

材料发展新范式：结构-功能一体化的 跨尺度协同设计*

尚炜翔^{1,2,3}, 霍肖燕¹, 李艳婷⁴, 黄雅荣⁴, 阮飞¹, 马雨威⁴, 王青春⁴, 包金小^{3,4*}

(1. 内蒙古科技大学 稀土产业学院, 内蒙古 包头 014010; 2. 内蒙古科技大学 冶金未来技术学院, 内蒙古 包头 014010; 3. 教育部轻稀土资源绿色提取与高效利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010; 4. 内蒙古科技大学 材料科学与工程学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 随着现代科技对材料性能要求的不断提高, 结构-功能一体化材料成为材料科学领域的重要发展方向。综述并分析了陶瓷材料在结构-功能协同设计方面的研究进展, 重点探讨了其在力学性能与光学性能协同优化、光致变色智能响应、光催化与电催化性能提升以及质子导电与能源存储等领域的应用。通过微观结构调控、元素掺杂、异质结设计等策略, 实现了材料在智能穿戴、能源转换与存储等领域的多功能集成与性能突破。最后, 综述展望了结构-功能一体化材料在人工智能辅助设计、跨尺度协同调控及智能系统构建等方面的未来发展趋势, 相关研究成果可直接支撑内蒙古白云鄂博稀土资源高值化利用, 并为“轻稀土绿色提取”教育部重点实验室在智能陶瓷领域的产业化提供理论依据与技术路径。

关键词: 陶瓷材料; 性能优化; 光电催化; 质子导体; 能源存储

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

文章编号: 2095-2295(2026)01-0001-14

DOI: 10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.01.001

A new paradigm of material development: cross-scale collaborative design of structural-functional integration

SHANG Weixiang^{1,2,3}, HUO Xiaoyan¹, LI Yanting⁴, HUANG Yarong⁴,

RUAN Fei¹, MA Yuwei⁴, WANG Qingchun⁴, BAO Jinxiao^{3,4*}

(1. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. School of Metallurgical Future Technology, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Baotou 014010, China; 4. School of Materials Science and Engineering, University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: With the continuous advancement of modern technology and the increasing demands on material performance, structure-function integrated materials have become an important development direction in the field of materials science. The research progress in the synergistic design of structure and function in ceramic materials is reviewed and analyzed, with emphasis placed on their applications in

* 基金项目: 国家自然科学基金(22402094); 内蒙古自治区自然科学基金(2023QN02009); 内蒙古自治区教育厅冶金工程一流学科科研专项项目(YLXKZX-NKD-047, YLXKZX-NKD-003); 内蒙古自治区教育厅科研经费(NMGWDRW2025-05); 内蒙古自治区高校创新研究团队(NMGIRT2215); 内蒙古高等学校碳达峰碳中和研究专项(STZX202202); 内蒙古自治区直属高校基本科研业务费(2023QNJS189)。

作者简介: 尚炜翔, 男, 博士, 讲师, E-mail: swx@imust.edu.cn

收稿日期: 2025-10-20

the synergistic optimization of mechanical and optical properties, photochromic intelligent response, enhancement of photocatalytic and electrocatalytic performance, as well as proton conduction and energy storage. Through strategies such as microstructural regulation, elemental doping, and heterojunction design, significant advancements have been achieved in the multifunctional integration and performance breakthroughs of these materials in fields such as smart wearables, energy conversion, and storage. Finally, the review outlines future development trends in the integration of structure and function in materials, particularly in areas such as AI-assisted design, cross-scale cooperative regulation, and the construction of intelligent systems. The relevant research findings can directly support the high-value utilization of rare earth resources in the Baiyun Obo region of Inner Mongolia and provide theoretical foundations and technical pathways for the industrialization of smart ceramics in the “Key Laboratory of Green Extraction and Comprehensive Utilization of Light Rare Earth Metals” of the Ministry of Education.

Key words: ceramic materials; performance optimization; photoelectrocatalysis; proton conductor; energy storage

随着第五代移动通信(5G)技术、智能穿戴设备与高端装饰领域的飞速发展,对新一代结构-功能一体结构陶瓷材料提出了高性能、高美观度乃至智能化响应的多重需求。氧化锆(ZrO_2)、氮化硅(Si_3N_4)等先进陶瓷虽具卓越综合性能,但其本征脆性与色彩单调性限制了市场应用。为此,研究者通过微观结构设计与第二相引入的策略在强化力学性能的同时,开发出基于尖晶石型或 β -氧化铝型等新型高温稳定色料,实现了色彩多样化与高稳定性^[1]。进一步,利用稀土氧化物(如 Er_2O_3 , Yb_2O_3)作为烧结助剂与着色剂,在 Si_3N_4 中同步优化力学性能与颜色^[2]。超越静态色彩,光致变色智能陶瓷通过精妙的缺陷工程(如氧空位调控)实现了可逆变色效应,并兼具高机械强度,标志着材料从被动结构件向智能响应元件的跨越^[3]。此外,稀土离子对(如 Yb^{3+}/Ho^{3+})共掺还可实现上转换/下转换发光的双模式调制,为多维信息编码和超高密度光存储提供了可能^[4]。

另一方面,随着全球能源需求持续增长及化石燃料消耗所带来的环境污染与气候变化问题日益严峻,开发清洁、可再生的能源替代技术,并有效治理现有工业与移动源排放的污染物,已成为21世纪人类社会面临的重挑战。在此背景下,氢能因其高能量密度、无污染排放及可持续制备潜力被视为理想的清洁能源载体;直接甲醇燃料电池则作为一种高效的能源转换装置,在便携式与固定式动力领域展现出广阔的前景。同时,氮氧化物等主要大气污染物的高效精净化技术对于改善空气质量至关重要。尽管技术路径各异,但这些应用的核心均依赖于高性能催化材料的开发,在其原子、纳米与微观结构层面的设计策略呈现出深刻的共通性。例如,在光催化水分解制氢领域,研究集中于通过元素掺杂、构建异质结以及负载非贵金属助催化剂等策略,以拓宽光吸收范围、促进电荷分离并加速表面反应

动力学^[5-7];在直接甲醇燃料电池的阳极电氧化方向,则通过Pt-M合金化与新型碳载体工程协同调控d带中心、强化金属-载体相互作用,以提升催化活性和抗中毒能力;在 NH_3 -SCR脱硝领域,通过引入Sn等第三组分增强Ce-Ti催化剂的Lewis酸性^[8],或利用稀土Ce掺杂调控铜基分子筛中铜离子的落位与电子态,以优化低温活性和水热稳定性^[9]。

与此同时,面对能源转型与可持续发展的迫切需求,发展高效、清洁的能源转换与存储技术已成为科学研究与产业应用的核心议题。其中,质子导体陶瓷与超级电容器分别作为中高温电化学器件和柔性电子设备的关键材料,展现出广阔前景。质子导体(如 $CaHfO_3$, $BaZrO_3$)通过B位低价态阳离子掺杂(如In、Sc、Y)引入氧空位,进而在水氛中形成质子载体,实现高效质子迁移,其性能依赖于掺杂元素的电负性、离子半径等本征性质^[10-11];而超级电容器,特别是全固态柔性器件,则依赖碳基材料的多级孔结构设计与杂原子掺杂(如氮、硫共掺杂),以增大有效比表面积并引入赝电容,显著提升质量比电容和循环稳定性^[12]。近年来,激光诱导石墨烯等技术更实现了图案化、柔性石墨烯电极的原位杂原子共掺杂,极大推动了可穿戴储能器件的发展^[13]。

然而,随着功能需求不断叠加,陶瓷材料在力学、光学、催化与导电等多性能协同中也暴露出显著拮抗瓶颈:(1)在保证结构强度的同时实现智能响应。(2)在提升催化活性的同时维持材料稳定性。(3)增强导电或储能性能的同时兼顾化学稳定性与器件柔性。这些问题成为推动陶瓷材料向“结构-功能一体化”演进过程中亟需突破的核心挑战。破解上述性能权衡难题,亟需依托资源禀赋与产业基础的协同支撑。内蒙古拥有全球储量最大的稀土矿床——白云鄂博矿,稀土储量占全国83.7%、全球37.8%,为稀土掺杂陶瓷、光致变色材料、质子导体

及催化材料提供了坚实原料保障。与此同时,内蒙古新能源装机容量突破 1.35 亿 kwh,位居全国首位,已形成“风光氢储”4 大产业集群,为结构-功能一体化材料在能源转换与存储等真实应用场景中提供了广阔测试平台与转化空间。因此,立足稀土资源与新能源产业双重优势,推动跨尺度协同设计与应用示范,将成为实现陶瓷材料多性能协同与功能集成的重要路径^[14]。

综上所述,从多功能结构陶瓷、能源催化到电化学储能,这些跨领域的研究共同凸显了通过化学掺杂、缺陷工程、微观结构调控与多组分协同设计以实现材料性能优化与功能集成的核心科学主线,推动了材料科学向高性能化、智能化与集成化的前沿不断发展。

1 结构-功能一体化陶瓷:从静态着色到动态智能响应

随着科学技术的发展,应运而生的先进陶瓷是为满足现代科技发展的需要而开发的各种新型陶瓷的总称,可分为结构陶瓷与功能陶瓷 2 大类。近年来,彩色陶瓷在消费电子和智能穿戴等领域应用广泛,对其性能要求已不仅限于美观均匀的颜色,更需具备高硬度、高韧性等优异机械性能,并进一步向光致变色等智能响应功能发展。单一的结构陶瓷或功能陶瓷往往无法满足日益增长的技术发展需求,不断探索将结构陶瓷与功能陶瓷的优势特性相结合的先进陶瓷是目前研究的一个重要方向。针对于目前稀土彩色陶瓷的发展现状,基于光致变色功能陶瓷的独特变色性能,将彩色结构陶瓷的力学性能与功能陶瓷的光致变色特性相结合,研究开发具有光致变色效应的稀土彩色陶瓷,对于稀土彩色陶瓷的未来发展具有重要的理论研究意义与市场应用前景。

1.1 力学性能与静态着色协同优化

实现彩色陶瓷的实际应用,关键在于协同优化其着色能力与力学性能。以蓝色陶瓷为例,研究提出了两种互补策略:其一为第二相复合强化,即将镍铝尖晶石(NiAl_2O_4)作为第二相引入高韧性的 12Ce-TZP 陶瓷中,成功制备蓝色双相氧化锆。 NiAl_2O_4 在晶界处析出,有效抑制晶粒生长,细化微观结构。得益于尖晶石的高硬度及细晶强化效应,陶瓷的维氏硬度显著提升至 12.4 GPa。在 20% 掺杂量下,材料实现从浅黄到蓝色的颜色转变,并具备最佳综合性能,证明了通过第二相引入协同优化力

学与光学性能的可行性^[1]。WANG 等^[15]通过引入 Co/Ni 掺杂的 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 色料作为第二相在实现氧化锆陶瓷着色的同时,利用其弥散强化作用提升了材料力学性能。该色料热稳定性高,与基体相容性好,有效细化晶粒、阻碍位错运动,使蓝色陶瓷在保持鲜艳色彩的同时,硬度得到协同优化,展现了“色彩-结构一体化”的复合设计优势。

其二为离子掺杂致密化与着色。针对六铝酸钙(CA_6)陶瓷存在高孔隙率的问题,研究通过引入 Ni^{2+} 和 Ti^{4+} 离子共掺杂,成功制备出结构致密的蓝色 CA_6 陶瓷。 Ni^{2+} 取代四面体位中的 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 取代八面体位的 Al^{3+} ,此过程引入的杂质能级使材料对 600~650 nm 波段的黄橙光产生选择性吸收,从而呈现蓝色。离子掺杂不仅实现了着色,还显著促进烧结致密化与晶粒生长,有效降低孔隙率,使硬度提升至 8.6 GPa,韧性提高至 $6.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,为开发无钴、环境友好型蓝色陶瓷提供了思路^[16]。

现有研究在环保着色方面也取得了显著进展。例如,在黑色氧化锆陶瓷制备中,DING 等^[17]采用 NiAl_2O_4 、 NiTiO_3 、 Fe_2O_3 等无毒、低成本着色剂,通过固相法在低于 1450 °C 下烧结,成功制得颜色均匀、反射率低于 10% 的黑色陶瓷,其最佳力学性能达 12.6 GPa。LV 等^[18]采用 TiO_2 作为环保低成本着色剂,成功制备出颜色均匀、反射率低的深黑色陶瓷,避免了多相掺杂带来的力学性能恶化。此外,利用高温还原法可实现氧化锆的红色着色与力学增强,Ce 掺杂的氧化锆陶瓷通过高温氢气还原处理,不仅成功获得鲜艳红色,还通过 Ce^{3+} 与氧空位形成的色心调控吸收边,使断裂韧性显著提升,实现了色彩饱和度与力学性能的协同优化^[19]。另有研究利用稀土氧化物(如 Y_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3)对 Si_3N_4 陶瓷进行掺杂,不仅实现了灰、白、绿、红褐、粉等多种颜色的调控,还通过形成稀土元素富集的空心结构、促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒生长及引入位错强化,进而有效提升材料的力学性能(弯曲强度 852.7 MPa,断裂韧性 $11.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[2]。此外与稀土氧化物的双重作用,调整 $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 比例可形成双峰结构,同时获得高弯曲强度(785 MPa)和断裂韧性($9.26 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。 Eu_2O_3 的添加诱导了颜色从灰色转变到黄绿色,通过促进大长径比 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的形成,实现了高断裂韧性($11.93 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。晶粒的拔出、桥接和偏移是主要的增韧机制^[20-22]。进一步通过液相添加剂预混合与煅烧工艺,减少硝酸盐添加剂水解导致的粉末

团聚,使 Si_3N_4 陶瓷获得更均匀的微观结构,从而将力学性能提升至更高水平(弯曲强度1 033 MPa,断裂韧性 $10.65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度 $15.36 \pm 0.08 \text{ GPa}$)。其增强机制主要归因于稀土离子 Er^{3+} 在晶界处的均匀分布,从机理上看, Er^{3+} 在晶界处的偏析产生了两方面的关键作用:其一,它作为晶界钉扎点,有效抑制了晶界迁移和晶粒异常长大,通过细晶强化机制同时提升了材料的强度与韧性;其二, Er^{3+} 引入的局域应变场改变了裂纹扩展路径,促进了裂纹偏转与桥接等增韧行为。与此同时,均匀分布的 Er^{3+} 作为着色中心,其4f电子层的跃迁赋予了陶瓷粉红色调。这种“晶界工程”策略,巧妙地利用了稀土离子在微观结构中的同一位点,同时承担“结构强化元”与“光学发色团”的双重功能,从而在原子尺度上实现了力学与光学性能的协同,而非简单的性能叠加^[23]。

在紫色陶瓷方面,研究采用了一系列创新方法提升其力学性能与颜色稳定性。针对钽铌酸盐紫色陶瓷韧性极低的问题,通过将其与高韧性的3Y-TZP复合,在80%的钇稳定氧化锆(3YSZ)添加量及 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结条件下,复合陶瓷的断裂韧性达到 $8.15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,约为单相钽铌酸盐的两倍;维氏硬度提升至 12.93 GPa ,增幅达88%。其增强机制主要源于3YSZ的引入细化了晶粒并诱发相变增韧效应^[24]。进一步引入3Y- Al_2O_3 ,钽铌酸盐复合陶瓷的硬度和韧性可进一步提升至 20.56 GPa 与 $9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,系统验证了“复相增韧”是解决脆性发色相力学性能不足的普适性策略^[25]。

研究还识别出着色与力学性能之间的博弈关系,强调需通过优化稳定剂与着色剂配比以实现最佳平衡。在 Nd_2O_3 着色的紫色氧化锆陶瓷研究中发现,随 Nd_2O_3 含量增加,颜色加深,但会对力学性能产生不利影响。因此,精确调控稳定剂(如 Y_2O_3)与着色剂的配比,是寻求颜色与力学性能最佳平衡点的关键^[26]。

1.2 光致变色智能陶瓷的突破与引领

在静态着色基础上,光致变色智能陶瓷领域取得重要突破,推动彩色陶瓷向动态智能响应方向发展。研究选取本征高硬度的新型基质材料 $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$,并通过稀土离子掺杂,实现了力学性能与智能光学功能的集成。

采用 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ 陶瓷,在实现颜色调控(浅咖色→浅紫色)与力学增强(硬度 16.53 GPa)

的同时,还在 365 nm 紫外光照射与 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理交替刺激下,呈现可逆的“浅紫-深紫”颜色转变,最高光致变色对比度达21.1%,且响应快(5 s)、循环稳定性好,展现出智能结构与功能一体化设计的潜力。机理研究表明,此现象源于材料本征氧空位捕获电子形成的 F^+ 色心与外赋 Nb^{5+} 还原为 Nb^{4+} 共同作用^[3]。类似地,WEN等^[27]采用 Er^{3+} 作为掺杂离子,同样在 $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ 基质中实现了光致变色效应(浅咖色-深棕色,对比度20.1%)与优异力学性能(硬度 15.88 GPa ,韧性 $4.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。此外,该材料还展现出光致发光特性及基于光致变色反应的荧光调制功能,最高荧光调制率达62%,标志着研究从单一变色迈向“力学-光学-发光多功能一体化”的设计新高度。

气压烧结的 Si_3N_4 常呈现灰色,由于在还原性烧结气氛中, Si^{4+} 被部分还原为 Si^0 形金属硅纳米沉淀,并作为色心导致宽谱吸收。该过程受温度、氮气压力和孔隙率调控^[28-29]。通过第一性原理计算和实验验证,在 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中掺杂特定元素可以引入杂质能级,显著改变其光学带隙,为实现光致变色或特定颜色奠定基础^[30]。在 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 单晶中引入 Al^{3+} 和 O_2^- 杂质,可以产生对应于蓝光LED发射能量(2.62 eV)的吸收能级,实现颜色从无色到有色的转变^[31]。理论计算表明,Eu的4f轨道能使 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的带隙急剧减小至0.209 eV,并在可见光区产生吸收峰。实验成功制备出从灰色变为淡黄色的Eu掺杂 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷,证明了通过能带工程设计彩色陶瓷的可行性^[21,30]。

其他研究在光致变色材料体系开发上也取得系列进展。例如, Sr_2SnO_4 体系可在 280 nm 紫外光触发下实现可逆光致变色,经 480 nm 可见光漂白后仍保持 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 特征的上/下转换发射;其下转换发光通道开关比达50.41%,在氧化物陶瓷中实现了“颜色-发光”同步调制^[4]。进一步引入 $\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 共掺杂,可在同一缺陷陷阱能级框架内兼容光激励发光(PSL)、热激励发光(TSL)与光致变色(PC),构建以PSL为写入信号、上转换发射为自参考基准的新型光存储方案,有效抑制信号误码^[32]。 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4 : x\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 的PC、PSL和TSL机理示意图,如图1所示。缺陷化学调控的普适性在 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (NBN)基片中再次得到验证: $\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂的NBN材料在不同气氛(空气、 O_2 、 N_2)中烧结后,由于Bi、Na元素挥发引入的缺陷与陷阱,表现出多色发光

(红-绿)与多模式(上转换/下转换)发光行为;在 N_2 中烧结时,其上转换与下转换发射强度均显著降低。此外,基于该光致变色 NBN 材料的各种显示模式均能良好实现,具备快速响应与优良抗疲劳性^[33]。另有研究发现,在 $Ba_3MgSi_2O_8:0.25\% Dy^{3+}$ 中通过控制烧结环境与离子掺杂浓度,在还原气氛中诱导产生氧空位缺陷,可实现优异光响应特性,获得高达 80.7% 的光致变色对比度,适用于手写显示系统^[34]。 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 陶瓷在可见光照射下表现出

长寿命、快速切换的光致变色行为(红外光 5 s 擦除),光致变色过程诱导的氧空位显著增强了 O_2 与 H_2O 的吸附,使光压电协同催化降解四环素的速率提升至 $0.618 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$,并在 5 次循环后保持稳定^[35]。上述工作共同揭示,通过稀土离子能级与缺陷陷阱深度的协同设计,可在单一陶瓷基质中集成发光调制、光信息存储与可视化显示功能,为多模光子器件的片上集成奠定材料基础。

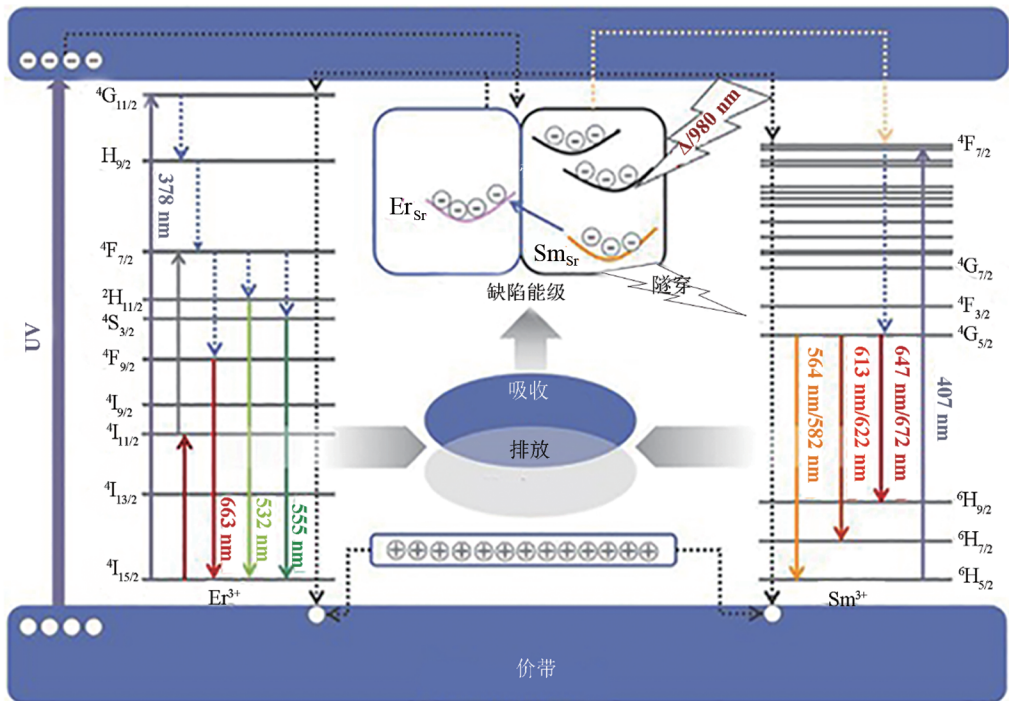


图 1 $Sr_2SnO_4:xEr^{3+}/Sm^{3+}$ 的 PC、PSL 和 TSL 机理示意图^[32]

Fig. 1 Schematic illustration of the PC, PSL and TSL mechanisms in $Sr_2SnO_4:xEr^{3+}/Sm^{3+}$ ^[32]

这些研究极大丰富了光致变色材料体系与应用场景。相关工作的突出优势在于始终以高力学性能为基石,选择在 $Zr_6Nb_2O_{17}$ 等高硬度基质上构建智能功能,确保材料在智能穿戴等实际应用中的机械可靠性,展现从基体选择到功能集成全链条的创新设计理念。

2 催化材料:从精准结构调控到机制创新

随着全球能源危机与环境问题加剧,寻找清洁、可再生能源成为科研领域重要方向。光催化氢演化技术利用光能驱动化学反应,在不使用化石燃料的

情况下产生氢气,兼具环保与高效特性。实现高效光催化氢演化的关键在于材料的选择与设计。众多研究探讨了不同材料组合、掺杂策略和结构设计方法,以期提高光催化效率,实现催化活性与稳定性的协同提升。相关研究深入聚焦于对经典半导体(如 CdS)的电子结构与界面过程进行精准调控,实现光生电荷分离效率的阶跃式提升。此外,我国能源消费结构主要以煤炭为主,各地针对氮氧化物排放标准日益严苛。虽然我国新能源产业在政策扶持以及科学界的努力下发展迅速,但以自然化石能源为主的生产模式短期内是不可替代的, NO_x 的排放形式依旧严峻。因此,为了人类与大自然的可持续发展,

氮氧化物的有效去除也具有非常重要的现实意义。

2.1 光催化材料

2.1.1 元素掺杂策略:调控能带结构与电荷分离

元素掺杂是优化半导体光催化剂能带结构和电子性质的有效手段。通过引入特定金属或非金属元素,可在半导体晶格中形成掺杂能级,从而窄化带隙、扩展可见光吸收范围,并促进光生电荷的有效分离。

研究提出了“体内掺杂-表面修饰”协同策略,通过两步热处理与化学还原法成功合成 Ni_2P 修饰的 Ni 掺杂 CdS 纳米球 ($\text{Ni}_2\text{P}@ \text{CdS-Ni}$)。 Ni^{2+} 掺杂在 CdS 导带底引入缺陷能级,有效窄化其带隙,拓宽可见光吸收范围。更重要的是,表面紧密负载的 Ni_2P 助催化剂极大促进光生电子从 CdS 体内抽出与界面迁移,显著抑制电荷复合。最优样品 (3.7% $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{CdS-Ni-3}$) 在可见光 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 下的产氢速率高达 $176.6 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 该协同效应使产氢速率达到纯 CdS 的 63 倍,凸显能带调控与界面电荷传输协同优化的强大潜力^[5]。

为深入揭示微观结构对性能的影响机制,后续研究通过逐步组装法构建了具有 Ni 定向掺杂并与 P 靶向连接的 CdS 结构 (CdSV-Ni-P), 实现 Ni 阳离子精确占据 S 空位并与 P 离子形成定向化学键。该原子级精确的“锚定”结构有效加速电子传输,降低电荷复合效率。DFT 计算证明,此结构不仅创造更优电子传输通道,还显著削弱反应中间体 S-H 吸附能,降低氢析出反应能垒。研究综合利用 UV-Vis DRS、VB-XPS 等多种表征手段,全面分析材料的科学与化学性质,展示通过理论计算指导原子级结构设计实现性能突破的先进理念^[36]。

其他研究也印证了元素掺杂的有效性。在 Fe 掺杂 BiOCl 的研究中, Fe^{3+} 不仅扩展材料对可见光的吸收范围,还充当“电子传递桥”,促进电子从 BiOCl 向 N_2 分子转移,显著提升光催化固氮性能。在 Fe 掺杂 BiOCl 的研究中, Fe^{3+} 不仅扩展材料对可见光的吸收范围,还充当“电子传递桥”,促进电子从 BiOCl 向 N_2 分子转移,显著提升光催化固氮性能。在降解左氧氟沙星 (LVX) 应用中, Fe-BiOCl 在 LED 光照射下表现出高达 95% 的降解效率,并具良好循环稳定性。DFT 计算证实, Fe 掺杂调整了导带位置,同时增强可见光吸收与电荷分离能力^[37]。

2.1.2 异质结设计:构建多通道电荷转移路径

异质结能通过界面内建电场驱动光生载流子的

空间分离,是提升光催化效率的核心策略之一。特别是三元异质结,如图 2 所示,通过多元组分协同作用,可实现更高效电荷分离和反应位点暴露。

1) 多元异质结

为实现光生电荷的最大化利用,研究构建了 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co}_2\text{P}$ 三元异质结。通过 UPS 和功函数测试揭示了其能带结构和界面能带弯曲行为。该结构实现从 CdS 向 TiO_2 和 Co_2P 的双通道电子转移路径,显著提升电荷分离效率,增加参与表面反应的载流子浓度,使其产氢性能较二元体系提升一倍^[38]。

类似地,其他研究通过两步水热法成功构建了具有紧密界面接触的 $\text{Ti}_3\text{C}_3/\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 三元异质结。 SrTiO_3 的引入显著增强材料的光吸收能力与载流子分离效率,优化后的 5% SrTiO_3 掺杂样品 (5MTS) 产氢速率高达 $14\ 322.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 达 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 二元复合材料的 10.6 倍^[39]。另有研究通过两步静电自组装构建了 $\text{NiO}/\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{S}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 三元异质结,其独特的双向载流子通道由 S 型异质结 (NiO/CMS) 和肖特基结 (CMS/TCT) 共同构成,实现光生载流子的高效空间分离与定向富集。该工作通过 in-situ ESR、KPFM 和 DFT 模拟等手段,揭示了界面双向载流子传输通道的存在,为多元异质结的理性设计提供了理论依据^[7]。

2) S 型异质结

S 型异质结策略在光解水制氢中的应用潜力通过零维/二维 (0D/2D) 复合材料体系得到进一步诠释。例如,通过室温水解使氮掺杂的 N-CeO_{2-x} 均匀锚定于 ZnIn_2S_4 纳米片表面。氮掺杂诱导产生的氧空位与 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原对协同作用,降低材料的导带位置。在界面内建电场驱动下,电子从 ZnIn_2S_4 向 N-CeO_{2-x} 定向迁移,使该体系同时具备热力学上的深还原能力与动力学上的快速电荷分离特征^[40]。类似地, ZnCdS 与 NiAl 层状双氢氧化物通过溶液静电自组装形成紧密界面,其能带结构由传统的 II 型转变为 S 型。该转变促使空穴富集于 NiAl LDH 的价带,而电子滞留于 ZnCdS 的导带,从而有效清除复合中心。在最优比例下,该异质结的产氢活性相较于单一 ZnCdS 和 NiAl LDH 组分分别提高 7 倍与 130 倍,且在 20 h 循环测试中未观察到明显活性衰减。上述研究一致表明,通过精确匹配能带弯曲方向与界面缺陷化学,可在温和条件下实现高效、稳定且具备规模化潜力的可见光驱动产氢^[41]。

3) 晶界工程与掺杂协同的异质结设计

晶界工程与元素掺杂的协同效应在构建高性能异质结中展现出独特优势。例如,研究通过以 Cu/Zn-ZIF-8 为前驱体的水热法制备了具有丰富晶界结构的 Cu 掺杂 ZnS/ZnCdS 异质结。Cu 的均匀掺杂不

仅增强光吸收,还通过调控 d 带中心优化氢吸附自由能。该异质结的产氢速率达 $2\ 920\ \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。该工作强调了晶界工程与原位掺杂在缩短电荷传输路径、优化材料本征电子结构方面的关键作用^[6]。

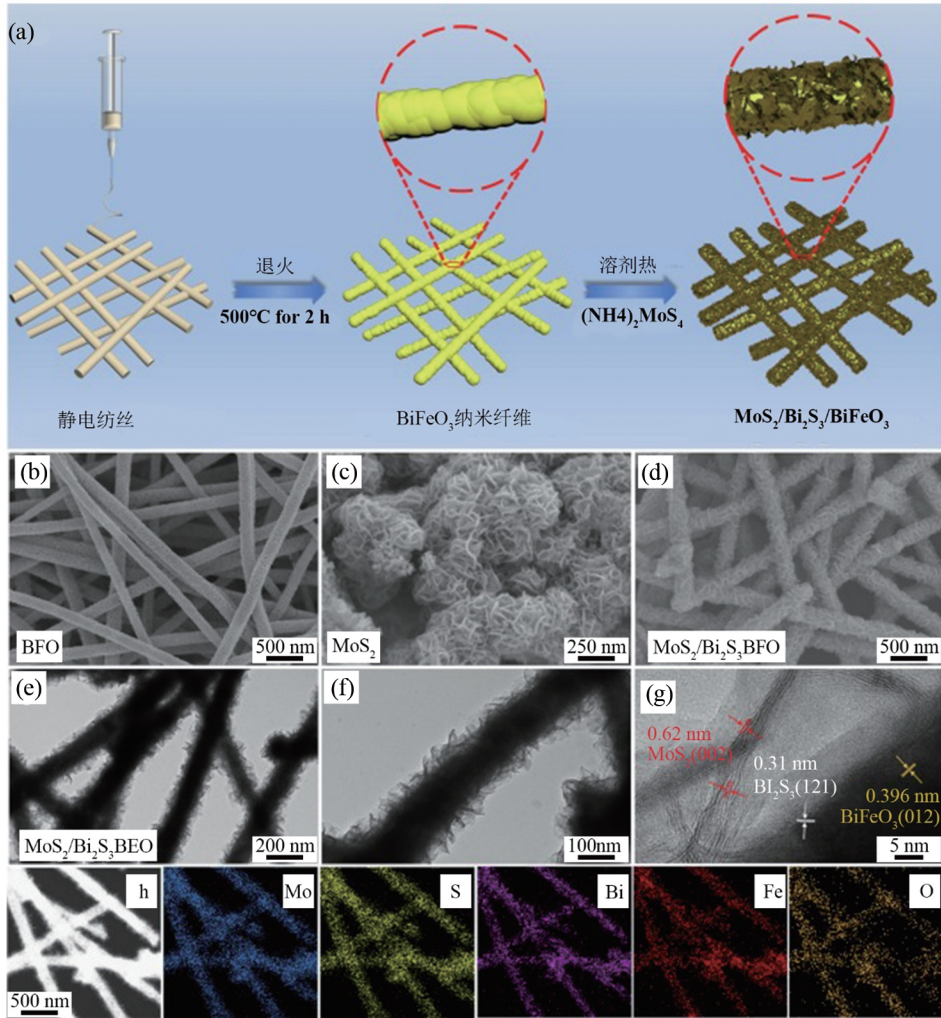


图2 三元异质结构示意图^[42]

Fig.2 Schematic diagram of the ternary heterostructure^[42]

2.2 电催化材料

光催化材料通过光子能量驱动反应,而电催化材料则依赖外部电场调控电子转移路径,进而实现高效能源转化。直接甲醇燃料电池等能源转换技术的广泛应用,在很大程度上受制于电催化剂(如铂)的活性、稳定性及抗中毒能力。为解决这些瓶颈,研究者们从两个基本维度出发进行材料设计:一是在原子/纳米尺度上精准调控活性位点的电子结构与空间分布;二是在介观/宏观尺度上构建优化的微观

结构以促进传质与电子传输。

2.2.1 活性位点设计

1) 载体功能化锚定与电子效应

载体在催化剂中的作用远不止于提供物理支撑,其表面化学性质更能通过精准的锚定与电子效应,深刻影响活性位的微观状态与催化性能。这一机制在多项研究中得到印证:例如,在 Pt 基催化剂体系中,一方面,富含羟基、羰基等氧功能团的石墨烯载体,不仅能作为锚定点有效细化并分散 Pt 纳米

颗粒,更能通过电子相互作用诱导 Pt 的 d 带中心下移,从而显著削弱其对 CO 中间体的吸附,增强抗中毒能力 (Pt-fCeO₂/G 体系)^[43]。另一方面,LIANG 等^[44]引入氮物种(如 g-C₃N₄)也被证明是调控载体表面性质的有效策略。其提供的吡啶氮与吡咯氮同样强化了 Pt 与载体间的相互作用,促进了 Pt 的分散与还原,并优化了甲醇氧化活性(Pt/20% g-C₃N₄-CNS 体系)。然而,后者研究也警示,过量的 g-C₃N₄ 会因牺牲导电性而导致性能下降,这凸显了载体修饰中平衡各种性质的“度”的重要性。综上所述,无论是氧功能团还是氮物种,它们都体现了通过理性设计载体表面化学来优化催化剂性能的巨大潜力。

2) 合金化与缺陷工程协同

超越单一金属,通过构筑合金和缺陷,能够实现活性位点电子结构的深度优化。

在 Pt-Cu@CeO₂/MWCNTs 催化剂中,研究者巧妙地结合了 PtCu 合金与 CeO₂ 中的氧空位,实现了活性与稳定性的协同提升。其核心机制在于界面处的“电子调控”与“动态自清洁”双重效应:一方面,电子在 CeO₂、Pt 和 Cu 之间发生转移(路径为 CeO₂→Pt→Cu),使 Pt 的 d 带中心适度下移,将其对 CO 中间体的吸附能优化至“火山型”关系顶点,从而在维持高活性的同时显著抗中毒;另一方面,CeO₂ 表面的氧空位可周期性再生,能优先活化水分子以氧化清除 Pt 表面的毒化物种。二者协同,共同构建了一个兼具优化吸附与自我修复能力的高效催化系统。这种氧空位锚定与合金 d 带中心调控的“双增强效应”,如图 3 所示,使得该催化剂的质谱活性达到商业 Pt/C 的 3.7 倍,并具备卓越的稳定性^[45]。

2.2.2 微观结构调控

优化的活性位点需要置于一个理想的宏观环境中才能发挥最大效能,微观结构的设计至关重要。为实现高效的催化过程,结构工程提供了多种行之有效的路径:在活性位点设计中,纳米限域策略可同步优化分散度、电子结构与稳定性。Mu 等^[8]通过纳米限域策略,如将 Ce、Sn 活性中心限域于高度有序的介孔 TiO₂ 框架中,可实现活性位点的高分散、优化电子结构并增强抗中毒能力,从而显著提升低温催化性能。而在电极构筑中,三维导电网络则能显著提升传导能力与反应效率,三维碳纳米片载体凭借其高比表面积、优异的电子/离子传导能力及表面官能团,有效促进了 Pt 纳米颗粒的均匀分布与反应传质,展现出高活性和抗中毒性^[46]。这些研究共

同表明,从介孔限域到三维网络的结构工程,是实现高效催化过程的重要路径。

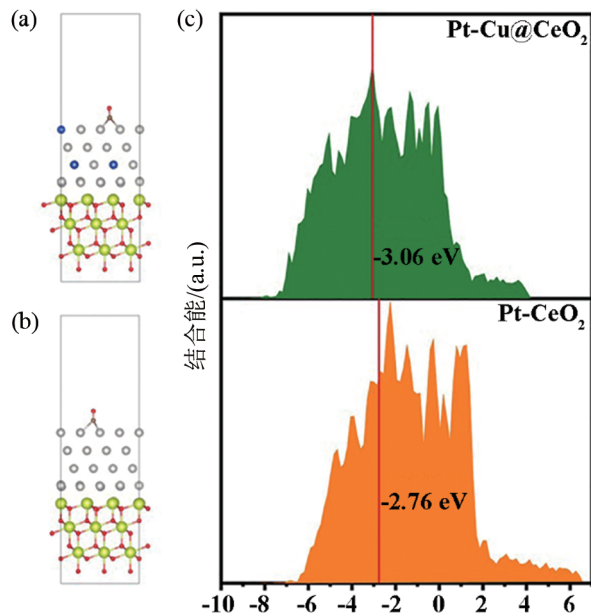


图 3 (a)Pt-Cu@CeO₂ 及 (b)Pt-CeO₂ 的理论模型结构;(c) d 带中心^[45]。

Fig. 3 (a) Theoretical model structures of Pt-Cu@CeO₂ and (b)Pt-CeO₂; (c) d-band center^[45]。

2.3 低温 NH₃-SCR 催化剂

2.3.1 催化剂活性位点设计与载体工程

通过引入第二种或第三种金属元素构建协同体系,是优化催化剂本征活性的关键。其核心在于平衡氧化还原能力与表面酸性。例如,Ce 基协同体系(如 Ce-Sn、Mo-CePO₄)通过组分间的电子相互作用,显著增加了活性 Ce³⁺ 与表面吸附氧浓度^[47-48];而多元复合体系(如 Co-Mn-Sm)则通过金属离子间的快速氧化还原循环,维持了表面高价态活性物种,从而在 100~200 °C 的低温区间实现超过 90% 的 NO_x 转化率^[49]。近年来,金属氧化物-沸石耦合催化剂体系展现出良好的低温协同效应。例如,CeZrO_x 与 Cu/SSZ-13 通过机械混合构建的耦合催化剂,利用 CeZrO_x 在低温下高效氧化 NO 生成 HONO 物种,后者迁移至沸石表面与 Brønsted 酸位吸附的 NH₃ 反应生成易分解的 NH₄NO₂,显著提升了 150 °C 下的 NO_x 转化率,并有效缓解了 Cu 物种低温氧化能力不足的限制^[50]。Fe 修饰的高效 NH₃-SCR 催化剂在 450 °C 时 NO_x 转化率高达 86% (未改性精矿为

19%),通过 Fe-Ce 协同作用,促使活性组分 Ce^{3+} 占比提升至 36.9% 且 Fe 以 Fe^{2+} (占比 55.8%) 为主导,同时催化剂比表面积显著增大至 $30.7 \text{ m}^2/\text{g}$ (原始样为 $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$),提供了丰富的反应位点与气体扩散通道^[51]。

载体对活性组分的分散、稳定及反应传质至关重要。多级孔道结构(如宏-介孔 H-Sn/CeO₂)能显著增大比表面积,暴露更多活性位点,为反应物扩散提供便利通道^[52]。而小孔沸石分子筛(如 Cu-SSZ-13)则因其规整的孔道和适宜的酸性,展现出卓越的低温和水热稳定性,其性能关键在于活性离子(如 Cu^{2+})在晶体结构中的精准落位^[53]。特别地,通过调控沸石骨架中铝的分布可有效优化活性 Cu 物种的形成。例如,采用 K^+ 作为无机结构导向剂合成的 SSZ-39(SSZ-39-K),成功将更多铝富集于八元环中,促进了高活性 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+ - \text{Z}$ 物种的生成,使 Cu-SSZ-39-K 在 $150 \sim 225 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间表现出近乎传统催化剂两倍的 NO_x 转化效率,同时保持了优异的

水热稳定性^[54]。

2.3.2 稳定性强化与反应机理调控

针对实际烟气中的 H_2O 与 SO_2 , 稀土元素(如 Sm, Tm)修饰是提升耐久性的有效策略^[55]。其作用主要体现在:一方面,通过构建电子循环(如 $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 与 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$),抑制 SO_2 的吸附与氧化,从源头增强抗硫性^[56];另一方面,通过稳定活性中心与载体骨架(如 Ce 稳定 Cu-SAPO-18 中的 Cu^{2+}),显著提升催化剂的水热稳定性^[9]。

深入理解反应路径是优化催化剂选择性的基础。研究表明, E-R 和 L-H 机制常在不同催化剂上并存,且主导机制受组分与温度影响^[57]。此外,对于副产物(如 HCN、 N_2O)的控制也需从机理层面入手,如图 4 所示, Mn-Co 氧化物上负载 HCHO 的 NH_3 -SCR 催化路径设想。通过调控催化剂表面性质,将副产物 HCN 催化水解为 NH_3 并重新投入 SCR 循环,实现污染物的协同控制^[58]。

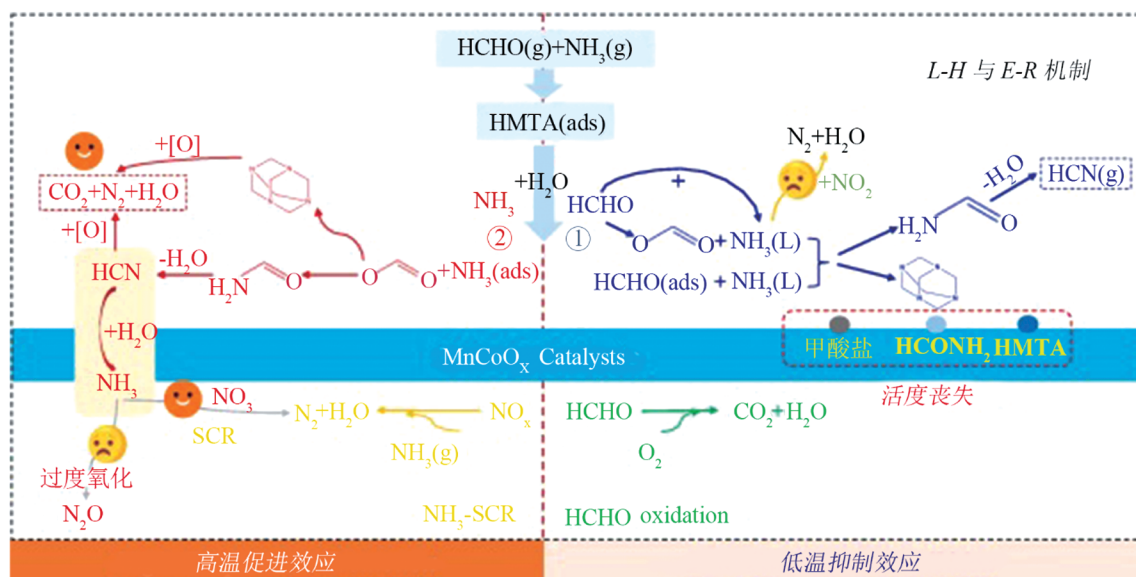


图 4 Mn-Co 氧化物上负载 HCHO 的 NH_3 -SCR 催化路径设想^[58]

Fig. 4 Proposed reaction pathway for NH_3 -SCR of HCHO over Mn-Co oxides^[58]

3 能源材料:从质子传输机制革新到高性能器件构建

在能源科学与技术持续发展的背景下,质子导体作为关键功能材料日益受到广泛关注。该类材料能够在中至高温条件下实现质子的高效传导,为新

一代能源转换与存储技术(如质子陶瓷燃料电池)提供核心材料基础,其性能直接决定器件的能量效率与稳定性。

3.1 掺杂质子导体的研究

CaZrO_3 是最早被发现具有高温质子导电性的钙钛矿材料之一。针对钙钛矿型质子导体(如

CaHfO₃、CaZrO₃、BaZrO₃、BaHfO₃)的掺杂改性研究取得系统性进展。研究表明,在掺杂的CaHf_{1-x}In_xO_{3-δ}体系在 $x = 0.1$ 时表现出最优导电性(7.04×10^{-3} S/cm@800 °C),并在800 °C时质子迁移数达到0.50^[10];Sc掺杂的CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-δ}在 $x = 0.18$ 时电导率最高,质子为主要载流子,但在高温下空穴导电贡献增强^[59];而Yb、Tm等稀土掺杂体系中,Yb掺杂CaZrO₃在 $x = 0.05$ 时取得最优电导率(1.28×10^{-3} S/cm),Tm掺杂材料则在温度低于1 073 K时以质子导电为主^[60-61]。Y₂O₃掺杂对CaHf_{1-x}Y_xO_{3-δ}材料的电导率具有显著影响:电导率随掺杂量增加呈现先升高后降低的趋势。在973 ~ 1 173 K温度区间内,质子是主要导电载流子;而当温度升至1 273 ~ 1 373 K时,在富氧氛围中空穴导电占主导地位,在富水蒸气氛围中则氧空位成为主要导电载体^[62]。类似地,Al³⁺掺杂的CaHfO₃也表现出良好质子导电性,尤其在温度低于1 173 K时以质子传导为主,高于此温度则空穴或氧空位导电机制贡献增大,拓宽其高温应用前景^[63]。通过Sn元素掺杂,如:BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-δ}体系,显著增强了材料对H₂O和CO₂环境的化学稳定性^[64]。在BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.15}Gd_{0.05}Cu_xO_{3-δ}中,适量的Cu掺杂($x = 0.02$)能够有效提高材料的烧结密度与质子迁移数,使其非常适用于低温工作的质子导体燃料电池^[65]。通过第一性原理计算发现,Ga掺杂可提高BaHfO₃的化学稳定性,而La掺杂则显著提升其质子导电性。这表明在共掺杂设计中,BaHfO₃具有较大潜力实现稳定性与导电性的平衡^[11]。

然而,质子导体的掺杂设计远非“引入氧空位”如此简单,其核心挑战在于克服“高质子浓度”与“快质子迁移”之间的内在拮抗关系。例如,在Er³⁺掺杂CaHfO₃研究中,Er³⁺在引入氧空位(质子载体来源)的同时,其自身与质子之间存在强烈的库仑吸引力,会形成稳定的缺陷缔合体。此缔合体如同“质子陷阱”,将质子束缚在掺杂剂周围,严重阻碍其长程迁移。随Er³⁺含量增加,质子浓度上升,但迁移率急剧下降,导致总电导率不升反降。这一现象揭示了理性掺杂的关键:掺杂剂的选择需结合理论计算进行理性设计^[66]。Sc的引入可有效促进质子缺陷的形成并降低质子迁移能垒。研究发现,在立方钙钛矿氧化物如BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-δ}和BaTi_{1-x}Sc_xO_{3-δ}中,高浓度Sc掺杂(≥70 at.%)不仅显著提升质子浓度,更通过形成连续的ScO₆八面体

网络构建了高效的质子传导路径。与此同时,带正电的氧空位向受主杂质聚集,能够抑制其对质子的捕获作用,从而对长程质子传输产生积极影响,使得材料在300 °C下质子电导率突破0.01 S/cm^[67]。对掺杂行为的理解,已从单纯的体相调控,发展到对晶界微结构的主动设计。在掺杂质子导体中,晶界的空间电荷效应一直是制约质子电导率的关键瓶颈。但最新研究发现,这一瓶颈恰恰可以通过掺杂本身来解决。KINDELMANN等^[68]研究通过场辅助烧结技术(SPS)制备了钇(Y)在晶界无偏析的BaZrO₃基模型材料,首次系统揭示了受主掺杂向晶界偏析的积极作用。研究发现,在高于1 300 °C的热处理下,掺杂剂会原子级精准地偏析至晶界核心,其产生的负电荷有效中和了晶界固有的正电荷,从而将空间电荷势垒大幅降低,使晶界质子电导率提升数个量级。Sc与Gd共掺杂BaZrO₃可有效降低晶界势垒,提升晶界质子电导率,为高性能质子陶瓷燃料电池的阴极设计提供新思路^[69]。

除传统钙钛矿氧化物外,新的质子传导机制与材料体系也被发掘。研究发现,Nb掺杂的TiO₂半导体可通过一种全新机制实现高效质子传输:Nb掺杂作为电子给体,不仅稳定由氢溶解引入的电子,还通过屏蔽负电荷中心使这些电子离域化,最终实现极高的质子浓度与快速质子扩散,成为一种优异的混合质子-电子导体。该工作为设计中温区工作的混合导体提供了全新设计指南,打破了质子导体主要局限于钙钛矿结构的传统认知^[70]。

3.2 超级电容器与质子交换膜

在能源存储与转换器件方面,材料设计同样取得重要进展。尽管质子导体侧重于能源转换(如燃料电池),而超级电容器更侧重于能源存储,二者在材料设计理念上具有高度共通性——均依赖于微观结构调控、掺杂策略与界面工程以实现性能最优化。研究开发了N、S共掺杂碳纳米米纹/石墨烯复合电极,通过构建离子-电子双连续传输通道,获得高比电容(624 F/g)和优异循环稳定性(容量保持率96%)^[71]。La³⁺掺杂NiCo层状双金属氢氧化物使其形貌由蜂窝状微球转变为花瓣状,显著增大了比表面积;在1 A/g电流密度下,材料比电容达1 458 F/g(未掺杂样品为812 F/g),电荷转移电阻降至0.41 Ω(未掺杂样品为4.73 Ω);最佳样品在4 A/g电流密度下循环2 000次后容量保持率仍为51.2%^[72]。刘金鑫等^[73]通过一步水热法构建的还原氧化石墨烯/

NiO 复合材料,凭借 NiO 纳米棒与石墨烯片层的协同作用,在 0.5 A/g 电流密度下比电容达 1 100 F/g,并展现出卓越的循环稳定性,在 2 A/g 电流密度下经历 10,000 次循环后容量保持率高达 90.1%。同时,通过离子液体修饰与硅烷交联策略,显著提升聚

苯并咪唑(PBI)基高温质子交换膜的磷酸保留能力和质子电导率(0.092 S/cm),基于该膜的燃料电池实现 668 mW/cm² 的高功率密度输出^[74]。离子液体修饰 TiO₂ 与聚苯并咪唑复合材料的合成过程及质子导电机制如图 5 所示。

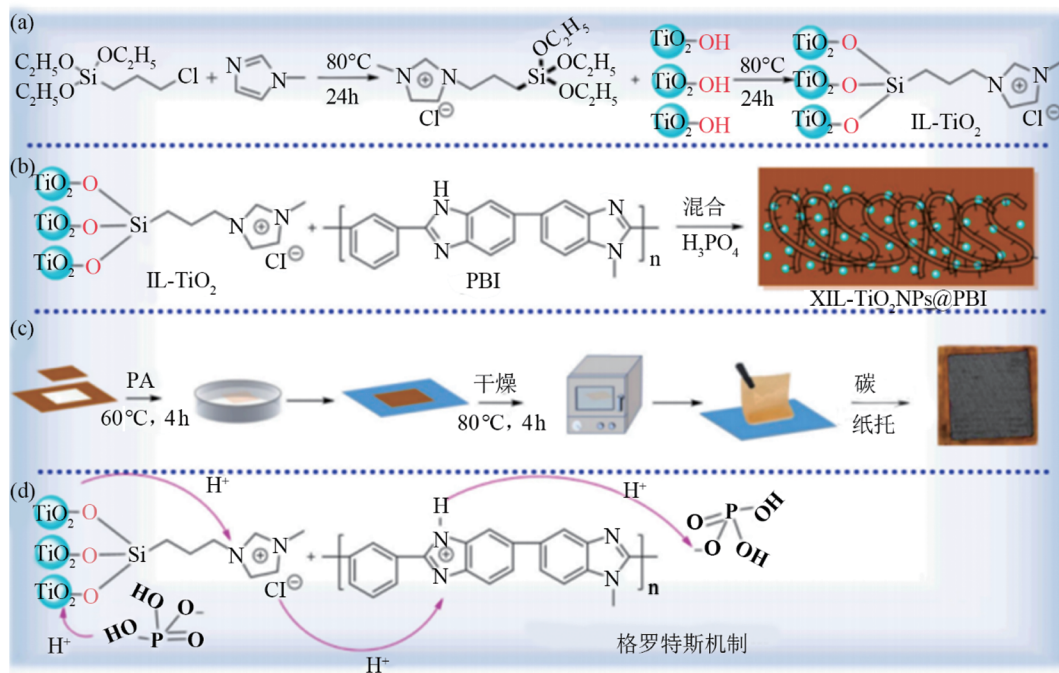


图 5 离子液体修饰 TiO₂ 与聚苯并咪唑复合材料的合成过程及质子导电机制^[74]

Fig. 5 Synthesis process and proton conduction mechanism of ionic liquid-modified TiO₂ and polybenzimidazole composite material^[74]

类似地,该领域的研究成果同样体现在其他高性能器件的设计中。例如,采用简便两步法制备了高含量的氮、硫共掺杂多孔碳纳米纤维膜,作为柔性超级电容器电极。该 N,S-PCFF 材料具有高比表面积和丰富的掺杂活性位点,在三电极体系中表现出高比电容和良好循环稳定性,并具备优异柔韧性与电化学稳定性^[12]。另一项创新工作通过激光直写技术在木质素/橡胶基底上原位制备了 B,N,O,S 多元共掺杂多孔石墨烯,用于构建可拉伸超级电容器。该方法不仅增强材料拉伸强度,而且得益于锌硼酸盐的阻燃作用,使前驱体可承受更高能量的激光辐射,从而生成高质量多孔石墨烯。该器件在面电容为 234.8 mF·cm⁻² 条件下,经历 2 000 次循环后仍保持 80.37% 容量,并在拉伸状态下能稳定点亮 LED,显示出卓越的机电集成稳定性^[13]。

4 结论与展望

综上所述,围绕陶瓷材料在“结构-功能一体化”设计中所面临的 3 大核心挑战——强度与智能响应的协同、催化活性与稳定性的平衡、导电/储能性能与化学稳定性及柔性的兼顾,系统综述了突破这些传统“性能权衡”的关键,在于确立一种“跨尺度协同设计”的核心范式。通过微观结构调控、元素掺杂、异质结构构建等策略,并非简单的性能叠加,而是致力于在原子/纳米尺度构建功能基元,在介观尺度优化传输路径,并最终在宏观尺度集成功能、光学、催化等多重功能。这一设计思路为在智能穿戴、能源转换与存储等前沿领域实现材料性能的协同突破提供了有效路径与理论支撑。

未来,结构-功能一体化材料的研究将进一步依托内蒙古区域资源禀赋与产业基础迈向“智能驱

动”的新范式。依托“稀土功能材料标准化”政策平台与“军民技术转化中心”建设,内蒙古正加快构建涵盖稀土掺杂、质子传导、光/电催化与能源存储的区域标准体系,推动新材料从实验室走向工程化、从样品走向产品、从成果走向产业^[14]。材料体系将从静态性能优化向具备动态响应、自适应甚至自愈合能力的智能系统演进,以满足软机器人、自适应光学等前沿领域的需求。实现这一目标亟需跨尺度协同设计与制造技术的突破,以精确调控微观结构,协同提升力学、光学及能源转换等宏观性能。同时,面向绿色可持续的制备工艺将成为重要发展方向。最终,通过材料科学与信息技术、生物工程等领域的深度交叉融合,将催生诸如量子陶瓷、生物启发复合材料、光-电-热耦合能源器件等全新材料体系与应用范式,推动材料领域实现从“性能叠加”到“系统智能”的范式革命,为应对全球能源与环境挑战提供核心材料解决方案。

参考文献:

- [1] ZHAO H, ZHANG Y, MA Y, et al. Design and reinforcement mechanisms of the blue dual-phase zirconia ceramics with excellent mechanical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1013: 178560.
- [2] LIU N, HU T, LI Z, et al. Realizing mechanical property improvement and coloration in Si_3N_4 ceramics by rare earth-doping [J]. *Ceramics International*, 2024, 50 (9): 14842.
- [3] WEN Q, REN Z, MA Y, et al. Reversible photochromic effect and excellent mechanical properties of Nd^{3+} -doped $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ purple ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1006: 1.
- [4] MU Y, DU P, LI W, et al. A photochromism induced dual-mode luminescence modulation in Sr_2SnO_4 : $x\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2021, 47 (17): 25037.
- [5] MA Y, HAI G, LIU J, et al. Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution by intimately contacted Ni_2P decorated Ni-doped CdS nanospheres [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 136002.
- [6] SONG J, LI J, ZHUANG Y, et al. Grain boundary engineering-assisted Cu in-situ doped ZnS/ZnCdS heterojunction for boosting photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 367 (C): 132889.
- [7] WEN H, GUO L, LI R, et al. Bidirectional carrier channels boost photocatalytic hydrogen evolution over $\text{NiO}/\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{S}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ternary heterojunction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, 702: 138905.
- [8] MU Y, HUANG X, TANG Z, et al. Ordered mesoporous TiO_2 framework confined CeSn catalyst exhibiting excellent high activity for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140181.
- [9] GAO Q, YE Q, HAN S, et al. Effect of Ce doping on hydrothermal stability of Cu-SAPO-18 in the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2020, 24 (2): 134.
- [10] WANG Z, LI Y, HUANG W, et al. Preparation and conductive properties of $\text{CaHf}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-8}$ [J]. *Ceramics International*, 2022, 48 (22): 33773.
- [11] KANG S G, SHOLL D S. Characterizing chemical stability and proton conductivity of B-site doped barium hafnate (BaHfO_3) and barium stannate (BaSnO_3) with first principles modeling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 738.
- [12] CHEN L, WEN Z, CHEN L, et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon fibers film for flexible symmetric all-solid-state supercapacitors [J]. *Carbon*, 2020, 158: 456.
- [13] HUANG Z, WANG Z, BI X, et al. B, N, O, S heteroatom-doped laser-induced porous lignin-derived graphene for stretchable rubber-based supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 446: 142121.
- [14] 白云鄂博稀土新材料应用再上新台阶 [J]. *稀土信息*, 2025 (6): 24.
- [15] WANG Y, CHENG Q, JIANG P, et al. Synthesis and properties of novel blue zirconia ceramic based on Co/Ni-doped $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ blue chromophore [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42 (2): 543.
- [16] CUI S, WANG Q, ZHOU Y, et al. Effect of nickel oxide and titanium oxide on the microstructural, optical, and mechanical properties of calcium hexaaluminate ceramics [J]. *Ceramics International*, 2021, 47 (24): 35302.
- [17] DING Y, WANG Q. Preparation and research of new black zirconia ceramics [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14 (1): 3197.
- [18] LV H, BAO J, RUAN F, et al. Preparation and properties of black Ti-doped zirconia ceramics [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9 (3): 6201.
- [19] LV H, BAO J, CHAO L, et al. Development mecha-

- nism of Ce-doped red zirconia ceramics prepared by a high-temperature reduction method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019,797:931.
- [20] HAN Z, LIU J, WANG W, et al. Effect of $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ratio on mechanical and thermal properties of Si_3N_4 ceramics [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024,21(4):2915.
- [21] XU Z, ZHU X, ZHANG S, et al. Mechanical and electromagnetic shielding properties of colored Si_3N_4 ceramics[J]. *Ceramics International*, 2024,50(17):29282.
- [22] LIU N, ZHANG J, DUAN Y, et al. Effect of rare earth oxides addition on the mechanical properties and coloration of silicon nitride ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020,40(4):1132.
- [23] YANG J, LIU N, YE Y, et al. Synergistic optimization of mechanical properties and coloration in silicon nitride ceramics via microstructural engineering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025,45(1):16.
- [24] WANG L, WANG Y, WANG Q, et al. Study on the preparation and mechanical properties of purple ceramics [J]. *Scientific Reports*, 2023,13:12196.
- [25] WEI X, JING Q, ZHANG Y, et al. Preparation and properties of high fracture toughness purple neodymium zirconate composite ceramics[J]. *Ceramics International*, 2024,12:549.
- [26] LV H, BAO J, et al. Optical and mechanical properties of purple zirconia ceramics[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2019,7(3):306.
- [27] WEN Q, MA Y, ZHANG F, et al. Targeting $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ ceramic material with integrated structure and function; From preparation to performance[J]. *Ceramics International*, 2023,49(9):39597.
- [28] HERRMANN M, GOEB O. Colour of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics Part I. Experimental data [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001,21(3):303.
- [29] HERRMANN M, GOEB O. Colour of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics Part II. Thermodynamic considerations[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001,21(4):461.
- [30] ZHU X, ZHANG S, LI T, et al. Computational and experimental analysis of the optical properties of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ doped Be, Ca, Ba and Eu[J]. *Solid State Communications*, 2022,358:115000.
- [31] YE J, FURUYA K, MISONO Y, et al. Introduction of color center into $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ single crystal [J]. *Journal of Luminescence*, 2000,87-89:574.
- [32] MU Y, YAO J, WAN X, et al. The integration of multi-luminescence in $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:x\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022,909:164801.
- [33] ZHU Y, LV Y, XIAO Y, et al. Defect modulated luminescent and photochromic behaviors in Pr/Er codoped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics for display and optical storage [J]. *Journal of Luminescence*, 2019,215:116626.
- [34] WEI T, PING L, WANG X, et al. The enhancement of large photochromic coloration contrast with rapid responsive behavior in $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Dy}^{3+}$ ceramics for instant information displays [J]. *Ceramics International*, 2023,49(13):20792.
- [35] LU L, ZHANG H, WANG J, et al. Long-lasting, fast-switchable photochromism in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ induced by photocatalytic memory effect, and its subsequently enhanced piezoelectric response and catalytic performances [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024,365:124240.
- [36] MA Y, LI Y, ZHANG F, et al. Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution by Ni cations precise institute S anion in CdS and P ions targeted linking with Ni[J]. *Fuel*,2024,355.
- [37] CHANG W H, JHAN D J, LU J W, et al. Synergistic enhancement of photocatalytic hydrogen evolution via Ni doping and Mo_2C co-catalysis in ZnIn_2S_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025,1039:183242.
- [38] HAN X, YANG J, ZHAO H, et al. Multichannel charge transfer in $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co}_2\text{P}$ ternary heterostructure for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025,117(1):86.
- [39] YE X, ZHONG H, ZHANG Y, et al. Fabrication of $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ ternary heterojunction photocatalyst with efficient charge separation for enhanced hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024,51(3):1109.
- [40] FARHAN S, RAZA A H, YANG S, et al. Boosted photocatalytic hydrogen evolution of S-scheme N-doped $\text{CeO}_{2-\delta}@ \text{ZnIn}_2\text{S}_4$ heterostructure photocatalyst [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024,669:430.
- [41] ZHENG C, JIANG G, JIN Z. ZnCdS/NiAl hydrothermal S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022,47(2):292.
- [42] ZHOU C, WEI J, Li Y, et al. Fibrous $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiFeO}_3$ ternary heterojunction boosts piezoelectric photo-

- catalytic performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 683:380.
- [43] WANG Q, LIU S, AN S, et al. Platinum nanoparticles assembled on different carbon materials and flower-like CeO₂ for methanol electro-oxidation[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(22): 26425.
- [44] LIANG X, DONG F, TANG Z, et al. The significant promotion of g-C₃N₄ on Pt/CNS catalyst for the electrocatalytic oxidation of methanol[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(80):39645.
- [45] CHEN R, GAO J, YANG J, et al. Enhanced methanol electrooxidation catalysis via dual modulation of PtCu alloy and oxygen vacancies[J]. *Fuel*, 2024, 371:131994.
- [46] LIU S, DONG F, TANG Z, et al. Methanol electrocatalytic oxidation over Pt nanoparticles anchoring on three-dimensional carbon nanosheet rich in oxygen functional groups[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(55):30547.
- [47] QI L, SUN Z, YANG T, et al. Effect of different introduction methods of cerium and tin on the properties of titanium-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613:320.
- [48] HE S, ZHAO R, PAN D, et al. Low temperature reaction mechanism of NH₃-SCR reaction on MoO_x modified CePO₄ catalyst: Combination study on experiments and DFT calculations[J]. *Fuel*, 2024, 360:130494.
- [49] LIU L, SU S, XU K, et al. Insights into the highly efficient Co modified MnSm/Ti catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature[J]. *Fuel*, 2019, 255:115798.
- [50] SHU X, JIA L, QING L, et al. Engineering CeZrO_x-Cu/SSZ-13 coupled catalysts to synergistically enhance the low-temperature NH₃-SCR activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476:146767.
- [51] 张兰天, 赵然, 安想, 等. Fe 修饰酸改性稀土精矿催化剂的 NH₃-SCR 性能研究[J]. *内蒙古科技大学学报*, 2023, 42(2):149.
- [52] FANG C, SHI L, LI H, et al. Creating hierarchically macro-/mesoporous Sn/CeO₂ for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(82):78727.
- [53] FICKEL D W, D'Addio E, LAUTERBACH J A, et al. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental and Energy*, 2011, 102(3):441.
- [54] JIN K, HAN J, WEI Y, et al. Enriching framework Al sites in 8-membered rings of Cu-SSZ-39 zeolite to enhance low-temperature ammonia selective catalytic reduction performance[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2025, 78(11):292.
- [55] CHEN Z, REN S, WANG M, et al. Insights into samarium doping effects on catalytic activity and SO₂ tolerance of MnFeO_x catalyst for low-temperature NH₃-SCR reaction[J]. *Fuel*, 2022, 321:124113.
- [56] LIU H, FAN Z, SUN C, et al. Improved activity and significant SO₂ tolerance of samarium modified CeO₂-TiO₂ catalyst for NO selective catalytic reduction with NH₃[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244:671.
- [57] CHEN Z, GUO R, REN S, et al. Comparative analysis of the dual origins of the N₂O byproduct on MnO_x, FeO_x, and MnFeO_x sphere catalysts for a low-temperature SCR of NO with NH₃[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(40):21474.
- [58] HAN L, HU Z, WANG B, et al. Unveiling temperature-dependent dual effects of HCHO on NH₃-SCR: Mechanistic insights into HCN suppression over the Mn-Co catalysts[J]. *Fuel*, 2025, 399:135607.
- [59] ZHANG F, RUAN F, BAO J, et al. Effects of rare earth Sc₂O₃ doping on the phase composition, diffusion rate and conductivity of CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-δ} proton conductor[J]. *Solid State Ionics*, 2022, 386:116043.
- [60] LEI C, ZHANG F, WU X, et al. The phase composition and electrochemical performance of CaZr_{1-x}Yb_xO_{3-δ} proton conductor[J]. *Ionics*, 2024, 30(5):2715.
- [61] RUAN F, LEI C, WU X, et al. Research on electrical conductive properties of thulium-doped calcium zirconate solid electrolyte[J]. *Solid State Sciences*, 2024, 157:107713.
- [62] ZHANG F, RUAN F, BAO J, et al. Effects of Y₂O₃ doping on the phase composition, chemical diffusion coefficient, and electrochemical properties of CaHfO₃ proton conductor[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(8):12360.
- [63] WU X, RUAN F, ZHANG F, et al. Research on the performance of Al doped CaHfO₃ proton conductors[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2025, 351:125531.
- [64] ZVONAREVA I A, TARUTINA L R, VDOVIN G K, et al. Heavily Sn-doped barium cerates BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-δ}: correlations between composition and ionic transport[J]. *Ceramics international*, 2021, 47(18):26391.