

推荐国家自然科学基金项目公示

项目名称	新型分子基铁电体的基础研究
推荐单位	教育部
推荐单位意见： <p>我单位认真审阅了该项目推荐书及附件材料，确认全部材料真实有效，相关栏目均符合国家科学技术奖励工作办公室的填写要求。</p> <p>近十年来，该课题组在分子基铁电体这个涉及众多学科且极富挑战性的研究领域做出突出贡献。例如：在溶剂热法条件下，合成了一系列非中心对称金属配合物；成功捕获了一类有机四氮唑合成的中间体，发现了首例铁电的金属-有机四氮唑配合物；提出了寻找分子铁电体的半经验方法；设计和发现了分子转子型铁电体，并对其机理进行了深入研究；合成出的二异丙胺溴盐化合物具有接近或超过经典陶瓷铁电体 BaTiO₃ 的相变温度和饱和极化值。该工作被美国的《C&EN》评价为“自铁电体发现近一百年来，第一个能和陶瓷铁电体 BaTiO₃ 相媲美的不含金属的铁电体”。</p> <p>该课题组在分子铁电体方面做出了系统而突出的工作，先后在 Science, J. Am. Chem. Soc., Angew. Chem. Int. Ed, Phys. Rev. Lett.和 Adv Mater 等上发表。八篇代表性论文 SCI 正面他引千余次。相关工作已获高等学校自然科学奖一等奖。</p> <p>该课题在分子铁电体的性能调控和器件化应用的研究方面还有较大的研究空间，可以完善和深入相关研究工作。</p> <p>对照国家自然科学基金授奖条件，推荐该项目申报 2017 年度国家自然科学基金二等奖。</p>	

项目简介:

铁电材料是涉及物理、化学、材料学、晶体学等多学科的一个前沿交叉研究领域。自 1920 年第一个铁电体 Rochelle 盐（也是分子基铁电体）发现以来，分子基铁电体的相变温度 T_c 和饱和极化值 P_s 一直无法与陶瓷铁电体 BaTiO_3 媲美。该项目从非中心对称配位聚合物的组装到分子基铁电体的寻找和性质研究，开展了系统而深入的工作，为寻找新型分子铁电体提供了有效的方法，丰富了分子铁电体的种类。特别是发现了二异丙胺氯盐和溴盐具有接近或超过 BaTiO_3 的 T_c 和 P_s 。这一重要进展是分子基铁电体迈向实际应用的关键一步。在国家自然科学基金《铁电与高介电配合物》和《非中心对称金属配聚物的组装及其分子器件基础研究》的支持下，经过近十年的研究，取得如下创新性成果：

1、金属有机骨架铁电-介电体。该项目发现，原位溶剂热合成法易于构筑具有非中心对称结构的金属配合物，并能捕获一系列常规法难以获得的 Sharpless 四氮唑合成中间体。研究了一系列的四氮唑配位聚合物的非线性光学效应和潜在的铁电性。在溶剂热条件下模拟手套箱操作，获得了稳定的 Cu(I) -烯炔配合物和其它非中心对称金属配合物，研究了该类金属有机骨架类材料的介电和铁电性质。

2、分子转子型铁电体。分别以冠醚包合物和 1,4-二氮杂二环-[2,2,2]-辛烷为构筑单元，发现和设计了一系列冠醚包合物（苯铵及其衍生物盐+18-冠-6）和含质子化 1,4-二氮杂二环-[2,2,2]-辛烷的新型分子转子型铁电体。这类铁电体在高温下由于转动抵消了电偶极矩而不显示净极化，在低温下转动被冻结而产生净电偶极矩并出现自发极化。

3、新型分子铁电体的半经验寻找方法。率先把温度 (T) 依赖的二阶非线性系数 ($\chi^{(2)}$) 作为分子铁电体系相变中对称性破缺发生与否的判据。应用居里原理和诺埃曼原理，确定铁电相空间群与顺电相空间群的子母群关系和对称性破缺发生的必然性，运用晶体学数据库预测化合物是否为潜在铁电体，避免了盲目或随机寻找新铁电体。

4、高温、大饱和极化有机铁电体。发现二异丙胺盐酸盐和溴盐具有高相变温度、大饱和极化和低顽场 E_c ，性能优于目前被广泛应用的有机聚合物 PVDF，可与钛酸钡相媲美，具备了很好的应用开发前景。同时其具有廉价易得和易于制备等优点，可作为铁电氧化物和聚合物在实际应用中的有益补充。

项目研究成果主要发表 *Science* (1 篇)、*J. Am. Chem. Soc.* (10 篇)、*Angew. Chem. Int. Ed.* (3 篇)、*Phys. Rev. Lett.* (3 篇)、*Adv. Mater.* (1 篇)、*Chem. Soc. Rev.* (2 篇) 和 *Chem. Rev.* (1 篇)。8 篇代表性论文 SCI 他引次数共 1100 次，其中 3 篇为 ESI 高被引论文。该项目获 2015 年度高等学校科学研究自然科学奖一等奖。分子铁电体的工作曾被 *Science* 的“editors' choice”撰文介绍。部分研究成果入选《国家自然科学基金资助项目优秀成果选编（五）》。培养国家杰出青年基金获得者一名、国家自然科学基金优秀青年基金获得者两名、青年 973 首席一名和江苏省优秀博士论文获得者一名。

客观评价:

该项目的研究成果得到国内外同行的广泛关注，代表作 2、3、8 被评为 ESI 高水平论文。比较突出的评价如下:

1、 金属有机骨架铁电体

代表性论文 3 在合成极性的四唑配位聚合物基础上，首次尝试把具有铁电空间群的配位聚合物取代传统的无机铁电材料，并开发出其潜在铁电性质。该论文一经刊登在 J. Am. Chem. Soc. 杂志上，就收到 Science 编辑的来信，邀请将此工作在 Editors' Choice 栏目配图介绍 (附件 21)。后来，英国院士 Cheetham 和 Rao 在 Science 上以 “There's room in the middle” 为题撰文指出：“通过构筑非中心对称配位聚合物可获得新型非传统铁电体，可能打开功能型配位聚合物的又一个新用途并扩展了它的研究空间 (代表性引文 5)。” 目前论文被评为 ESI 高水平论文，他引 305 次。类钙钛矿结构介电开关材料 (Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6608-6610) 被 NPG Asia materials 专题评述 “基于钙钛矿结构的介电开关材料有望用于新型的传感材料” (附件 35)。

2、 分子转子型铁电体

设计合成的分子转子型铁电体的工作，受到了国外分子转子领域的专家对该工作的多次引用与正面评价。J. Am. Chem. Soc. 副主编 Garcia-Garibay 在引用该工作时指出：“超分子配合物晶态材料的内部结构的转动能导致铁电功能”；“有机化合物的超分子作用如氢键、电荷转移等也可以产生电偶极矩 (代表性引文 6)”。日本学者 Akutagawa 在 J. Am. Chem. Soc. 中提到：“固态分子转子-定子体系如超分子阳离子体系已被用来设计具有特殊物理性质的材料 (代表性引文 7)”。美国科学院院士 Stupp 在论文中特别提到了该冠醚类分子转子型分子铁电体化合物的有趣工作，指出：“熊仁根课题组提出苯胺基衍生物的钟摆式运动可以改变晶体中分子偶极取向，他们用固态核磁结合单晶分析证明了不同的分子运动和相变的相互关系引起了结构的有序和铁电性的产生 (代表性引文 1)”。

3、 新型分子铁电体的半经验寻找方法

该团队率先提出的把温度 (T) 依赖的二阶非线性系数 ($\chi^{(2)}$) 作为分子铁电体系相变中对称性破缺发生与否的判据，发表在 Phys. Rev. Lett. 2012, 109, 169601，纠正了波兰学者的错误结论 (Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 215507)，得到了分子铁电研究各领域的认可。其中，美国科学院院士 Stupp 在 Nature Chem. 撰写的综述文章 (代表性引文 8) 也特别引用该论文。最近该团队发表的综述文章 “Symmetry breaking in molecular ferroelectrics” 作为内封面文章在 Chem. Soc. Rev. (2016) 发表，肯定了该团队在分子铁电体寻找方法学上的重要贡献。(附件 27)

4、 高温、大饱和极化的有机分子铁电体

针对高温有机分子铁电体的相关代表性论文 2，同期的 Science 和 Chemical & Engineering News 都作了正面评价。在 Science 杂志的特邀评论中，Bonnell 教授对该工作进行了高度评价，指出：“DIPAB 的自发极化与钛酸钡相近，介电常数高于铁电聚合物，而其矫顽场为聚合物的百分之一，钛酸钡的一半，可很好地节约能源。DIPAB 的性能大大胜过其它有机材料，已接近或者说达到了氧化物铁电体的水平。铁电相的稳定性与其优良性能的结合表明：具有易加工性和持续环保性等优点的 DIPAB 可能会在某些应用方面取代氧化物。此外，这一有机化合物具有突出的铁电行为、显著的压电现象和电致伸缩效应。近来，这三种性质已经在对生物学或生理学材料成分的局部观察中得到证实。因而，铁电耦合很可能是一些生物学过程的重要部分。在这种情况下，多功能的 DIPAB 也许将成为沟通氧化物和复合软材料内耦合的桥梁 (代表性引文 3)”。Chemical & Engineering News 以 “一个无金属的铁电” 进行了专题报道，做了

如是评价：“尽管有机铁电体已有一百多年的历史，但至今尚无该类铁电体被证实具有与金属氧化物相当的性能。东南大学的熊仁根团队和华盛顿大学的李江宇教授致力于寻找具有高熔点的有机铁电材料。他们发现的新型有机铁电体 DIPAB 不但自发极化能与钛酸钡相媲美，且易从水溶液中结晶，使其易于获得并使用（附件 36）”。美国科学院院士 Stupp 则撰文指出：“自从第一个铁电体罗息盐发现以来，无机材料几乎掌控着铁电领域，然而这一格局随着近年来有机铁电体、杂化骨架和液晶铁电体的发展逐渐被打破，有些有机铁电体（二异丙胺溴盐等）的高性能甚至可以与无机材料相媲美（代表性引文 1）”。Science 杂志一篇题目为“可控分子固体”的文章也特别提到了该分子铁电体材料（代表性引文 4）。

更值得注意的是，该工作不但受到 2016 年诺贝尔奖得主之一 J. Fraser Stoddart 的关注，在其最近题为“Flexible ferroelectric organic crystals”特别提到了该高温有机分子铁电体的工作，而且二异丙胺盐类的突出物理性质还引起了物理学家对该类材料的研究兴趣。Alexei Gruverman 教授撰文指出：“分子铁电体如二异丙胺盐酸盐等，具有实用的物理化学性质，如高温极化、矫顽场低、介电常数大、低成本、灵活性和无毒，这些优越的性质使其能够有效地替代有机电子设备中的聚合物铁电体。其中，二异丙胺溴盐性质最为突出，它具有 $23 \mu\text{C cm}^{-2}$ 的高自发极化和 5 kV cm^{-1} 的低矫顽场，而且铁电-顺电转变温度高达 $153 \text{ }^\circ\text{C}$ ，是目前分子铁电体中最高之一（代表性引文 2）”。同时，Alexei Gruverman 教授在该文中对二异丙胺溴盐的静态和动态铁电畴进行了系统的研究。由此可见，二异丙胺溴盐突出的物理性质受到了物理学家的关注，他们希望通过该类化合物畴的观察，加快这类材料的器件化和实用性。

同时，代表性引文 1、2 和 6 中正面引用了多篇该团队的分子铁电研究工作。

代表性论文专著目录:

1. Diisopropylammonium Chloride: A Ferroelectric Organic Salt with Highest Phase Transition Temperature and Practical Utilization Level Spontaneous Polarization / *Adv. Mater.* / Fu D.-W., Zhang W.*, Cai H.-L., Ge J.-Z., Zhang Y., Xiong R.-G.*, 2011 年 23 卷 5658-5662
2. Diisopropylammonium Bromide Is a High-Temperature Molecular Ferroelectric Crystal / *Science* / Fu D.-W., Cai H.-L., Liu Y.-M., Ye Q., Zhang W., Zhang Y., Chen X.-Y., Giovannetti G., Capone M., Li J.-Y.*, Xiong R.-G.*, 2013 年 339 卷 425-428 页
3. Ferroelectric metal-organic framework with a high dielectric constant / *J. Am. Chem. Soc.* / Ye Q., Song Y.-M., Wang G.-X., Chen K., Fu D.-W., Chan P. W. H.*, Zhu J.-S., Huang S. D., Xiong R.-G.*, 2006 年 128 卷 6554-6555 页
4. Supramolecular Bola-Like Ferroelectrics: 4-Methoxyanilinium Tetrafluoroborate-18-Crown-6 / *J. Am. Chem. Soc.*/Fu D.-W., Zhang W.*, Cai H.-L., Zhang Y., Ge J.-Z., Xiong R.-G.*, and Huang S. D., 2011 年 133 卷 12780-12786 页
5. 4-Methoxyanilinium Perrhenate 18-Crown-6: A New Ferroelectric with Order Originating in Swinglike Motion Slowing Down / *Phys. Rev. Lett.* / Fu D.-W., Cai H.-L., Li S.-H., Ye Q., Zhou L., Zhang W., Zhang Y., Deng F., Xiong R.-G.*, 2013 年 110 卷 257601 页
6. Ferroelectricity Induced by Ordering of Twisting Motion in a Molecular Rotor / *J. Am. Chem. Soc.* / Zhang Y., Zhang W.*, Li S.-H.*, Ye Q., Cai H.-L., Deng F.*, Xiong R.-G.*, Huang S. P. D., 2012 年 134 卷 11044-11049 页
7. A Multiferroic Perdeutero Metal-Organic Framework / *Angew. Chem. Int. Ed.* / Fu D.-W., Zhang W. *, Cai H.-L., Zhang Y., Xiong R.-G.*, Huang S. D. and Nakamura T., 2011 年 50 卷 11947-11951 页
8. Ferroelectric Metal-Organic Frameworks / *Chem. Rev.* / Wen Zhang* and Ren-Gen Xiong*, 2012 年 112 卷 1163-1195 页

主要完成人情况:

熊仁根, 排名 1, 教授, 工作单位: 东南大学完成单位: 东南大学

对本项目技术创造性贡献: 是项目主要负责人, 对发现点 1、2、3、4 均有重要贡献。在非中心对称配位聚合物的组装、分子基铁电体的寻找和性质研究相关课题中, 指导并全程参与研究方向和研究内容的提出、具体研究内容的实施、研究成果的发表, 以及研究组成员和年轻科研人员的培养, 发挥了最重要的作用。为 8 篇代表性论文的通讯作者。

叶琼, 排名 2, 研究员, 工作单位: 东南大学完成单位: 南京大学

对本项目技术创造性贡献: 对发现点 1、2、3、4 均有贡献。在发现点 1、2、3 和 4 中参与了工作。为发现点 1 的主要完成人、代表性论文 3 的第一作者, 发现点 2, 3 和 4 也参与了工作, 代表性论文 2 和 5 的共同作者。主要包括通过水热或溶剂热原位组装合成非中心对称的四唑金属配位聚合物和烯炔-铜 (I) 配合物, 并进一步研究其结构和诸如荧光、介电、非线性光学和铁电等物理性质。通过寻找相变材料获得新型分子基铁电体, 利用单晶衍射、热变和介电测量等手段寻找分子基铁电体, 使用高斯计算对铁电或相变机理进行相应解释等。

付大伟, 排名 3, 研究员, 工作单位: 东南大学完成单位: 东南大学

对本项目技术创造性贡献: 对发现点 1、2、3、4 均有贡献。在发现点 1、2、3 和 4 中参与了工作, 代表性论文 1、2、4、5、7 的第一作者。对主要科学发现点中提到的二异丙胺系列和冠醚系列高温与低温分子转子型铁电材料进行了设计与合成。同时对该系列材料制备了 4-5 厘米以上的大尺寸铁电单晶体。对于结构设计和性能调控的一系列工作具有较多贡献。

张闻, 排名 4, 教授, 工作单位: 东南大学完成单位: 东南大学

对本项目技术创造性贡献: 对发现点 1、2、3、4 均有贡献。在发现点 1、2、3 和 4 中参与了工作, 代表性论文 1、4、6、7、8 的共同通讯作者。研究了顺电相在相变点之下的冻结与铁电相的关系, 相关研究为分子基铁电-介电材料的设计和结构调控、铁电形成机理等研究提供了研究思路。

完成人合作关系说明：

项目第一完成人熊仁根教授作为负责人，提出和制定了整个项目的研究思路：在非中心对称配位聚合物的组装、分子基铁电体的寻找和性质研究相关课题中，指导并全程参与研究方向和研究内容的提出、具体研究内容的实施、研究成果的发表，发挥了最重要的作用。是代表性论文 1-8 的通讯作者。完成人叶琼在 2007 年 6 月以前在南京大学为第一完成人的博士生，主要从事非中心配位聚合物的组装；后在东南大学有序物质科学研究中心工作，除出国博士后期间外（2008 年 6 月至 2010 年 5 月），均参与该项目后期分子铁电体的研究工作。完成人付大伟在该项目期间为第一完成人的博士，攻读博士期间及获得的省优秀博士论文主要工作就是分子基铁电体的研究。完成人张闻 2008 年加入有序物质科学研究中心研究团队后，从事分子基铁电体的相关研究工作，全面参与了该项目的研究。

在该项目的研究过程中：

完成人叶琼自 2004 年 6 月 30 日参加了该项目的研究，与熊仁根教授共同署名发表论文 40 篇，本项目所列论文中有 7 篇二人共同署名。

完成人付大伟自 2006 年 01 月 01 日参加了该项目的研究，与熊仁根教授共同署名发表论文 26 篇，本项目所列论文中有 11 篇二人共同署名。

完成人张闻自 2008 年 3 月 30 日参加了该项目的研究，与熊仁根教授共同署名发表论文 23 篇，本项目所列论文中有 10 篇二人共同署名。

知情同意证明:

本人张毅、蔡宏灵、邓风、李申慧在下列文章中分别作为第一作者或通讯作者和熊仁根教授等有共同署名,熊仁根教授为这些文章的通讯作者。这些工作是在中华人民共和国国内立项、完成,并受到中华人民共和国相关国家项目的支持。张毅和蔡宏灵是熊仁根教授的指导下以博士后身份完成了这些工作;邓风和李申慧等在相关研究中辅助了固体核磁测量与分析。因中华人民共和国“国家自然科学基金”申报指南中对主要完成人的限制,本人现同意熊仁根教授等将下列论文作为代表作申报“中华人民共和国国家自然科学基金”,且同意不以完成人身份参与申报。

签名:



文章列表:

1. Fu, DW; Cai, HL; Liu, YM; Ye, Q; Zhang, W; Zhang, Y; Chen, XY; Giovannetti, G; Capone, M; Li, JY*; Xiong, RG*. Diisopropylammonium Bromide Is a High-Temperature Molecular Ferroelectric Crystal. SCIENCE, 2013, 339(6118):425-428
2. Zhang, Y; Zhang, W*; Li, SH*; Ye, Q; Cai, HL; Deng, F*; Xiong, RG*; Huang, SPD. Ferroelectricity Induced by Ordering of Twisting Motion in a Molecular Rotor. JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2012, 134(26): 11044-11049

To whom it may concern:

We, hereby, certify that Prof. Ren-Gen Xiong is the main contributor (>70%) to the paper of “Diisopropylammonium Bromide Is a High-Temperature Molecular Ferroelectric Crystal”(Science, 2013, 339, 425-428). The works were initiated by the concepts and ideas from Prof. Xiong. The main experiments and discussions were accomplished by Prof. Xiong and his group members in China, with our minor helps on part of PFM measurement (Yuan-Ming Liu) and manuscript polishing (Li Jianguyu). We agree that he use the listed paper for the application of the National natural science award.



To whom it may concern:

I, hereby, certify that Prof. Ren-Gen Xiong is the main contributor (>70%) to the paper of “Ferroelectric metal-organic framework with a high dielectric constant”(J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 6554-6555). The works were initiated by the concepts and ideas from Prof. Xiong. The main experiments and discussions were accomplished by Prof. Xiong and his group members in China, with my minor helps on part of manuscript polishing (Philip Wai Hong Chan). I agree that he use the listed paper for the application of the National natural science award.

