

推荐国家自然科学基金项目公示

项目名称	钙钛矿化合物负热膨胀调控与机理研究
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>该项目在国际上率先开展钙钛矿型负热膨胀（NTE）化合物研究，通过对钙钛矿氧化物及相关负热膨胀化合物的化学制备、晶体结构、化学成键等深入研究，实现了热膨胀系数和铁电等性质的可控制备，揭示了负热膨胀机理，为解决负热膨胀本质和功能裁剪等问题提供了理论基础。该工作已经成为国际上的代表性工作。本项目在负热膨胀相关领域提出和发展了新思想、新方法，丰富了固体化学领域理论和方法，加深了对负热膨胀物理本质的认识，为这些功能化合物的制备和应用奠定理论基础。本项目在 <i>J. Am. Chem. Soc.</i>、<i>Phys. Rev. Lett.</i>、<i>Mater. Chem.</i> 等重要学术刊物上发表 80 余篇 SCI 收录论文，SCI 他引 1200 余次，获国家授权发明专利 10 件。</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:

本项目属化学学科固体化学重要方向, 涉及物理、化学、晶体学、材料等多学科交叉。揭示物质属性的本质一直是固体化学学科重要的研究命题, 有利于发现新化合物以及设计与调控物质性能。本项目以负热膨胀 (NTE) 为研究目标, 在钙钛矿型结构化合物制备、晶体结构、化学成键、点阵动力学方面开展了深入系统的研究, 为解决负热膨胀本质和功能裁剪等问题提供理论基础。本项目丰富了固体化学在晶格、电子、声子相互作用领域的理论和研究方法。

1、1999 年率先开展 PbTiO_3 基负热膨胀材料研究, 并产生重要国际影响。系统地研究了从 -150 到 1000°C 的 PbTiO_3 的热膨胀性, 对 PbTiO_3 基化合物的晶体结构、电子结构、晶格动力学、热膨胀性、铁电铁磁性质进行深入研究, 发现热膨胀系数 (CTE) 的变化规律, 实现了 CTE 和铁电铁磁化合物的可控制备。发展了熔盐法快速制备钙钛矿结构氧化物, 设计和制备出零膨胀高性能压电陶瓷 PT-BMT、优异力学性能的多铁性零膨胀陶瓷 PT-BNT 等。研究结果被国际上的理论工作者作为标准。对 CTE 调控方面研究在国际上起到一定的引导和促进作用, 被用于提升铁电、压电、热电等功能薄膜的性能。

2、发现了负热膨胀增强及零膨胀体系。一般正热膨胀材料与负热膨胀材料复合或固溶, 都使 NTE 削弱。我们的研究发现, 当在 PbTiO_3 的 A 位替代 Cd 形成固溶化合物 $(\text{Pb,Cd})\text{TiO}_3$, NTE 得到增强; 当在 A、B 位同时替代 Bi、Fe, 形成 $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ 固溶化合物, 得到巨大 NTE。这是目前国际上报道的仅有两例 NTE 氧化物增强体系。发现了目前为止在高温下 (500°C) 仍具有零膨胀特性的氧化物 $0.7\text{PT-}0.3\text{BZT}$ 和 $0.6\text{PT-}0.3\text{BZT-}0.1\text{BF}$, 该化合物的发现为零膨胀材料高温下的应用提供了可能性。

3、实现了热膨胀有效调控和物性的裁剪, 设计和制备出一系列零膨胀多功能陶瓷。通过元素替代等结构设计实现了负热膨胀性能调控, 如通过简单调节 $0.5\text{PbTiO}_3\text{-}0.5(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ 中 La 含量 ($0.0 \leq x \leq 0.2$), 即可达到在巨大范围内控制热膨胀性能的目的, 该研究结论为有效控制 NTE 提供了直接途径, 即通过控制元素的铁电活性控制 NTE。制备出零膨胀高性能多铁性陶瓷 PT-BNT, 该体系是室温多铁性陶瓷, 热稳定性好, 力学性能优越。通过化学修饰, 零膨胀功能陶瓷 PT-BNT-BS 的压电系数达到 314pC/N , 极具应用前景。我们报道的钙钛矿铁电体 PbTiO_3 体系的热膨胀被认为是具有化学替代高度可调性。

4、揭示 PbTiO_3 负热膨胀机理。我们通过 RAMAN 光谱晶格动力学、高温中子衍

射及第一性原理计算研究发现，铅基化合物的四方性与自发极化位移高度线性相关；研究表明 Pb 和 Ti 与 O2 轨道杂化，以及 PbO₁₂ 四面体与 TiO₆ 八面体的耦合作用，产生了强的自发极化 (P_S) 位移，保持了高各向异性 PbTiO₃ 结构稳定，导致了负热膨胀性；并成功解释和预示了负热膨胀增强、削弱和零膨胀现象。发现了纳米效应对热膨胀作用的新机理，首次采用尺寸效应促使 NTE 转变为 PTE。提出了一个新的物理概念——“铁电自发体积收缩” (spontaneous volume ferroelectrostriction)，很好地解释铁电体家族中异常热膨胀行为，为实现热膨胀性能有效调控提供了物理依据。NTE 机理得到了同行的广泛认可，被认为是过去 10 年内国际上 NTE 研究领域的重要进展，是四种 NTE 代表性体系之一。

上述成果丰富了固体化学在晶格、电子、声子相互作用领域的理论和方法，共发表 SCI 收录论文 70 余篇，包括 *J. Am. Chem. Soc.*、*Phys. Rev. Lett.*、*Chem. Mater.*、*Inorg. Chem.* 等重要期刊系列论文，8 篇代表作 SCI 他引 290 余次，相关学术论文他引共 1100 余次，获国家授权发明专利 10 件。

客观评价：

本项目始于 2003 年，历经十余年的努力，在负热膨胀氧化物前沿科学难题上，进行了系统深入的研究，取得多项重要成果，在同行中产生重要影响，受邀在国内外学术会议上做大会/邀请报告近 20 次，召开首次负热膨胀及相关材料国际研讨会（International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials，北京，2015 年），共发表 SCI 收录论文 70 余篇，包括 *J. Am. Chem. Soc.*、*Phys. Rev. Lett.*、*Chem. Mater.*、*Inorg. Chem.* 等重要期刊系列论文，8 篇代表作 SCI 他引 290 余次，相关学术论文他引共 1100 余次，获国家授权发明专利 10 件。

在国际上首次系统深入地研究了从 -150 到 1000°C 时 PbTiO_3 的热膨胀性，发现只有在室温至居里点 (T_C) 温度区间，表现奇异的 NTE 特性。目前该结果被国际上的理论工作者作为标准，验证和判断计算结果的正确或合理与否 (S. C. Costa, *et al. J. Phys.: Condens Mater.* **2005**, 17, 5771; G. Rispens, *et al. Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 262901)；并作为研究 PT 固溶化合物体系热膨胀性能和生长 PT 基体薄膜的参照 (A. Chandra, *et al. J. Mater. Res.* **2005**, 20, 350; N. Izyumskaya, *et al. Crit. Rev. Solid State*, **2007**, 32, 111 等)。L. J. Barbour 等把我们的工作评述为铁电体相变和负热膨胀研究的代表性工作，负热膨胀机理得到国际同行的高度认可，并在铁电等功能材料领域产生重要影响 (*Nat. Mater.* **2010**, 9, 36 等)。

申请人报道的 PT-BZT 高温零膨胀特性得到 JACS 同行专家评阅人的高度评价，认为“零膨胀、铁电性、晶体结构、电子结构之间的关系对理解材料化学及其应用具有非常重要的作用”。第一次实验证实 NTE 与 P_S 位移本质联系得到 JACS 评阅专家的高度评价，认为我们的发现对设计 NTE 氧化物和认识 NTE 本质有重要指导作用，是第一次直接证据研究钛酸铅基材料负热膨胀机理，内容有趣、充实，提出的负热膨胀机理有利于丰富我们对负热膨胀材料的认识与理解，该机理有望指导相转变类型负热膨胀氧化物设计。

关于纳米效应对热膨胀作用的新机理，PRL 审稿专家认为“研究结果对理解铁电性在 NTE 中的作用非常重要”【The result is very important to understand the role of ferroelectricity in the strong NTE.】，“没有他人明确地采用晶粒尺寸大范围调节热膨胀性”【The authors point out that no one else has explicitly used grain size as a means of tuning thermal expansion over a wide range.】。

NTE 机理得到了同行的广泛认可，如京都大学 M. Takano 教授、美国西北大学 M. G. Kanatzidis 教授、日本东京工业大学 M. Azuma 教授，被认为是过去 10 年内国际上 NTE 研究领域的重要进展，是四种 NTE 代表性体系之一【The last decade has seen a remarkable development in materials with NTE resulting from phase transitions. In particular, ... PbTiO₃ based perovskites were found to show NTE originating from a ferroelectric-paraelectric transition. K. Nabetani, *et al. Appl. Phys. Lett.***2015**, *106*, 061912; C. R. Morelock, *et al. Chem. Mater.***2014**, *26*, 1936; N. P. Calta, *et al. Inorg. Chem.***2015**, *54*, 8794; M. Azuma, *et al. Sci. Technol. Adv. Mater.***2015**, *16*, 034904】。

I. Yamada 等学者指出 我们在钙钛矿铁电体 PbTiO₃ 中的化学替代产生了热膨胀从 NTE 到 ZTE、再到 PTE 的高度可调性【Chemical substitution in a ferroelectric perovskite oxide PbTiO₃ yielded high adjustability of the thermal expansion from NTE to ZTE to PTE near room temperature. I. Yamada, *et al. Appl. Phys. Lett.***2015**, *106*, 151901】。

我们对热膨胀系数和铁电性质的可控制备工作，在国际上起到一定的引导和促进作用，如美国休斯顿大学研究小组等根据我们对 (Pb,Sr)TO₃ (PST) 负热膨胀研究结果，通过控制薄膜与基体点阵参数匹配度，调控薄膜生长方向，在 LaAlO₃、NdGaO₃ 基体上生长出高介电调节器 PST 薄膜 (S. W. Liu, *et al. Appl. Phys. Lett.***2004**, *85*, 3202; Y. Lin, *et al. Appl. Phys. Lett.***2005**, *86*, 142902; G. Rispens, *et al. Appl. Phys. Lett.***2010**, *97*, 262901 等)。S. P. Alpay 等通过控制薄膜的热应力达到增强铁电薄膜电热系数的目的 (S. P. Alpay, *et al. Appl. Phys. Lett.***2011**, *98*, 132907)，并计算了铁电薄膜异质结构中局域化空间电荷对极化及介电性质影响，指导超晶格器件设计 (S. P. Alpay, *et al. Phys. Rev. B***2010**, *82*, 094115)。高温零膨胀材料 PT-BZT-BF 用于高 T_C 压电材料的开发 (F. F. An, *et al. J. Am. Ceram. Soc.***2010**, *93*, 1569)。热膨胀性能被用作材料合成的参考，如提升 PbTiO₃ 薄膜高温压电性能 (J. Ryu, *et al. ACS Appl. Mater. Inter.***2014**, *6*, 11980)，增强铁电薄膜热电系数 (S. P. Alpay, *et al. Appl. Phys. Lett.***2011**, *98*, 132907)，制备高有序排列、铁电性能优异的 PbTiO₃/TiN 核壳纳米管阵列 (J. Yoon, *et al. Small* **2015**, *11*, 3750) 等。

代表性论文专著目录:

1. Jun Chen, Krishna Nittala, Jennifer S. Forrester, Jacob L. Jones, Jinxia Deng, Ranbo Yu, and Xianran Xing. The role of spontaneous polarization in the negative thermal expansion of tetragonal PbTiO_3 -based compounds. *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, *133*, 11114–11117.
2. Jun Chen, Longlong Fan, Yang Ren, Zhao Pan, Jinxia Deng, Ranbo Yu, and Xianran Xing, Unusual transformation from strong negative to positive thermal expansion in PbTiO_3 - BiFeO_3 perovskite, *Physical Review Letters*, **2013**, *110*, 115901.
3. Jun Chen, Xianran Xing, Ce Sun, Penghao Hu, Ranbo Yu, Xiaowei Wang, and Lihong Li, Zero thermal expansion in PbTiO_3 -based perovskites, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*, 1144-1145.
4. Penghao Hu, Jun Chen, Jinxia Deng, and Xianran Xing, Thermal expansion, ferroelectric and magnetic properties in $(1-x)\text{PbTiO}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 1925-1928.
5. Jun Chen, Fangfang Wang, Qingzhen Huang, Lei Hu, Xiping Song, Jinxia Deng, Ranbo Yu, and Xianran Xing, Effectively control negative thermal expansion of single-phase ferroelectrics of PbTiO_3 - $(\text{Bi},\text{La})\text{FeO}_3$ over a giant range, *Scientific Reports*, **2013**, *3*, 2458.
6. Jun Chen, Xianran Xing, Guirong Liu, Junhong Li, and Yuntao Liu, Structure and negative thermal expansion in the PbTiO_3 - BiFeO_3 system, *Applied Physics Letters*, **2006**, *89*, 101914.
7. Jun Chen, Xianran Xing, Andrew Watson, Wei Wang, Ranbo Yu, Jinxia Deng, Lai Yan, Ce Sun, and Xiaobing Chen, Rapid synthesis of multiferroic BiFeO_3 single-crystalline nanostructures, *Chemistry of Materials*, **2007**, *19*, 3598-3600
8. Lihong Li, Jinxia Deng, Jun Chen, Xueyi Sun, Ranbo Yu, Guirong Liu, and Xianran Xing, Wire Structure And Morphology Transformation Of Niobium Oxide And Niobates By Molten Salt Synthesis, *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 1207-1213.

主要完成人情况：

1. 邢献然，排名 1，主任，教授，工作单位：北京科技大学，完成单位：北京科技大学，该项目负责人，本项目学术思想的主要提出者和技术路线的主要设计者，对发现点 1、2、3、4、5 具有重要贡献，负责、参加和指导研究生从事本项目研究工作达 10 余年之久，在国际上率先开展钙钛矿型负热膨胀化合物研究，对钙钛矿热膨胀系数和铁电性质进行调控，揭示出 PbTiO_3 负热膨胀机理。
2. 陈骏，排名 2，副院长，教授，工作单位：北京科技大学，完成单位：北京科技大学，该项目主要完成人，对发现点 1、2、3、4 具有重要贡献，对发现点 5 具有贡献。系统地研究了钙钛矿化合物热膨胀调控及机理，发现纳米效应对热膨胀作用的新机理。
3. 邓金侠，排名 3，副教授，工作单位：北京科技大学，完成单位：北京科技大学，该项目完成人之一，对发现点 1、2 具有贡献。研究钙钛矿化合物热膨胀增强体系，采用熔盐法制备了钙钛矿型氧化物，研究了铁电等相关性能。
4. 于然波，排名 4，教授，工作单位：北京科技大学，完成单位：北京科技大学，该项目完成人之一，对发现点 1、3 具有贡献。采用多种化学方法制备了钙钛矿型氧化物，并研究了铁电等相关性质。
5. 胡澎浩，排名 5，副教授，工作单位：北京科技大学，完成单位：北京科技大学，该项目完成人之一，对发现点 5 具有重要贡献。实现了热膨胀和物性的裁剪，设计和制备出一系列零膨胀多功能陶瓷。
6. 李立宏，排名 6，副研究员，工作单位：中科院化学所，完成单位：北京科技大学，该项目完成人之一，对发现点 1 具有贡献。采用拓扑熔盐法制备了钙钛矿型氧化物体系，调控产物形貌并研究了压电等相关性质。

完成人合作关系说明：

项目执行期间，6位完成人（邢献然、陈骏、邓金侠、于然波、胡澎浩、李立宏）均在北京科技大学理化系邢献然教授领导的材料制备过程物理化学科研梯队开展本项目研究工作。胡澎浩、李立宏两位完成人在攻读博士期间（导师：邢献然教授）开展了此项目部分研究内容，毕业后到目前所在单位工作。陈骏、邓金侠、于然波三位完成人一直在材料制备过程物理化学科研梯队开展研究工作。

知情同意证明：

无