

无机非晶微纳米材料的可控合成、特性与应用

■ 文 / 郭林

北京航空航天大学

摘要：在凝聚态物理与材料科学领域，非晶态物质的本质探究一直是国际前沿核心课题。北京航空航天大学郭林院士团队针对无机非晶微纳米材料开展了十余年系统性研究，建立了涵盖配位竞争、空间限域、原位转化、配体诱导的四大核心合成机制，成功实现零维至三维全维度非晶材料的精准可控制备。团队深入剖析非晶材料局域结构与电子态、功能特性的内在联系，攻克了稀土 4f 电子调控、双电子储能、电催化固氮等多个领域的关键难题。团队基于天然牙釉质的仿生设计，研发出力学性能优于天然牙釉质的人造牙釉质材料并推进产业化。该研究为非晶材料基础理论创新提供了支撑，也为其在能源、催化、生物医学等领域的应用开辟了新路径。

一、非晶材料的研究价值与科学定位

在凝聚态物理与材料科学领域，非晶态物质的本质研究始终是国际公认的前沿核心难题。1977 年诺贝尔物理学奖得主 P. W. Anderson 曾明确指出，固态理论中最深奥、最具探索价值的未解之谜，正是关于非晶的本质及其玻璃转变机制的理论。2005 年《Science》发布的本世纪亟待解决的 125 个科学问题中，“玻璃态的本质是什么”位列第 47 位，进一步确立了非晶材料研究在基础科学领域的核心地位。2012 年第九届大块非晶合金国际会议上，非晶材料领域著名科学家 T. Egami 在总结发言中提到，非晶领域是一个还没有教科书的领域，有抱负的年轻人应当积极投身这一充满未知与机遇的研究领域。

截至目前，已有六位科学家凭借与非晶物质、复杂无序体系相关的研究成果获得诺贝尔奖，从高分子无序结

构模型、非晶半导体电子理论，到非晶导电聚合物、玻璃光纤通信、无序体系相互作用规律，相关成果不仅推动了基础理论的革新，更深刻改变了人类社会的生产生活方式。这些学术突破既是对非晶与复杂体系研究领域的高度认可，也印证了非晶材料研究是孕育重大原创科学成果的重要方向，其核心科学内涵，正是在看似完全随机的无序结构中寻找隐藏的有序规律，在复杂体系之下探求普适性的物理与化学机制。

围绕无机非晶微纳米材料这一核心方向，研究工作始终围绕三大核心维度展开：一是建立完善的无机非晶纳米材料合成方法学，解决非晶材料难以精准调控的核心难题；二是构建非晶纳米材料的理论模型，揭示非晶态结构与性能的内在关联；三是开展非晶纳米材料的应用探索，推动原创成果向产业与民生领域转化。

二、无机非晶微纳米材料的可控合成体系

工欲善其事，必先利其器。非晶材料本征的长程无序结构，使得传统合成方法难以实现其形貌、尺寸、组分与局域结构的精准调控，这也是长期制约非晶纳米材料基础研究与应用拓展的核心瓶颈。针对这一难题，研究团队系统建立了无机非晶微纳米材料可控合成的完整方法体系，核心发展出配位竞争、空间限域、原位转化、配体诱导四大合成机制，突破了传统非晶合成的局限，实现了零维、一维、二维、三维全维度无机非晶微纳米材料的精准、普适性可控制备。

配位竞争机制基于 Pearson 软硬酸碱原理，通过调控液相反应中的配位竞争过程，实现了非晶材料组分、尺寸、形貌与壁厚的全尺度精准调控。基于这一机制，可实现锰、铁、钴、镍、锌等系列过渡金属氢氧化物、氧化物非晶材料的可控制备，完成了 15 种规则形貌的稀土氢氧化物纳米笼合成，同时可将材料尺寸在 100 nm~1000 nm 范围内连续调控，壁厚在 5 nm~80 nm 范围内精准控制，形貌可定向设计为球、立方体、八面体等规则构型，彻底打破了传统认知中非晶材料形貌不规则、难以可控合成的固有局限。

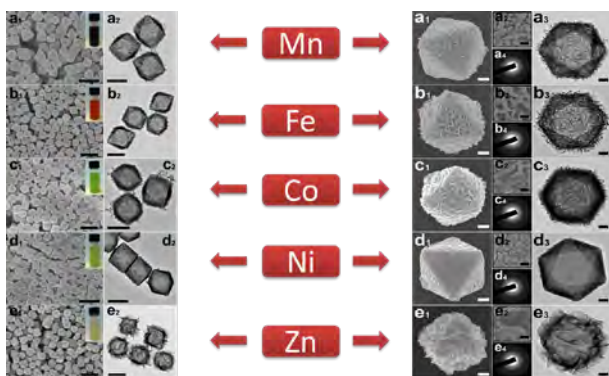


图 1. 规则形貌非晶氢氧化物纳米笼可控合成

空间限域机制利用限域空间的约束效应，解决了低维非晶材料热力学不稳定、难以实现原子级厚度制备的核心难题。基于这一机制，团队以层状双金属氢氧化物为模板，采用含氮吡咯单液体相限域原位聚合策略，在国际上首次通过液相法成功制备出单原子层氮掺杂非晶碳材料。通过原子级电子能量损失谱与近边 X 射线吸收精细结构表征证实，氮元素以石墨氮的形式均匀掺杂入非晶碳的五、六、七元环无序结构中，掺杂浓度高达 9%，并借助四维扫描透射电子显微镜技术，验证了材料长程无序的非

晶本征结构。这一策略具备极强的普适性，可成功合成单层非晶聚噻吩、聚吡唑等材料，实现氮、硫杂原子在单层非晶碳中的精准掺杂，同时可拓展至非晶碳、非晶贵金属、非晶氢氧化物、非晶氧化物、非晶硫化物等数十种二维非晶纳米材料的制备，材料层数可从单原子层精准调控至 8 层。

原位转化机制通过前驱体的原位结构转变与组分调控，实现了非晶纳米材料的温和、高效合成，同时能够完整保留前驱体的形貌与结构优势。基于这一机制，团队开发了有机分子晶体原位转化策略，在电极表面直接构筑了单分子层非晶氢氧化镍纳米片，借助分子间的排斥作用有效避免了纳米片的堆叠问题，为后续储能与催化性能研究构建了理想的材料体系。该机制可广泛拓展至主族金属基非晶催化剂、稀土基非晶材料等体系的可控制备，实现了材料电子结构与配位环境的原位动态调控。

配体诱导机制通过有机配体的界面调控作用，精准调控金属原子的成键行为与生长路径，攻克了金属材料因三维密堆结构、金属键无方向性而难以实现二维生长、原子级厚度材料热力学不稳定的行业难题。基于这一机制，团队将配体调控、非晶化与层状超晶格结构构建相结合，成功制备出厚度约 0.4 nm 的单原子层非晶铂纳米片，通过改变配体的碳链长度，可实现铂层间距在 0.98~3.55 nm 范围内的连续调控，铂—铂配位数在 4.3~5.5 范围内的精准控制，同时完成了对材料电子结构与催化性能的系统调控。该策略可普适性拓展至银、金、铜钯合金等非晶贵金属与合金纳米材料的原子级精准制备，为低维非晶金属材料的合成与应用开辟了新路径。

基于四大核心合成机制，团队实现了全维度非晶微纳米材料的普适性、可控性制备，构建了体系完备的非晶微纳米材料“材料百宝箱”。在三维尺度，实现了纳米笼、纳米空腔等多级结构非晶材料的全尺度调控，覆盖过渡金属、稀土基等多系列材料体系；在二维尺度，实现了从无机非金属到金属、从单一组分到多元合金的单原子层非晶材料普适性制备；在一维尺度，实现了稀土基 3 nm 非晶纳米线、铁钴镍基 5 nm 宽非晶纳米带、直径 0.75 nm 的非晶铂亚纳米线的精准制备，可完成从短棒、长针到毫米级超长棒的形貌调控，以及晶体 @ 非晶核壳结构的原子级包覆层数控制；在零维尺度，实现了原子级分散的非晶团簇、非晶量子点等材料的可控制备，为非晶材料的功能特性研究与应用拓展奠定了坚实的材料基础。

三、非晶纳米材料的功能特性与科学突破

早在 1925 年，催化领域先驱 Hugh Stott Taylor 就已提出，催化剂的催化活性来源于表面不饱和配位的原子，催化活性的最大化，本质上是实现表面原子数的最大化与不饱和配位状态的最大化。而非晶材料的长程无序本征结构，使其天然具备大量的不饱和配位活性位点；单原子层非晶纳米材料更是能够完全消除体相非活性原子的干扰，以及传统晶体材料的晶面向异性差异，是研究催化反应活性位点动态演变、揭示材料构效关系的理想平台。基于自主构建的全维度非晶纳米材料体系，团队系统开展了储能、电催化、光电催化、生物医学等多个方向的特性研究，破解了多个领域长期存在的科学难题，揭示了非晶材料局域配位环境—电子结构—功能特性的内在关联。

在储能与电催化领域，氢氧化镍基材料自 1901 年应用于储能领域以来，其脱氢反应机制、活性相结构与真实催化活性位点等问题，百余年来始终存在学术争议。核心待解决的问题包括：氢氧化镍脱氢形成的羟基氧化镍能否继续脱除第二个氢原子，实现双电子储能；氢氧化镍在析氧反应前的活性相转变机制如何；析氧反应过程中，真实的催化活性位点结构与起源是什么。针对这一系列核心问题，团队基于原位转化策略制备的单分子层非晶氢氧化镍纳米片，彻底突破了体相材料的固有局限。体相羟基氧化镍的层间存在强氢键作用，姜泰勒效应使得氢原子在层内与层间的迁移需要克服极大的势垒，无论是热力学还是动力学层面，都难以实现第二个氢原子的脱附，因此传统体相与多层氢氧化镍材料始终只能实现单电子储能。而单分子层氢氧化镍无需克服层间氢键作用与氢扩散势垒，能够在较低电位下完全脱除所有氢原子，生成正四价镍物种，最终实现了 576 mAh/g 的比容量，达到了单电子过程理论容量的两倍，成功实现了稳定的双电子储能，该成果也被国际顶级期刊重点评述，认为其为未来高容量储能电极材料的发展奠定了重要基础。

在此基础上，团队通过钴掺杂与氧空位调控，构建了单分子层钴掺杂氢氧化镍催化体系，借助原位同步辐射表征技术，首次实现了析氧反应过程中催化中心原子价态振荡的原位观测，厘清了百年争议的析氧反应真实历程与活性位点起源。研究证实，单层结构与杂原子掺杂的协同效应，能够显著降低氧空位的生成能；在析氧反应过程中，催化中心的镍与钴原子会出现“脱氢上升、脱氧降低”的价态振荡行为，而反应的真实活性位点，正是活性相中即时

生成的氧空位处的金属原子位点。基于这一机制设计的催化剂，在 10 mA cm⁻² 电流密度下的过电位仅为 183 mV，300 mV 过电位下的转换频率达到 70 s⁻¹，展现出远超传统晶体材料的电催化性能。

在低维非晶金属材料的催化与传感性能研究中，团队突破了金属二维生长的热力学瓶颈，基于原子级厚度非晶金属材料体系，实现了催化反应选择性的精准调控与超灵敏传感性能的突破。针对糠醛加氢这一复杂催化体系，团队通过调控单原子层非晶铂纳米片的表面配体，实现了催化产物的定向选择性调控：短碳链配体修饰的催化剂可高选择性生成糠醇，长碳链配体修饰的催化剂则可定向生成四氢糠醇。研究证实，配体能够有效调节催化反应过程中不同过渡态的结构与反应势垒，从而实现催化反应路径与产物选择性的精准控制，为多相催化的选择性调控提供了全新的思路。基于原子级厚度非晶银纳米片，团队实现了物理增强与化学协同增强的耦合，在表面增强拉曼散射检测中，对食品中痕量毒性污染物双酚 F 的检测限低至 10⁻¹⁷ M，达到了单分子水平检测的精度，为食品安全与环境污染检测提供了核心技术支撑。基于原子级厚度非晶金纳米片构建的有机—无机层状超晶格结构，显著提升了材料的自旋轨道耦合作用，促进了单线态—三线态系间窜越，实现了室温高效磷光发射，其系间窜越时间低至 0.26 ps，单线态—三线态能级差仅 11.0 meV，磷光量子产率达到 15.01%，为新型有机光电材料的发展提供了新方向。而基于单原子层非晶铜钼合金纳米片开发的催化剂，在温和条件下实现了苯乙炔的高效半氢化反应，转化率达 96.2%，选择性达 99.1%，转换频率高达 6004 h⁻¹，突破了传统均相催化与非均相催化优势难以兼顾的行业瓶颈。

在主族非晶催化剂的电催化固氮与尿素合成研究中，团队针对传统工业固氮高温高压、高能耗、高排放的弊端，开发了常温常压下高效电催化固氮与尿素合成的非晶催化剂体系。传统工业合成氨与尿素依赖高温高压的哈伯法，大量消耗化石燃料，碳排放与污染问题突出；而电催化固氮与尿素合成技术，可在常温常压下以氮气、CO₂ 和水为原料，实现零碳排放的绿色合成，其核心难点在于如何实现对氮气、CO₂ 分子的高效吸附活化，以及碳—氮偶联过程的精准调控。团队基于原位转化机制，构筑了原子级分散的非晶氧化铋团簇催化剂，通过铋原子的原位迁移与高度分散，实现了氮气分子的高效吸附与活化，明确了铋元素氧化态在电催化过程中的原位动态变化规律。在此基础上，团队通过铋元素掺杂，对非晶氧化铋

团簇的 p 轨道能量与电子占据态进行了精准调控，彻底改变了 CO₂ 在催化剂表面的化学吸附构型与反应路径，实现了电催化尿素合成性能的数量级提升。研究发现，铋的引入不仅能够有效稳定非晶氧化铋团簇的电子结构，使高活性的二价铋物种在反应过程中稳定存在，还能避免非晶团簇在催化过程中的团聚失活；最终制备的非晶铋掺杂氧化铋催化剂，在 -0.3 V vs. RHE 的电位下，尿素产率与法拉第效率分别达到了纯相非晶氧化铋催化剂的 4.8 倍与 11.1 倍。团队进一步通过锡元素掺杂构建了非晶锡铋氧化物体系，打破了传统以一氧化碳中间体为基础的碳—氮偶联路径，实现了以甲酸根中间体为核心的高效碳—氮偶联过程，获得了当时文献报道中尿素合成法拉第效率的最高值 78.36%，为常温常压下 CO₂ 与氮源的绿色高效转化提供了全新的技术路径。

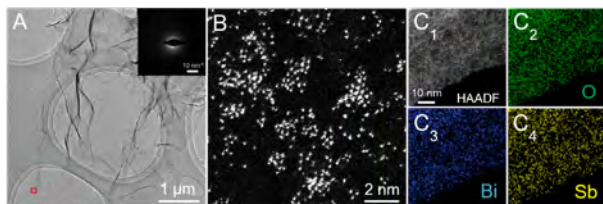


图 2. 高度分散的铋元素掺杂的非晶氧化铋团簇

在稀土非晶材料的电子态调控研究中，团队破解了稀土元素 4f 电子难以调控的行业难题。稀土元素的功能特性核心依赖于其 4f 电子态，而 4f 轨道处于原子内层，受到外层 5s、5p 电子的强烈屏蔽，电子云分布高度局域化，传统的晶体掺杂、缺陷工程等手段难以打破这种局域性，无法实现 4f 轨道与外界环境的有效耦合，这也是长期制约稀土基材料性能提升的核心瓶颈。针对这一难题，团队首次提出了非晶化调控稀土元素 4f 电子态的新策略，以二氧化铈体系为核心，通过硼掺杂形成硼酸根单元，诱导生成大量三配位氧位点，打破了晶体的对称性约束，引入了 f 轨道中间态，实现了三价铈比例的大范围精准调控。结合异质离子掺杂与界面限域生长策略，团队实现了二维非晶二氧化铈纳米片非晶化程度的精准控制，通过调控硼掺杂含量，可将三价铈的比例在 48.2%~85.7% 范围内连续调控，彻底突破了晶体对称性对 4f 电子的束缚。这种非晶化调控策略，显著提升了二氧化铈的光响应与光催化性能，不仅拓宽了材料的可见光吸收范围，提升了电荷分离效率与光生载流子寿命，更在低浓度 CO₂ 光催化还原中展现出优异性能：在 15% CO₂ 浓度下，CO₂ 还原为一氧化碳的生成速率达 249.33 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ；当 CO₂ 浓

度降至 1% 时，生成速率仍可保持 103.4 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，为工业烟气中低浓度 CO₂ 的直接资源化利用提供了全新方案。此外，基于非晶化策略制备的非晶氢氧化钆纳米笼，在动物模型中展现出高生物相容性与优异的肿瘤杀伤性能，材料经胆道代谢，无明确的肝、肾毒性，治疗剂量下无全身不良反应，相较于晶体材料具备更强的体内肿瘤杀伤效果，为稀土生物医用材料的发展开辟了新方向。

四、非晶仿生材料的研发与产业化探索

牙体组织缺损与缺失是临床最常见的口腔疾病之一，目前临床主流的充填、种植修复方式，均属于宏观占位修复，修复材料与天然牙体组织的力学性能、结构特征差异显著，长期修复效能不佳，且治疗流程复杂、周期长、成本高。天然牙齿的形成是一个程序化的生物组装过程，其核心是晶体与非晶相的协同作用；天然牙釉质之所以具备优异的力学性能与抗损伤特性，核心来源于羟基磷灰石晶相与非晶间质层的多级有序结构与界面协同效应—非晶层能够在咀嚼受力的刺激下产生可逆的形变响应，有效缓冲应力、耗散能量，避免牙釉质崩裂，是决定牙釉质综合力学性能的关键核心。

基于对天然牙釉质结构—性能关系的深度解析，团队通过晶相 / 非晶相界面调控策略，在国际上首次成功构筑了与天然牙釉质多级结构高度匹配的人造牙釉质材料，实现了从宏观尺寸可加工性、微米尺度阵列结构、纳米尺度非晶间质层到原子尺度界面结构的全尺度精准复刻，完整还原了天然牙釉质的“晶体—非晶”复合结构特征。

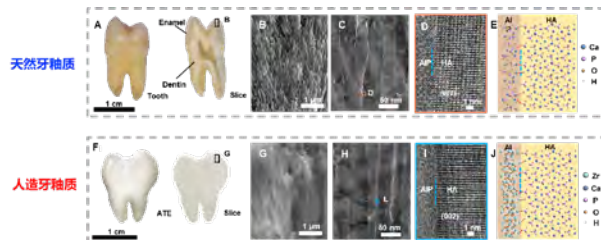


图 3. 基于非晶复合纳米结构的构筑实现从宏观尺寸可加工性、微米尺度阵列结构、纳米尺度非晶间质层到原子尺度界面结构的牙釉质全尺度精准复刻

该人造牙釉质材料展现出全面超越天然牙釉质的优异力学性能，其硬度达 5.9 GPa，弹性模量达 105.6 GPa，弯曲强度达 142.9 MPa，断裂韧性达 5.3 MPa · m^{1/2}，同时具备优异的粘弹性，综合力学性能完全匹配甚至超越天然牙釉质，解决了传统牙科修复材料硬度与韧性难以兼顾的核心难题。该研究成果发表于国际顶级期刊《Science》，

成果发布后得到了《Science》专栏、《科学美国人》等国内外 160 余家权威媒体的高度关注与评价，被业内专家评价为仿牙釉质材料研究领域的里程碑式飞跃，在牙科修复、航空航天、防护材料等领域具备极其广阔的应用前景。

在产业化与临床转化方面，该人造牙釉质材料目前正联合临床机构推进产业化落地与临床应用研究，其临床应用优势显著区别于传统牙科修复材料。传统氧化锆全瓷牙冠需要经过烧结、多次研磨修整等复杂流程，加工周期长达数天，且氧化锆材料硬度远高于天然牙，临床调磨难度极大，对技师与医生的操作要求极高；而人造牙釉质材料无需高温烧结，不仅大幅降低了加工成本，更可实现口腔椅旁快速加工，从口腔扫描、材料制备到最终粘结修复，可在 1 天内全部完成，彻底颠覆了传统牙冠修复的长周期流程。同时，该材料的力学性能与天然牙高度匹配，易于临床调磨修整，大幅降低了医生的操作难度，提升了诊疗效率，也显著减少了患者的就诊次数与时间成本。目前，该材料正全力推进三类医疗器械注册证的申报工作，核心目标是实现这种与天然牙成分、结构、性能最接近的牙科修复材料的临床普及，降低牙科修复的医疗成本，减轻患者的经济负担，让更多牙疾患者用上高性能的仿生牙科修复材料。

五、研究总结与未来展望

非晶材料领域兼具基础科学探索价值与成果转化潜力，是凝聚态物理与材料科学交叉领域的重要研究方向。针对无机非晶微纳米材料这一核心研究对象，研究团队经过十余年的持续攻关，建立了具有国际领先水平的可控合成方法体系，有效解决了非晶材料形貌、尺寸、组分难以精准调控的行业瓶颈。同时，团队明确了非晶材料局域结构、电子态与功能特性之间的关联，破解了能源存储、多相催化、生物医用等领域长期存在的科学难题，并在仿生非晶复合材料领域取得颠覆性突破，推动原创科研成果向民生临床领域转化。

展望未来，研究工作将持续聚焦非晶材料的基础研究与应用落地双主线。一方面，深入挖掘非晶无序体系的内在科学规律，推动非晶复合材料在航天、国防等高端领域的应用拓展；另一方面，加快人造牙釉质材料的临床转化步伐，推动高性能仿生牙科修复材料的普及，降低医疗成本、惠及广大牙疾患者。同时，团队将持续深耕无序材料研究领域，在无序结构中探寻有序规律，不断开拓非晶材料研究新方向，为该领域的发展贡献更多原创性成果。

作者简介：

郭林，北京航空航天大学教授、中国科学院院士。1985 年获东北师范大学理学学士学位，1992 年获吉林大学理学硕士学位，1997 年获北京理工大学工学博士学位。现任北京航空航天大学化学学院教授，仿生界面材料科学全国重点实验室副主任，基金委重大项目负责人、科技部重点研发计划首席科学家，享受国务院政府特殊津贴。长期从事无机非晶微纳材料的合成及特性研究，围绕国家在航天领域的重大需求，建立了系统的非晶微纳材料化学合成方法学及其构效关系理论。作为第一完成人获国家自然科学基金二等奖 1 项，获教育部自然科学一等奖、宝钢优秀教师奖、北京市优秀教师、北京市研究生优秀指导教师、全国优秀博士论文指导教师、全国优秀教师等荣誉。2007 年获国家杰出青年科学基金资助，2009 年入选百千万人才工程，2011 年受聘教育部“长江学者奖励计划”特聘教授，2025 年当选中国科学院院士。