

多功能过渡金属氮化物的制备，光电特性研究和若干应用探索

一、背景概述

过渡金属氮化物(TiN, ZrN 等)最近引起了大量的关注，因为它们在光催化和能源领域具有重要的应用。与传统的贵金属催化剂(如金，铂等)相比，过渡金属氮化物成本低，熔点高(约 2500 摄氏度)，化学稳定性好，我们最近的研究表明其光催化性能可与金相媲美，因此具有广阔的应用前景。过渡金属氮化物在可见和近红外光波段具有宽带的强吸收，美国普渡大学的研究者发现利用过渡金属氮化物做成的人工智能构造，可以实现可见和近红外光波段高达 95%的吸收，因此过渡金属氮化物可以将太阳能有效转换成热能。过渡金属氮化物的这些优异性能来自于它们具有电导性因而表现出一种称为表面等离子共振(surface plasmon resonance)的现象，即在外界光照射下，过渡金属氮化物的表面电荷产生集体振荡，从而将光能转换成电能，实现光电的有效转换。截至目前，研究该材料的科研机构主要分布于美国欧洲，而国内鲜有报导。此外，国际上对该材料的研究局限于光学薄膜和电子束全息所制备的周期性结构，这些材料的制备成本高，样品尺寸小，难以实现产业化。

申报人在导电材料的制备，光电响应特性以及其潜在应用等方面具有丰富的研究经历。申报人开发了金属的各种复合微纳材料，并将它们用于控制光的吸收，散射和辐射等。例如，申报人开发了含有超微细金属纳米颗粒的高分子复合材料，利用表面等离子共振所产生的局域场增强效应，在国际上首次报导了具有相干反馈的微纳激光输出(Applied Physics Letters 2008; Physical Review A, 2009)；开发出一种壳层隔离技术，有效控制光学相位反馈，泵浦特性，以及荧光分子的辐射效率(Nano Letters 2011; Advanced Optical Materials 2013)；利用一维的金属纳米结构，二维/三维人工智能材料来操纵光能的有效利用(Nano Letters 2013; Scientific Reports 2013; Laser & Photonics Reviews 2014; Nano Letters 2016)。申报人在过渡金属氮化物领域最有影响力的 Vladimir M. Shalaev 教授课题组(普渡大学)有多年的工作经历，掌握了多项关键的制备和表征技术，对该材料的发展趋势有比较准确的定位。申报人最近的研究表明过渡金属氮化物具有与金相媲美的光催化性能，部分成果陆续发表或在投(MRS Communications 2016; Nature Energy 投稿中)。以上研究成果在国际上处于领先水平，多次得到权威媒体专栏报道以及被权威学术机构列为研究热点。

二、总体思路 and 计划

1. 总体思路

本研究旨在通过高温固相反应和模板法等技术有效制备过渡金属氮化物陶瓷粉体或含有过渡金属氮化物纳米晶的玻璃材料，通过实验和数值仿真表征光电响应特性，探索其在光催化以及太阳能领域的重要应用。与已有的薄膜材料相比，粉体材料或纳米晶的比表面积大，可以诱导局域化的表面等离子共振，电子集体共振特性强，可以更有效地实现光电转换和实现各种应用。与已有的电子束全息的制备方法相比，本研究提出的制备技术成本低，产益高，更具有实用价值。

2. 工作计划

第一年度：过渡金属氮化物粉体的制备和结构特性表征。本研究拟采用液相法首先合成各种过渡金属氧化物(TiO_2 , ZrO_2 等)的粉体作为对应氮化物的前体，然后在高温下利用氮气或者氨气气氛将氧化物氮化。调整氮化条件，如炉体的温度，升温速率，热处理时间，以及炉体气压等，达到最优氮化的目的。通过 X 射线衍射，扫描/透射电镜等表征合成材料的晶向。通过紫外-可见-近红外吸收谱表征表面等离子共振光谱特性，因为导电材料表面等离子共振特性强烈依赖于粉体的大小和形貌，本研究拟通过改变这些参数来调整表面等离子共振的中心波长从而充分利用不同波段的电磁波。通过椭偏光谱仪来表征其介电常数，导电材料的介电常数决定了其光学损耗和品质因子，因此影响其潜在应用，探索最佳的工艺条件获得具有低损耗，高品质因子的过渡金属氮化物材料。

第二年度：过渡金属氮化物粉体的制备及数值表征。在第一年度工作的基础上，进一步优化工艺设计，开发关键的制备技术。数值仿真技术在材料科学中起着重要的作用，通过数值仿真可以预测材料的性能，进而指导材料的设计。有限元方法(finite-element method)是预测光催化和热能现象的重要仿真技术，本研究采用该技术，建立适当的数值模型，利用实验测量取得的结构参数来仿真过渡金属氮化物的吸收特性和局域场热能效应。比较实验数据和仿真结果，改进仿真模型，优化材料设计。

第三年度：含过渡金属氮化物纳米晶的多孔玻璃的制备和光电特性研究。玻璃材料在光电，生物，能源等领域具有举足轻重的应用，玻璃材料可用作稀土，过渡金属离子或者半导体纳米晶的基体材料，与粉体材料相比，纳米晶玻璃材料易于以平板的形式集成到各种器件。本研究拟采用高透明的微纳多孔玻璃作为模板，浸泡过渡金属离子前驱物并辅以后续氮化处理，制备大尺寸的含有过渡金属氮化物纳米晶的特种玻璃材料。利用 X 射线衍射，扫描电镜，透射电镜等方法表征纳米晶的晶相，建立仿真模型，优化工艺设计。

第四年度：探索过渡金属氮化物的光催化水分解特性。与传统的贵金属催化材料相比，过渡金属氮化物具有相似的表面电荷共振特性，表现出增强的局域场，进而提高光催化水分解的效率；过渡

金属氮化物的化学稳定性明显优于贵金属，因此在光催化领域具有潜在的应用价值。本研究拟通过两种方法开展该研究。第一种方法是将过渡金属氮化物粉体或者含过渡金属纳米晶的玻璃材料与传统的光催化半导体相结合，过渡金属氮化物作为敏化剂促进光催化的速率和效率。第二种方法是轻度氧化过渡金属氮化物在表面形成 TiO_2 的包覆层，从而形成氮化物和氧化物的异质结结构来实现光催化，与第一种方法相比，该方法中氧化物催化剂与氮化物敏化剂的接触面积大，因此催化效果更好。最近的研究表明，热电子(hot electrons)在光催化中起着重要的作用，该研究领域在国际上尚处于萌芽阶段，申报人拟跟踪该前沿领域，开展相关的实验工作和仿真计算。

第五年度：探索过渡金属氮化物在太阳热能领域中的潜在应用。最近美国 Rice 大学的研究者报导，含有贵金属(金)胶体颗粒的水溶液在太阳光照射下会产生沸腾，这是因为金胶体粒子可以有效吸收太阳光波谱的绿光，然后通过无辐射跃迁将太阳能转换成焦耳热能，这一研究揭示了一条有效利用太阳能的新途径。使用贵金属粒子产生热能有两项局限性：首先，贵金属粒子的热稳定性差，在太阳光照射下会很快产生团聚现象，因此难以循环利用；其次，贵金属粒子通常只吸收光波段的某个特定窄带，因此难以充分吸收太阳能并将其转换成焦耳热能。申报人最近的计算表明(结果待发表)，同样大小的过渡金属氮化物粒子的吸收光谱的宽度大约是金的三倍，吸收的峰值强度大约是金的两倍，因此过渡金属氮化物可以更有效地将太阳能转换成热能。本研究拟开展过渡金属氮化物光-热转换的理论和实验工作，在实验工作的指导下建立适当的理论模型来确定其光-热转换效率，阐明光热转换的热力学机制，争取实现该材料的产业化。

三、工作目标

1. 科研攻关目标

探索出过渡金属氮化物陶瓷粉体和纳米晶玻璃陶瓷的有效制备方法，开发大批量生产该材料的关键技术，确立定量描述其光电响应的理论模型，促进新能源材料的开发和利用。

2. 科技成果目标

获得省部级以上科技奖励两项，发表高水平论文 10 篇以上，获得发明专利授权 5 项，在国内外重要学术会议上做报告 10 次。

3. 经济社会效益目标

过渡金属氮化物的开发和利用涉及 21 世纪三个重点学科中的两个：材料和能源。世界上现有主要能源天然气作为一种不可再生能源材料正面临枯竭的境地，人们已经充分认识到开发新能源材料的重要性。与天然气相比，地球上含有丰富的水资源，大约覆盖地表的三分之二，水分解产生的氢气可以作为一种有效的燃料能源。而太阳光是自然界取之不竭用之不尽的能源，找到充分利用

太阳能的新材料和关键技术是促进社会可持续发展的最重要途径，也是使我们国家在世界上建立经济领先地位的支柱产业之一。同时，也有利于我省企业利用现代高科技调整和优化传统产业结构，带动其他产业群的协调发展。

4. 其他目标

培养青年人才对新能源材料的研究兴趣，增加该领域研究生的数量，提高研究生培养的质量。通过参与科研项目，提高学生的实际动手能力，促进他们对国际前沿研究动向的了解，为国家和社会培养大量的科技领军人才。新能源材料的研究涉及物理，化学，材料，数值仿真等学科，是一种典型的交叉学科，需要团队成员的通力合作。通过开展该研究形成一支年龄结构合理，创新能力突出，勇于接受挑战，科研特色明显，在国内外具有一定影响力的团队。与国内外同行建立密切持久的合作关系，及时掌握最新研究动向。

四、保障设施

1. 实验室及仪器设备保障

学校将根据申报人需求，为研究工作提供齐全的硬件设施和支撑条件等保障。

2. 配套资金保障

加大资金投入，每年投入不低于 20 万，用于仪器设备购置、学术交流和人才培养等。

3. 生活保障

学校为申报人提供购房补贴，并按照相关规定，确保团队人员的生活待遇。

4. 其他保障

根据需要协调解决。