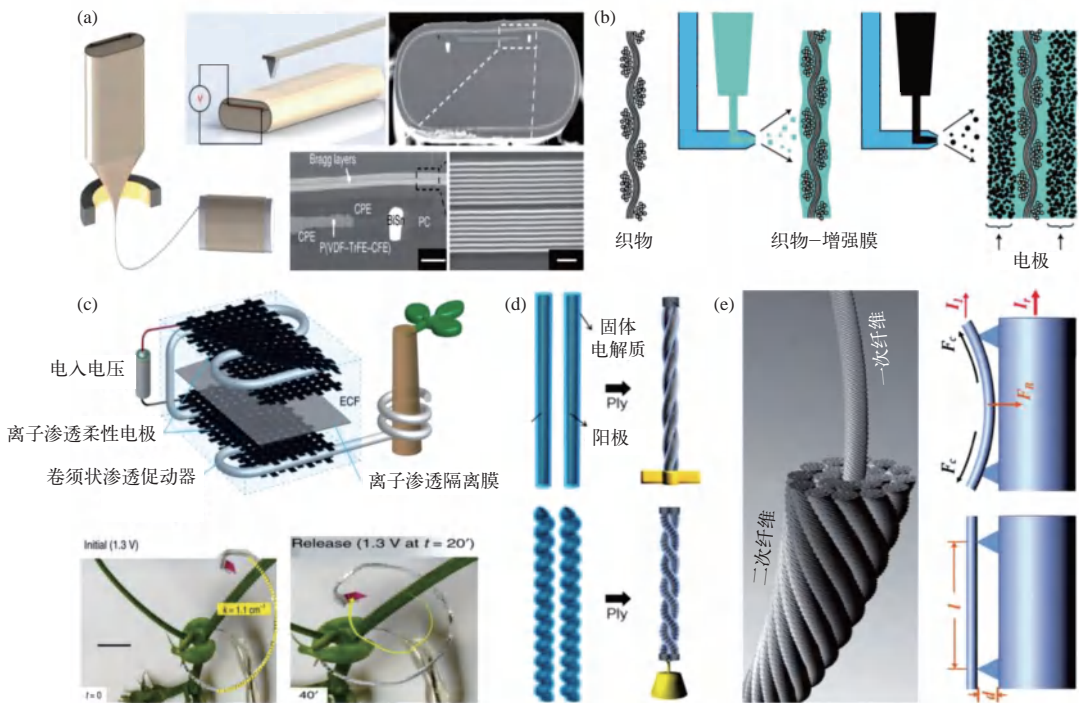


图 14-5 (a) 具有压电 PVDF 的热拉伸纤维；(b) 离子和电容层压致动器；(c) 一种卷须状渗透促动器，可逆地改变刚度并进行挂钩 / 锚固；(d) 全固态致动器由渗透有固体电解质的扭曲 CNT 纤维组成；(e) 电流驱动分层 CNT 纤维

吸附和解吸建立了渗透压差，导致水损失和注入，已经开发出固态电解质来代替液态电解质。电极和软效应器之间的水交换导致了卷须状软效应器的刚度变化和致动。当施加低至 1.3 V 的电压时，水被泵入软执行器，其逐渐变硬约 5 倍并从卷曲状态变直。通过这种方式，卷须就像攀爬植物一样执行挂钩和锚固任务。仿生卷须致动器在非常低的电压下运行显示出优势，但实现了大位移和刚度调节，唯一的缺点是需要封装液体电解质。Lee 等报道了一种全固态光纤致动器，其在低电压下工作，具有高效能。将带有扭曲 CNT 的螺旋纱线渗透并覆盖电解质，使 CNT 彼此绝缘。使用相反的捻向将两根相同的纱线捻合在一起，以充当阳极和阴极。当施加电压时，由于电荷嵌入，纱线产生扭转冲程和拉伸收缩。因为纱线像电容器一样彼此绝缘，所以即使在去除电压后，纱线也能保持冲程 [图 14-5 (d)]。

除了电荷嵌入引起的体积变化外，导电纱线还可以通过电流直接驱动以改变纤维距离。纱线由库仑力驱动，库仑力取决于基于安培定律的电流密度。当电流通过螺旋排列的 CNT 时，CNT 施加电磁场。这些 CNT 之间的电磁相互作用导致了同时的纵向收缩和旋转扭转。Peng 等详细研究了这些机电纱线致动器的原理、性能和应用。纱线致动器可以在所有可用的环境介质（如空气或溶剂）下工作，并且在通过低电流时产生大的应力 [图 14-5 (e)]。

14.2.2.4 生物传感纤维

随着可穿戴电子产品的迅速发展和人们对各种生理指标原位检测重视程度的不断提高，柔性生物传感器近年来得到了广泛的关注，已成为生物传感检测领域研究的热点。物理传感器能够检测物理信号（如应变、温度、湿度和压力），从而产生可控制的信号，如导电性或电压，可用于监测人体健康相关信号（如身体运动、生理信号和体温）和检测环境特性（如环境湿度、气流和光照）。化学传感器可以将特定成分到总成分的化学信息转化为可分析信号。纤维电化学传感器可以实现生物体中离子、蛋白质、神经递质等化学物质的检测。柔性、可集成的纤维化学传感器在实践中有广泛应用，目前可以用于汗液、血液和脑脊液中分析物的实时监测。

近年来，物理传感的智能纤维和纺织品得到了快速发展，通过共纺丝、涂层、印刷、蒸发或染色来构建含有功能材料的复合纤维赋予纤维物理传感能力。各种功能材料，如碳纳米材料、导电聚合物、MXene、水凝胶、液体金属，已用于制备传感纤维和纺织品，如机械传感器、生理传感器、湿度传感器、温度传感器、光传感器和气流传感器。用作机械传感器（例如，压力传感器和应变传感器）的智能纤维和纺织品由于在人类健康监测和护理系统中的广泛应用而被广泛研究。通过使用湿法纺丝技术制备的 $Ti_3C_2T_x$ MXene/ 聚氨酯 (PU) 复合纤维显示出高应变系数 (12900) 和大的传感范围 (152%)，可以监测不同的肘部运动。Wang 等将纺织品转化为可用于监测生理信号和身体运动的超拉伸应变传感器。尽管有这些进步，但许多机械传感器仅对一种类型的变形作出响应。应用时域反射法，Leber 等使用热拉伸技术制造了柔软且可拉伸的液态金属传输纤维，这些纤维可用于检测压力和拉伸的大小和位置。随着先进材料和制造技术的发展，具有通信或多功能传感能力的纤维和纺织品正变得越来越有吸引力。半导体二极管具有体积小、重量轻的优点，是现代计算和传感的基本部件。Rein 等通过将半导体二极管结合到光纤中，开发了一种二极管光纤，并将其进一步嵌入纺织品中，用于通信和人类活动监测。机械变色光子晶体光纤也可用于检测拉伸下可调结构颜色引起的

应变。此外, Shi 等报道了一种用于通信的集成纺织系统, 包括显示器、键盘和电源。除了不同种类的单功能物理传感器的这些进展之外, 还需要对多种刺激敏感的高性能传感器。例如, Zhao 等报道了一种多功能石墨烯纤维, 它可以同时监测热量、湿度、水平拉力和垂直压力。

纤维电化学传感器可以监测汗液中存在的各种生物标志物、生物代谢产物 [如乳酸 (Lac)、葡萄糖 (Glu)、尿酸 (UA)] 和电解质 [如 K^+ 、氯化物离子 (Cl^-) 和钙离子 (Ca^{2+})], 通过可穿戴电化学传感器对汗液进行的体内定量分析可以获得与时间相关的健康信息, 这对于寻求及时预防和医疗护理至关重要。2022 年, Wang 等开发了一种基于芯鞘传感纱线的电化学织物传感器 (CSSY-EFS), 用于实现汗液捕获和稳定的传感。传感纱线由多层棉护套和基于碳纳米管 (CNT) 的传感纤维芯组成, 可作为汗液捕获、收集和分析的传感器。织物传感器是通过将多种传感纱线绣入超疏水织物基底而制成的。由于明显的亲水性和芯鞘传感纱线与织物基材之间的疏水性差异, CSSY-EFS 可以使汗液在芯鞘传感纱线中富集, 并减少无效扩散, 从而显著提高汗液捕获效率。因此, 启动设备运行只需要 $0.5\mu L$ 的汗液, 仅为目前报告的最低量的 1/20。该装置高度稳定, 在弯曲、扭曲和振动等动态变形过程中可以保持传感性能。此外, 通过将 CSSY-EFS 与集成芯片集成, 构建了集成运动衫系统。它可以在剧烈运动条件 (例如打羽毛球) 和相对温和的出汗条件 (例如走路和吃饭) 下, 为用户实时监测汗液的多种化学信息 (图 14-6)。

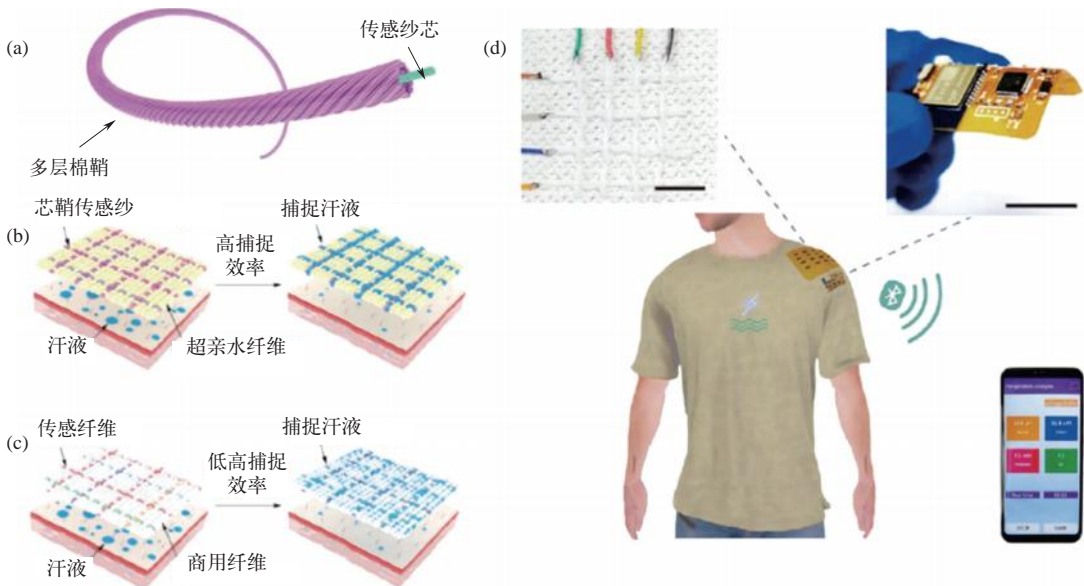


图 14-6 CSSY-EFS 的结构和工作原理示意图

- (a) 芯鞘传感纱线结构示意图, 由多层棉鞘和传感纤维芯组成; (b) CSSY-EFS 和 EFS 的吸汗过程; (c) 捕捉汗液后 CSSY-EFS 和 EFS 的传感过程; (d) 通过 CSSY-EFS 集成系统对人体汗液进行分析

14.2.2.5 生物电传感纤维

生物电传感的目的是实现以人为中心的感知、反向刺激和数据收集, 这些信息随后被传输到后端设备, 从而实现特征提取、数据分析和后续应用。传感系统必须对人体产生难以察

觉的或较低的干扰。对于传感器，人体的生理结构和特性与传统的硬、笨重和潜在过敏性人机界面设备不兼容。将人体软组织与硬机械结构直接接触会导致人体不适，同时降低传感精度，这与生物电传感的目的相矛盾。近年来，柔性生物电子技术的迅速发展为生物电传感提供了一种有效的策略。柔性生物电子可以与人体组织紧密接触，从而减少对人体的侵入，提高测量信号的准确性。在这种情况下，用于这些生物电子学的材料应该是生物相容性和柔性的，并且制造方法必须适应这些软材料，并为传感系统提供高集成度。考虑到与人体（如皮肤和各种组织）的长期接触和相互作用，生物电传感系统所用材料应具有柔性和生物相容性，以减少潜在损伤，如炎症、感染、组织侵入和过敏反应。不同的应用位置要求传感材料具有不同程度的生物相容性。因此对于不同身体部位的应用，目前，许多本质上生物相容的软材料，包括天然材料、导电聚合物、离子水凝胶、基于纳米复合材料的弹性体，可以直接用作可拉伸的传感部件，以记录或响应外部刺激，作为传感器的基本构建元件。

神经记录技术通过揭示神经元活动和功能连接，对理解大脑和神经疾病做出了重大贡献。硅和钨丝等传统的神经电极质地坚硬，在长期记录过程中和动态、柔软的脑组织之间存在相对运动，难以形成稳定的电极-组织界面。碳纳米管纤维的微小结构和低抗弯刚度使其可用于制备神经电极，但它柔软的特性使其在植入大脑的过程中不可避免地发生弯曲。目前有几种策略可以将柔性电极植入大脑。如采用金属丝辅助柔性电极植入会扩大损伤脑区的面积。在电极表面涂覆可降解的聚合物可以使电极变硬，但聚合物的降解会影响周围组织的渗透压，进而影响记录到的神经信号。2020年，Tang等设计了一种模量可变的纤维神经电极，其在植入前模量和金属相当，可以直接植入脑组织，植入后模量与脑组织相匹配。在减小植入过程免疫反应的同时，建立稳定的电极-组织界面。该电极以碳纳米管纤维为导电基底，通过真空相沉积在其表面修饰聚对二甲苯绝缘层，然后将海藻酸钠溶液注入硅胶管中，在绝缘的碳纳米管纤维表面形成交联的、模量可变的涂层，得到核壳结构的纤维神经电极[图14-7(a)]。干态纤维神经电极的模量为 (9.7 ± 0.5) GPa，接近金丝 $[(10.0 \pm 0.3)$ GPa]；而湿态纤维神经电极的模量为 (7.9 ± 3.1) kPa，与脑组织的模量 $[(3.0 \pm 0.3)$ kPa]相匹配。模量可变的纤维神经电极，既可以实现简单快速的植入，又可以建立稳定的电极-组织界面，因此可应用其记录神经信号。由于纤维神经电极的大小与神经元大小基本一致，能够记录单个神经元的动作电位。

2022年，Yang等设计了一种基于碳纳米管阵列的柔性多功能电极，可以同时记录大脑皮层的电生理信息和离子浓度。开发了基于石墨烯、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)和金纳米网的透明 ECoG 电极，用于同时进行电生理记录和 Ca^{2+} 成像[图14-7(b)]。然而，设计有效的柔性薄膜皮层电描记录 ECoG 电极，仍然具有挑战性，因为荧光成像对电极的高透明度和电性能提出了更高的要求。此外，钙成像可以定性跟踪细胞内 Ca^{2+} 的变化，但无法实时定量监测细胞外离子的变化。此外，成像技术主要用于 Ca^{2+} ，而其他皮质离子如 K^+ 和 Na^+ 尚未得到有效研究。通过设计一种柔性多功能电极(FME)，可以同时记录大脑皮层表面的 ECoG 和细胞外 Ca^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 离子。碳纳米管阵列(CNTA)具有高比表面积和离子电子传导能力，被用作 ECoG 电极和离子选择电极的导电和传导层。所有记录位点都可以被图案化并集成到 $4.2\text{mm} \times 1.7\text{mm}$ 的柔性聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜中。

CNTA 电极显示出比常规金电极低得多的阻抗、比电容和电荷存储容量。同时，与金电极相比，离子选择电极表现出高灵敏度和选择性，同时电势漂移较低。14d 后，电极性能几乎保持不变，并且在体外动态弯曲 10000 次。由于 FME 的高柔韧性和良好的生物相容性，植入后未发现明显的物理损伤或免疫反应。并且展示了 ECoG 记录和大鼠大脑皮层上多个细胞外离子检测的组合，持续时间为两周，这有助于理解神经科学中更复杂的问题。

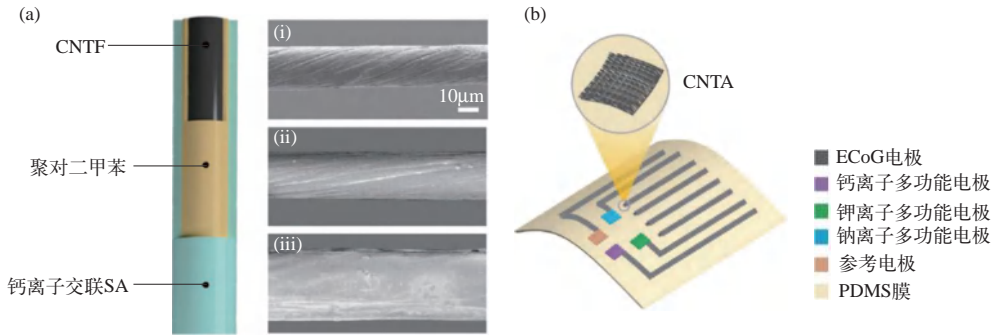


图 14-7 (a) 具有分层结构的 MFNP 示意图; (b) FME 示意图

14.2.3 感存算纤维电子材料

14.2.3.1 纤维晶体管

作为半导体器件中最重要部件之一，晶体管用于放大或切换电路中的电子信号，从而实现电子器件阵列，也是电路设计、数据传输和分析的基础。在纤维电子器件中，基于光纤的晶体管主要有两种类型：场效应晶体管（FET）和有机电化学晶体管（OEET）。实现基于光纤的电子器件的第一步是生产基本组件，如 FET，以构建简单的电路，如逻辑门、存储器和互补金属氧化物半导体逻辑器件。光纤 FET 制得的微处理器将满足未来纤维电子器件的操作要求，以存储数据或实现逻辑操作，同时保持纺织品的原始特性，这是传统 FET 无法实现的。为此，研究人员试图将 FET 与光纤集成。

这一领域最早的研究是 E. Bonderover 等^[68]利用等离子体增强化学气相沉积（PECVD）结合光刻技术，在聚酰亚胺（PI）衬底上制造非晶硅（ α -Si）FET。该团队用等离子体蚀刻切割基于 PI 的 α -Si FET 以制成纤维状条带，随后将其编织成类似于纺织品的图案。后续该团队^[69]将光纤带状 FET 连接起来，以创建信号反相器，使用导电纤维（涂有金的 PI 纤维）供电并读取输入和输出信号。然而，纤维电子器件必须保持与原始纺织品相似的形状因子（以确保透气性、舒适性和可拉伸性），这是在 PECVD 晶体管制造中使用聚合物时无法实现的。

导电聚合物和金属氧化物为改善纤维电子器件的性能和制造提供了一条途径。例如，聚(3-己基噻吩) (P_3HT)^[1]和金属氧化物（氧化铜）^[70]可以通过静电纺丝工艺得到半导体纤维。但 P_3HT 和氧化铜纤维太脆弱，无法缝制到纺织品中，且栅极电压 (V_G) 和漏极电压 (V_D) 超过 20V。

此后，基于电子纤维的晶体管出现了两大类，即电化学晶体管 OEET 和电介质门控 FET。

对于电化学晶体管，Owyeung 等^[71]将金线缠绕在棉线上以产生源极和漏极，然后将 P₃HT 滴注到线上，并将含有 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺(EMIM BTI)的离子凝胶作为电解质擦拭到表面上。在 EMIM BTI 中悬挂一根额外的金线，以创建栅极。

使用 FET 结构可以很容易地控制介电几何结构，该结构通常使用单根纤维，PEDOT 或金、铝、银制成的导线经常用作栅极，然后用介电材料如聚对二甲苯、氧化铝、聚多巴胺等涂覆栅极光纤，可以精确控制介电厚度。通常，需要具有高介电常数($\epsilon_r > 3$)的电介质来最小化工作电压(小于 10V)，这对于满足纤维电子器件的低功率要求至关重要。晶体管沟道可以通过有机分子束沉积系统、蒸发有机分子或通过有机半导体的管芯涂层来制造。

近年来，Wu 等^[72]以金、PEDOT:PSS 和聚对二甲苯分别作为电极、沟道层和绝缘体涂覆在尼龙纤维上，这种一体式光纤 OECT 可以减小电阻和信号失真。同时，CNT 纤维被 Pt NP 覆盖，同时这些纤维被紧紧捻合。原位放大效应极大地放大了微弱信号，并使该 OECT 成为具有高灵敏度、动态稳定性和抗干扰能力的生物传感器。Kang 等^[73]根据偏二氟乙烯和三氟乙烯(PVDF-TrFE)的铁电共聚物在电场作用下极化状态可逆切换的特性，将其沿整个 Ag 线表面均匀涂覆。通道中的低陷阱能量和快速载流子积累以高灵活性加速了传输和切换，这种光纤存储器有望在数字存储器中得到应用。在半导体器件中，专门用于突触模拟的电子设备被称为突触晶体管，Liu 等^[74]将作为活性通道的聚(3,3'-十二烷基噻吩)(PQT-12)和聚环氧乙烷(PEO)半导体纤维放置在图案化 Au 电极的顶部，被液体电解质包裹后进行固化，以确保界面处的电接触。由小突触前尖峰诱导的离子运输在纤维表面产生传导通道，并实现类似于突触操作的电响应。这种具有固体离子门和超低读取电压的 3D 单纤维突触晶体管，具有低电压操作和高灵敏度的优点，因此在集成神经形态计算系统中显示出潜力。

14.2.3.2 纤维忆阻器

忆阻器全称为记忆电阻器。1971 年，加州大学伯克利分校的蔡少棠教授在研究电荷、电流、电压和磁通量之间的关系时，推断在电阻、电容和电感之外，应该还有一种组件，代表着电荷与磁通量之间的关系。这种组件的效果，就是它的电阻会随着通过的电流而改变，还可在断电后“记住”器件之前的电阻值。

然而，直到 2008 年，惠普实验室的研究小组才首次将这一理论变为现实，在两端电子器件模型上实现了忆阻的功能。他们采用堆叠的器件结构，以铂金属为上下电极，将两层不同化学计量比的二氧化钛作为中间活性层，通过外加偏压实现对器件阻值的调控^[75]。此后，由于其独特的电学性质，忆阻器受到了广泛的关注。

忆阻器一般由金属/绝缘层/金属构成，如图 14-8 所示。中间的绝缘层可以由不同理化

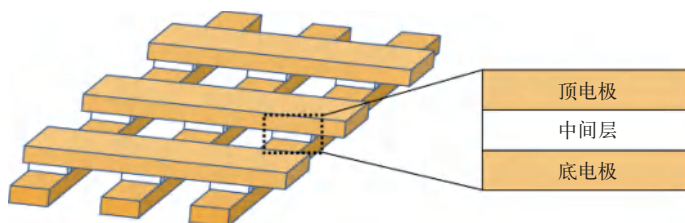


图 14-8 忆阻器阵列的物理架构概念图(每个交叉点代表一个忆阻器单元，用于存储和处理信息)

性质的多种材料构成，并进行缺陷调控、界面修饰及厚度调整。在外加偏压下，中间材料将发生物理或化学性质的变化，继而表现为电阻的变化，中间层的性质将直接影响器件的整体性能。通过设计交织结构，可以实现忆阻器的大规模集成。与晶体管相比，两端结构的忆阻器具有的交织结构能很好地与织物结构兼容，因此忆阻器基纤维电子器件具有广阔的应用前景。

2013年，Grishin等^[76]以金属氧化物 Nb_2O_5 作为中间层，用Pt和氮掺杂类金刚石碳作为电极组成了单根纤维的忆阻器，其电阻记忆效应与 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ 阴极界面处氧空位的电压驱动积累/耗尽有关。2017年，Bac等^[77]以高聚物聚甲基丙烯酸乙二醇酯为中间层，以Al和多壁碳纳米管为电极采用交织结构制成了一种基于忆阻器的可穿戴皮肤温度传感装置，其灵敏度和精度可与商业红外传感器媲美。

2022年，Meng等^[78]以PEDOT:PSS和离子凝胶作为中间材料，将Cu和Ag作为电极得到了离子凝胶体系的忆阻器，这种纤维电子存储器实现了操作电压的降低（ $< 1\text{V}$ ），以降低能耗，实现了集成的响应性存储外部刺激能力。Hussain等^[79]以Ag纳米颗粒和纤维素纳米晶体组成的复合膜作为中间层，将Ag和FTO作为电极制成了一种生物忆阻器，如图14-9(a)所示，该器件呈现了数字和模拟开关特性的共存，有利于非易失性数字存储器和神经形态计算应用。Liu等^[80]以 CsPbBr_3 作为中间材料由电泳沉积在Pt纤维电极上，另一端以Ag作为纤维电极交织成织物忆阻器，如图14-9(b)所示，所得的织物忆阻器阵列显示出较低的设定电压（约为 0.16V ）、高循环间均匀性和良好的设备间再现性，这有效地开启其与电子纺织

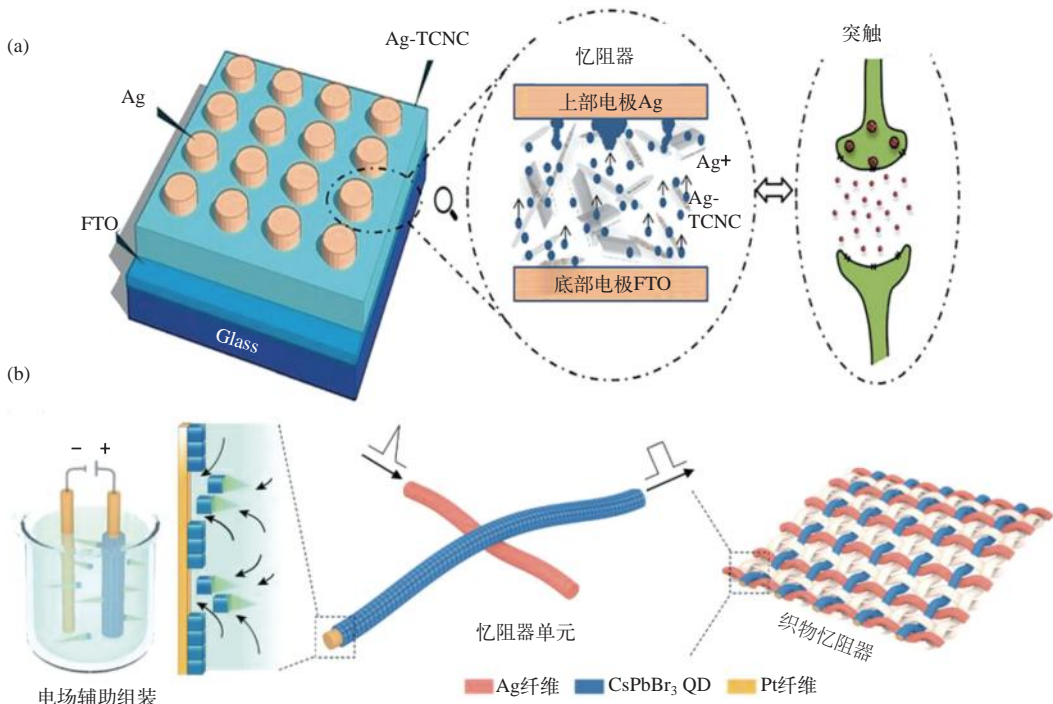


图 14-9 (a) 器件结构和生物突触示意图，显示了忆阻器和生物突触之间的相关性；
(b) 通过电泳沉积组装方法使用 Pt/ CsPbBr_3 纤维制造织物忆阻器的工艺示意图

品集成的柔性信息处理系统的开发。通过处理复杂的生理信息（如心电图信号），这种可扩展织物忆阻器阵列可以潜在地用作实时诊断工具，具有高识别精度。

14.3

我国在该领域的学术地位及发展动态

14.3.1

能源纤维电子材料

纤维状能源电子材料因独特的一维线性结构，不仅显示出高灵活性，并且很容易地编织或集成到服装、背包和其他纺织品中，在过去的 10 年中得到了广泛的研究。中国科学院北京纳米能源与系统研究所王中林院士提出压电和摩擦纳米发电机以来，一系列功能化的力电纤维也相继开发出来，包括可拉伸、阻燃、耐极端环境、可降解等，在可穿戴和可植入领域中已得到广泛的应用。此外，复旦大学彭慧胜教授课题组在高性能纤维状新能源高分子复合材料和器件领域也取得了一系列重要突破，这些成果适用于现代电子技术微型化、集成化和柔性化的发展要求。他们以具有优异力学和电学性能的取向碳纳米管和高分子/取向碳纳米管复合纤维为电极，发展出新型纤维状太阳能电池、超级电容器和锂离子电池，提出并发展了可以同时实现利用太阳能通过光电转换发电和利用该复合体系储存电能的纤维状集成器件。与传统的平面状能源器件相比，直径在微米尺度的纤维状太阳能器件具有质量更轻、柔性更好、集成性更强等优势，更为独特的是可以通过纺织技术进行大规模、低成本制造，便于应用。为了进一步满足微电子产品高度集成化和微型化的发展要求，该课题组在纤维状太阳能电池和超级电容器的研究基础上，提出并发展了纤维状光电转换与储能集成器件。在典型的纤维状集成器件中，光电转换和能量存储单元共享纤维电极，其中纤维电极的一端涂有光电转换活性物质，另一端涂有电化学储能材料，通过简单且低成本的方法，在一根纤维上同时实现光电转换和储能，在全纤维状能源系统上迈出了关键一步，为发展下一代光伏器件指出了富有前景的新方向。

14.3.2

交互纤维电子材料

关于交互纤维电子材料，我国相关的研究团队在传感及反馈方面进行了深入、细致的研究，取得了一系列重要进展，实现了单纤维和电子纺织品在连续可扩展的制造、封装、测试和应用模式等方面的创新。复旦大学彭慧胜团队致力于研究多功能集成的全柔性纤维电子器件，将碳纳米管纤维、碳纤维、石墨烯纤维等新型纤维材料引入智能交互纤维电子器件，研发了电子皮肤及神经传感器^[81]。该团队在纤维传感器及纤维发光器件等领域做出了一系列原创性成果，2021 年研制了两种功能纤维——负载有发光活性材料的高分子复合纤维、透明导电的高分子凝胶纤维，通过两者在编织过程中的经纬交织形成电致发光单元，并通过有效电路控制实现新型柔性显示织物。研究成果以“Large-area display textiles integrated with functional systems”为题，发表在 *Nature* 上^[82]。清华大学张莹莹团队在高灵敏宽应变柔性可

穿戴传感器、丝基透明电子皮肤等方面取得了一系列原创性研究成果。碳材料有独特的优势(如良好的导电性、高化学和热稳定性、可设计成各种柔性宏观形态,以及易于化学功能化),碳纳米管、石墨烯和其他碳材料已被广泛研究应用于柔性电子器件^[83]。除了贴于人体皮肤或集成到衣物的柔性可穿戴电子器件外,将功能性碳材料与生物相容性材料结合,在可植入式柔性电子器件中可以实现良好的应用。研究碳基柔性可穿戴技术,探索了碳基柔性器件的制备策略、工作机理、性能和应用,包括应变/压力传感器、温度/湿度传感器、电化学传感器、柔性导电电极/电线和柔性电源系统^[84]。香港理工大学智能可穿戴研究中心的陶肖明教授课题组多年来一直从事纤维基可穿戴微电子系统的研究,在纤维基电路、传感器、能源器件以及纺纱工艺等方面进行了许多系统而深入的工作^[85]。武汉纺织大学王栋教授在智能纤维方面利用纳米纤维材料和其他功能性纤维材料制备纤维基生物传感器和压力传感器,通过合理设计电路结构,融合电路设计与纺织制造,可开发大面积智能可穿戴纺织品^[86]。东华大学俞昊教授研发的柔性的纳米纤维基发电机,拓展了柔性纳米材料在传感、感知、能源转化及智能交互器件领域的应用,可有效助力柔性智能可穿戴设备的发展^[87]。

14.3.3 / 感存算纤维电子材料

经过近年的飞速发展,多种感存算纤维电子器件纷纷出现,使人耳目一新。中国科学家在其中的贡献有目共睹,部分研究工作已达世界领先水平,尤其在忆阻器件等领域,无论从论文数量还是从论文水平来看,都已经在全球学术界占有一席之地,但是也不可否认在原创性方面仍然有较大提升空间。下一轮的技术创新进程,将体现在关键器件技术的芯片级应用实现上,并将直接影响人工智能等核心科技领域的发展速度。感存算纤维电子器件的发展空间相当广阔,是未来信息科技的制高点之一。应当利用好现有的技术积累,加速推进材料、器件和架构的创新,注重原创概念的提出,推进计算范式的转换,带动各个环节形成合力使得相关科学研究与技术开发达到先进水平。

香港理工大学的陶晓明、杨柴、方博团队在导电聚合物纤维的大规模生产上实现了突破,该团队报道了一种很好的溶剂交换策略来湿纺超细聚苯胺纤维。连续收集的聚苯胺纤维直径在 $5\mu\text{m}$ 以下,具有较高的能量和电荷存储能力。该团队演示了一种基于超细聚苯胺纤维的超薄全固态有机电化学晶体管,它作为触觉传感器在不同的水平面上检测压力和摩擦力。鉴于能够在工业上规模生产,有望扩展到大面积的电子元器件,如纺织规模的数字显示器、软电致变色窗口和可穿戴式能量收集系统^[88]。南开大学徐文涛团队则提出了一种模拟多级神经通路的纤维形态神经器件。该突触器件由少层石墨烯薄膜与电解质薄膜包裹的铜芯电极构成,具有良好的柔韧性,因此适用于三维集成。该纤维状神经形态突触器件能够模拟两种效力相反的神经递质的多路复用,并实现在多级神经通路之间的传输切换:对于低级神经通路,将该纤维形态突触晶体管与人工肌肉纤维结合构建了首个全纤维结构的神经肌肉系统,其能够对环境刺激做出非条件反射;对于高级神经通路,基于该纤维形态突触晶体管构建了柔性神经形态网络,以实现高精度的模式识别,即使在连续机械弯曲100次后,其识别精度的损耗仍小于0.1%。该项工作展示了开发高灵活度神经形态电子单元的可行性,以及将这些纤维形

态电子单元应用于人机交互系统中，为实现复杂的神经活动提供了技术指导^[89]。

复旦大学彭慧胜、陈培宁团队通过电场辅助组装法使用坚固的 Pt/CsPbBr₃ 纤维制成了高性能、可靠的织造忆阻器，这种纤维编织成的可伸缩纺织忆阻器阵列具有良好的重现性，可以与纺织品电子产品无缝集成到智能服装系统中，以准确处理复杂的生理信息，为智能医疗保健提供有效的交互界面^[90]。复旦大学陈琳、陈培宁团队报道了一种具有可重构特性的 Ag/MoS₂/HfAlO_x/碳纳米管纺织忆阻器网络，可以同时实现非挥发性突触可塑性和挥发性神经元功能。基于纤维的记忆神经元的放电能量消耗比已报道的生物神经元和人工神经元至少低 3 个数量级。超低的能量消耗使创造一个电子神经网络成为可能，与人脑相比，电子神经网络的能量消耗更低^[91]。

14.4 作者在该领域的学术思想和主要研究成果

14.4.1 能源纤维电子材料

作者团队长期以来一直致力于开发新型能源纤维电子材料，并将其与智能服装进行结合，取得了一系列成果。

构筑高比表面积的纳米结构是提高摩擦电纱线电学输出和传感信噪比的有效手段。然而，当纳米结构与其他材料接触摩擦时，往往会承受较高的局部应力，造成磨损，进而导致摩擦电纱线的电学性能下降。另外，现有的摩擦电纱线与商业纱线产品相比，在细度、长径比、连续化制备、可编织性等方面仍有很大差距。作者团队利用静电纺丝技术，通过控制静电场、应力场和速度场，在可拉伸导电纱线表面连续纺制了费马螺旋结构氟碳聚合物 PVDF-TrFE 纳米纤维，构建了动态稳定的摩擦电纱线^[92]。这种摩擦电纱线具有超高的耐磨性，稳定的可逆应变性和出色的电学性能，在低频外力作用下可产生 105V、1.2 μ A 的电能输出。利用上述摩擦电纱线和纺织品，实现了无线手势识别、水滴发电、智能屏幕显示等多种功能。这种基于费马螺旋的摩擦电纱线在自供电传感器和人机界面领域具有广阔的应用前景。

此外，作者团队开发了一种可视化与数字化协同的智能交互纤维电子器件（self-powered opto-electronic synergistic fiber sensor, SOEFS），该器件不需要电源即可在外界力的作用下反馈协同增强的可见光信号和电信号。这种纤维电子器件具有优异的弹性和耐久性，可量产、可编织、可洗涤，有望应用于智能服装，打造人与自然智能交互的新界面^[93]。

基于电子纺织品产生的电子垃圾将进一步加剧传统纺织品的严重污染，作者团队提出了可重构的绿色电子纺织品（RGET），具有优异的耐磨性（在马丁代尔摩擦下只有 0.9% 的质量损失），由可再生的生物基聚乳酸（PLA）和可持续共晶镓铟（EGaIn）合金制成。得益于 PLA 的易溶解和再加工能力，以及 EGaIn 合金极低的弹性系数、高的表面张力和特殊的化学惰性，绿色电子纺织品显示出引人注目的可重构性。该 RGET 适用于规模化生产，具有良好的耐洗性和生物相容性^[94]。

具有可编织、轻质、柔性等特点的纤维状热电器件在人体热能收集方面展现了巨大的潜

力。作者团队提出了一种卷绕成型的纤维状热电器件加工策略，在器件的轴向和径向同时实现了高密度热电对的集成^[95]。卷绕成型的热电模块具有较小的直径（约 1.3mm），单位质量仅为 7mg/cm。在模块 $L=2\text{cm}$ 且含有 8 个热电对时，模块的开路电压密度可达 $65.4\text{mV}/\text{cm}^2$ (ΔT 约为 41K)。同时，卷绕模块具有良好的力电稳定性，2cm 的卷绕模块在弯折 130 次后（弯折角度为 90° ），器件内阻的变化小于 1.3%。与传统结构纤维状热电器件相比，这种轴向/径向双效高集成器件的单位长度输出电压具有显著的优势。将该纤维状器件织入普通织物，可实现人体表面热能的收集及温度监测。

14.4.2 / 交互纤维电子材料

在交互电子材料领域，作者团队一直从事智能变色及变形、传感与催化等功能材料的研究，特别是针对智能服装的应用，开发了一系列柔性可穿戴的功能材料与纤维器件。

(1) 电致变色 彩色纤维作为织物和服装的基本构成单元，广泛应用于日常生活中。工业上通过染整技术，连续化制备上千米的彩色纤维，从而实现彩色纤维的大规模商业应用。近些年，随着可穿戴电子产品的日益普及和智能服装概念的兴起，开发智能变色纤维，并将其应用在可穿戴显示、视觉传感和自适应伪装等领域，受到越来越多的关注。然而在现有的染整工艺中，染色后的纤维颜色无法可控地改变，导致智能变色纤维的连续化制备难度极大，也因此限制了彩色纤维的应用。电致变色技术与柔性可穿戴技术的结合有望产生新型电致变色设备，这些设备在未来的智能服装和植入式显示器中具有巨大的应用潜力。在可穿戴技术中，具有引人注目的光学特性的电致变色纤维被认为是下一代可穿戴电子产品最有前途的技术^[96]。

作者团队利用三种 π 共轭有机聚合物，基于双纤维电极组装的螺旋缠绕结构，制备了具有渐变色效应的电致变色纤维以及具有红绿蓝等多色变化的电致变色纤维^[97]。得益于不锈钢纤维极高的电导率，三种电致变色纤维都展现出极高的响应速度，同时由于双螺旋结构的稳定性以及凝胶电解质优良的机械强度，电致变色纤维还展现出了优异的机械稳定性。不难想象，随着更多电致变色纤维的植入、更丰富的电致变色材料的使用以及更加合理的电压电路设计，一定能实现具有极强实用性能的智能变色织物的制备。

利用平行双对电极结构，首次实现了多色彩电致变色纤维的连续化制备，纤维长度可达百米以上。通过使用不同的紫罗精类（化合物）电致变色材料，在不同电压下，变色纤维可实现灰和蓝、灰和品红以及黄和绿、深红之间的可逆颜色变化^[98]。由于金属纤维电极优异的导电性以及电致变色材料之间形成的近距离离子转移路径，使电致变色纤维具有较快的变色速度，并且金属纤维表面涂覆的 ITO 层可有效减少电致变色活性层中离子与金属电极之间的副反应，从而极大地提高了电致变色纤维的电化学稳定性。通过将电致变色纤维编织成织物，利用织物的变色特性可以实现织物对周边环境的伪装，这种连续化制备的超长电致变色纤维在可穿戴显示和自适应伪装等领域具有非常广阔的应用空间。

(2) 电致变形 作者团队通过堆叠具有双层 V_2O_5 纳米线/单壁碳纳米管 (V_2O_5 NWs/SWCNT) 网络的两种膜，制造了具有背靠背结构的电致变色 (EC) 致动器，并显示出同

步的高致动幅度（约 $\pm 9.7\text{mm}$ ， $\pm 28.4^\circ$ ）和多重颜色变化^[99]。在背对背结构中，非活性 SWCNT 层用作导电集电器，双层网络连接到的多孔聚合物膜上。这种双层 $\text{V}_2\text{O}_5\text{NW}/\text{SWCNT}$ 网络制备的电致变色空气工作双响应（EC AWDR）致动器可以由一种生物激发，并系统地研究了其双重响应性能。通过使用原位 EC XRD、EC 原位拉曼光谱和其他表征技术，证明了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{NW}$ 的氧化还原伪电容行为是 Li^+ 脱嵌及嵌入过程中驱动行为的驱动力。晶格的膨胀和恢复导致 $\text{V}_2\text{O}_5\text{NW}$ 的体积变化。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{NW}$ 与非活性 SWCNT 和 PE 层之间的体积变化差异导致 AWDR 致动器的可逆变形。最后，基于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{NW}$ 的伪电容 AWDR 特性，设计并组装了多个双响应致动器，以创建可以改变颜色和开花/弯曲的花朵状配置。此外，制备了基于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{NW}$ 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{NW}$ 的致动器，具有多色变化和双向驱动性能，并成功地模仿了章鱼表现出的可逆颜色变化和驱动。

（3）电化学传感 作者团队研发了尼龙基可穿戴电化学汗液传感器，基于其织物基底的柔性、透气以及稳定的传感性能，在可监测生理参数新型可穿戴器件上有一定的应用前景。选择尼龙织物作为构筑电化学汗液传感器的基底，将制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{聚苯胺（PANI）}$ 材料结合亚甲基蓝（MB）电子媒介体修饰在电极表面，协同提高传感器电子传输效率。随后固定葡萄糖氧化酶从而制备出具有特异性识别功能的电学汗液传感器。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PANI}$ 复合纳米材料具有很好的导电性能和生物相容性，PANI 材料的大分子结构更有利于电极表面生物酶的固定，复合材料使传感器灵敏度得到进一步的提升。该葡萄糖传感器在葡萄糖浓度范围为 $0.04 \sim 3.08\text{mM}$ 时，葡萄糖传感器灵敏度为 $3.11\mu\text{A}/\text{mM}$ ，检测限为 $4.82\mu\text{M}$ ^[100]。

作者团队制备了基于二维导电 Ni-MOF 仿生酶的可穿戴电化学传感器，将柔性 PET 薄板作为基底，分别使用高导电碳浆（工作电极和对电极）、银/氯化银浆（参考电极）分批进行丝网印刷，获得柔性 PET 基底的丝网印刷碳电极（SPCE）^[101]。将均匀分散的 $\text{Ni}_3\text{N}/\text{Ni}/\text{N-rGO}$ 或 Ni-MOF 溶液滴加到 SPCE 的工作电极表面。用 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2\text{MOF}$ 制成的丝网印刷电极用于制作检测抗坏血酸（AA）的无酶传感器。 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2\text{MOF}$ 高度结晶、导电性好，具有良好的孔隙率和丰富的催化位点，与基于其他 MOF 或 MOF 衍生物的电极相比， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 电极表现出良好的性能，包括高灵敏度、短响应时间和低检测限。基于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{SPCE}$ 电极的便携式传感系统进行无酶 AA 检测具有良好的稳定性，可用于实际应用中人体汗液中 AA 的检测。这种便携式设备可能会被开发成用于智能人体健康监测的可穿戴检测系统。

（4）生物电传感 生物电信号是快速生长的生理活动研究、临床诊断、治疗应用和神经科学领域的基础。然而，当前的生物电信号监测方法面临着皮肤失配、阻抗缺陷、循环性能不足、组织损伤和疤痕/生物膜界面形成等挑战。作者团队研究了一种用于临床诊断的非侵入性可消毒生物电子界面材料，该材料基于离子丝素蛋白（SF）有机水凝胶，具有自黏附性、可重复使用性和皮肤顺应性^[102]。SF 的添加作为一种简单而通用的方法，改善了 SF 有机水凝胶的力学性能和黏附性。因此，SF 有机水凝胶界面可用于多种生物电信号监测，包括 ECG、EMG 和 ABR 信号。当使用蓝牙传输时，该器件可以消除运动伪影的影响，并获得比商用电极更高质量的信号。SF 有机水凝胶放置 60d 或浸泡消毒 100 次后，可保持稳定的心电图测试。SF 有机水凝胶界面可用于检测微伏级 ABR 信号，而与侵入性金属探针相比，检测精度不会下降。这种测量方法减小了对被测生物的伤害，避免了入侵造成的伤口感染风险。

再加上 SF 有机水凝胶电极由于可清洁性和更好的信号质量，有望取代现有的商用电极。由于微伏级检测作为一种非侵入性方法，SF 有机水凝胶电极 - 表皮界面有望用作现有侵入性金属探针测量方法的替代品。

作者团队还研究了一种基于离子导电凝胶的生物电极，通过亲水性丙烯酸和疏水性丙烯酸丁酯在有机溶剂二甲基亚砜（DMSO）中的聚合，成功地合成了基于生物离子液体的导电凝胶电极。溶剂交换引起的疏水聚集赋予了凝胶优异的水下黏附性和抗溶胀性。由于疏水相互作用和阳离子静电吸附，凝胶电极表现出优异的皮肤贴合性和顺应性，因此显示出低的界面阻抗和稳定的信号输出。随着长链生物离子液体的加入，凝胶电极表现出稳定的电导率，并在水下环境中实现了长期的高灵敏度生物电监测^[103]。此外，凝胶电极还可以在运动中或在不同的解决方案中精确地监测心电图（ECG）信号，并且测量的信号可以通过蓝牙设备无线传输。同时，凝胶电极可以稳定地监测肌肉的健康状况，实现肌电信号的实时传输。因此，作者开发的水下凝胶电极为水下生物电监测提供了一条新的路径，并克服了目前商用凝胶电极只能在大气环境中使用的缺点。

基于主动脑电的人机交互在多个领域展现出巨大的应用潜力。为了提高主动脑电交互的准确性，同时提高脑电信号采集质量，开发出了一种能够自适应头皮结构的界面材料，作者团队利用 PAAS 基离子导电凝胶预聚液良好的流动性使其快速适应头皮结构，并利用 MXene 作为交联剂使该界面材料（PAAS-MXene）在 5s 内快速固化于皮肤表面。该方法使得电极与皮肤界面阻抗得到了明显的降低，从而提高了生物电信号采集的质量。PAAS-MXene 表现出优异的电学性能，包括出色的极化电位稳定性（ $< 6.5 \times 10^{-4} \text{V/min}$ ）、在生理相关频率下极低的阻抗（ $< 50 \Omega$ ）及稳定的电学性能（离子电导率与阻抗在拉伸 1000 次后变化微弱），这些都有利于生物电信号的采集。提出了一套完整的主动脑电实时交互方案，利用大脑进行特定思考所产生脑电信号的特异性，通过主动意识输出指令信号，由此控制昆虫的飞行、人工肌肉的收缩以及智能眼镜的变色。与现有基于脑电帽的电极材料和测试方法相比，这种 PAAS-MXene 皮肤界面材料对主动脑电指令识别的准确度显著提高^[104]。

14.4.3 / 感存算纤维电子材料

感存算一体技术解决了处理器与存储器分离所导致的计算效率低、功耗高的缺点，突破了传统冯·诺依曼体系架构中的频繁数据调度造成的效率低下问题。但是利用纤维交叉阵列实现计算是一种模拟 / 数字混合计算方式，在与传统的数字处理单元进行交互时需要大量的数 / 模转换单元，在进行信号格式转换时会额外增加大量的功耗与时间开销。

目前，感存算一体化的发展还处于起步阶段，有很多可供开拓的分支领域，目前的研究工作比较少且比较简单，所制备的器件大多是单元器件（或分立式器件），还只是感知存一体化加简单处理的阶段，尚未形成真正意义的感存算一体化。但忆阻器存算一体器件相关研究已相对较为成熟，通过将忆阻器存算一体器件与微纳传感器进行高密度三维集成后，基于忆阻器的感存算一体技术将进入快速发展阶段。

作者团队^[105]利用 PEDOT: PSS 成功制备了一种全固态可弯曲纤维 OECT 电子器件

(图 14-10)，其跨导为 2.44mS，弯曲性能令人印象深刻，这种纤维 OEET 电子器件为可穿戴设备和可植入生物电子学的发展铺平了道路。

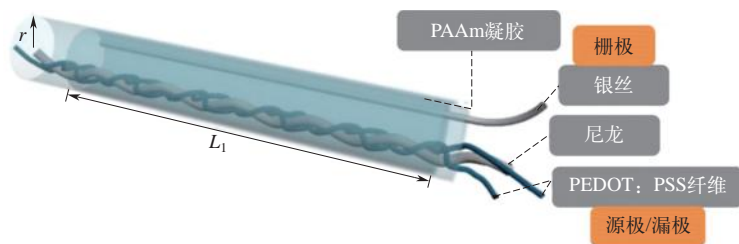


图 14-10 基于 PEDOT:PSS 纤维的全固态纤维晶体管器件^[1]

14.5 / 纤维电子材料近期研究发展重点

14.5.1 / 能源纤维电子材料

尽管在过去的 20 年里已经取得了很大的进步，但在未来，能源纤维电子材料的研究仍需进一步发展。

① 能源纤维电子材料的功率容量仍需进一步提高。延长其长度和直径是提高其能量转换和存储能力的主要策略。然而，由于电极电阻的增加和离子传输距离的增加，纤维形状器件尺寸的增加往往伴随着性能的下降。另一种方法是将小型光纤设备单元组装成大型堆叠设备。然而，布线是一个巨大的工程问题，迄今为止很少被提及。

② 能源纤维电子材料的性能评价需要建立统一的标准，如机械柔韧性、纤维质量/体积/面积计算方法等。没有统一的测试标准，就不可能对不同研究报告的数据进行合理的比较。

③ 将能源纤维实验室器件推向工业产品至关重要。纤维电极的可持续量产、器件组装以及与其他电子元件的集成是确保性能稳定的关键。目前碳纳米管和石墨烯纤维仍处于实验室阶段，这导致不同批次制备的纤维性能存在一定差异，影响其性能稳定性。因此，碳纳米管和石墨烯纤维的产业化是其在纤维状储能转换器件中实际应用的前提。

④ 能源纤维电子材料在智能纺织品中应用，安全性是最为关键的问题。目前的研究大多集中在提高电极的性能上，而后续的封装技术却很少受到重视。对于纤维储能器件，电解液通常采用酸、碱、离子液体等腐蚀性化学物质，急需有效封装，否则这些有毒化学物质在实际应用中可能会泄漏，存在安全隐患。

⑤ 单个纤维器件的功能仍然限于一两类。因此，将更多功能单元集成到单个纤维中对于复杂的应用场景是必要的。目前对功能性纤维及纤维基器件的研究主要集中在如何提高单个器件的性能以及其在服装中的集成可行性。然而，简单的集成系统往往显示有限的应用范围。因此，建议设计和构建高度集成化的纤维器件，将能量管理、结构储能和电化学储能结合在一根纤维上，实现更高效的能量存储和转换。

14.5.2 / 交互纤维电子材料

人机界面（HRI）是一种新兴的智能界面，允许人和机器人或机器以协同的方式进行操作、交互和协作，以更高的效率完成工作或处理一些复杂及危险的任务。交互纤维电子材料通常受到生物适应性的启发，能够提供卓越的机械适应性，使其能够与人安全友好地互动。近年来，人们希望在纤维和织物上实现新型智能响应功能，以实现致动器、传感器、电源等的无缝集成，从而实现基于机器人纤维及织物的机械手和人机界面。这些新兴的响应性纤维和织物有望提供可编程功能、致动和感知，并能够与人类构建直观和动态的协作场景，有望实现远程操作、人体运动辅助、人体感知、健康监测，以及生物医学检测和治疗等应用^[106]。

未来的人机界面可以以人类熟悉的形式体现出来，如纺织品或衣服，这是很有吸引力的概念。与聚合物和弹性体软体机器人相比，纤维和织物在软体机器人和人类可穿戴设备的应用中具有优势^[107]。这些设备可以通过传统的纺织制造工艺进行编程，使其具有精确的结构设计和高性能，应用捻度将纤维转化为线圈、具有分层结构的纱线，这些纱线可以通过缝纫、编织、针织等技术进一步制造成织物或纺织品，兼顾可洗性和耐久性，实现机器人与人类友好互动^[108]。下一代可穿戴技术将由包含传感器的纤维的纺织品制成，如致动纤维及利用运动或潜热产生自身能量的纤维。在所有这些应用中，最重要的是需要具有高电导率和机械坚固性的纤维。传感器和致动器元件是电气联网的，用于监测和控制，并且必须与合适的电源集成。在可穿戴或可植入应用中实现这些系统还需要灵活性、可拉伸性和抗机械损伤性^[109]。

14.5.3 / 感存算纤维电子材料

（1）材料方面 目前的忆阻器研究主要在过渡金属氧化物、硫化物、相变材料、铁电材料等领域，大多数材料很难实现非易失性的线性阻值变化，需要进一步寻找合适的材料以降低能耗，实现大规模的集成运算。

而基于FET的晶体管纤维电子器件的栅极则需要进一步寻找高介电常数的材料来最小化工作电压，以满足低功率和环境稳定性的需求，使其在可穿戴领域有更广泛的应用。基于OECT的晶体管纤维电子器件使用了液体电解质材料，所以很难推断电解质体积和有效厚度。由于它们的电子响应慢，而且含液体的纤维不适合用作纺织品，这种器件不太可能成为广泛采用的制造策略，需要进一步寻找半固态或全固态的电解质材料。

（2）器件方面 目前的感存算一体器件的研究工作多是模拟某一种感官进行，如触觉、视觉、嗅觉等，处理能力有限。但是实际上人类的感知记忆系统所处的外界环境更为复杂，在极小的感受单元上可以进行多种感知并进行信息处理，因此，发展多感知融合和多元化处理功能的器件体系，是发展的重点之一。

（3）集成方面 目前的大部分研究是基于分立式器件单元的阵列，没有实现器件单元之间的互连，无法发挥集成阵列高效并行运算的优势。解决跨工艺的集成技术问题，发展可靠的三维集成技术，是未来大规模集成感存算一体化的重要基础。

14.6 / 纤维电子材料展望与未来

14.6.1 / 能源纤维电子材料

新开发的能源纤维器件已经证明了其作为人机界面电子器件的各种功能。在过去的 10 年中，我们见证了各种能源纤维的发展。尽管大多数研究仍停留在实验室阶段，但我们确实观察到一种趋势，即将它们推向工业生产和现实应用。随着越来越多的努力投入该领域，我们预计新的纤维材料将不断被发现。此外，该领域的机遇与挑战并存。通过解决该领域仍然存在的挑战，包括提高安全性和性能，延长寿命，设计更高效的集成系统，以及降低大规模应用的制造成本，能源纤维器件可能很快就会应用到我们的日常生活中。

展望未来，基于纤维的能量转换和存储设备领域为来自不同背景的研究人员提供了探索新颖和有趣的概念和设计的机会。除了可穿戴应用外，还应进一步关注纤维器件的可植入和可回收功能。此外，使用人体体液为可植入电子设备提供动力是纤维形状设备的一个有趣观点。在这一发展过程中，用于能量存储和转换的纤维变得越来越可控、高效和智能。对于天然纤维和合成纤维，主要的工作机制是基于热管理，而基于纤维的设备则专注于电能转化和存储。在未来，结合这两种机理的智能纤维将被制备出来，并在能量转化和存储方面展现出广阔的前景。加上基于光纤的能量存储和转换系统的技术突破，我们相信在将来能够改变人类目前生活方式的能源纤维器件将得到大规模的应用。

14.6.2 / 交互纤维电子材料

基于交互电子纤维的致动器、传感器、显示器对外部刺激（包括电、热、光、溶剂和蒸汽条件、磁性和气动）具有不同的响应和功能。首先，纤维/织物的致动可以通过不同的设计依赖于上述单个或多个刺激来实现。相比之下，电刺激具有更精确的操作性和可控性。纤维及织物传感器通常可以响应机械变形、温度变化、湿度变化、溶剂/代谢物或光学刺激等，它们可以帮助致动器操作，并用于医疗保健监测，但检测通常依赖于额外的电力，这增加了系统集成的难度^[110]。纤维和织物从热传导、机械运动、水、太阳辐射等获得能量可能是为致动器和传感器提供电力的有效方式，以实现某些自供电纤维及织物电子设备，改善系统集成。它要求纤维及织物在能量收集和储存方面具有高功率密度。混合设备可以从多种刺激中收集能量，并存储在电容器或电池中以供按需使用，这是为传感器供电和辅助致动器的更有效的方式^[111]。

智能交互纤维和纺织品是智能可穿戴设备的重要组成部分，有潜力成为许多类型健康管理设备的关键组成部分。基于纤维和纺织品的电子产品的材料和结构设计的进展使得其能够实时监测人体运动（如关节运动、面部表情和发音）、生理信号（如脉搏、呼吸和体温）和生化信号（如葡萄糖、 Na^+ 和乳酸）^[112]。然而，为了实现智能纤维和纺织品的实际应用，需要解决一些瓶颈。目前，大多数报道的智能光纤和纺织品是以实验室规模制造的，在转向工

业规模生产方面存在许多挑战。另一个缺点是，与传统设备相比，基于纤维或纺织品的电子设备通常表现出较差的性能。由于界面处的弱相互作用，一些活性材料可能会从其支撑材料上剥落，这可能导致器件性能的退化^[113]。此外，纤维和纺织品的可洗性对于实际应用非常重要，一些报道的智能纤维和纺织品在这一过程中受损。还必须考虑安全性、耐用性、与人体的接触舒适性和成本。研究人员应该优化智能纤维和纺织品的材料、结构和制备过程。此外，需要开发多功能智能纤维和纺织品，以实现广泛的应用^[114]。例如，传感、储能和信息传输功能的集成对于自供电的无线智能服装来说是必要的。此外，由于柔性及可穿戴传感电子设备具有丰富的高度个人的数据，因此必须考虑数据安全。为了应对这些挑战，需要许多不同学科的科学家和工程师共同努力。尽管仍有许多挑战，但我们相信，智能纤维和纺织品具有光明的未来，将为下一代健康监测、疾病预警和远程医疗做出贡献^[115]。

14.6.3 / 感存算纤维电子材料

二维材料具有原子级厚度，可保证载流子短距离扩散，使快速且低功耗的阻变切换成为可能。采用基于二维材料的忆阻器所制备的神经突触功耗可达到飞焦每脉冲的量级，原子级厚度也提供了器件缩微的良好机会。基于层间范德瓦尔斯力的堆垛可将不同功能层集成到同一结构体系中，并构建高密集交叉阵列。二维材料的高比表面积和平面结构也有利于缺陷工程和导电细丝调控，形成空间位置确定的导电通道，减小器件性能的随机性和差异性。由于其超薄厚度和优良的力学特性，基于二维材料的纤维电子器件在未来有很大的发展空间。

当前，在我国“十四五”国家重点研发计划“信息光子技术”重点专项中，感存算一体光电融合芯片技术被列入其中，再加上长三角“感存算一体化”联盟的推动，未来感存算纤维电子器件大有可为，尤其是在机器视觉和类脑计算领域。

参考文献



作者简介

侯成义，东华大学，研究员，博士生导师。入选国家“万人计划”青年拔尖人才、欧盟“玛丽居里学者”、中国科协青年人才托举工程、江苏省“双创人才”、Materials Horizons 新锐科学家。主要从事功能与智能纤维材料及器件的研究。成果发表在 *Science*、*Science Advances*、*Nature Communications* 等期刊，被 *Science*、*Nature* 亮点报道。

第 15 章

亚稳态能源材料

陈亚楠 张 戈

15.1

亚稳态能源材料的研究背景

随着全球人口不断增长，对资源和能源的需求持续增加，引发了全球范围内的能源短缺以及环境污染等问题，迫切需要开发和应用绿色、可持续能源以减少环境污染以及满足巨大的能源消耗，为人类生产和生活提供极大的便利^[1]。近些年来，功能纳米材料在绿色可持续能源转换和存储过程中的研究取得了一定的进展，但仍有许多瓶颈有待突破，如催化剂材料作为一种能源转换材料，一般存在着活性和稳定性不理想、选择性差并伴有许多副产物等问题；电池电极材料作为储能材料，存在着功率密度低、续航能力差等问题。因此，优化现有功能纳米材料的结构，提升其性能，同时开发新型高效的能源转化和存储材料，是目前要面对的严峻的挑战。材料的结构设计与优化直接影响转率、效率等指标，与促进绿色可持续能源的发展与应用息息相关。在多年的研究过程中，人们发现具有丰富缺陷的亚稳态纳米材料是高性能能源材料的有力竞争者之一。

亚稳态纳米材料是一种具有高能量结构和高反应表面的材料，其体系处于相对稳定的非平衡态，在广义上是指系统在一定条件下的自由能高于其热力学最稳态所对应的自由能^[2]。与块体材料相比，所有具有较高表面能和较大表面积与体积比的纳米材料都是亚稳态的^[3,4]。基于此，亚稳态纳米材料主要是以晶体缺陷、亚稳态新相、非晶态等形式存在。在极端条件下产生的近热力学平衡的亚稳态纳米材料可以表现出与平衡态纳米材料完全不同的特征，从而在原子排列和化学键合等方面提供了结构和状态的多样性，显示出更丰富的用途，这是传统材料所不具备的，因此在新能源转化和存储方面有着广阔的应用前景。

亚稳态纳米材料特别是亚稳态晶体相的产生依赖于快速淬火或高压等非平衡过程^[5]。许多方法如化学气相沉积和气相运输等已被证明是制备亚稳态纳米材料的常规、有效以及温和

的化学合成策略。但上述常规化学制备方法通常需要复杂的化学试剂，且周期较长，并伴随着长期的探索和试错过程，严重阻碍了亚稳态纳米材料的制备效率。一般来说，亚稳态纳米材料的制备通常需要更高的能量来驱动目标产物的生成^[6]。因此，在一些新技术如高温热冲击、等离子体刻蚀、激光烧蚀、喷雾热解所造成的非平衡条件下，短时间内制备亚稳态纳米材料比传统的物理/化学合成方法会更直接、方便、有效。

本章节内容讲述了利用非平衡合成策略制备亚稳态纳米材料的研究进展，具体涉及了亚稳态纳米材料的类型，重点阐述了利用高温热冲击法制备亚稳态纳米材料及其在能量转化和存储领域的应用。此外，还讨论了亚稳态纳米材料的展望与未来，旨在为未来高性能亚稳态纳米材料的探索和设计提供思路，促进其在新能源转化和储能领域的应用和发展。

15.2

亚稳态材料的研究进展与前沿动态

纳米尺度的亚稳态材料往往比块体材料更易形成更多的结构变化。本节首先对纳米材料的亚稳态类型进行了区分，以便更好地了解亚稳态纳米材料的范围。根据块体材料的亚稳形态，纳米材料可分为晶体缺陷、亚稳新相、非晶态和其他类型等。

(1) 晶体缺陷 晶体缺陷是亚稳态纳米材料最常见的形式之一。晶体缺陷是指某些原子偏离平衡位置，破坏了原有晶体结构的有序性，导致其有序度降低。缺陷位点的高能量状态导致了催化剂中缺陷结构与其他反应物分子之间的高反应性。亚稳态纳米材料中晶体缺陷的存在往往在电化学应用中发挥多种作用，包括直接作为催化吸附位点，调节电子结构和吸附，通过与活性中心的相互作用调节催化性能等。因此，缺陷位点的高能量状态使得纳米材料中的缺陷结构与其他反应物分子具有较高的反应活性，这也是具有晶体缺陷的亚稳态纳米材料能够表现出优异性能的原因。

晶体缺陷，按照空间结构可分为一维缺陷、二维缺陷和三维缺陷。主要表现为纳米晶体结构中的空位、层错、位错、晶界、孪晶、原子阶跃和掺杂缺陷^[7-10]。除上述类型外，晶体中还常见传导带电子和价带空穴等电子缺陷^[11]。在实际情况下，上述缺陷类型可能不是以单一形式存在的，同时存在多种缺陷类型是很常见的。含有五种或五种以上近等摩尔元素的高熵合金是近年来受到广泛关注的亚稳态材料^[13]。在这种材料中，各组分的原子半径不同，可能导致晶格高度变形，产生固溶相，或产生位错、孪晶、堆垛缺陷等，从而产生较高的表面张力，有利于增强电化学或其他性能^[14]。例如，Huang等^[15]制备了一种先进的高熵合金纳米材料，其晶格高度变形，具体表现为具有孪晶、位错和层错的面心立方晶体。结果表明，高熵合金纳米材料内部的晶格变形使纳米粒子表面原子发生位移，这与材料优异的催化性能密切相关。

(2) 亚稳新相 晶体多态性是指材料具有两种或两种以上晶体结构的性质，每一种晶体结构具有不同的原子结构信息（如配位数），直接影响材料的物理/化学性质^[16]。在一定条件下（如温度、压力等），热力学所确定的相对自由能影响不同晶体相的稳定性。一定条件下，从高能相到较稳定相的转变过程取决于相变动力学。因此，足够大的相变驱动能量可能

导致产生远离其热力学稳定状态的亚稳相结构^[17]。材料的非平衡相变产生非常规亚稳态新相也是亚稳态材料的常见类型之一。与以往以晶体缺陷形式存在的亚稳态纳米材料不同，亚稳态新相的生成需要所有原子的重排^[18]。这将导致非平衡过渡，产生非常规的亚稳态新相，这种亚稳态新相可能在物理化学或其他方面具有不同于原相结构的其他特征。因此，亚稳新相纳米材料的合成可能为优化材料的理化性能和进一步提高材料的电化学性能创造新的机遇和挑战^[19]。

许多材料具有不同于原相结构的亚稳态新相。通常情况下，作为碳的高压亚稳态同素异构体的金刚石被称为亚稳态新相，它包含具有极高硬度的共价 sp^3 键结构，广泛用于钻削其他材料^[20]。同样，在一些贵金属纳米晶体及其化合物以及层状过渡金属二卤代化合物的合成中也经常发现亚稳态新相。这两种材料的亚稳态新相的合成、表征和应用受到了国内外研究者的广泛关注。一些贵金属，如 Au、Ag、Pd、Pt、Rh 和 Ir，经常以高度对称的面心立方 (FCC) 结构存在于大块材料中。但是，当尺寸减小到纳米级时，贵金属的晶体结构可能会发生多样性的变化，通过调节制备条件或修饰材料的表面，可以显著地调节晶体结构。例如，已经报道了密排六方致密填充 (HCP) Au、体心四方 (BCT) Ag、(HCP), Rh 纳米结构等亚稳态新相^[21-22]。

金属合金也可以形成不同的晶体相，如 FCT、HCP、BCC 和 FCC 结构。贵金属纳米材料 (除 Ru 和 Os 外) 通常以稳定的 FCC 结构存在，其原子沿 $[111]_f$ 方向按照“ABC”特征堆积顺序密集排列。如前所述，亚稳态新相的产生需要所有原子以不同于稳态相的方式重新排列。例如，HCP 和 4H 六方相 Au 的原子堆积序列分别沿 $[001]_h$ 方向呈现“AB”和沿 $[001]_{4H}$ 方向呈现“ABCB”^[18,23]。金属原子在材料中的堆积方式导致了不同的结构和电子性能，这导致了亚稳态新相的结构特征与传统的稳态晶体相有很大的不同，这对亚稳态新相金属合金的固有性能产生了重要影响^[24]。Huang 等^[25] 将薄膜生长中界面应变是稳定外延膜亚稳相的一般驱动力的概念扩展到亚稳态贵金属纳米晶体的制备。具体而言，采用溶液合成法制备了带有亚稳态面心四方金涂层的 $AuCu_3@Au$ 核壳纳米结构。同样，Ren 团队^[26] 在超薄 Au 纳米线表面通过外延生长形成 FeCo 壳层，形成核壳结构。特别是 Au 的表面应力效应诱导了 FCC 向 BCT 的相变，稳定了 FeCo 亚稳的 BCT 相。

15.3

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

采用能量更高、速度更快的非平衡制备技术，如等离子体技术、激光辐照技术、微波合成法可以很好地解决传统常规合成方法带来的局限性。除上述制备亚稳态能源材料的非平衡合成方法外，作者团队于 2016 年提出不断发展的高温热冲击策略是一种新兴且灵活的综合方法^[75]。一般情况下，通常要求载体材料先与金属盐等各种前体直接混合或连接。然后，利用电流产生的焦耳热对上述物质或组分进行瞬态加热和冷却，得到目标产物。这种方法最初用于在高温下快速熔化较大的金属颗粒，然后将其转化为较小的纳米颗粒。随后，将其应用于制备尺寸和分布均匀的多元素纳米颗粒。近年来，该策略的改进和创新使其应用范围得到突

破和扩大。高温热冲击法整个制备过程仅持续几秒或者几毫秒，升温速率可高达 10^5K/s ，反应温度可以达到 3000K 以上。如图 15-1 所示，作为一种新型的制造方法，其有望瞬间将各种大块材料或前驱体盐转化为纳米材料，包括纳米颗粒、核壳结构、高取向材料、富含层错的纳米颗粒、单原子、化合物等。而这得益于高温热冲击法的特点：

- ① 高达 10^5K/s 的极快加热速率能使系统在短时间内达到超高温；
- ② 加热时间短能够防止合金颗粒在高温下进一步粗化长大；
- ③ 冷却速率可达到 10^{14}K/s 的强淬火为制备亚稳合金颗粒提供了足够的动力学条件。

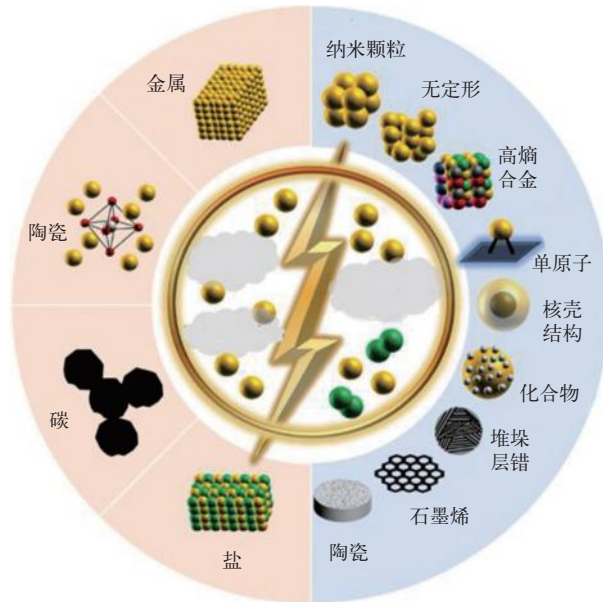


图 15-1 高温热冲击法的前体和多种产品方案

作者团队从发明该方法至今，已成功地合成了一系列高性能微纳米材料，包括金属和半导体纳米颗粒（如铝、金、铂、硅和钯等）、合金、高熵合金、金属化合物、高熵化合物、石墨烯、陶瓷等。下面简单介绍作者利用高温热冲击法制备合成亚稳态能源材料的主要成果。

15.3.1 / 亚稳态双功能 / 全解水电催化剂

(1) NF-C/CoS/NiOOH 电催化剂 铂、铈、钌等贵金属电催化剂具有优异的 OER 和 HER 电催化活性，但贵金属电催化剂的发展受限于贵金属的储量少以及由此带来的昂贵价格，传统的涂覆黏合剂方法会增加电阻，掩埋活性位点，抑制电子传输，并且电催化剂的负载质量通常小于 1mg/cm^2 ，提供的催化活性位点有限，因此大量研究致力于开发有效的非贵金属电催化剂和自支撑电极。

基于超快合成的高温热冲击法，作者团队创新性地设计并制备了以泡沫镍（NF）为焦耳加热基片，通过水浸泡处理的集成电催化剂：NF-C/CoS/NiOOH^[76]，表现出良好的 OER、HER 和全解水的电催化性能。首先，钴-硫脲配合物作为前驱体负载在 NF 上，然后通过焦耳加热和

快速冷却将其转化为掺杂的碳包覆 CoS (NF-C/CoS), 从而使 Ni 活化成为亚稳态, 此过程就像形成“种子”一样, 而“土壤”通过“闪电”则变得肥沃 [图 15-2 (a)]. 具有纳米片结构的 NF-C/CoS/NiOOH 是通过 NF-C/CoS 在水中的简单浸泡处理制备的, 图 15-2 (b) 显示了纳米结构形成的机制。亚稳态的 Ni 与水反应导致 NiOOH 纳米片的形成, “花盆”中的 C/CoS 类似“种子”诱导“花朵状”的 NiOOH 纳米片自发且连续地生长。这种焦耳加热法和浸水处理法快速、简单地合成了以 NF 为自支撑的电催化剂的纳米材料。在焦耳加热条件下, 钴-硫脲配合物转化为碳包覆 CoS, 碳为 N-、O-、S- 的掺杂碳, 少量 Ni 掺杂到 CoS 中。值得注意的是, 在焦耳加热和钴-硫脲配合物的活化下, 纳米晶表面的 Ni 在 CoS 的诱导下在水中自发生长为 NiOOH 纳米片, 从而制备出具有层次结构和核壳异质结构的 NF-C/CoS/NiOOH 纳米片。据推测, 纳米片结构生成的驱动力使 Ni 处于亚稳态以及 CoS 能诱导 NiOOH 纳米片不断生长。

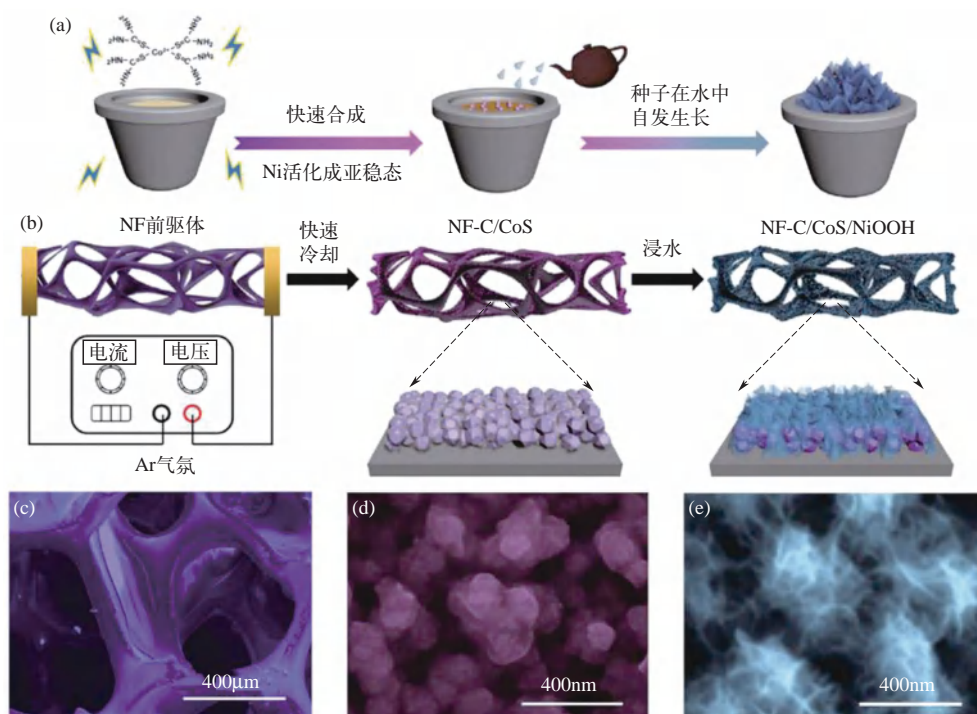


图 15-2 (a) NF-C/CoS/NiOOH 的合成策略; (b) 制备 NF-C/CoS/NiOOH 纳米结构形成机制; (c) NF-前驱体、(d) NF-C/CoS 和 (e) NF-C/CoS/NiOOH 的扫描电子显微镜图像

(2) CoS@少层石墨烯核壳电催化剂 基于钴硫化物的材料, 如硫化钴和硒化钴, 正在成为有前景的低成本和高效的 HER 或 OER 催化剂。然而, 关于使用钴硫化物作为双功能催化剂在集成电解槽中电解水的报道很少。这些催化剂最常见的合成方法是水热法, 此方法耗时且难以大规模生产。此外, 也有采用电沉积硫化钴用于催化 HER 的研究报道。然而, 这种方法往往会导致催化剂颗粒的团聚和与底物的弱相互作用, 导致催化性能不佳。通过上述方法合成的催化剂总是直接暴露在电解质中, 而电解质通常是强酸性或强碱性溶液, 从而导致电解槽中活性材料不可避免地腐蚀。

作者报道了利用高温热冲击法在 7ms 高温快速合成硫化钴 @ 少层石墨烯核壳电催化剂 (CoS@ few-layer graphene core-shell electrocatalysts)，用于高效的全解水^[77]，并在图 15-3 中示意性地介绍了硫化钴 @ 少层石墨烯核壳电催化剂的合成过程。通过混合醋酸钴、硫脲和氧化石墨烯制备载有前驱体的薄膜 [图 15-3 (a)]，然后置于管式炉中在 673K 下进行预退火。通过在电流脉冲下施加 2000K 的热冲击，将原始薄膜转化为亚稳态硫化钴纳米颗粒和 RGO 纳米复合材料。在原位合成过程中，硫化钴纳米颗粒被几层石墨烯壳包覆。硫化钴 @ 少层石墨烯核壳电催化剂的形成机制被提出：热冲击处理引起的高温导致金属盐的热解，然后 CoS 在石墨烯纳米片的缺陷位点上重结晶成团簇，接下来，CoS 簇生长成为超细的 CoS 纳米颗粒，在生长过程中催化活性的碳在 CoS 表面转化为石墨烯 [图 15-3 (b)]。超短冲击时间和超快冷却限制了形成的 CoS 纳米粒子的扩散和迁移，使其处于亚稳的状态并使纳米粒子在石墨烯纳米片上均匀分布。这种硫化钴 @ 少层石墨烯核壳结构可以防止催化剂直接暴露在电解质中，从而防止腐蚀并提高电催化性能。此外，核壳纳米粒子与在 2000K 处理的 RGO 之间强而稳定的界面接触提供了强大的导电途径，进一步提高了催化性能。RGO 纳米片在原位合成过程中被硫脲中的 N 和 S 杂原子掺杂，提供了额外的活性位点。基质中纳米颗粒的形成和稳定发生在约 7 ms 内，优于传统的制造方法。受益于高导电石墨烯涂层和纳米颗粒与石墨烯之间的强相互作用，硫化钴 @ 少层石墨烯核壳纳米复合材料对全解水表现出优异的催化性能。

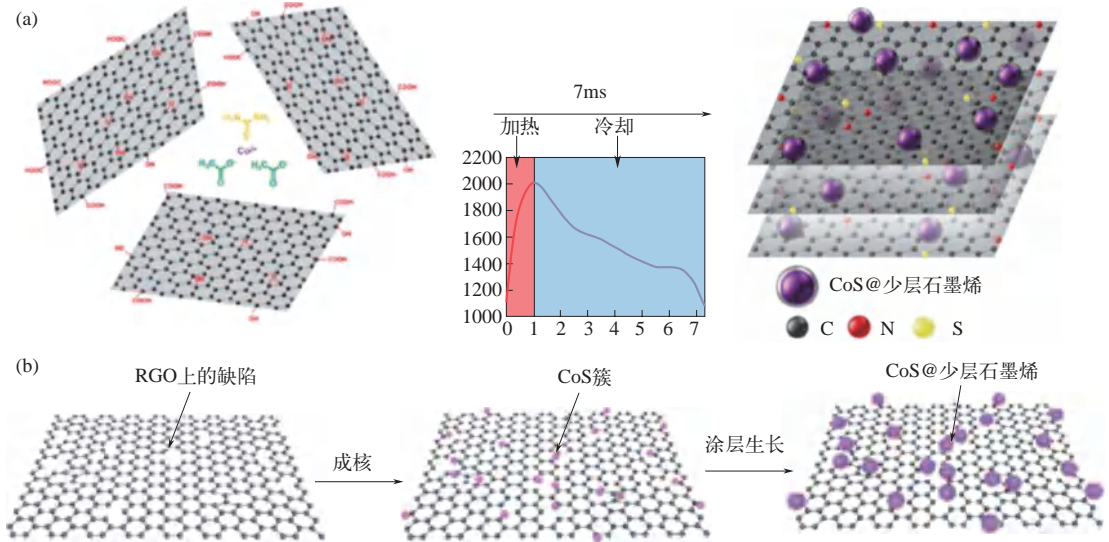


图 15-3 毫秒内硫化钴 @ 少层石墨烯核壳电催化剂的合成示意图

(3) Co_2B 纳米催化剂 由于纳米颗粒的成核、生长和聚集是依赖时间的扩散过程，因此在合成过程中控制烧结时间和冷却速度是获得所需粒径和形貌的关键，从而能够提高电化学活性。为了实现这一目标，基于焦耳加热的高温热冲击方法已成功地在超高温（约 2000K）下快速合成（55ms）单元素纳米颗粒和高熵合金纳米颗粒，其使用的焦耳加热基材为导电碳纳米纤维。然而，通过焦耳加热合成负载在炭黑上的纳米颗粒具有挑战性，因为这种方法需要连续的导电薄膜才能有效地施加电流。过渡金属硫化物、氧化物和其他过渡金属化合

物（碳化物、氮化物、硼化物、磷化物等）因储量丰富、价格低廉及良好的电化学性能也得到了广泛的研究。2019年，作者团队报道了利用高温脉冲直接从大块的 Co_2B 本体前驱体生产 Co_2B 纳米催化剂^[78]，合成示意图见图 15-4。 Co_2B 前驱体通过硼氢化钠 (NaBH_4) 与乙酸钴 (CoAc_2) 溶液反应制备，在连续搅拌下将 Co_2B 微粒与氧化石墨烯溶液混合，然后将混合物浇铸到平板载玻片上并预还原以形成 $\text{Co}_2\text{B}/\text{RGO}$ 复合膜， Co_2B 块体均匀分散到 RGO 膜中。在氩气气氛下，约 1900K 的高温脉冲处理 1s 可将块状 Co_2B 前驱体（微米尺寸）转化成直径为 10~20nm 的超细纳米颗粒。高温处理后，纳米尺寸的 Co_2B 催化剂均匀分布在 RGO 片上。制备的 $\text{Co}_2\text{B}/\text{RGO}$ 复合材料显示出优异的水分解电化学性能和优异的循环稳定性。此外，作者团队还使用高温脉冲成功制备了二硫化钼 (MoS_2) 和氧化钴 (Co_3O_4) 纳米颗粒，均显示出极佳的 HER 和 OER 双功能催化性能。

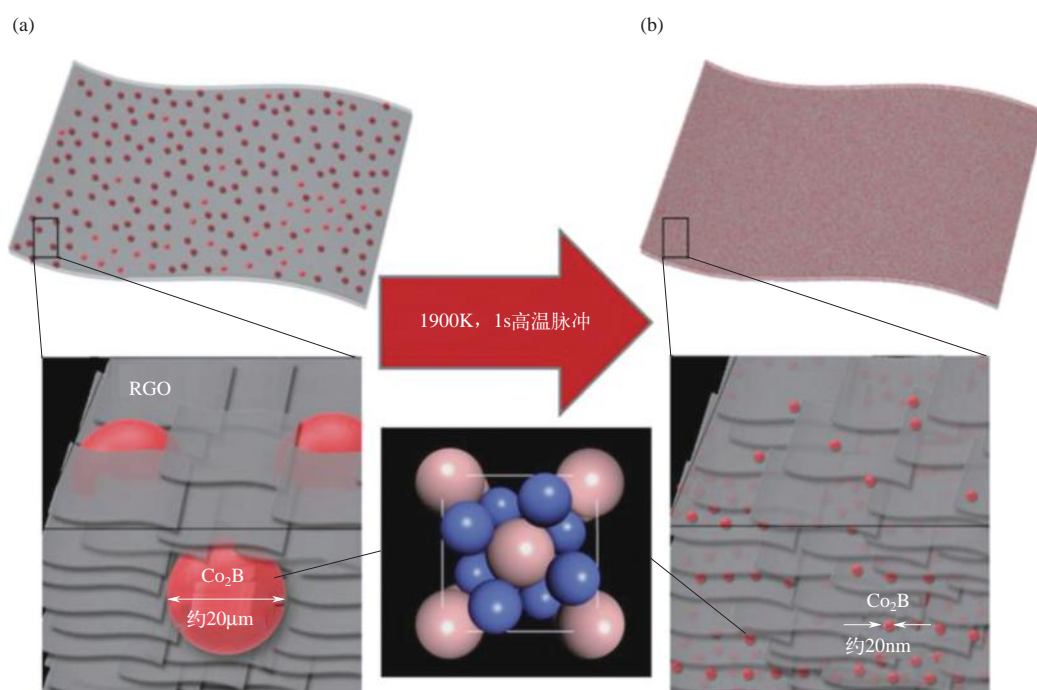


图 15-4 通过新型高温脉冲处理合成 Co_2B 纳米颗粒的示意图

15.3.2 / 亚稳态析氢电催化剂

(1) 高温热冲击驱动位错应变 IrNi 合金纳米粒子 由于析氢反应的动力学缓慢，制氢性能的提高受限于超电势和催化剂的稳定性，因此，优化催化剂的电子结构和化学活性的应变工程，被认为是动力学增强电化学反应的有效策略^[79-84]。制造应变原子结构的一种有效方法是制造具有丰富缺陷的原子结构的催化剂，包括表面空位、掺杂、位错和晶界^[85]。合成应变效应结构的传统方法包括多元醇合成、种子介导生长、电流置换、电化学脱合金和热退火诱导偏析。但 these 方法复杂且耗时，制造效率低，限制了应变效应催化剂的广泛应用^[86-91]。由位错或晶界等缺陷引起的亚稳态应变诱导高能表面结构更有可能在催化过程中抵抗表面重组。人们

普遍认为，非平衡条件往往会导致大量缺陷，使材料处于亚稳态，而高温热冲击法能提供极端环境来实现催化剂的缺陷应变结构。

作者团队通过极端环境下的非稳态高温热冲击过程实现了位错应变 IrNi 合金纳米颗粒的制造^[92]。通常，在传统的退火处理过程中，位错有足够的时间移动到晶体的边缘并消失，晶体中保留的位错很少，而热冲击处理打破了位错数量的限制。如图 15-5 所示，在热冲击处理过程中，先驱体 IrCl_3 和 NiCl_2 被分解为 Ir 和 Ni 原子，然后原子经历超快凝聚，在约 150ms 内结晶，合成的亚稳态 IrNi 纳米颗粒均匀分布在碳纳米管海绵 (DSIrNi@CNT) 中，通过在碳纳米管上的纳米颗粒中加入 Ni，可以优化 Ir 的表面电子分布，Ir 原子电子结构的改变会影响其对催化反应中间产物的吸附/脱附能，从而影响催化活性。

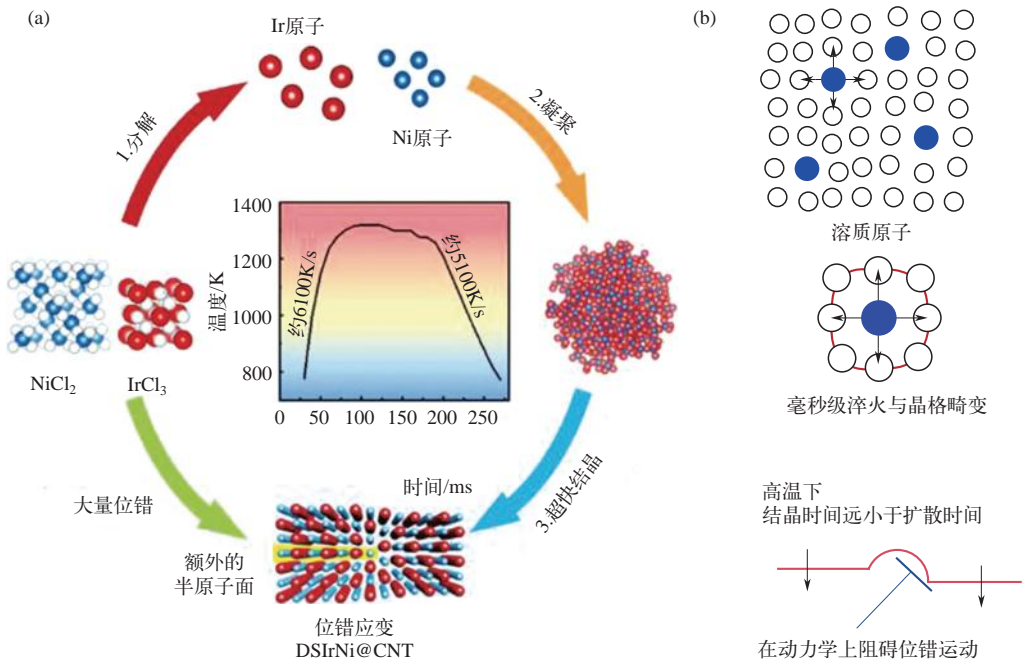


图 15-5 高温热冲击过程产生位错的示意图

(a) IrCl_3 和 NiCl_2 分解为 Ir 和 Ni 原子，然后在约 150ms 内经历超快冷凝和结晶。高温热冲击期间加热和冷却速率分别约为 6100K/s 和 5100K/s。额外的位错半原子面（黄色突出显示）在 IrNi 纳米颗粒中形成了应变场；
(b) 位错运动受到晶格畸变（红线）和毫秒级淬火过程的动力学阻碍

温度随时间的变化如图 15-5 所示，通过红外成像设备获得了一系列红外温度图像，显示了随着施加的电功率增加的 DSrNi@CNT 薄膜加热过程。样品加热至约 1300K，然后直接切断输入电流快速淬火，其加热和冷却速率分别约为 6100K/s 和 5100K/s。在这个超快过程中位错得以保留，其中位错中额外的半平面（黄色显示）在 IrNi 纳米颗粒中形成了应变场，从而产生了用于催化的高能表面 [图 15-5 (a)]。图 15-5 (b) 显示了结构修改对位错运动的影响。由于毫秒级淬火过程和溶质原子的不同半径，位错运动受到晶格畸变的阻碍被困在晶体中，因此通过高温热冲击处理能够保留大量位错。

原始 CNT 和合成的 DSrNi@CNT 的形态分别在图 15-6 中显示。图 15-6 (d) 展示的

TEM 图像显示大多数稳定在 CNT 上的纳米粒子呈球形或亚球形，并且均匀分布。此外，IrNi 纳米颗粒涂有薄碳层 [图 15-6 (e)], 这可以防止 IrNi 纳米颗粒的团聚并提高催化性能。

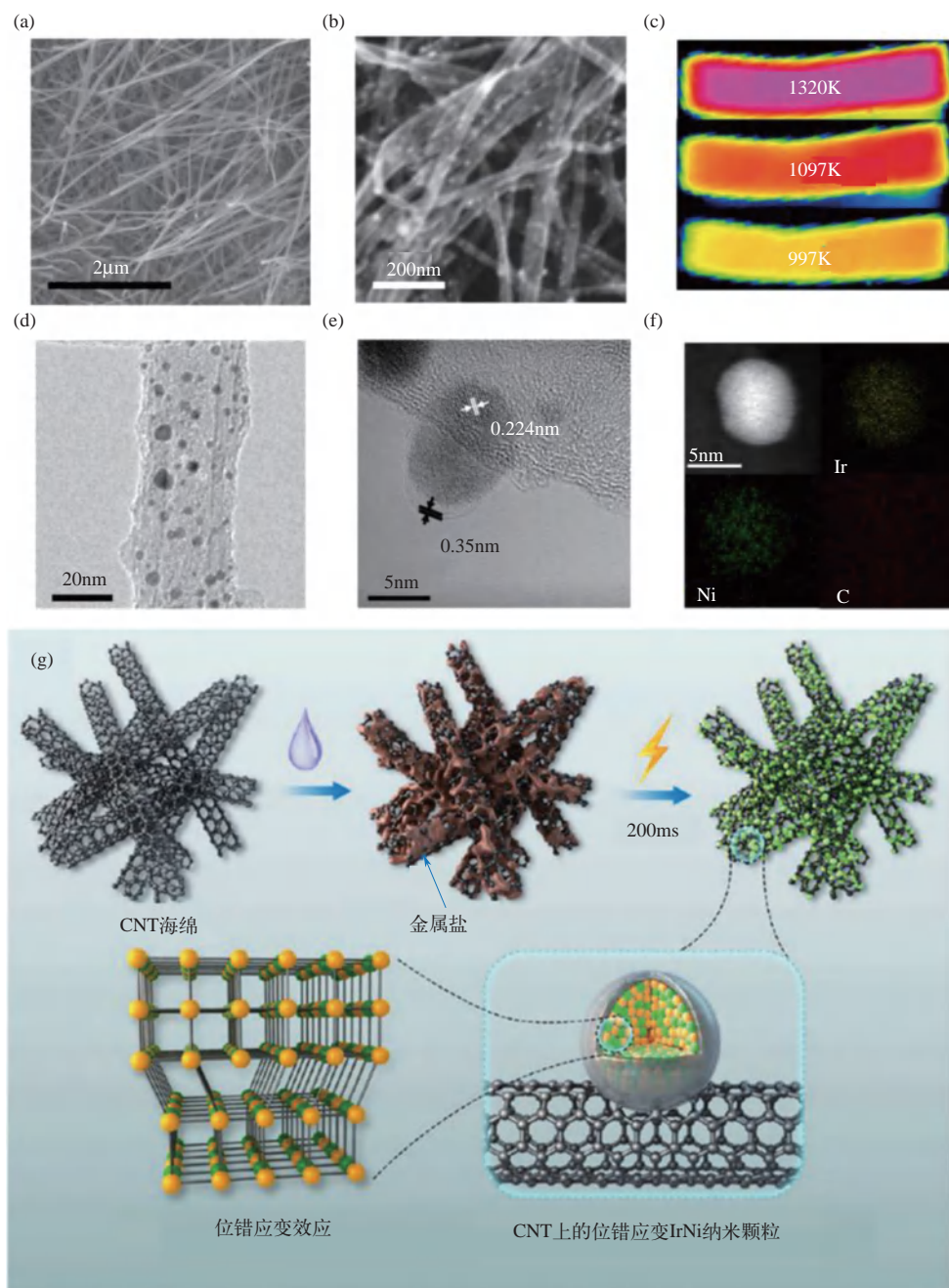


图 15-6 (a) 无金属盐负载碳纳米管的 SEM 图像; (b) DSrNi@CNT 的 SEM 图像;
 (c) 一系列红外温度图像显示 DSrNi@CNT 随着外加电功率的增加的薄膜加热过程;
 (d) TEM 图像显示 IrNi 纳米粒子均匀分布在碳纳米管上; (e) 具有薄碳层的位错应变 IrNi 纳米颗粒;
 (f) DSrNi@CNT 的 Ir、Ni 和 C 的 HAADF-STEM 元素映射;
 (g) 高温热冲击法合成位错应变 IrNi 纳米颗粒的示意图

DSIrNi@CNT 的电化学活性评估如图 15-7 所示。电化学结果表明 DSIrNi@CNT 具有出色的 HER 活性, $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的过电位仅为 17mV , 并拥有优秀的稳定性, 超过了大多数先前报道的碱性溶液中的 HER 催化剂, 包括最先进的 Pt/C 催化剂。这种通过高温热冲击制备的亚稳态 DSIrNi@CNT 为高效电催化剂的设计开辟了新途径。

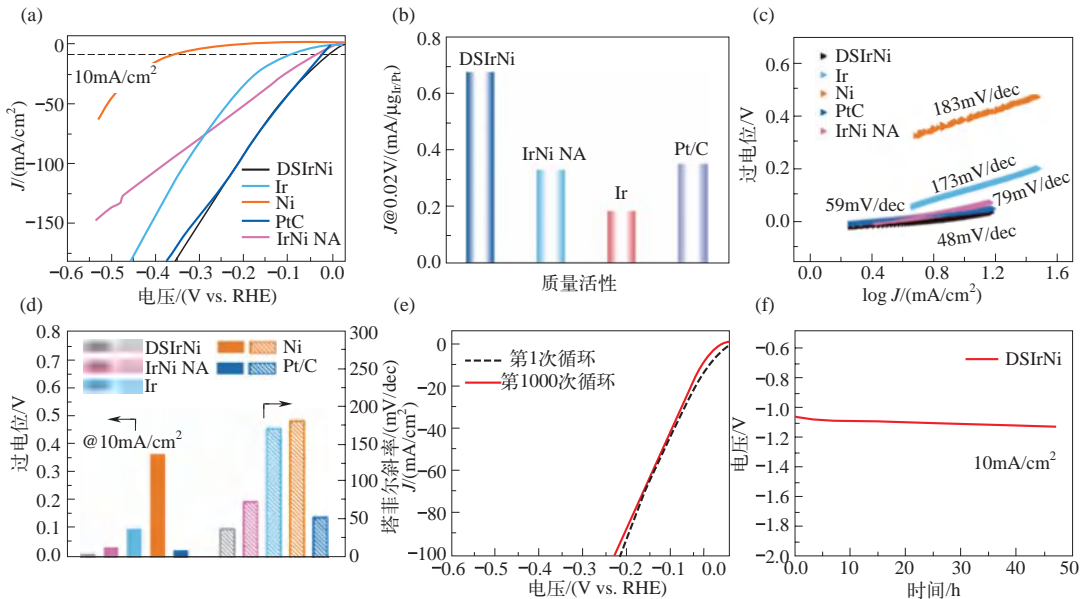


图 15-7 (a) 线性扫描伏安 (LSV) 曲线, 在 1M KOH 水溶液中以 $5\text{mV}/\text{s}$ 测量; (b) 催化剂的质量活性; (c) 相应催化剂的塔菲尔 (Tafel) 斜率; (d) 过电位和 Tafel 斜率的比较; (e) 1000 次循环后 HER 的极化曲线; (f) 恒流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时 HER 的计时电位曲线

(2) 高温热冲击诱导富位错的铂纳米颗粒 目前, 铂 (Pt) 基催化剂是最高效的酸性析氢反应电催化剂, 但它在碱性介质中的 HER 催化动力学较慢, 这是由于分解水形成氢中间体 (Had) 和解吸 Had 的步骤缓慢。因此, 探索 Pt 在 Had 的生成和解吸过程中的最大电位以促进碱性介质中的 HER 电催化, 开发高性能的碱性 HER 电催化剂是当下电催化领域的一个热点研究方向。

纳米材料的晶体结构对于电催化剂的设计至关重要。诱导位错是在纳米材料中产生应变效应以优化晶体和电子结构及改善催化性能的有效方法。然而, 在商业主流生产中产生和保留位错几乎是不可能的。作者团队通过高温热冲击法成功地在 Pt 纳米晶体中引入丰富的位错 (Dr-Pt), 显著提高了其析氢反应性能^[93]。该方法是在由液氮产生的极端环境 (约 77K) 中进行的, 在结晶过程中由热应力和结构应力在几毫秒内引起的位错以超快的冷却速率动态冻结, 可以促进也可以保留 Pt 中的位错。位错引起的应变效应改变了电子结构并优化了 Dr-Pt 的催化活性, 包括降低过电位和提高稳定性。与常温常压下氩气环境中生成的铂纳米颗粒 (Dp-Pt) (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的过电位约为 45mV) 相比, Dr-Pt 在 $1\text{mol}/\text{L KOH}$ 溶液中表现出较低的过电位 ($10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时约为 25mV)。具有位错诱导应变效应的高能表面结构可以防止催化过程中的表面重组。Dr-Pt 还在 20h 的连续测试下显示出高电催化稳定性和结构稳定性, 长期循环后位错保留良好。这项工作强调了环境热冲击在 Pt 纳米粒子内诱导位错以实现更有效的电

催化剂方面的潜力，这可以促进不同缺陷丰富的纳米材料的设计。

图 15-8 的示意图描述了在液氮介质中制备 Dr-Pt 的高温热冲击过程和位错的形成机理。热冲击后， H_2PtCl_6 立即分解为 Pt 和 Cl 原子 [图 15-8 (a)]。由于氯铂酸缺乏热力学稳定的分子结构， H_2PtCl_6 被 PtCl_4 取代。Cl 原子可以形成氯气并逸出。Pt 原子能以超快的速度在碳纳米管上聚集，保温时间只有约 20ms。在晶体化过程中，未晶体化的 Pt 原子与晶体化的 Pt 原子之间产生了结构应力。温度梯度引起的热应力对纳米粒子的原子结构也有显著影响。如图 15-8 (b) 所示，这两种应力共同作用于 Pt 纳米颗粒上，诱发局部塑性变形，并引发位错的形成。极快的冷却速率也导致产生的位错被动力学冻结在纳米颗粒中。富位错引起的应变使 Pt 的 d 带中心向下移动 [图 15-8 (c)]。随着 d 带中心下移，反键 d 态向费米能级移动，并伴随着占位增加，导致金属与反应中间体之间的吸附能减弱。

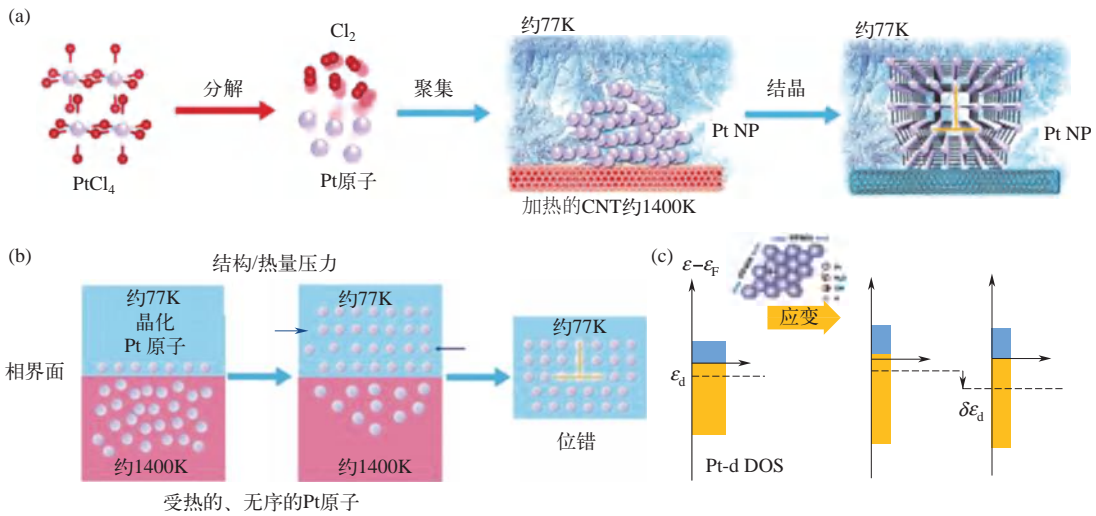


图 15-8 高温热冲击法制备富含位错的铂纳米粒子的示意图

(a) H_2PtCl_6 分解成 Pt 原子和 Cl_2 ，Pt 原子在 CNT 上迅速凝聚并结晶成 Dr-Pt；(b) 结构应力和热应力共同作用在 Pt 纳米颗粒上，引发位错的形成，极快的冷却速率在动力学上冻结了位错；(c) 压缩应变时 Pt 的 d 带结构的变化

Dr-Pt 的典型高分辨率透射电镜 (HRTEM) 图像如图 15-9 (a) 所示。Dr-Pt 的粒径约为 15nm，嵌入图像显示相应的快速傅里叶变换 (FFT) 模式。标有“T”的地方是位错，图 15-9 (b)、(c) 为图 15-9 (a) 的反 FFT (IFFT) 图像，分别与 (110) 和 (011) 平面相关。图 15-9 (d)、(h) 分别为 (110) 和 (011) 平面的几何相位分析 (GPA) 图像。可以看出，位错对粒子引入了显著的应变效应。除了观察到粒子内部的位错，作者还观察到了粒子表面的位错，如图 15-9 (e) ~ (g) 所示，对应于图 15-9 (b)、(c) 中红色和黄色边框标记的区域。位错的原子列用红色和黄色斑点标出。注意，表面位错中额外的半原子平面导致 Pt 纳米颗粒周围晶格的扭曲 [图 15-9 (f)、(g)]。图 15-9 (i) ~ (l) 分别为 Pt 纳米颗粒表面位错所在区域的应变分布和压缩区域 (110) 平面的平面间距。Pt 纳米颗粒的 (110) 平面间距为 0.26 ~ 0.265nm，比理论平面间距 $d_{(011)}=0.276\text{nm}$ 压缩了约 5% ~ 5.8%。

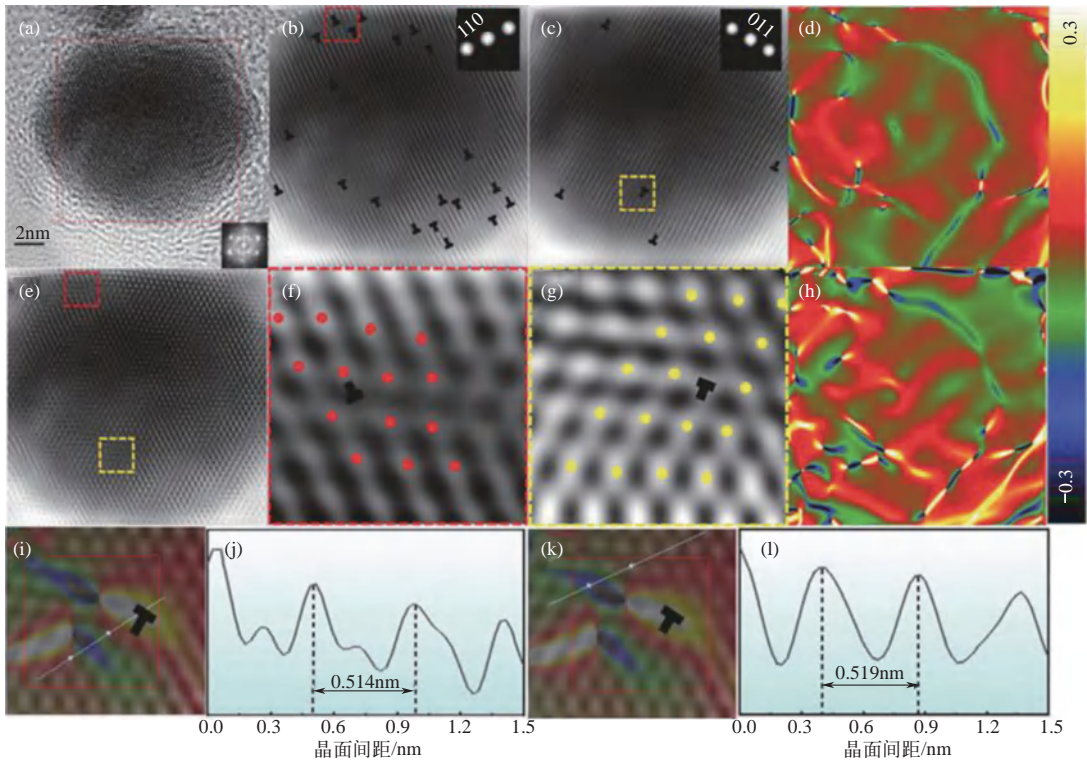


图 15-9 Dr-Pt 纳米粒子的结构表征

(a) Dr-Pt 纳米颗粒的 HRTEM 图像；(b)、(c) Pt 纳米颗粒的 (110) 和 (011) 平面的 IFFT 模式，对应于 (a) 中的正方形区域，分别显示出许多标有“T”的位错；(d)、(h) 应变分布 e_{xx} 和 e_{yy} ，这与 (110) 和 (011) 平面有关；(e) 包含所有平面信息的 (a) 中 Pt 纳米粒子的滤波 IFFT 模式；(f)、(g) 对应于 (e) 中标记的区域的放大区域，包含表面位错，其中原子列用彩色圆圈标记；(i) ~ (l)、(f)、(g) 中表面位错的晶面间距分析（拉伸应变用红色到亮黄色表示，而压缩应变用蓝色表示，由绿色到深蓝色描绘）

(3) 超细非贵金属 FeS_2 纳米粒子 基于元素储量丰富的各种材料，如 MoS_2 ^[94-98]、无定形 MoS_x ^[99,100]、 MoC_2 ^[101]、 MoC_x ^[102]、 MoSe_2 ^[103]、 WS_2 ^[104]、 WC ^[105]、 WSe_2 ^[106]、 CoPS ^[107]、 NiFeO_x ^[108]、 Ni_3S_2 ^[109]、 Ni_2P ^[110]、 NiMoN_x ^[111] 和 NiMo ^[112]，是很有前途的 HER 催化剂。在这些电催化剂中，立方黄铁矿相过渡金属二硫化物，如二硫化铁（黄铁矿， FeS_2 ）正在成为新一代低成本、高活性的替代品^[113]。由于黄铁矿矿物含量丰富， FeS_2 已被作为能量存储和转化应用的催化剂而广泛研究^[114,115]。一项工作表明，在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中使用 FeS_2 薄膜作为催化剂，可以在约 260 mV 过电位下实现 10 mA/cm² 电流密度^[116]。 FeS_2 薄膜是通过硫化反应处理电子束蒸发的 Fe 薄膜合成的。尽管在研究和设计高效且具有成本效益的 HER 催化剂方面取得了进展，但纳米结构催化剂的合成方法仍需要大大改进，以实现催化剂的快速、低成本和可扩展的纳米制造。

由此，作者团队使用从黄铁矿中提取的 FeS_2 粉末和通过改进的 Hummers 方法从石墨中剥离氧化石墨烯薄片作为原料来制备亚稳态的 FeS_2 -RGO 薄膜^[117]。原始黄铁矿矿物如图 15-10 (a) 所示，用锤子打碎矿物后，可获得粒径约 50 μm 的 FeS_2 粉末。为了更好地控制实验中的粒度，制备了商品化的粒径约为 44 μm 的超细 FeS_2 粉体和氧化石墨烯，并以此作为原

料，通过真空过滤后在氩气中 573K 热退火 1h 来制备 FeS_2 -RGO 薄膜 [图 15-10 (b)]。利用所制备的 FeS_2 -RGO 自支撑膜，通过电流诱导热冲击将制备的 FeS_2 -RGO 薄膜直接焦耳加热至高温，在 2470K 下处理约 12ms，原位合成纳米 FeS_2 -RGO。经过热冲击处理后，粒径为 10 ~ 20nm 的 FeS_2 纳米颗粒均匀分布在 RGO 纳米片上 [图 15-10 (c)]。高温下在 RGO 上超快原位形成 FeS_2 纳米颗粒的机制使 FeS_2 粉末在高达 2470K 的快速加热过程中分解为 Fe 和 S 原子，原子在 RGO 基体中扩散，由于 RGO 的不透水性和 RGO 膜的封装效应，Fe 和 S 原子在高温下仍留在 RGO 层之间。当快速冷却发生时，Fe 和 S 原子在 RGO 纳米片基面上的缺陷周围重新成核，并结晶成超细 FeS_2 纳米颗粒。该 FeS_2 -RGO 的 3D 纳米结构有助于保持嵌入 RGO 纳米片中的 FeS_2 纳米颗粒的良好机械集成和快速电子传输。高温热冲击法能够以超快速、经济高效且可扩展的方法原位合成亚稳态 FeS_2 纳米颗粒。受益于超细的 FeS_2 纳米颗粒和坚固的 FeS_2 -RGO 3D 结构，合成的纳米 FeS_2 -RGO 表现出卓越的 HER 电催化性能，在 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中仅 139 mV 过电位即可实现 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度，且能够长期运行，这些结果是文献中报道的最活跃的非贵金属 HER 电催化剂之一。卓越的电催化活性可归因于超细纳米颗粒的化学成分和结构，以及它们与 RGO 的强大相互作用。这种简便的高温热冲击合成策略可以应用于其他过渡金属二元、三元或多组分化合物和合金，从而激发新的途径

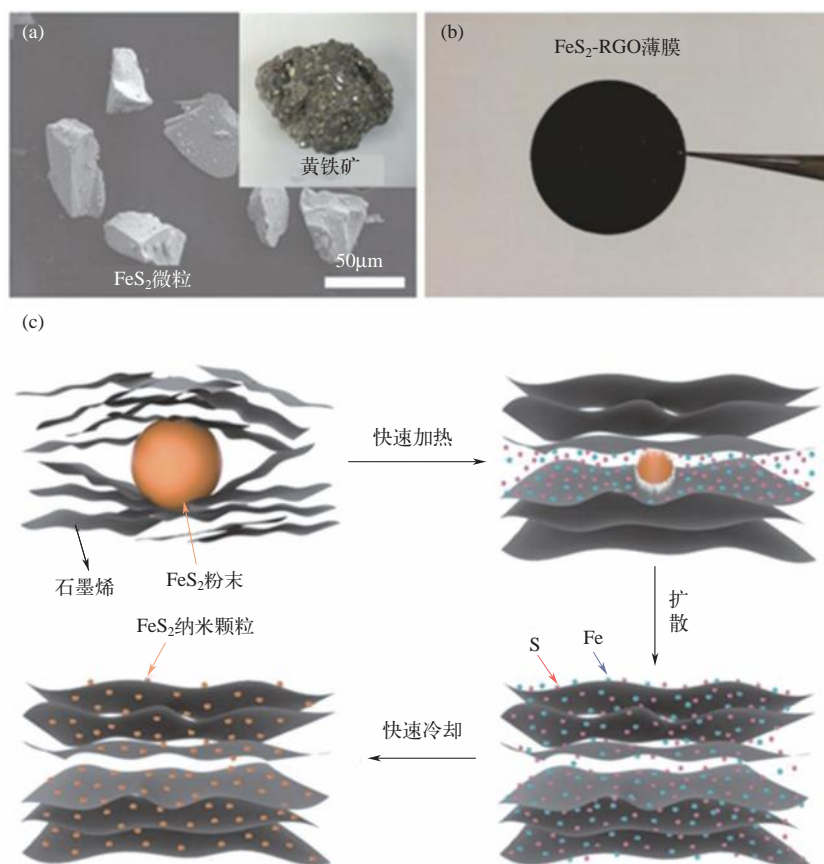


图 15-10 (a) 从黄铁矿中破碎的 FeS_2 粉末的 FESEM 图像，插图所示为原始的黄铁矿；(b) 制备的 FeS_2 -RGO 薄膜的照片；(c) 矿物超快原位转化为催化剂纳米颗粒的示意图

来开发用于各种可扩展能量转化应用的高活性、储量丰富的催化剂。

15.3.3 / 亚稳态 H_2O_2 电氧化催化剂

除碱性直接醇燃料电池外，直接双氧水燃料电池（DPPFC）利用双氧水（ H_2O_2 ）作为阳极的廉价燃料和阴极的氧化剂，大大降低了成本，提高了 DPPFC 的可行性^[118]。过氧化氢具有比替代燃料更快的双电子转移动力学特性，并且在电氧化过程中没有有毒中间体或副产物。此外，阳极电极处的电氧化产生氧气有利于厌氧操作环境，例如水下电源。因此，研究用于过氧化氢电氧化的高性能催化剂材料在电化学催化领域受到了极大的关注。

最近，已经研究了各种类型的贵金属催化剂用于高效电氧化 H_2O_2 ，如铂（Pt）、钯（Pd）、金（Au）、银（Ag）及其合金^[119-122]。然而，这些贵金属固有的稀缺性和昂贵的价格限制了它们的广泛应用。作为低成本的替代品，一些过渡金属，如钴（Co）和镍（Ni），已被探索作为 H_2O_2 电氧化的催化剂。这些金属在未开发状态下相对较低的催化性能限制了它们在电催化领域的应用，亚稳态的纳米结构可以提供更高的比表面积并暴露更多的活性位点以进行有效的电催化，这在对纳米颗粒、纳米片、纳米棒、纳米带和纳米线的研究中得到了体现。然而，电极纳米结构中黏合剂的存在降低了导电性并阻断了一些催化活性位点，导致性能不佳。黏合剂会在电催化反应过程中逐渐降解，导致活性材料从电极上分离。因此，在高导电性基体上设计一种高电活性表面积的纳米结构而不使用非活性黏合剂是高效 H_2O_2 电氧化的理想选择。

承载纳米粒子的碳基体，如碳纳米管和石墨烯，已被广泛报道用于高性能能源应用。作者团队通过高温热冲击处理，在 2370K 的高温下超快速处理 60ms，模拟图见图 15-11，将粒径约为 $2\mu\text{m}$ 的 Ni 微粒在独立的还原氧化石墨烯（RGO）膜中转化为粒径约 75nm 的纳米颗粒^[123]。处理后，Ni 纳米颗粒被包裹在几层碳中，并均匀地锚定在 RGO 纳米片的表面（nano-Ni@C/RGO）。薄的碳包覆纳米 Ni 颗粒在碳壳上具有高度暴露的催化位点，提高了电荷转移能力，大大提高了过氧化氢的电氧化性能。良好的碳涂层保护 Ni 纳米颗粒在氧气生成过程中免受不稳定气泡的影响。碳包覆的 Ni 纳米颗粒与 RGO 纳米片之间的强键合导致了优异的催化稳定性，从而比初始 Ni 微粒/RGO 复合电极（micro-Ni/RGO）具有更好的电催化性能。

15.3.4 / 亚稳态醇氧化催化剂

高温热冲击能够驱动快速加热和淬火过程，为原子在稳态下的运动和重排提供能量屏障，诱导产生缺陷和更高能量状态的氧原子，即形成亚稳态结构。作者团队提出用高温热冲击法在碳布上快速合成包覆有超薄碳层的高分散氧化镍（NiO）纳米颗粒（NiO@C/CC），该合成材料具有丰富的氧空位和高价态 Ni 物种，合成路线如图 15-12 所示^[124]。通过富氧空位、高浓度 Ni^{3+} 以及超薄碳层之间的协同作用，结合 NiO@C 电子结构优化的优势，所制备的 NiO@C/CC 表现出优异的电催化活性和稳定性，可用于醇类的电氧化，包括甲醇、乙醇和乙二醇。

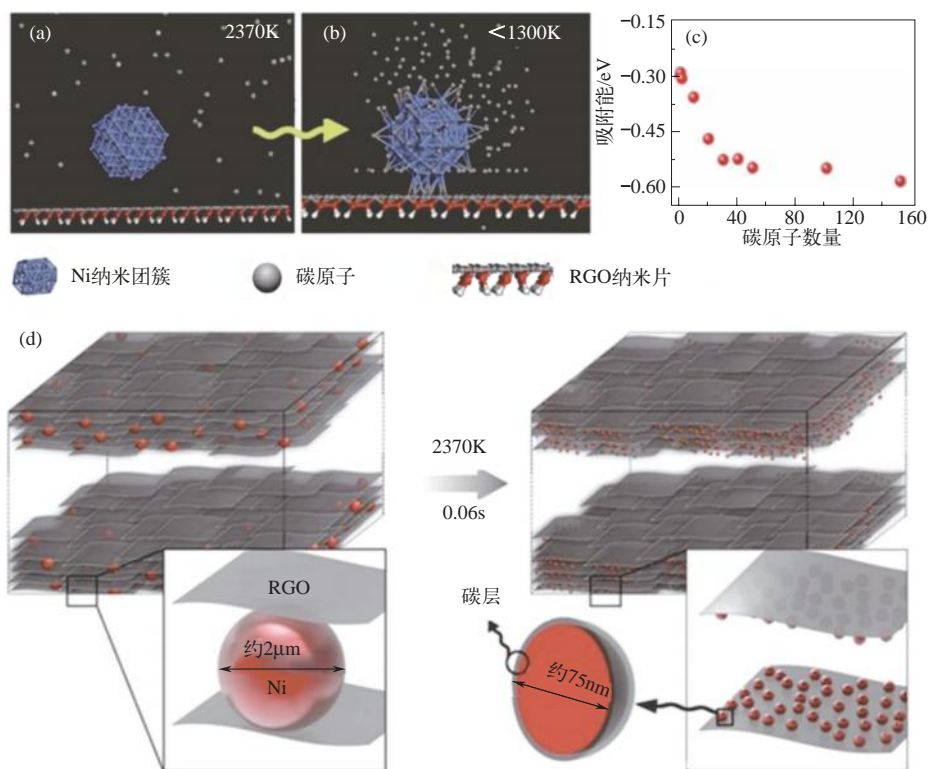


图 15-11 Ni 纳米颗粒表面碳层形成的模拟

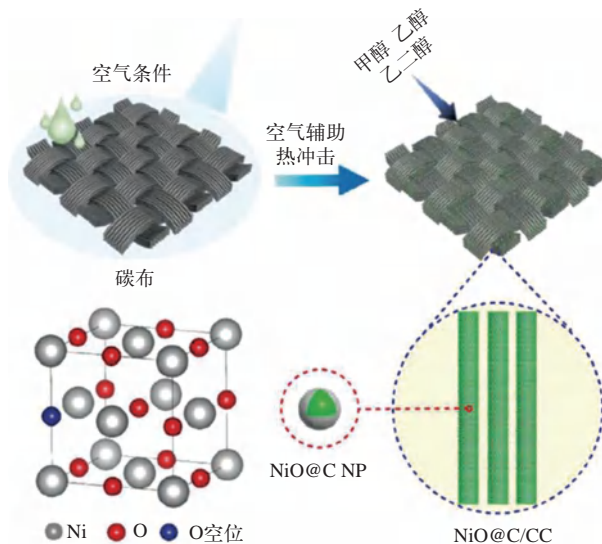


图 15-12 NiO@C/C 的合成路线示意图

高度分散的 NiO@C NP 通过空气辅助热冲击 (ATS) 技术在碳布基材上原位制造

15.3.5 / 亚稳态锂离子电池负极材料

锂离子电池因能量密度高、循环稳定性好而被广泛应用于能量储存方面^[125-129]。但与燃油汽车汽油机加油时间相比，其充电时间过长成为电动汽车进一步广泛应用的主要障碍^[130,131]。因此，快速充电技术的发展已成为必然趋势。石墨具有优异的 Li^+ 脱嵌可逆性、高比容量（ $372\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ）和高导电性，是锂离子电池最合适的负极材料^[132-135]。然而，石墨的快速充电能力受到了锂离子在石墨层间的缓慢动力学和界面反应的限制，这阻碍了锂离子电池的充电速率^[136,137]。

为了提高锂离子电池的快速充电能力，国内外学者报道了一系列的策略，包括孔隙工程^[138,139]和石墨扩展^[140]来缩短 Li^+ 的扩散路径，或表面掺杂^[141-143]来改变电负性，提高 Li^+ 的吸引能力。这些策略可以提高石墨阳极的倍率性能。然而，它们也不可避免地会破坏石墨的结构，降低石墨密度，且制造过程烦琐，限制了大规模的实际应用^[144]。因此，探索一种既能提高石墨的倍率性能又能简化生产工艺的新策略是十分必要的。

因此，作者提出了一种在约60s内，采用高温热冲击方法将废旧的石墨转化为具有优越倍率性能的富缺陷再生石墨的策略^[145]。石墨在反复充放电过程中产生的大量缺陷会对其分层结构造成严重的破坏，而产生的缺陷可以通过缺陷工程进行利用^[146]，使再生石墨具有出色的高倍率性能。如图15-13所示，回收后的废旧石墨（RG）一般采用管式炉进行长时间的加热生产，缺陷较少。而在非平衡的高温热冲击过程中，通过超快加热和冷却，恢复了石墨原有的层状结构，且保留了原废旧石墨的部分缺陷，形成一种亚稳态富缺陷的废旧回收石墨（DRG），这促进了热力学相变，加速了 Li^+ 扩散动力学。同时，在高温热冲击过程中，锂和铜资源也可以一次回收。相应地，再生石墨在2C的高电流密度下的充电容量为 $323\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ，优于商用石墨（ $120\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ）。本工作为石墨的超快回收与再生和进一步利用以及从原子层面缺陷工程设计高性能电池电极材料提供了一种创新策略。

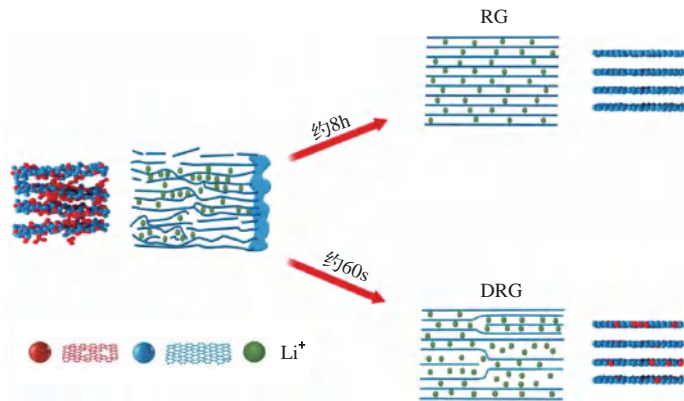


图 15-13 RG 和 DRG 形成过程示意图

15.3.6 / 亚稳态锂离子电池正极材料

锂离子电池目前已经被广泛应用于电子产品、电动汽车以及大型储能系统。随着市场的

蓬勃发展，面向更高能量密度以及更低成本的锂离子电池的需求迫在眉睫^[147]。在锂离子的电池实际应用中，正极材料在整个电池的成本以及能量密度中占据核心地位。目前，已经开发了不同种类的正极材料，包括 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、三元层状材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 和富锂层状材料 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)^[148]。通常这些正极材料是通过不同方法制备的，包括固相、溶胶-凝胶、共沉淀、燃烧和喷雾干燥方法^[149]。所有这些方法都需要相应的热处理去得到良好的晶型。然而传统的合成方法总是要经历一个缓慢的升温过程，涉及复杂的多步骤反应过程和迟缓的反应动力学，导致能耗高，时间长^[150]。

作者团队报道了利用超快速的高温热冲击策略通过非平衡反应合成正极材料^[151]。在这个过程中，高的升温速率（约 $10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ）、高的煅烧温度、高的冷却速率（ $10^3 \sim 10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ）以及快速反应动力学可以同时实现 [图 15-14 (a)]。与需要长时间热处理和多步反应的传统合成方法相比，高温热冲击法的非平衡特征使得整个过程呈现一步反应机制并且在数秒内就可以合成正极材料 [图 15-14 (b)]。此外，非平衡过程倾向于引入氧空位并形成小颗粒，这对提高正极材料的电化学性能是有益的。利用这种方法，合成了典型的正极材料，包括锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂和富锂层状氧化物/氧化镍异质结构材料，并表现出优异的电化学性能。

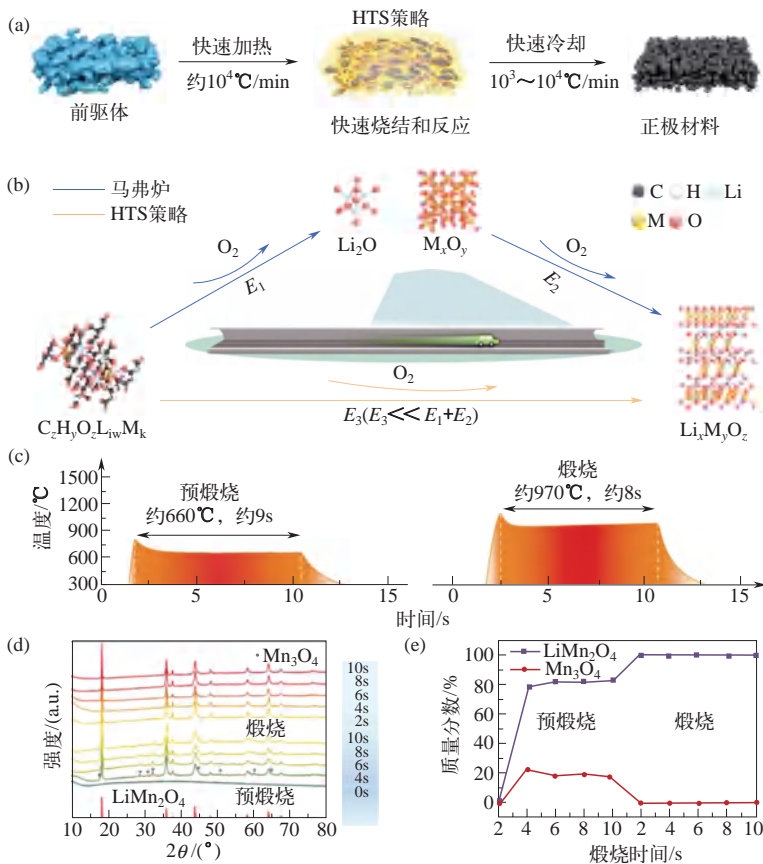


图 15-14 (a) 高温热冲击合成正极材料示意图；(b) 高温热冲击与常规合成方法的反应路径比较；
(c) 高温热冲击过程温度曲线；(d) 高温热冲击过程中 LiMn_2O_4 前驱体的 XRD 谱演变；
(e) 对相应 XRD 数据进行 Rietveld 精修得到的不同相的质量分数进行定量分析

为了证明高温热冲击的应用性，合成了一种典型的正极材料 LiMn_2O_4 。具体来说，首先通过典型的燃烧法制备了正极材料的前驱体，然后通过高温热冲击工艺煅烧形成 LiMn_2O_4 正极材料。在高温热冲击的过程中，采用预煅烧工艺，在约 660°C 下 9s 内去除前驱体中的有机成分，然后在约 970°C 下 8s 内煅烧产生最终产物 LiMn_2O_4 [图 15-14 (c)]。整个过程合成速率极快并且伴随着可以忽略不计的升温 and 冷却阶段。

用 X 射线衍射 (XRD) 来显示高温热冲击过程中的结构演变 [图 15-14 (d)、(e)]。在煅烧前，前驱体没有相应的 XRD 衍射峰，表明了其以无定型的形式存在。在预煅烧时间仅为 4s 时， LiMn_2O_4 主相已经形成。当然在这个过程中也存在少量的 Mn_3O_4 相，这主要是因为预煅烧过程中有机组分气体释放导致的不充分反应。一直持续到 10s，除 LiMn_2O_4 的含量略有增加外并无其他变化。此外，由于其无定型的形式，这里并没有观察到 Li_2O 的衍射峰。在煅烧过程中， Mn_3O_4 的衍射峰在 2s 后迅速消失，形成了纯 LiMn_2O_4 相。这些结果表明，正极材料的前驱体可以在数秒内直接转化为相应的正极材料，并且不需要像传统方法经常发生复杂的多步反应。因此，高温热冲击法合成实际上实现了正极材料的一步反应形成过程。高温热冲击法和传统合成方法在形成机制上的差异在于不同的反应动力学。在传统方法中，采用低的升温速率，导致缓慢的反应动力学和多步骤的反应过程。相反，高温热冲击法经历了一个超高的升温速率和非平衡反应过程，避免了低温反应。因此，可以实现快速反应动力学并且通过一步反应快速形成所设计的正极材料。

应用第一性原理计算来深入了解 LiMn_2O_4 在高温热冲击和传统合成过程中的形成机制的差异。对于传统的合成方法，存在着一个两步的反应过程。在第 1 步中，前驱体被转化为中间产物，其中包括 Li_2O 和 Mn_3O_4 。在这个过程中， ΔG 在整个温度范围内是负的，表明是自发反应 [图 15-15 (a)、(c)]。而在第 2 步中，随着温度的升高， ΔG 由正转负，其中 Li_2O 和 Mn_3O_4 被转变成 LiMn_2O_4 。有趣的是，在第 2 步中显示了一个临界温度 (T_c)，表明一旦温度达到 T_c ，反应将不可逆地进行 [图 15-15 (b)、(c)]。在传统合成中， $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速

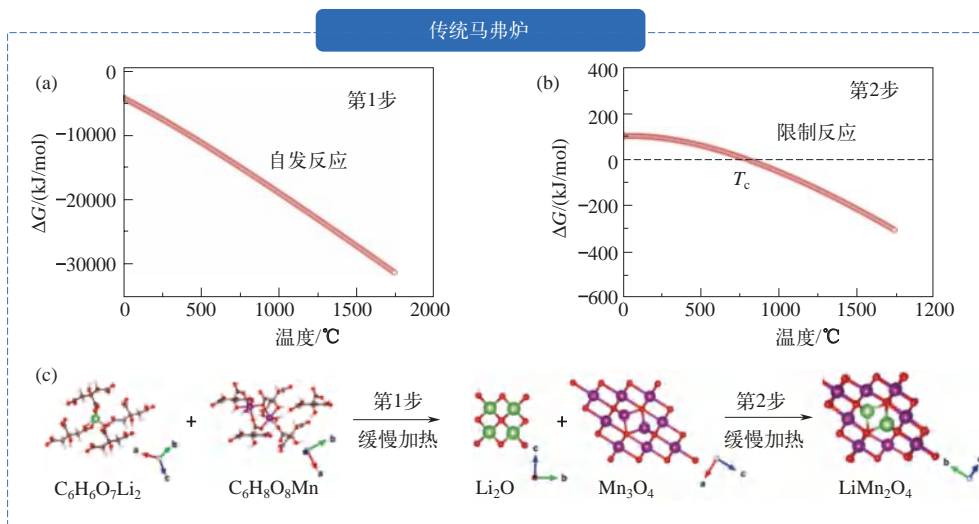


图 15-15

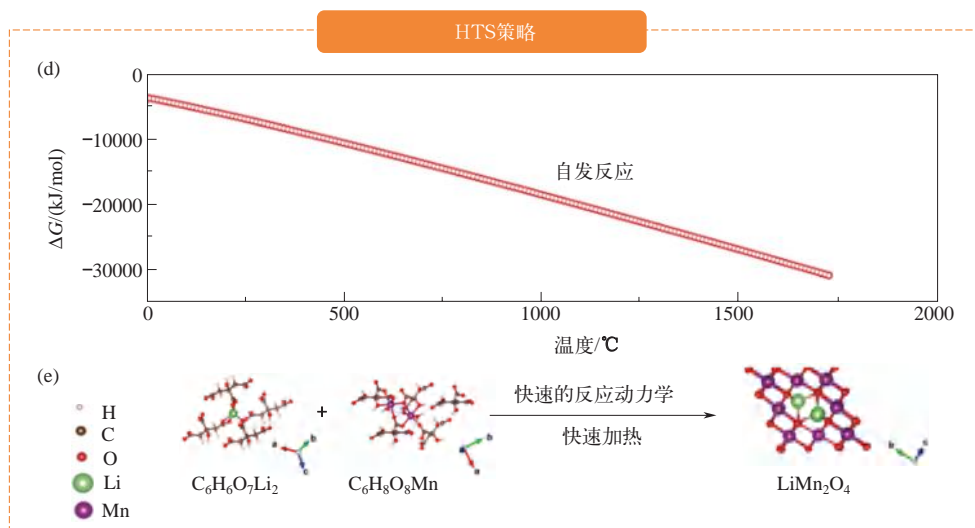
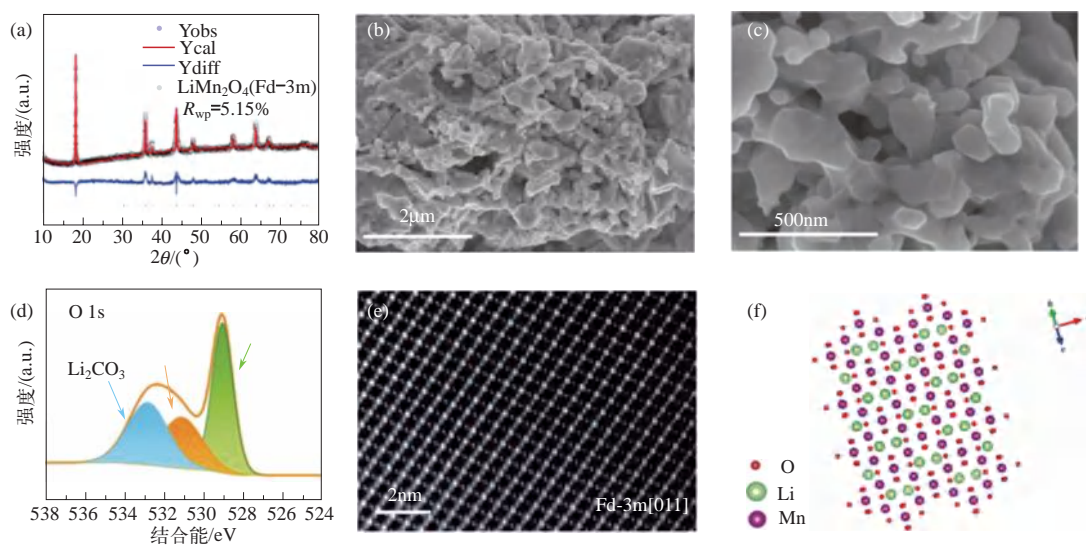


图 15-15 高温热冲击和传统工艺中 LiMn_2O_4 形成过程的第一性原理计算

度经常被使用，因此需要很长时间才能达到 T_c 以形成 LiMn_2O_4 。相反，在高温热冲击的过程中， ΔG 保持为负值，这意味着其是自发反应 [图 15-15 (d)、(e)]。基于高温热冲击过程中快速升温所引起的超快动力学，前驱体可以在很短的时间内直接转化为 LiMn_2O_4 并且没有中间反应。这与上面的实验结果是一致的。

高温热冲击合成的 LiMn_2O_4 的电化学性能也被详细地评估。 LiMn_2O_4 展示了 $116.9\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的初始放电容量并且伴随着 88.2% 的首次库仑效率 [图 15-16 (g)]。此外，在 1C 倍率下经过 100 圈循环， LiMn_2O_4 仍然展示出 82.5% 的容量保持率，这与之前报道的 LiMn_2O_4 的循环性能是相似的 [图 15-16 (h)]。更进一步，材料的倍率性能也被展示，5C 时材料的容量高达 $78.9\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ，优于之前报道的纯 LiMn_2O_4 正极材料 [图 15-16 (i)]。优异的倍率性能归结于 Li^+ 的三维扩散通道、氧空位和小颗粒的形貌。



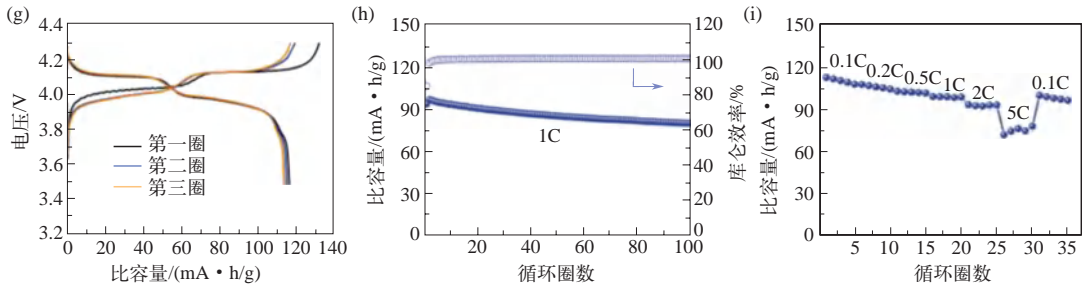


图 15-16 高温热冲击法制备 LiCoO_2 的结构表征和电化学性能

(a) XRD 图; (b)、(c) SEM 图; (d) XPS 谱; (e) STEM 图; (f) 对应的原子模式;
(g) 3.5 ~ 4V 内 0.1C 充放电曲线; (h) 1C 下循环性能; (i) 倍率性能

此外, 为了进一步阐释高温热冲击策略的通用性, 还成功合成了 LiCoO_2 和 LiFePO_4 。与 LiMn_2O_4 类似, 合成的 LiCoO_2 也具有良好的晶体结构并且具有超小的颗粒尺寸和丰富的氧空位 [图 15-17 (a) ~ (c)]。得益于这些独特的结构, 高温热冲击合成的 LiCoO_2 表现出优异的循环稳定性和出色的倍率性能 [图 15-17 (d) ~ (f)]。除了过渡金属氧化物, 通过高温热冲击工艺还制备了磷酸铁锂, 其具有良好的晶体结构以及电化学性能。

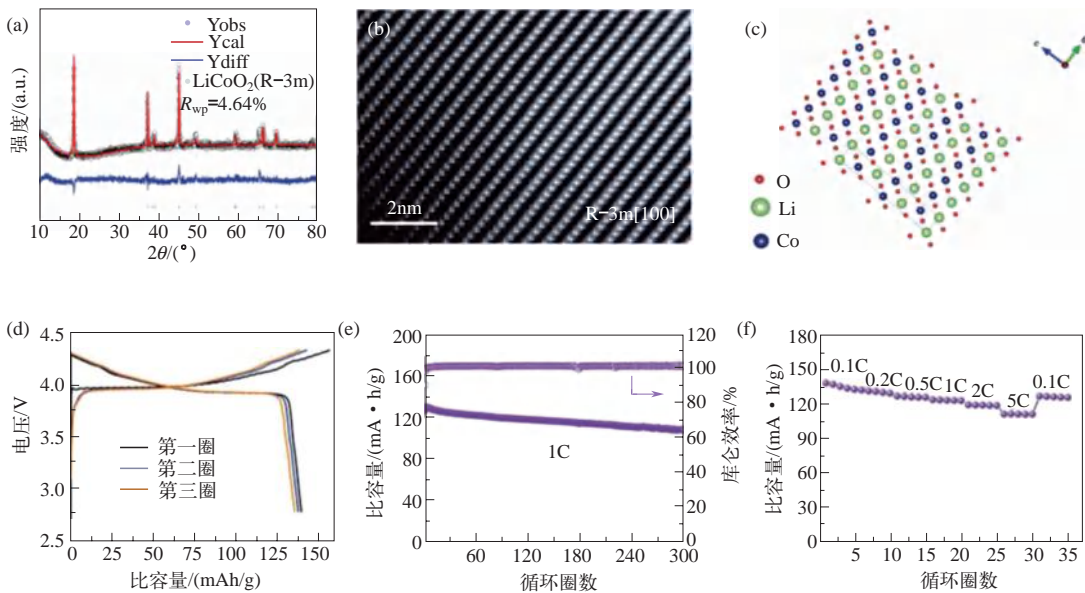


图 15-17 高温热冲击法制备 LiMn_2O_4 的结构表征和电化学性能

(a) XRD 图; (b)、(c) SEM 图; (d) XPS 谱; (e) STEM 图; (f) 对应的原子模式

15.3.7 亚稳态活性炭材料

超级电容器是一种基于在电极 / 电解质界面上快速积累 / 释放载流子的大功率储能装置 [152-157]。活性多孔炭因高比表面积、高导电性、良好的循环稳定性和生态友好性被广泛应用于双电层电容器中 [158-163]。此外, 生物质衍生的多孔碳因成本低廉受到越来越多的关注 [164-167]。

水果和蔬菜皮、废木屑、动物骨头、核桃壳、椰壳等自然材料被用作制备活性多孔炭的前驱体^[168-171]。其中，椰壳的结构疏松，含碳量高，是制备活性多孔炭的优质原料。通常情况下，活性多孔炭是基于碳化-活化的组合策略制备的，由于有机物在高温碱性介质中容易分解，因此可以得到大孔碳^[172-175]。为了制备更好的活性多孔炭，将部分碳原子替换为杂原子（B, N, P, S），可以显著改变碳材料的内部和表面电荷性质，使活性多孔炭具有优良的物理和化学性质，如高导电性、稳健的循环稳定性等^[176-184]。在这项工作中，作者首次报道了用高温热冲击工艺超快制备活性多孔炭。图 15-18 比较了 HTS-KOH 活化与传统 KOH 活化的活性多孔炭的形成过程。通常，活化过程发生在管式炉的加热过程中。在传统的管式炉热处理过程中，KOH 会慢慢融化成小液滴。由于活化时间长，反应沿体系吉布斯自由能降低的方向进行，小液滴凝结成大液滴，进而促进碳与 KOH 之间的反应形成大而不均匀的孔隙。在作者提出的高温热冲击方法中，由于超快的加热和淬火过程，碳更容易与 KOH 相互作用，产生了具有理想孔隙结构和高比面积的活性多孔炭。因此，基于高温热冲击活性多孔炭的超级电容器在 EMIMBF₄ 离子液体中表现出 25W·h/kg 的高能量密度，优于商用活性多孔炭。

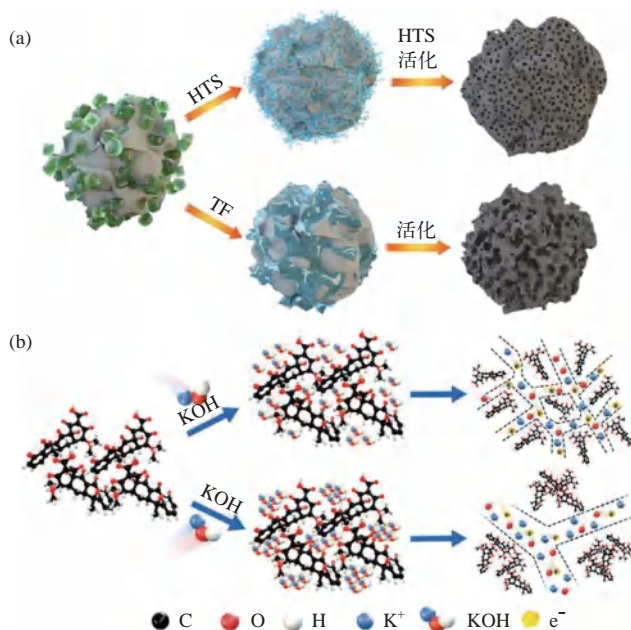


图 15-18 (a) HTS-KOH、管式炉-KOH 活化多孔活性炭形成机理示意图；
(b) 不同加热方式下 KOH 的聚集形态不同

15.4

亚稳态材料展望与未来

综上所述，作者系统分析和总结了利用非平衡制备策略尤其是高温热冲击方法合成亚稳态纳米材料的研究进展。基于亚稳态材料在纳米尺度上的具体分类，介绍了亚稳态纳米材料的非平衡制备方法以及该材料在能量转化和存储中的应用。通过对以上内容的整理和总结，

可以明确该领域的研究和发展现状，为亚稳态纳米材料的高效合理设计提供参考。首先根据实际需求对材料结构进行初步设计和优化，然后采用适当的制备方法来实现，以减少整个过程中的随机性和不确定性。未来，通过非平衡制备策略合成亚稳态功能纳米材料将会有很大的进步和进一步发展，以解决亚稳态纳米材料在设计、制备和应用方面的问题。

① 有必要开发更多类型的亚稳态纳米材料。为了实现上述目标，需要更有效、可控的精确制备亚稳态纳米材料的方法。由于目前的非平衡制备技术是基于瞬态和高能条件，通过外部施加高能量来驱动前驱体的分解或反应，因此制备的纳米材料的形貌大多局限于球形纳米颗粒或纳米晶。亚稳态纳米材料的形貌比较简单，这在一定程度上限制了进一步优化和修饰的空间。因此，扩大亚稳态纳米材料的形貌也是未来研究的关键问题，这取决于制备方法的进一步改进和创新。对于亚稳态新相的合成，比较具有挑战性的一个方面是相对单一的合成路线和晶相类型。用目前的方法很难得到某些元素的亚稳相（特别是 Pd 和 Pt）和其他一些复杂的亚稳相（如 HCP），这为今后的研究指明了方向。此外，由于亚稳相往往与普通晶相混合，获得高产率和高质量的亚稳态纳米材料是另一个艰巨的挑战。提高亚稳态纳米材料的收率和纯度对其后续应用至关重要。

② 非平衡制备过程非常快，亚稳态纳米材料的形成过程机理尚不清楚，需要更先进的表征技术或研究方法跟踪观察合成过程和生长动力学，才能对非平衡制备技术有更深入的了解。

③ 亚稳态纳米材料处于非平衡态的高能相，容易转化为平衡态的低能相，影响亚稳态纳米材料原有的高催化活性。因此，亚稳态纳米材料的不稳定性将阻碍材料性能的进一步提高和实际应用。在开发更多非平衡策略以设计和制备更新颖的亚稳态纳米材料的同时，如何将亚稳态锚定在纳米材料表面或内部，对长期保持材料的高性能具有重要意义，这是一项艰巨的挑战。

参考文献



作者简介

陈亚楠，天津大学“英才计划”特聘研究员，博士生导师，清华大学“卓越学者”，中国科协青年人才托举项目入选者。主要从事新材料制备及其在新能源领域的应用，研究方向为：高温热冲击技术（HTS）、纳米材料超快速合成（纳米制造）、亚稳态材料宏量制备、能源存储（锂/钠离子电池）、能源转换（绿氢及燃料电池）。现已在 *Nature Energy*、*Adv. Mater.*、*Nature Comm.*、*Science Advances*、*JACS* 等影响力期刊上发表研究论文 100 余篇，论文引用近 7000 次，多篇论文入选高被引论文。申请美国专利 4 项，国内专利 10 余项，专利转化 2 项（转化金额 360 万元）。承担国家自然科学基金“173 计划”、重大研究计划、国家自然科学基金面上项目、中国科协青年人才托举项目、天津市青年人才托举项目、企业产学研项目等多项课题。担任国家自然科学基金、瑞士科学基金、中国科协青年托举项目、科技奖励、工信部创新创业大赛等评审专家。

第 16 章

聚合物超分子手性聚集体材料

张 伟 马亚飞 程笑笑

16.1

聚合物超分子手性聚集体材料的研究背景

手性是自然界和生命体的基本属性，在自然界中广泛存在^[1]，从不同层次来说，从亚原子尺度的中微子到分子层次的手性分子，到纳米尺度的生物大分子和手性组装体，再到微米尺度甚至宏观尺度的生物组织结构，最后到光年尺度的遥远星系都具有手性特征（图 16-1）。通常情况下，生命体系中的手性分子很难直接来实现其功能，多数是通过形成手性聚集体来实现其生理功能，如糖类分子形成的 DNA、RNA 双螺旋结构，多肽分子形成的螺旋结构等。除了生命体系外，超分子手性聚集体已在手性识别、不对称催化、手性拆分、手性发光材料、光伏器件等领域展现了应用价值。因此，研究具有可控超分子手性特征的聚集体材料不仅对理解生命过程具有重要意义，而且对制备新型功能材料具有重要的价值。

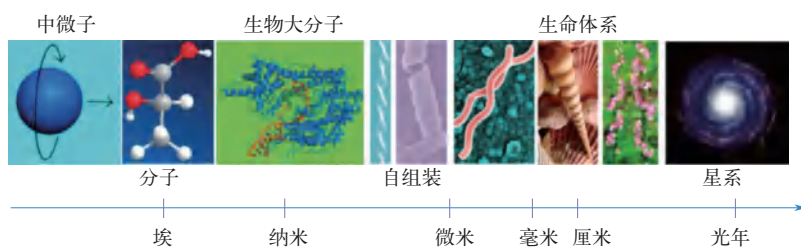


图 16-1 自然界中不同尺度下的手性现象^[1]

1978 年，Lehn 首次提出“超分子”的概念，超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成的分子聚集体的化学。也就是说，超分子化学可以表述为“分子之外的化学”，分子间的相互作用是超分子化学的核心。超分子的概念让科学家们意识到，最小的基本功能单位不再是分

子而是超分子，通过超分子组装形成的聚集体具有复杂但有序的结构，并保持一定的完整性，具有特定的微/宏观结构特征，从而可以更好地实现物理化学功能。将手性特征和超分子聚集体相结合，在一定条件下可形成手性超分子结构。超分子手性体现的是由构筑单元通过分子间非共价相互作用形成的有序聚集体的手性，通常表现出螺旋结构排列。这种结构使得原本具有手性的分子或发色团的手性光学特征能够被非线性放大，甚至使原本非手性的分子或发色团通过聚集形式表现出手性特征。由于超分子结构是由弱的非共价键相互作用而维持的，因此可以通过改变外部刺激（例如 pH 值、温度、光和溶剂等）进行合理地调控超分子手性聚集体的手性特征。

根据超分子组装过程中是否涉及手性单元，超分子手性组装体的构建方式大致可分为以下几种：

①“手性+手性”，其是指仅使用手性单元形成有序的超分子结构，这种结构表现出超越单个手性分子的新颖手性特性；

②“手性+非手性”，其是指非手性单元和手性单元共同组装形成有序的超分子结构，非手性组装单元在手性环境中被诱导显示手性信号；

③“非手性+非手性”，其是指非手性单元通过自发的对称性破缺而组装形成有序的超分子结构，这种结构通过自身构型或构象转变表现出手性特征。

同时，手性放大在自然界的生命体系的进化过程中起着非常重要的作用。在聚合物体系中同样存在着两个经典的手性放大案例：“将军与士兵”原则和“大多数”原则。在系统、深入地研究了动态螺旋聚异氰酸酯体系之后，Green 教授等在 20 世纪末开创性地提出了这两个原则，对此后的科学研究产生了重要影响^[2]。“将军与士兵”原则是指在动态螺旋链中少量的手性单元诱导大量的非手性单元形成相同螺旋方向的手性结构；“大多数”原则是指在动态螺旋链中少数的手性单元服从多数手性单元的螺旋行为。此后，这两个原则被广泛用于其他聚合物和超分子螺旋体系^[3]。

在聚合物体系中，手性也可以表达在不同层次和尺度上，其可来源于分子的不对称构型和构象，也可来源于多个分子的不对称堆积，在聚合物体系中按照尺度大小通常可分为四个结构层次^[4,5]。一级手性结构是指原子的不对称构型；二级手性结构是由整个聚合物链的螺旋构象所产生的手性；三级手性结构是相手性，主要是通过分子间非共价键相互作用而产生的超分子聚集体或液晶结构的手性；四级手性结构是由二级或三级手性结构间进一步作用而得到的更高级、更复杂的手性结构（图 16-2）。手性结构的级别越高，整个体系的手性转移机制

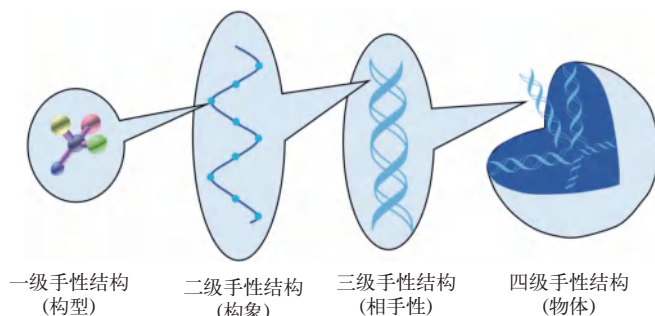


图 16-2 手性聚合物组装体中的四级手性结构^[5]

越复杂，因此相应的研究越困难。对于高分子体系而言，目前对手性的研究主要集中在二级螺旋构象手性和由高分子构建的三级超分子或液晶结构手性的领域。尽管目前已经报道了许多精致巧妙的构筑超分子手性结构的方法，但在开发通用的策略以实现高效的手性组装、手性放大、手性转移、手性记忆，甚至聚合物手性光学器件方面仍然面临一些挑战。

手性聚合物作为手性材料的重要组成部分，以其独特的光、电、磁、力学、分子识别和不对称催化等特性，在生物、医学、通信、信息和国防等领域具有广泛的应用前景^[6]。然而，与成熟的手性小分子不对称合成相比，形成结构良好的手性聚合物的潜在机制特别复杂，对其研究仍处于初级阶段。聚合物体系中的超分子手性结构比小分子的组装体系更复杂，其非对称结构单元可以是高分子骨架或具有非共价键相互作用的官能团。随着聚合物超分子手性领域的研究快速发展，研究人员在聚合物体系中发现了一些小分子体系中所不具有的令人兴奋的新成果和新现象（图 16-3）。

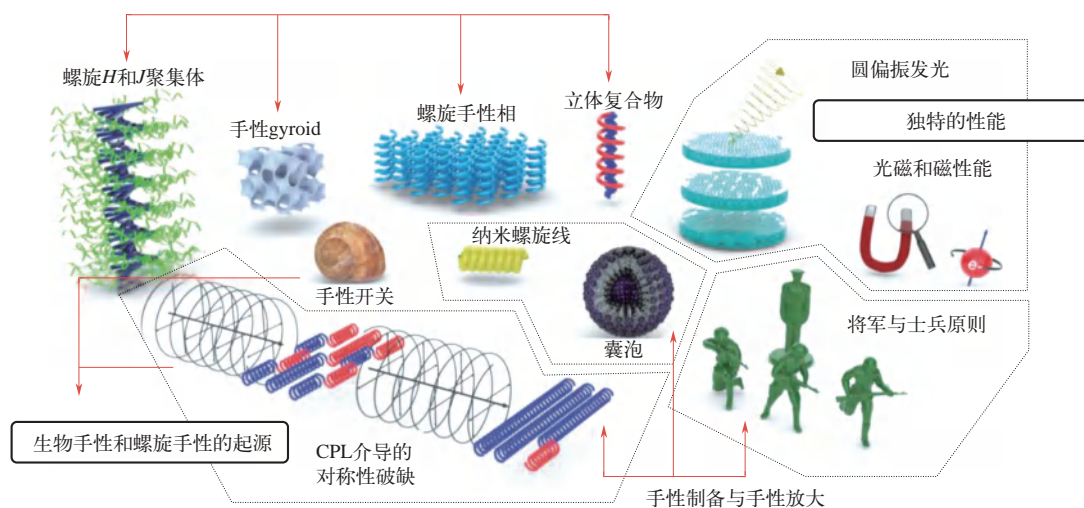


图 16-3 聚合物体系中手性构建及其独特的性能^[6]

16.2

聚合物超分子手性聚集体材料的研究进展与前沿动态

16.2.1

基于手性聚合物构建聚合物超分子手性聚集体

手性从手性中心向聚集体或组装体的转移广泛存在于分子自组装过程中，而在聚合物体系中，从手性聚合物出发通过组装方式形成手性聚集体是获得聚合物超分子手性聚集体的主要方式。根据组装的方式不同一般可分为两种不同的策略，包括聚合后组装策略和聚合诱导自组装策略（图 16-4）^[7]。两种策略都是通过本征手性构筑单元的手性放大过程而自下而上地合成聚合物超分子手性聚集体。

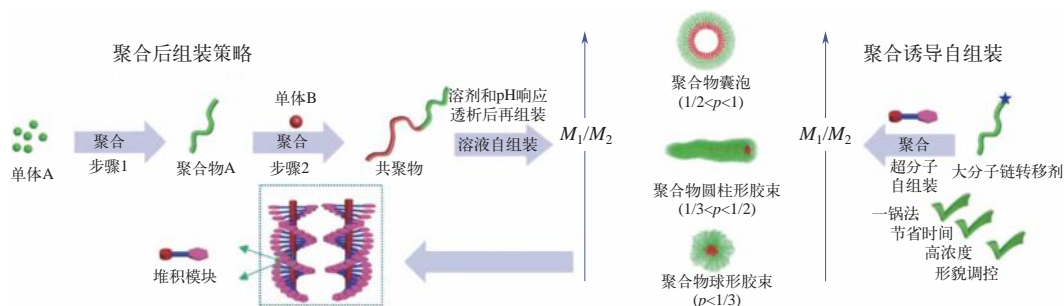


图 16-4 传统的聚合后组装策略和聚合诱导自组装策略^[7]

主链或侧链中含有手性中心的聚合物可以通过后组装策略实现从分子手性到超分子再到相或聚集体手性的转移和放大，从而构建聚合物超分子手性聚集体。相较于小分子自组装，大分子的自组装具有更大组装尺度范围、更多的组分结构和更好的稳定性，也因此具有更多有趣的性质，被广泛用于生物医药、催化剂、生物材料等领域^[8]。在利用传统聚合后组装策略构筑手性结构的过程中，研究方向主要集中于嵌段共聚物的本体组装或者溶液组装。在本体状态下，聚合物的两嵌段互不相容，嵌段共聚物发生微相分离从而形成两相结构，这种相结构随着嵌段比例或者外界条件的改变可以是双连续相、体心立方球堆积结构、片层结构等。将手性因素引入本体组装中会促使嵌段共聚物在发生组装时处于不对称的手性环境，会诱导形成新的手性相结构，如螺旋结构。

溶液状态下聚合物的组装相对于本体组装要复杂很多，其常用的策略为聚合后组合法，一般是先合成得到相应的聚合物，然后利用聚合物在选择性溶剂中的溶解度变化实现直接聚集组装。进行后组装的聚合物可以是均聚物，也可以是两亲性嵌段共聚物，但均聚物在混合溶剂中进行后组装一般只能获得球形和不规则的聚集体，而两亲性嵌段共聚物则可以获得形貌丰富的组装体，因此对于嵌段共聚物的后组装的研究最为广泛。聚合后组装中常用的方法有直接溶解法和共溶剂法，其中共溶剂法是最常用的方法，其一般过程是先将聚合物溶解在良溶剂中，然后再逐渐加入不良溶剂，不良溶剂的加入会使溶剂化作用不断地发生变化，聚合物由于疏溶剂性而逐渐聚集形成形貌各异的组装体。如果参与组装的是嵌段共聚物，则两亲性链段在溶液中发生微相分离，疏溶剂段相互聚集形成组装体的核，亲溶剂段则溶解在溶剂中形成组装体的壳，同时也起到稳定组装体系的作用。利用嵌段共聚物在选择性溶剂中组装可以制备具有温度响应、光响应、药物运输的功能性纳米粒子^[9]。

将手性引入到嵌段共聚物之中会使体系发生更有趣的组装行为，但是实现聚合物超分子手性聚集体的精准及大规模制备仍然具有挑战性，目前还没有成熟的技术和方法，远不能满足理论基础研究和潜在应用探索的需要。而手性嵌段共聚物进行后组装的过程中，手性可以发生从分子手性到大分子手性，再到超分子手性和聚集体手性的多层次转移过程。通常来说，高层级手性是由低层级手性决定的，因此，不同层级之间的手性具有不可分割的内在联系。在这种情况下，利用低层级手性的嵌段共聚物的后组装可以制备具有高层级形貌和手性特征的聚合物超分子手性组装体，这也为制备聚合物超分子手性聚集体材料提供了一个有效的策略。然而，聚合后组装中需要先合成相应的手性聚合物，然后再进行自组装。这种策略烦琐

耗时，组装浓度低，且符合要求的聚合物种类也十分有限。如果能采用原位一锅法制备多层次的聚合物组装体，同时进行聚合物体系内多层次手性超分子结构的精准调控，则能进一步阐明聚合物超分子体系内多层次手性演绎的机制和规律。此外，原位合成聚合物超分子组装体的策略不仅能克服传统手性诱导方法的烦琐低效的缺点，还能在聚合物体系中实现多层次手性超分子结构的高效构筑和规模制备，更方便阐明手性物质的结构-功能关系，有希望扩大聚合物超分子手性聚集体材料的应用范围。

近年来，活性自由基聚合技术的快速发展为嵌段共聚物自组装的发展奠定了坚实的基础，早期对可控自由基聚合的研究主要集中于全溶解均相体系。2006年，潘才元等利用活性自由基聚合技术在分散体系进行了自组装研究，组装和单体的聚合同时发生，最终形成两亲性的球形组装体^[10]。此方法是以可溶解的大分子链转移剂/引发剂为亲溶剂链段（PS为大分子链转移剂）来进行4VP单体扩链，随着疏溶剂单体4VP聚合的进行，不溶的P4VP嵌段长度不断增加，当疏溶剂链段的长度达到临界值时，嵌段共聚物就会因为两嵌段的溶解性差异而发生微相分离形成组装体。此种原位制备聚合物组装体的技术被称为聚合诱导自组装（polymerization-induced self-assembly, PISA）。PISA策略的步骤简便，操作简单，固含量可高达50%，为大规模制备聚合物聚集体提供了可能，因此近年来备受关注。根据嵌段共聚物的堆积理论可知，疏水、亲水两嵌段的长度比是决定组装体形貌的重要因素，一般情况下，随着该长度比值的增大，组装体的形貌会发生从球形胶束到纳米线再到囊泡的转变。随着技术的发展，原子转移自由基聚合（atom transfer radical polymerization, ATRP）、氮氧稳定自由基聚合（nitroxide-mediated living free-radical polymerization, NMP）、可逆加成-断链转移聚合（reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT）等聚合方法都被应用于聚合诱导自组装中并且成功地制备了相应的聚合物超分子聚集体。相对于NMP自由基的制备较为困难^[11]以及ATRP需要去除铜盐^[12]，RAFT具有很大的优势，因此PISA策略中的RAFT相较于前两者而备受关注。近年来，越来越多科学家开始利用PISA策略制备聚合物纳米材料，并将单体种类、溶剂种类、大分子链转移剂种类和应用范围进行了极大的扩展^[13]。随着研究的深入，越来越多的功能性PISA策略被提出，如聚合诱导协同组装（polymerization-induced cooperative assembly, PICA）^[14]、聚合诱导静电自组装（polymerization-induced electrostatic self-assembly, PIESA）^[15]、聚合诱导热自组装（polymerization-induced thermal self-assembly, PITSA）^[16]和聚合诱导分层自组装（polymerization-induced hierarchical self-assembly, PIHSA）^[17]。

那么能否将PISA技术和手性特征进行有机结合，从而开发出一种高效的手性聚合物聚集体的制备策略呢？2015年，De等^[18]首次使用含有手性中心的亲溶剂链段作为手性大分子链转移剂，选用甲基丙烯酸苄酯单体作为疏溶剂链段进行聚合诱导自组装。随着疏溶剂链段长度的增加，该嵌段共聚物可以原位自组装成球形、蠕虫、螺旋纤维和囊泡等形貌。螺旋纤维的形成表明了聚合过程的手性转移特征，圆二色谱信号和螺旋形貌表明手性从分子手性转移到大分子手性再转移到超分子手性组装体，因此在聚合诱导自组装过程中实现了手性的多层级传递[图16-5(a)]。2020年，本课题组以聚甲基丙烯酸为大分子链转移剂，以手性偶氮苯为疏溶剂单体，在乙醇中进行RAFT分散聚合，报道了一种制备多层次聚合物超分子

手性聚集体的新策略——聚合诱导手性自组装 (polymerization-induced chiral self-assembly, PICSA), 在原位可控构筑多层次超分子手性组装体方面取得了突破^[19] [图 16-5 (b)]。同年, 宛新华教授课题组以 PPA 为大分子链转移剂, 在四氢呋喃中实现了含手性的苯乙炔的活性分散聚合, 通过调整苯乙炔链段的长度成功地实现囊泡向片层和片层向螺旋带的形态转变, 以及手性从聚合物主链到螺旋组装体的手性转移^[20] [图 16-5 (c)]。最近, 吴宗铨教授等通过手性钯催化聚合来合成聚(苯基异腈)-*b*-聚(苯基乙烯)(PPI-*b*-PPE)的嵌段共聚物, 利用聚合诱导手性自组装策略制备主链单手螺旋的聚合物组装体。通过调节 PPE 成核链段的长度, 原位生成球形和螺旋纤维结构的主链螺旋聚合物组装体^[21]。

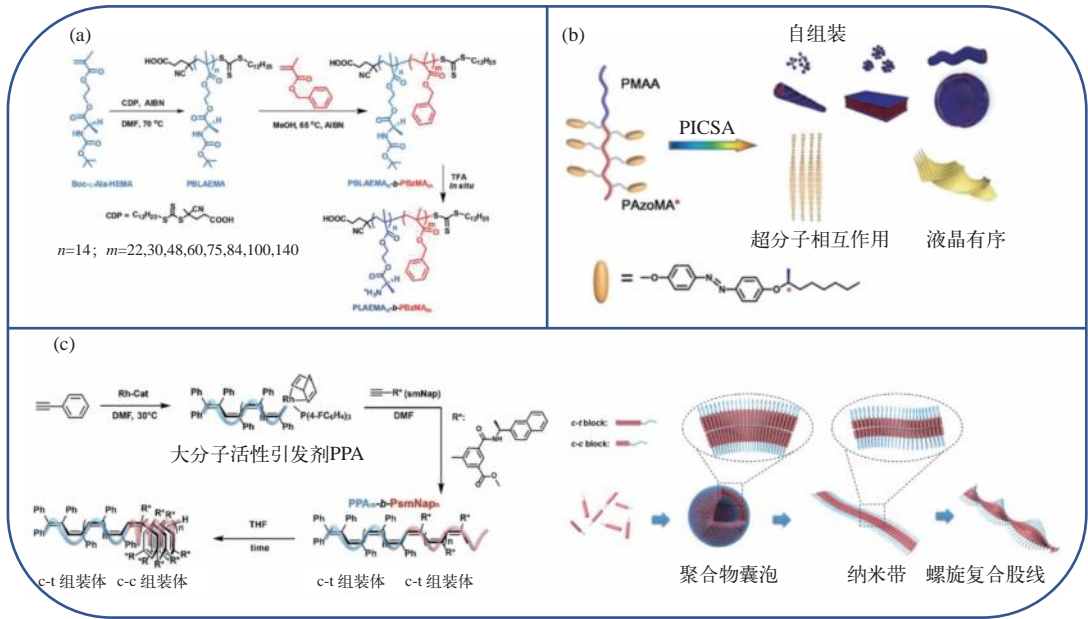


图 16-5 聚合诱导手性自组装策略

(a) 含手性氨基酸大分子链转移剂的 PISA 策略^[18]; (b) 聚合诱导手性自组装制备侧链型偶氮苯聚合物组装体^[19]; (c) 聚合诱导自组装制备主链螺旋的聚苯乙炔组装体^[22]

在聚合诱导手性自组装过程中, 组装体形态不仅取决于溶剂组成、固含量和成核链段的长度, 也取决于过程中的手性转移, 表现出与手性相关的奇特形貌。通过 PICSA 策略来制备聚合物超分子手性聚集体克服了传统后组装策略制备聚合物手性组装体的缺点, 具有精准规模制备聚合物超分子手性组装体和原位揭示手性转移的优势。PICSA 策略作为原位研究聚合物体系中多层次手性传递的重要平台, 为深入研究聚合物体系手性传递机理以及手性控制提供了新的视角, 对聚合物超分子手性聚集体材料的构建具有重要的现实意义。

16.2.2 基于非手性聚合物构建聚合物超分子手性聚集体

由于手性源不直接存在于聚合物大分子链中, 从非手性聚合物出发来构建聚合物超分子手性聚集体是一个极具挑战性的方向。通常情况下, 利用非共价键或其他外部刺激的相互作

用，微量的手性源可以将手性信息转移传递给非手性聚合物聚集集体，这个过程称为手性诱导。手性诱导主要包括利用手性小分子添加剂、手性溶剂、圆偏振光、手性模板/支架和不对称液晶场等来诱导非手性聚合物产生超分子手性（图 16-6）。手性诱导方法不仅避免了使用大量昂贵的手性客体，简化了不对称催化聚合和对映选择性聚合等合成手性聚合物的过程，还能够扩展手性聚合物聚集体的结构多样性，这对于手性聚合物的实际应用非常重要。

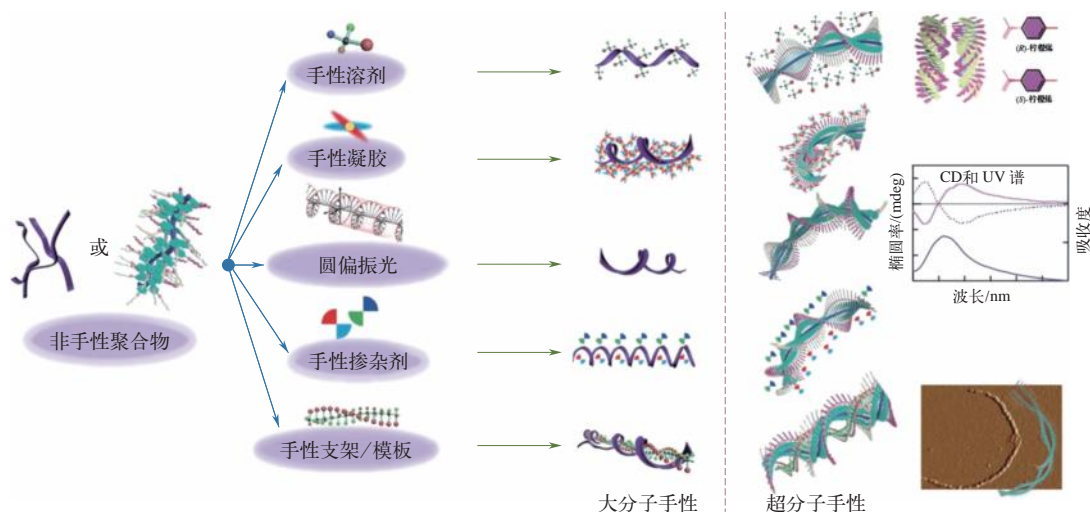


图 16-6 非手性聚合物的手性诱导^[23]

将手性小分子添加到非手性聚合物体系，利用两者的相互作用诱导聚合物产生圆二色性（induced circular dichroism, ICD）是简单、高效且灵活的方法。由于小分子掺杂剂诱导法操作简便，对环境容忍度较高，其在非手性聚合物液晶体系有较大的应用空间。2018年，北京大学于海峰教授课题组^[24]利用手性酒石酸小分子诱导聚乙二醇-偶氮苯嵌段共聚物产生手性结构[图 16-7 (a)]，通过优化退火条件成功地在薄膜体系中构建出了螺旋结构。其研究表明手性是通过酒石酸-共聚物之间的氢键相互作用从手性小分子传递到嵌段共聚物组装体。上海交通大学路庆华教授课题组^[25]利用类似的策略成功地构建出了微米级的宏观螺旋结构。此外，他们还利用偶氮苯基团的光致异构模仿出了类似自然界中植物藤蔓的动态螺旋变化[图 16-7 (b)]。

通过手性溶剂与非手性聚合物之间的非共价键相互作用，将溶剂分子的手性转移到聚合物超分子聚集集体上，也是一种灵活、高效的手性诱导方法^[26]。最早于1993年，Green教授课题组^[27]就报道了利用手性卤代烃溶剂诱导非手性聚异氰酸酯产生手性螺旋构象。后来该方法不仅可以用于聚合物主链螺旋构象的诱导，也被成功应用于聚合物聚集体的手性诱导。例如，日本奈良先端科学技术大学院大学 Fujiki 教授课题组^[28]在三元溶剂体系中利用手性醇成功诱导非手性聚硅烷形成聚合物手性组装体。之后，Fujiki 等^[29]将手性溶剂诱导法扩展到 π 共轭聚合物上，他们利用廉价的手性柠檬烯和 α -蒎烯，在三元溶剂体系中成功制备了具有手性特征的聚芴及其衍生物的手性聚集集体，并且考察了多种因素对其超分子手性聚集程度的影响[图 16-7 (c)]。

圆偏振光（circularly polarized light, CPL）被认为是促使有机物分子产生手性的起源之

一，通过 CPL 辐照来对非手性聚合物进行手性诱导是完全清洁、无污染的。意大利比萨大学的 Nikolova 教授课题组^[30]于 1997 年首次报道了利用 CPL 诱导非手性的侧链型偶氮苯聚合物薄膜产生手性定向排列，他们还通过循环使用左旋 / 右旋 CPL 照射成功地实现了手性信号的正 / 负循环切换。2007 年，西班牙的 Oriol 教授课题组^[31]也报道了利用 CPL 诱导非手性偶氮苯聚合物产生超分子手性结构，他们指出对应于偶氮苯指纹区的 CD 信号来源于侧链偶氮苯的手性 *H* 聚集，并且随着手性圆偏振光的方向偏转诱导产生的超分子手性也会发生变化。相关研究不仅为超分子手性聚集体的构建提供了新方法，还对认识自然界的手性起源具有重要意义。

除了上述方法，手性模板 / 支架和不对称液晶场也可以用来诱导非手性聚合物产生超分子手性结构。此法是利用天然和人工合成的手性低聚物 / 聚合物作为手性支架，通过该支架和非手性聚合物间的非共价相互作用，构建出手性支架和非手性聚合物复合结构的临时平台，并在诱导出非手性聚合物的手性之后将手性模板支架去除，即可得到纯净的手性聚合物。Fujiki 教授课题组^[32]以人工合成的手性聚硅烷为手性支架成功地诱导非手性聚芴产生光学活性，他们结合理论计算验证了手性聚硅烷支架和聚芴之间的非共价相互作用。日本京都大学 Akagi 教授课题组^[33]在利用不对称液晶场诱导非手性单体的不对称聚合方面做出了主要贡献。例如，他们利用手性胆甾醇衍生物制备了一个手性向列液晶场，在手性液晶场的作用下成功地实现了非手性乙炔单体的聚合并得到了螺旋聚乙炔。Akagi 教授等也首次实现了离子液

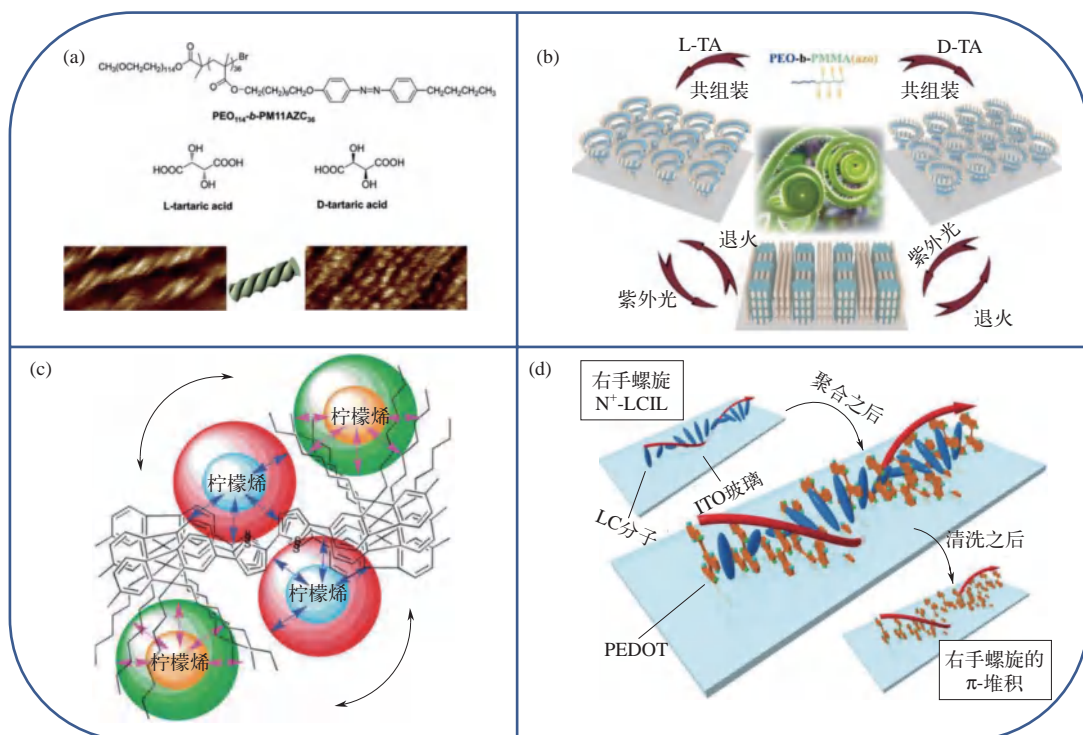


图 16-7 非手性聚合物的手性诱导

- (a) 利用手性掺杂剂诱导两性偶氮苯聚合物制备螺旋结构^[24]；
 (b) 通过手性掺杂与动态切换模拟自然界藤蔓螺旋^[25]；(c) 手性柠檬烯诱导非手性 F8T2 螺旋堆积示意图^[29]；
 (d) 不对称聚合示意图^[34]

体中的不对称电化学聚合来合成共轭螺旋聚合物，该方法在各类不对称电化学合成中具有潜在的应用前景 [图 16-7 (d)]^[34]。

总之，相较于通过化学方法人工合成手性聚合物，科学家们致力于在非手性聚合物体系中利用手性诱导策略构建手性螺旋结构，这不仅可以避免使用价格昂贵的手性试剂，还可极大地拓宽手性聚合物种类。利用少量外界“手性源”客体来诱导大部分非手性聚合物主体产生手性，是一种类似手性传递或放大的过程。近年来，结合超分子化学的组装策略，通过手性诱导的方式构筑具有特殊结构和性质的手性聚合物材料，已经成为开发新的手性纳米材料的重要有效途径之一。作为构建手性超分子结构的核心，非共价键由于较弱的键能可以赋予手性材料多重调控性，进而拓展其在手性传感器和手性光学开关等领域的潜在应用。然而也正是这一较弱的相互作用，导致超分子手性聚集体极易受外界环境（溶剂、光和热等）的影响，其手性超分子结构也会被破坏。一般来说，被破坏的超分子手性结构在无手性源的存在下难以自修复手性，这极大地限制了这类材料的实际应用。因此，通过合理的结构设计，在非共价键作用维持的超分子结构基础上实现手性结构的永久固定，有望克服上述超分子手性结构不稳定和易解离的缺陷。

16.3

我国在聚合物超分子手性聚集体材料领域的学术地位及发展动态

手性聚合物材料相较于手性小分子材料有很多特有的性能，但手性聚合物的合成和诱导研究依然处于初级阶段。与数量巨大、种类繁多的合成高分子相比，手性聚合物还存在着种类和数量偏少、合成方法有限以及制备代价高等诸多问题。在过去的二三十年中，有关手性聚合物的研究主要集中在螺旋选择性聚合反应和主链螺旋构象的构建领域，但自从超分子的概念提出以来，手性聚合物化学正朝着超分子手性的方向发展，结合超分子结构易被调控的优势，聚合物超分子手性材料有望进一步应用于更多刺激响应性材料领域。

超分子化学的快速发展拓宽了聚合物手性研究领域的范围，使分子手性向超分子手性和相手性进行延伸，手性材料的制备从传统的不对称合成发展到超分子手性组装。研究人员可以从手性或非手性的聚合物出发，通过分子间非共价相互作用构筑聚合物超分子手性聚集体。聚合物超分子手性聚集体是在聚合物中由非共价相互作用力形成的复杂有序且具有特定功能的超分子结构，这种结构通常表现出和手性螺旋聚合物不同的手性光学特征。在研究聚合物手性聚集体的过程中，一个重要的问题是聚合物手性聚集体的超分子手性结构是如何产生的，或者手性信息是如何通过特定的相互作用传递到聚合物超分子体系、组装结构及最后形成的功能结构材料上的。聚合物超分子手性聚集体具有对外界微小刺激的敏感性、非线性响应性和空间缩放对称性等特征，因此对聚合物超分子手性聚集体的刺激响应性研究，如温度、光、电场等外界物理条件的刺激响应性和 pH 值、盐和化学试剂等化学环境的刺激响应性，为调控手性相关功能带来了更多的灵活性，也为聚合物超分子手性聚集体的实际应用提供了更广阔的空间。进一步利用聚合物超分子手性聚集体的动态可调性，可以实现其在手性识别、手

性催化、手性开关等方面的功能应用。

基于聚合物超分子手性聚集体开发功能手性材料是研究人员的目标之一。当前，对聚合物超分子手性的研究正朝着功能化应用的方向发展。这些研究主要分为两个方面，一方面是通过超分子聚集来放大分子手性从而实现聚集体手性的调控。很多情况下，这种手性放大都表现出非线性行为，因此聚合物超分子手性结构也会具有分子手性结构所不具有的功能。一个明显的例子是手性识别功能，在很多情况下，聚集体中被放大的手性特征使得聚集体的手性识别性能大大提升。另一方面就是产生新的功能，将手性特征和光电功能材料相结合进而应用于光学器件是未来研究的重要方向。

我国对聚合物超分子手性聚集体材料的研究起步较晚，但在国家自然科学基金委员会、科技部、教育部和中国科学院等的大力支持下，经过我国科学家的不懈努力，已经取得了很大的进步，逐渐缩小了与发达国家的差距，在一些特定研究方向上已经达到或处于世界先进水平。但是与美国、日本等发达国家相比，在聚合物超分子手性聚集体的整体研究水平上还存在着一些差距。主要表现为：

① 我国在聚合物超分子手性聚集体材料研究上产生的标志性的、有显示度的成果还不够多；

② 我国从事聚合物超分子手性聚集体材料研究的科学家整体数量较多，但是真正有国际影响的研究团队和学术带头人较少；

③ 我国对聚合物超分子手性聚集体材料的研究主要集中在少数几个研究方向上，热点研究领域的重复现象比较明显；

④ 我国在聚合物超分子手性聚集体材料方面所拥有的技术专利不多，相关的龙头企业寥寥无几。

天道酬勤，虽然我国对聚合物超分子手性聚集体材料的研究还存在着上述问题，但在大量研究人员努力下，整体发展势头非常好，也在快速缩小与发达国家的差距。

16.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

由于聚合物本身特殊的共价键长链结构，聚合物体系的超分子手性可能具备更优越的性能和更接近实际应用的能力。但是与小分子体系的超分子手性结构不同，聚合物体系超分子手性结构的构建需要成百上千甚至数万条聚合物链内/间的构筑单元相互作用，每个螺旋结构都涉及分子量及分子量分布、取代基类型、侧基柔性链长度、拓扑结构等诸多聚合物链结构的影响，非常复杂；同时，与小分子体系相比，聚合物体系由于构筑单元非常有限且其堆积方式非常苛刻，聚合物体系的超分子手性构筑较为困难。由于聚合物链的无规卷曲、链结构的影响及聚合物链内/间的相互作用等的复杂性，聚合物体系的超分子手性的手性转移、传递和放大等重要机制尚不清晰。这很大程度上限制了聚合物体系中超分子手性的发展。基于以上背景，本课题组基于非手性聚合物和手性聚合物系统地研究了聚合物超分子手性聚集体材料的构建和调控。

16.4.1 非手性聚合物体系的手性诱导

近几十年来, 科学家们对手性传递、记忆和放大等规律的探索为新型手性功能材料的制备和应用奠定了一定的理论基础。在小分子的超分子体系中引入带有手性基团的分子可以构建纳米和微米级别的超分子手性组装体, 然而在手性聚合物领域, 受合成技术和成本的限制, 通过不对称合成的方法获得手性聚合物的难度较高, 制约了手性高分子材料的发展。因此, 从非光学活性的构筑前体出发, 制备多功能化、多尺度的超分子手性聚集体一直是聚合物手性领域的研究热点。这可以避免对昂贵手性原材料的依赖, 突破复杂有机合成的限制, 具有较好的绿色、经济效应。在作者对该领域的研究中, 手性溶剂、CPL、手性支架和手性掺杂剂诱导源已被成功应用于聚合物超分子手性结构的构建中。

本课题组利用手性溶剂诱导非手性聚苄类及其衍生物和非手性偶氮苯类及其衍生物的超分子手性组装方面做了一系列工作, 基于主侧链化学拓展了手性聚合物种类和应用范围, 探索了手性诱导、传递和转移机制。2011年, 本课题组利用三元溶剂实现了非手性聚苄衍生物的超分子手性组装, 并且发现了其在反式状态下的手性聚集、顺式状态下的手性解聚的现象, 利用偶氮苯的顺反异构的性质成功地构建出手性光开关 [图 16-8 (a)]。进一步研究发现, 我们将非手性聚苄 (PF8) 高温溶解于手性柠檬烯中, 然后降温即可实现 PF8 溶液和手性凝胶的转换, 该研究进一步地减少了体系溶剂组分的种类, 实现了一元手性溶剂对非手性聚合物的手性诱导^[36]。将聚合物手性聚集体转移为膜状态时, 发现其超分子手性可被完美记忆, 可用于制备光学活性薄膜材料, 实现对柠檬烯蒸气手性的检测 [图 16-8 (b)]。此外, 本课题组还研究了非手性聚烷基苄的烷基链长对溶剂手性转移诱导制备光学活性超分子聚集体的影响, 发现了侧链长度对手性组装过程具有明显的奇偶效应, 以及发现了获得具有超分子手性特征的聚集体需要的最小主链共轭长度^[37]。

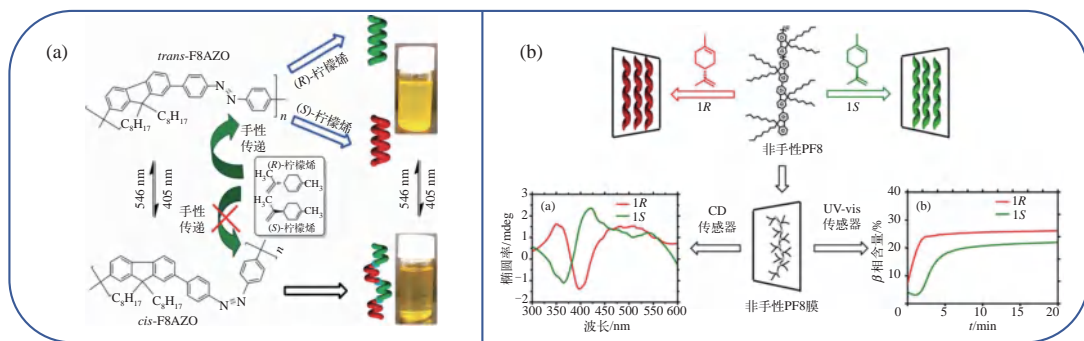


图 16-8 手性柠檬烯对非手性聚合物的手性诱导

(a) 在三元溶剂体系中对于非手性聚合物 PF8AZO 的手性诱导^[35]; (b) 一元溶剂对非手性聚苄的手性诱导^[36]

本课题组还用手性柠檬烯同时作为手性溶剂和不良溶剂, 成功地实现了非手性侧链偶氮苯聚合物体系中超分子手性结构的构建^[38]。研究表明, 手性来源于聚合物侧链中的偶氮苯分子有序的超分子手性排列。同时, 利用偶氮苯基团的顺反异构性质, 紫外光照射使偶氮苯分

子变为非平面的顺式结构时，有序的超分子手性结构被破坏，聚集体的手性信号消失。随后通过加热—冷却操作即可再次实现有序的超分子手性结构并恢复其手性信号。随后，我们对非手性偶氮苯聚合物侧链的间隔基链长和末端基^[39]、拓扑结构类型（线性、多臂星形和环状）^[40]等与超分子手性组装行为的关系做了详细的探究，上述的工作极大地丰富了手性溶剂诱导构建超分子手性聚集体的聚合物种类，同时有效地阐明了手性转移的方向和机制（图 16-9）。

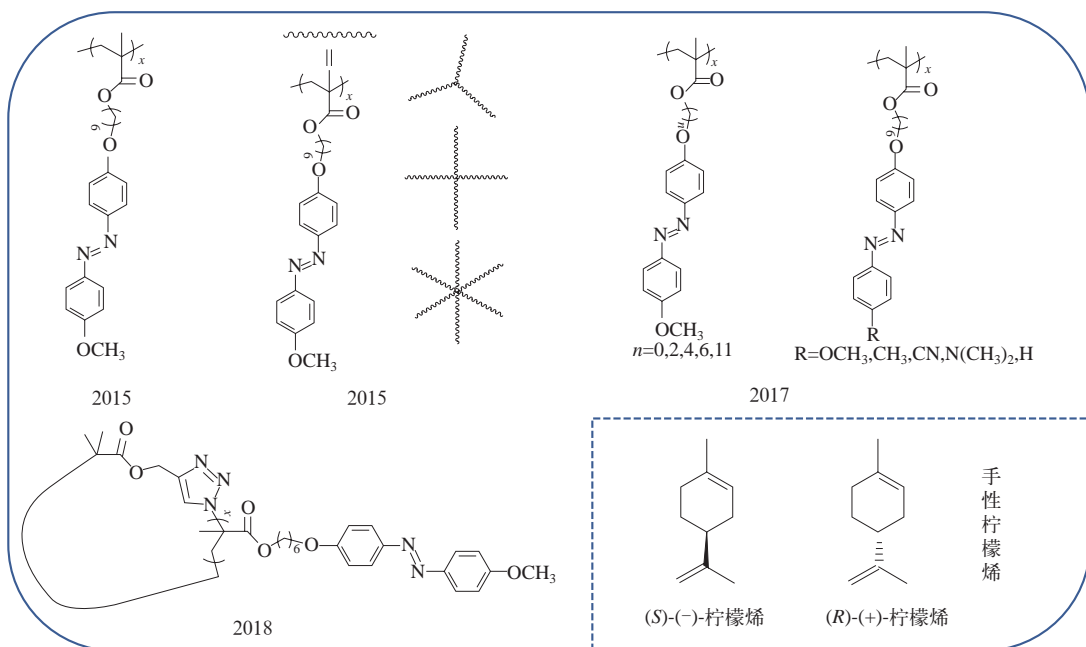


图 16-9 手性柠檬烯对非手性侧链型偶氮苯聚合物的手性诱导

2018年，作者设计了一种非手性侧链型偶氮苯聚合物，其手性柠檬烯中具有独特的高温 and 低温的溶解度差异，通过对温度的调控，作者在一元手性柠檬烯溶剂体系中成功地实现了对非手性侧链型偶氮苯聚合物的手性诱导^[41]。同时，通过利用手性柠檬烯蒸气诱导的方式，薄膜状态下偶氮苯聚合物也可以被诱导形成超分子手性结构。通过调整温度与聚合物玻璃化转变温度之间的关系成功构建温度响应的手性开关。无论在溶液状态还是在薄膜状态下，一元溶剂诱导下的聚合物超分子手性聚集体具有良好的稳定性，在无手性源存在下，手性信号强度依然可以长时间保持。

在大多数情况下，由非手性构筑单元之间的非共价相互作用而形成的超分子手性结构通常很容易受外部条件的刺激而被破坏，如光、热或溶剂等。一般来讲，手性超分子结构一经破坏，在无手性源存在的情况下将难以恢复，这极大地限制了该类材料的实际应用。针对这一问题，作者将高分子链间交联和高分子液晶性巧妙结合，在非共价键基础上引入共价键相互作用，赋予传统手性组装体结构记忆与自我修复功能。作者设计了在聚合物侧链末端引入羟基基团作为后续共价交联位点，通过先诱导后交联的方式实现了超分子手性的固定^[42] [图 16-10 (a)]；通过和未交联聚合物薄膜的手性特征进行对比，详细考察了在外界条件的刺激下（良溶剂、热以及紫外光照）的超分子手性的固定情况。有趣的是，利用聚合物链间交联

与液晶自组织的作用，无手性源存在下的手性开关被成功构建，这克服了传统手性超分子诱导体系对手性源的依赖性。当手性结构被外界条件暂时破坏时，依靠自身交联固定的有序部分实现手性结构的自修复，在这里作者首次提出“手性自修复”的概念。为了证明链间穿插交联的必要性，作者合成了分子量与交联基团类似的嵌段共聚物。结果表明，只有无规共聚物中随机分布的交联点才会使聚合物具有手性自修复的性质。这一先诱导后交联的手性传递以及存储方式可以有效解决传统手性聚集体结构稳定性差，以及对手性源依赖性强等难题，为未来功能型手性材料的设计与制备提供了新的思路。

通过这些的工作，作者证明了通过手性柠檬烯蒸气诱导和共价键交联固定实现了非手性聚合物体系超分子手性的固定和自修复。然而，通过上述方法获得的超分子手性结构螺旋方向无法确定，并且螺旋间距不能有效调控。由于手性向列相液晶聚合物（N-LCP）具有良好的加工性能和力学性能以及在稳定超分子螺旋结构方面的杰出表现而受到关注。但由于聚合物链倾向于形成无规线团构象，导致聚合物液晶基元的排列易受到空间结构限制，如将胆甾醇分子引入到聚合物侧链，由于主链的束缚作用，往往形成非手性的近晶相结构。因此，利用手性掺杂的方法实现聚合物体系手性向列相的诱导具有较大的优势，其过程简单，可以详细研究诱导过程中超分子手性结构的形成、调节与记忆。为此，作者设计了一类基于非手性侧链型偶氮苯聚合物的新型手性向列相体系^[43] [图 16-10 (b)]。使用具有不同手性烷基链的偶氮苯小分子作为手性掺杂剂来诱导和操纵聚合物的长程螺旋结构。为了实现这一螺旋结构的固定，聚合物的侧链可以被进一步共价交联。结果表明，引入的掺杂剂的结构与尾链烷基链的长短均会对聚合物的超分子螺旋方向造成影响。在这里，可以直接通过 POM 图像中典型的指纹织构直观读取螺距大小，结合手性向列相的螺距特征与线偏振光谱的旋向测试揭示内部螺旋的方向。因此，诱导出的聚合物超分子螺旋方向和螺距大小取决于掺杂剂含量，并且可以通过控制掺杂剂的构型或末端烷基链的长度来调整扭转方向。在完全去除手性掺杂剂后，诱导的手性可以通过交联策略进一步储存在长程有序结构之中，在光照、加热等外界条件的刺激下表现出手性的自修复特性。

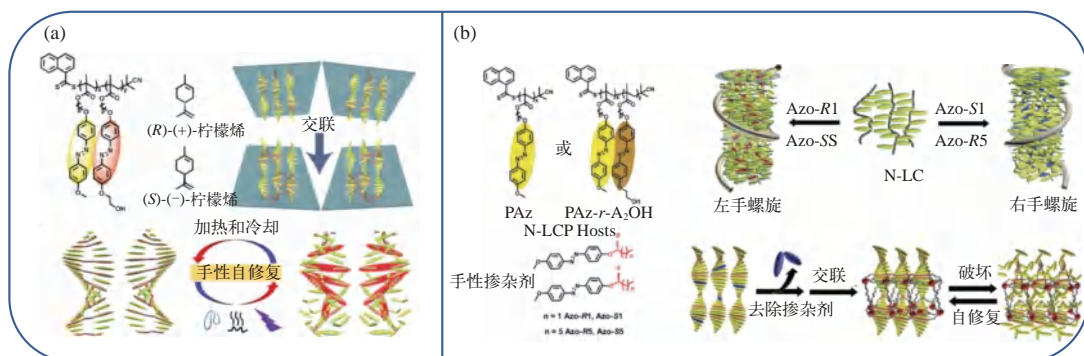


图 16-10 非手性侧链型偶氮苯聚合物体系手性诱导、固定与自修复

- (a) 基于非手性聚合物体系的超分子手性构建、固定与自修复^[42]；
 (b) 利用手性掺杂与后交联的方式实现长程有序螺旋结构的诱导与固定^[43]

作者之前的工作已经系统地研究了通过手性柠檬烯蒸气诱导、手性掺杂剂诱导与后交联

的方式在侧链共平面的非手性偶氮苯聚合物中诱导和固定超分子手性。然而这一策略是否也适用于其他类型的液晶聚合物体系，特别是非共面的液晶聚合物体系，尚需要进一步研究。因此，作者通过手性掺杂的方式尝试在含有非共面的联苯或苯甲酸苯酯基团的非手性液晶聚合物体系中诱导超分子螺旋结构的产生，系统地研究了温度、掺杂剂含量与聚合物分子量对手性表达的影响^[44] [图 16-11 (a)]。随后通过羟醛缩合来进行聚合物链的交联固定从而实现超分子手性结构的自修复。此外，作者还在体系中引入可光照交联的肉桂酸基团，通过紫外光照射使肉桂酸基团发生 [2+2] 环加成反应进行交联固定，实现超分子手性结构的共价键固定，此举极大地简化了聚合物交联固定的过程^[45] [图 16-11 (b)]。此外，作者设想的手性固定和自修复思想也可以广泛应用于其他液晶体系实现手性存储，同时基于此赋予整个手性体系光调控性与永久记忆能力，为发展具有永久手性记忆能力的新型手性聚合物材料提供思路。

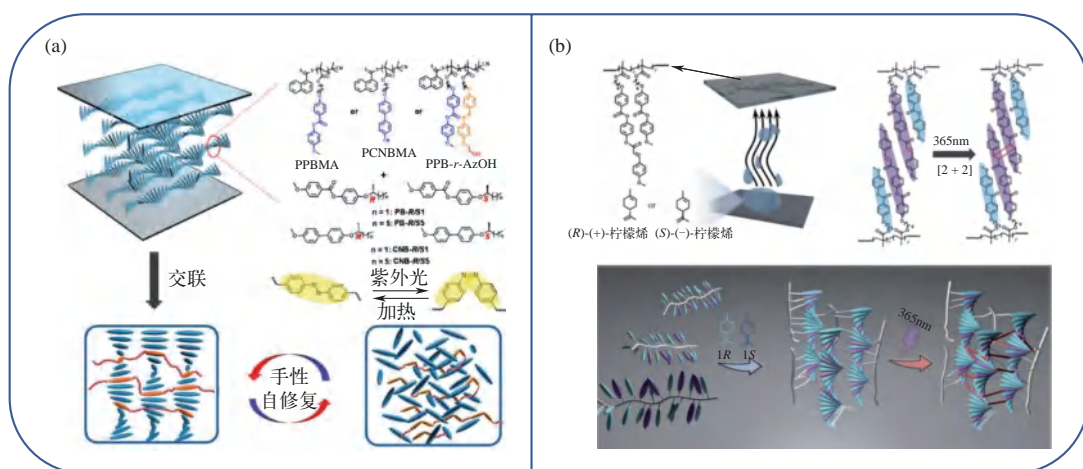


图 16-11 手性存储及自修复策略的普适性探索

- (a) 手性掺杂剂诱导非手性聚合物形成手性向列相的示意图^[44]；
 (b) 光照交联固定非手性聚合物中超分子手性结构的示意图^[45]

螺旋选择性聚合 (helix-sense-selective polymerization, HSSP) 是一锅法制备螺旋结构的高效技术^[46]。螺旋选择性聚合具有非常广泛的定义，泛指所有能够得到单手 (过量) 螺旋聚合物的聚合过程。这一方法应用范围广，既可用于溶液体系，也可用于乳液和分散体系。其单体结构种类多，往往利用价格低的非手性单体就可制备出光学活性的螺旋聚合物。尽管研究人员对于人工合成螺旋聚合物进行了系统性的探索，但关于构建光学活性聚合物粒子的报道仍然是少数。如果能将螺旋选择性聚合与自组装技术相结合，则能原位制备手性聚合物组装体。作者课题组以非手性偶氮苯为构筑单元，在手性醇存在的情况下利用螺旋选择性分散聚合制备了含手性超分子结构的偶氮苯聚合物粒子 [图 16-12 (a)]^[47]；系统研究了粒子浓度、手性醇含量和聚合时间等因素对偶氮苯聚合物粒子光学活性的影响；同时研究了其手性响应性和手性记忆的效果；进一步地加入交联剂进行偶氮苯聚合物超分子粒子内部手性超分子结构的交联可以提高手性粒子的抗紫外光性能，扩展此类手性材料的实际应用。随后，作者课题组又将螺旋选择性分散聚合和原位手性固定相结合，成功制备了具有永久光学活性和较高

热稳定性的手性聚合物微球，解决了传统光学活性聚合物微球对手性源具有依赖性以及手性结构破坏后不可恢复的缺点 [图 16-12 (b)]^[48]。

偶氮苯聚合物是圆偏振光接收的主体，这是由于偶氮苯基团不仅具有光致顺反异构的特性，还一类可光致定向排列基团^[49]。对于非手性聚合物的手性诱导，圆偏振光辐照一直是科学家常用的手段之一。作者课题组和 Fujiki 教授合作共同报道了利用 CPL 诱导非手性聚合物聚集体产生超分子手性 [图 16-12 (c)]^[50]。研究发现，在二元混合溶剂 1, 2- 二氯乙烷 (DCE) / 甲基环己烷 (MCH) 中，不同波长的手性 CPL (313nm、365nm、405nm 和 436nm) 的照射均可以实现手性诱导，并且 313nm 波长的光照射时出现了手性翻转，即不仅可以通过改变圆偏振光的旋转方、向，而且可以通过改变同一手性 CPL 的波长实现聚合物聚集体手性的调控。此外，作者课题组还在主链聚合物中引入可光响应的偶氮苯基团设计合成了偶氮苯 - 苄交替共聚物，通过刚性棒状螺旋 *S*- 辛醇和 *R*- 辛醇作为手性支架成功诱导了非手性线性共轭聚合物的手性组装，验证了聚硅烷手性支架诱导能力，拓展了手性诱导方法中的聚合物结构范围。

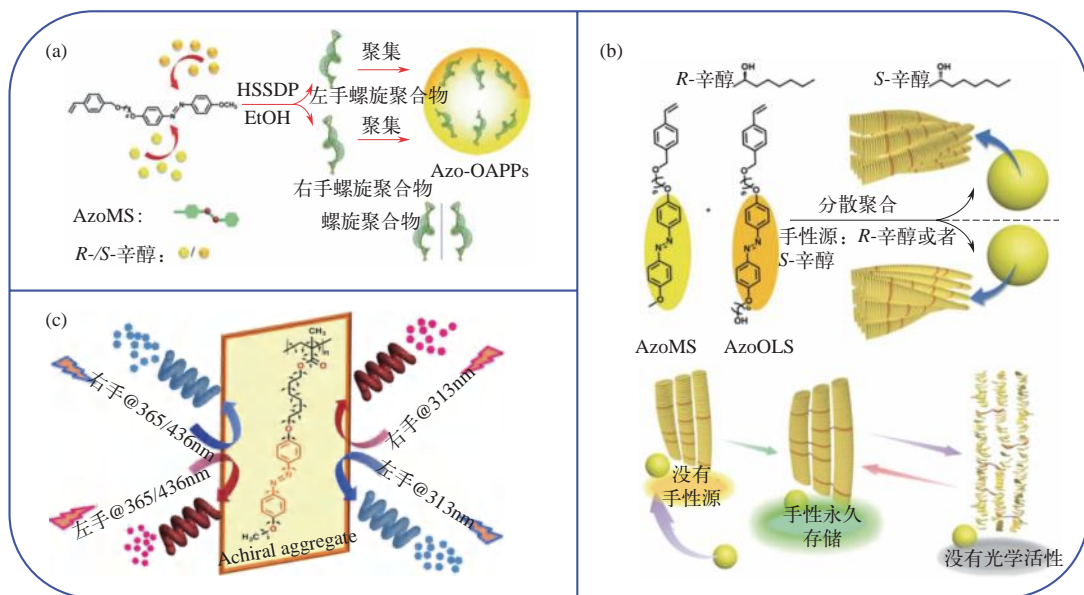


图 16-12 非手性聚合物体系超分子手性聚集体的构建

(a) 非手性偶氮苯单体的螺旋选择性分散聚合^[47]；(b) 非手性偶氮苯聚合物纳米粒子的制备与手性存储^[48]；

(c) CPL 光诱导非手性偶氮苯聚合物超分子手性组装^[50]

16.4.2 手性聚合物体系的超分子手性组装

传统聚合后自组装策略构筑聚合物超分子手性组装体的缺点颇多。精准调控聚合物超分子结构的生长和手性表达的过程依然具有挑战性。在超分子组装体和材料层次上缺少获得单一镜像异构体高效和普适的方法，此外，内部表征技术和堆积机制理论的缺乏严重制约了聚合物超分子手性材料的发展和应用。如果能采用原位一锅法构筑具有多层次手性、多维

度形貌的偶氮苯聚合物超分子组装体，则可以原位跟踪并深入研究其内部的超分子堆叠机理。作者课题组首次将超分子组装、液晶驱动和聚合诱导自组装概念有机融合，提出了基于非均相聚合物体系构建多层次手性超分子结构的新方法和通用平台——聚合诱导手性自组装 (polymerization-induced chiral self-assembly, PICSA) [图 16-5 (b)]^[19]。在 PICSA 过程中，偶氮苯单元聚合的同时进行液晶有序化、超分子相互作用和疏溶剂自组装，实现了偶氮苯液晶聚合物组装体的超分子手性结构的可控构建。通过调节聚合参数，制备了形貌各异的超分子手性组装体。同时研究了不同烷基链长度的偶氮苯单元的结构与性能关系，不同结构的偶氮苯单元具有不同的形貌和手性表达。研究结果在偶氮苯共聚物组装体中实现了手性从末端到超分子组装体再到液晶相的多层级转移。

例如，通过 PICSA 策略可以轻松制备球形、蠕虫、线型、片层、囊泡、复合囊泡、左旋和右旋螺旋线 [图 16-13 (a)]^[19]。同时这些形貌各异的聚合物组装体均具有超分子结构，且组装体的形貌转变对超分子手性的表达有显著影响。此外，365nm 紫外光照射组装体会使共面的反式偶氮苯构筑单元转变为弯曲的顺式偶氮苯单元，因此有序的超分子手性结构会被紫外光破坏。然而通过加热—冷却处理可以恢复被紫外光照射破坏的超分子手性结构，这也表明组装体的超分子手性结构来源于聚合物侧链中偶氮苯基元的螺旋堆积。PICSA 策略提供了一种简单有效的平台，缩短了制备聚合物手性聚集体的过程，具有原位调控聚合物超分子手性组装体的手性表达的能力。随后，作者课题组对不同结构的偶氮苯构筑单元的聚合诱导手性自组装进行了详细的研究，探索了间隔基长度从 2 到 16 的偶氮苯基元的自组装、形貌转变和手性光学性质 [图 16-13 (b)]^[51]。不同间隔基长度的偶氮苯基元可以构筑出多维度形貌的聚合物超分子组装体（如零维球形、一维蠕虫和线、三维囊泡和大复合胶束），且形貌转变依然对超分子手性的表达有显著影响。同时，柔性间隔基长度和顺反异构化对偶氮苯超分子堆积中的手性诱导和转移起着决定性的作用，表现出可控的超分子手性表达和光-热触发的尺寸及形貌变化。

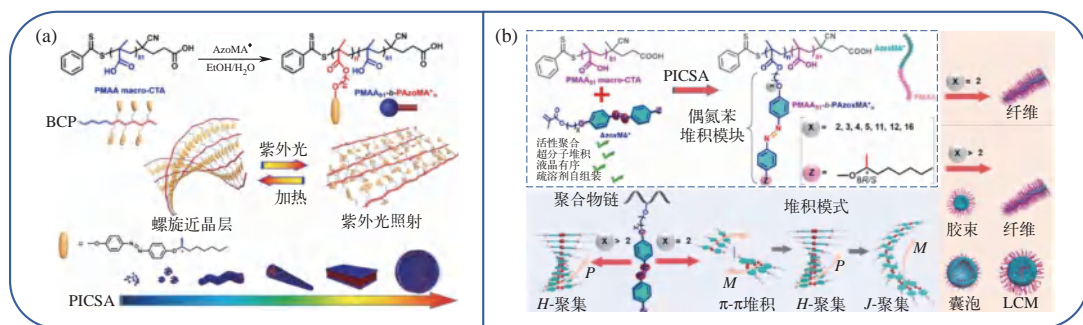


图 16-13 聚合诱导手性自组装

- (a) 聚合诱导手性自组装制备侧链型偶氮苯聚合物组装体^[19]；
 (b) 不同间隔基长度的偶氮苯构筑单元的聚合诱导自组装^[51]

其中较为特殊的是，当以中间间隔基长度为 2 个亚甲基的偶氮苯构筑单元进行聚合诱导手性自组装时，纳米线组装体的光学活性发生了变化，螺旋方向都发生了螺旋翻转现象。不同疏溶剂链段长度的聚合物组装体都呈现单一的螺旋线形貌，且随着偶氮苯成核链段长度的

增加, 线型组装体的螺旋方向发生翻转。对内部机理的详细研究表明, 非液晶相到 TGBA* 相再到 SmA* 相的转变驱动了 π - π 堆积向 H -聚集再到 J -聚集的转变, 因此液晶相变决定其堆积模式, 从而控制聚合过程中的多重螺旋翻转, 对聚合诱导螺旋翻转的进一步研究将加深对聚合物体系中自组装过程、堆积方式和超分子手性调控的理解。研究表明, 在 PICSA 过程中, 无论单体的构型如何, 偶氮苯基元的 π - π 堆积、 H -聚集和 J -聚集之间的原位转变可以控制和调节纳米线的手性光学活性和螺旋方向 (图 16-14) [52]。手性超分子动态调节实验表明, 链内 π - π 堆积、链间 H -聚集和 J -聚集的手性聚集体竞争非耦合偶氮苯单元时具有路径依赖性, 通过加热辅助解组装和随后的冷却辅助重组又实现链内 π - π 堆积到链间 H -聚集, 链间 J -聚集到 H -聚集的手性反转, 表明链内 π - π 堆积的手性聚集体和链间 H -聚集的手性聚集体处于热力学稳定态, 而链间 J -聚集的手性聚集体处于动力学亚稳定态。这种对聚合物超分子手性聚集体的光学活性的多重调控对于制备功能手性聚合物材料具有重大意义, 后续有望进一步实现 PICSA 策略在手性可控的功能高分子应用材料中的应用。

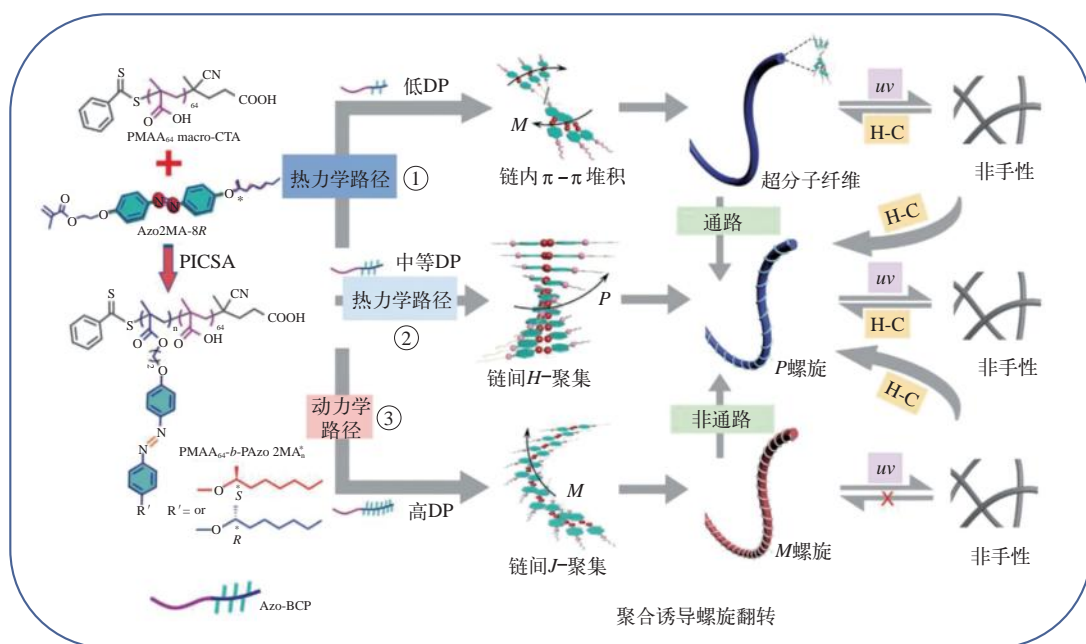


图 16-14 聚合诱导手性翻转 [52]

基于上述聚合诱导手性自组装的策略, 作者课题组进一步地研究发现当中间间隔基的亚甲基个数为 2 时, 这种聚合诱导的多重手性反转特性具有明显的末端烷基链长度依赖性 [53]。然后在完全相同的实验条件下进行不同末端烷基链长 (长度为 4、5、6 和 8 个亚甲基个数) 的偶氮苯单元的聚合诱导手性自组装后, 详细考察了末端非手性烷基链长度对多重手性反转的影响。研究表明: 当末端非手性烷基链长度为 4 和 5 个亚甲基时 (Azo2MA-4S/4R 和 Azo2MA-5S/5R), 随着偶氮苯成核链段长度的增加, 组装体未发生手性光学翻转, 偶氮苯单元之间的堆积模式均为链内 π - π 堆积; 当末端非手性烷基链长度为 6 和 8 个亚甲基时 (Azo2MA-6S/6R 和 Azo2MA-8S/8R), 随着偶氮苯成核链段长度的增加, 组装体具有多重的

聚合诱导手性光学翻转特性。CD 光谱和紫外 - 可见吸收光谱跟踪表明这种翻转来源于链内 π - π 堆积向链间 H - 聚集和 J - 聚集的转变。原位透射电镜跟踪实验表明不同末端烷基链长度的聚合物组装体具有不同的形貌，当末端非手性烷基链长度为 4 和 5 个亚甲基时，聚合物趋向于形成纳米纤维和球形。当末端非手性烷基链长度为 6 和 8 个亚甲基时，聚合物趋向于形成螺旋纳米线。内部的机理研究发现末端烷基链长度不同的偶氮苯聚合物具有不同的液晶相行为，当末端烷基链长度为 4 和 5 个亚甲基时，聚合物均为非液晶相。而当末端非手性烷基链长度为 6 和 8 个亚甲基时，聚合物具有扭曲晶界 A 相 TGBA* 和手性近晶 A 相 SmA*。这种非液晶相向 TGBA* 相和 SmA* 相的转变是组装体发生多重手性反转的内部驱动因素（图 16-15）。

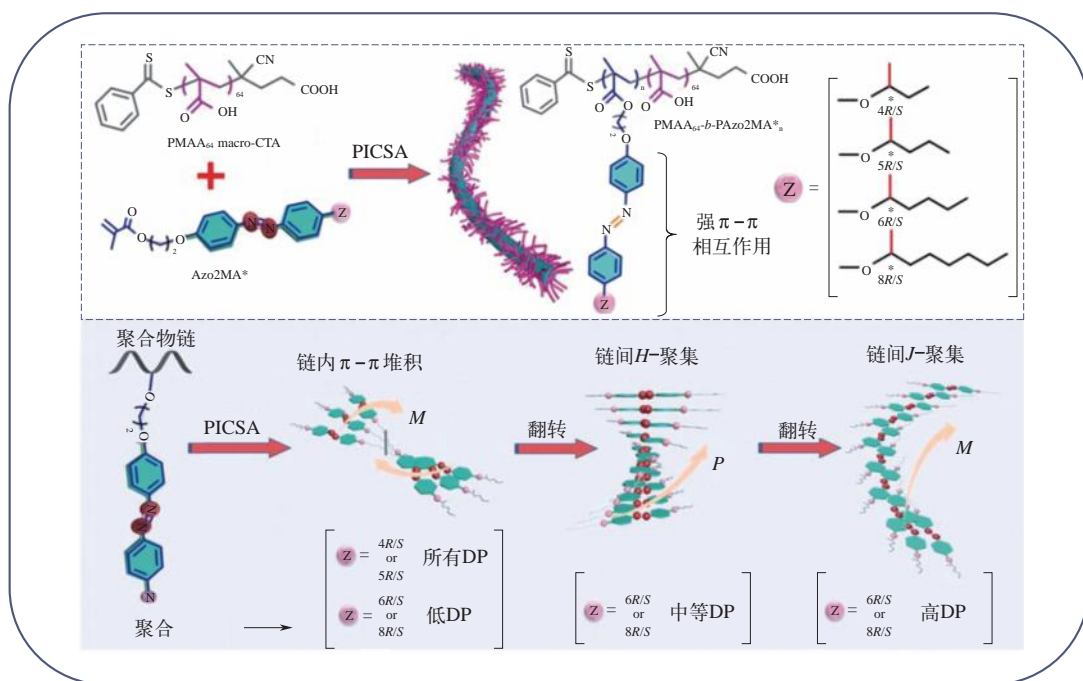


图 16-15 聚合诱导手性翻转以及偶氮苯堆积模式转换^[53]

除了使用 PICSA 策略进行聚合物超分子手性聚集体的制备以外，作者还通过后组装的策略进行聚合物超分子手性组装体的制备和调控，并研究其手性传递机理。作者基于“手性多米诺效应”，首次将手性的偶氮苯引入聚合物末端，以非手性偶氮苯作为多米诺骨牌，成功地实现了手性的诱导、传递、放大和控制^[54]。研究发现，使用不同烷基链长度的手性端基都可以成功诱导非手性偶氮苯构筑单元进行超分子手性组装。同时也探究了手性端基结构对侧链偶氮苯聚合物超分子手性组装的影响，结果表明，手性端基和聚合物侧链偶氮苯之间的距离可以控制偶氮苯基团的螺旋排列方向，也就是说超分子手性组装体的螺旋方向可以通过改变手性端基的烷基链链长进行控制。此外，手性中心的位置对聚合物超分子手性聚集体的手性表达也起着决定性作用。作者设计并合成了手性中心位于主链与偶氮苯之间，并且手性中心到偶氮苯构筑单元为不同距离的侧链型偶氮苯聚合物^[55]。研究发现，

由于手性中心靠近主链，其能够诱导聚合物主链产生螺旋构象（溶解状态下的大分子手性），且当偶氮苯距主链较近时侧链的偶氮苯也能随着主链产生螺旋结构。当作者通过后组装的方式将手性中心到偶氮苯为不同距离的侧链型偶氮苯聚合物组装成超分子手性聚集体时，其产生的超分子手性螺旋结构的螺旋方向随着手性中心到偶氮苯距离的奇偶变化也发生奇偶变化，也就是说作者可以通过调整手性中心到偶氮苯的奇偶效应实现对该聚合物超分子手性组装体的调控。

手性与自修复的现象在自然界和生物系统中普遍存在，二者对于生命的维持和发展至关重要。宏观尺度的千变万化往往源于微观分子的运动，对于微观手性结构自修复的研究是理解或模仿自然界中手性表达艺术的基础。作者课题组和加拿大舍布鲁克大学赵越教授等^[56]合作设计了具有优异拉伸性能和成膜性能的多畴手性液晶驱动器，该驱动器在液晶有序-无序相转变驱动而无须预先取向就可获得宏观螺旋-解螺旋的可逆形变和螺旋运动，实现宏观螺旋结构的破坏与修复。研究发现，宏观螺旋方向与微观内部液晶螺旋方向相反，说明有序结构的破坏所获得的微观扭转力即为实现宏观螺旋的主要驱动力[如图 16-16 (c)]。微观层面上的手性自驱动的变化也同样是一个手性破坏与自修复的过程，因此宏观螺旋运动的实质是内部分子层级的有序-无序转化的体现。相较于静态的手性永久地维持，兼具动态响应的手性变化与永久记忆的手性自修复性能材料是发展新型手性材料的需求，详细构建与研究微观形态演变至宏观形态的手性自修复是一个值得探索的研究领域。

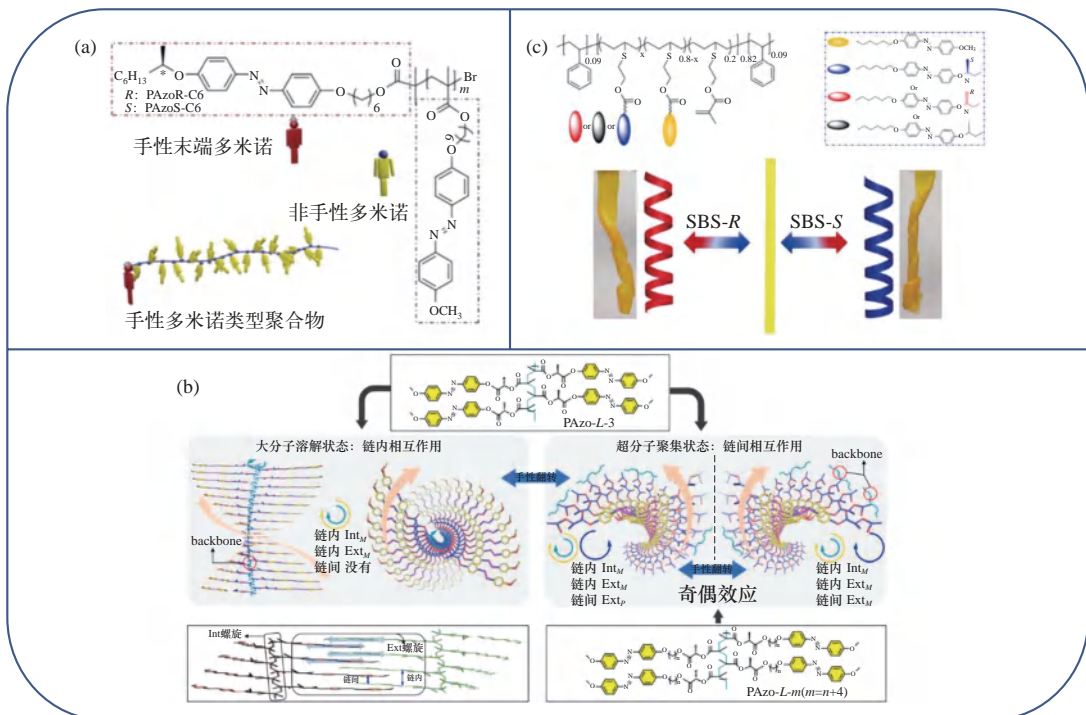


图 16-16 分子手性结构导向的多层次手性表达

(a) 分子手性结构导向的分子手性 - 超分子手性组装^[54]；(b) 分子手性结构导向的分子手性 - 大分子手性 - 超分子手性组装^[55]；(c) 分子手性结构导向的分子手性 - 超分子手性 - 宏观螺旋手性的演变^[56]

在聚合物超分子手性聚集体材料领域已经取得了许多优秀的研究成果。然而，这一领域仍然存在一些挑战和机遇。

① 无论是非手性的主链 π 共轭聚合物还是侧链型偶氮苯聚合物，前述手性溶剂诱导的超分子手性结构的构建都需要先合成相应的聚合物，然后在选择性条件下进行自组装。这意味着超分子手性结构的构建至少需要两个步骤：合成相应的聚合物，然后在不对称溶剂环境中进行组装。此外，这种策略所制备的超分子手性聚集体均为不规则聚集体形貌。作者提出的 PICSA 策略可在高固含量条件下一次性制备出大量的聚合物超分子手性组装体。PICSA 策略允许聚合物在单一溶剂中进行可控的自组装，在聚合过程中同时进行液晶有序、超分子相互作用和自组装。将活性 / 可控自由基聚合技术引入 PICSA 过程能够使嵌段共聚物组装体的制备更加精准可控。通过调节疏溶剂链段的长度、固含量和选择性溶剂类型等可以方便地制备各种形貌的嵌段共聚物组装体，如球体、蠕虫、线型、片层和囊泡等。此外，共聚物本身的两亲性使超分子手性组装体变得更加稳定。更有趣的是，偶氮聚合物的形态转变对超分子手性的诱导和表达有显著影响，清晰阐述这种影响和调控机理是未来发展重点之一。除了侧链偶氮聚合物组合物外，Wan 等^[22] 和 O'Reilly 等^[57] 报道、PICSA 策略也可用于制备主链螺旋聚合物，如聚（苯乙炔）和聚（芳基异氰化物）。与制备这些超分子手性组装体的传统方法相比，PICSA 策略可以在高浓度下有效地构建具有可控多层次的超分子组装体，并进一步使手性材料螺旋功能化，但是目前螺旋构筑单元种类少，单元结构与手性性能之间的关系不明确，因此聚焦手性基础研究和科学前沿，注重学科交叉也是未来的发展重点之一。

② 在手性诱导过程中，手性源在超分子组装过程中具有不可或缺的作用，但是手性源起作用的极端最少量尚不清楚。未来可通过对目标聚合物的合理结构设计，将最少量手性种子与非手性聚合物链共价连接以大幅度减少手性源的用量。例如，在聚合物链的固定位置引入最少量手性源以控制协同组装的方式构筑超分子手性结构，克服传统手性诱导方法对外界手性源的依赖性未来的发展重点之一。

③ 目前，在非手性聚合物体系中构建的超分子手性主要建立在弱非共价相互作用基础上，很容易被光、热或溶剂等外界刺激破坏，在没有手性源存在的情况下，被破坏的手性结构无法恢复。这一缺点极大地限制了其在新功能材料中的应用。因此，精确调制非手性聚合物的网络拓扑结构和力学性质，进而拓展超分子手性的潜在应用是未来的发展重点之一。例如，可以设计一个由非手性聚合物组成的交联微系统，其中纳米结构的诱导手性将被永久存储，并在暴露于外部刺激时能够自我恢复。

④ 在自然界中，分子尺度的运动可以为宏观高度复杂的机械运动提供动力。在自然界中常见到基于螺旋运动的生物系统，如螺旋卷须和蜗牛壳等。手性诱导构建的聚合物超分子手性结构通常是微观的，因此借助于微观螺旋和宏观螺旋变形之间的联系，进而构建聚合物宏观螺旋来模拟自然界中的手性偏差是一个重要方向。分子的手性跨越微观尺度和宏观螺旋的多层级转移对于手性功能材料的构建具有重要意义。

⑤ 相较于传统的溶液中手性超分子自组装体系，由两相互不相容但共价键相连的嵌段共聚物的本体微相分离构建的三维有序纳米结构更接近实际应用领域。本体组装中独特的软物质特性与超分子手性相结合，可用于构建多种手性结构，如螺旋、扭曲、陀螺仪、环形和莫比乌斯条等。因此，将手性固定与自修复的思想引至嵌段共聚物微相分离领域，从而实现本体结构中超分子手性结构的诱导与固定，构建从纳米级到宏观尺度的多层级手性组装结构也非常重要。这有望缩短基础研究与实际应用的差距并拓展手性结构在手性拆分、手性纳米工程学领域的应用。

16.6

聚合物超分子手性聚集体材料展望与未来

总之，本章介绍了聚合物超分子手性聚集体材料的一些研究背景，并且也介绍了如何从手性聚合物和非手性聚合物出发构建聚合物超分子手性聚集体。由于复杂的聚合物结构（分子量、分子量分布和典型的相分离行为），聚合物的组装过程比小分子更为复杂，因此需要更加严格的控制条件来制备各种所需螺旋结构。聚合物中超分子手性结构的形成可以理解为内手性（手性聚合物）或外手性（手性溶剂、手性掺杂剂和其他外界手性刺激）的手性转移和放大。在非手性聚合物体系中，可在组装过程中引入外部手性源，实现手性向聚合物聚集体的转移，主要包括手性溶剂、手性添加剂、CPL、手性模板/支架和不对称液晶场等。多样化的螺旋结构使聚合物超分子聚集体成为具有卓越功能的手性纳米材料的优秀候选者。尽管目前在聚合物体系中的超分子手性组装方面已经取得了一些长足进步和肉眼可见的成就，但在手性转移机制以及螺旋结构与实际性能之间的关系方面的研究依然存在着挑战。因此，仍然有必要对聚合物超分子聚集体的手性组装行为和手性调控机制进行深入研究。

首先，自然界中包含不同尺度的各种独特手性性质的多层次螺旋结构。受自然界的启发，在聚合物体系中微观和宏观尺度上手性结构的设计、构建和进一步调控对阐明自然界的手性特征具有重要意义。本章已经介绍了通过手性/非手性聚合物的超分子手性组装构筑不同手性特征的聚合物超分子手性聚集体。一方面，复杂的手性转移机制仍有待阐明，而且手性聚集体形貌通常难以控制，同时在宏观尺度上观测到肉眼可见的手性螺旋形貌更是极其困难。另一方面，内手性转移和外源性手性诱导转移是两种手性转移方法，但它们的手性放大机制仍存在争议。此外，为了使聚合物超分子手性聚集体材料更好地体现其应用价值，聚合物的结构种类需要进一步扩大。对于外源性手性诱导转移方式所适用的聚合物种类似乎更加广泛，但其最基础的手性转移机制仍然模糊不清，这也很大程度上限制了更多功能体系的合理设计。例如，CPL诱导非手性聚合物聚集体镜像对称性破缺的机理研究仍处于早期阶段，CPL的方向和波长与聚合物的电偶极矩和磁偶极矩之间的关系有待进一步研究。虽然外源性手性诱导方式具有可以避免烦琐的手性高分子合成、扩大手性高分子聚集体结构多样性等优点，但依然存在聚合物超分子聚集体稳定性差、难以大批量制备等缺点。手性结构稳定性差的主要原因是外源性手性源与非手性聚合物的相互作用力较弱，聚合物超分子手性结构对手性源表现出高度依赖性。为了解决这个问题，将极微量外源性手性源共价连接到非手性聚合

物链上可能是一种可行的策略，它可以克服外源性手性变化导致的稳定性差、作用力较大和难以大量制备等缺点。最近几年提出的 PICSA 策略有望解决这个难题，其可以在高固含量下采用一锅法大量制备聚合物超分子手性聚集体。但 PICSA 系统的应用范围需要进一步扩展，手性诱导策略与 PICSA 策略的优势互补整合是构建手性超分子聚合物聚集体的发展方向。

其次，动态可调性是聚合物超分子手性系统的核心特征。聚合物超分子手性聚集体在一定的外界条件刺激下，其手性可以发生可逆变化（有无和反转变），进而聚合物超分子手性聚集体表现出光学性质的可逆改变，这种聚合物超分子手性开关在数据存储、对映体选择性电极等方面具有潜在的应用前景。设计和制备新型动态可调的超分子聚合物体系具有重要意义，与动态可调性相关的另一个特征是结构的稳定性。尽管作者课题组在通过共价键交联策略固定手性超分子结构方面取得了一些进展，但关于手性结构稳定性的报道仍然很少。因此，应探索更多具有高稳定性的新型动态聚合物体系，以设计出具有特殊功能的动态手性材料，例如具有可调对映体选择性和催化活性的超分子催化剂、具有可调节带隙的手性光学材料等。

再次，手性在生物和人工系统中起着至关重要的作用。然而，手性结构与材料性质之间的关系仍然需要探索。例如，在 CPL 相关材料中，目前的设计理念围绕着手性结构与荧光共存，但调控机制和本质联系仍处于探索阶段。在手性识别领域，关于聚合物超分子手性聚集体制备手性填料的相关研究还处于起步阶段，高分子手性材料的拆分稳定性和拆分效率也有待提高，通过非共价相互作用和共价交联的协同作用进行手性固定可能是可行的思路，可以显著提高材料稳定性。

最后，构建基于高分子手性超分子结构的杂化材料将是新的方向。通过合理设计的聚合物手性超结构，可以与功能性无机纳米粒子或生物大分子（如蛋白质和酶）构建共组装体，这将在选择性催化（金属催化剂或酶催化剂）、具有良好生物相容性的光热疗法和手性光电器件等方面开辟新的方向。

参考文献



作者简介

张伟，苏州大学教授。2001年本科毕业于安徽大学化学化工学院；2006年在苏州大学化学化工学院获有机化学专业博士学位，同年被苏州大学特聘为副教授留校工作，2009年正式被聘为副教授和硕士生导师，2013年破格晋升为教授，2014年晋升博士生导师。2005年7月至2005年8月赴新加坡国立大学 E. T. Kang 教授和 K. G. Neoh 教授课题组做学术访问。2009年4月—2011年3月，日本奈良先端科学技术大学院大学博士后（JSPS 奖学金资助），合作导师藤木道也（Michiya Fujiki）教授。2015年11月—2016年2月，北海道大学访问教授，合作者中野環（Tamaki Nakano）教授。目前和日本北海道大学、名古屋大学、奈良先端科学技术大学院大学以及加拿大舍布鲁克大学长期保持友好合作关系。迄今，以通讯作者/第一作者在 *Angew. Chem. Int. Ed.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Adv. Funct. Mater* 和 *Macromolecules* 等杂志发表学术论文一百余篇。参与撰写专著3部。

第 17 章

机器学习辅助合金设计

胡青苗 杨 锐

17.1

机器学习辅助合金设计研究背景

工程合金在航空、航天、海洋等国防及国民经济建设领域发挥着举足轻重的作用。高性能工程合金可以推动高新技术的发展，新技术的快速发展反过来也不断对工程合金的性能提出更新、更苛刻的要求。随着国防及国民经济建设领域关键装备更新换代的加速，高效开发新型合金、优化传统合金性能是我国材料科学家所面临的艰巨的现实任务。

作为结构材料，工程合金一般用来制备支撑件，承受一定的外应力。合金对外应力的响应可以用力学性能如强度、塑性、断裂韧性等来表征。力学性能是工程合金设计关注的重点。传统工程合金如钢铁、镍基高温合金、钛合金、铝合金等一般是在一种金属中添加其他合金元素，以改善其力学性能。力学性能随合金成分（合金元素的种类及含量）及结构（合金原子的排列方式）等发生变化。合金设计意味着从大量可能的成分及结构组合中寻找具有理想性能的合金。自从人类发现并开始使用金属以来，这一寻找探索过程从未停止。近 20 年来，合金已从传统的单主元合金发展到多主元合金（高熵合金）^[1,2]，极大拓展了合金的成分空间。合金成分空间的无限扩展一方面为发现新型合金提供了更多机会，另一方面也使得合金的筛选变得更具有挑战性。

早期，人们往往通过“试错法”进行合金设计，即根据经验或偶然，选择某一成分、采取一定工艺制备合金，并进行性能测试。若合金性能达不到要求，则改变成分及工艺，重新制备并测试。重复上述过程，直到性能满足要求为止。显而易见，“试错法”材料设计具有很大的盲目性，周期相当长，且重复制备、测试过程的经济成本极高。

现代科技发展促生了电子显微镜、X 射线等微观表征技术，使得材料科学家可以对金属及合金微观结构进行深入观察，得以了解合金力学性能的微观机制。在此基础上，金属物理

学得到了长足发展。材料科学家发展了大量力学及热力学物理模型，尝试从具体的微观机理出发，建立合金成分 - 工艺 - 微观组织 - 性能之间的关系。例如，采用基于溶质原子或沉淀相与位错的相互作用的固溶强化^[3-7]或沉淀强化^[8-14]模型预测合金的强度等，不一而足。利用物理模型设计合金是一种理想的合金设计范式。相较于“试错法”，这种“专家知识”指导下的合金设计可以减少重复制备 - 测试过程的次数，提高合金设计效率并降低成本。然而，工程合金的力学性能影响因素错综复杂，涉及不同层次的结构缺陷（点缺陷、位错、层错、界面）之间的相互作用、结构缺陷与工况条件（外加载荷方式、环境介质等）的交互作用等，材料科学家往往无法全面掌握工程合金力学性能的内在机制，难以建立综合考虑各种因素的成分 - 工艺 - 微观组织 - 性能关系模型。因此，这种基于物理机理及模型的合金设计范式虽然理想但仍然无法完全实现。

如上所述，掌握工程合金成分 - 工艺 - 微观组织 - 性能间错综复杂的关系是合金设计的基础。这正是机器学习所擅长的。机器学习通过构建算法，利用计算机模拟人类的学习方式，从大量数据中获取知识（即训练过程），进行分类或回归，从而实现预测。材料科学家在长期的材料研究实践中，积累了大量成分、制备工艺、微观组织、力学性能实验数据。机器学习可以通过训练，掌握这些数据中所蕴含的相互关系。因此，经过训练的机器学习模型可替代物理模型，帮助材料科学家实现面向目标性能的定制化合金设计与优化。近年来，机器学习在合金设计中的应用迅猛发展，成为材料科学领域的前沿热点。

17.2 机器学习辅助合金设计研究进展与前沿动态

机器学习在工程合金设计中的应用最早可追溯到 1991 年美国印第安纳大学 Glick 和 Hieftje 的工作^[15]。他们借助人工神经网络，根据合金成分，对钢及镍基高温合金进行分类。在其后的近 10 年间，机器学习在合金设计中的应用并没有引起太多关注。在 Web of Science 数据库中，用“Machine Learning”“Artificial Neural Network”和“Alloys”检索发现，1991 年到 1999 年，每年发表的相关论文不超过 10 篇（图 17-1）。2010 年以后，年发表论文增加到 100 篇左右。2016 年后，相关研究论文开始迅猛增长。到 2021 年，论文数量达到 700 余篇。目前，机器学习开始应用于合金设计的各个领域。下面我们将从合金设计用机器学习的基本流程及其针对不同目标性质的应用出发，介绍机器学习辅助合金设计的研究进展与前沿动态。

17.2.1 材料设计机器学习的基本流程

17.2.1.1 数据获取与净化

机器学习模型需经过训练，从现有数据中获取知识，进而进行预测。例如，在用人工神经网络筛选具有某种目标性能的合金成分时，必须先有一定数量的已知成分 - 性能数据样本。利用已知成分 - 性能数据，按一定算法，对人工神经网络进行训练，使其回归成分 - 性

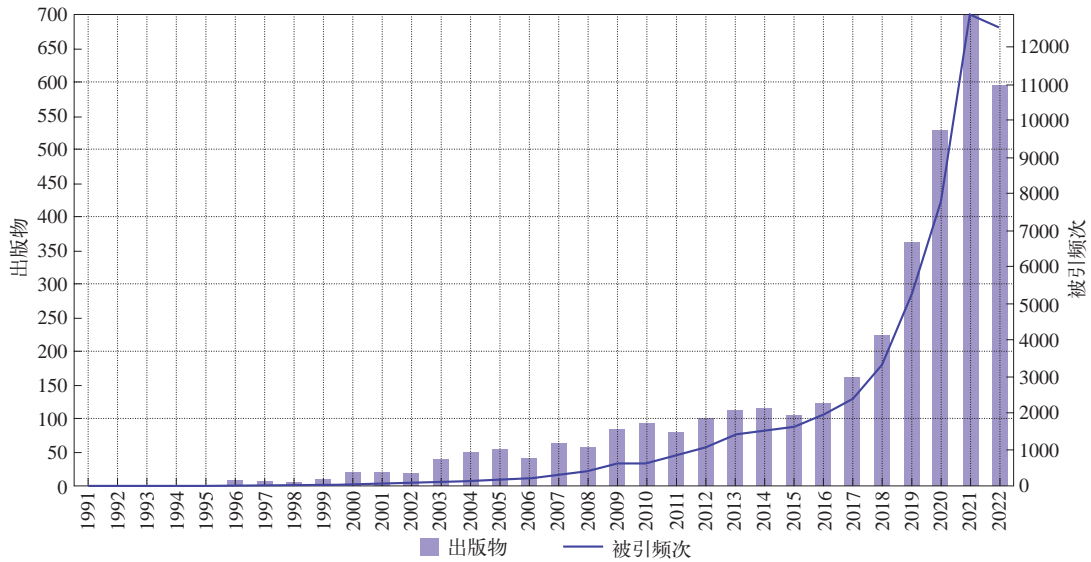


图 17-1 机器学习辅助合金设计相关论文年度发表情况

能关系。原则上，经过训练的人工神经网络作为实际成分 - 性能关系的代理模型（surrogate model），可对任意给定成分的性能进行预测。由此可见，数据是机器学习的基础。数据量越大，机器学习模型掌握的知识越丰富，预测结果越可靠。随着机器学习及数据挖掘技术的快速发展，人们开始认识到即使那些以前看起来毫无用处的数据中也隐藏着非常有价值的信息。数据的重要性得到了前所未有的关注。

材料由各种化学元素组成。材料的物理、化学、力学、热力学性质等一定程度上依赖于其组成元素本身的性质。一个完备的化学元素周期表（如文献 [16]）包含各元素原子的性质（如电子构型、电离能、各类原子半径等）、各元素单质性质（如基态结合能、弹性模量等），构成一个数据库，往往是材料设计机器学习的基础数据来源之一。

长期的材料研究实践也产生了大量数据。收集整理这些数据形成了各式各样的材料数据库。大型的综合材料数据库有德国的 Matmatch^[17]，美国的 ASM international^[18]、CINDAS^[19]、Material ConneXion^[20]，日本的 MatNavi^[21] 等。我国自 2001 年后，开始建设国家材料数据库与公共服务平台^[22]，也收集了大量材料数据。

为高效获取数据，研究者发展了众多材料高通量实验及计算方法。这些实验及计算方法能在制备及测试条件或计算参数一致的情况下，产生大量适于机器学习的标准化数据，成为当前机器学习材料设计的重要数据来源。

材料的实验研究一般需经历样品制备与表征两个阶段。相应地，高通量实验技术也包括高通量制备及表征技术。高通量制备技术可以在单次实验中完成多组分目标材料体系的制备。常用的高通量制备技术包括薄膜沉积法、喷印合成法、多元体材扩散法等。另外，增材制造（3D 打印）技术正在成为工程合金的高通量制备的新兴方法之一^[23-26]。这些制备技术保证了样品制备的高效性、系统性和一致性。为快速获得样品的性质，材料科学家也发展了多种材料、各种性能的高通量表征技术，例如同步辐射高通量微区成分、结构表征，纳米压痕高通

量微区力学性质表征等。高通量表征技术的发展,使得材料表征不再成为高通量实验的瓶颈。王海舟等在文献 [27]、Liu 等在文献 [28] 中较为全面地介绍了高通量制备及表征技术,本章不再赘述。

理论计算是获取材料数据的另一有效手段。在不同的空间及时间尺度上,有不同的材料计算方法(图 17-2),如电子层次上的第一性原理或从头算方法、原子层次上的分子动力学方法、介观尺度的相场模拟及动态蒙特卡洛、宏观尺度有限元模拟等。为使理论计算更为高效、快速地产生所需数据,在上述理论计算方法基础上,研究者建立了众多高通量计算平台。美国劳伦斯伯克利国家实验室、麻省理工学院及比利时鲁汶大学率先建立了 Materials Project 高通量计算平台^[29],设计了自动化工作流程,批量生成第一性原理所需的结构及输入文件、适时监控计算过程并纠错、分析计算结果并求解目标性质。类似的高通量计算平台还有 Aflow^[30]、AiiDA^[31]、ASE^[32]等。近年来,我国学者也开发了一系列高通量计算平台,例如,北京航空航天大学的孙志梅教授课题组开发的 ALKEMIE^[33,34],中国科学院计算机网络信息中心杨小渝课题组开发的 MatCloud+^[35]等。

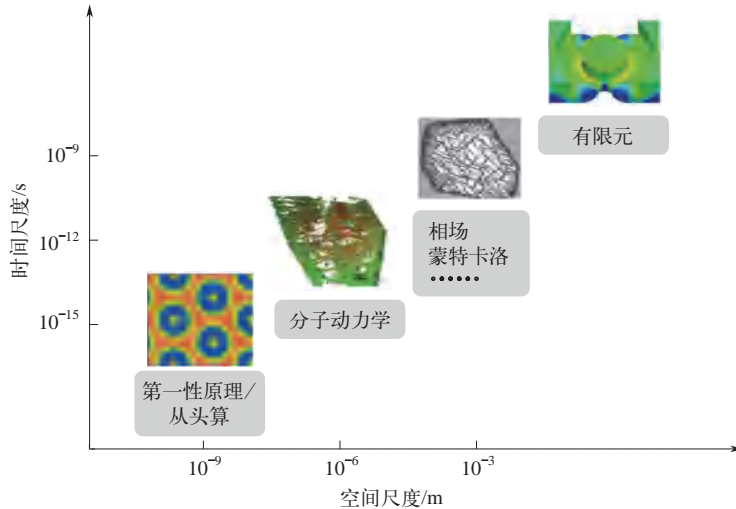


图 17-2 不同时间及空间尺度的计算模拟方法示意图

在合金的热力学及动力学方面, Thermo-Calc 等软件集成了钢及铁基合金、镍基高温合金、铝基合金、镁基合金、铜基合金、钛及钛铝基合金等 20 多种不同材料的热力学数据库,可以提供稳定及非稳定相图、热化学数据(焓、活度等)、相变驱动力等的高通量计算^[36]。类似地, Pandat 也集成了多种合金的热力学及动力学数据库,并提供这些合金的热力学、动力学性质计算^[37]。

在材料的研究开发及生产实践过程中产生的海量数据需进行精细归类表征并实现共享,才能让它们的价值得到充分利用。为此, Scheffler 等提出建立能发现(findable)、易获取(accessible)、可交换(interoperable)、可重复使用(reusable)的数据基础设施^[38]。上述内容提到的高通量计算平台均建立了各自的数据库,对它们所产生的数据进行管理。Scheffler 等倡导建立了 Novel Material Discovery (NOMAD) 数据共享开放获取平台^[39],使这些数据

易为机器学习所使用。NOMAD 数据共享平台主要针对第一性原理等各类计算产生的数据。实验材料数据往往具有商业或保密性质，建立类似计算数据的共享平台目前也许仍难以实现。

机器学习要求所使用的材料数据具有一定的统一性。各类材料数据库中收集到的材料研究实践中产生的数据可能并不能满足这种要求。不同的样品制备工艺、不同的测试手段，都可能对样品性能测试结果有显著影响。即使使用相同的制备工艺及测试手段，实验过程中也可能存在某些未知因素，导致不同课题组的表征数据误差过大。因此，在搜集、构建机器学习训练数据样本集时，要对数据进行净化处理，剔除不符合要求的数据，以避免未知因素对训练的干扰，保证机器学习模型的可靠性。

17.2.1.2 输入特征选择

选择什么样的特征（features）描述合金样本，作为机器学习的输入，是影响机器学习质量和预测精度的一个重要因素。成分是合金的最基本特征，很大程度上决定了合金的力学性能。原则上，可以直接采用合金成分作为机器学习的输入特征，以其对应的性能作为目标输出。但在实际应用过程中，研究者往往采用其他一些物理量，如价电子浓度、原子半径、电负性、合金的形成焓等，作为合金样本的特征。这些特征具有一定的物理意义，因此，可以对机器学习模型获得的成分-性能关系机理提供一定参考信息。然而，类似特征种类繁多，与目标性能的相关性强弱不一，即对目标性能的重要性不同。另外，特征之间相关性过强也会造成参数冗余。不重要及冗余的特征会降低机器学习的效率及精度。因此，在机器学习过程中，研究者需要评估特征对目标性能的重要性以及特征之间的关联性，对特征进行选择，滤除不重要及冗余特征。特征选择本身也是一个优化问题，研究者发展了一些系统性优化方法^[40]，如 Pearson 相关系数法^[41]、递归特征消除法（recursive feature elimination）^[42]、前向选择法（forward selection）^[43]、最佳子集选择法（best subset selection）^[44]等。

Pearson 相关系数法是用初始输入特征集训练机器学习算法，采用 Pearson 相关系数评估特征两两相关强度，保留 Pearson 相关系数超过指定值（如 0.95）的两个特征中模型误差较小的特征。递归特征消除法使用一个机器学习算法进行多轮训练，算法对每个特征重要性进行排序，剔除权重较低的特征，再基于新的特征集进行下一轮训练。前向选择法首先将候选特征按其重要性排序，逐一加入目标特征子集，依次对机器学习模型进行训练，直至训练效果达到最佳。最佳子集选择法，对特征进行所有可能的组合，分别构成特征子集，依次对机器学习模型进行训练，确定误差最小的子集。不同特征选择方法有各自的优缺点，如 Pearson 相关系数法简单但只对线性关系敏感，前向选择法等几种方法相对复杂。多种特征选择方法可以组合使用，以提高特征选择的效率及准确性。

17.2.1.3 机器学习算法选择及模型应用

为适应不同的应用场景、解决不同类型的问题，研究者开发了众多机器学习算法。这些算法大致可分为三大类，即监督学习、无监督学习、强化学习。这里进行简单介绍。较为详尽的算法介绍请参见 Hastie、Tibshirani 及 Friedman 的著作 *The Elements of Statistical Learning*^[45]。

监督学习是指样本数据集中每个样本包括特征描述数据（特征向量 \mathbf{X} ）及对应的目标数

据 (目标向量 Y)。监督学习以样本中的特征向量 X 为输入, 目标向量 Y 为输出, 通过训练建立 X 与 Y 之间的映射关系模型 $Y = f(X)$, 使模型能够对于任意给定的输入 X' , 预测输出 Y' 。所有可能的输入特征向量构成的集合称为特征空间 (输入空间), 所有可能的输出向量构成的集合称为输出空间。一般输出空间的大小远远小于输入空间。对材料设计来说, 特征输入向量可以是合金的成分等, 目标输出向量是对应的性能等。监督学习算法包括线性回归 (linear regression, LR)、朴素贝叶斯 (naive Bayes)、决策树 (decision tree, DT)、支持向量机 (support vector machine, SVM)、k-近邻 (k-nearest neighbor, kNN)、随机森林 (random forest, RF)、人工神经网络 (artificial neural network, ANN) 等。

无监督学习是给定的样本数据集中没有目标向量, 只有样本的特征向量。无监督学习的任务是从给定的样本数据集中, 挖掘出统计规律或潜在结构。无监督学习算法包括 k-均值算法 (k-means clustering)、自编码器 (auto-encoder)、主成分分析 (principal component analysis) 等。此外, 某些监督学习算法如 ANN 等, 在没有目标输出时, 可以进行无监督学习。

强化学习是指监督学习及无监督学习之外的另一大类基本机器学习算法。不同于监督学习和无监督学习, 强化学习不要求预先给定任何数据, 而是以“试错”方式, 通过接收环境对动作的奖励 (反馈) 获得学习信息并更新模型参数。强化学习更接近生物学习的本质, 通过强化学习, 一个智能体 (agent) 可以获知在什么状态下应该采取什么行为。

监督学习和无监督学习算法在材料设计中应用较为广泛。不同的算法对同一问题的训练及测试精度有所不同, 对训练样本数据集的要求也不尽相同。因此, 对材料设计中的不同问题, 需要对机器学习算法进行测试选择并优化超参数 (hyperparameter)。一般采用交叉验证方法, 即将样本数据集随机分为 m 份, 随机选择其中 $m-1$ 份作为训练集, 1 份作为测试集, 评估机器学习模型的训练及测试精度, 多次重复这一过程, 获得每个算法的平均训练及测试精度, 取其中精度最高的算法。算法精度高低常用以下两个量来表征, 其一, 模型预测值与实验测量值之间的平均绝对误差:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|$$

其二, 回归系数:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

式中, y_i 为第 i 个样本的实验测量值; \hat{y}_i 为第 i 个样本的模型预测值; \bar{y} 为实验测量值的平均值。MAE 越小、 R^2 越大, 则模型越准确。

经过训练的机器学习模型反映了输入特征与输出目标性能之间的关系, 可以作为代理模型用于性能预测。但是, 由于真实的特征与目标性质的关系函数图像形貌可能相当复杂, 代理模型的直接预测结果往往不是最优的, 可能落入极小值点。因此, 需要在代理模型预测结果基础上, 采用适当算法筛选出性能最佳的目标样例。常用的算法有贝叶斯全局优化 (Bayesian global optimization) 等。

材料设计机器学习中一个最大的问题是, 由于实验及计算成本较高, 数据积累困难, 相

对于几乎无限的成分空间，可以获得的训练样本的数量相当稀少。在对数量较少的样本进行训练时，极易产生过度拟合现象，即训练准确度极高，但训练后模型缺乏泛化能力，预测精度较低。为了缓解材料设计中数据量稀少、成分空间巨大的问题，研究者尝试采用主动学习（active learning, AL）或称自适应学习（adaptive learning）框架模型提高材料筛选的效率。

AL 是指在机器学习过程中，对初始样本数据集进行机器学习训练，获得输入特征与目标性能关系间的代理模型。利用代理模型进行目标性能预测及优化，筛选潜在高质量未知性能样本。对筛选出来的高质量样本进行实验验证（即机器学习语境下的人工标注），并反馈到初始样本数据集中，重新训练机器学习模型。重复这一过程，直至筛选出具有理想性能的材料^[46,47]。图 17-3 给出了美国洛斯阿拉莫斯国家实验室与西安交通大学合作，采用 AL 筛选低热滞 NiTi 基形状记忆合金^[48]的流程图。目前，AL 在材料设计领域得到了广泛应用^[49,50]。

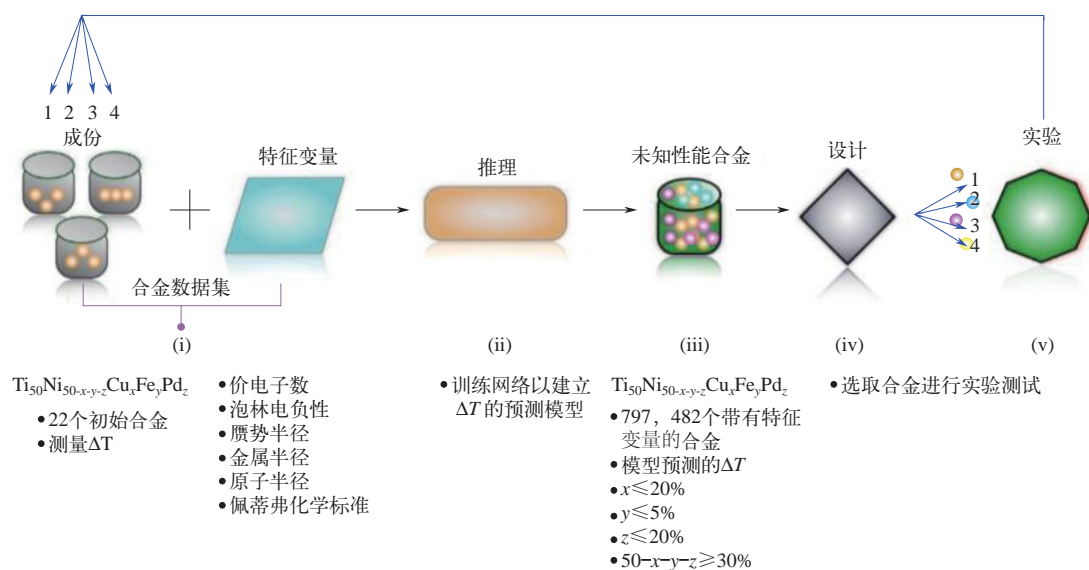


图 17-3 Xue 等采用的低热滞 NiTi 基形状记忆合金主动学习模型筛选框架流程图

虽然 AL 一定程度上缓解了材料设计机器学习中数据量稀少与成分空间巨大这一矛盾，但 Gubernatis 及 Lookman 指出^[47]，AL 框架方案也存在一些需要考虑的问题。第一，AL 迭代循环应该什么时候终止。一般情况下，迭代循环可以在筛选出比训练数据集中性能更好的、满足要求的材料时终止。但是，迭代循环事实上不能确保会筛选出性能更好的材料。第二，有例子证明，即使代理模型不够精确，AL 中的贝叶斯全局优化也能找到更好的结果。这就带来一个问题，即 AL 究竟需要多高精度的代理模型。上述问题是 AL 材料设计领域里较为活跃的研究方向之一。

17.2.2 面向性能的机器学习

工程合金的力学性能反映了合金对外加载荷的响应，包括硬度、弹性、强度、韧性等。力学性能是工程合金设计用机器学习研究的主要目标。在工程合金服役过程中，腐蚀性服役

环境会恶合金的力学性能，因此，工程合金的抗腐蚀性能也是合金设计关注的重点之一。在一些特殊应用环境下，不仅要求合金具有良好的力学性能，同时要求其具备一定的功能性如电导率等。本节分别介绍面向不同性能的机器学习辅助材料设计相关文献。

17.2.2.1 硬度

硬度是材料抵抗表面压痕（局部塑性变形）及划痕的能力。在摩擦、磨损领域，硬度是材料的关键性能。另外，硬度与强度及塑性之间有着内在联系，因此，对研究其他力学性能也具有重要的参考意义。高熵合金的硬度是近年来机器学习研究的热点^[51-57]。

Yang 等^[51]采用机器学习方法筛选了轻质高熵合金的硬度，流程如图 17-4 所示，他们从文献中收集了大量 Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni、Al-Co-Cr-Fe-Mn-Ni 等高熵合金的硬度，仅选择经真空电弧熔炼的合金，硬度在铸态下测试，且排除文献中报道的硬度差别较大的（硬度误差大于 10%）数据样本。经这一数据净化过程，获得了 370 个合金样本数据，其中包括 36 个四元、178 个五元、132 个六元及 24 个七元系合金。

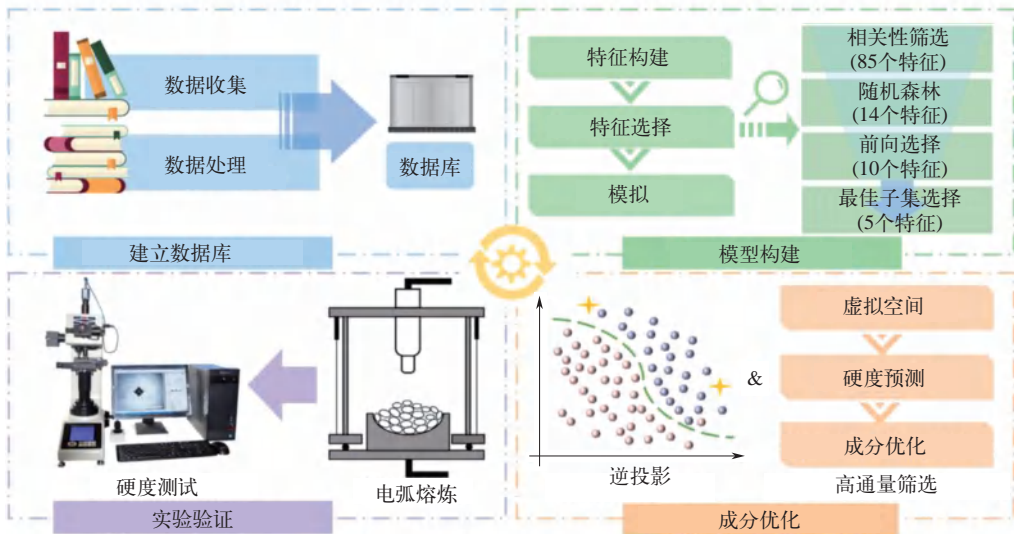


图 17-4 Yang 等采用的 Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni 及 Al-Co-Cr-Fe-Mn-Ni 系高熵合金机器学习流程图

Yang 等^[51]采用价电子浓度、原子半径错配、混合焓、混合熵、各组分加权平均熔点、固溶相形成参数等作为描述合金的特征，包括 136 种原子特征及 6 种相特征。他们采用了四步优化方案，确定这些特征与目标性能硬度的相关性以及特征之间的关联性，以排除冗余特征。首先采用 Pearson 相关系数法将特征从初始的 142 个减少到 85 个。随后，采用 RF 算法对每一特征对硬度的重要性进行了排序，保留了最重要的 14 个特征。然后，采用前向选择法，确定了 10 种特征。最后，采用最佳子集选择法，在这 10 种特征中选择了平均原子质量偏差、平均原子列偏差、平均相对密度偏差、价电子浓度以及平均熔点纳入最终机器学习特征集。

为选择合适的机器学习算法，他们测试了多重线性回归（multiple linear regression, MLR）、反向传播人工神经网络（backpropagation artificial neural network, BPANN）、梯度提升回归（gradient boosting regression, GBR）、RF、多种 SVM 算法。经 10 重交叉验证，选择

了径向基函数核 SVM-rbf 算法构建高熵合金的硬度预测模型，因其具有较高的 Pearson 相关系数和最小的均方误差。

经上述机器学习算法训练建立了基于五个特征的高熵合金硬度预测模型。在此基础上，作者借助机器学习逆投影（inverse projection）及高通量筛选，优化高硬度、高熵合金的成分，预测其硬度。逆投影是基于模式识别的新材料设计方法。它将机器学习数据集分为性能较好的“阳性”数据集及性能较差的“阴性”数据集两部分。将两部分数据投影到二维模式识别分类图上，在“阳性”数据投影点集中的最佳区域中，可找到其他潜在高性能合金（即目标合金）对应的插值投影点。这些潜在高性能合金的特征可由逆投影算法获得。为获得这些投影点的合理成分，他们构造了大量虚拟合金样本，其中每种合金元素的含量在 5% ~ 35% 之间，计算这些虚拟合金的特征参数及其在特征空间中与目标高硬度合金之间的欧几里得距离。距离目标合金最近的虚拟合金样本成分即为目标高硬度合金的成分。利用上述算法，他们筛选出了 $\text{Co}_{18}\text{Cr}_7\text{Fe}_{35}\text{Ni}_5\text{V}_{35}$ 及 $\text{Al}_{20}\text{Cr}_5\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5\text{Ti}_{10}\text{V}_{30}$ 两种高硬度、高熵合金成分，硬度预测值分别为 1002HV 及 1028HV。

对某些合金体系，由于样本数据量过少而在投影图上没有明显的分布趋势。为解决这个问题，他们采用了高通量方法筛选相应合金体系中的高硬度成分。在实验数据集中， $\text{Al}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mo}_{20}$ 合金硬度最高，因此，他们利用训练获得的硬度预测模型，高通量遍历 Al-Cr-Fe-Ni-Mo 虚拟成分空间，搜索最高硬度合金，最终筛选出 $\text{Al}_{21}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_{29}\text{Ni}_5\text{Mo}_{18}$ 合金，预测硬度为 960HV。

Yang 等^[51]对机器学习筛选出的三种高硬度合金进行了实验验证。在这三种合金中， $\text{Co}_{18}\text{Cr}_7\text{Fe}_{35}\text{Ni}_5\text{V}_{35}$ 硬度达 1148HV，高于初始数据集中的所有合金，预测误差为 -12.7%。但对另外两种合金，实验硬度较低，分别为 650HV 及 690HV，与机器学习预测值误差较大，分别为 58.2% 及 39.1%。

Yang 等^[51]利用仅经过一次训练得到特征 - 硬度代理模型预测的高熵合金的硬度，在样本数据量较小的情况下，这种简单代理模型预测精度有限。为了提高代理模型的预测精度，Wen 等^[52]构建了结合机器学习及实验设计的主动学习框架，筛选了高硬度 $\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Cr}_z\text{Cu}_u\text{Fe}_v\text{Ni}_w$ 系高熵合金。主动学习流程如图 17-5 所示。

① 基于 155 个高熵合金中的各元素成分 (c_1, c_2, \dots, c_i) 及合金硬度 (y) 的初始数据集，采用机器学习算法训练代理模型 $y=f(c_1, c_2, \dots, c_i)$ 。

② 用经过训练的代理模型搜索整个成分空间，预测各未知成分对应的硬度，并采用交叉验证及 Bootstrap 抽样法估计模型预测硬度的均方误差。

③ 结合预测的硬度及其误差，利用高效全局最优算法（efficient global optimization, EGO）选择潜在的高硬度成分。

④ 实验制备并测试潜在高硬度合金，并将测试结果纳入初始训练数据集。

重复迭代过程①到④，记为 Loop I 迭代循环过程。为了鉴别电负性差、价电子浓度、混合焓、构型熵等高熵合金性质相关的特征对成分筛选效率及精度的影响。他们还设计了一套类似的循环迭代过程（Loop II）。该迭代过程与 Loop I 的区别在于，在代理模型训练中，除了合金成分外，还加入了与合金性质相关的特征（电子浓度、模量错配、功函数）作为输入。

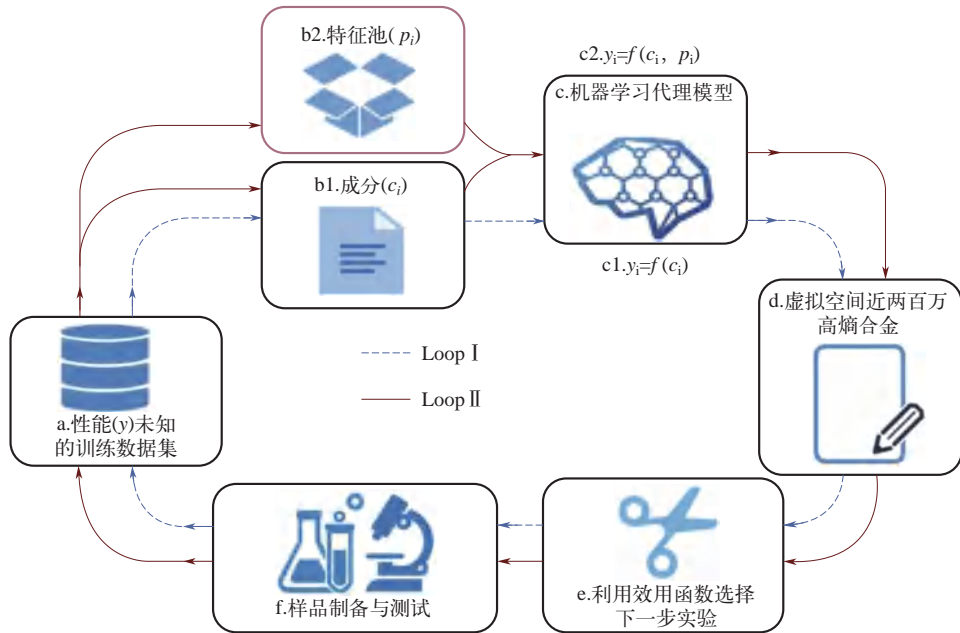


图 17-5 Wen 等采用的 $\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Cr}_z\text{Cu}_u\text{Fe}_v\text{Ni}_w$ 高熵合金硬度主动学习模型框架流程图^[52]

图 17-6 (a)、(c) 分别对比了 Loop I 及 Loop II 经 7 次迭代筛选出的高硬度合金与训练数据集中合金的硬度。由图可见, 经机器学习筛选出的高硬度合金均具有较高的硬度。图 17-6 (c)、(d) 分别给出了每次 Loop I 及 Loop II 迭代筛选出的合金的硬度。经 3 次迭代后筛选出的合金的硬度均高于初始实验数据集中合金的硬度。Loop II 筛选出的合金的平均硬度及最高硬度均高于 Loop I, 说明在代理模型训练时纳入合金性质特征参数有助于提高机器学习合金设计质量。随迭代次数增加, 筛选出的合金的平均硬度增加, 且趋近一个最高值。可见, 实验验证数据反馈提高了代理模型的预测优化能力。Wen 等^[52] 预测的合金的硬度与实验测试值的误差小于 Yang 等^[51] 的研究结果, 这一定程度上也说明了主动学习框架的预测精度要好于简单代理模型机器学习。当然, 样本数据集及模型训练输入参数的不同也会影响二者之间预测精度对比。

Wen 等^[52] 的训练数据集中, 并不显含合金的微观组织信息。但他们认为机器学习一定程度上掌握了微观组织对硬度的影响。一般情况下, $\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Cr}_z\text{Cu}_u\text{Fe}_v\text{Ni}_w$ 合金中, Cu 提高面心立方结构 (FCC) 相相对于体心立方结构 (BCC) 相的稳定性, 降低了合金硬度; Al、Ni 共同作用促进立方 BCC 相及 B2 相形成, 增加了合金硬度。在 Wen 等优化得到的高硬度合金中, 硬度最高的两种合金为 $\text{Al}_{43}\text{Co}_{22}\text{Cr}_{33}\text{Fe}_7\text{Ni}_5$ 和 $\text{Al}_{47}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{18}\text{Cu}_5\text{Fe}_5\text{Ni}_5$, 其中 Al 含量较高、Cu 含量较低。这与这两种合金元素影响微观组织进而影响硬度的趋势符合。在他们制备的这两种合金中, 确实仅观察到 BCC 相及 B2 相。事实上, 该工作所筛选出来的 10 种高硬度合金均是高 Al、贫 Cu 合金。

除近 20 年来兴起的高熵合金外, 传统合金的硬度也有机器学习的研究报道。Chaudry 等^[57] 采用机器学习方法, 对 Al-Cu-Mg-X (X=Zn, Zr, Sn, Si, Mn, Ag, Fe, Cr, Ge) 合金进行了优化设计, 以期找到高硬度铝合金。他们采用 15 种物理及电子结构参数作为输入特征代表成

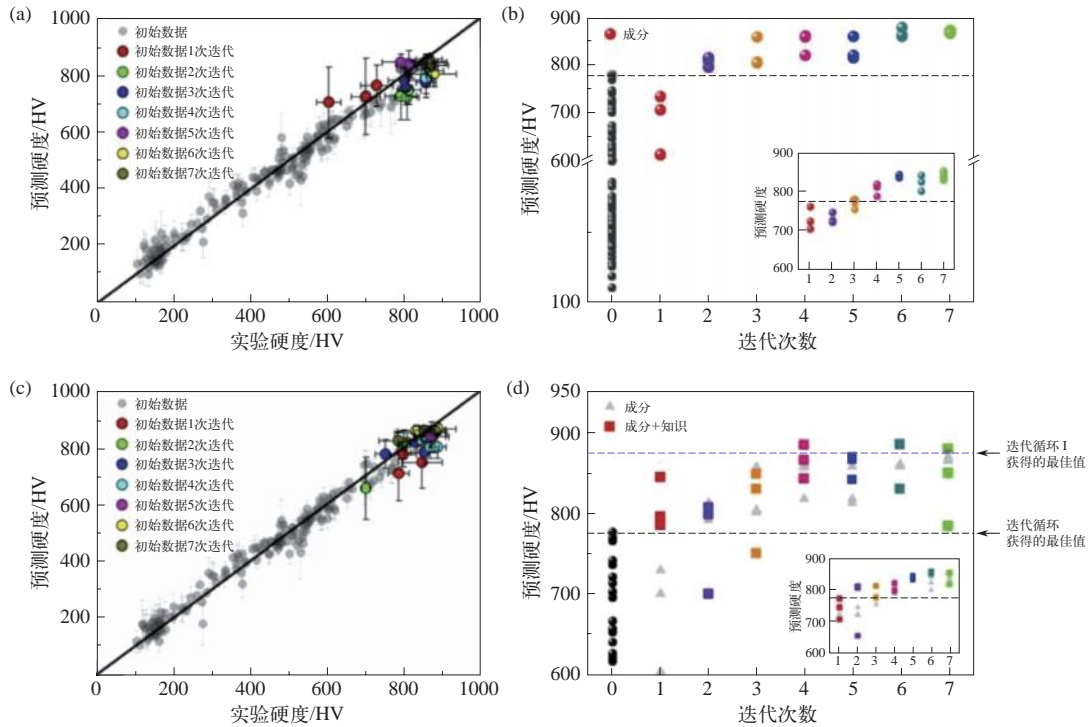


图 17-6 Wen 等高熵合金硬度主动学习框架模型预测及筛选的合金的硬度^[52]

其中，(a) 及 (b) 为仅将合金成分作为输入特征参数的预测及筛选结果 (Loop I)，(c) 及 (d) 为同时将合金成分及合金物理性质作为输入特征参数的预测及筛选结果 (Loop II)

分。另外，他们注意到除成分外，热处理工艺对铝合金的强度有直接影响，因此在输入特征中加入了时效温度及时效时间这两个热处理工艺参数。经过输入特征优化，最终选择的特征包括时效时间、时效温度、比热容、熔点、蒸发热、熔化热。其中，比热容、熔点、蒸发热、熔化热为各组分单质相应物理量的成分加权平均。他们测试了一般线性模型 (general linear model, GLM)、深度学习 (deep learning, DL)、梯度提升树 (gradient boosted tree, GBT)、DF、RF 及 SVM 六种算法，其中 GBT 算法最佳。为获得最高硬度合金成分及热处理工艺参数，作者基于成分及热处理工艺参数构造了虚拟特征空间，并采用训练好的 GBT 模型预测每个空间点对应的硬度，选取其中硬度较高的合金进行实验验证。这一筛选过程较为简单，仅基于 GBT 模型直接预测结果，并没有进行全局优化。即便如此，他们也筛选出 18 种硬度高于 188HV 的铝合金，并确定了相应的时效温度及时效时间。

成分及热处理参数决定了铝合金中析出相的形貌及体积分数，对合金的硬度影响显著。该工作中，输入特征除成分相关参数外，还引入热处理工艺参数，意味着本工作机器学习模型间接考虑了微观组织对硬度的影响。这在工程合金力学性能设计中相当重要。

为直接考虑微观组织对硬度的影响，Shen 等^[58] 在机器学习辅助设计含 R 沉淀相的超高强度不锈钢时，输入特征集内不仅包含成分及时效温度和时间，还将物理冶金参数，即 R 沉淀相的体积分数 V_f 及形核驱动力 D_f 纳入其中。沉淀相的体积分数及形核驱动力由热力学计算软件 Thermo-Calc 利用热力学数据库 TCFE9 计算得到。他们采用 SVM 算法进行了机器学习

代理模型训练。基于代理模型预测结果，采用遗传算法，筛选出 155 种高硬度、超高强度不锈钢的成分及相应的热处理工艺参数，其中 116 种合金的硬度高于初始数据集内合金的硬度。他们对比了含有 V_f 和 l 或 D_f 及不含 V_f 及 D_f 四套特征数据集的训练结果，发现加入物理冶金参数 V_f 及 D_f 并不能提高 500 次交叉验证模型的平均回归系数 R^2 [图 17-7 (a)]，仅能够略降低过拟合模型的出现次数 [图 17-7 (b)]。这可能与这两个物理冶金参数和其他特征具有一定的相关性有关。事实上，特征集中的成分决定了形核驱动力 D_f ，时效温度与时间决定了 R 相体积分数 V_f 。因此，在机器学习训练时，只需将热处理工艺参数及微观组织参数二者之一纳入样本特征集。

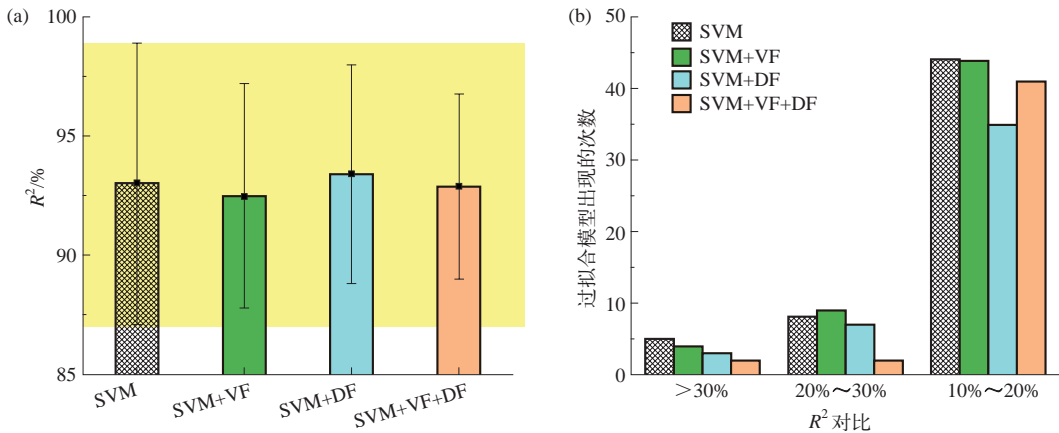


图 17-7 物理冶金参数 R 相体积分数 V_f 及形核驱动力 D_f 对超高强不锈钢硬度机器学习模型的影响^[58]

(a) 不同输入特征参数数据集 500 次交叉验证 SVM 机器学习模型的平均回归系数 R^2 ；(b) 不同输入特征参数数据集 500 次交叉验证 SVM 机器学习模型中过拟合模型出现的次数。SVM 表示特征参数数据集内不包含物理冶金参数 V_f 及 D_f ，SVM+VF+DF 表示特征数据集内包含 V_f 和 l 或 D_f 。图 (b) 横坐标为训练数据集及测试数据集 R^2 间的百分误差，误差越大，过拟合越显著

17.2.2.2 弹性常数及弹性模量

弹性性质表征的是弹性变形范围内材料对外加应力的响应，因此，是力学性质的一种。某些特定应用环境对弹性性质有直接要求，如作为人体骨科植入材料的合金，其弹性模量应尽可能与人体骨骼模量一致，以避免应力屏蔽而致骨骼萎缩。另外，材料的弹性性质反映了其中原子的成键情况，因此，可以看作是一种基本物理性质。在很多与力学性质相关的物理模型中，弹性模量均作为重要参数出现。

弹性常数及弹性模量可以采用第一性原理直接准确计算。但是，要在广阔的成分空间内进行弹性性质的大规模第一性原理计算，所需要的时间及经济成本非常高。机器学习为弹性性质的高效预测与优化提供了途径^[59-66]。

Revi 等^[59]在相当广阔的成分空间中，研究了二元合金的弹性常数。合金的组成元素来自元素周期表中 44 种金属元素。合金晶体结构分属七个不同的晶系，它们的弹性常数数据来自 Material Project 第一性原理计算数据库。合金特征选择为价电子浓度、平均密度、平均原子半径、平均熔点、热导率。所采用的算法为 RF 回归算法。训练及测试结果见图 17-8。由图可见，训练及测试结果均不理想，模型预测值与第一性原理计算值相差相当大。对相当一

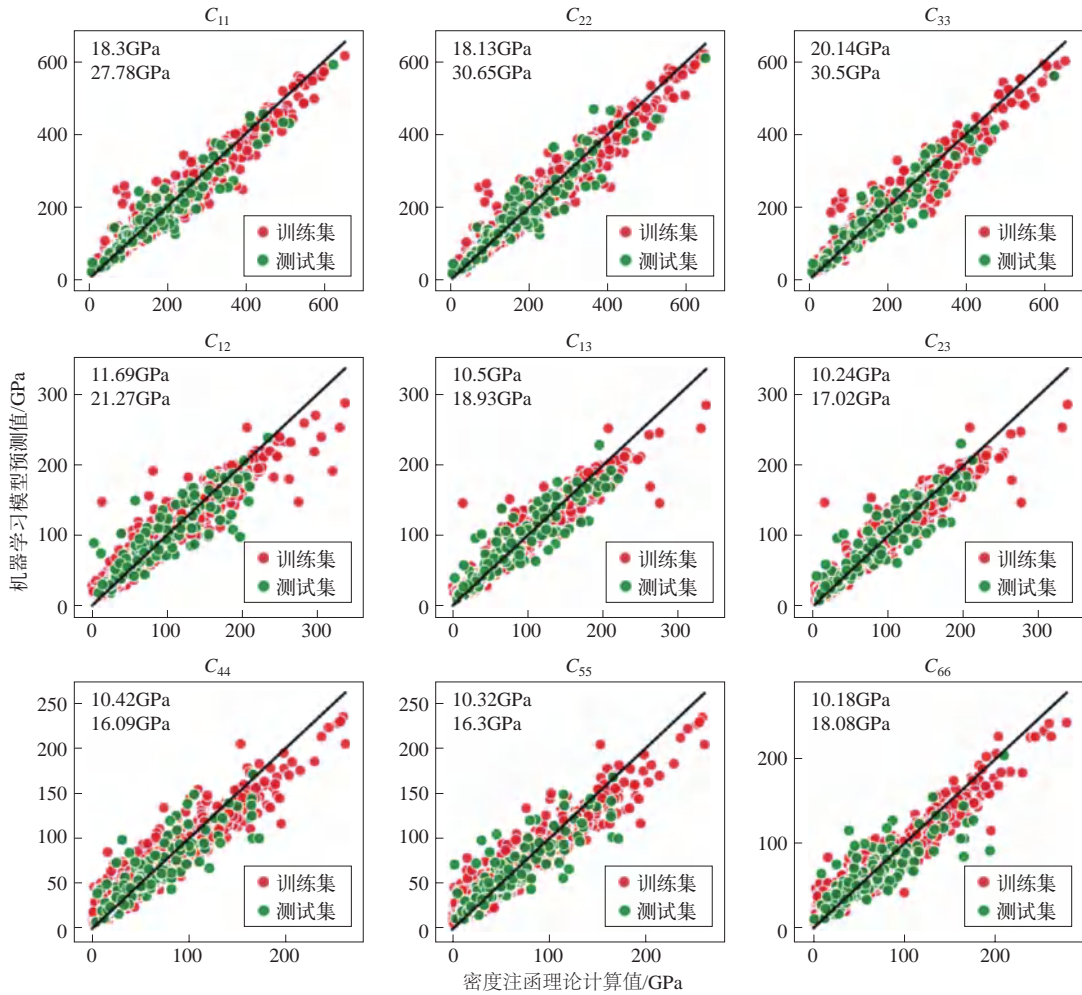


图 17-8 Revi 等的二元合金弹性常数的随机森林 RF 回归模型的预测值与第一性原理计算值的对比。
所有数据点对应的合金样本均在模型训练数据集内^[59]

部分合金，训练及测试误差均远大于实验和第一性原理计算误差。他们比较了不在初始训练集内的 20 多个合金的弹性常数实验值及机器学习模型预测值，如图 17-9 所示。由图 17-9 可见，该机器学习模型泛化能力比较差，没有太大的价值。主要原因可能是合金成分空间过大，训练数据集过小，特征选择范围过窄。类似地，Kim 等^[60]利用 Material Studio 数据库里 6826 个有序化合物的弹性模量数据，回归了结合能、密度、平均原子半径、电负性等特征与剪切模型及弹性模量的关系。结果显示测试误差系统性地高于训练误差，模型泛化能力较差。

Bhandari 等^[61]针对体心立方结构 (BCC) 难熔复杂高浓度合金 (RCCA) 的弹性常数进行了机器学习研究。初始数据集中含有 370 个合金样本，合金成分分别为 AB、A₃B、ABC、A₂BC、ABCD、ABCDE，其中，合金元素 A、B、C 及 D 为 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Re 中的一种。合金的弹性常数采用第一性原理结合特殊无序结构超晶胞方法计算。经过优化，作者选择了价电子浓度、平均熔点、混合熵、混合焓、原子尺寸错配、电负性差等描述合金的特征。随机选择数据集中的 90% 样本作为训练集、10% 作为测试集，采用

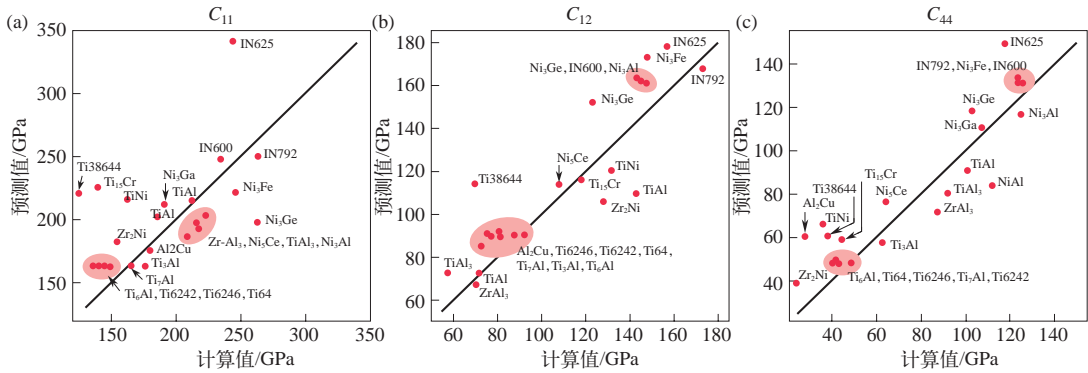


图 17-9 Revi 等的二元合金弹性常数的随机森林 RF 回归模型的预测值与第一性原理计算值的对比^[59]。
所有合金均不在模型训练数据集内

RF、GBR、XGBoost 三种算法分别进行了训练，经五次交叉验证以优化三种算法的机器学习超参数（Hyperparameter）。结果显示 GBR 算法综合性能最好。图 17-10 给出了 GBR 算法对 BCC 结构 RCCA 合金三个独立弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 的训练及测试结果。与 Revi 等的工作相比，训练及测试精度有所改善。

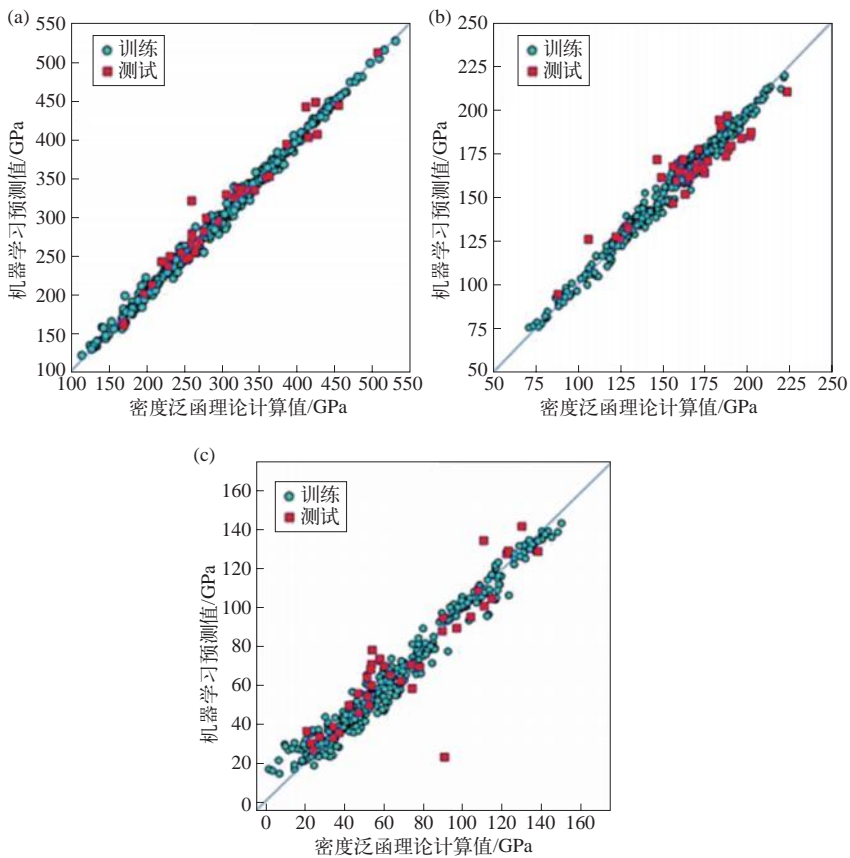


图 17-10 Bhandari 等采用 GBR 算法对 BCC 结构 RCCA 合金三个独立弹性常数 C_{11} (a)、 C_{12} (b)、 C_{44} (c) 的训练及测试结果^[61]

上述研究中，他们比较了4种合金（Mo-Nb-Ti-V-Zr、Mo-Nb-Ti-Zr、Nb-Ti-V-Zr、Nb-Ta-Ti-V）的弹性常数的模型预测值与第一性原理计算值或实验值，结果大致符合，说明该机器学习代理模型有一定的可靠性。但模型的泛化能力还应当进行更大成分范围的检验。

Khakurel 等^[62]对两组高熵合金的弹性模量进行了机器学习回归分析，其中一组96种合金仅含难熔元素 Nb、Mo、Ta、W，另一组154种合金同时含有难熔合金元素和非难熔合金元素 Al、Cr、Ni。他们发现，第一组的模型预测值与实验验证值符合良好，但第二组模型预测值显著低于实验验证值，认为这与二者成分空间大小有关。第一组的数据成分空间相对较小，训练样本分布更均匀。

基于上述常规的弹性性质机器学习研究方法，Salvador 等^[63]研究了 BCC 结构 Ti-Nb-Zr 系合金的弹性模量，以期发现低模量生物医用钛合金。他们的随机森林 (RF) 及神经网络 (NN) 模型的训练及测试误差仍然较大。初始数据集来自第一性原理计算，没有考虑 BCC 结构不稳定性对弹性性能的影响^[64]。因此，模型预测的低模量钛合金可信度不高。Mukhamedov 等^[65]在一个较小的成分空间内 (Cr: 0 ~ 20%、Ni: 0 ~ 20%、Mo/V/W: 0 ~ 1%、Nb: 0 ~ 2%、Al: 0 ~ 5%)，对 Fe-Cr 基合金进行了机器学习回归分析，采用了主动学习模式，因此获得了较高的机器学习模型训练及预测精度，且用代理模型筛选出了8个高模量 Fe-Cr 基合金 (图 17-11)。

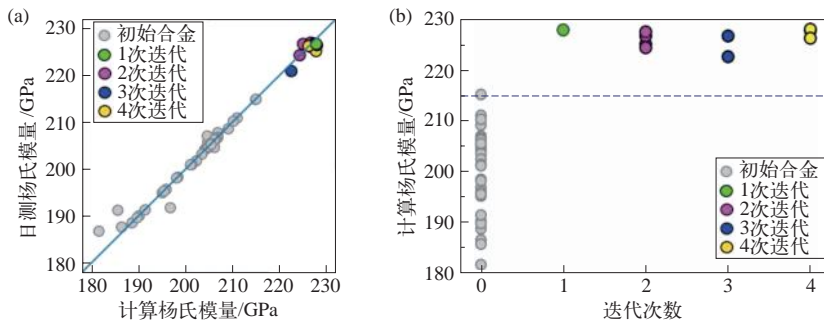


图 17-11 Mukhamedov 等的主动学习框架模型预测的 Fe-Cr 基合金弹性模量与第一性原理计算值的对比及主动学习迭代过程中筛选出的 Fe-Cr 基合金的弹性模量^[65]

与上述较为常规的弹性性质机器学习不同，Vazquez 等^[66]采用符号回归 (Symbolic Regression) 方法，对 Nb-Mo-Ta-W-V 系中 170 种二元及 60 种三元合金的弹性模量进行了模型训练。符号回归作为一种监督学习方法，从给定的特征变量集及数学运算符集中优选部分特征变量及数学运算符，建立特征变量与目标变量的数学关系模型。他们获得的弹性性质与特征变量的关系如下：

$$C_{11} = 11.6 + 1.14 \left[\text{VEC}_{\text{avg}}^3 \sqrt{\ln P_{\text{avg}}} \right] + 47.4 \left[\text{VEC}_{\text{diff}}^{36} \right] - 0.029 a_{\text{avg}}^6 (\text{VEC}_{\text{red}} + \text{VEC}_{\text{diff}})$$

$$E = -469 + 1.31 \frac{\text{VEC}_{\text{avg}} T_{m,\text{avg}}}{\sqrt{H_{f,\text{avg}}}} - 0.335 \frac{\text{VEC}_{\text{red}}}{\text{VEC}_{\text{avg}} - \text{VEC}_{\text{diff}}} + 1.37 \frac{\text{VEC}_{\text{diff}}}{E_{\text{ca,diff}}^2 \text{Pauling,diff}}$$

$$\frac{G}{K} = 3.82 - 0.293 \left[\frac{\text{Allen,avg} a_{\text{avg}}}{\sqrt{\text{VEC}_{\text{avg}}}} \right] - 0.0191 \left[\frac{\exp(\text{VEC}_{\text{diff}})}{\text{Pauling,avg} E_{\text{ca,diff}}} \right] - 0.105 \left[\frac{\text{rde}}{E_{\text{ca,diff}} \text{Pauling,diff} H_{f,\text{avg}}} \right]$$

式中, VEC 为合金原子的价电子数; P 为元素在周期表中的周期数; a 为 BCC 结构晶格参数; E_{ca} 为电子亲和力; ΔH_f 为形成焓; ρ 为密度; T_m 为元素单质熔点; $\chi_{Pauling}$ 及 χ_{Allen} 为 Pauling 及 Allen 电负性。上述原子相关参数为经成分加权平均 (下标 avg)、调和 (倒数) 平均 (下标 red) 及平均差 (下标 dif), 成为合金样本的特征变量出现在符号回归找到的数学关系模型中。 E 及 G 分别为弹性模量及剪切模量。图 17-12 对比了弹性性质模型计算值与理论计算值。作者将上述由二元及三元系学习获得的关系模型应用于 8 个等比例五元合金, 模型预测值与第一性原理计算值符合良好。

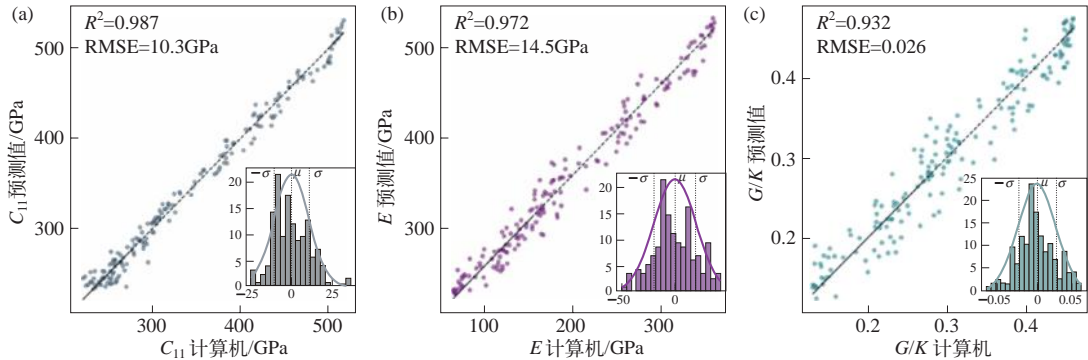


图 17-12 Vazquez 等采用符号回归 (Symbolic Regression) 方法预测的 Nb-Mo-Ta-W-V 系二元及三元合金的弹性常数 C_{11} 、弹性模量 E 、剪切模量与体模量的比值 G/K 与第一性原理计算值的比较^[66]

2018 年, Xie 和 Grossman^[67] 提出用晶体图卷积神经网络 (crystal graph convolutional neural network, CGCNN) 学习并预测材料性质。晶体图卷积神经网络的主要思想是, 将晶体结构表示为晶体图, 晶体图中的点代表原子, 线代表原子键。对晶体图中的点及线按原子及晶体结构信息进行编码。在晶体图上建立卷积神经网络, 并对第一性原理计算产生的晶体性质进行训练, 获得晶体性质预测模型。他们采用 CGCNN 对 Materials Project 数据库中 46744 种无机晶体材料的物理性质包括体模量、剪切模量及泊松比进行了训练, 模型预测体模量及剪切模量的平均误差分别为 $0.054 \log(\text{GPa})$ 及 $0.087 \log(\text{GPa})$, 与第一性原理计算得到的平均误差 $0.050 \log(\text{GPa})$ 及 $0.069 \log(\text{GPa})$ 接近。由于构建晶体图时需要确切知道每个格点上的原子种类, 因此, 原则上, CGCNN 仅适用于有序晶体。Levamaki 等^[68] 试图了解针对有序晶体训练过的 CGCNN 模型是否可以用来预测无序体系的性质。他们采用第一性原理方法计算了无序二元及三元氮化物 $X_{1-x}Y_x\text{N}$ ($X, Y \in \{\text{Al}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}\}, x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) 的体模量、剪切模量及弹性模量, 然后用针对 Materials Project 数据库内 8000 个有序晶体弹性性质训练过的 CGCNN 网络预测 $X_{1-x}Y_x\text{N}$ 的弹性模量。研究结果显示, 经有序体系训练过的 CGCNN 模型在预测无序氮化物时也有足够高的精度。

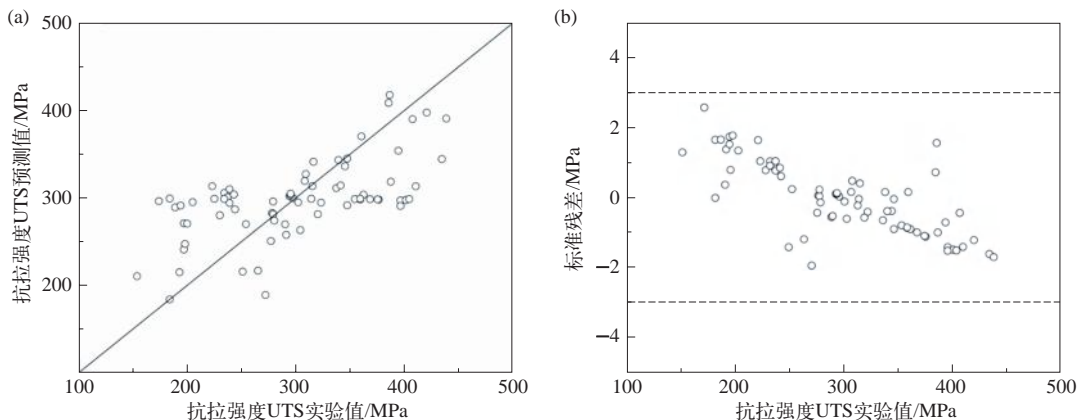
总体来看, 机器学习方法在回归弹性性质时, 训练数据集中样本跨晶体结构获得的代理模型的训练、测试精度及泛化能力要弱于训练样本为同一晶体结构的模型。同时, 训练样本的数量及其在成分空间中的分布对模型质量也有显著影响。CGCNN 作为一种新兴的研究晶体性质的机器学习方法, 潜力仍值得深入挖掘。

17.2.2.3 强韧性

作为结构材料，工程合金的强韧性是工程设计中所关注的首要性能。强韧性表征材料在塑性变形直至断裂阶段对外加应力的响应。与弹性性质相比，工程合金的强韧性要复杂得多。在微观上，它决定于应力作用下各类晶格缺陷的演化、运动及缺陷间的相互作用，对应着不同的塑性变形机制如位错滑移、形变孪晶、应力诱发相变、晶界/相界滑移等。由于工程合金大多为多组元的复杂成分体系，合金中往往会存在多种不同于基体晶体结构的其他析出相。合金的显微组织，包括基体晶粒的尺寸、形态，析出相的形貌、尺寸、分布、数量等，都会通过影响合金的各类晶格缺陷运动过程进而改变强韧性。因此，长期以来，强韧性的可靠预测一直是材料科学家所面临的巨大挑战。机器学习正在强韧性预测方面发挥作用。

Devi 等^[69]从 Matmatch 数据库中搜集了 130 种不同成分的铝合金及其抗拉强度、屈服强度及硬度。他们将合金成分作为输入特征，采用 LR、kNN、ANN 三种算法，对合金的抗拉强度、屈服强度以及硬度进行了训练，建立了成分-性能关系代理模型。然而，该代理模型预测的抗拉强度及屈服强度与实验值大多相去甚远，完全没有实际应用价值。主要原因可能是他们仅将成分作为合金样本的输入特征，完全没有考虑微观组织的影响。事实上，即使是成分相同的合金，经过不同制度的热处理，得到的微观组织如析出相类型、体积分数、尺寸也不尽相同，强度也会有较大差别。

为快速设计高强度铝合金，Li 等^[70]采用基于 Kriging 模型的高效全局优化 (efficient、global optimization) 算法结合 AL，对 $Al_xZn_yMg_zCu_uTi_vY_wCe$ 在 $5.1\% \leq x \leq 8.4\%$ 、 $1.2\% \leq y \leq 2.9\%$ 、 $0.8\% \leq z \leq 2.6\%$ 、 $0.02\% \leq u \leq 0.2\%$ 、 $0 \leq v \leq 0.5\%$ 、 $0 \leq w \leq 0.5\%$ 成分范围内进行了搜索。与 Devi 等的工作类似，Li 等^[70]选择的输入特征也仅为合金成分，但为了避免微观组织对性能的影响，他们采用完全相同的工艺参数制备了 38 种四元、25 种六元、10 种七元合金样品，并测试了它们的抗拉强度，作为样本数据集，回归成分-抗拉强度关系。回归结果见图 17-13 (a)、(b)。利用回归得到的代理模型搜索高强度成分进行实验验证，并反馈到初始样本数据集，再次回归成分-抗拉强度关系。经四次迭代，他们搜索到几个强度远高于初始数据集中合金强度的高强度铝合金，如图 17-13 (c)、(d) 所示。



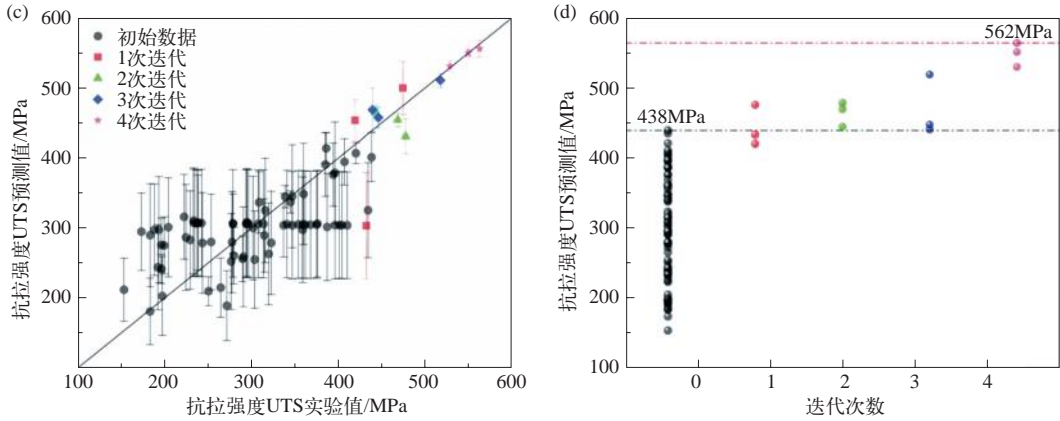


图 17-13 Li 等主动学习筛选高强铝合金研究结果^[70]

- (a) 第一次训练后代理模型预测抗拉强度与实验值的比较;
 (b) 第一次训练后代理模型预测抗拉强度残差;
 (c) 第 4 次迭代训练后模型预测抗拉强度与实验值的比较;
 (d) 不同迭代循环筛选出的高强铝合金与初始数据集内合金的抗拉强度

由图 17-13 (a) 可见, 回归训练结果并不理想, 强度预测值与实验值之间误差较大, 代理模型精度不高。即便如此, 主动学习也筛选出了理想的高强度铝合金, 支持了 Gubernatis 及 Lookman^[47] 提出的观点, 即代理模型不够精确并不意味着 AL 中的全局优化不能找到更好的结果。

注意到显微组织对合金力学性能的显著影响, Yi 等^[71] 采用 ANN 回归了显微组织参数与不同 Sr 含量的 A356 铝合金的力学性能之间的关系, 以期找到最佳 Sr 含量。他们在相同工艺条件下制备了不同 Sr 含量的 A356 铝合金, 并测试了它们的屈服强度、抗拉强度及伸长率。用热力学软件计算了不同 Sr 含量的 A356 铝合金的相组成 (基体 Al、共晶 Al、共晶 Si、析出相 Al_2Si_2Sr) 及各相体积分数, 如图 17-14 (a) 所示。以各相体积分数为样本的特征, 用 ANN 算法回归体积分数 - 力学性能关系。图 17-14 (b) 对比了模型预测的抗拉强度、屈服强度及伸长率与实验值的对比。从图中看到, 模型预测值与实验值符合较好。根据模型预测结

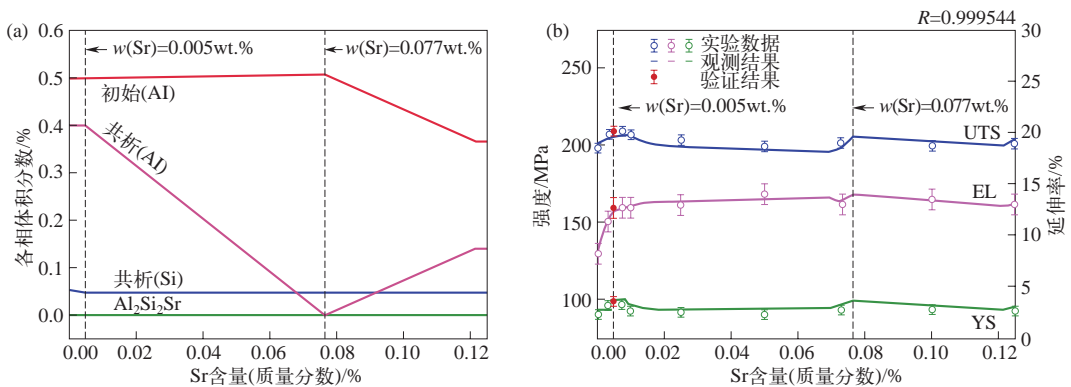


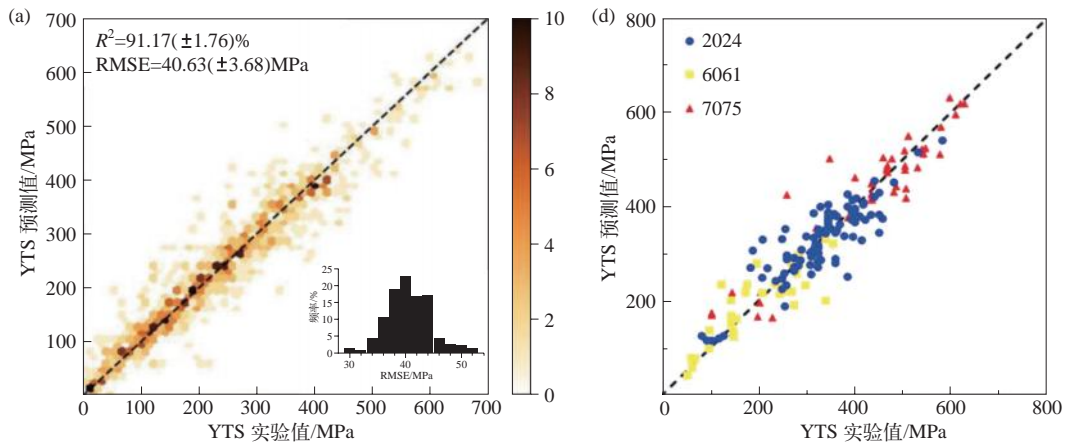
图 17-14 机器学习辅助 A356-Sr 合金设计^[71]

- (a) 热力学计算得到的不同 Sr 含量 A356 中各相体积分数;
 (b) 不同 Sr 含量 A356 铝合金抗拉强度、屈服强度及伸长率机器学习模型预测值与实验测量值

果，他们认为最佳 Sr 含量为 0.005%。实验验证结果符合预期。这个工作虽然因数据集内样本数量较少且 ANN 并不适合小数据集训练，因而没有充分体现机器学习的优势，但一定程度上说明了显微组织对建立可靠的力学性能机器学习预测模型的重要性。

合金的力学性质决定于成分及显微组织，而显微组织决定于成分及制备工艺。因此，成分 + 制备工艺可以构成一个较为完备的机器学习样本特征集。Hu 等^[72]用成分 + 制备工艺作为样本特征，建立了铸造铝合金抗拉强度、屈服强度及伸长率的机器学习模型。他们从铝合金手册及文献中搜集了 930 个铝合金样本，获得了合金成分、制备工艺及性能数据。样本数据集中，铝合金的制备工艺相当复杂，包括 14 种应变硬化方法及 51 种工艺状态（temper designation），使得样本特征空间维度极高。他们对这些制备工艺进行了面向过程分解（procedure-oriented decomposition, POD）降维处理，并采用 RF 算法评估了降维处理对机器学习训练效果的影响，结果显示 POD 在不影响训练效果的同时提高了训练效率。随后，他们对特征重要性进行了排序，发现 Cu、Mg、Zn 元素以及时效时间、热处理介质、时效类型对铝合金的强化起主导作用。延伸率对工艺特征（如产品形状、热处理介质、应变强化方法）比对成分更敏感。由于抗拉强度、屈服强度、延伸率对不同特征的敏感度不同，他们针对这三个性质，选取了不同的特征数据集，分别剔除了对相应性质重要性较低的特征，并采用 SVM 算法建立了回归模型。模型对测试集的预测结果与实验值的对比见图 17-15。由图可见，对抗拉强度及屈服强度，回归系数 R^2 分别为 94.70% 及 91.17%，均方根误差分别为 40.64MPa 及 34.44MPa，回归模型的预测准确度较高。但对伸长率的回归系数仅为 63.65%，均方根误差 4.89%，模型准确度相对较低。此外，他们还预测了不在初始数据集内的铝合金的力学性质，并与实验值进行了对比，如图 17-16 所示。对屈服强度和抗拉强度，均方根误差分别为 58.09MPa 及 39.27 MPa，显示模型有较好的泛化能力。伸长率均方根误差为 3.31%，略好于测试集对比结果。

Hu 等^[72]的工作较为全面地考虑了成分及制备工艺对铸造铝合金强度及塑性的影响，是工程合金力学性能机器学习研究的一个高质量案例，对铝合金的成分及工艺设计具有重要的实际意义。在该工作中，他们对抗拉强度、屈服强度及伸长率采用不同的特征数据集分别进行了回归，因此，难以直接体现这三个性质之间的关联。为优化设计铝合金，使其同时满足



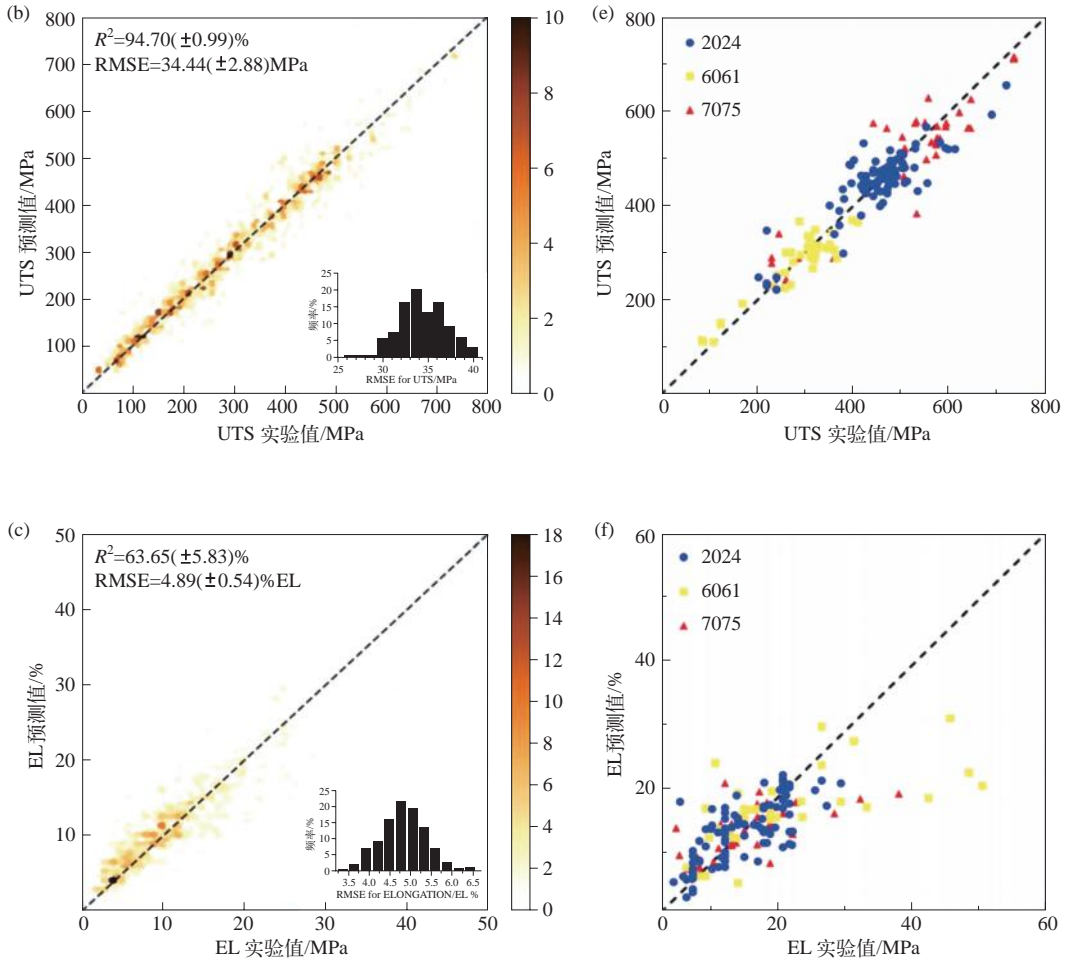


图 17-15 Hu 等用 SVM 算法回归模型预测的锻造铝合金屈服强度 (a)、抗拉强度 (b)、伸长率 (c) 与实验值的比较, (d)、(e)、(f) 分别为模型对常用牌号铝合金的预测结果与实验值的对比^[72]

特定抗拉强度、屈服强度、伸长率要求, 最好能采用相同的特征数据集, 针对这三个性质进行多目标回归, 建立多目标代理模型。

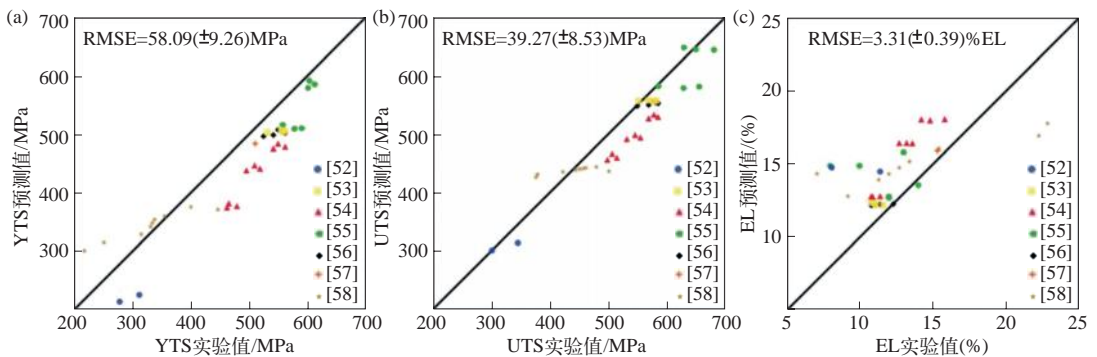


图 17-16 Hu 等用 SVM 算法回归模型预测的锻造铝合金屈服强度 (a)、抗拉强度 (b)、伸长率 (c) 与实验值的比较。图中合金样本均不在训练数据集内^[72]

Xu 等^[73]在研究 AZ31 镁合金时,除用 SVM 算法分别建立了屈服强度、抗拉强度、伸长率回归模型外,还用 ANN 建立了统一的多目标回归模型。他们从文献搜集的 112 个镁合金样本均以挤压或轧制方式制备,样本特征集包含成分及制备工艺参数(均匀化处理温度及时间、挤压温度、挤压比、挤压速率、轧制温度、轧制压下量、轧制速率、退火温度及时间、加载方向与处理方向夹角)。图 17-17 为模型预测值与实验值的对比。屈服强度、抗拉强度、伸长率多目标 ANN 回归模型的准确度与 SVM 单目标回归模型相当。利用回归模型, Xu 等^[73]预测了他们自己用挤

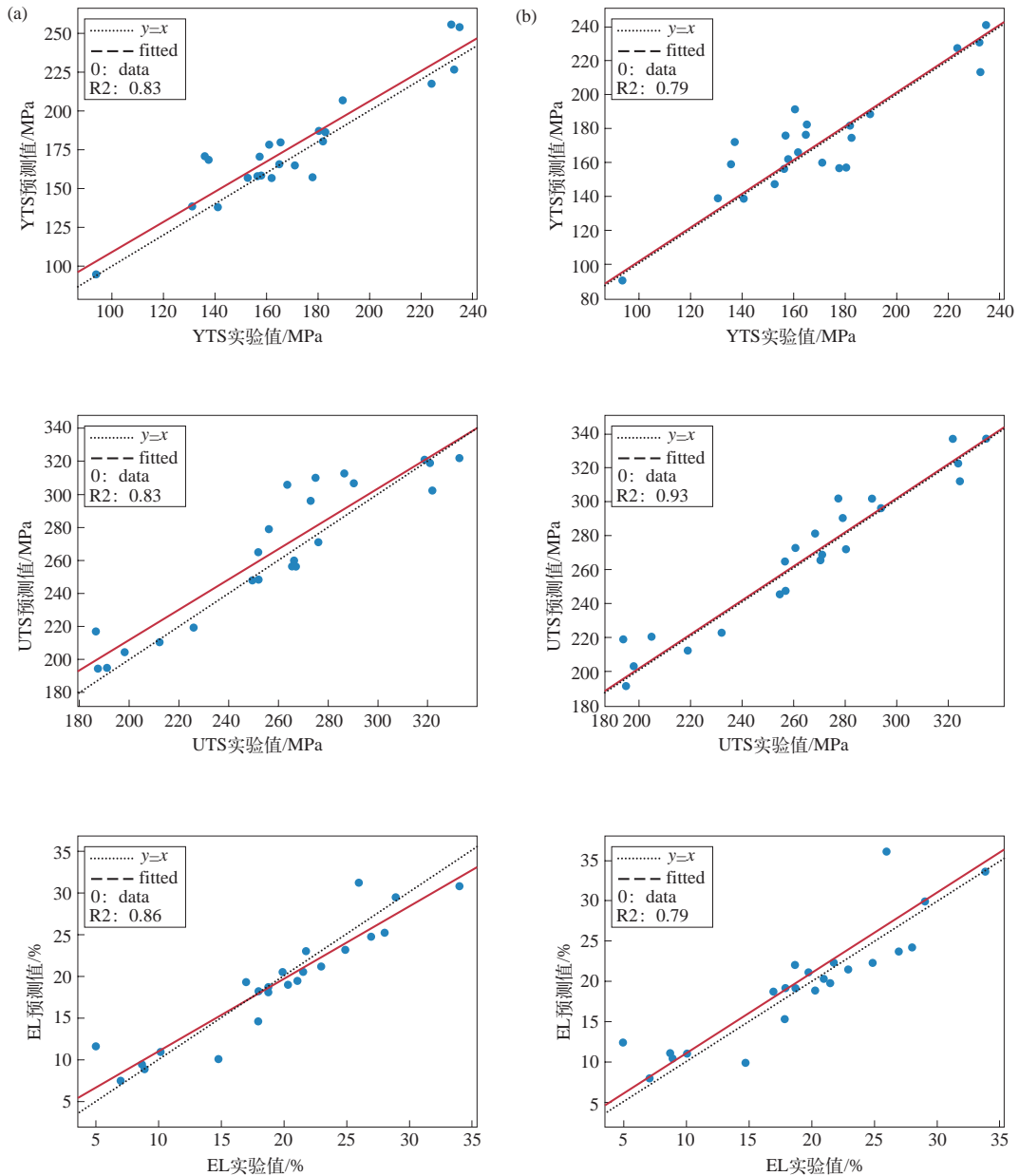


图 17-17 Xu 等用 ANN 多目标回归模型 (a) 及 SVM 单目标回归模型 (b) 预测的 AZ31 屈服强度、抗拉强度、伸长率与实验值的比较^[73]

压方式制备的 AZ31 镁合金的力学性能。ANN 模型预测的屈服强度与抗拉强度的相对误差分别为 5.4%、23%、272%，SVM 模型的误差分别为 28%、25%、143%，见图 17-17。与 Hu 等^[72]的工作类似，回归模型对延伸率的预测准确度较低。Xu 等^[73]分析认为，除数据集中样本数量及质量外，当前模型没有充分考虑结构的贡献可能是伸长率预测准确度欠佳的原因之一。

由于结构对轧制工艺制备的镁合金的性能影响较大，Shariati 等^[74]研究了不同轧制工艺下 AZ31 镁合金的结构。他们采用双辊轧机在 650℃ 以轧制速率 1.8m/min 制备了宽度为 350mm、厚度为 5.6mm 的带材，然后分别在 450℃、400℃、350℃ 下，以单道次压下量（厚度方向应变量）0.1、0.2、0.3 将带材轧至 2~2.1mm。对不同工艺轧制后的薄带进行了结构观察及沿不同方向（沿轧制方向即纵向、与轧制方向成 45° 角、横向）的屈服强度、抗拉强度及伸长率测量。他们以轧制温度、单道次压下量为输入特征，屈服强度、抗拉强度、伸长率、极图中的结构双峰强度为目标输出，采用多层前馈网络，建立了回归模型。该模型较好地预测了不同轧制工艺下的样品中的结构特征（图 17-18）。遗憾的是，他们并没有给出模型对力学性能的回归结果，也没有讨论结构与力学性能的关系。

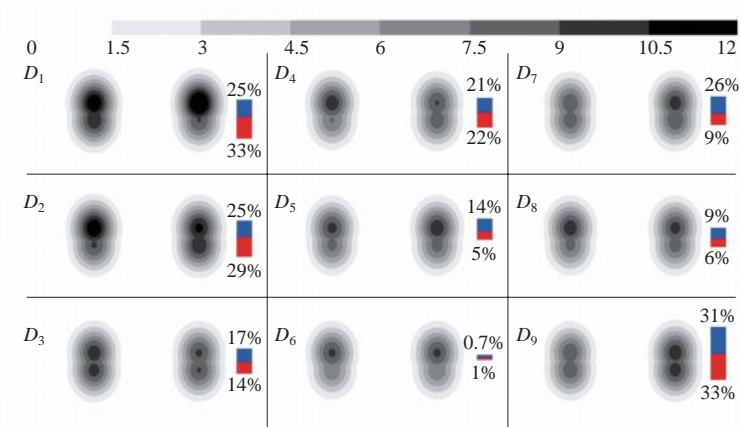


图 17-18 Shariati 等的 AZ31 镁合金轧制工艺 - 结构 / 力学性能回归模型对结构的预测结果^[74]
 D_i 代表轧制工艺（温度 350℃、400℃、450℃ 及单道次压下率 0.1、0.2、0.3 依次组合）。每个 D_i 对应的右图为实验结果，左边为模型预测结果，蓝色及红色柱分别表示两个峰值强度实验值和预测值的误差

除铝合金、镁合金外，机器学习还被广泛应用于钛合金^[75-76]、钢^[77-80]、高熵合金^[81-83]等的力学性能（强度、疲劳、蠕变等）的回归及预测。这里不再一一赘述。

17.2.2.4 耐腐蚀性

工程合金构件在服役过程中，往往受到环境介质的侵蚀，使得合金的力学性能显著降低，破坏构件形状，缩短设备使用寿命，从而造成巨大的经济损失，引发严重的安全事故。因此，工程合金的腐蚀行为是材料科学的重要研究方向。腐蚀速率决定于合金本身的化学性质及腐蚀性环境介质。引起腐蚀的因素相当复杂。

Roy 等^[84]采用机器学习方法，研究了不同溶液环境下高熵合金的腐蚀速率。他们搜集了 142 种高熵合金在酸性、碱性及盐溶液中用极化曲线法测得的 298℃ 或 313℃ 的腐蚀速率。样本初始特征集包含 30 种腐蚀相关特征，包括合金的组成元素（Cr、Al、Cu、Ni、Ti、Sn 及 Mo）及其

相关物理性质以及环境因素（如温度、溶液 pH 值、卤化物摩尔浓度等）。他们首先采用 GBR 算法对这 30 种特征的重要性进行了排序，选取了其中重要性排序靠前的 13 种特征。在这 13 种特征基础上，他们采用最佳子集法，选取了训练误差最小的 5 种特征，包括溶液 pH 值、卤化物摩尔浓度、还原电位最低的合金元素的成分、晶格参数错配以及平均还原电位。图 17-19 显示了 25 个验证合金样本用 13 种特征及 5 种特征训练的 GBR 模型预测的腐蚀速率与实验值的比较。由图可见，在 25 个验证样本中，用 13 种特征训练的模型对 13 个样本的腐蚀速率预测比较准确。用 5 种特征训练的模型预测准确率有所提高，准确预测的样本为 19 个。这个工作说明机器学习可以帮助研究者选择特征参数、建立模型，较为合理地预测不同溶液环境下高熵合金的腐蚀速率趋势。但是，受限于数据集的数量及质量，腐蚀速率预测值与实验值也存在较大的定量差别。

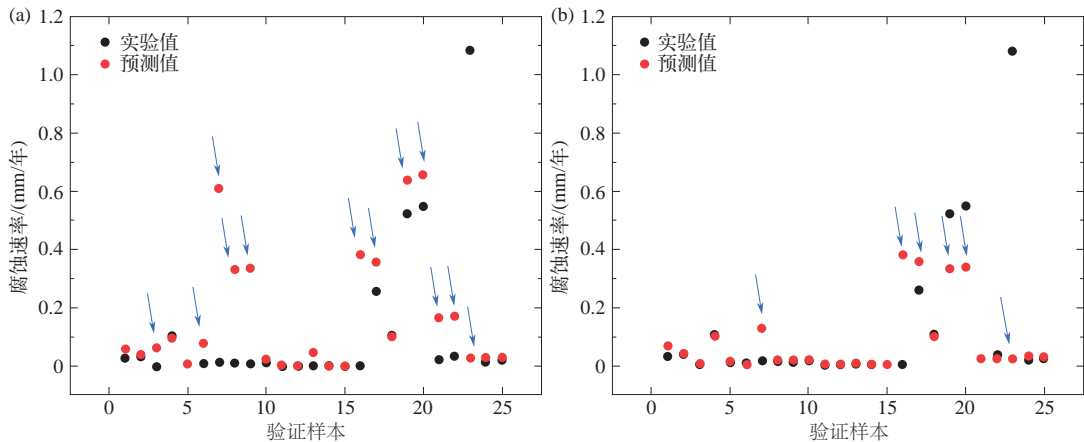


图 17-19 Roy 等采用 GBR 模型预测的 25 个验证合金样本的腐蚀速率与实验值的比较^[84]

(a) 采用 13 种特征训练的模型的预测结果；(b) 经进一步优化选择的 5 种特征训练的模型的预测结果

针对合金在加热塔热泵中的腐蚀问题，Liu 等^[85]采用 SVM 及 ANN 建立了铜合金、铝合金及钢在防冻液中腐蚀速率的机器学习模型。腐蚀速率数据用腐蚀挂片实验测量，训练特征集包括合金类型、腐蚀介质（不同类型的冷却剂）、介质流速、腐蚀时间及温度。SVM 的训练精度低于 ANN。但是，由于训练样本数据量较少，ANN 可能存在较严重的过拟合（图 17-20）。

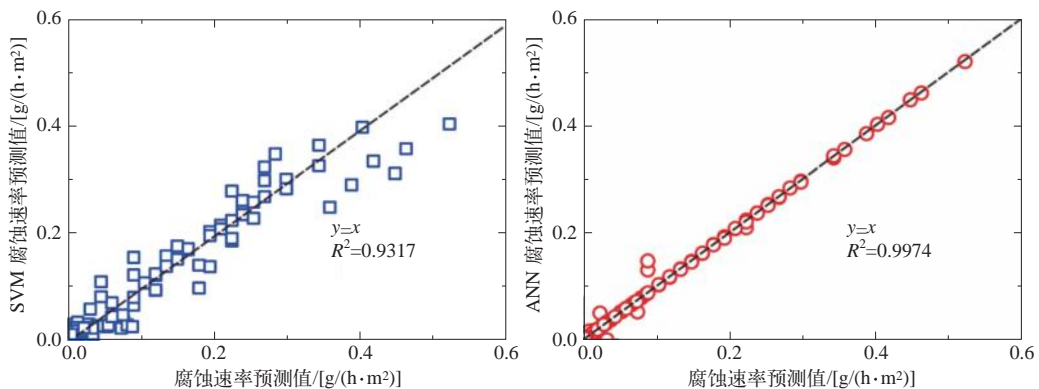


图 17-20 Liu 等建立的铜合金、铝合金及钢在加热塔热泵冷却剂中的腐蚀速率 SVM (a) 及 ANN (b) 回归模型的预测值与实验值的比较^[85]

Taylor 和 Tossey^[86] 采用多种机器学习算法, 研究了铁素体及奥氏体钢、镍基高温合金及铝合金的高温氧化行为, 考察了不同合金成分对氧化动力学 (氧化速率常数的阿伦尼乌斯斜率、氧化激活能) 的影响。不同的算法给出的成分重要性排序有较大差别, 其中 Ni、Cr、Al 及 Fe 决定了合金的氧化动力学行为, Mo 和 Co 也有较大影响。

上述文献着重考虑的是合金的腐蚀 / 氧化速率, 即腐蚀所造成的材料本身的重量损失。事实上, 腐蚀环境也会极大地损害材料的力学性能, 如合金的应力腐蚀开裂。应力腐蚀开裂是指在腐蚀环境下, 合金的加速开裂现象。应力腐蚀开裂一般发生在电位敏感区域, 与合金的电性质有内在关系。研究表明铝合金的应力腐蚀开裂抗力与合金的电导率正相关。Cao 等^[87] 采用自适应 Kriging 代理模型训练, 建立了 Al-Zn-Mg-Cu 系列铝合金成分与电导率的关系, 进而采用高效全局优化 (EGO)、响应表面优化 (response surface optimization, RSO) 以及随机方法, 分别搜索潜在高电导率成分进行实验验证, 并加入训练样本集重新训练代理模型。结果显示, 利用准确率并不高的代理模型, 通过 EGO 成功筛选出四种高电导率铝合金 [图 17-21 (a)、(b)]。他们对筛选 (EGO) 出的一种高电导率铝合金在空气及模拟海水 (3.5%NaCl) 进行了拉伸实验验证, 并与常规 7N01 铝合金进行了对比。结果显示, 筛选出的

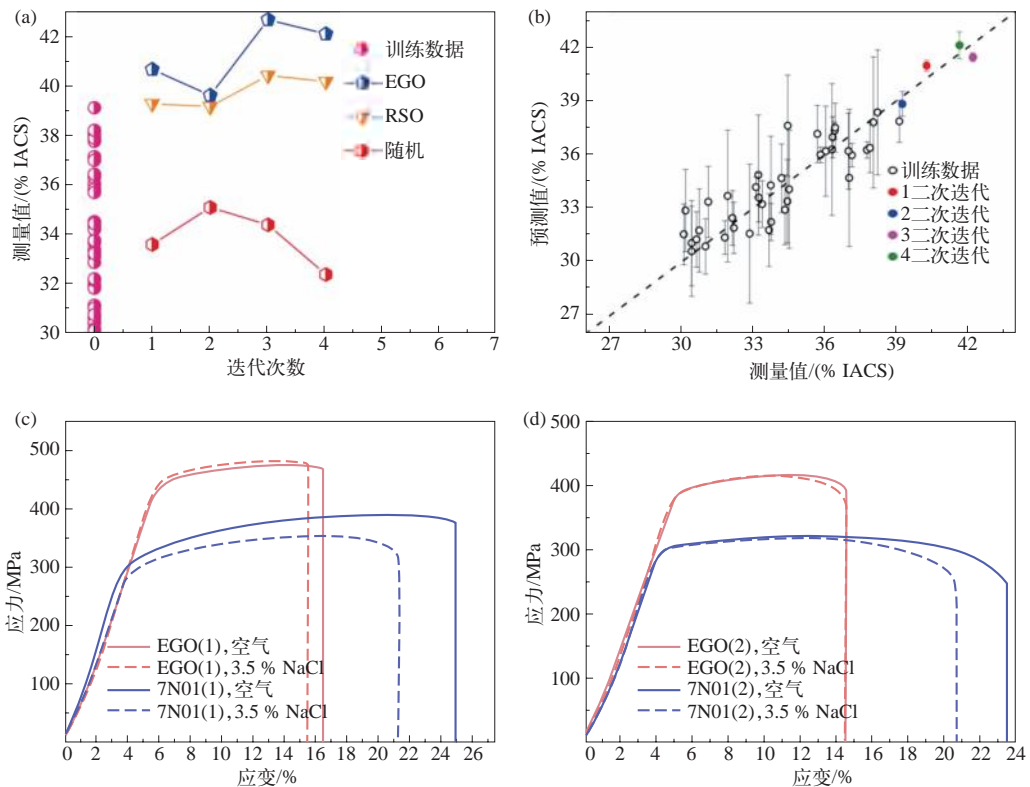


图 17-21 Cao 等建立的成分 - 电导率机器学习代理模型的预测及筛选结果 (a), (b) 及应力腐蚀开裂敏感性实验 (c), (d) 结果^[87]

- (a) 不同优化算法每次迭代筛选出的合金的电导率;
- (b) 模型预测电导率与实验值的比较;
- (c) 单次时效热处理状态下 EGO 筛选合金与 7N01 铝合金在空气及模拟海水中的拉伸曲线;
- (d) 两次时效热处理状态下 EGO 筛选合金与 7N01 铝合金在空气及模拟海水中的拉伸曲线

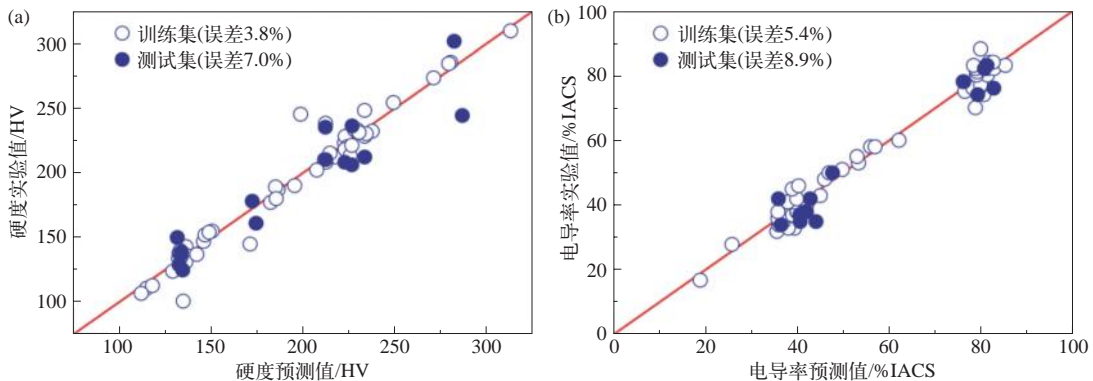
合金在空气及模拟海水中的伸长率差别不大，低于 7N01 铝合金，即筛选出的合金的应力腐蚀开裂敏感性低于 7N01 铝合金，见图 17-21 (c)、(d)。

工程合金腐蚀行为不仅与合金本身的物理、化学、力学性质密切相关，还决定于环境介质的性质。机器学习时特征参数的选择尤为重要，如何建立普适性的特征参数体系是工程合金腐蚀行为研究的一个挑战。另外，合金由开始腐蚀到断裂往往历时较长，测量应用环境下的腐蚀速率较为困难，成本高。因此，难以收集到高质量的机器学习数据集。尽管如此，机器学习在工程合金腐蚀研究领域的应用正在迅速发展。更多的案例请参见综述文献^[88]。

17.2.2.5 结构 - 功能多目标

随着科技的发展，对兼具力学及某种物理性能的结构材料的需求十分迫切。5G 通信技术与新能源汽车产业要求镁合金、铝合金兼具高强、高韧及良好的散热性（高热导率）；电气化铁路要求铜合金电接触导线兼具高强及高导电性。在很多情况下，金属的力学性能与功能性相互矛盾。例如，通过合金化手段可获得高强铜合金，但同时降低了铜合金的电导率。利用机器学习方法，合理地进行结构 - 功能一体化成分 - 工艺设计，改善力学性能与功能性的匹配，近年来受到广泛关注，尤其是在铜合金领域。

Zhang 等^[89]搜集了 79 种铜合金的成分、硬度、电导率数据，经相关性筛选、递归消除、最佳子集筛选，确定了 5 种硬度样本特征（共价半径、晶格常数、质量衰减系数方差、原子体积方差、室温溶解度）、6 种电导率样本特征（质量衰减系数、绝对电负性、第二电离能方差、芯电子距离、熔化焓、硬度）。他们采用 SVM 算法，分别对硬度及电导率进行了机器学习训练建模；采用贝叶斯优化，筛选了三种高性能合金进行实验验证；反馈到训练样本数据集，继续训练 - 优化 - 筛选过程。为解决合金硬度与电导率的矛盾，他们采用了效用函数 $MOEI = EI_{HV} \times EI_{EC}$ 评估合金的综合性能，其中 EI_{HV} 及 EI_{EC} 分别为硬度及电导率的性能提升量度。图 17-22 (a)、(b) 为硬度及电导率代理模型预测值与实验值的比较。硬度及电导率的训练及测试误差均在 10% 以下。与初始数据集内的铜合金样本相比，经 4 次迭代筛选出的铜合金有着更优越的综合性能 [图 17-22 (c)]。作者对筛选出来的最佳合金 $Cu_{1.3}Ni_{1.4}Co_{0.56}Si_{0.03}Mg$ 进行了拉伸实验测试（图 17-23），结果显示该合金的抗拉强度（850MPa）、电导率（47.4%IACS）匹配明显优于文献报道的其他铜合金。利用类似的方法，Zhang 等^[90]直接建立了抗拉强度及电导率的机器学习模型，发现了具有优越的抗拉强度（262 ~ 298MPa）、电



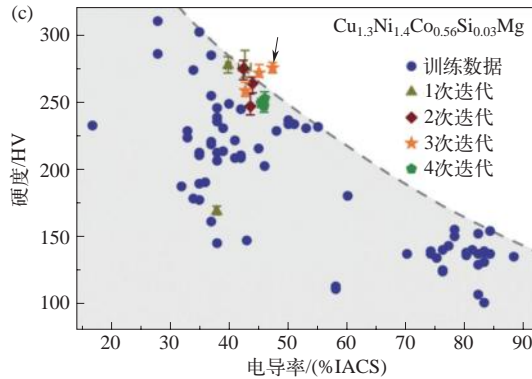


图 17-22 Zhang 等机器学习硬度 (a) 及电导率 (b) 代理模型预测值与实验值的比较^[89], (c) 利用代理模型及贝叶斯优化筛选的高性能合金与训练数据集合金的硬度及电导率

率 (68% ~ 90% IACS) 匹配的 Cu-In 二元系及 Cu-In-Sn 三元系合金。同一课题组类似的工作还有文献 [91]。

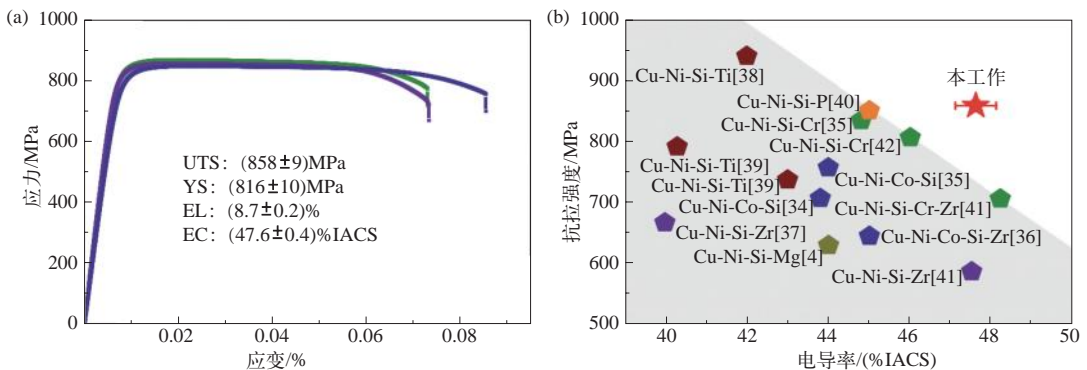


图 17-23 Zhang 等设计的 Cu_{1.3}Ni_{1.4}Co_{0.56}Si_{0.03}Mg 合金的拉伸应力 - 应变曲线 (a) 及合金抗拉强度 - 电导率与文献报道的其他铜合金的比较 (b)^[89]

采用类似的主动学习方法, Zhao 等^[92] 在 94 个 Cu-Ti-Fe 及 Cu-Ti-Co 系合金样本的基础上, 筛选出了 5 种有着良好硬度 (165 ~ 184HV) - 电导率 (70% ~ 81% IACS) 匹配的铜合金。Pan 等^[93] 采用成分及工艺参数作为样本特征, 采用主动学习方法, 利用 910 个 Cu-Ni-Si 合金样本, 筛选了 4 个 Cu-Ni-Si 系合金, 硬度约为 250HV, 电导率为 38% IACS。

17.2.3 面向微观组织的机器学习

微观组织对工程合金的力学性能影响显著, 最直接体现为 Hall-Patch 关系, 即合金的屈服强度与晶粒直径的平方根成反比。当然, 实际工程合金的微观组织非常复杂, 它对力学性能的影响也难以用简单的物理模型完全描述。对于单相多晶合金, 微观组织体现为晶粒的大小、形态、取向; 对于多相合金, 微观组织还表现为各相的大小、形态、取向、分布、体积分数等。微观组织形态决定于合金的成分及制备工艺。因此, 从机器学习角度来说, 以成分

和制备工艺作为特征，应能完备地预测合金的力学性能。不过，与制备工艺相比，微观组织与合金的力学性能的关系更直接、直观，另外，微观组织也能为理解力学性能背后的机理提供大量的信息。因此，成分 - 工艺 - 微观组织的关系也是工程合金机器学习领域的重要研究方向。

高熵合金早期被认为是均匀的单相固溶合金。但后来的实验研究表明，某些高熵合金在时效退火后，也存在析出相。近年来，高熵合金相分类的机器学习研究受到广泛关注。针对高熵合金的固溶态 (SS)、金属间化合物态 (IM) 及混合态 (SS+IM) 相分类问题，Zhuang 课题组^[94,95] 采用精细 kNN、加权 kNN、SVM、无监督 ANN (SOM) 及有监督 ANN (MLFFNN)，以价电子浓度、电负性、晶格畸变、构型熵、生成焓为输入参数，对 401 种高熵合金 (174 种 SS、54 种 IM、173 种 SS+IM) 进行了训练及测试研究。研究结果显示，由于训练样本中三类相状态高熵合金数量不平衡，导致 kNN 算法的测试精度仅为 68.6%。由于 SS 及 SS+IM 两相之间的界限模糊，SVM 及 MLFFNN 的测试精度也仅分别为 64.3% 及 74.3%。但对两相间 SS/IM、(SS+IM)/IM 及 (SS+IM)/SS 分类问题，MLFFNN 的测试精度分别达到 86.7%、94.3%、78.9%，均高于 SVM 算法。类似的分类工作报道还有文献 [96-102]。

Zhou 等^[100] 在对高熵合金进行 SS、IM、AM (非晶态) 分类时，样本特征集除包括价电子浓度、平均电负性、晶格畸变、构型熵、生成焓外，还包括了它们的标准偏差。经对样本特征进行优化筛选，他们所采用的三种算法 (ANN、CNN、SVM) 均对高熵合金的分类进行了较为准确的预测，测试准确度均在 92% 以上。Lee 等^[101] 采用更多的初始样本特征 (125 种) 并经优化筛选至 12 种，对高熵合金进行了更为细致的分类 (BCC、FCC、BCC+FCC、HCP、AM、IM、混合相)。Chen 等^[102] 采用机器学习方法预测并筛选 Co-Cr-Fe-Ni-Hf/Al 高熵合金体系中的共晶成分，预测准确率达到 90% 以上。

作为微观组织的一部分，合金的相分类对粗略判断力学性能有一定的帮助，但提供的信息有限。对定量预测力学性能更为重要的是各相尺寸及体积分数等。Zhu 等^[103] 采用误差反传神经网络建立了高强钛合金 $Ti_3Al_2Nb_{1.2}V_1Zr_1Sn_xCr_yMo$ (Ti-A) 的成分与微观组织参数，即 α 析出相的体积分数、长度、宽度的关系。他们采用扩散多元节方法，制备了不同 Cr 及 Mo 含量的固溶处理及时效两种状态下的 Ti-A 合金样本，用扫描电镜对合金微观组织进行了表征，获得了 α 相尺寸及体积分数。以 Cr 及 Mo 含量为合金样本输入特征，以 α 析出相的体积分数、长度、宽度为输出，对实验数据进行了训练。训练后模型对析出相尺寸及体积分数的预测准确率在 92% 以上 (图 17-24)。这种微观组织代理模型对定量预测合金的力学性能非常重要。在用来进行力学性能定量计算的物理模型中，析出相体积分数及尺寸等微观组织特征是必不可少s的关键参数。

Pei 等^[104] 提出了一种基于机器学习图像识别的成分 - 显微组织关系模型。机器学习的输入样本为 9% ~ 12%Cr 铁素体 - 马氏体钢 27 个样本的 621 张扫描电镜照片，每张照片再分为 32 张子照片。机器学习模型由三个不同功能的神经网络组成，如图 17-25 所示。其中，编码 - 解码神经网络采用变分自动编码器 (variational autoencoder) 算法，显微组织图像压缩至 64 维隐空间 (latent space)。回归模型的输出为合金的成分，协助 VAE 模型调节显微组织在隐空

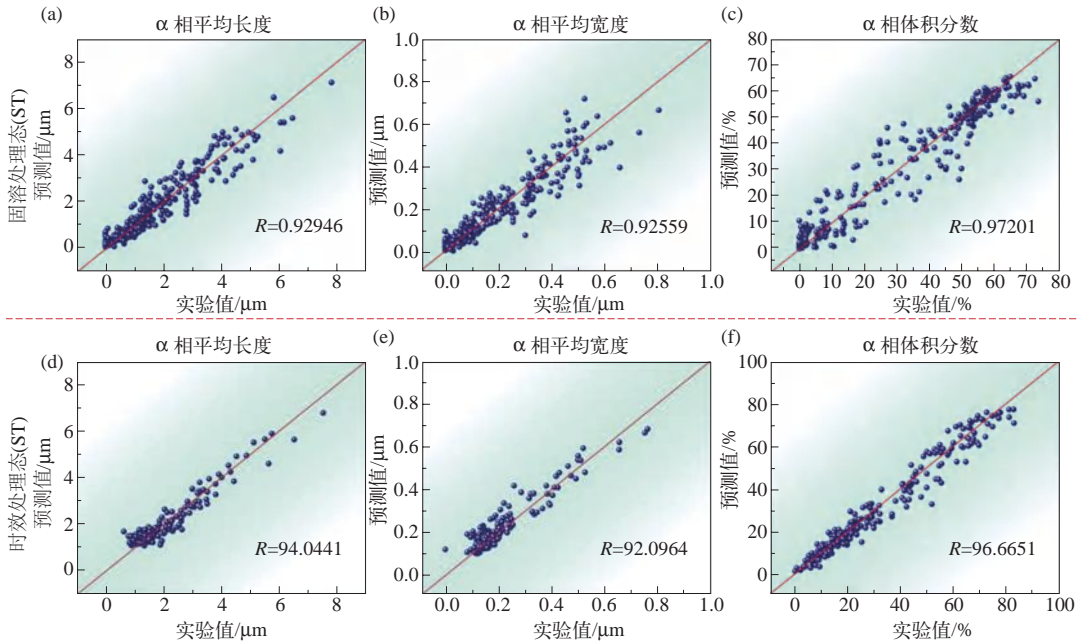


图 17-24 Zhu 等的高强 Ti-3Al-2Nb-1.2V-1Zr-1Sn-xCr-yMo 合金成分 - 微观组织参数代理模型预测的微观组织参数与实验值的比较^[103]

(a)、(b)、(c) 分别为固溶态合金中 α 析出相长度、宽度及体积分数，(d)、(e)、(f) 为时效态合金的相应参数

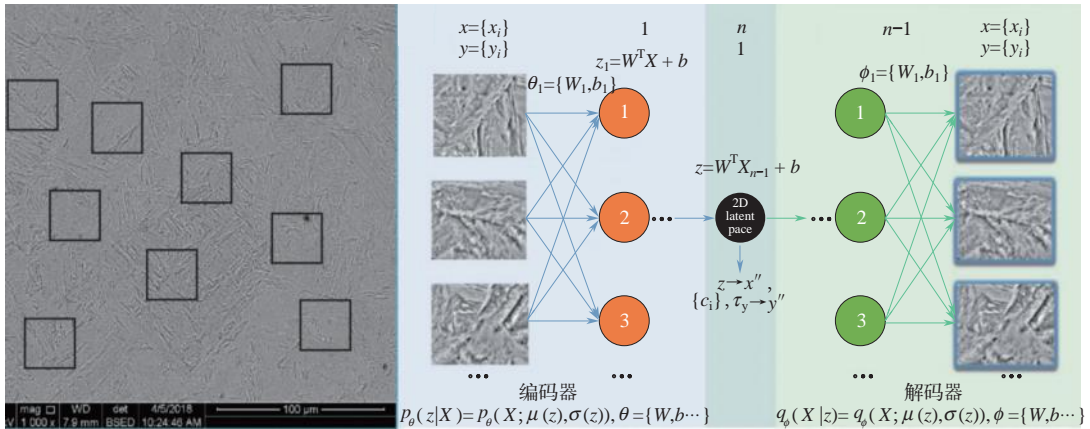


图 17-25 Pei 等采用的机器学习建立的显微组织分析模型^[104]

间的分布。显微图像经 VAE 压缩后，采用主成分分析 (principal component analysis, PCA) 进一步降维，表达为填充在二维隐空间中的离散点 (图 17-26)。二维隐空间中的点经解码后可还原成显微组织图像及相应成分。

二维隐空间中的点的颜色代表元素的浓度。隐空间中的点按成分聚集。整个隐空间呈心形。隐空间心形右侧对应力学性能不佳的 HR 热轧钢，左侧对应力学性能较好的 CPJ 钢。由右至左，合金的性能逐步提升。这个结果意味着机器学习模型能够按合金成分对微观组织进行分类，且可以与力学性能相关联。Pei 等认为，可利用上述机器学习模型进行力学性能反向设计。在隐空间中提取合金性能可能较好的数据点，利用训练好的代理模型中的权值及偏差，

找出该点对应的成分。他们筛选出的一种高性能合金成分与 CPJ7 钢的成分非常接近。

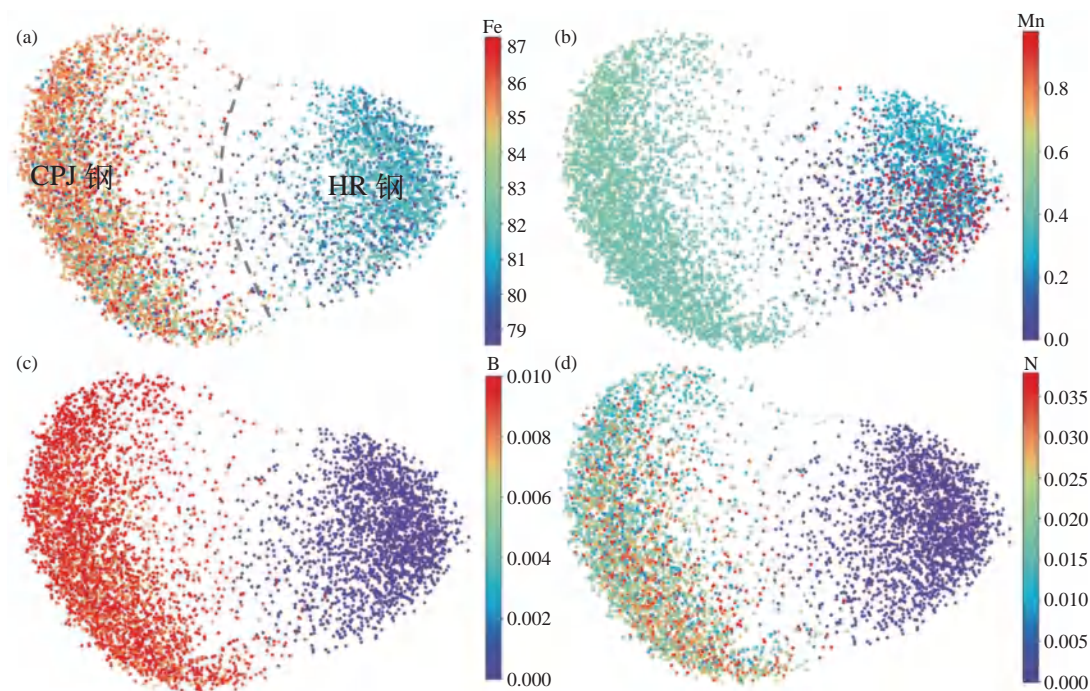


图 17-26 27 个钢样本的显微组织在二维隐空间中的分布^[104]。样本被识别为两个不同的团簇。

左侧为 CPJ 钢，共 17 个，右侧为 HR 钢，共 10 个

(a)、(b)、(c)、(d) 分别为合金样本中的 Fe、Mn、B、N 含量

Pei 等采用图像识别方法建立了成分与微观组织的关系模型，也可以对力学性能进行定性预测。如何基于这种方法建立成分 - 微观组织 - 力学性能的定量预测、优化模型仍需进一步研究。

17.2.4 面向基本物性参数的机器学习

在 17.2.2 节中介绍了面向性能的机器学习研究。这些工作可直接建立成分、工艺参数与力学性能的关系，无需任何物理模型，也不需要了解力学性能背后的物理机理。不过，建立基于物理机理的力学性能预测模型一直是物理及材料科学家的工作核心。在基于物理机理的力学性能预测模型中，材料的各种基本物性参数必不可少。事实上，在机器学习模型中，也会用到材料的基本物性参数如晶格常数、生成焓等作为样本特征。因此，获取材料的基本物性参数具有重要的意义。晶格常数是晶体的最基本的结构参数。工程合金的晶格参数往往可以用韦加定律估算，即合金的晶格常数一般是各组成元素同结构单质的晶格常数按成分的加权平均。但是，很多基本物性参数如生成焓、晶格缺陷形成能等都需要经实验测试或理论计算。在材料筛选过程中，在巨大的成分空间内测试或计算这些基本物性参数显然是不现实的。机器学习在基本物性参数预测方面的应用可大幅度减少实验或计算工作量。

生成焓为两种或两种以上单质形成化合物或合金时所发生的能量变化，反映了化合物或

合金的热力学稳定性，对研究化合物或合金的相结构等具有重要的意义。Ubaru 等^[105]采用机器学习方法建立了过渡金属合金的生成焓预测模型。他们收集了 648 种过渡金属化合物 A_mX_n (A 为过渡或非过渡族元素, X 为过渡族元素) 的生成焓 (由 Miedema 模型计算得到) 构建特征集。他们依据生成焓的 Miedema 及 Hildebrand 等物理模型, 选取了合金组成元素的电离能、电子亲合力、电负性、电子密度、蒸发焓、结合能、摩尔体积, 同时从化学元素性质数据库中选取了合金组成元素的 49 种特征, 经重要性排序及压缩感知方法 (LASSO) 筛选, 分别构建了其他两个样本特征集。另外, 还考虑了合金的几个特征, 包括带隙、单胞中的原子数、体积、磁量子数、密度、每原子能量、晶胞晶格常数及角度。他们采用前三个特征集及它们分别与合金特征集的组合, 用 SVM 算法, 对生成焓进行了训练。图 17-27 比较了不同特征集训练后的 SVM 生成焓模型的预测值与 Miedema 模型计算值。分析不同特征集的训练误差, 他们发现, 基于物理模型所选择的特征集 + 化合物特征集的训练误差最小。他们采用未经训练的 45 种含 Sc 化合物为样本, 对模型的泛化能力进行了验证, 结果显示, 45 种化合物中, 73% 的生成焓模型预测值的平均误差小于 10%, 89% 的该值小于 15%。

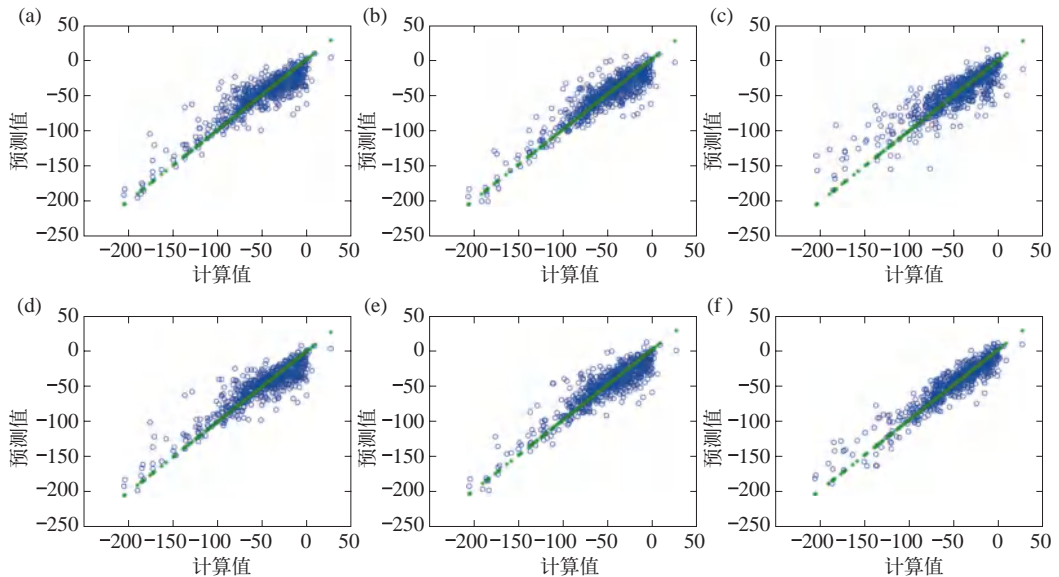


图 17-27 Ubaru 等采用不同特征集训练的过渡金属化合物生成焓机器学习模型预测值与 Miedema 模型计算值的比较^[105]

- (a) 基于文献报道的物理模型确定的组成元素特征集; (b) 经重要性排序确定的组成元素特征集;
 (c) 经 LASSO 算法筛选的组成元素特征集; (d) 文献特征集 + 化合物特征集;
 (e) 重要性排序特征集 + 化合物特征集; (f) LASSO 特征集 + 化合物特征集

层错能是与合金的变形机制密切相关的材料物理参数。层错能较大时, 扩展位错宽度小, 位错可以发生交滑移; 层错能较小时, 扩展位错较宽, 难以发生交滑移。另外, 层错能较小也易诱发孪晶及相变等变形机制。因此, 层错能对合金的力学性能影响显著。注意到层错能的第一性原理计算值因超晶胞大小及其中的原子局域环境不同而发生较大变化, Arora 和 Aidhy 建立了 Ni-Fe、Fe-Cr、Ni-Cr 二元合金的最近邻原子环境与层错能的线性回归机器学习

习模型^[106]。他们整理超晶胞内键长在 $1 \sim 7\text{\AA}$ 的原子键类型及数量，以分箱方式进行存储，作为机器学习输入特征。以Ni-Fe二元合金的某超晶胞为例，首先将键长分为以 0.1\AA 为间距的间隔，共60个间隔。再针对Ni-Ni、Ni-Fe、Fe-Fe三种原子键类型，分别统计每个间隔内的原子键数量，形成相应超晶胞的180个输入特征集。以相同方式，统计完整及含层错超晶胞的近邻原子信息，则每次计算得到的层错能对应360个参数的输入特征集。对多元系合金亦可采用类似方式处理。例如，对于三元系合金，每个层错能样本对应六种原子键类型，共720个特征参数。层错能采用LAMMPS原子模拟计算，所用的原子间势为Bonny2013。

Arora和Aidhy首先研究了超晶胞大小及成分对Ni-Fe、Ni-Cr、Fe-Cr合金层错能的影响。每种成分从0到1，间隔5%，每种成分分别构筑200个原子构型不同的大小为480、4320、10800个原子的超晶胞。LAMMPS计算结果显示（图17-28），当超晶胞较小时，层错能随原

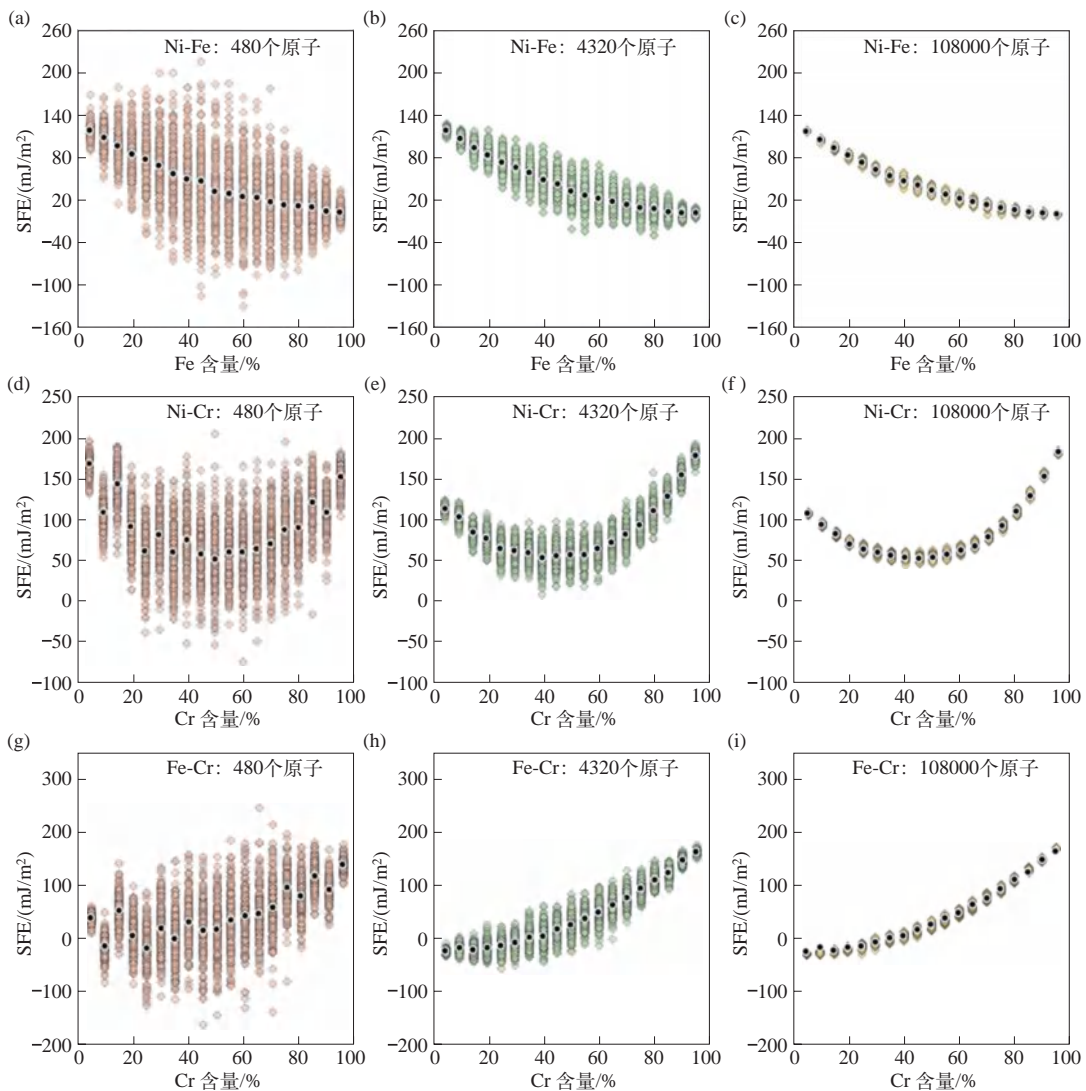


图 17-28 LAMMPS 计算得到的 Ni-Fe、Ni-Cr、Fe-Cr 合金层错能随浓度、超晶胞原子构型及超晶胞大小的变化^[106]

子构型变化剧烈。随超晶胞尺寸增加，层错能逐渐收敛。合金成分越接近等原子比，层错能随原子构型的变化越剧烈。

他们用 480 个原子的超晶胞计算结果，建立了局域原子环境与层错能的关系模型。图 17-29 为三种合金层错能的模型预测值与 LAMMPS 计算值的比较。模型的精度均达到 99% 以上。图 17-30 比较了 480 个原子的超晶胞的层错能计算值、4320 个原子的超晶胞的计算值以及机器学习模型对 4320 个原子的超晶胞的层错能的预测值随成分的变化。从图中可以看到，模型预测的 4320 个原子超晶胞的层错能与 LAMMPS 直接计算值非常接近。这说明，用较小的超晶胞（这里是 480 个原子）的计算结果训练出来的层错能模型，可以准确地预测较大超晶胞的计算得到的层错能。因此，虽然用较小的超晶胞计算得到的层错能值对原子构型是离散的，但可以用较小超晶胞计算得到层错能训练机器学习模型，预测较大超晶胞层错能，以获得收敛的层错能值。

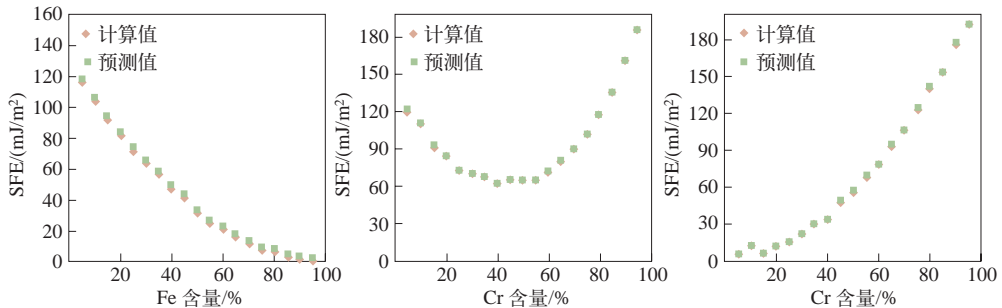


图 17-29 Arora 和 Aidhy 等建立的原子环境 - 层错能机器学习模型预测的 Ni-Fe、Ni-Cr、Fe-Cr 二元合金的层错能与计算值的比较^[106]

虽然上述机器学习模型为采用二元合金层错能训练得到的，但它可靠地用来预测多元合金体系的层错能。图 17-31 给出了几种 Ni-Fe-Cr 三元系合金的层错能，其中，绿色方块为用 480 个原子的超晶胞计算得到的层错能，棕色方块为 12000 个原子的超晶胞计算得到的层错能，黄色方块为机器学习模型对 12000 个原子的超晶胞的层错能的预测结果。由图可见，模型预测的层错能的收敛性甚至好于同样为 12000 个原子的超晶胞的计算值。

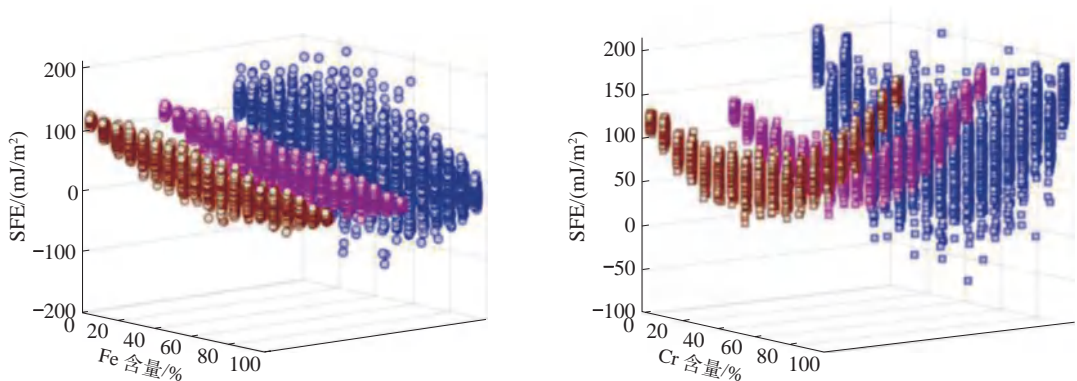


图 17-30

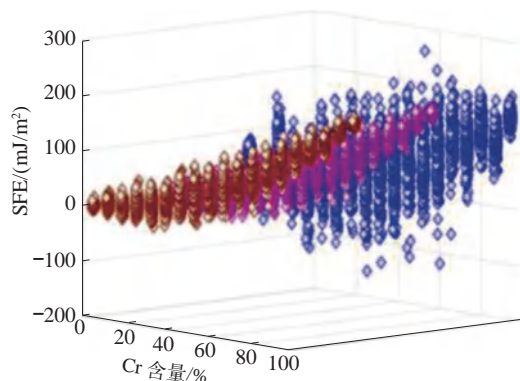


图 17-30 用 480 个原子 (蓝色) 及 4320 个原子 (红色) 超晶胞计算得到的 Ni-Fe、Ni-Cr 及 Fe-Cr 合金的层错能与机器学习模型预测的 4320 个原子超晶胞的层错能 (棕色)^[106]。机器学习模型是用大小为 480 个原子的超晶胞的计算结果训练得到的

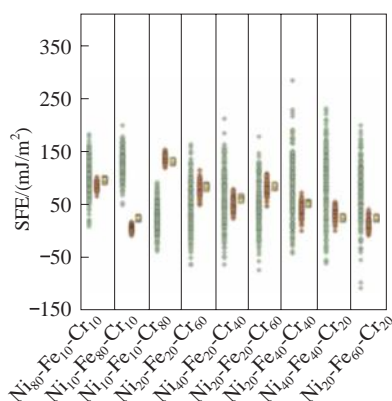


图 17-31 Arora 和 Aidhy 等用二元系层错能计算结果建立的原子环境 - 层错能机器学习模型预测的三元系合金的层错能与 LAMMPS 超晶胞计算结果的比较^[106]

Arora 和 Aidhy 的研究结果对多组元复杂合金物理性质的计算非常具有启发性。在采用超晶胞方法计算多组元合金的性质时, 计算得到的性质随超晶胞内原子环境不同而发生显著变化。要获得收敛的计算结果, 需要采用超大晶胞, 包含尽可能多的原子近邻构型, 使得计算量大幅增加。Arora 及 Aidhy 提出的原子环境 - 层错能机器学习模型很好地解决了这个问题。原则上, 类似机器学习模型适用于其他物理性质如生成焓的计算, 值得进一步研究。

空位形成能决定着合金中空位的浓度, 与以空位机制扩散的原子的迁移势垒一起, 构成扩散激活能。空位形成能在合金的很多与力学性能相关的微观机制如位错攀移以及与扩散动力学相关的过程如扩散相变等方面都起到重要作用。在复杂成分或结构合金体系中, 空位形成能决定于其周围的原子环境, 难以一一计算。Cheng 等^[107]建立了 GeTe 合金中空位周围的原子环境与空位形成的关系模型, 可根据原子环境快速预测空位形成能。他们采用 300 个原子的 GeTe 非晶超晶胞进行第一性原理分子动力学模拟退火处理, 每隔 30ps 截取一个超晶胞结构, 在 0K 下进行结构优化。在各超晶胞各不等价位置移除一个 Ge 原子, 形成 Ge 空位, 并计算空位形成能, 构成空位形成能样本数据集。样本特征为空位周围的原子环境, 用一定

截断半径内空位周围的原子类型及其与空位的距离表征。采用 ANN 建立原子环境 - 空位形成能关系模型。图 17-32 显示了模型对测试集的空位形成预测结果与第一性原理结果的对比。由图可见，模型具有较高的预测准确度。类似方法可以用来计算其他点缺陷，如间隙原子、替换原子的形成能。

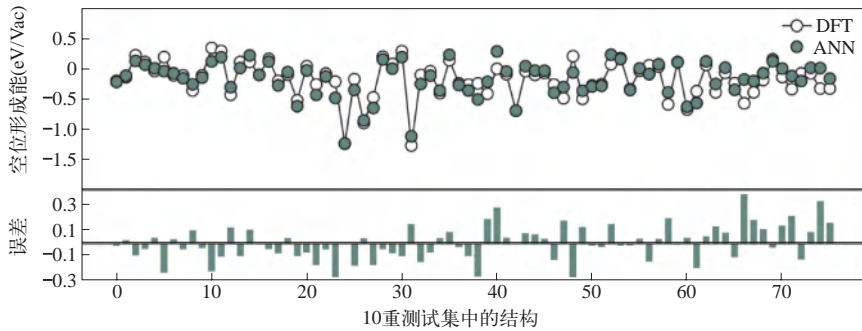


图 17-32 Cheng 等建立的原子环境 - 空位形成能 ANN 机器学习模型预测的测试集样本空位形成能与第一性原理计算结果的比较^[107]

17.2.5 机器学习势函数及其在合金中的应用

分子动力学方法是在原子尺度模拟材料动力学过程如位错滑移、形变孪晶、相变等的有力工具。模拟结果有助于揭示材料的变形机制，从而可以使材料科学家在原子尺度上理解材料的力学性能，为合理的材料设计提供信息。分子动力学模拟依赖于原子间相互作用势。经典分子动力学模拟采用近似的解析形式经验原子间势，计算效率高，适用于大尺度体系计算，但损失了部分计算精度。另外，由于工程合金往往为多组元合金，原子间的相互作用非常复杂，难以构造传统的经验原子间势，使得工程合金的分子动力学模拟非常困难。基于电子结构理论的第一性原理分子动力学方法从原理上计算固体中的电子 - 原子核、电子 - 电子相互作用，进而可获得固体的各种性质。第一性原理分子动力学计算不需要经验原子间势，计算精度高于分子动力学，但是，计算量远大于分子动力学，仅适用于小于几百个原子的体系。机器学习势的出现综合了经典分子动力学及第一性原理分子动力学的优势，既具有接近第一性原理分子动力学的计算精度，又显著降低了运算量，适用于大尺度体系的计算。

机器学习势是在第一性原理计算得到的原子构型 - 能量数据集的基础上，利用机器学习，获得原子构型 - 能量关系模型。在构建机器学习势的过程中，除第一性原理计算方法外，没有其他任何物理近似。机器学习势的核心问题有两个：其一，把原子构型转化为合适的机器学习输入特征；其二，利用机器学习获得相关原子构型的能量。研究者发展了众多机器学习势的构造方法，参见 Behler^[108]、Miksch 等^[109]、Mishin^[110] 的综述论文。

目前，机器学习势已被用来进行金属及合金体性质、结构缺陷等的分子动力学模拟。Gubaev 等^[111] 采用机器学习势计算了有限温度下 TiZrHfTa_x 高熵合金的 β 相弹性模量及结构稳定性，发现随 Ta 含量的变化，β 相稳定性发生变化，导致其弹性模量发生改变。利用这种弹性模量 - 结构稳定性相互作用，他们筛选了具有弹性模量不随温度变化的 Elinva 类

TiZrHfTa_x 合金。Nordlund 等^[112,113] 构建了难熔 W 及 W_xMo_{1-x} 合金的机器学习势函数, 计算了弹性常数、熔点、点缺陷形成能、表面能、声子振动谱等, 结果与第一性原理直接计算结果符合良好。类似的机器学习势也应用于 Fe 的体性质、点缺陷性质及晶格振动的计算^[114]。Dai 等^[115] 计算了更为复杂的 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}) C 高熵合金碳化物的热力学及弹性性质。Wang 等^[116] 及 Hodapp 等^[117] 采用机器学习势计算了体心立方金属及合金的层错能。Okita 等^[118] 计算了 Zr 中的位错环。

机器学习势仍然处于快速发展阶段, 存在一定的局限性。机器学习势本质上是对第一性原理超晶胞计算得到的原子构型 - 能量关系的插值。因此, 若原子构型与训练数据集内的样本差别较大, 采用机器学习势的分子动力学计算可能得不到准确的结果。力学性能涉及众多不同类型的缺陷构型如位错、孪晶、层错、晶界等。金属及合金在变形过程, 原子构型也会发生较大的变化。因此, 为获得准确的力学性能, 用于训练的第一性原理计算数据集中应当纳入含有相关原子构型的超晶胞^[112,113]。构建这样的超晶胞需要有专家知识指导, 且在超晶胞中, 某些原子构型会被重复计算, 造成浪费。为解决这个问题, 研究者提出用主动学习方法构造机器学习势^[111-117]。用初始第一性原理数据集训练得到机器学习势, 进行分子动力学模拟。模拟过程中遇到与初始数据集中原子构型差异足够大的构型时, 这个原子构型就加入初始数据集, 重新训练, 以获得新的机器学习势。重复上述过程, 直到分子动力学模拟不再能识别到新的原子构型。主动学习有助于以较低成本生成精度较高的、自洽的机器学习势。但是, 这种自洽的机器学习势仍不具有普适性。在计算与特定结构相关的性质时, 仍然需要进行针对性训练得到的机器学习势。目前来看, 构造机器学习势所需要的数据集仍然非常大, 一般需要 $10^3 \sim 10^4$ 个超晶胞的能量及原子间力, 第一性原理计算成本相当高。对于多元合金, 随成分空间增大, 需要的样本特征及数据集也急剧增加, 使得多元合金的机器学习势计算难度增加。

17.3

我国在机器学习辅助合金设计领域的学术地位及发展动态

我国在工程合金领域的机器学习研究始于 20 世纪 90 年代初^[119-121]。经过 10 多年的沉寂期, 目前进入快速发展阶段。

在机器学习所需的实验数据获取方面, 我国很多高校及研究所均具备了材料的高通量制备及表征技术。例如发轫于中南大学的扩散多元节技术可以高通量测定多元合金的相图^[122]、扩散系数^[123]等, 连续梯度热处理技术可以高效获取合金微观组织及力学性能随热处理温度的变化^[124]; 上海交通大学材料基因组创新中心建成的高通量实验平台^[125], 发展了基于 3D 打印、气相沉积、化学合成、电化学技术的材料快速制备与表征技术; 北京材料基因工程高精尖创新中心材料高通量制备及表征团队^[126] 开发和升级了一系列微观、介观、宏观的高通量、跨尺度、多参量表征技术与装置, 如大尺寸、跨尺度、高通量扫描电镜原位统计分布表征技术、材料显微组织视频图像特征融合及提取技术等; 上海大学材料基因工程研究院^[127]、烟

台大学精准材料研究院^[128]等院校均建设有高通量材料制备与表征平台；我国建成的大科学装置如上海同步辐射光源^[129]、东莞散裂中子源^[130]作为新一代材料基础设施，成为材料高通量表征的重要硬件基础。

高通量计算是材料基因组计划的核心组成部分之一，也是机器学习材料筛选的重要数据来源。在国家重点研发计划项目材料基因组工程与技术专项的支持下，我国建成了一批高通量计算平台。北京航空航天大学孙志梅教授团队于2017年基于Python开源框架自主开发了一套高通量自动流程可视化计算和数据管理智能平台^[34]。该平台包含了适用于数据驱动的材料研发模式的三个核心方面：材料高通量自动计算模拟，材料数据库及数据管理和基于人工智能和机器学习的材料数据挖掘。中国科学院计算机网络信息中心杨小渝研究员开发的MatCloud+材料云将材料结构建模（如晶体、分子、表面、界面）、多尺度计算模拟软件、计算集群、数据库和机器学习一体化置于云端，可开展交互式可视化建模、材料计算、高通量筛选、数据集中存储和管理、可视化以及数据挖掘。该软件目前已进入商业化运行阶段^[35]。国家超级计算中心天津中心联合国内多家单位，开发了中国材料基因工程高通量计算平台，提供高通量、多并发、跨尺度模拟计算，具有亿亿次以上的计算能力，20PB以上数据存储能力，支持150位用户并发，涵盖材料的微观、介观、宏观性质计算^[131]。

在数据管理方面，我国积极推动共享数据库、在线数据库的发展，搭建了材料科学数据共享网平台（MSDSN）。该平台汇集了我国30余家科研单位的海量数据资源，包括黑色金属、有色金属、复合金属、有机高分子、无机非金属等各类材料科学数据。中国科学院物理研究所松山湖材料实验室和怀柔材料基因平台共建的材料计算数据库Atomly，包含20万条材料结构数据和5万条相图数据等。由国家科技部建设的腐蚀防护数据平台MCDC，包含环境数据、腐蚀数据、腐蚀检测和腐蚀预测等。随着数据的爆发式增长，实现数据共享并让数据高效地为机器学习服务，成为机器学习领域关注的重点之一。为便于数据的查找共享，MSDSN数据库对其中的材料科研数据进行了DOI编码，提供材料数据号、支撑项目信息、注册日期、流水号。ALKEMIE-DB数据库也发展了用于材料数据共享的唯一标识符数据库社区唯一标识、数据创建日期、数据类别、用户自定义字段等。

在高通量实验、高通量计算及相关数据库的支持下，我国在机器学习辅助工程合金设计领域取得了一系列成果。根据Web of Science检索，在所有机器学习辅助合金设计领域的论文中，中国学者发表的论文超过35%，位居第一。借助机器学习，我国材料科学工作者设计了一系列高性能工程合金。西南交通大学张英波等采用主动学习方法，筛选出了 $\text{Al}_{6.49}\text{Zn}_{2.52}\text{Mg}_{1.92}\text{Cu}_{0.25}\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.29}\text{Y}$ 合金，并确定了该高强铝合金的制备工艺^[70]。该合金抗拉强度达952MPa、延伸率达6.3%，合金抗拉强度超过常规工艺下的Al-Zn-Mg-Cu合金的最高强度（约900MPa）。采用主动学习方法，他们还筛选出了具有应力腐蚀开裂敏感性较低的 $\text{Al}_{6.05}\text{Zn}_{1.46}\text{Mg}_{1.32}\text{Cu}_{0.13}\text{Zr}_{0.02}\text{Ti}_{0.50}\text{Y}_{0.23}\text{Ce}$ 合金^[87]。北京科技大学谢建新团队在机器学习辅助铜合金强度-电导率多目标优化设计中成果丰硕^[89-91]，高效筛选出了一系列强度-电导率匹配优越的铜合金，抗拉强度为600~950MPa，电导率为50.0%IACS。台湾地区“清华大学”颜鸿威等用机器学习辅助设计Ti-Nb-Zr-Sn系低模量医用钛合金，筛选出 $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{12}\text{Zr}_{12}\text{Sn}$ 合金，其模量已经接近中国科学院金属研究所研制的Ti2448合金（ $\text{Ti}_{24}\text{Nb}_4\text{Zr}_8\text{Sn}$ ），尽管他们未能克

膜拉伸应力应变曲线的“双屈服”行为^[132]。从工程合金的机器学习实践来看，主动学习或自适应学习是力学性能优化设计的有效手段。工程合金普遍存在成分空间大、有效数据量少、数据获取成本高等问题。主动学习可以对较小的数据集进行训练，获得代理模型，通过全局优化，及少量实验验证反馈，迭代筛选出高性能合金。优化结果对代理模型的精度不敏感。

目前，机器学习势正受到我国学者的广泛关注。中国科学技术大学蒋彬课题组改进了前期发展的嵌入原子神经网络方法，使得嵌入电荷密度描述符中的轨道系数变为化学环境依赖，以递归的通过更新嵌入电荷密度描述符实现，提出了递归嵌入原子神经网络方法^[133]。复旦大学刘志攀课题组采用全局优化方法构造代表性数据集，利用前馈神经网络，生成了全局神经网络机器学习势^[134]。南京大学孙建课题组以可微方式优化代表原子构型的特征，采用高斯过程回归训练机器学习模型，获得了高精度的机器学习势^[135]。机器学习势的发展有助于工程合金的高精度分子动力学模拟，便于观察合金在原子层次上的应力-应变响应的微观过程，揭示合金变形的微观机理。

17.4 / 机器学习辅助工程合金设计发展重点

17.4.1 / 共享材料数据库平台建设

由于数据是机器学习的基础，关键工程合金的数据积累、数据库建设必然是机器学习辅助合金设计的重点。国家科技部门已充分认识到材料数据的重要性。国家科技项目在立项、申请、结题时大多有数据汇交计划及程序。针对这些数据，除建立共享平台、设计便于共享的机制（如数据标识符）外，在数据库建设过程中，数据的规范性、统一性也是一个重要方面。工程合金的力学性能及微观组织等与成分、制备方法、制备工艺、测试表征手段、测试表征条件等都有密切关系，因此，在机器学习时，这些因素必须包含在样本特征集中。实验数据应全面包括这些字段，使数据满足机器学习训练数据集要求。在机器学习实践中，往往会出现因为某些特征缺失而舍弃相关数据或对这些特征做模糊处理，给机器学习带来更多的不确定性。

目前，高通量计算平台往往会同时集成有相应的数据库，存储平台计算产生的数据。在建设工程合金实验及计算数据库时，亦可集成材料性能预测软件（包括基于机器学习及物理模型的性能预测），更便捷地为工程合金的优化设计提供参考。

17.4.2 / 物理模型与机器学习模型并重

众所周知，机器学习模型本质上是一个“黑匣子”，给定一组特征数据，就能根据它在训练中学习到的“知识”预测出一个/组目标性能，不能对特征-目标性能间的物理关系做出解释。目前，研究者提出了可解释的机器学习模型的概念。机器学习对特征和目标性能间关联强弱的分析和排序在一定程度上为理解物理机理提供了有限的模糊线索。然而，不同机

机器学习算法对特征重要性的排列不同,使得这种线索更加模糊,也给可解释的机器学习带来困扰。原则上,合金性质的影响因素不应随算法变化。因此,在工程合金计算设计领域,可解释的机器学习模型的发展,依赖于物理机理的研究。另外,对物理机理的掌握可以帮助我们更准确、有效地选择机器学习特征数据集,提高机器学习精度。大量研究表明,在主动学习过程中,专家知识指导可以大幅度提高机器学习的训练精度及效率^[50]。更为重要的是,机器学习模型很大程度上只是对现有数据集的插值,全局优化也是在插值基础上的外推。合金设计局限于原有的数据集所涵盖的“知识”范围,利用机器学习很难做出颠覆性的材料发现。因此,我们仍然要从物理机理上研究合金成分-工艺-组织-性能关系,发展相关的物理模型。事实上,利用机器学习的能力,也可以更有效地利用物理模型预测材料性能。物理模型一般基于一些材料的基本物性参数,如弹性模量、晶格参数、缺陷形成能等,利用基于物理机理的经验或近似公式,计算材料的性能。机器学习可以高效地在高维成分空间中获取材料的基本物性参数,因此,有助于基于物理模型的性能预测与成分优化。

17.4.3 基于机器学习势的工程合金分子动力学模拟

由于工程合金成分复杂,很难获得准确的经验原子间势,传统分子动力学模拟在工程合金中的应用往往达不到精度要求。基于电子结构理论的高精度第一性原理分子动力学方法不依赖于经验原子间势,但是,仅适用于较小的时间和空间尺度内的计算。机器学习势结合了二者的优点,使得分子动力学模拟既具有不亚于第一性原理计算的精度,又适于大尺度计算,在工程合金力学性能研究方面极具潜力。目前,机器学习势的研究仍在上升阶段,研究集中于展示机器学习势的新能力、搜索更有效的特征及回归模型、设计新的优化算法构筑第一性原理数据集等,大多仍在重复已知结构或性质,还没有太多工程合金领域的实际应用报道。推动机器学习势的发展,使其成为工程合金力学及热力学性能模拟的标准工具,是今后一段时间发展的重点之一。

17.5 机器学习辅助工程合金设计展望与未来

机器学习辅助合金设计属于计算材料科学领域。20世纪90年代以来,计算材料学在我国即已受到重视。科技部先后部署了“攀登”计划及“973计划”项目,重点支持计算材料学的发展。在这些项目的支持下,清华大学、复旦大学、中国科学技术大学、北京科技大学、中国科学院物理研究所、北京钢铁研究总院、中国科学院金属研究所等国内高校及科研院所开展了长期的计算材料学研究,为我国培养了大批计算材料学人才。必须承认,在以往相当长的时期内,我国计算材料学研究落后于国际先进水平。2011年,美国提出“材料基因组”计划,我国科学家也随即展开了相应部署,于2016年将“材料基因组工程与技术”列入国家重点研发计划,支持了一批高通量实验、高通量计算及数据库建设项目,使得我国计算材料学得到了长足发展。2016年前后,也正是国际上机器学习辅助合金设计研究开始高速发展的阶段。机器学习是一种革命性的材料研究工具,与高通量实验、高通量计算及数据库相结合

可以解决材料设计中的复杂问题。近年来，机器学习在高熵合金、铝合金、镁合金、钛合金、高温合金、铜合金、钢铁等工程合金领域，取得了一系列成功，筛选优化出了一批高性能工程合金。随着实验及理论数据的积累及算法的发展，机器学习将在工程合金设计的各个环节发挥重要作用，有望实现面向性能的定制化合金成分及工艺设计，推动我国国防装备及经济建设所需关键材料的突破和新材料的发展。

参考文献



作者简介

胡青苗，中国科学院金属研究所研究员，德国洪堡学者。长期从事材料计算设计工作。采用基于密度泛函理论的第一原理方法，研究复杂工程合金的体性质、相变、晶格缺陷等，解释并预测合金的力学及热力学性质。先后主持国家级科研项目 10 余项。在 *Science*、*Phys. Rev. Lett.*、*Acta. Mater.*、*Phys. Rev. B* 等 SCI 期刊上发表学术论文 150 余篇。

杨锐，上海科技大学智造系统工程中心主任。曾任科技部“973 计划”项目“材料计算设计与性能预测基础问题”“面向性能的材料集成设计的科学基础问题”和“基于集成计算的材料设计基础科学问题”首席科学家，国家重点研发计划“全海深载人潜水器用钛合金载人舱研制”项目负责人。

第 18 章

骨仿生复合材料与过程仿生 制备新技术

平 航 傅正义

18.1

骨仿生复合材料的研究背景

骨骼是一类兼具强度与韧性的生物矿物，在人体内主要起着承重、支撑运动、保护组织、抵抗冲击等作用^[1]。骨骼的主要成分包含无机矿物（约 65%）、有机质（约 25%）和水（约 10%），无机矿物主要是羟基磷灰石纳米晶体，有机质主要是胶原蛋白和非胶原蛋白^[2]。骨骼的基本构造单元是矿化胶原纤维，片状羟基磷灰石纳米晶体在胶原纤维内部定向排列，晶粒尺寸长约 50nm、宽约 25nm。骨骼优异的力学性能得益于它的精细结构（图 18-1）^[3]。骨骼在宏观尺寸上分为密质骨和松质骨。密质骨结构致密、强度高，主要分布在骨组织外层。密质骨由骨单元和哈弗斯小管组成，骨单元直径约 100 μm ，由数层呈同心圆分布的层状骨板（板层骨）组成。板层骨由有序排列的纤维束组成，而纤维束又由矿化胶原纤维定向排列而成，正因为骨骼内部羟基磷灰石与胶原纤维之间从分子尺度到宏观尺度的独特结合方式，使其具有轻质高韧性。松质骨为海绵状，多填充在骨组织内部。这种相互贯穿的网络结构有利于细胞的黏附、繁殖、分化等，进而促进新骨骼的形成，这又使得骨骼具有组织再生、自愈合等生物功能。骨骼的这些特性为材料学、力学、生物学、医学等学科发展提供了创新源泉，为发展人工高性能复合材料、骨修复材料、压电响应功能材料等提供了指导思想。

尽管骨骼的等级结构、力学性能、生物功能等已经得到了大量的研究，但是仍然还有很多悬而未决的问题，例如骨骼中矿物分布在胶原纤维内部或外部依然存在争议、胶原基质/无机矿物界面间作用对力学性能的贡献尚不清晰、骨骼在体内的生长过程中细胞传输物质的路径以及矿物在胶原内沉积的过程都还处于初期研究阶段。因此，弄清骨骼的微纳结构、界

面作用、生长过程等对发展骨仿生复合材料意义重大。

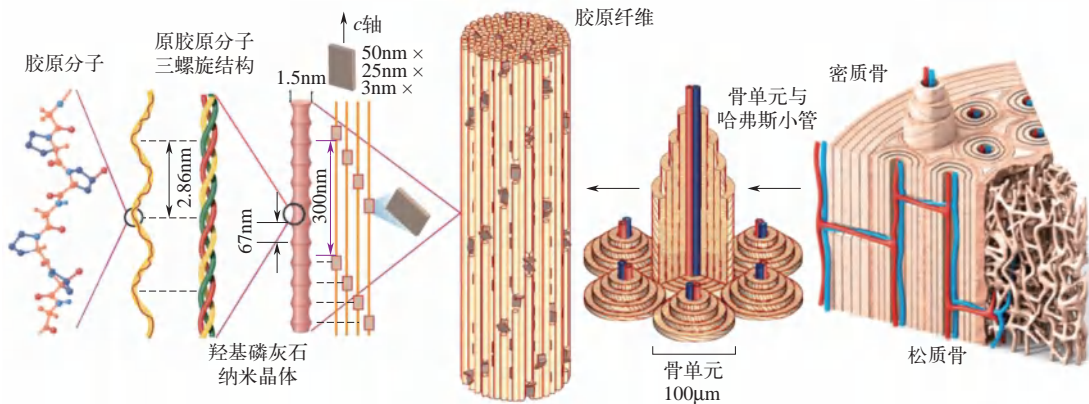


图 18-1 骨骼的等级结构^[3]

18.1.1 骨骼中矿物的分布

如图 18-1 所示，骨骼中胶原纤维因胶原分子的特殊排列而存在周期性结构（67nm），其中的空缺区域被普遍认为是羟基磷灰石纳米晶体在胶原基质内沉积的位点。30 多年前，以色列魏茨曼科学研究所 S. Weiner 教授等^[4]采用先进的制样手段和透射电镜来研究火鸡腿矿化肌腱的结构。他们使用超声来分离完整的单根矿化胶原纤维，并使其在水环境中玻璃化，以避免因干燥脱水或电镜腔体中高真空引发的结构扭曲。他们发现矿化胶原纤维的周期性结构清晰可见，推断出片状的羟基磷灰石纳米晶体主要沉积在空缺区域，尽管有些晶体的生长超过了空缺区域延伸至重叠区域^[4]。通过电子选区衍射证实单根胶原内的晶体是有序堆叠的，相邻胶原内的晶体也是定向排列的，其 *c* 轴沿胶原纤维长轴方向排列 [图 18-2 (a)]。此后，很多研究也认为骨骼在体内的生长过程中，酸性的非胶原蛋白通过疏水作用首先结合在胶原的空缺区域处，然后调控无定形磷酸钙在胶原内的结晶过程^[5]。在胶原内矿化的过程中，羟基磷灰石纳米晶体通过取代胶原纤维内部的游离水和结合水而沉积在纤维的内部。

然而，骨骼中羟基磷灰石纳米晶体分布在胶原纤维内部或外部是存在争议的^[6]。麦克马斯特大学 H. P. Schwarcz 教授^[6]认为矿物晶体大多沉积在胶原基质外部。因为骨骼中矿物的体积比为 45%，而胶原纤维中空缺区域的体积比为 12%，因此空缺区域的空间不足以容纳所有矿物质。他们选用健康男性高度矿化的人密质骨（股骨，60 年）为研究对象，结合聚焦离子束制样技术和扫描透射电子显微镜，发现胶原空缺区域并没有沉积矿物，而是数层片状羟基磷灰石纳米晶体堆叠着分布在胶原基质外部。根据实验观察的结果，他们提出了一种新的模型用于解释骨骼中矿物的分布^[7,8]：

- ① 矿物结构为片状，厚度约 5nm，宽度约 60nm，长度为数百纳米；
- ② 胶原纤维直径为 $50\text{nm} \pm 20\text{nm}$ ，被片状矿物隔开；
- ③ 任意相邻胶原纤维周围堆叠着 4 ~ 5 层矿物，片层矿物之间的间距小于 1nm [图 18-2 (b)]。

基于上述实验结果构建的模型计算得到的矿物体积比可与骨骼中矿物的体积含量较好吻合。

最近, 麦吉尔大学助理教授 N. Reznikov 等^[1] 借助三维电子层析技术以及先进的成像技术, 在大尺度范围以及从多视角观察骨骼中矿物结构。他们发现矿物是具有等级结构的, 矿物颗粒既不是完全的针状结构也不是片状结构, 而是两者的结合——通过弯曲的针状基元横向合并形成轻微扭曲的片状。矿物颗粒不是单一沉积在胶原纤维内部或外部, 而是弯曲和合并的晶体伸展超过单根胶原纤维尺寸后会形成一个连续交织的矿物相。从不同视角观察同一组织区域, 可以分别得到丝状“filamentous”、蕾丝“lacy”、花状“rosettes”结构[图 18-2(c)]。这些不同结构都可以在前人报道的工作中找到相对应的结果。该研究结果提供了目前最全面和直接的证据来证实矿物在胶原基质中的沉积位置, 可以解决之前矿物与胶原基质在空间分布位置上的不同争议。此外, 利用具有原子尺寸分辨率的原子探针层析技术分析骨骼中单根矿化胶原纤维的结构, 也证实了矿物同时存在于胶原纤维的内部和外部^[9]。该研究对骨和牙齿等胶原基矿物的结构提供了新的见解。

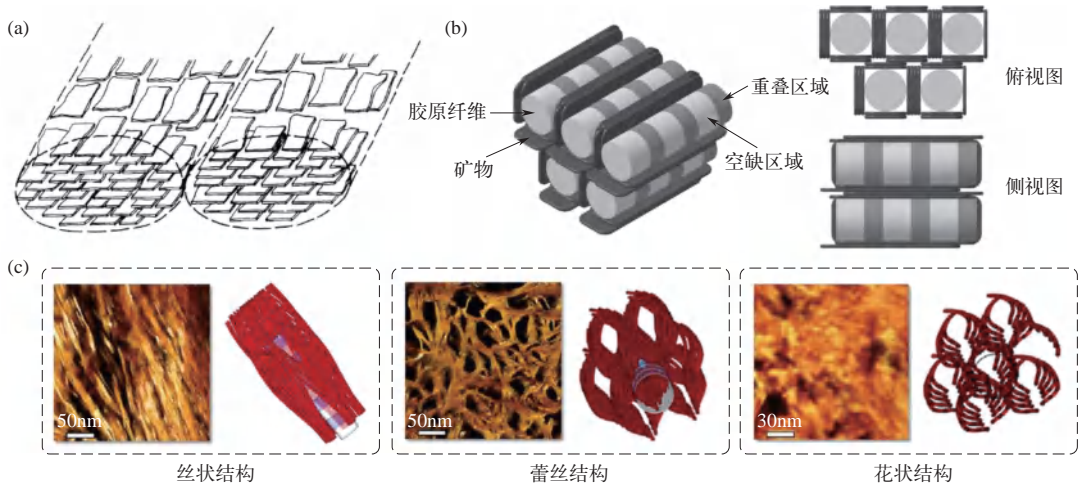


图 18-2 骨骼中矿物与胶原基质的空间分布模型

(a) 矿物在胶原内基质有序排列^[4]; (b) 矿物分布在胶原基质周围^[8];
(c) 不同视角呈现不同结构, 左图为径向、中图为中间角度、右图为横向^[1]

18.1.2 骨结构与力学性能

人体内不同部位的骨骼结构以及提供的力学作用是不一样的^[10]。长骨具有很好的抗弯性能, 如股骨和胫骨; 短骨具备很好的抗压性能, 如椎骨; 颅骨呈片状则保护头部的重要器官。骨骼结构的多样性反映了结构对骨骼功能的适应, 而结构又决定了骨骼的力学性能, 包括强度和塑性。不同尺度的结构特征以不同的方式贡献骨骼的优良力学性能(图 18-3)。

骨骼的断裂韧性主要分为两种机制: 第一, 本征机制, 塑性屈服; 第二, 非本征机制, 抑制裂纹扩展^[3,10]。骨骼的塑性变形主要发生在亚微米尺度, 包括胶原分子链展开中氢键断裂、矿化胶原纤维的滑移等。当骨骼受到载荷作用时, 在分子尺度发生的变化就是胶原分子链的拉伸和展开, 在这个过程中伴随的分子旋转、氢键断裂、分子链骨架的拉伸等都会消耗

能量来抑制塑性变形。在矿化胶原纤维尺度上，载荷会通过胶原分子之间的剪切作用转移至片状矿物晶体，晶体与胶原分子间的界面作用、分子间交联程度和牺牲键等会限制分子的拉伸，进而提升矿化胶原纤维的强度。当塑性屈服开始产生时，大量的耗散变形随之发生。对大多数材料而言，塑性变形以及其导致的延展性会增加能量耗散，并在新生微裂纹点周围形成塑形区域，钝化裂纹尖端，降低裂纹扩展的驱动力，它们对材料本征韧性起到很大作用。

在更大尺度范围（10 ~ 100 μm ）的非本征增韧机制对抑制骨骼断裂起到更大作用。当裂纹开始生长时，裂纹桥接和裂纹偏转被激活来抑制裂纹的扩展。裂纹桥接发生在裂纹尖端前区域形成微裂纹，主要沿着骨单元的超矿化界面处生长，并形成未破裂韧带桥接，在这个区域中抑制裂纹的延伸。裂纹偏转主要是沿着骨单元的横断面发生，与骨单元的排列方向垂直。当裂纹开始生长时，骨骼中孔隙以及骨细胞管道会促使裂纹扩展路径发生偏移。在生物矿物中，这类非本质机制对微裂纹的触发与生长都有抑制作用。

值得注意的是，骨骼中小尺度的本征增韧机制与大尺度的非本征增韧机制是相互耦合的，它们协同作用提升骨骼力学性能。此外，骨骼的纳米复合结构还赋予了它对缺陷不敏感的特性^[11,12]。高华健等^[11]将骨骼中矿物晶体模拟成薄片结构，并假设薄片上存在一个半球形的缺陷。通过特定的力学计算方法，他们发现减小薄片的尺寸至临界尺寸时，晶体在失效过程中应力分布几乎是均匀的，即缺陷不敏感^[12]。生物系统仅利用常见的无机矿物羟基磷灰石和有机胶原纤维，通过精细地控制两相在空间的分布就可以制造高性能的骨骼组织。因此，揭示骨骼的构效关系，借助其复合原理与结构设计特征可有效指导新型仿生纳米复合材料的合成与制备。

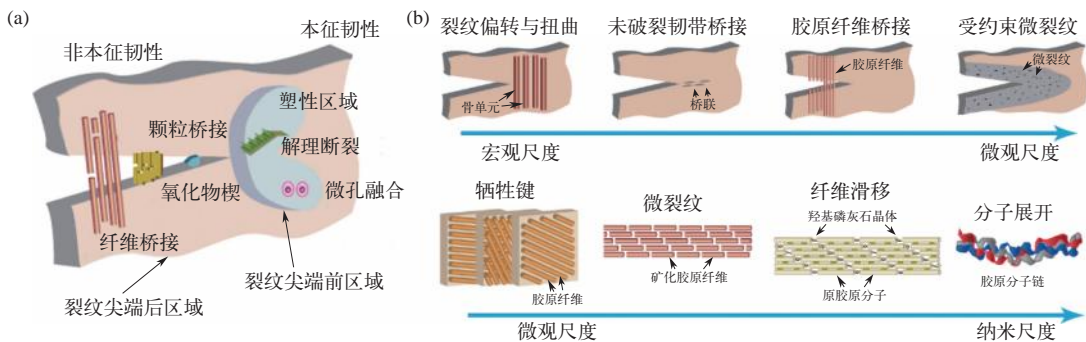


图 18-3 人密质骨等级结构与增韧机制^[3]

(a) 促进塑性变形的本征增韧机制发生在裂纹尖端前区域，主要作用在纳米尺度；而非本征增韧机制作用在较大尺度上，主要在裂纹尖端后区域；

(b) 本质上，胶原纤维滑移是骨骼塑性变形的主要机制。其他机制，包括分子展开、微裂纹产生、牺牲键等都在亚微米或纳米尺度起作用。相反，一旦裂纹开始扩展，非本征增韧机制，如未破裂韧带桥接和裂纹偏转就会在微米尺度上发挥作用来屏蔽裂纹尖端

18.1.3 / 骨骼体内矿化过程

除优良力学性能外，骨骼另一个显著的特征是自我修复功能。实际上骨骼一直处于动态生长中，通常认为破骨细胞分泌消化酶消化旧骨骼，成骨细胞分泌骨质形成新骨骼。这样骨

骼可以不断重塑和改变形状，以适应日常行动中施加在其上的力量。但是要探究体内骨骼的生长过程是非常困难的事情，因为骨骼结构极其复杂，且骨骼内的细胞组织容易在制样过程中被破坏。因此，科研人员采用先进的制样技术最大程度地保留骨组织的本征结构，并结合先进的表征技术在三维空间来解析矿物、胶原、细胞等相互作用。

德国马普胶体界面所 P. Fratzl 教授等^[13]采用三维电子层析技术和高分辨透射电子显微镜对比分析了三组矿化胶原组织（牛股骨、人股骨和火鸡腿肌腱）中矿物结构及空间分布，他们认为骨骼的矿化过程是通过矿物类球形晶体的生长来进行的（图 18-4）。首先，无规则排列的晶体在胶原纤维之间的间隙形成，促进相邻胶原纤维的矿化。随后，矿物在胶原纤维内和纤维外逐渐地扩张，形成层状的一类球形晶体。最后，这些球形晶体逐渐汇聚起来，形成矿物网络。他们的工作从另一个角度证实了矿物同时分布在胶原纤维内部和外部。此外，Toni 等^[14]利用聚焦离子束扫描电子显微镜（FIB-SEM）和先进的成像技术解析了小鼠软骨、骨细胞以及它们界面间的纳微结构。他们构建了包含上述三组分且具有纳米分辨率的三维空间结构，发现在钙化的软骨和骨细胞外基质中存在一种新颖而复杂的网络结构，其中包括密集排列的纳米通道，其直径小于骨小管（约 10 ~ 50nm）。能谱分析证实这些通道中富含磷和碳元素，表明这些通道能保障离子和分子的传输，使其进入软骨和骨骼细胞外基质中促进钙化。同样采用 FIB-SEM 和高分辨 X 射线三维重构技术，矿化的火鸡腿肌腱中细胞、细胞外基质和矿物的相互作用也被解构出来^[15]。研究表明，细胞在肌腱三维空间内通过复杂的血小管（直径 100nm）网络相互连通，这些血小管还与胶原纤维间的较小通道相连（直径 40nm）。这类复杂的网络结构可以运输离子和 / 或矿物前驱体，首先在胶原纤维之间矿化，然后逐步矿化至胶原纤维内部。这一研究首次在三维尺度下揭示了肌腱中细胞控制胶原纤维矿化的机制^[15]。

此外，以色列魏茨曼科学研究所 L. Addadi 教授等^[16]还借助冷冻扫描电子显微镜（Cryo-SEM）来研究长鳍斑马鱼中不断生长的鳍骨。他们证实在新形成的鳍骨中存在大量的无定形磷酸钙相；随着骨骼的逐渐发育，矿物的结晶度逐渐增加。因此，他们推断无定形相是骨骼中

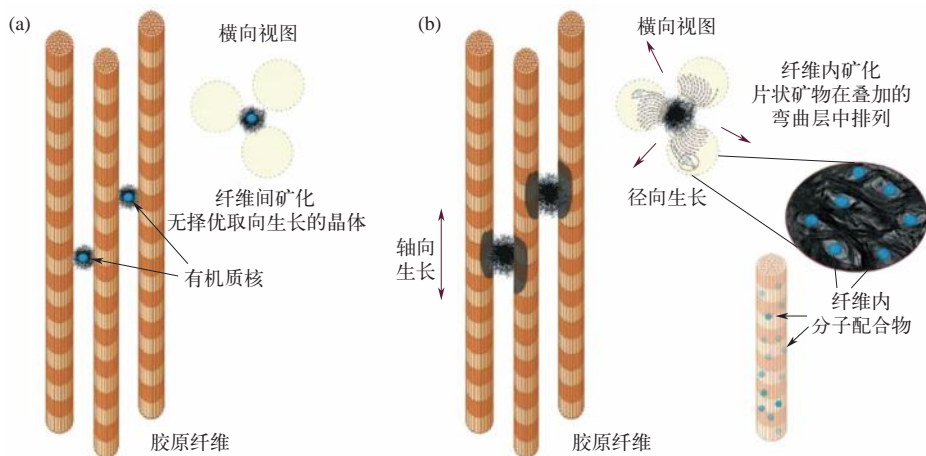


图 18-4 骨骼内胶原纤维矿化模型^[13]

(a) 胶原纤维间形成无取向排列晶体；(b) 矿物晶体在胶原纤维提供的框架中有序排列

羟基磷灰石晶体的前驱体。随后，他们结合同步辐射 X 射线散射（能提供矿物晶型、颗粒尺寸、形状等信息），研究了鳍骨的连续矿化过程^[17]。结果表明亚微米尺度的无定形相呈球状，从细胞内部被传输至细胞外胶原纤维处，然后在某种驱动力下，逐渐进入胶原纤维内部，并转变为片状磷灰石晶体，促进骨骼的发育。这种以无定形相为前驱体的矿化过程在不同物种中都被发现，这也为人骨的发育过程提供了借鉴作用。

18.1.4 / 骨骼修复材料的仿生制备

尽管骨组织有再生能力，能够愈合较小尺寸的损伤（如裂缝或某些类型的骨折），但是当骨缺损超过临界尺寸时（通常 $>2\text{cm}$ ）将无法自行愈合^[18]。创伤性损伤、退行性疾病、先天性缺陷或肿瘤手术切除可导致较大的骨缺损或骨缺失，如果要实现功能恢复和完全愈合，则需要临床干预^[19]。目前每年有数百万例骨缺损相关的手术进行，通常是采用生物惰性的金属支架或自体 / 异体骨的移植。为避免骨移植过程中产生的二次风险，开发具有高活性、多功能的人工骨组织支架材料引起了高度关注，并取得了大量成果^[20]。

理解天然骨组织的成分、结构以及体内的生长过程对发展骨组织修复材料是非常重要的。前面已提及骨骼的结构与功能，骨骼修复材料的设计目的通常是再现骨骼中蛋白质、矿物质和细胞成分的物理结构和 / 或功能，以促进和支撑新骨组织的生长并恢复其功能。在设计骨修复材料中，需要综合考虑材料的选择、制备技术以及临床和监管考虑等。聚合物、生物陶瓷、复合材料等多种材料已被证明是骨组织工程应用的有效候选材料，但每类材料都有各自的优缺点^[18]。天然聚合物，如胶原 / 明胶、海藻酸盐、丝蛋白等具有很好的生物活性、低成本等优势，但是其机械强度低且存在潜在的免疫原性；合成聚合物，如聚乳酸、聚乙二醇、聚(ϵ -己内酯)等具有可化学修饰性，但容易在体内生成酸性降解产物；生物陶瓷，如羟基磷灰石、 β -磷酸三钙等具有高压缩模量以及传递活性离子能力，但是它们致密的脆性导致了可加工性差；碳基复合材料具有很强的拉伸性能和易修饰性，但是存在生物降解性差以及潜在的毒性等不足之处。

除了材料种类决定骨修复材料的基本特性外，制备技术还可以改变材料的形态（孔隙结构）、物理化学性质（降解）、力学性能（压缩模量）、生物活性（细胞浸润）等。制备技术的选择取决于骨修复材料所需的形态和结构，以及影响材料加工的因素，例如熔化温度和溶解度。根据预期的应用场景，材料可以被定制成颗粒、纤维、薄膜或三维结构等。目前，3D 打印技术和电场辅助技术提供了优异的可扩展性和对支架微观结构的改进能力，正日益成为骨组织工程材料设计的首选加工方法（图 18-5）^[18]。3D 打印技术通常涉及逐层地创建预先设计的结构，电场辅助技术则使用电场来控制和指导带电生物材料沉积到基板上。熔融静电纺丝书写技术结合了 3D 打印和电场辅助策略，以实现结构的更精细控制。3D 打印结合计算机辅助设计软件可以根据临床影像数据创建精确的虚拟三维骨缺损模型。这种计算机辅助设计模型技术不仅能准确地反映缺损的外部拓扑结构和尺寸，而且还能用于构建 3D 打印支架的内部多孔结构，以促进骨组织和基本血管的生长。上述技术优化了患者特异性缺陷植入体的结构并且有效促进了骨骼再生。

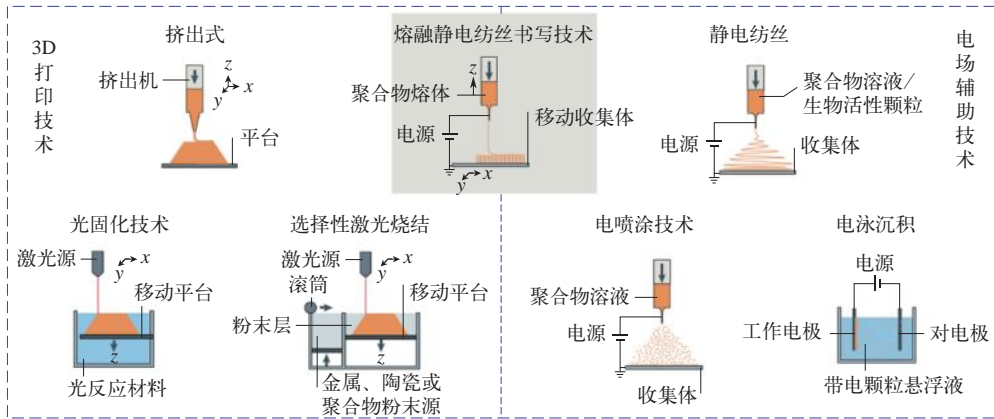


图 18-5 骨组织工程材料的重要制造技术，3D 打印技术（左侧）、电场辅助技术（右侧）^[18]

18.1.5 胶原纤维的体外矿化研究

尽管骨骼的结构已经被深入研究，但是体内骨骼形成过程的研究仍处于初始阶段。矿化胶原纤维是骨骼的构造单元，因此胶原纤维作为生物模板，常被用于体外实验中实现单根胶原纤维的内部矿化，并以此为模型探究矿化机制，推断出体内骨骼的形成过程。目前，胶原纤维的体外矿化过程遵循以下普适性路径^[21]：

- ① 聚合物诱导液相前驱体在溶液中形成；
- ② 前驱体渗入胶原纤维内部；
- ③ 前驱体在胶原纤维内部限域空间的约束下转变为取向排列的晶体（图 18-6）。

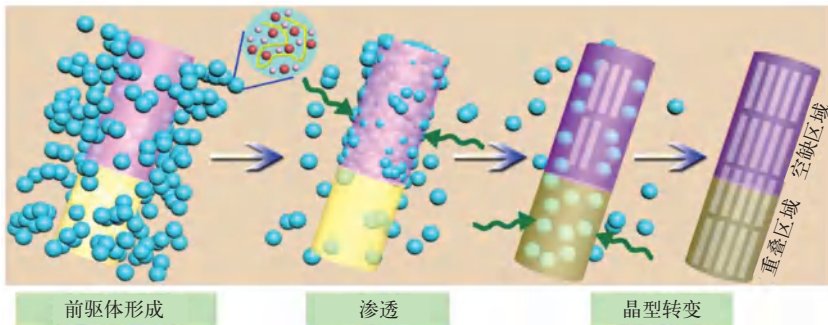


图 18-6 胶原纤维内部矿化的示意图

不同种类聚合物或添加剂（聚阴离子大分子、聚阳离子大分子、重组大分子等）被用于生成矿物前驱体；然后前驱体与胶原纤维产生相互作用，在某种驱动力下进入胶原纤维内部，最后转变为热力学稳定的晶型。

在这一系列过程中，前驱体渗透进入胶原纤维的驱动力、前驱体在胶原纤维内部的转变过程以及矿化胶原纤维的应用等都得到了深入的探索。但是，胶原矿化的机理依然存在很多争议。例如，前驱体进入胶原纤维的位点是空缺区域还是重叠区域，不同文献报道结果不一

致；前驱体进入胶原纤维的驱动力是渗透压还是毛细作用力目前还无法证实；前驱体进入胶原纤维后转变为有序排列晶体的排列方式也不清晰等。相信在未来会有更先进的原位表征技术来捕捉胶原矿化的中间过程，并归纳出具有普适性的矿化机制。

此外，胶原纤维矿化过程中一些有意思的新现象被挖掘出来。牙本质中胶原纤维内的羟基磷灰石晶体处于压缩状态，储存的压缩应力约 90MPa^[22]。而人正常咀嚼产生的应力不超过 40MPa，因此人牙在日常使用中几乎不会被破坏。最近，武汉理工大学平航等^[23]证实矿物在胶原纤维内沉积过程中会导致胶原分子的收缩，进而将应力传递至晶体，使其处于压缩状态而储存预应力。该工作为揭示胶原基生物矿物中预应力的来源提供了直接证据，也为指导室温制备预应力增强复合材料开发了新思路。碳酸锶矿化的胶原纤维还被证实具有压电效应和优良的柔韧性^[24]。因此，基于矿化胶原纤维的柔性压电器件显示出很好的压电功能和稳定性。借助胶原纤维的周期性结构以及内部沉积无机材料的理化特性，相信矿化胶原纤维在未来还可应用于信号传导、光电探测等领域。

18.2

基于胶原纤维的矿化复合材料与功能研究进展

18.2.1

胶原纤维等级结构

胶原是自然界含量最多的有机物之一，仅次于纤维素和几丁质。胶原在脊椎动物中起着重要的结构或功能作用，广泛存在于皮肤、肌腱、骨骼和动脉壁中，且种类繁多，目前发现的已有 28 种类型^[25]。骨骼中胶原为 I 型，是一种从分子尺度由氨基酸聚合形成的具有四级结构的纳米尺度纤维蛋白，同时它还会进一步组装成微米尺度的纤维束（图 18-7 左）^[26]。在骨骼中，胶原分子与羟基磷灰石晶体在不同尺度上都存在着匹配关系（图 18-7 右）。I 型胶原由两条 $\alpha 1$ 和一条 $\alpha 2$ 肽链组成。肽链中氨基酸基本以 G-X-Y 的重复序列出现，其中 G 是甘氨酸、X 和 Y 通常是脯氨酸或羟基脯氨酸（也可以是其他氨基酸）。这种重复序列结构有利于形成氢键，可促使三条 α 肽相互连接形成三螺旋结构，即胶原分子（长 300nm，直径 1.5nm）。这使得胶原分子存在三个结构域：具有螺旋结构的中间域、位于两侧且不具备螺旋结构的端肽（ $-\text{NH}_2$ 末端域、 $-\text{COOH}$ 末端域）^[27]。

胶原分子会在静电作用和疏水作用驱动下进一步形成更高阶组装体，通过形成不同的构象来使它们之间的键合作用更强，提升结构稳定性。五组胶原分子以四分之一错位的排列方式形成胶原微纤维，其直径为 3.5 ~ 4nm。单个胶原分子的中心轴与胶原微纤维的中心轴互不重叠，它们之间会相互扭曲形成右手螺旋结构，电子密度图可以很好地展现胶原亚纤维的三维结构^[28]。因此，由亚纤维组装而成的胶原纤维具有周期性结构（67nm），每个周期包含空缺区域（40nm）和重叠区域（27nm），且不同区域的有机质体积占比和电荷分布也不一样。正由于这类特殊限域空间的存在，无机羟基磷灰石晶体可以填充在其中且有序排列，使骨骼力学性能提升。最后，约 4000 组胶原纤维扭曲或者聚集在一起形成胶原纤维束，在更大尺度参与骨骼的形成。

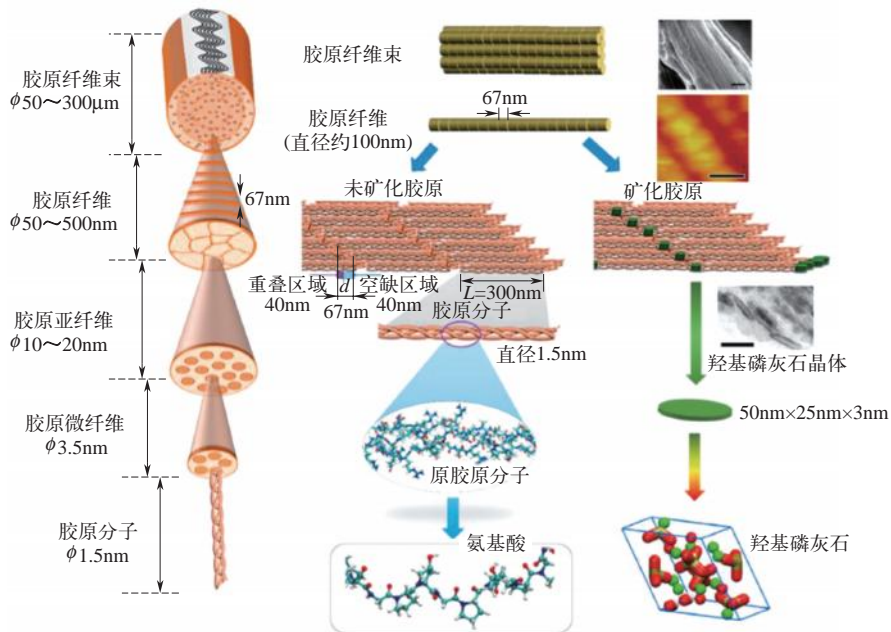


图 18-7 胶原纤维束的等级结构^[26]。胶原纤维束在不同尺度的微纳结构（左侧），胶原纤维与羟基磷灰石从原子分子尺度到宏观尺度的匹配关系（右侧）

18.2.2 胶原纤维内矿化驱动力

理解胶原纤维内部矿化的机制是揭示骨骼形成过程的重要环节。形成高度水化且无序的前驱体是实现胶原纤维内矿化的第一步。前驱体的形成大多在聚合物作用下诱导发生。一般认为，富含羧基或氨基的聚合物首先会通过静电作用与带相反电荷的离子结合形成配合物，再进一步结合异性电荷离子，例如聚丙烯酸的羧基结合钙离子，然后结合碳酸根离子。当达到临界值时，就会诱导液-液相分离形成无定形前驱体相，称为聚合物诱导液体前驱体过程（polymer-induced liquid precursors, PILP）^[29]。若矿化溶液中不含聚合物，则矿物颗粒会在溶液中均相成核生长，最终随机沉积在胶原纤维外部。但是，为什么无定形前驱体会自发进入至胶原纤维内部，这个过程中驱动力是什么尚不明晰。

早期认为扩散是胶原纤维内部矿化的主导机制，因为胶原含有 40nm 的空缺区域，直观上会有利于矿物的沉积和生长。但是，美国佛罗里达大学的 L. Gower 教授等^[2] 否定了扩散的作用，他们认为聚合物扩散至胶原纤维内部的限域空间是熵降低的过程，并不会自发发生。因此，他们首先选用致密的矿化肌腱组织来避免胶原基质中存在的孔隙会产生扩散作用干扰实验结果；然后使用异硫氰酸荧光素（FITC）标记聚天冬氨酸，评估肌腱组织在矿化溶液中浸泡后的荧光信号深度。当溶液中只存在聚天冬氨酸时，在深度约 100 μm 处显示荧光信号；当溶液中同时存在聚天冬氨酸和矿物离子时，不仅荧光明显增强，而且穿透的深度也增加了一倍多。因为在后者实验条件下，聚合物诱导形成 PILP 相，前驱体相和孔隙之间的界面会引发毛细作用力，驱动前驱体相进入胶原基质 [图 18-8 (a)]。因此，毛细作用被认为是长程范

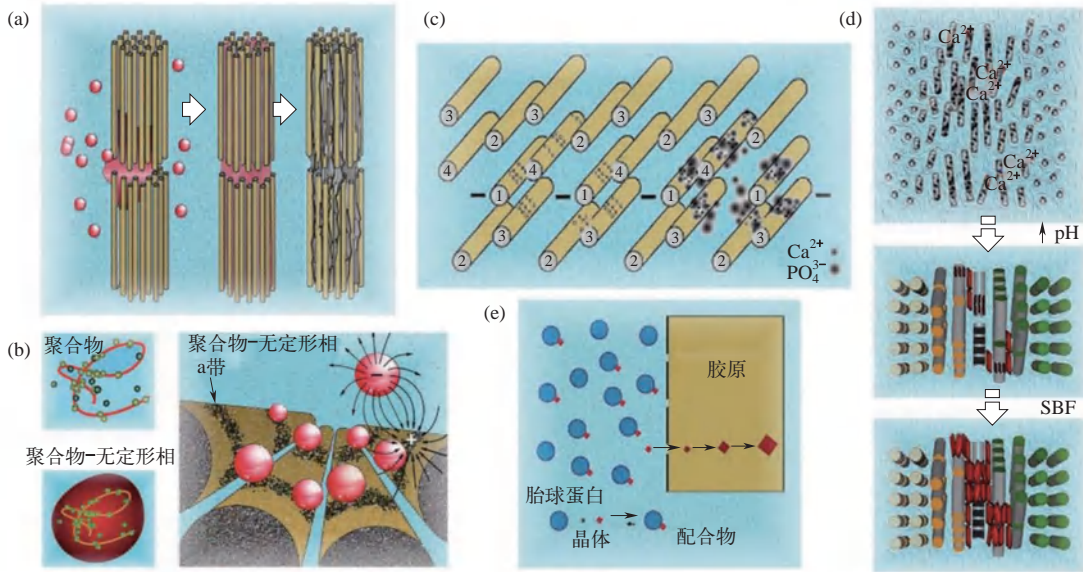


图 18-8 胶原纤维内矿化的主要机制^[34]: (a) 毛细作用, (b) 静电作用, (c) 离子间的静电作用, (d) 胶原 / 羟基磷灰石自组装, (e) 尺寸排阻效应

围内胶原纤维内矿化的主要驱动力^[2]。

静电作用也被认为在胶原纤维内矿化中扮演着重要角色。荷兰埃因霍温工业大学 N. Sommerdijk 等^[30]借助冷冻透射电子显微镜和电子断层扫描结合乙酸铀酰染色,发现在矿化初期聚合物稳定的无定形磷酸钙相优先结合在胶原纤维的 a 带 (位于空缺区域)。结合分子模拟计算,发现 a 带是高正电荷区域,与带负电荷聚合物-无定形相配合物之间相互作用的静电势能最低,有利于前驱体的渗入。因此,他们认为静电作用在指导胶原纤维内矿化 [图 18-8 (b)]。然而,当前驱体靠近 a 带后发生了电中和,静电作用不再起作用,后续前驱体在纤维内的传输驱动力又是什么呢?实际上,胶原纤维内矿化是内部水分子被矿物取代的过程。这是一个脱水 / 干燥的过程,会引起渗透压的变化,进而诱导胶原分子的结构变化^[31]。因此,渗透压的变化可能是前驱体在胶原内传输的一种驱动力。

最近,美国奥古斯塔大学 F. Tay 等^[32]发现聚阳离子和聚阴离子添加剂诱导形成的前驱体都可以在胶原纤维内矿化,并且前驱体并没有特异性富集在某个特定区域而进入胶原。因此,他们认为除了静电相互作用外,无定形前驱体进入胶原可能受到其他驱动力的控制,而这些驱动力在此前文献中没有报道过。借助改良液相色谱等技术手段,他们证实胶原纤维具有半透膜性质,小于 6kDa 的分子可以自由通过胶原纤维的内部间隙,而大于 40kDa 的分子无法进入。在矿化过程中,溶液中活性离子、游离离子以及带大量电荷的复合物会在胶原纤维内-外部环境之间建立电中性和渗透压平衡,促进无定形前驱体进入胶原内部。因此,他们提出了基于渗透压和电荷平衡的纤维内矿化机制 (Gibbs-Donnan effect)^[32]。该理论的提出,建立了胶原纤维内矿化的新模型,补充了现有的胶原矿化机制,也为胶原基组织的修复与再生提供了理论支撑。

除研究单根胶原纤维的矿化外,法国巴黎第六大学的 N. Nassif 等^[33]专门研究了胶原纤维自组装特性在矿化过程中的作用。他们在不采用任何添加剂的情况下,通过反渗透析

方法制备高浓度胶原基质，同时在透析溶液中不断补充矿物离子。胶原基质随着浓度的升高会逐渐形成液晶螺旋结构，并且将矿物离子包裹在其中，促使形成的矿物也保留胶原基质液晶结构。最终形成的复合物结构与人骨的结构非常相似，且矿物同时分布在胶原纤维内外。因此，他们认为胶原自身能诱导羟基磷灰石晶体的生长，并能调控晶体的尺寸与取向，同时还能影响羟基磷灰石外部的的水化环境和局域结构，进而提出了胶原/羟基磷灰石自组装矿化机制 [图 18-8 (d)]。

此外，离子间的静电作用、尺寸排阻效应等不同机制也被用于解释胶原纤维内矿化，在这里不一一赘述。随着先进表征技术的不断发展和多尺度模拟计算能力的不断提升，胶原纤维内材料合成的新现象不断被发现，同时新的机制也不断被提出用于解释新现象和修正旧理论。尽管不同机制的适用范围存在局限性，但是从体外实验结果逐步深入推断出体内的骨骼形成机制仍具有重要意义。

18.2.3 胶原纤维的矿化过程

胶原纤维矿化是多步骤过程，包括前驱体的形成、前驱体进入胶原纤维以及在胶原纤维内部的晶型转变等。上述机制研究集中在前驱体渗入胶原纤维内部的驱动力，了解前驱体在胶原纤维内的传输过程和晶化过程也很重要。同时，胶原纤维内部的周期性限域空间会诱导无机晶体的定向排列，这有助于开发一种限域制备技术，实现不同材料在胶原内的沉积，还可以根据材料的理化性质，探索周期性结构与传输特性之间的关联性。

大量研究集中在使用不同添加剂来实现胶原纤维内矿化。美国匹兹堡大学 E. Beniash 等^[35]使用聚天冬氨酸首次在体外实现了单根胶原纤维的内矿化 [图 18-9 (a)]。在矿化过

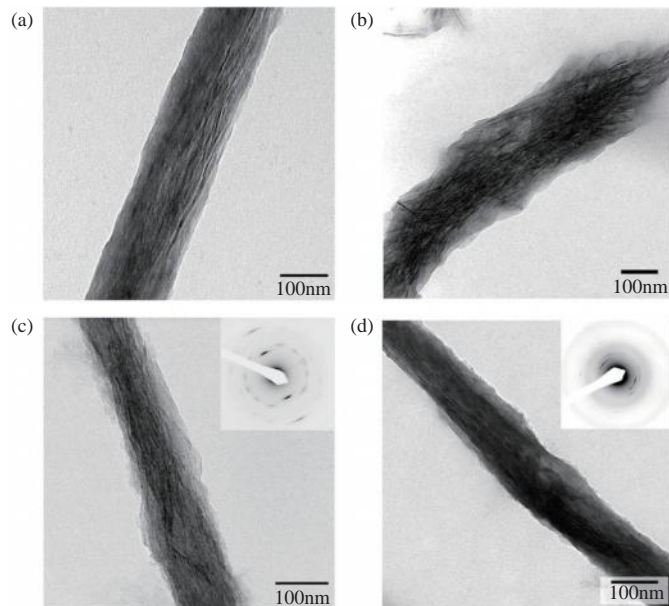


图 18-9 不同添加剂诱导胶原纤维体外矿化

(a) 聚天冬氨酸^[35]; (b) 黏原蛋白^[36]; (c) 牙本质基质蛋白^[37]; (d) 牙本质磷蛋白^[37]

程中,胶原纤维内部先填充无定形相,再逐渐转变为互相堆叠的片层状羟基磷灰石晶体,其 c 轴沿胶原纤维长轴取向排列^[35]。胶原纤维自身不会诱导矿物的内矿化,他们推测结合钙离子的聚天冬氨酸与胶原之间相互作用会增加局部钙离子浓度并影响矿化,但具体机制尚未提及。另外,他们还继续使用酸性蛋白,如釉原蛋白^[36]、牙本质基质蛋白^[37]和牙本质磷蛋白^[37]来诱导胶原内羟基磷灰石的矿化。在釉原蛋白体系中,蛋白会首先与胶原结合,并沿其表面自组装成链状结构,进而诱导矿物形成有序排列的结构[图 18-9 (b)]^[36]。但是,矿物是否在胶原内矿化还无法证实。在牙本质相关蛋白体系中,只有磷酸化之后增大蛋白电负性,才能实现胶原内部矿化[图 18-9 (c)、(d)]^[37]。同样地,柠檬酸这类酸性小分子也被用于体外指导胶原纤维的矿化。浙江大学唐睿康等^[38]发现胶原纤维上吸附柠檬酸分子后会显著降低胶原与无定形前驱体相之间的界面能,增强其润湿性,进而促进纤维内羟基磷灰石晶体的形成。当柠檬酸浓度达到 0.1mol/L ,无定形磷酸钙在胶原表面的润湿角约为 0° ,可以自发地铺展在胶原表面,进而渗透进入胶原里面再矿化。这一“界面控制胶原矿化”的过程在体外牙本质修复实验中得到了证实,经柠檬酸修饰后的去矿化牙本质在 4 天内实现完全矿化,而对照组需要 7 天才能完成全矿化。

了解酸性聚合物指导胶原矿化原理后,武汉理工大学平航等^[39]设计并构建了酸性重组蛋白 BSP-HAP [图 18-10 (a)]。其中 BSP 是骨骼中含量最多的非胶原蛋白之一的骨唾液酸蛋白 (bone sialoprotein),富含酸性氨基酸,能结合溶液中钙离子和胶原;HAP 是通过噬菌体淘选技术筛选获得的与羟基磷灰石粉体特异性结合的多肽 (hydroxyapatite-binding protein),其氨基酸序列为 CMLPHHGAC。两组不同功能域的重组使得构建的蛋白具有结合钙离子、结合胶原纤维、结合羟基磷灰石的多功能特性。在重组蛋白 BSP-HAP 与聚丙烯酸的协同作用下,不仅能实现羟基磷灰石在胶原纤维内部的矿化,还可以促进矿物晶体在胶原纤维内的周期性排列,且晶体尺寸(长 $30 \sim 50\text{nm}$ 、宽 $15 \sim 20\text{nm}$)与骨骼中矿物近似[图 18-10 (b)]。若矿化体系中只存在聚丙烯酸,仅能实现矿物在胶原纤维内部沉积,晶体在胶原限域环境作

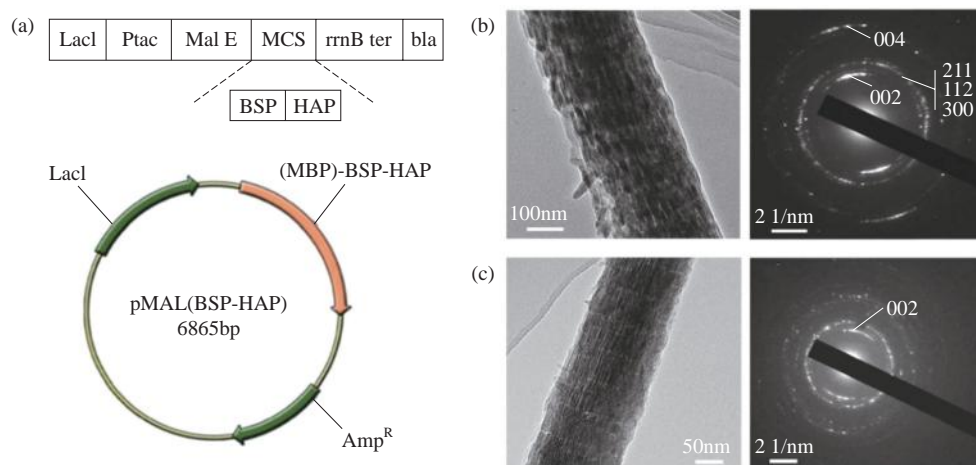


图 18-10 重组蛋白调控胶原纤维矿化^[39]

(a) 重组蛋白粒构建示意图; (b) BSP-HAP 与聚丙烯酸协同作用;

(c) 单独聚丙烯酸作用下矿化胶原的 TEM 图与 SAED 图

用下呈针状 [图 18-10 (c)]。四川大学李建树等^[40]也设计一种酸性的 PAMAM-COOH 树形分子, 不仅能通过羧基官能团诱导前驱体的形成, 还能结合在胶原的特定位点, 在其模板作用下诱导纳米前驱体排列成有序结构。

与聚阴离子大分子类似, 聚阳离子大分子也被用于诱导胶原纤维的体外矿化。第四军医大学牛丽娜等^[34]首次采用带正电荷的聚丙烯酰胺来稳定无定形磷酸钙相, 其表面电位为 21.5mV, 与之前使用聚阴离子大分子体系中前驱体的表面电位相反。透射电镜结果表明, 在矿化初期前驱体聚集在胶原表面, 但是没有特异性富集在某个位点。随着矿化时间延长, 前驱体在胶原纤维中间部位转变为羟基磷灰石晶体, 最后填充整根胶原纤维直至周期条带结构消失。该研究工作首次实现了聚阳离子大分子指导胶原纤维内的羟基磷灰石矿化, 挑战了此前一直占据主流的聚阴离子大分子才能实现胶原纤维内矿化的共识, 也为前文提到的电荷/渗透压平衡机制^[32]提供了实验证据。

此外, F. Tay 等^[41,42]还做了大量研究工作来通过双分子体系调控胶原纤维内矿化。他们在使用聚丙烯酸实现胶原纤维内部矿化的基础上, 还添加了一种含有磷酸根基团的添加剂, 使填充在胶原纤维内的晶体分等级排列。当矿化体系中只存在无机磷酸分子时, 无法实现矿物在胶原内的生长, 只有矿物球富集在胶原纤维外部 [图 18-11 (a)]。当矿化体系中只存在聚丙烯酸时, 沉积在胶原纤维内的羟基磷灰石晶体呈针状 [图 18-11 (b)]。当矿化体系中再添加聚乙烯基磷酸或三偏磷酸钠后, 可以清晰地观察到内部沉积矿物的周期性排列 [图 18-11 (c)]。这类含磷酸根分子可与胶原之间通过弱的离子键可逆地结合在空缺区域, 并调控羟基磷灰石晶体的成核与生长。

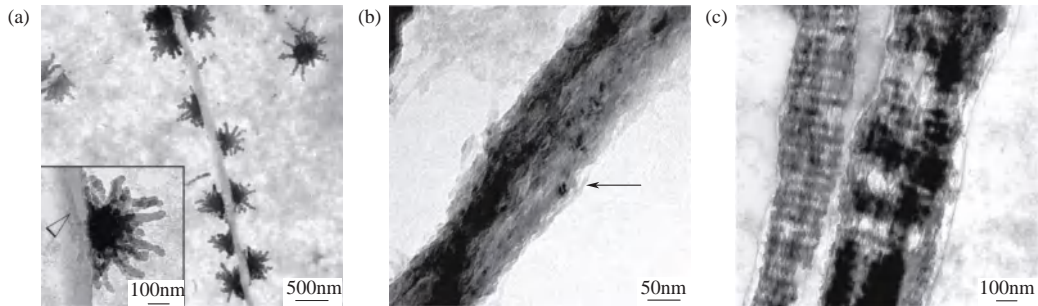


图 18-11 双分子体系调节胶原纤维矿化^[41]

(a) 无添加剂体系中胶原纤维外矿化; (b) 单一添加剂作用实现胶原纤维内矿化;
(c) 双添加剂作用诱导矿物在胶原纤维内分等级排列

了解胶原纤维内矿化的基本原理后, 大量研究开始将胶原作为限制性模板, 实现不同无机材料在其内部的有序沉积^[43-48]。平航等^[43]首次在体外实现了氟化钙纳米晶体在胶原纤维内的周期性有序矿化。在矿化过程中, 无定形氟化钙前驱体在胶原纤维空缺区域渗入胶原并转变为晶体, 形成周期性的纳米条带结构 [图 18-12 (a)]。随后, 前驱体持续渗入, 填满纤维内剩余空间, 并在空缺区域晶体的模板作用下转变为取向排列的晶体, 同时借助了多种表征手段证实矿物确实沉积在胶原纤维内部 [图 18-12 (b) ~ (d)]。原子探针层析结果表明填充在空缺区与重叠区的原子比为 1.3 : 1。有序的氟化钙晶体与胶原分子在纳米尺度的相互

作用使得矿化胶原纤维具有很好的弹性，可弯曲至 30° 以上而不发生断裂。最后，氟化钙有序矿化的肌腱具有良好的力学性能（弹性模量约 25.1GPa 、硬度约 1.5GPa ），甚至优于天然胶原基矿物组织。牛丽娜等^[46]则巧妙地使用氯化胆碱来稳定硅酸，实现了无定形氧化硅在胶原纤维内的沉积。随后，他们实现了二氧化硅/羟基磷灰石复相矿物^[47]、非自然界材料——氧化钽稳定氧化锆^[48]在胶原纤维内的矿化。

迄今为止，很多报道胶原纤维体外矿化的工作都是通过透射电镜来判断无机材料是否在内部矿化。他们的判定标准很简单，就是比较矿化前后胶原纤维的衬度。如果衬度变深，则说明在内部矿化；反之，为胶原纤维外矿化。但是，单纯通过透射电镜数据来分析是不够的，需要借助其他测试手段来协同证实。比如提供矿化胶原纤维的断裂区域信息，这样可以很直接证实矿物是否沉积在纤维内部；也可以通过超薄切片处理样品，直接用透射电镜捕捉单根胶原纤维暴露出来的内部信息。

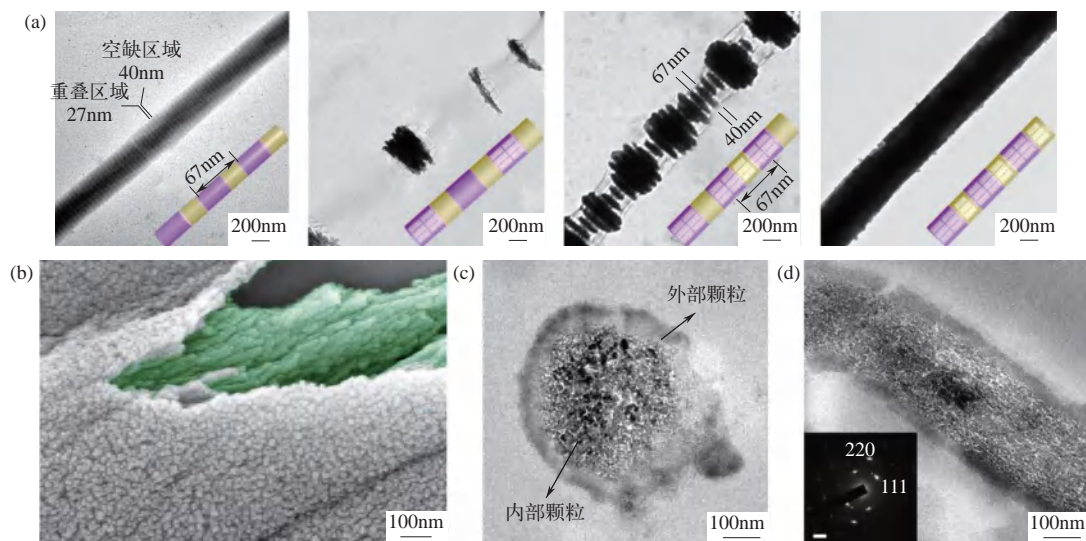


图 18-12 氟化钙晶体在胶原内生长过程^[43]

(a) 不同反应时间下矿化胶原纤维 TEM 图；(b) 矿化胶原纤维破缺端部 SEM 图；(c) 横切 TEM 图；
(d) 纵切 TEM 图

18.2.4 / 矿化胶原纤维的功能开发与应用

实现胶原纤维的矿化，并在体外探究它们的生物效应，可为制备人工骨组织材料提供指导。在双分子体系（聚丙烯酸和三聚磷酸钠）中，羟基磷灰石晶体在胶原内分等级排列，赋予了矿化胶原基质优异的生物活性，例如细胞增殖、分化、黏附性和细胞骨架排列等 [图 18-13 (a)、(b)]^[49]。矿物等级排列的胶原支架可以提供一个优化的微环境来调节干细胞的骨分化和新骨向内生长的降解率。羟基磷灰石/二氧化硅共同矿化的胶原纤维为骨髓基质细胞的黏附、增殖和成骨分化提供了合适的条件^[50]。其开放的孔隙率允许细胞在整个支架中迁移，同时保持其生存能力。还有报道称开发了一种负载人的间充质干细胞的胶原水凝胶，在

体外实现胶原纤维矿化后可以模拟骨细胞内外微环境的关键特征，并且证明了构建的这种生物微环境可以促进干细胞的成骨分化^[51]。这种方法能够制造具有类骨组织的模型，可能对疾病建模、药物发现和再生工程有广泛的影响。

骨的压电性在 20 世纪 60 年代首次被认识到，一般认为外部刺激产生的电流会影响组织生长^[52]。最近，武汉理工大学方微渐等^[24]使用带有定向碳酸锶晶体的矿化胶原纤维组装了一种柔性生物压电装置。矿化胶原纤维表现出良好的逆压电响应（约 3.5pm/V ），是初始胶原的 3 倍（约 1.1pm/V ）。无机晶体与有机基质之间的有序结构决定了它们具有较高的压电响应。在胶原纤维内沉积的定向纳米晶体可能会引起胶原分子构象的改变，从而在外力作用下放大矿化胶原纤维的压电信号。由矿化胶原纤维薄膜组装成的柔性器件在低频压应力下分别具有稳定的开路电压（约 1.2V ）和短路电流（约 30nA ）[图 18-13 (c) ~ (e)]^[24]。依据无机材料的理化性质和矿化胶原纤维的有序结构，未来将探索其在信号传导、光电探测器和忆阻器等方面的广泛应用。

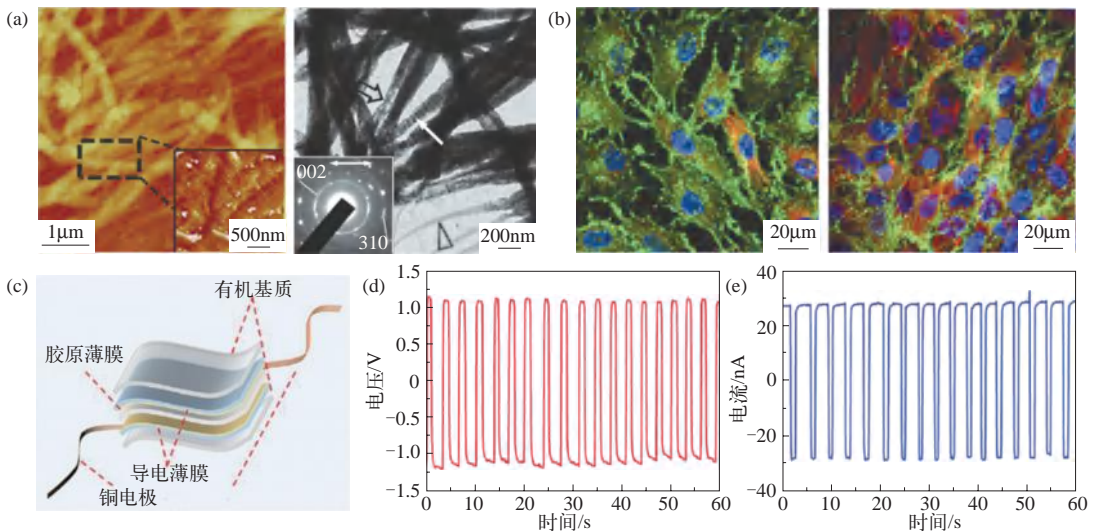


图 18-13 矿化胶原纤维的应用

- (a) 羟基磷灰石矿化胶原纤维；(b) 胶原纤维外矿化（左）与胶原纤维内矿化（右）薄膜的细胞增殖比较^[49]；
(c) 碳酸锶矿化胶原纤维柔性压电器件示意图；(d) 薄膜器件的开路电压信号；(e) 薄膜器件的短路电流信号^[24]

18.3 我国在该领域的学术地位及发展动态

我国学者在骨骼多级结构的解析、骨结构与力学性能关系的揭示、骨骼体内生长过程的探究等方面相对薄弱，骨骼结构模型的建立、生物力学机制的提出以及骨骼生长过程模型的猜想与证实大多由国外科学家主导。但是，我国科学家在近 30 年来从骨组织材料新概念的提出、人工骨材料的研制、骨修复材料制备技术的发展以及所开发产品的成果转化等领域都取得了非常突出的成果。近 10 年来，我国科学家在探索骨骼基本单元胶原纤维体外矿化的基础

研究中也取得了亮眼的成绩，为发展材料的过程仿生制备技术提供了理论基础。

四川大学张兴栋院士团队在 20 世纪 80 年代初开始生物活性材料研究，并逐渐提出“组织诱导性生物材料”的新概念，即无生命的生物材料通过自身优化设计，可诱导有生命的组织或器官再生，开拓了生物材料发展的新方向。该概念在 2018 年召开的“生物材料定义会”上被列入生物材料定义清单。华南理工大学王迎军院士团队在对天然骨骼长期系统研究的基础上，提出骨再生修复材料类骨仿生构建创新理念，建立“生物应答”理论雏形，发明了有限空间模板协同仿生矿化合成磷酸钙类粉体的制备与控制技术、有机三维模板可控构建连通多级孔结构的制备技术等，实现了结构和形貌可控的磷酸钙类粉体批量制备以及磷酸钙生物陶瓷骨修复体系列的工程化应用。上海大学刘昌胜院士团队在国际上首次提出了“材料生物学”新概念，发展了多种活性骨修复材料以及生长因子制备和材料活化新技术；在国内率先研制出固化磷酸钙人工骨及其复合活性骨修复体，获得国家药监局首张注册证，已广泛应用于临床。

清华大学崔福翟教授等围绕生物矿化的前沿问题，通过自主设计的体外模拟矿化新方法，在室温条件下实现了胶原蛋白对纳米磷酸钙矿化过程的精细调控，首次发现了矿化胶原纤维分级组装的关键机理，验证了胶原蛋白调控生物矿化分子组装的重要机理，对开发新型骨仿生复合材料具有理论指导意义^[53]。武汉理工大学李世普教授团队针对国内外磷酸钙纳米材料的工程化制备程度低、成本高等问题，开展了均分散纳米粉体工程化制备、药控载体纳米多孔微球规模化制备和可控降解高强纳米生物陶瓷工程化制备等研究，突破了纳米粉体多场耦合-模板辅助合成及模块化放大连续反应、药控载体分级结构设计及药物缓控释和纳米生物陶瓷微波连续化快速烧结等技术，开发了磷酸钙、硅磷酸钙纳米粉体和纳米生物活性陶瓷人工骨及磷酸钙、二氧化硅纳米多孔微球药控载体等创新产品，获得了团体标准、医疗器械注册证等多项成果，新产品取得了良好的应用前景^[54]。华中科技大学张胜民教授在功能元素掺杂钙磷生物材料规模制备新技术^[55]、多分子模板诱导生物矿化^[56]、骨组织修复材料多级结构的微纳制造^[57]等领域开展了深入系统的研究，在临床转化上也成果丰硕，产生了显著的社会经济效益，并多次担任国际再生医学材料大会的共同主席等。中国科学院上海硅酸盐研究所吴成铁研究团队长期致力于生物活性无机材料用于骨组织修复的研究，创新性地发展了系列 3D 打印生物陶瓷以及微生物催化 3D 打印生物陶瓷等材料，阐明了生物活性陶瓷材料中仿生多级结构对骨组织修复与再生的作用机制，有力推动了仿生设计与骨组织工程的交叉融合^[58-62]，还发展了基于生物活性无机陶瓷的多细胞 3D 打印墨水，并结合生物 3D 打印实现多细胞分布的精确调控，为复杂组织再生与体外器官再造奠定了材料基础^[63,64]；率先发展了兼具“组织修复与肿瘤治疗”的双功能生物材料，有力推动了生物陶瓷学科的发展^[65]。

以胶原纤维为矿化对象的基础研究中，我国学者从胶原矿化机制到矿化产物的应用研究也取得了可喜的成绩。牛丽娜教授长期从事胶原纤维矿化机制及牙、骨等硬组织修复研究工作，提出了胶原矿化的全新机制——Gibbs-Donnan 平衡^[32]，受到广泛关注，并且成功构建系列胶原支架材料，形成仿生钙化、硅化及杂化三项新技术^[46,47]，解决了矿化技术修复骨缺损的关键难题。北京大学刘燕研究员团队采用双靶向模拟仿生策略，实现了纳米磷灰石在胶原纤维内的高度有序组装，重现了胶原纤维内胶原分子的间隙和重叠排列，在体外模拟天然骨

的有序拓扑层次结构，具有良好的纳米力学和细胞相容性^[42,49,66]，与自体骨移植相似，类骨的交错层次结构提供了促成骨的微环境，能够在体外招募干细胞并促进其多向分化，在体内募集宿主干细胞归巢，诱导新骨与血管的形成^[67,68]。作者团队以胶原纤维作为限域模板，实现了不同无机材料在其内部的沉积，包括羟基磷灰石^[39]、碳酸钙^[44]、碳酸锶^[24]、氟化钙^[43,45]等，并且清晰地揭示了前驱体渗入胶原内部的路径以及晶型转变过程，还开发了基于柔性矿化纤维的压电功能器件^[24]；通过原位监测胶原纤维矿化过程，证实了矿物在胶原纤维内沉积会产生兆帕级预应力，首次制备了预应力复合结构陶瓷微管^[23]。

18.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

材料科学与工程四个基本要素是材料的加工、材料的结构、材料的性能以及材料的服役性能。与之相对应的，生物物质系统中也有四个基本要素：生物制造过程、生物结构、生物性能与服役性能（图 18-14）^[69]。经过数十亿年的进化过程，自然界生物物质逐渐演化出多尺度的精细结构，且具备优良力学性能或多功能特性^[3,70]。学习生物物质精妙的结构来制造人工结构材料或功能材料是近 20 多年来非常热门的研究方向——仿生材料（bioinspired materials）。例如，学习骨骼的等级结构，可借助 3D 打印技术制备兼具力学性能与自愈合生物功能的人工骨材料^[18]；学习贝壳珍珠层的“砖-泥”结构，可借助冰模板等方法制备出超高韧性的陶瓷材料^[71,72]。国内外科学家在仿生材料领域的耕耘取得了丰富的研究成果，从基础研究到成果转化等都有重大突破。

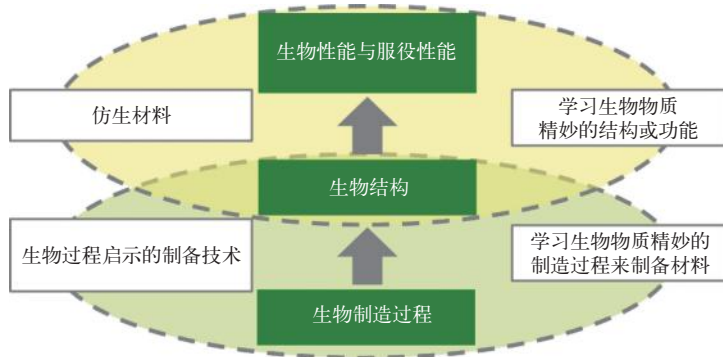


图 18-14 生物制造过程启示的制备技术与仿生材料的关系

更进一步，生物物质的结构形成过程同样值得关注，因为这些过程大多发生在环境温和的条件下，不需要借助高温高压等苛刻条件就可高效、准确地制造生物材料（图 18-15）。传统工艺的高温烧结与生物系统的室温合成有着本质的区别，前者是高温驱动的原子的扩散，而后者是生物物质参与指导的合成、传输和组装。例如，贝壳珍珠层“砖-泥”结构形成过程是在室温下进行，其中有机质包含 β -几丁质、丝素蛋白凝胶和富含酸性氨基酸的糖蛋白，这些有机质之间的共同作用对片状文石的生长起着重要作用。更有趣的例子是鲨鱼牙齿的生长过程。鲨鱼的牙齿会在 10 天左右生长和变化，10 年内会更换三到五万颗牙齿。为什么鲨鱼的

牙齿比人类的牙齿长得快得多？是生长因子作用，是不同的生物环境影响，还是鲨鱼牙的微结构更利于生长？这些都需要进行更深入的研究，从而对鲨鱼牙的结构形成过程有更多的了解并应用于材料合成与制备中。

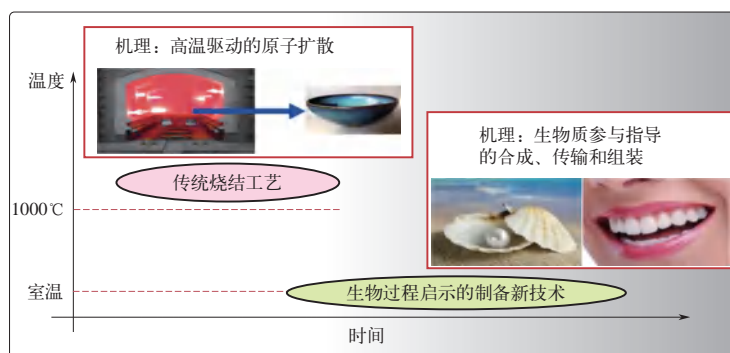


图 18-15 传统陶瓷制备工艺与生物过程启示的材料制备差异

因此，在 2010 年前后，武汉理工大学傅正义院士团队提出“生物过程启示的制备新技术 (bioprocessing-inspired fabrication)”这一研究方向（也称为材料的过程仿生制备新技术），主张学习生物制造过程或者生物制造 / 生物结构之间的关系来发展材料合成与制备新技术（图 18-14）^[69]。本团队在该原创性领域的持续研究过程中，学术带头人先后受到自然科学基金委创新群体基金（2015 年）、自然科学基金委重点项目（2018 年）的资助，团队成员也陆续受到自然科学基金委面上项目、青年基金等资助。团队傅正义院士、邹朝勇研究员在 2022 年与北京航空航天大学江雷院士团队程群峰教授、中国科学技术大学俞书宏院士团队高怀岭教授和中国科学院上海硅酸盐研究所吴成铁研究员团队朱钰方教授共同承担了国家重点研发计划变革性技术专项“生物过程启示的陶瓷材料室温制备关键科学问题”，致力于发展陶瓷室温制备技术的新思路，颠覆传统高温烧结制备陶瓷的技术。

近年来，在项目资助下，团队取得的一系列创新性成果引起了国内外的关注，在国际上形成了一定的影响和好评。解晶晶副研究员在化学领域权威期刊 *Angew. Chem. Int. Ed.* 发表本团队在该领域的第一篇文章，在国际上首次报道将生产珍珠的贝壳作为生物矿化平台，在室温下合成了氮掺杂的二氧化钛纳米晶体^[73]；邹朝勇研究员在研究镁离子对无定形碳酸钙的结晶转化过程的影响时，发现了一种全新的含水碳酸钙晶相——半水碳酸钙，为碳酸钙家族迎来了第三个含水晶相，相关成果发表在 *Science* 上（2019 年）^[74]；团队还受邀在国际知名学术期刊 *Progress in Materials Science* 撰写综述，对生物过程启示的材料制备新技术的内涵、研究思路和国内外的研究进展进行评述和展望^[69]。傅正义院士也应邀分别在 2017 年第 12 届环太平洋陶瓷与玻璃大会和 2019 年第 16 届欧洲陶瓷学会大会上做“生物过程启示的制备新技术”的大会主旨报告，参会人员均超过千人，在国际学术界形成了较大的影响，并获得了由美国陶瓷学会授予的 John Jeppson 奖和 Samuel Geijsbeek 国际奖。其中，“约翰·杰普森奖”于 1958 年设立，是国际陶瓷科学技术领域最著名的学术奖之一，每年在世界范围内奖励为陶瓷科学做出杰出贡献的科学家 1 人。设奖 62 年以来，共 62 位科学家获奖，傅正义是获得此奖的首位华人科学家。

受骨骼结构形成过程的启发，团队平航副研究员与合作者设计了胶原纤维内限域合成与原位研究实验系统（图 18-16）^[23]，以具有胶原纤维连续定向排列的肌腱组织为基础，实现了碳酸锶晶体在胶原纤维内部的合成；首次发现和证实合成产物形成兆帕级的收缩应力，制备出预应力复合微管；采用原位拉曼分析、同步辐射小角 X 射线散射原位分析、同步辐射广角 X 射线散射分析等方法，揭示了碳酸锶晶体在胶原纤维限域空间内的结构形成动力学过程和预应力形成的机制；还验证了不同无机材料在胶原纤维内部的合成均会产生兆帕级收缩应力。这些研究作为揭示生物矿物内预应力的起源提供了直接证据，也为制造人工预应力新材料具有重要指导意义。此外，平航等还对胶原纤维内限域合成开展了系统性研究工作，首次实现氟化钙纳米晶体在胶原纤维内的周期性有序合成与结晶^[43]，揭示其结构形成过程是前驱体先从空缺区域进入胶原，然后扩散进入重叠区域，而不是传统观点认为的前驱体渗入胶原后直接沿纤维长轴扩散的过程；基于上述工作，进一步实现了多种无机材料在胶原纤维内部的取向合成，并且首次实现了胶原纤维内限域合成碳酸锶压电功能材料^[24]，该工作不仅为探索矿化胶原纤维的有序结构与功能应用关联性提供了思路，也对多功能复合材料的合成与制备有指导意义。

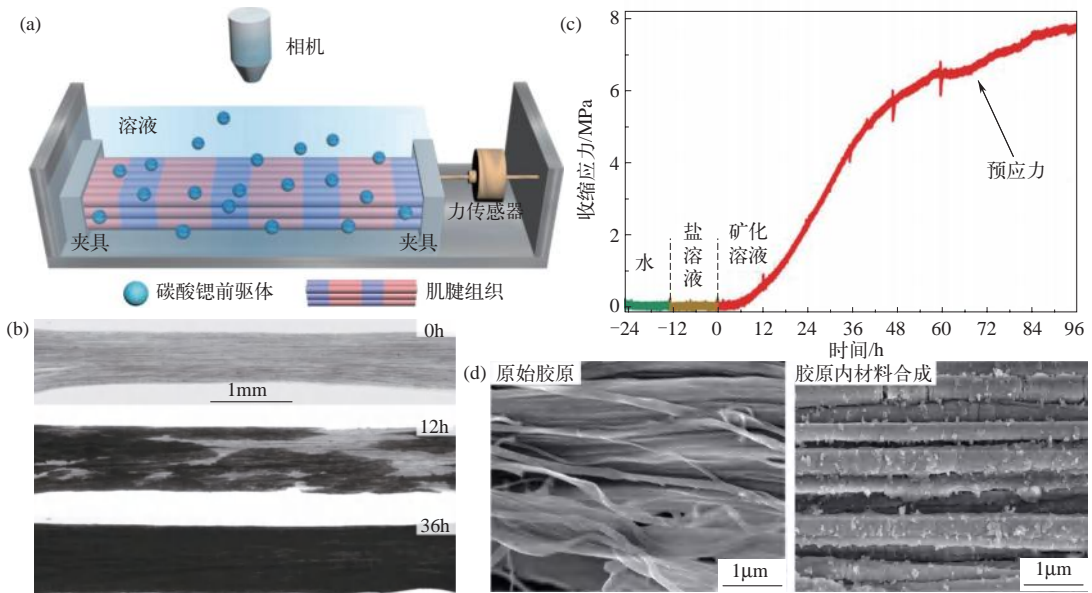


图 18-16 胶原纤维内材料合成生成兆帕级预应力^[23]

(a) 力学测试装置示意图；(b) 矿化过程中肌腱表现形貌；(c) 生成收缩应力的曲线；
(d) 原始胶原与胶原内材料沉积后显微结构图

18.5

骨仿生复合材料近期研究发展重点

骨骼是人体不可缺少的组织，在保护内脏器官和参与人体代谢方面起着关键作用。同时，骨骼容易受到损伤，每年有数百万患者需要接受骨组织修复治疗。发展骨组织工程，开发促进组织快速修复的材料是临床上的迫切需要。骨骼的等级结构决定了其优良的力学性能和可

自愈合特性。理解骨骼在体内环境中矿物传输路径和胶原纤维矿化过程，以及矿物、细胞、细胞外基质间相互关系对骨组织修复材料的制备可提供理论指导。因此，受骨骼结构与功能的启发，开发新制备技术来合成微纳结构可控的骨修复材料，同时实现多尺度表/界面可控细胞行为，提升材料生物活性与修复速度是非常重要的。后续发展应重点关注以下几点。

① 解析骨骼结构，理解骨骼形成过程 骨骼结构极其复杂，内部松质骨呈网格结构，里面填充着血管、神经、细胞等。骨骼的重塑过程主要发生在松质骨中^[75]。骨组织的再生不仅需要重建骨结构，还涉及血管、神经的修复。这都是基于多种细胞的相互作用，包括间充质干细胞、内皮细胞等。目前，已有很多先进表征技术用于解析骨骼相关组织的三维空间结构，如聚焦离子束扫描电子显微镜、冷冻透射电镜、高分辨X射线三维重构技术等。骨骼组织内很多细微的通道被发现，并且逐步证实出这些通道是用于传输物质、实现骨骼矿化的^[14,76]；细胞在矿化过程中与矿物和细胞外基质的相互作用也被挖掘出来^[15]。但是这类工作还不多，只有少量的非人骨组织被用于研究，且分析尺度较小（亚毫米尺度），无法完全推断出骨骼全域的矿化过程。因此，需要开展这类基础研究工作，针对人骨及相关组织在大尺度范围内的精细结构表征，了解骨骼不同生长阶段胶原、矿物、细胞等组分的分布、含量等信息，以及组织内不同区域通道的尺寸、取向等变化，推断出各组分间的相互关联性和矿物传输路径，为发展高效骨修复材料提供指导思想。

② 发展原位表征技术，深入研究胶原矿化机制 矿化胶原纤维作为骨骼的基本构造单元，其矿化机制已被广泛研究。但是前驱体进入内部后，怎么扩散以及晶型如何进行转变的过程鲜有人报道。这主要是因为前驱体的不稳定特性，容易在短时间内结晶，很难通过常规表征技术揭示转化过程。根据经典成核理论建立了简单的几何模型，分别计算胶原纤维内和纤维外矿化的能垒，可以发现纤维内限域环境可以降低羟基磷灰石成核的能垒，促进具有片状结构的晶体的生长^[77]。结合冷冻透射电子显微镜和高分辨率电子断层扫描等先进技术证实了胶原分子间通道可以指导晶体沿胶原纤维长轴取向生长^[78]，因为空缺区域存在2~3nm的通道与胶原纤维长轴平行排列。无定形相进入空缺区域后，沿通道方向定向生长，并通过横向生长挤压周围有机质形成片状结构。目前的结论都是基于静态产物的表征结果推断而来。胶原纤维在矿化过程中前驱体进入胶原的动态过程以及在胶原纤维内的晶型转变过程还没有原位表征数据来支撑。因此，发展原位表征技术，直接证实前驱体在胶原纤维矿化过程中的渗入与晶型转变过程，不仅能发现新的胶原纤维内矿化驱动力，还能明晰胶原分子与矿物间界面效应，对在分子尺度揭示骨骼的优良力学性能也有重要作用。

③ 开发制备新技术，发展复杂形状骨修复材料 制备骨修复材料，除了解骨骼生长的理论知识外，还需要考虑实际临床中骨缺损部位的形状、制备技术、植入体内后伤害风险、医疗成本、市场监管等诸多因素。尽管骨组织工程应用于生物材料的开发取得了相当大的进展，但是还有很多未知的挑战阻碍着新型骨修复材料的临床应用。人工骨修复材料需要兼顾机械稳定性和快速降解能力，发展制备技术使骨修复材料复合化可满足上述要求。但是，不同种类材料往往需要不同的加工条件，这又使得复合材料的开发变得复杂。此外，骨组织的形成又是在多尺度上进行的，其功能在很大程度上取决于等级结构，制备方法需实现精细结构的可控性。骨组织的再生与降解是一个动态过程，涉及细胞与其周围基质之间的相互作用，设计骨修复材料还需考虑局部细胞可适应性。因此，开发先进的制造技术实现在分子、纳米、微米和宏观尺寸调控骨修复材料的

结构, 并利用分子或颗粒等基元的物化性质来构筑具有适应性和响应性的人工骨材料非常重要。3D 打印技术为制造具有复杂几何形状和特定空间特征的生物材料提供了前所未有的机会, 将其与其他技术结合起来可进一步实现不同尺度上对材料性能的优越控制。最后, 个体患者之间的差异还需要制备技术可以向模块化系统转变, 进而实现精准医疗。

18.6 骨仿生复合材料展望与未来

骨骼作为典型的生物矿物, 学习其构效关系发展高性能复合材料以及骨修复材料已得到深入研究^[18,70]。同时, 骨骼的形成过程又是一个典型的生物制造过程, 学习其形成过程来发展新的制备技术, 可为材料科学的发展开辟新的研究领域。

骨骼在形成过程中, 无机矿物在胶原内的沉积会导致胶原分子的收缩, 进而压缩无机晶体使其处于压应力状态^[23]。这类似于预应力混凝土的结构, 能有效提升骨骼力学性能。受这一形成过程的启发, 可以在制备材料过程中通过设计界面不匹配的两相物质来原位引入预应力, 开发微观预应力复合材料。此外, 骨骼自身还具有压电特性, 能根据外部载荷变化, 自动调节矿化程度来形成相适应的力学性能^[79]。受其矿化过程启发, 可开发具有自适应性的新材料, 能对外部环境做出响应, 实现材料性能的动态变化。

千年来陶瓷材料的烧结制备都需要 1000℃ 以上高温, 而兼具强度与韧性的骨骼却在室温下可以完成生长过程。因此, 学习骨骼的生物制造过程, 揭示生物体对材料组成和结构形成的调控机制, 可为发展高性能陶瓷材料室温制备提供新的思路, 颠覆陶瓷材料需要高温烧结的传统工艺, 最大程度降低能耗, 提升陶瓷产业的经济效益。

参考文献



作者简介

平航, 武汉理工大学研究员, 博士生导师, 湖北省“青年拔尖人才培养计划”入选者。主要从事领域体系指导无机材料新结构的合成等研究。以第一或通讯作者在 *Science*, *Prog. Mater. Sci.* 和 *Adv. Funct. Mater.* 等重要期刊发表学术论文 19 篇。授权发明专利 5 项。主持国家自然科学基金青年基金 1 项, 湖北省面上基金 1 项, 并作为核心成员参与基金委重点基金和国家重点研发变革性技术专项等多项研究工作。

傅正义, 中国工程院院士, 材料复合新技术国家重点实验室主任, 世界陶瓷科学院院士, 美国陶瓷学会会士, 欧洲陶瓷学会荣誉会士, 国际学术期刊 *Ceramics International* 和 *Interdisciplinary Materials* 共同主编。长期从事多功能陶瓷与陶瓷基复合材料、结构/功能一体化复合材料、材料合成与制备新技术等方面的研究。先后获国家技术发明奖二等奖 2 项、国家科技进步奖三等奖 1 项、省部级科技与教学奖励一等奖 7 项。在 *Science*、*Prog. Mater. Sci.* 等发表高水平学术论文 400 余篇。获授权发明专利 90 余项。获美国陶瓷学会 John Jeppson 奖、Samuel Geijsbeek 国际奖、国际材料联合会年度奖、俄罗斯工程院“工程勋章”等 9 项国际奖励。

第 19 章

等离子球磨技术

朱 敏 鲁忠臣

高能球磨能够在广泛的材料体系中形成各种非平衡结构，创制具有优异、独特性能的先进行材料，自诞生以来，该技术得到高度重视和大量研究。但是，传统的高能球磨依靠单一的机械能输入，存在效率低、能耗高、粉末污染等问题，制约了其大规模的工业应用。在球磨过程中引入其他能量场，实现外场辅助球磨，对解决上述问题具有重要意义。与传统高能球磨相比，外场辅助球磨具有三大优势：球磨时间明显缩短；可形成新的特殊组织结构；可以合成特殊化合物。

目前，球磨采用的辅助外能量场包括超声波、磁场、温度场、电场（放电）和等离子体。其中，近年来发展的利用介质阻挡放电，将大面积的冷场等离子体引入球磨过程的等离子球磨技术可以实现球磨效率、球磨产能和工艺可控性三方面的大幅度提升，是目前真正实现了应用的外场辅助高能球磨技术。近年来，研究人员针对不同的材料体系，运用等离子球磨创制材料的工作取得了许多进展。但是由于冷场等离子体及其与球磨的复杂力场相互作用的复杂性和非平衡特性，等离子体 - 机械力耦合对材料合金化特点和反应机制的影响仍在不断深化。

19.1

外场辅助球磨的研究背景

机械合金化（mechanical alloying, MA）是指在机械能驱动下，材料在固态下实现远离平衡态的原子扩散、相变、化学反应等过程，生成亚稳态结构的合金或化合物材料。这不仅对于先进材料制备与合成具有重要意义，也拓展了材料非平衡态结构转变的科学理论。MA 最常用的方法是高能球磨，在球磨过程中磨球反复撞击、碾压材料粉末，磨球运动的动力学，材料体系的内禀特性等对材料的 MA 过程和结构转变具有重要影响。上述问题是机械合金化的基本基础，也是材料科学的重要问题。

高能球磨制备材料的工艺过程一般需要较长的球磨时间，有些甚至需要数百小时，不仅

效率低且导致材料污染。此外，具有高能量的球磨设备一次制粉量较小。这些因素在很大程度上限制了高能球磨应用于工业生产。作为一种非平衡的粉体加工技术，高能球磨实质上是输入能量的过程。对球磨设备进行改造和优化球磨工艺^[1,2]，在一定程度上可以加大有效能量输入，提高球磨效率。然而，仅利用球磨的机械能，在能量输入效率上有很大的局限性。将其他物理能场，如超声波^[3]、磁场^[4]、电场^[5]或温度场^[6]引入到高能球磨过程中，使之与机械能有机结合起来，形成对粉末的协同作用，可增加粉末的活性，提高能量输入效率，有力促进粉末的组织细化、合金化、相变和化学反应进程。下面先简要介绍几种外场辅助球磨方法。

19.1.1 / 超声波辅助球磨

超声波在材料合成中有重要作用，它所具有的高效能在材料化学中起到了光、电、热方法所无法起到的作用^[7]。利用超声波制备粉体材料，主要是利用超声波的空化作用，使液相汽化然后崩溃，产生瞬时高温高压，对被加工材料产生强大的冲击波和微射流作用，使材料粉碎或活化从而激发化学反应合成新相，因此超声波往往在液相或湿态下工作^[8]。Kass等较早把超声波和球磨结合起来^[9]，将尺寸为44 μm 的铝粉装入滚筒，放在装有水的超声波清洗槽中进行湿法球磨16h。在其他条件相同的情况下，没有超声波辅助球磨的铝粉粒径大于1 μm ，而超声波辅助球磨的铝粉粒径减小到0.4 μm ，同时，粉末粒径分布更窄。Gaete-Garretón^[10,11]将超声波发生装置连接到辊柱上，由于超声波场对碾磨区域的作用，可以减小辊柱间的机械压力和扭矩，因而减轻了辊柱的磨损。Lee等^[12]用机械和超声波混合球磨使 Fe_2O_3 粉末细化到35nm，并添加表面活性剂使之良好分散。不过，他们是用机械球磨来粉碎，用超声波球磨来分散，而不是超声波与球磨共同作用。Mordyuk等设计了一个喇叭状超声波激振压头，该压头直接作用到磨球上，因此能同时对粉末进行超声波、机械力和空化作用^[3]。采用这种超声波球磨能使Cu-Fe-Ni体系和Fe-C体系都产生非平衡固溶相，使 Fe_4N 发生FCC \rightarrow HCP的结构转变。这些相变发生的时间都远远少于在行星式球磨机中产生同样结果所需的时间。

19.1.2 / 磁场辅助球磨

磁场辅助球磨是通过外加磁场来控制磨球的运动轨迹，从而减少磨球的杂乱运动，增加磨球对粉末的有效碰撞和剪切。Calka等^[4]通过调节磁场将磨球的运动控制为三种方式：一是当磨球随滚筒转到某个高处后下落时，利用滚筒下方的磁场控制磨球下落方向并加快磨球下落速度，增强对粉末的冲击和剪切作用；二是利用强磁场，使磨球运动被限制在滚筒的底部，对粉末主要产生剪切作用；三是协调滚筒转速和磁场强度，使磨球运动到滚筒内最高点时垂直下落，从而获得最大的单向正面冲击作用。从能量上，这些运动方式可分为高能模式和低能模式：低能模式以剪切作用为主，而高能模式以冲击作用为主，如图19-1所示。以Ni-Zr系为例，采用高能模式直接生成了非晶相，而采用低能模式是先形成金属间化合物，然后再缓慢转变成非晶相，并且球磨240h后仍有晶体相残留。而对于Mg-Zn体系，

由于非晶相 $Mg_{70}Zn_{30}$ 的晶化温度较低，只有 $95^{\circ}C$ ，用高能模式只能得到非晶相和亚稳晶体相 ($Mg_{51}Zn_{20}$) 的混合物，转到低能模式后才能全部转化为非晶相。显然，根据球磨目的和材料的不同，应选择不同的磁场控制模式。Calka 等用这种磁控式球磨机合成了大约 50 种高熔点金属间化合物^[13]，并且有效降低了 Fe 元素污染，均小于 1% (质量分数)。此外，这种球磨方法还具有冲击速率和冲击频率可以分开调节，磨球的运动轨迹可控和可重复等优点，这是其他类型球磨机很难做到的。

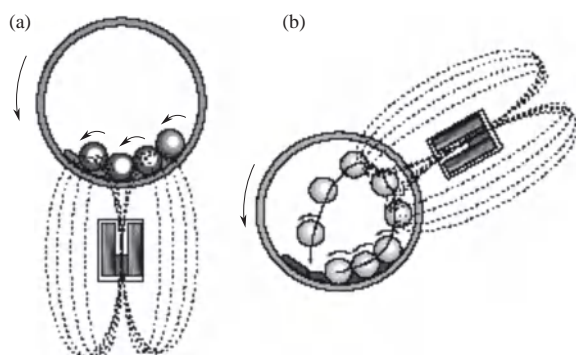


图 19-1 磁场控制球磨示意图^[4]

(a) 低能模式；(b) 高能模式

19.1.3 放电辅助球磨

将电火花引入到球磨罐内^[5]，可实现放电辅助球磨，大大提球磨的效率，并能获得晶粒尺寸分布均匀的纳米相产物。如图 19-2 (a) 所示，利用一根弹簧丝把高压电引入球磨罐，使磨球与带电弹簧丝瞬时接触放电。通过控制电压，可使放电分为火花放电和辉光放电两种。火花放电时，如图 19-2 (b) 所示，放电作用区域小，施加到粉末上的热量相对高。这种球磨方式导致重要的新效应，如促进固 - 固反应 (Fe 粉和 B 粉，在 Ar 气保护中常规球磨 200h 无反应，进行 15min 火花放电球磨就得到 FeB)，有利于快速粉碎 (仅用 1 ~ 2min 火花放电球磨 Al_2O_3 粉末尺寸就从 $100\mu m$ 减小到 $1 \sim 10\mu m$)，易发生再结晶 (TiN 粉或 Si_3N_4 经过 15min 火花放电球磨后从纳米晶转变为微晶)。而辉光放电模式时，如图 19-2 (c) 所示，放电区域大，粉末得到的热量相对低，但非常有利于固 - 气反应，如在氮气气氛中球磨钛粉或硅粉，实施辉光放电后，仅需要 15min 就合成了 TiN 或 Si_3N_4 ，并且晶粒尺度只有 30nm。

高压放电产生大量高能电子，将电场的能量传递给了中性粒子，从而激发材料表面与界面的原子运动或扩散。因此，放电辅助球磨能显著促进 MA。在火花 (弧光) 放电模式中，放电通道直接作用在粉末粒子上，使粒子极微小区域承受很高的电子冲击，导致应力集中而容易破碎。而辉光放电中，磨罐内部充入气氛 (氮、氩等) 局部电离，促进气体离子在固相界面的扩散与反应。此外，放电球磨过程产生的高能粒子的能量传递给材料，导致温升。同时，热等离子体也成为高温及陡峭的温度梯度的来源，一方面促进元素的扩散和反应，另一方面可能在材料颗粒中形成的巨大的温度梯度，导致粉末发生热爆而被细化^[14]。Mosbah 等^[15]

还提出了放电球磨细化材料的另一种机制，当弧光形成时，导电通路引起粉体分子分解，但是导电性能不足以仅仅通过导电过程转移所有的电流，并且材料离子化的趋势不足以吸收所有的雪崩放电，所以粉体开始断裂或细化。从宏观上讲，放电通道作用在粉末粒子上，使粒子的微小区域承受很高的电子冲击，引起应力集中而发生破碎。总之，放电球磨的作用过程十分复杂，可能多种机理并存。

弧光放电球磨十分有利于合金化和固-固反应，大量不能通过普通球磨实现合金化和反应的材料，通过这种方法能够实现，如 TiB_2 、 NiSi 等^[15]。也可以使碳直接转化为碳纳米管、高密度位错碳。例如，通过弧光放电球磨 10min，即可形成粉体颗粒尺寸均匀（约 $2\mu\text{m}$ ）的 TiB_2 。不过，也不是所有体系用这种方法都有效。又如，在 Ar 或 He 为球磨气氛时，无法得到 MgB_2 ；而以 H_2 为球磨气氛时，也只有当 Mg 的晶粒尺寸约小于 15nm 的临界尺寸后，才能合成 MgB_2 。Varin 等^[16]用放电球磨由 Mg 粉和 B 粉直接合成纳米 MgB_2 超导化合物。

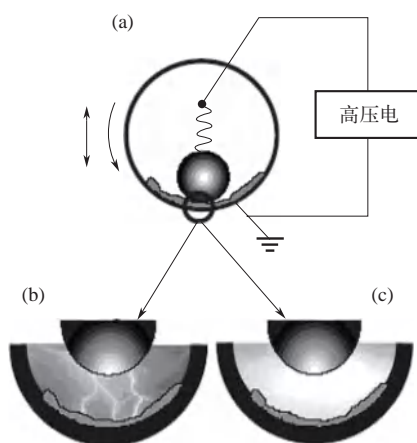


图 19-2 放电辅助球磨示意图^[5]

(a) 放电装置示意图；(b) 火花放电模式；(c) 辉光放电模式

19.1.4 温度场辅助球磨

温度既影响原子扩散，又影响应力应变状态。温度场对球磨过程中材料组织结构演变和非平衡相产物生成，不仅有很大的影响，而且复杂多样。例如对于制备过饱和固溶体，Qin 等^[17]发现随着球磨温度升高固溶度降低。对于 Cu-Ag 互不溶体系，在室温下球磨，Cu-37%Ag 完全固溶，而在 200°C 下球磨只得到 Cu-8%Ag 固溶体。类似的报道还有很多^[18]，这是因为球磨温度的升高，有利于扩散和平衡效应，不利于非平衡相形成。但对于非平衡相的非晶相，情况又不同。Lee 等^[19]观察到对于混合热为负的体系，只要温度升高非晶化就加快；而混合热为正的体系，当晶粒细化到纳米晶后，非晶化也随温度升高而加快。但 Koch 等^[20]却观察到在液氮温度下，非晶化所需要的时间更短。对于前者的解释是原子相互扩散速率随温度升高而增大，促进非晶化；而对于后者的解释是在低温下易于形成纳米晶，增加了界面能，有利于非晶化。Chung^[21]利用充液氮下低温球磨可较好细化 Ni 粉，

进一步添加 2%AlN 颗粒，细化效果更明显。微观结构演变表明，由于 AlN 和 Ni 的热膨胀系数不同，低温球磨时热形变诱发位错萌生，同时，位错与硬质 AlN 颗粒的相互作用导致 Ni 硬化而破碎。球磨中的温度场常用两种方法来实现，一是直接将低温介质加入球磨罐内，这种方式温度控制的稳定性差。二是对球磨罐进行温度控制，最普遍的是使用带有夹层的球磨罐，通过在夹层中通入一定温度的液体介质，使球磨罐维持在某一温度。通常球磨机有配置这种球磨罐，是较普遍使用的方法。但这种装置受到球磨方式的限制，运动轨迹复杂的球磨罐不宜采用这种方式。

19.2

/ 等离子球磨的研究进展与前沿动态

除温度场之外，上述各种外场辅助球磨方法并未在实际生产中应用。因此，进一步开发可实际应用的外场辅助球磨方法，对于解决机械高能球磨存在的不足，进一步发展运用 MA 调控材料的组织结构和性能有重要的意义。下面重点介绍我们历经 15 年发展的介质阻挡放电等离子体辅助球磨技术，简称等离子球磨技术（plasma milling）^[22,23]。该技术发明已获得中国发明专利、美国专利、日本专利、欧洲专利，基于该技术的球磨机已成功实现商品化，逐步推广应用。

19.2.1

/ 介质阻挡放电等离子体技术

19.2.1.1 气体放电等离子体

等离子体是由光子、电子、基态原子（或分子）、激发态原子（或分子）以及正离子和负离子六种基本组元构成的集合体，对外呈电中性，被称为继固态、液态和气态之后的物质第四态。等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体两类。前者主要指热核聚变，惯性约束聚变，磁约束聚变等方式产生的等离子体，其电子温度与离子温度都大于 10^8K ，压力大于 $1.01 \times 10^{16}\text{Pa}$ ，辐射温度大于 $3.5 \times 10^6\text{K}$ ^[24]。后者是指通过气体放电或高温燃烧而产生的部分电离气体。它一般是弱电离、多成分的，并和其他物质有强烈的相互作用。低温等离子体电子和离子温度一般在 $3000 \sim 50000\text{K}$ 之间^[25]。按照物理性质，低温等离子体主要分为热等离子体（或称近局域热力学平衡等离子体）、冷等离子体（或称非平衡等离子体）、燃烧等离子体三类。前两者在工业上广泛应用，常合称为工业等离子体。冷等离子体可以通过辉光放电、微波放电、电晕放电和介质阻挡放电等方法产生，广泛用于材料表面处理、微电子加工、光（磁）记录加工、臭氧生产、离子源等方面。介质阻挡放电（dielectrical barrier discharge, DBD）不仅具有低温等离子体高电子能量、较低的离子和气体温度的特性，而且可以在 $(0.1 \sim 10) \times 10^5\text{Pa}$ 的较宽气压范围内产生稳定的等离子体，易于在多种场合下应用。如今，介质阻挡放电等离子体（DBDP）在臭氧发生、紫外光源和高功率 CO_2 激光器、等离子体平板显示器、环境工程、材料表面改性以及材料制备等领域获得了广泛应用。等离子球磨采用的就是介质阻挡放电产生的冷等离子体。

19.2.1.2 介质阻挡放电等离子体

介质阻挡放电的结构是在两个金属电极之间的间隙中插入至少一块绝缘介质，以阻挡贯穿间隙的放电通道，故称之为介质阻挡放电。早在 1857 年 Siemens 就研制出 DBD 的玻璃管式臭氧发生器^[26]。1860 年，Andrews 和 Tait 将此放电命名为无声放电（silent discharge）。1987 年，日本的 Kanazawa 等^[27]利用含氦气的混合气体进行大气压下 DBD 实验，并观察到了均匀放电现象，在大气压下获得了介质阻挡放电等离子体（dielectric barrier discharge plasma, DBDP）。根据电极结构通常将 DBD 分为三种基本类型^[28]：

- ① 体积介质阻挡放电，放电发生在平行板或同心圆筒之间；
- ② 表面介质阻挡放电（又称沿面放电）^[29]，条形或线型电极和平板电极分别接触在介质的两侧；
- ③ 共板介质阻挡放电，两个电极以固定的间隙嵌于同一介质当中，常用于等离子体显示屏^[30]。

由图 19-3 所示气体放电伏安特性曲线可见，随着电流的增加，气体放电由非自持放电向自持放电转变，在 B 点附近出现电晕放电，然后过渡到辉光放电、电弧放电。

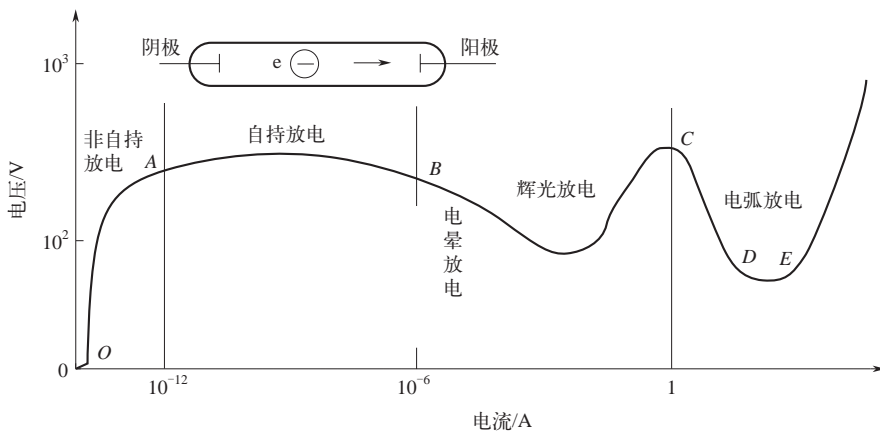


图 19-3 气体放电伏安特性曲线^[26]

介质阻挡放电的机制有微放电（又称细丝放电）和均匀放电两种^[31]。微放电的形成是随着电子雪崩的发生而进行的。当电源电压通过电介质电容耦合到放电间隙形成电场，空间电子在这一电场作用下获得能量，与周围气体分子发生非弹性碰撞，使气体分子因受激而发生电子雪崩，形成微放电通道。当微放电通道形成以后，空间电荷就在通道内输送并累积在电介质表面产生反向电场而致放电熄灭，形成微放电脉冲，所以 DBD 的电源必须要用交流电源（频率通常为 1 ~ 100kHz）才能维持这种脉冲，近年来还发展了用纳秒量级的超短脉冲放电来代替交流连续放电的技术。此外，电介质的存在对于微放电的形成有着十分重要的作用。一方面，电介质有效地限制了带电粒子的运动，防止放电电流的无限制增长，从而能够避免在放电间隙形成火花放电或弧光放电。另一方面，电介质可以使微放电均匀稳定地分布在整个放电空间中，有利于获取大体积的低温非平衡等离子体。均匀放电是指放电充满整个放电空间，并且没有细丝放电。这可在较低或较高的工作气压下采取一些特殊办法实现，如掺杂

一定量的氦气等办法,采用“潘宁效应”,使得DBD反应器中形成“Townsend”击穿,发生电晕放电^[32]。还可在供电频率在kHz以上时,利用介质层和冷却电极、磁约束等办法,使DBD反应器中呈现稳定的“大气压辉光放电”^[33]。影响DBD的参数主要有三个方面^[32]:电介质材料与结构因素,主要包括材料性质、介电常数、厚度、几何形状及放电间隙的距离等;电源因素,主要包括电压、频率、波形及控制方式等;环境因素,主要包括工作气体的成分、压强、气体的流速及DBD反应器的工作温度等。不同的放电参数匹配得到不同的放电形式。

19.2.1.3 等离子体对材料的作用效应

低温等离子体在材料加工和制备方面得到广泛应用,主要是利用其热效应和激励效应。例如,Dou等^[34]在射频辉光放电模式下利用NH₃等离子体对硫化钴和石墨烯的复合物(Co₉S₈/G)进行处理,在石墨片层表面产生刻蚀并引入了N掺杂缺陷,从而使复合物表现出优异的氧还原催化性能。Xu等^[35]利用Ar等离子体在纳米片状Co₃O₄表面构筑氧缺陷,并使纳米片呈现疏松多孔状,这种多孔结构由相互连接的Co₃O₄纳米粒子组成,从而增加了表面积和活性位点,是一种高效的OER催化剂。在介质阻挡放电模式下,等离子体是产生臭氧、诱发N₂和H₂反应合成NH₃的有效技术手段^[36,37],更为重要的是,大气压条件下的介质阻挡放电还可以突破真空系统的限制,有利于大规模工业应用。等离子体能达到的温度极高,如等离子炬中心可达到10000℃左右,它可以实现瞬时快速加热,这对材料加工极为有利。等离子体的激励作用使反应体系活性大大增加,从而能够在接近室温条件下,使通常不能发生或者需要极其苛刻的条件才能发生的化学反应变得容易进行。利用热等离子体的高温效应,可以进行等离子体制备纳米粉体、等离子熔炼、焊接与喷涂、等离子体切割加工、聚合与聚合物的沉积、表面改性、合成难合成物质等^[38],这里不进一步介绍。

19.2.2 等离子球磨原理与等离子球磨机设计

高能球磨一般需通入保护气氛或反应气氛,如Ar、N₂、H₂、O₂等,并保持常压。在球磨罐内引入DBD产生的等离子体不仅是单纯的一种热源,更因为拥有大量由强电离效应产生的高能粒子而成为一种激活源^[39]。可以预见,在球磨过程中,当DBD等离子体作用到粉末上时,对粉末表面进行高速轰击,使粉末承受巨大的冲击力和热应力,当反应粉末离开等离子体时,冷却速率极大(达-10⁵K/s),这种骤冷的过程,使粉末受到巨大的热冲击^[40],从而对粉体细化乃至纳米粒子制备极为有利;DBD等离子体与被球磨的中性粒子或纳米粉末碰撞时,既可以提供热运动的能量,又可以转变为激发能、电离能,增强粉体的化学活性,从而诱发常规下难以发生的化学过程或促进合金相变。另外,球磨对粉体造成的细化、变形、缺陷等,也为等离子体发挥更强的效应创造了条件。因此,等离子球磨不仅有可能解决高能球磨存在的污染大、效率低等问题,同时,将引发许多新现象,为机械合金化合成材料和探索固态反应机制带来重要的新突破,为等离子体科学和机械合金化技术的发展开辟新的方向。

介质阻挡放电等离子体辅助的高能球磨机结构设计

为实现高效等离子体球磨,既要在球磨罐中引入适当的等离子体,又要保证机械球磨过程依然高效。因此,设计时需要兼顾球磨机的选择、等离子体的选择及其产生和引入的方法。

常用的球磨机主要有行星式、搅拌式、摆振式、振动式和滚筒式等。行星式和摆振式球磨机虽能量输入较高，但球磨罐运动轨迹复杂，不便引入等离子体发生装置，并且产粉量小；搅拌式球磨机机械结构较复杂，也不便引入等离子体发生装置；滚筒式球磨机适于工业化生产，但机械效率相对较低，难于诱发合金化反应；振动式球磨机具有结构简单、操作方便、能量输入大、出粉量高、设备成本低、球磨罐运行轨迹简单的优势，易于装配等离子体发生装置。因此，选取振动式球磨机作为 DBDP 辅助球磨的主机，其工作原理和放电球磨照片如图 19-4 所示。振动磨筒体在装有不平衡重块传动轴的带动下做圆振动，磨筒的壁使球磨介质受到经常性的冲击。研磨介质的起落冲击呈放射抛射，并且在筒壁上回转滑动和围绕磨筒中心运动。这样磨筒中的球磨介质就对物料起着三种作用：其一强烈抛射，对粗粒物料起冲击粉碎作用；其二高速同向自转，对物料起研磨作用；其三慢速公转，起均化物料作用。以 ZM6A 振动式球磨机（江阴市同亨机械厂）为例，其主要技术参数为：双振幅 3 ~ 12mm；振动频率 15 ~ 25Hz；单筒容积 3L；装机功率 1.1kW。根据球磨机的振幅 A (mm)、振动频率 ω (rad/s) 和重力加速度 g (m/s^2)，利用公式^[41]：

$$E = \frac{A^2}{g} \quad (19-1)$$

可以计算振动式球磨机的振动加速度，即振动强度 E 为 6 ~ 10GPa，属于高能量类型^[42]。

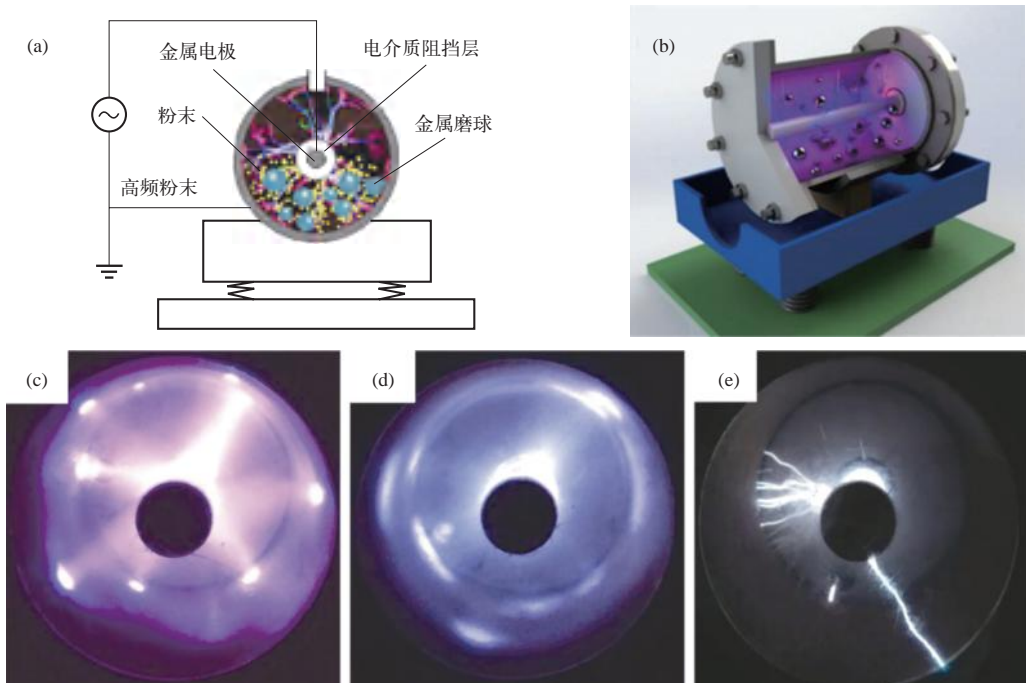


图 19-4 DBDP 辅助振动球磨机工作原理和球磨罐内放电照片

DBD 是以流光放电机理为主，流注击穿气体形成通道的时延很短，正离子撞击阴极所引起的二次电子发射不是主要放电过程，阴极材料对流光放电的影响很小，能够较好地满足引入到球磨罐里面的条件，是适宜等离子球磨的等离子源^[43]。显然，根据球磨罐的圆柱形几何特

点，选择同轴式结构的 DBD 电极结构是合理的。另外，阻挡层的介质材料是影响介质阻挡放电的一个重要的因素。一般而言，保持气体间隙和外加电压不变时，放电强度随介电常数的增大而增大；而对于相同材料，当外加电压不变时，放电强度随其厚度的增加而减小^[44]。因此，为了在球磨过程中产生较强的 DBDP，应选用介电常数较大且在厚度较薄时也能长时间工作的材料。聚四氟乙烯（ C_2F_4 ，polytetrafluoroethylene TEF）的相对密度为 2.25，熔点为 $327^\circ C$ ，相对介电常数为 23，具有优良的耐腐蚀性，在很高的温度下（ $250^\circ C$ ）也不与强酸、强碱、强氧化剂和溶剂发生反应，耐热性和耐低温性优越（工作温度 $-190 \sim 250^\circ C$ ），能经受较大的摩擦和冲击，适宜作为 DBDP 的介质层材料。根据上述的考虑，作者等设计并构建了介质阻挡放电等离子体辅助球磨（DBDP assisted milling，简称为等离子球磨，Plasma milling）^[45,46]。目前已开发了系列化设备产品，满足了实验室研究和工业生产的需要，如图 19-5 所示。

图 19-6 所示分别为在氩气和氮气放电气氛中，DBD 电源额定放电电压 - 频率的变化关系。



图 19-5 实验室级和工业生产级等离子球磨系列设备

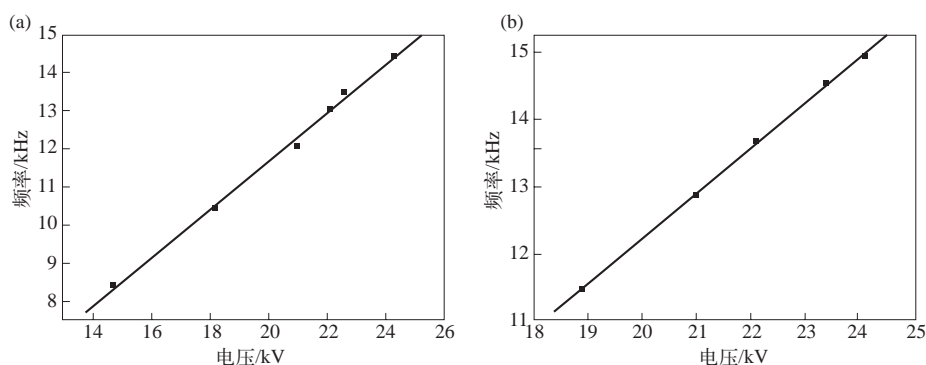


图 19-6 不同气氛中 DBDP 交变电源额定放电电压 - 频率关系图

放电参量：气体不流动，气压 0.1MPa；气隙距离 2mm（即距高压介质电极最近钢球与该电极之间的平均距离，在后文中含义相同）。(a) Ar 气中放电；(b) N_2 气中放电

从图可见，在氩气和氮气这两种气氛中，电源频率与额定放电电压之间呈线性变化关系，放电频率随额定放电电压增加而增加，也就是说微放电通道增多，单位时间内的脉冲放电次数就增多，这非常有利于 DBD 的发生。因此，随着额定放电电压和频率的同步增加，球磨罐内 DBD 容易过渡到准辉光放电状态，此时球磨罐内高能电子密度增加，单位时间内在球磨罐中产生的活性粒子急剧增加，有利于 DBDP 均匀地作用到粉体上。

19.2.3 等离子球磨的 DBDP 发射光谱诊断

掌握 DBD 在球磨罐中产生的等离子体 (DBDP) 的特征，对于理解等离子球磨的机理十分重要。但是 DBDP 是一种在大气压条件下放电着火与淬灭交替进行的非热力学平衡等离子体，理论模拟仍十分困难。因此，一般通过实验方法对电离气体进行诊断。具体方法有三种：一是用静电探针和波谱 (微波、激光) 探针等离子体的基本参量进行测定，如电子和离子的温度及密度、鞘层电位；二是用吸收光谱 (红外及紫外光谱、拉曼光谱、激光诱导荧光、光腔衰荡光谱) 和分子束质谱对等离子体中粒子的物种进行诊断，如原子、自由基、离子及其激发态等；三是通过对等离子体发射光谱的频率、强度及强度分布、谱线的线型进行测定和解析，确定等离子体的激发物种、数量等大量信息，这种方法是一种原位、实时、对体系没有扰动、时空分辨性能良好的诊断手段，并且不受大气压的限制，非常适合对大气压 DBDP 进行诊断。

图 19-7 是装入钢球的球磨罐分别在静态和动态时不同放电参量下的 DBDP 发光情形。图 19-7 (a) ~ (d) 为钢球处于静态并置于 DBD 电极周围，由图 19-7 (a) 可见，在 2mm 放电气隙中，当额定放电电压为 18kV (10.4kHz) 时，DBDP 呈现明显的丝状放电模式；随着放电电压增大，放电细丝越来越密集，这意味着随着放电电压和频率的不断变

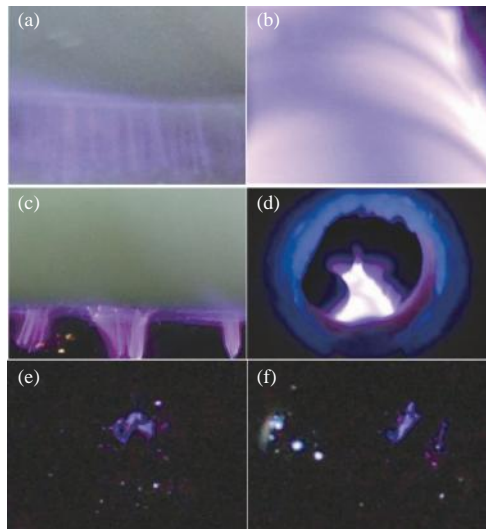


图 19-7 0.1MPa 氩气中 DBDP 发光照片

(a) 间隙 2mm, 电压 18kV; (b) 间隙 2mm, 电压 24kV; (c) 间隙 10mm, 电压 24kV;
(d) 钢球静止, 电压 24kV; (e) 和 (f) 钢球运动, 电压 24kV

大，微放电通道越来越多，放电的强度越来越强，等离子体放电的均匀性越来越好，当额定电压升到 24kV (14.4kHz) 时，放电过渡到准辉光模式，整个放电区域呈均匀柔和的紫色准辉光，如图 19-7 (b) 所示，这时等离子体能量将均匀地分布在整個放电区域。保持得到准辉光模式的额定放电电压 - 频率 (24kV-14.4kHz) 不变，逐渐增大放电气体间隙，等离子体放电将逐渐从准辉光放电转向丝状放电，直至越来越稀疏的柱状放电，最终柱状放电也将消失。图 19-7 (c) 所示出现明显柱状放电时的气体间隙为 10mm。当呈现柱状放电时，等离子体能量将会集中在几条能量通道上，每条放电通道上的能量很大，有可能在材料表面上出现打孔现象，破坏材料。当钢球与 DBD 电极接触，整个电极周围呈现极强的辉光，如图 19-7 (d) 所示。可见，放电参量和气体间隙是影响 DBD 放电模式的重要因素。在球磨机运行状态下，钢球在球磨罐内始终处于无规则的复杂运动，并在电极周围随机分布。此时，电极周围仍保持准辉光状态，远离电极的钢球之间则出现频繁而短促的瞬时发生的“电火花”，如图 19-7 (e)、(f)。但从球磨罐中钢球运动的统计分布看，钢球和粉末运动轨迹既有随机性又有重复性，钢球与粉末和高压介质电极之间应该是处于一个动态稳定的位置，因此，运动着的每个钢球和每粒粉体接受的 DBDP 在统计学意义上应该是均匀的。

图 19-8 (a) 是额定放电电压为 25kV 时氩气的 DBDP 发射光谱。类似于前人的工作^[47]，只观察到氩原子的各能级谱线，而没有观察到 Ar_2 和 Ar_2^+ 的谱线，也没有观察到 Ar^+ 的谱线，但 Ar_2 和 Ar_2^+ 这些谱线在低气压下放电的时候都能很容易观察到^[48]，说明纯 Ar 大气压下介质阻挡放电是弱电离的， Ar_2 准分子、 Ar_2^+ 准分子离子很容易淬灭回到基态而解离。表 19-1 给出了 Ar 的各发射谱线的能级^[49]。图 19-8 (b) 是氮气的发射光谱，主要由 N_2 的 C-B 能级之间的电子跃迁构成，没有 N 原子、 N^+ 离子及 N_2^+ 离子的谱线。说明解离出来的 N 原子寿命极短，很快便复合成 N_2 分子^[50]， N^+ 离子及 N_2^+ 离子的电离激发能很高 (18.76eV)，而 DBD 等离子体中的电子能量高于 18.76eV 的电子数很少。但该等离子体中电子能量高于 13.06eV，因为 N_2 ($\text{C}^3\Pi_u$) 的激发能为 13.06eV，所以，光谱由 N_2 ($\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$) 发射谱线构成。表 19-2 给出了氮物种的激发或电离能^[51]。

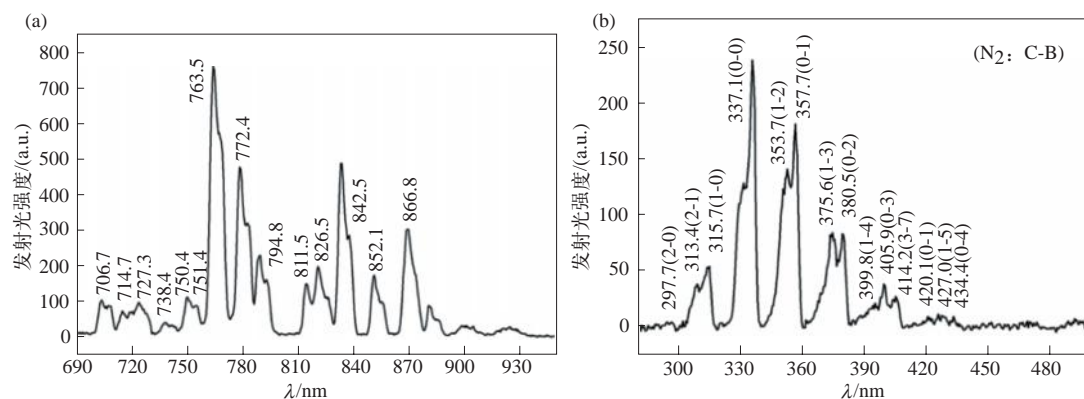


图 19-8 不同气体的 DBDP 发射光谱，气压 0.1MPa，放电间隙 2mm，额定放电电压 25kV

(a) Ar 气中放电；(b) N_2 气中放电

表 19-1 几种重要的氩等离子体谱线^[27]

波长 /nm	转化过程	发射态能量 /eV
696.5	$4p [1/2] \rightarrow 4s [1/2]^0$	13.33
750.4	$4p [1/2] \rightarrow 4s [1/2]^0$	13.48
763.5	$4p [1/2] \rightarrow 4s [1/2]^0$	13.71
772.4	$4p [1/2] \rightarrow 4s [1/2]^0$	13.33
811.5	$4p [2/2] \rightarrow 4s [1/2]^0$	13.08
842.5	$4p [2/2] \rightarrow 4s [1/2]^0$	13.09

表 19-2 氮物种的激发或电离能^[51]

种类	激发电势 / 电离电势 /eV
$N_2 (C)$	13.06
$N_2^+ (B)$	18.76
$N_2^+ (X)$	15.63
$N^+ (^4S)$	14.53

由于随着额定放电电压增加, 输送给电子的能量增加, 电子与气体的碰撞激发截面增大, 从而使更多的基态分子或原子得到能量而跃迁到激发态, 使得分子或原子中的受激粒子数目增加, 光强随额定放电电压升高而线性增加, 如图 19-9 所示。另外, 由于 DBDP 发生在球磨罐内, 钢球和球磨罐表面都没有介质层, 反应器实际是单介质层结构。这种单介质层结构在 DBD 中存在二次电子发射现象^[52], 即离子碰撞可能引起钢球或球磨罐发射二次电子, 从而增大带电粒子浓度, 这也是放电强度随额定放电电压的增加而增强的一个因素。由于辐射光

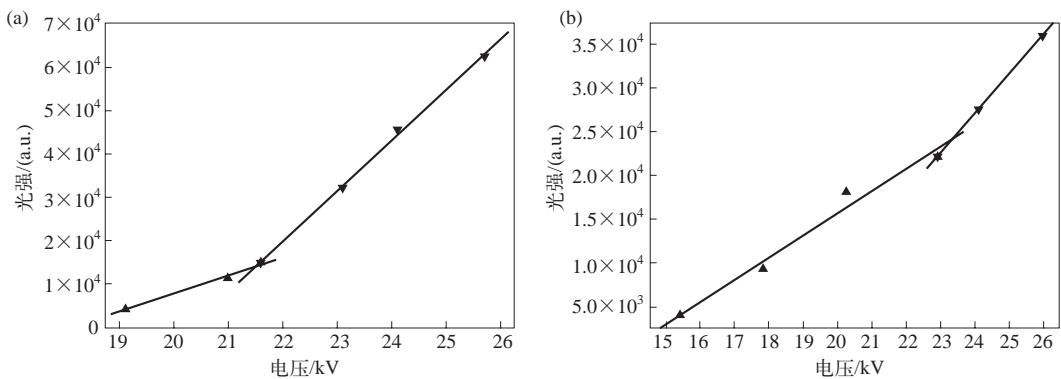


图 19-9 不同气氛中 DBDP 的光强 - 额定放电电压关系图, 气压 0.1MPa, 放电间隙 2mm

(a) Ar 气中放电; (b) N_2 气中放电

强与高能电子密度成正比，图 19-9 实际上也反映了高能电子密度随额定放电电压升高而增多的特征。从图 19-9 还可以明显看出，当额定放电电压升高到某一值后，光强随额定放电电压变化斜率明显增大，即 DBD 的放电机理发生了改变，由以丝状放电为主转为准辉光介质阻挡放电，这与前面的伏安特性和球磨罐内辉光的观察一致。

综上所述，当 DBD 为丝状放电时，微放电通道是独立存在并随机分布的，不会发生相互影响，额定放电电压的增加只会增加微放电通道，而不会改变每个微放电通道本身的特性，故此，光强随着额定放电电压线性增加。当放电转变为准辉光放电后，微放电通道发生重叠，并相互影响，这时激发物种辐射产生的光电子将促使微放电通道进一步增加^[53]，从而导致光强显著增强，光强随额定放电电压变化斜率明显增大。在一定的条件下，这种准辉光介质阻挡放电还有可能转变为大气压辉光放电（APGD）^[27]。在实际使用球磨机时，应根据球磨罐内的 DBD 结构、放电气体气压等来确定额定放电电压，以实现在准辉光放电状态下进行等离子球磨。

19.3

我国在外场辅助球磨领域的学术地位及发展动态

在过去的 30 年里，随着我国机械行业的高速发展，各种高能球磨设备的不断出现。特别是随着我国新材料产业的快速发展，我国在外场辅助球磨领域也逐步形成了具有一定特色的研究成果和工业化应用场景。例如，热场辅助球磨技术是迄今为止研究和应用最多的^[54]，具有热控制能力的专用机械球磨设备在我国市场上已经实现了产业化，包括常见的金属涂料粉末、吸波粉末等主要采用了热场辅助球磨方法进行制备。其他外场辅助球磨技术主要集中在国内的高校和研究所。例如，湖南大学陈鼎等^[55-59]开展了超声波和微波外场辅助球磨制备纳米功能粉末的研究，指出该方法在制备金属氧化物纳米粉末方面表现出显著优势。南京航空航天大学郑勇等^[60,61]则通过机械合金化制备粉体，辅以后续的等离子体处理工艺，有效缩短了工艺时间，制备出难以合成的各种化合物，如金属陶瓷和电池电极材料等。

在各种外场辅助球磨技术中，等离子球磨无论是在基础研究还是应用推广上，均取得了巨大成功。目前，等离子球磨已在 100 多家高校、研究机构和企业推广使用。应用该方法制备研究的材料包括硬质合金、储氢合金、锂离子电极材料、导热材料、金属基复合材料、氧化物陶瓷、激光玻璃、催化剂、红外/吸波隐身材料、含氯固废材料处理、3D 打印材料等，如图 19-10 所示。这些新材料制备合成的结果，显示了等离子球磨技术的巨大的应用前景。同时，当前等离子球磨的用户主要还集中在高校和企业的研究人员，他们在针对不同的材料体系如何发挥等离子球磨的效能，如何实现高效制备并获得高性能的组织结构，揭示机械球磨和等离子体协同作用的内在机理等方面，开展了大量的工作，等离子球磨技术和方法已发展成具有重要价值的一种高能球磨方法。迄今，等离子球磨用户利用该技术开发了 40 多种新材料，并对等离子球磨制备材料的基础理论进行了深入研究，在重要学术刊物发表论文近百篇。“等离子球磨（plasma milling）”作为一种全新的材料制备新技术已逐渐得到国内外学术界和产业界同行的认知和高度关注。例如，沙特阿卜杜拉国王科技大学 H. Alshareef 教授

在其发表在 *Adv. Energy Mater.* 综述论文中, 专列 “plasma milling” 一节对这项技术进行介绍^[62]。国际著名电池专家、*J. Power Sources* 主编、德国科学院院士 Passerini 教授, 在发表在 *Advanced Materials* 的综述中高度评价了等离子球磨制备锂离子电池负极材料的高效性^[63]。克罗地亚鲁德博斯科维奇研究所发表在 *Nature Reviews Chemistry* 上的综述论文, 特别介绍了等离子球磨技术在制备单质金属纳米粉末、金属陶瓷和 Mg 基固溶体储氢材料等方面的优势^[54]。四川大学高分子材料工程国家重点实验室的张楚虹等分别在 *Advanced Materials* 和 *Nano Materials Science* 期刊评述机械力化学法制备先进能源材料的两篇综述论文中, 都认为等离子球磨技术是一个新兴的跨学科研究领域, 因为几乎不使用溶剂, 反应相对安全、清洁、效率高, 其更是绿色制备先进能源材料的新方法^[64,65], 可以预见, 等离子球磨将给传统机械球磨技术带来巨大变革, 有力提升了我国功能粉末制备技术水平。

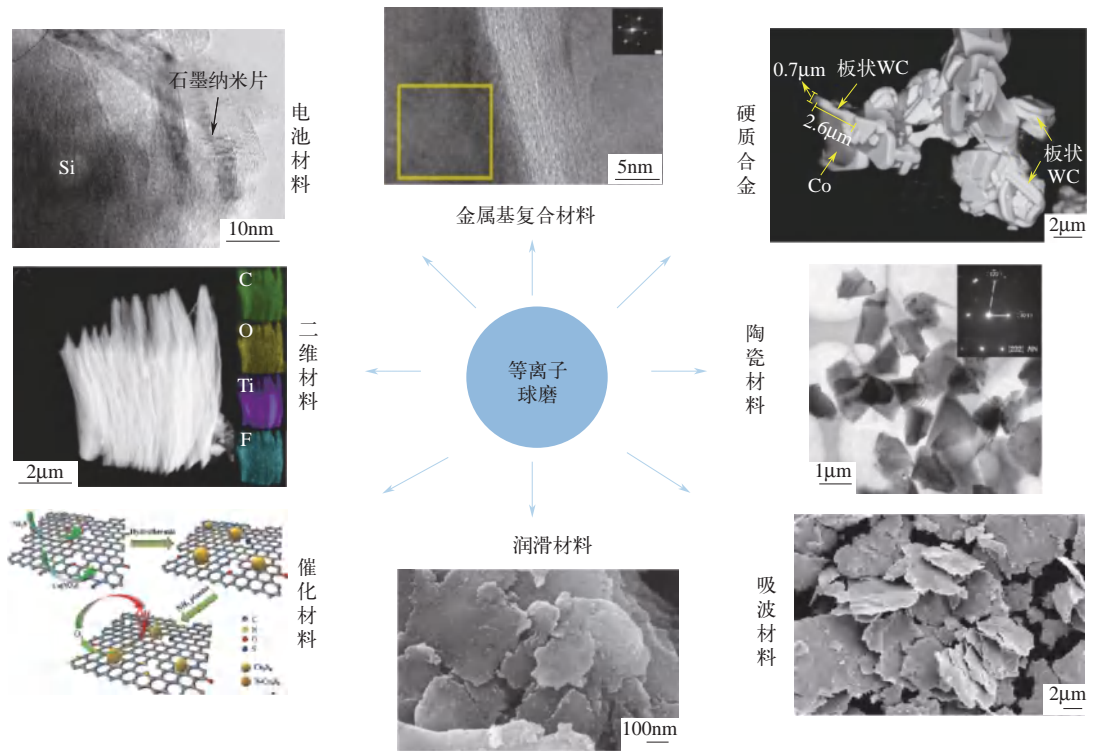


图 19-10 等离子球磨技术在粉体材料制备中的应用案例

19.4

作者在该领域的学术思想和主要研究成果

由前述的论述, 冷场等离子体具有以下特点和效应:

① 体系宏观热量低, 而电子温度极高 (约 10^4K), 且以脉冲的形式存在。放电脉冲可以对粉体的微区瞬时加热, 并受材料自身的热学特性、形状尺寸等因素的影响。而在脉冲间隔内或粉末离开等离子体时, 粉体温度又急剧下降, 这样反复升温、降温的过程可诱发巨大的

热应力，从而促进粉体破碎细化。同时，磨球碰撞引起材料变形的机制也因脉冲电子的加热作用而发生变化。

② 等离子体由纯净气体电离产生，热源清洁而不产生污染，放电区域的电子能量（约 10eV）高于大部分气体分子的键能^[61]，如表 19-3 所示。因此，高能电子将通过非弹性碰撞过程离解、电离、激发背景气体分子，从而产生大量的活性物质与球磨粉体进行作用。

表 19-3 常见气体分子的键能表^[66]

背景气体	化学键类型	键能 /eV
O ₂	O=O	5.2
H ₂	H—H	4.5
NH ₃	N—H	4.1
N ₂	N≡N	9.8
CH ₄	C—H	4.3

③ 在电场加速下，高能电子撞击球磨粉体表面产生大量晶格畸变、位错、空位等缺陷，同时电子流过粉体，在其运动方向上对原子迁移产生驱动力，促进原子扩散。同时，等离子体的活性物质很容易在球磨粉体的新鲜表面发生吸附作用，从而改变材料的活性。上述这些因素使得原子扩散、相变和化学反应更容易进行。

考虑冷场等离子体的上述特点，如能实现等离子体与机械球磨相互耦合，不仅能发挥等离子体和机械球磨对材料各自的作用，而且有可能因二者的耦合作用带来新效应，将可能革命性地改变高能球磨的原理、工艺和制备材料的组织结构与性能。基于此考虑，自 2006 年起，作者带领的研究团队通过近 10 年的探索，自主研发设计，将介质阻挡放电引入到振动球磨室内，开发了一种介质阻挡放电等离子体辅助球磨（等离子球磨）技术及设备。随后，与企业合作，进一步实现了设备的商品化开发。介质阻挡放电结构为同轴圆柱式，在具有介质阻挡层（陶瓷、聚四氟乙烯等）的放电球磨罐两端的电极间施加高频交流电压，通过调节电源功率，在球磨室内激发气体（Ar、N₂、NH₃、O₂、H₂ 等）电离产生大面积的冷场等离子体。随着球磨罐的振动，电极棒与磨球、粉体的相对位置不断发生变化，粉体在球磨罐空间内反复受到等离子体和机械力的协同作用。该技术显著提高了球磨效率、降低了粉末污染，而且能获得特殊的材料组织结构，从而明显提高所制备的材料性能。此外，在该方法作用下，粉体的活性显著提高，可以加速原位固-固反应和气-固反应，实现特殊化合物的合成。已有研究表明，等离子球磨技术在润滑材料、金属功能粉体、硬质合金、石墨烯材料、电极材料、金属陶瓷材料、储氢材料等的制备方面显示出独特的优势和应用价值。目前，该技术已实现商品化，放电电极和与之配套的球磨罐具有多种规格，能满足实验室研究和批量化的生产需求，在多家高校和企业中投入使用。本节将简要介绍运用等离子球磨技术制备材料的重要研究成果，并结合材料制备，阐述等离子球磨过程中材料组织结构转变及其机理，对材料性能的影响等。

19.4.1 等离子球磨在润滑材料制备中的应用

等离子体的活性粒子（尤其是电子）能量高于大部分有机物化学键的键能，在活性粒子的轰击作用下，一些高分子有机物容易发生断键和聚合。因此，以适当的有机分散剂作为球磨过程控制剂，对金属、金属氧化物等无机粉末进行等离子球磨，在快速细化颗粒的同时，还能在粉末表面引入活性基团，从而实现对粉末的原位表面改性，制备出分散性良好的有机物/无机纳米复合材料。

例如，在等离子球磨制备片状纳米 Cu 粉的过程中加入硬脂酸^[67]，利用等离子体使硬脂酸的 C=O 键发生断裂，产生含氧活性基团；同时，纳米 Cu 粉末表面的原子空位等缺陷提供了活性基团的吸附位点，发生 Cu—O 键合，即硬脂酸与 Cu 核之间以 Cu—O 键的形式形成稳定的化学键合，而非普通球磨通过简单的物理吸附来实现对纳米 Cu 粉的表面改性，如图 19-11 所示。由于粉体表面键合了非极性长链基团，这些基团展露在外，能与其他有机介质亲和，降低界面张力，从而使粉末转变为亲油疏水性，在润滑油中表现出良好的分散稳定性。

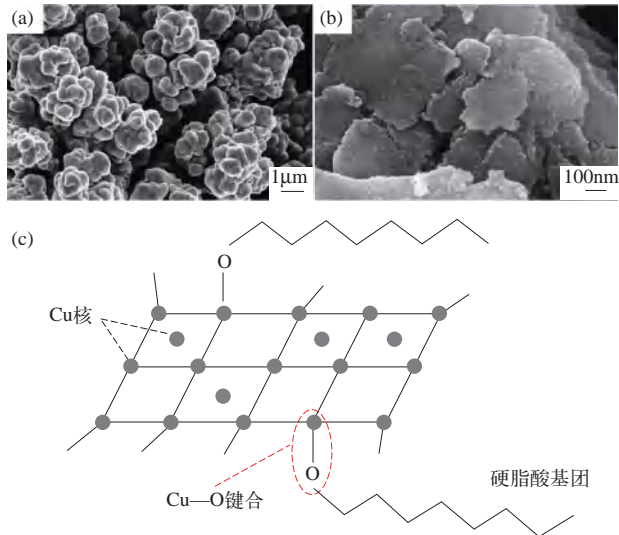


图 19-11 (a) 原始铜粉的 SEM 图；(b) 等离子球磨 5h 的铜粉的 SEM 图；(c) 硬脂酸改性铜粉的原理图^[67]

该方法也可用于改善金属氧化物在润滑油中的分散稳定性。魏钰坤等^[68]以硬脂酸、油酸作为过程控制剂，通过等离子球磨制备了表面修饰的纳米 TiO₂，其粒径约 50nm。由于等离子体活性粒子的作用，TiO₂ 晶格表面键合了—CH₃ 和—CH₂ 等亲油疏水的基团，从而形成与润滑油相似的碳氢长链结构，使得所制备的纳米 TiO₂ 粉末的亲油性显著提高。此外，闫锦等^[69]还以季铵盐和月桂酸钠为过程处理剂，利用等离子球磨对 TiO₂ 粉体进行表面改性。研究表明，在等离子体和磨球撞击的耦合作用下，月桂酸钠容易发生分子键断裂、汽化或电离等变化，产生的大量游离羧基—COO 吸附在 TiO₂ 粉体表面并更易于和激活的季铵盐发生作用，在 TiO₂ 粉体表面形成聚合物，表面修饰 TiO₂ 粉体在 40CA 船用润滑油中表现出稳定的分散性，并具有优良的减摩、抗磨性能。

19.4.2 / 等离子球磨在制备石墨烯材料中的应用

在球磨碳材料的过程中，磨球间频繁的剪切摩擦提供了有效的机械剥离作用，理论上能产生少量的石墨烯。Deng 等^[70]通过对可膨胀石墨进行直接球磨制备了纳米石墨烯，并在石墨烯片层上成功引入自掺杂缺陷结构，但是长时间球磨所制备的石墨烯最终大部分转变成团块形貌，很难获得质量较好的连续片层结构。然而，等离子体的高活性粒子促使片层状的石墨沿着分子键的解理层断裂，等离子球磨将机械剥离与等离子体剥离耦合，逐步剥离成石墨纳米片，并与被复合粒子形成良好的结合，得到少层石墨烯包覆纳米粒子的层状复合材料和少层石墨烯增强结构材料。

孙威等^[71]将纳米 Si 和普通石墨混合粉等离子球磨 10h，获得的纳米 Si 颗粒均匀负载在约 6nm 厚的石墨烯片层之间，如图 19-12 (a) 所示。如果将原材料由普通石墨改为膨胀石墨，还可以进一步缩短球磨时间。Lin 等^[72]以膨胀石墨为原料，以高硬度 WC 作为球磨介质进行 4h 的等离子球磨，石墨很容易发生剥离，黏附在椭圆形的 WC 颗粒表面，形成厚度不均匀的折叠层状结构，即少层石墨烯 (few-layer graphene, FLG)，如图 19-12 (b) 所示。Wang 等^[73]对 Fe_2O_3 和石墨混合物进行等离子球磨 10h，即获得了厚度为 5 ~ 8nm 的少层石墨烯 (FLG)，继续球磨到 20h， Fe_2O_3 在石墨烯上分布得更均匀，石墨烯的结构不受影响。卢秉恒等^[74]将镍基合金粉末与石墨烯混合后进行等离子球磨，在较低的转速下，粉末的整体形貌保持良好，石墨烯片层则被磨球的剪切力剥离，均匀地分散在粉末颗粒的表面。烧结后，大多数石墨烯均匀分散在 γ 基体晶粒内部，很少有沿晶界沉淀的碳化物形成，使得其屈服强度、最大拉伸强度和拉伸应变得到了大幅度的提升。Dong 等^[75]利用等离子球磨对石墨烯 / 铜片状复合粉末进行表面修饰，显著减少石墨烯层数，改善了石墨烯和铜基体的界面键合，且在其缺陷部位原位形成了含氧基团。剥离后的少层石墨烯较均匀地涂覆在薄片表面，没有产生“皱纹”，明显提高了复合材料的强度和电导率。

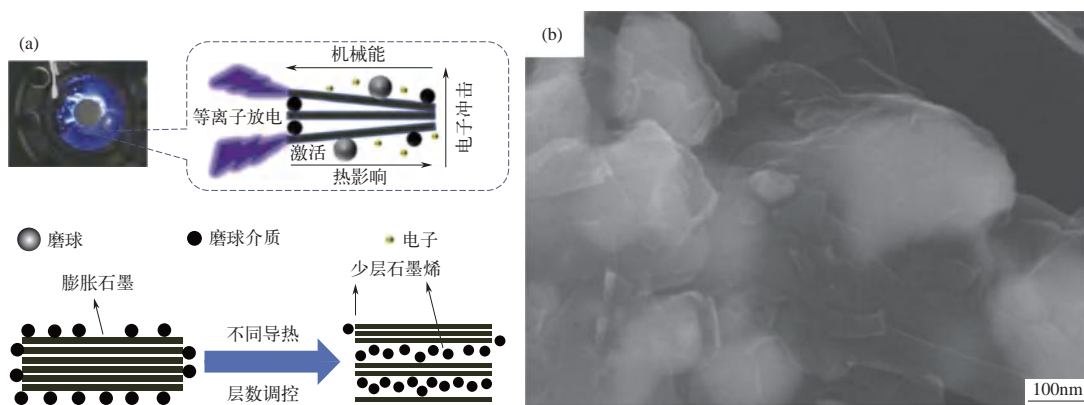


图 19-12 (a) 少层石墨烯 (FLG) 的制备过程示意图; (b) 少层石墨烯 (FLG) 包覆 WC 颗粒^[71]

19.4.3 / 等离子球磨在电极材料制备中的应用

等离子球磨对石墨的特殊剥离机制使其在石墨复合电极材料制备中也十分亮眼。王双印

等^[76]在 Ar 气氛下对石墨和硫粉的混合物进行等离子球磨, 利用等离子体破坏石墨层间的范德瓦尔斯力, 在球磨剪切力辅助下制造出无序堆叠的石墨片层, 并形成容纳硫的空间和吸附多硫化锂的毛细孔道。同时, 高活性粒子轰击石墨烯二维平面, 产生碳层表面缺陷和纳米硫粒子, 使得活化的原子和自由基更容易掺杂在石墨烯缺陷边缘, 如图 19-13 所示。采用该方法制备的石墨烯负载超微纳米硫是一种理想的锂硫电池正极材料, 电化学测试表明, 在 0.5C 倍率充放电条件下, 硫含量为 69.2% 的硫 / 石墨烯复合电极具有 $963.4\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的首次高比容量和每圈仅 0.07% 的容量衰减率。

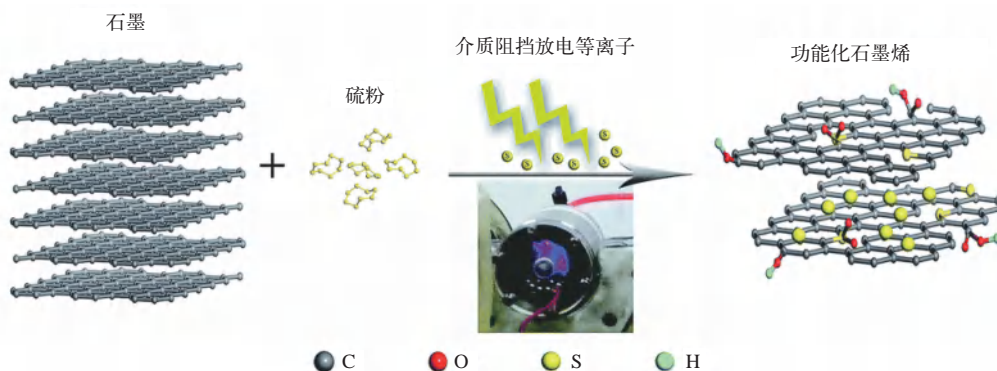


图 19-13 等离子球磨原位剥离石墨烯负载超微纳米硫电极材料^[76]

Liu 等^[77]利用等离子球磨制备了 $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-C}$ 纳米复合结构的锂离子电池负极材料, 这种由超薄石墨纳米片包覆的盘状 Sb_2S_3 不仅能够保持较高的结构稳定性, 还具备优异的 Li^+ 扩散动力学, 并且在整个长期循环过程中保持高可逆转化率和合金化反应。该电极材料在 0.2A/g 的电流密度下, 经过 250 次循环, 稳定容量仍达 $638.2\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 首次库仑效率为 78.3%。当电流密度提高到 1A/g 时, 500 次循环后仍具有 $496.1\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的可逆容量, 如图 19-14 所示。Lin 等^[78]以 Se、P 和膨胀石墨为原料 (Se 与 P 的质量比为 1 : 2), 通过等离子球磨 30h 制备了 Se-P-C 非晶态复合材料。其中, 石墨基体被超细的 Se、P 颗粒剥离形成少层石墨烯。Se、P 颗粒均匀分散在石墨层间, 可缩短离子扩散距离, 该 Se-P-C 非晶态复合物作为钾离子电池负极材料, 在 0.05A/g 的电流密度下, 电池可逆容量高达 $634\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。杨伶俐^[79]将 GeO_2 与膨胀石墨混合, 通过等离子球磨 10h 制备了少层石墨片包覆的纳米 GeO_2 颗粒, 薄片石墨良好的结构稳定性和导电性有效缓冲了 GeO_2 的体积膨胀, 提高了 GeO_2 材料的电导率, 该石墨片包覆 GeO_2 材料的首次放电容量为 $1322\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 首次库仑效率为 54.7%。

此外, 刘辉^[81]采用 Ar 等离子球磨将纳米 Sn 与石墨复合形成包覆的微纳米结构, 当 Sn 含量为 50% (质量分数) 时, 形成的 $\text{Sn}_{50}\text{C}_{50}$ 复合材料具有最佳的电化学综合性能, 其首次可逆容量为 $548\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 循环 50 周后可逆容量为 $311\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。在此基础上, Cheng 等^[81]以 Sn 和膨胀石墨为原材料, 利用 O_2 等离子球磨制备了 $(\text{SnO}_x\text{-Sn})@C$ 复合材料。由于等离子体能够激发和解离 O_2 , 产生的大量含氧活性粒子在球磨过程中与 Sn 原位形成纳米 SnO_2 颗粒, 而膨胀石墨被剥离成少层石墨烯并包覆 SnO_2 颗粒, 从而实现 SnO_2 和石墨烯的良好结合。这种原位生成的纳米晶 SnO_2 具有很大的比表面积, 为脱嵌钠反应提供了更多的活性位点, 而

等离子球磨剥离出的少层石墨烯基体又可以进一步限制材料在电化学反应过程中的体积变化,缓解材料在电化学反应过程中产生的应力、应变,保证电极在长时间循环后不发生破裂粉化。 $(\text{SnO}_x\text{-Sn})@\text{C}$ 复合材料作为钠离子电池负极不仅具有良好的倍率性能,也表现出优异的循环性能,在 0.1A/g 电流密度下,复合材料循环 250 次后,仍然有 $370\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的剩余容量,容量保持率达到 82.6%。可见,等离子球磨技术在高效制备金属-石墨复合电极材料方面具有很好的优势。

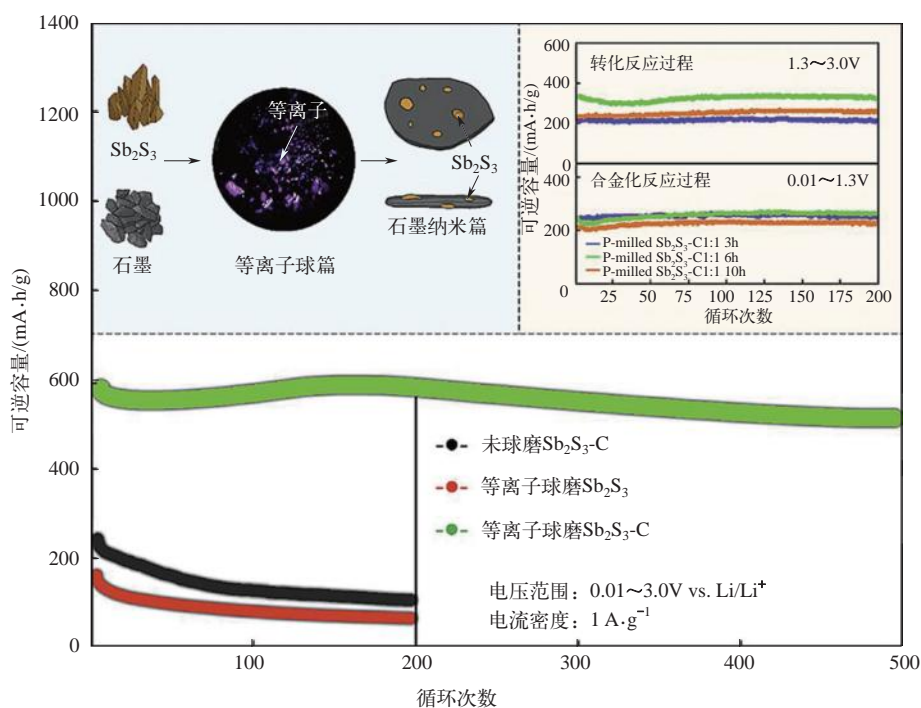


图 19-14 等离子球磨制备 $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-C}$ 复合材料及其电化学性能测试结果^[77]

19.4.4 等离子球磨在金属陶瓷材料制备中的应用

19.4.4.1 碳化物基金属陶瓷粉末

传统方法合成碳化物是将金属粉末与碳在高温下反应,不仅需要很高的温度,且产物颗粒粒径易粗大、均匀性差。前人曾探索了用机械合金化法制备碳化物,虽可降低合成温度甚至在室温下就能诱导自蔓延反应制备粉末产物,但是该方法还存在效率低、反应不完全、易引入杂质等问题。在等离子球磨中,等离子体使粉体表面高度活化,而球磨在粉体引入的新鲜表面和大量缺陷进一步增强其活性,使得扩散、相变和化学反应极容易进行。因此,采用等离子球磨技术对固-固反应有突出的增益效果,在合成 WC、TiC、ZrC 等碳化物陶瓷粉末方面^[82,83]具有显著的优势。下面举例介绍。

WC-Co 基硬质合金广泛应用于刀具、模具等,素有“工业牙齿”之称。目前工业上 WC-Co 基硬质合金的制备工艺主要包括 WO_3 的还原、W 的碳化、混合粉的湿磨、混合粉

的干燥及造粒、生坯压制、烧结等工序，这种工艺的生产工序较多，同时需要碳化和烧结两次高温过程，能耗很高。等离子球磨制备 WC-Co 基硬质合金的初步研究表明，采用该技术有望颠覆性地改变 WC-Co 基硬质合金的生产工艺^[83]。经过 3h 等离子球磨的 W-C 混合粉末在约 850℃ 便可生成 WC，相较于工业碳热法的碳化温度下降了 400 ~ 500℃，球磨时间缩短了几十小时，对实现 WC 合成反应极为有利。另外，在用等离子球磨 W-C-Co 粉末过程中，混合粉末在磨球碰撞和等离子体热效应的双重作用下，W 粉末变形成片状并与石墨叠加形成大的复合片层组织。在加热碳化时，C 的扩散是在片层之间进行，易于原位反应生成 WC，并形成板状晶结构。包裹在 W 颗粒表面的 Co 从横向和纵向多方位粘接 WC 层，从而形成如图 19-15 所示的复合结构^[84]。也就是说，等离子球磨的作用使 W 和 C 易于形成相间的片层结构，实现了更短的 W-C 反应距离，也有助于降低 WC 的合成激活能和合成温度，并形成板状 WC。

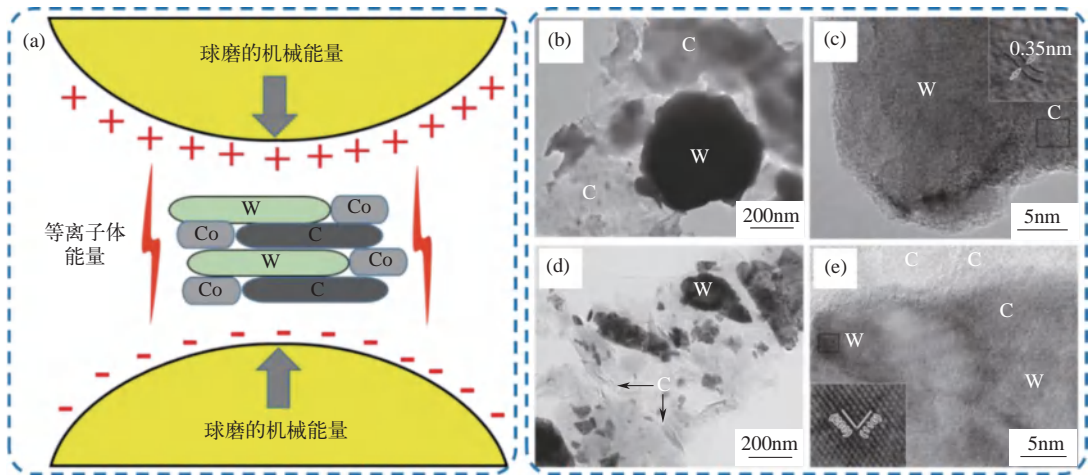


图 19-15 (a) 等离子球磨 W-C-Co 复合粉末的示意图；(b)、(c) W-C-Co 复合粉末经普通球磨 3h 后的透射电镜图；(d)、(e) W-C-Co 复合粉末经等离子球磨 3h 后的透射电镜图^[83,84]

等离子球磨的粉末不仅容易发生热变形得到独特的形态，而且扩散、相变和化学反应更容易进行。当调节、改变罐内气压或改变介质阻挡材料、放电强度，等离子体的促进效果不同。研究人员详细研究了这种影响并与普通球磨进行对比，发现普通球磨的粉末为圆粒状聚集体，而随着放电强度的增大，等离子球磨所制备出的粉末片层形态更加明显。这主要是因为高能电子的加热作用诱发球磨粉末再结晶退火，有利于 W 片状结构的形成。如图 19-15 (b) ~ (e) 的 TEM 图所示，等离子球磨的 W-C-Co 复合粉末呈明显的片层状，而普通球磨的粉末趋向团聚且颗粒尺寸更大。此外，普通球磨中的石墨呈现棉絮状的非晶态，而等离子球磨条件下，石墨形成了更加细小的纳米片状结构，大大增加了 W 和石墨的接触面积，这也是其碳化温度较低的重要原因之一。

TiC 是最常见、应用最广泛的过渡金属碳化物之一。球磨诱导自蔓延反应法是一种合成 TiC 的有效方法，它避免了传统的高温工艺过程，可以在室温下诱导自蔓延反应合成纳米 TiC 粉体^[82,85]。但由于普通球磨能量输入低，诱导室温自蔓延反应的孕育期较长。与之相比，等离子球磨的高活性加速了反应物粉末的细化，增加了 Ti 粉与石墨的接触面积，降低了 Ti、C

原子的反应激活能，从而能迅速点燃自蔓延反应，合成出晶粒小、活性高的纳米 TiC 粉体。实验表明，等离子球磨 Ti-C 复合粉体仅需 3.5 ~ 4h，就可诱发自蔓延反应，比普通球磨缩短一半时间，如图 19-16 (a)、(b) 所示。通过调整等离子球磨参数，提高等离子体的平均能量密度，可以进一步缩短孕育期。此外，值得注意的是，如果将碳源由石墨替换为活性炭以及减少原始配比中的石墨含量，在同等放电强度下，自蔓延反应孕育期进一步缩短。这是因为活性炭本身结构疏松多孔，具有极高的比表面积，更有利于 Ti 与 C 的接触。另外，石墨含量过高时，石墨可在一定程度上缓冲机械力冲击和热冲击，使得作用在复合粉末上的平均能量降低，因此减少原始配比中的石墨含量可以更快地“点燃”自蔓延反应。

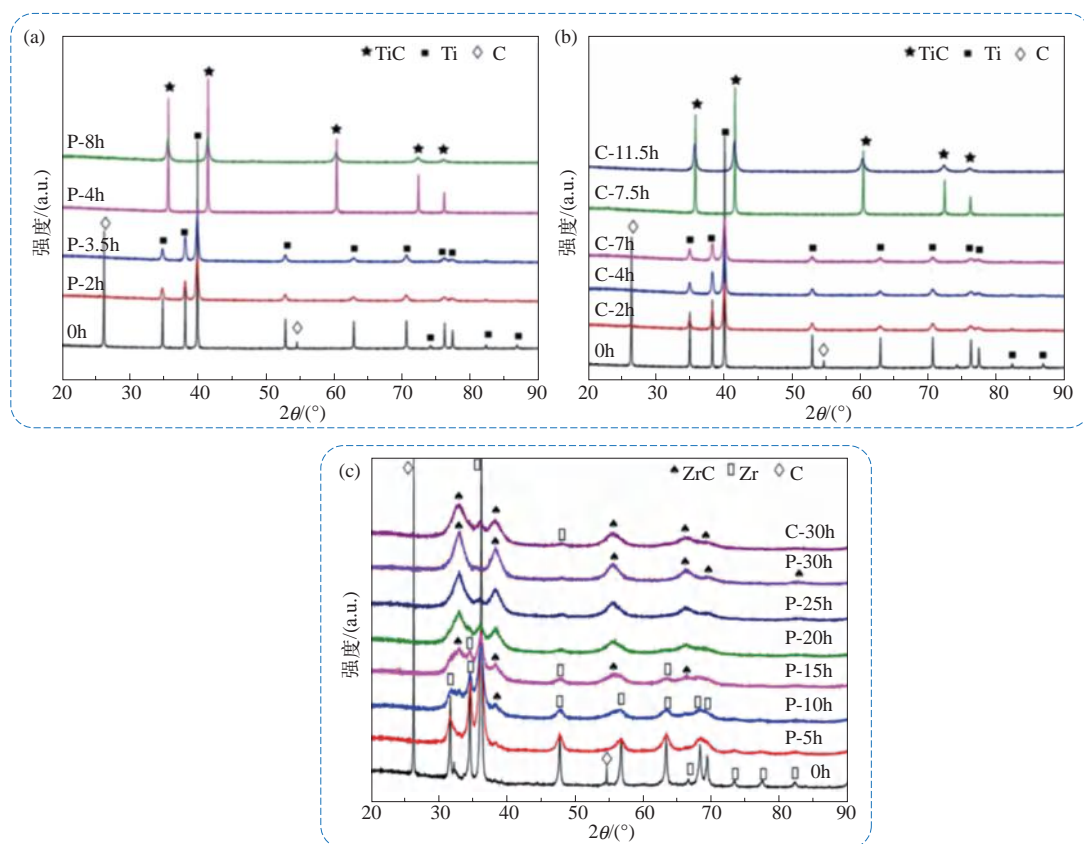


图 19-16 Ti-C 复合粉未经 (a) 等离子球磨和 (b) 普通球磨不同时间后产物的 XRD 图; (c) 等离子球磨和普通球磨不同时间后 Zr-C 复合粉末的 XRD 图; P 代表等离子球磨, C 代表普通球磨^[85]

因为 Zr 与 Ti 属同族元素，碳化锆 (ZrC) 的物理化学性质与 TiC 相似，晶体结构都属于面心立方。ZrC 的合成方法，无论是反应类型，还是反应过程，也基本与 TiC 的合成方法类似^[85,86]。但与 TiC 不同，由于反应热不足以维持自蔓延反应，对于等离子球磨 Zr-C 复合粉体，ZrC 的形成机制为扩散形核机制。虽然等离子体的热效应使得复合粉体快速细化和活化，但 Zr、C 原子的扩散需要一定的时间，因此反应时间较长，等离子球磨 30h 后得到单相的纳米 ZrC 粉体，如图 19-16(c) 所示。与之相对应，普通球磨 30h 后，Zr 的碳化反应还未进行完全。

由上述举例可见，等离子球磨提供了一种快速诱导自蔓延 / 扩散形核反应合成碳化物基金属陶瓷粉末的有效方法，而且可以通过改变放电强度和反应物成分的配比，来实现反应速率的调控。

19.4.4.2 氮化物基金属陶瓷粉末

与合成碳化物不同的是，氮化物合成中，氮源一般是来自 N_2 或 NH_3 ，通常需要通过气 - 固反应来实现。普通球磨实现这种气 - 固反应一般需要较高的气体压力和较长的球磨时间，因此，如何提高反应的活性十分关键，等离子球磨恰好有这方面的优势。与普通球磨工艺相比，采用等离子球磨技术诱发原位气 - 固反应的增益效果，在合成 TiN、AlN 等氮化物基金属陶瓷粉末方面具有显著的优势。下面举例介绍。

陈祖健^[85]在 N_2 气氛下等离子球磨 Ti 粉，球磨 5h 左右 TiN 相开始出现，球磨至 20h，Ti 的氮化反应进行完全，该反应过程是 Ti、N 的扩散和 TiN 形核机制而非自蔓延反应，但由于粉末颗粒极细，虽然产物基本都是 TiN，但粉末呈黑色，非通常的金黄色，如图 19-17 (a) 所示。将等离子球磨 20h 得到的 TiN 粉在 $800^\circ C$ 加热 3h，粉末颗粒长大，颜色也由黑色变为棕黄色，如图 19-16 (b) 所示。对于普通球磨，经过 20h 后 TiN 才刚开始形成。在等离子球

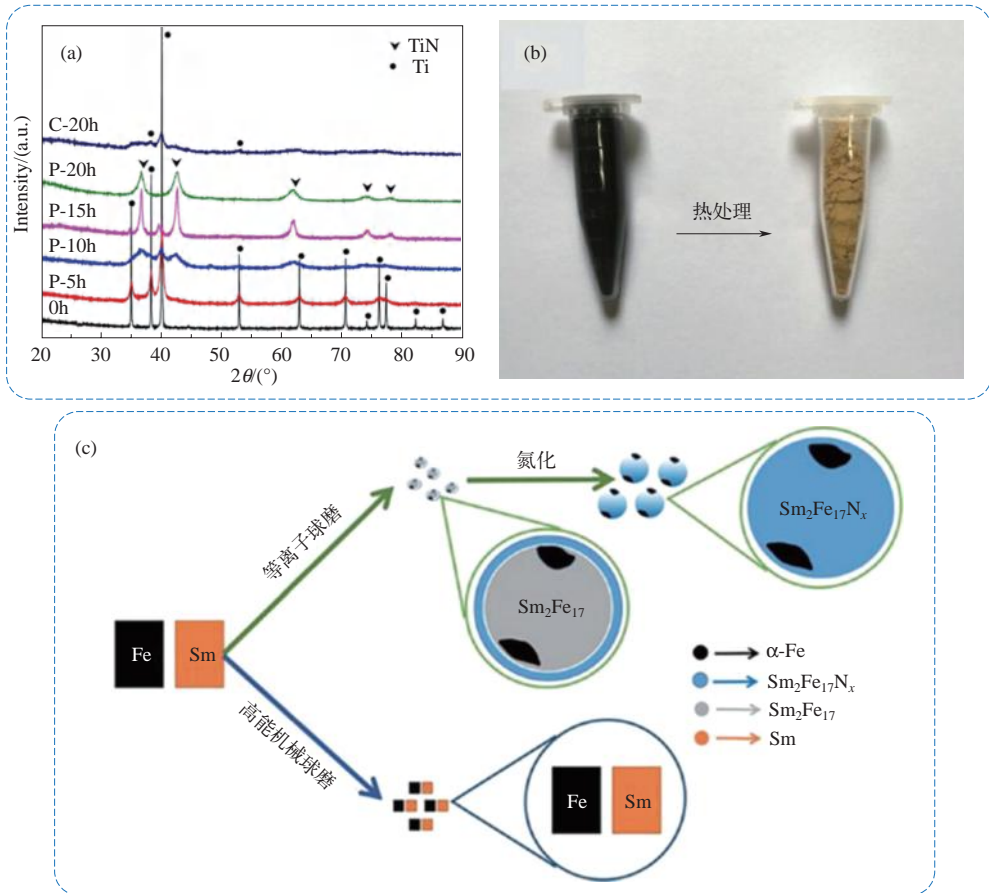


图 19-17 (a) Ti 粉在 N_2 中不同条件球磨后产物的 XRD 图; (b) 等离子球磨得到的 TiN 粉经热处理后的颜色变化; (c) $Sm_2Fe_{17}N_x$ 的合成示意图;

P 代表等离子球磨，C 代表普通球磨^[85,86]

磨过程中, 放电激发 N_2 电离, 其 $N\equiv N$ 断裂形成大量的含 N 活性物质, 被球磨 Ti 粉暴露的新鲜表面则为含 N 活性物质提供了吸附位点, 缩短了 Ti、N 原子的扩散路径, 从而显著促进 Ti 与 N_2 之间的气-固反应。类似地, Li 等^[87] 在恒定压力的 NH_3 中对 Ti 粉进行等离子球磨, 由于 NH_3 电离使其 N—H 键发生断裂, 产生了大量的 H、N、NH、 NH_2 等自由基, 球磨在 Ti 粉产生的新鲜表面为上述活性基团提供了吸附位点, 缩短了 Ti 和 H、N 原子的扩散距离。因此, Ti 与 NH_3 发生气-固反应, 得到 TiH_2 和 TiN 纳米晶粉末。同时, 原位形成的 TiH_2 相可以起到助磨的作用, 进一步加速 Ti 粉的细化。随着球磨时间延长至 10h, TiH_2 发生分解并与 N 自由基进一步反应, 最终完全转化为 TiN 相。而普通球磨 10h 后, NH_3 和 Ti 粉之间几乎没有发生化学反应。

同样, 与普通球磨相比, 等离子球磨对降低制备纳米 AlN 粉末的反应温度、缩短反应时间也十分有利。Liu 等^[88] 把等离子球磨 10h 的 Al_2O_3 粉末与过量炭黑混合, 在 N_2 气氛保护下加热到约 $1200^\circ C$ 进行保温, N_2 在高温下分解形成含 N 活性物质, 等离子球磨后的 Al_2O_3 粉末则产生新鲜表面, 提供了大量的吸附位点。 Al_2O_3 可以与 C 充分进行碳热反应, 并与含 N 活性物质结合形成 AlN, 产物转化率接近 100%, 制备的 AlN 平均粒径约 500nm, 而常规碳热还原 Al_2O_3 粉末合成 AlN 的温度需要在 $1600 \sim 1800^\circ C$ 。

等离子球磨还提供了一种高效制备 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 型磁性合金的途径。目前, 工业上制备 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 合金粉末的生产工艺一般包括 Sm_2Fe_{17} 合金前驱体的球磨细化、后续的氮化处理等过程^[89]。但该方法不仅效率低, 而且在传输过程中 Sm_2Fe_{17} 粉末很容易发生氧化, 导致氮原子几乎不能渗入合金, 从而难以氮化形成 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 相。利用 N_2 等离子体的热效应, 金属 Sm、Fe 粉末发生剧烈变形, 产生很大的热应力、应变, 乃至“热爆”溅射, 从而容易形成纳米尺度的片状复合结构, 可通过短时间等离子球磨 Sm-Fe 粉体得到 Sm_2Fe_{17} 合金^[90], 避免了长时间普通球磨过程中前驱体的氧化, 并抑制了软磁性 α -Fe 相的析出, 如图 19-17 (c) 所示。此外, N_2 的 $N\equiv N$ 断裂后形成的高浓度 N 活性物质还将通过扩散作用渗入 Sm_2Fe_{17} , 合成平均晶粒尺寸约 36nm 的 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 。在后续的氮化处理过程中, N 原子的扩散通道明显缩短, 使 Sm_2Fe_{17} 合金具有很高的氮化率。

19.4.5 等离子球磨在吸波材料制备中的应用

吸波材料在民用和军事领域都有重要用途, 磁粉是其关键组分, 其磁性能决定了材料的吸波性能。进一步提升片状磁性羰基 Fe 粉的形状各向异性可以突破 Snoek 限制, 增加其磁导率, 这是提高吸波材料性能的重要技术^[91,92]。机械球磨法具有工艺简单、成粉率高、可连续批量生产等特点, 是片状磁粉的主要制备技术。但是羰基 Fe 粉具有纳米晶结构, 晶界密度高, 硬度高, 其形变机制与粗晶材料不同。Murayama 等^[93] 用 TEM 观察纳米铁颗粒的塑性形变发现不同于加工硬化, 主要是晶粒转动方式, 并且在形变过程中会出现反常 Hall-Petch 效应, 这决定了通过物理方法实现其片状化的过程十分困难。因此, 要想获得大径厚比的磁性羰基 Fe 粉, 在充分形变过程中必须有效防止其过度破碎现象, 一方面要使应力应变均匀分布, 另一方面要避免缺陷和位错集中形成微裂纹。

等离子体提供的“电-热”耦合效应，使金属粉末的变形能力明显提高，等离子球磨能够高效地制备片状 W 粉、Al 粉、Fe 粉、Ti 粉、Zn 粉等。这在红外隐身材料和吸波材料方面将有巨大前景。研究发现，对纳米晶结构的原始羰基 Fe 进行预先热处理，再利用 Ar 等离子球磨技术进行球磨，可以有效解决羰基 Fe 塑性差的问题，制备大径厚比的片状铁粉。等离子球磨 1h 所制备的片状羰基 Fe 粉径厚比均大于 30 ~ 50，而且具有一定晶粒取向度。随着放电强度的不同，所制备出的片状尺寸也显著不同，如图 19-18 所示。“前期热处理 + 等离子球磨”工艺相结合制备出大径厚比片状羰基 Fe 粉的电磁性能有了显著的改善，均存在明显的磁损耗峰值。当所制备片状羰基铁含量为 40%，材料厚度为 2mm 时，其在整个微波频段内的反射损耗均显著小于原始羰基 Fe，吸波性能明显提升，且在 8 ~ 15GHz 实现了小于 -8dB 的反射损耗；当材料厚度增加到 3mm 时，等离子球磨所制备的片状羰基 Fe 在 5 ~ 10GHz 实现了小于 -8dB 的反射损耗，反射率损耗峰值均小于 -20dB，如图 19-19 所示。进一步将“前期热处理 + 等离子球磨”相结合工艺制备出大径厚比的片状羰基 Fe 含量提高到 60% 比例，并对其利用磁场进行定性排列后，在 1 ~ 5mm 模拟厚度下均存在明显的反射损耗峰值；当材料厚度为 2mm 时，在 8.11 ~ 12.93GHz 实现了小于 -10dB 的有效反射损耗值；当材料厚度增加到 3mm 时，等离子球磨所制备的片状羰基 Fe 在 5 ~ 8GHz 实现了小于 -10dB 的反射损耗，反射损耗峰值小于 -27dB；在整个 1 ~ 5mm 模拟厚度下，其最低反射损耗值可达 -34.33dB，最低反射损耗峰值频率为 4.44GHz，具有良好的微波吸收性能，如图 19-20 所示。这充分展现了采用等离子球磨技术制备片状羰基铁粉吸波剂的重要价值和应用前景。

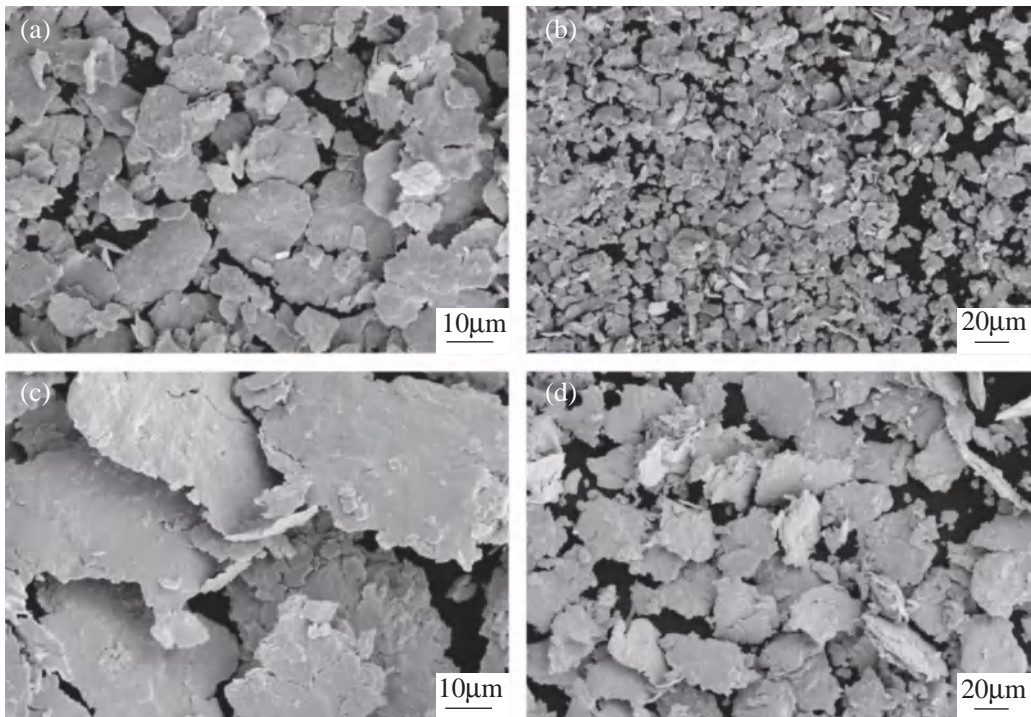


图 19-18 羰基 Fe 粉经 500℃热处理 3h 后再经弱放电等离子体球磨 1h (a)，(b) 和强放电等离子体球磨 1h (c)，(d) 的 SEM 图

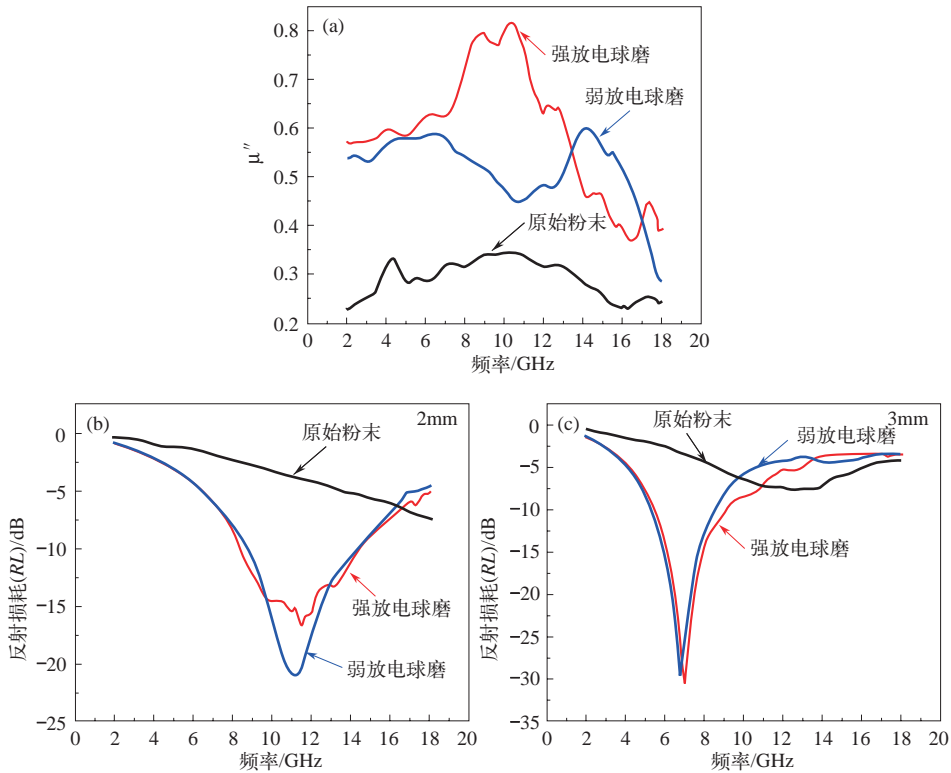


图 19-19 原始碳基 Fe 及分别经 500℃热处理 3h 后再经等离子体球磨 1h 的磁导率虚部 (a) 和反射损耗图 (b), (c)

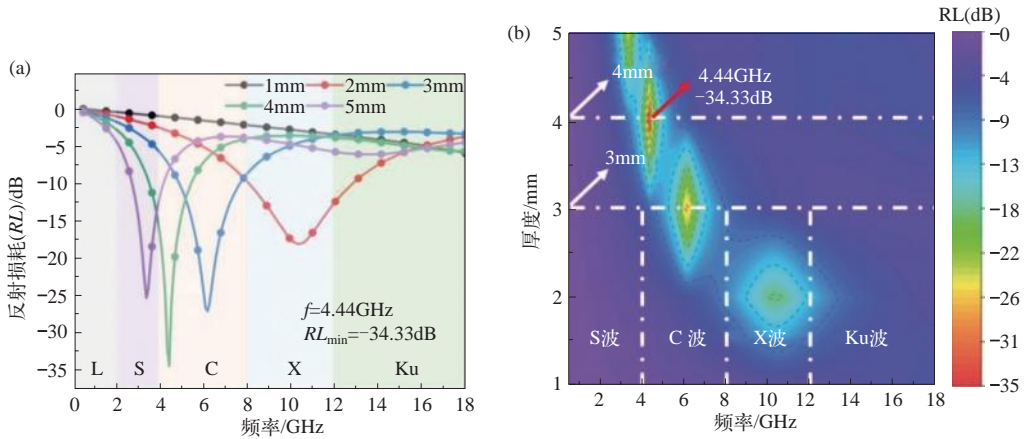


图 19-20 原始碳基 Fe 经 500℃热处理 3h 后再经等离子体球磨 1h 的模拟反射损耗图 (a) 和反射损耗等值曲线图 (b)

19.4.6 等离子球磨在储氢材料制备中的应用

一般而言，储氢材料的吸放氢可逆性、吸放氢循环稳定性、动力学和热力学等与材料的微纳结构密切相关。例如，储氢合金的晶粒尺寸越小，其吸氢速率越快。Mg 基合金是一类

重要的高容量的储氢材料，细化晶粒尺寸是提高其储氢性能的重要方法^[23]。但由于 Mg 的韧性高，直接使用机械球磨法很难制备出颗粒细小的 Mg 粉。为了解决该问题，Lu 等^[94]尝试了在 H₂ 气氛下对纯 Mg 进行等离子球磨，H₂ 电离产生含 H 活性物质，其吸附于 Mg 新鲜表面的活性位点处，两者发生反应首先高效合成脆性相 MgH₂，然后利用 MgH₂ 的脆性进一步制备出纳米晶 MgH₂。Lang 等^[95]尝试在 Ar 气氛下对 Mg 粉和石墨进行等离子球磨，细化后的 Mg 颗粒可作为研磨介质，将石墨剥离形成少层石墨烯（FLG）纳米片。Mg 均匀地嵌入少层石墨烯片层间，其吸放氢动力学得到明显的改善，所制备的 Mg@FLG 复合材料具有 5.2% 的可逆储氢容量，其放氢温度从 430℃ 降低至 329℃，300℃ 下体系的放氢活化能为 155kJ/mol，可逆放氢量达到 4.5%，如图 19-21（a）、（b）所示。采用等离子球磨 10h 制备的 Mg/FLG 复合材料还具有优良的水解性能^[96]。当石墨含量为 20%（质量分数）左右时，经测定，Mg/FLG 复合材料的表观水解活化能约为 67.6kJ/mol，25min 内的 H₂ 产量达到 614.3mL/g，水解转化率为 83.5%，远远高于相同条件下行星式球磨所制备的材料。

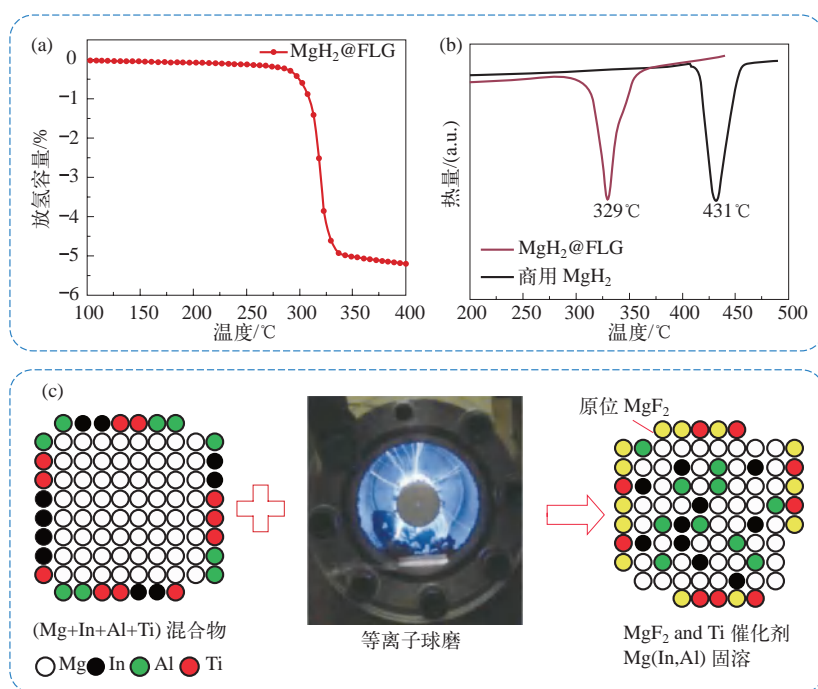


图 19-21 (a) 等离子球磨制备的 MgH₂@FLG 复合材料的放氢性能; (b) MgH₂@FLG 复合材料放氢的 DSC 曲线; (c) 等离子球磨合成 Mg-In-Al-Ti 储氢合金的机制图^[96,97]

与普通球磨相比，等离子球磨金属 Mg、In 能够很容易制备 Mg(In) 储氢固溶体^[97]，当放电强度较大时，采用聚四氟乙烯为介质阻挡层的电极还将产生 F⁻ 并与纯 Mg 反应，生成少量 MgF₂ 相。原位生成的 MgF₂ 对 Mg(In) 固溶体的吸放氢反应具有良好的催化作用，形成的 Mg(In)-MgF₂ 复合体系的放氢活化能为 127.7kJ/mol，可逆放氢量达 5.16%。将 85Mg5In5Al5Ti 进行等离子球磨还可以快速获得镁基固溶体和含 MgF₂ 催化相的复合结构，如图 19-21（c）所示^[97]。其中 Al 固溶到 Mg 中可以在一定程度上降低 MgH₂ 的稳定性，而 MgF₂ 作为催化相

则能改善 Mg(In) 的吸放氢动力学性能并降低其放氢激活能, 其放氢激活能约 125.2kJ/mol。

此外, 等离子球磨也能有效提高储氢合金电极在镍氢电池中的电化学性能^[98]。例如, 仅通过约 10min 等离子球磨, 添加少量石墨烯的 AB₃ 合金 (La_{11.3}Mg_{6.0}Sm_{7.4}Ni_{61.0}Co_{7.2}Al_{7.1}) 电极可获得优异的高倍率放电性能, 在 5C 下其放电电流密度从 172.2mA·h/g 增加到 263.8mA·h/g, 交换电流密度从 64.5mA/g 上升至 133.4mA/g^[99]。

19.5 等离子球磨发展重点

等离子球磨技术是华南理工大学朱敏教授团队自主开发的原创性技术, 随后, 由华南理工大学主导与企业合作完成了商品化设备开发, 并向市场推广。该技术专利获得了广东省专利奖金奖。关于等离子球磨材料制备技术, 前期主要由广东省先进储能材料重点实验室开展研究, 主要应用于硬质合金、储氢材料、锂离子电池负极材料、吸波铁粉等材料制备。随着所开发的商品化等离子球磨机销售到 100 多家高校 (包括 6 个院士团队) 和企业 (多家行业龙头企业), 国内众多的研究人员运用等离子球磨方法对广泛的材料体系开展制备、合成、改性等方面研究, 涉及的体系包括硬质合金、储氢合金、锂离子电池电极材料、导热材料、金属基复合材料、氧化物陶瓷、激光玻璃、催化剂、红外/吸波隐身材料、含氯固废材料、3D 打印材料等。用户使用该技术取得了一大批学术成果, “等离子球磨” (plasma milling) 的概念已逐渐得到国内外学术界和产业界同行的认知。目前应加大推广力度, 使之尽快发展成为普遍使用的材料制备技术, 形成我国一个优势领域和行业。作者认为今后等离子球磨技术应重点发展以下几个方面。

(1) 等离子球磨技术和装备研发方面 2005 年提出等离子球磨概念, 之后搭建出等离子球磨样机并完成了系列化新材料的开发和验证工作, 并于 2017 年实现等离子球磨设备的商品化, 目前已经开发出了 4 款实验室级设备和 2 款工业生产级设备, 从实验样机到工业化生产设备, 包括新材料应用开发等, 前后历时 15 年。目前, 等离子球磨技术已逐渐被认知, 应加快开发进程, 避免国外跟进并采用相近的替代技术抢夺市场。由于等离子球磨仍然是尚未完全开发的一种新技术, 还存在着一些待解决的问题, 特别是装备技术方面还具有较大的提升空间。特别是为满足工业化大规模生产的要求, 应加快进一步开发工业级的大容量等离子球磨机、新型等离子体放电结构、半自动和全自动等离子球磨机及等离子场强度和机械能强度大范围控制等技术; 积极拓展与等离子球磨相关的材料制备与加工设备, 形成完整齐全的配套, 全面覆盖从科学研究到工业生产的需求。国际上对这一技术十分关注, 已有多篇重要刊物的综述文章介绍这个技术。但目前, 等离子球磨机尚未进入国际市场。这一方面是商品化开发还需满足国际市场对产品认证、商标等方面的要求, 另一方面应积极推动相关标准的制定。

(2) 等离子球磨对材料作用机理研究方面 由于冷场等离子体的复杂性和非热平衡特性, 各种源自等离子体的活性粒子 (电子、离子、中性粒子、自由基等) 通常不容易测定, 这使得人们很难直接观察其对材料确切的作用效果。例如, 目前缺乏用于区分等离子体对不同材料的热效应和非热效应的原位方法或工具。除了已推测出的物质作用 (如电子的还原能力)

外，对等离子体、等离子体-机械力耦合对材料合金化特点和反应机制的影响还缺乏清晰的认识。例如，等离子体的各种物质如何影响材料的机械力化学反应？由于多场耦合作用下材料组织演变、反应和机理十分复杂，如何研究其反应过程以及在反应过程中生成的中间产物？此外，等离子体能量和球磨能量受许多因素影响，如输入功率、气氛气压、转速、填充比、球料比、球磨时间等，对于不同材料，等离子球磨所产生的效果将存在很大差异。因此，等离子球磨工艺的可控性和产物的可预测性有待进一步深入研究。解决上述问题对推动等离子球磨理论的建立、拓展等离子球磨制备新材料的工艺体系以及在发展粉末材料的规模化制备应用等方面均具有重要意义。

(3) 材料技术推广方面 等离子球磨的生命力在于能够生产高性能的先进材料。因此，必须积极开发等离子球磨制备材料的工艺，形成等离子球磨独特的新材料生产技术，并具有市场价值。这一方面有赖于前面所说的工业级等离子球磨机的开发。另一方面，要基于等离子球磨设备在全国范围内所建立的终端用户群，与用户一起开发新材料解决方案。在此基础上，与材料、能源、电子和化工等行业企业合作，开展等离子球磨技术制备新材料的企业中试和产业化，形成以等离子球磨技术为核心的“等离子球磨设备—新材料方案—企业中试—材料产业化”的校企合作新模式，实现更多领域材料的产业化，取得更多的社会效益。

(4) 重点突破国家重大需求材料应用领域 当前该技术的成果应用的领域主要是功能粉末新材料加工，涉及了多个领域的新材料。该技术利用脉冲高压诱发近常压气体产生的大体积、高能量等离子体与机械球磨协同，解决了传统球磨能量不高、球磨效率低、合金化程度低、化学反应活性低、材料污染等问题，显著促进了球磨对粉末的细化、形态控制、合金化、活性激活和化合反应等，解决了多领域粉末材料先进制造涉及的重大共性关键技术问题。应主动面向国家重大需求材料应用领域，如吸波粉体、导热粉体、3D 打印高端原料粉体（高温合金、钛合金）、先进能源粉体、抗烧蚀涂层粉体、耐磨耐蚀涂层粉体等关键核心材料，积极努力承担国家重大任务，解决“卡脖子”问题。

19.6 等离子球磨展望与未来

从全球来看，整个新材料产业和精密制造业对高端球磨装备及其合成高性能粉体材料的需求在逐年上升，高端粉体材料在新一轮科技革命及国际竞争中将发挥愈来愈重要作用，其市场规模也快速增长。2019年，粉末冶金工艺生产的硬质合金在中国的市场规模达到242亿元人民币；2022年，粉末涂料全球市场规模预计达到1349亿美元；2025年，3D打印粉末在全球的市场规模预计达到360亿元人民币，锂离子电池材料在全球的市场规模预计达到1800亿元人民币，吸波材料在全球的市场规模预计达到480亿元人民币。高端粉体材料的增长需求对高性能球磨机及其在新材料方面的合成技术的需求也越来越突出，因此，研制高效、节能、低污染的高端球磨装备具有十分重要的意义。

等离子球磨技术不仅大幅度提高了球磨效率，更是显著促进了球磨对粉末的细化、形态控制、合金化、活性激活和化合反应等，实现了“电-热-力”多场耦合机制，颠覆了百年

来以传统球磨依赖单一机械力加工粉末材料的方式，解决了多领域粉末材料先进制造领域涉及的重大共性关键技术问题，将推动我国材料科学研究产生新的成果，形成新兴的研究方向。同时，随着等离子球磨生产设备在多家材料、能源、电子、化工行业龙头企业使用，将催生相关新材料行业的快速发展，并产生巨大的经济社会效益。

参考文献



作者简介

朱敏，华南理工大学教授、副校长，国家杰出青年科学基金获得者，“长江特聘教授”，“973 计划”项目首席科学家，国家自然科学基金创新群体项目负责人。主要从事储氢材料、锂离子电池材料、机械合金化、合金相变等领域研究。发表学术论文 400 余篇，入选科睿唯安全球高被引科学家。获发明专利 30 余件，PCT 专利 7 件。主编《先进储氢材料导论》《工程材料》等著作。获教育部技术发明奖一等奖、广东省科学技术奖一等奖、广东省专利奖金奖、广东省教学成果奖一等奖。担任中国材料研究学会第八届理事会副理事长，第三、四、五届全国工程硕士教育指导委员会委员，第八届教育部科技委委员，Metal-Hydrogen、Hydrogen & Energy 等系列国际会议执委会委员。

鲁忠臣，华南理工大学机械与汽车工程学院副教授。主要研究领域为等离子球磨技术、纳米相复合结构及性能。以第一或通讯作者发表 SCI 论文 20 余篇。授权国家发明专利 18 项，申请 PCT 专利 4 项，授权美国专利 2 项，授权日本专利 1 项，授权欧洲专利 1 项。