

2019 年度拟提名陕西省自然科学奖项目公示内容

一、项目名称

中文名称：高性能压电材料的构筑与特性研究

英文名称：Study on the Construction and Properties of High-performance Piezoelectric Materials

二、提名者及提名意见

提名者：

陕西省教育厅

提名意见：

该成果选题准确，研究起点高，理论上有所创新，具有重要的学术价值和理论意义，对学科建设和经济社会发展具有重要的指导作用。

推荐材料齐全、规范，经完成单位公示，无知识产权纠纷，人员排序无争议，符合陕西省自然科学奖推荐条件。经陕西省高等学校科学技术奖励评审委员会评审通过，特推荐为陕西省自然科学一等奖。

三、项目简介

“新型压电材料的构筑与特性研究”是材料科学领域的前沿课题。压电材料作为一类重要的信息功能材料，近年来应用日趋广泛，已深入到移动通信、自动控制、仪器仪表等国民经济及航天、航空、航海、兵器等尖端国防技术各个部门之中，成为不可缺少的现代化关键材料之一。压电材料应用拓展对发展新的材料制备技术提出迫切需求，“绿色”环保对新的材料配方提出强烈召唤。同时，压电材料对外电场、外热场响应是一个复杂的动力学相变过程。从科学的角度分析，这一过程涉及压电体自发极化、电畴特征、微观结构、应力分布等一系列科学与技术问题。近年以来，新型压电体研究迅速兴起，发现了一系列新材料具有压电效应和新性能，给传统压电理论和制备技术带来了严峻的挑战，并希望在微观理论和极化机制方面有所突破。因此，本项目成为基础理论和工程应用领域共同关注的热点课题之一。

本项目的主要研究内容及其成果为：

1、研究了铌酸盐基系列压电陶瓷的特性，提出有效、合理的工艺控制技术，使其机电耦合性能大幅度提高，获得介电常数、平面振动机电耦合系数、压电常数、机械品质因数和居里温度分别为：320~450、0.21~0.41、70~350 pC/N、105~1509、397~420 °C，有希望用于滤波器及传感领域。采用了氧化物前驱体低温水热法制备铌酸盐基材料，获得了铌酸钾钠-钛酸铋钠微观结构和工艺参数，建立了该类

高性能材料在纳米结构的成分调制原理,为进一步发展新型压电材料提供了依据。

2、采用二氧化铈掺杂 BNT-BT 陶瓷,并探究了不同煅烧温度对无铅压电陶瓷物相结构和电学性质的影响规律。发现提高煅烧温度会降低陶瓷的介电常数。同时在 1180 °C 下煅烧的 BNT-BT 陶瓷表现出最优良的综合性能,1kHz 下的介电常数为 914,厚度耦合系数为 0.52,厚度耦合系数 k_t 和平面耦合系数 k_p 的比值为 2.3,频率常数为 2559,机械品质因数达 160,有望应用于高性能窄频段滤波器和超声换能装置。

3、设计了 A 位取代和 A 位空位修饰大幅度提高铋层状结构材料的铁电极化、压电性能、抗疲劳特性以及温度稳定性。获得的改性铋酸铋钠显示无疲劳特性、优异压电性能和高温度稳定性,其居里温度高达 750 °C 以上,而压电系数 d_{33} 可达 28.7 pC/N。剩余极化强度 P_r 的值为 9.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,应变达到 0.04%,厚度耦合系数和平面耦合系数分别为 15.47 和 8.84,为超高温高性能压电材料的实际应用奠定基础。

4、探索了基于密度泛函理论的第一性原理方法,计算出压电聚合物聚偏氟乙烯的内旋转势能曲线、 α -和 β -链的构象结构、振动光谱及压电特性,并预测了不同外加电场对其结构与压电特性的影响。此外,通过设置 Fe 原子自旋方向,模拟了压电陶瓷铁酸铋的反铁磁性,进而对其结构、电学和光学性能进行了研究。

8 篇代表性论文被 SCI 收录 8 篇,并已被 SCI 引用 722 次、其中他人引用 557 篇次。获授权发明专利 24 项。重要国际学术会议邀请报告 15 次、国内学术会议邀请报告 11 次。培养出站博士后 6 人、毕业博士 33 人、毕业硕士 75 人。

四、客观评价

(1) 用于集成高温传感器的压电材料必须满足以下两个关键应用要求: 1、高居里点 (T_c), 即满足高温工作环境; 2、高压电系数 (d_{33}), 即满足高灵敏度要求。基于这两个应用需求,我们开展了铋层状结构压电材料成分调控和性能改性研究,描述了铋层状结构高温压电材料中晶体结构、介观组织(晶界、缺陷、位错、晶格畸变)和宏观性能等在外电场、外热场及内缺陷场、内应力场响应过程中的共性规律,揭示了相变行为(居里点)与晶体结构和晶格扭曲、压电响应与本征铁电性和介观组织(组织形貌、缺陷、界面、电畴结构)之间相关性,并成功研制了居里温度 (T_c) 达 764 °C、压电系数 (d_{33}) 达 28.7 pC/N 的压电传感器材料。在 *Inorg. Chem.*、*Scripta Mater.*、*Dalton Trans.*、*Appl. Phys. Lett.*、*J. Appl. Phys.* 等国际主流 SCI 期刊已发表相关成果 10 篇。受到同行的高度认可,论文被 *ACS Appl. Mater. Interfaces*、*J. Mater. Chem. C*、*Phys. Rev. B*、*J. Am. Ceram. Soc.* 等国际 SCI 刊物多次引用,并评价道:“对铋层状结构材料的结构和性能进行了深入研究”。西安交通大学前沿院高阳教授多次来信咨询,并寻求基于这个体系的研究开展合作。另外,获得了 $\text{K}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Nb}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ 等多种铋层状结构压电材料的晶体结构(原子位置、热等参数、占位率),并得到了国际衍射数据中心(The International Centre for Diffraction Data, ICDD)权威组织的认

可，并多次来信希望收录到ICDD数据库。

(2) 发展了溶胶-凝胶和退火控制 $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZrO}_3$ 薄膜制备技术，揭示了铁电-反铁电相共存诱导其电卡效应的作用机制，为钙钛矿体系压电材料在制冷节能领域开拓了新的研究领域。论文被*Nat. Rev. Mater.*、*Nat. phys.*、*Nat. Mater.*、*Prog. Mater. Sci. Advanced Mater.*等顶级期刊多次引用，且大篇幅报道，同行认为该工作在制冷节能领域提出了一个振奋人心的新思路。

(3) 本项目研究了不同烧结温度下BNT-BT陶瓷材料的介电和压电性能，为广大研究人员提供了新的研究思路，此工作被*Appl. Phys. Lett.*、*J. Am. Ceram. Soc.*、*J. Euro. Ceram. Soc.*、*J. Appl. Phys. Dalton Transac.*等高水平国际SCI刊物广泛引用并进行了深入研究，认为这些方法制备的多晶陶瓷具有较低的烧结温度、良好的致密性、低的缺陷浓度和优良的电学性能，并获得6项授权国家发明专利。这两种方法丰富了钙钛矿体系压电材料的工艺方法和制备技术。

(4) 通过定量实验和理论分析，揭示了压电材料中晶体结构、介观组织和宏观性能等在外电场、外热场及内缺陷场、内应力场响应过程中的共性规律。同时结合新材料制备技术，获得了材料结构性能优化的设计原理和工艺理论。提出了工艺/掺杂方法调控钛酸钡基、铌酸钾基、铋层状结构等体系材料晶体结构、组织形貌、电畴结构、缺陷化学、居里点、铁电性、电导行为和极化机制的方法，为改善它们的压电性能和响应机制提供了理论依据和技术基础。这个系列工作得到了中国、印度、日本、俄罗斯、英国、韩国、美国、德国等研究机构均大量引用并进行了积极评价。

(5) 采用介电频谱、阻抗谱结合普适介电响应等模型全面分析了多晶陶瓷的晶粒、晶界、陶瓷-电极界面的特征，揭示了晶格缺陷和载流子的分布和运动特性，以及它们对电导行为和极化特征的影响机制。采用透射电镜（TEM）、电子顺磁共振谱仪（EPR）、X射线光电子能谱仪（XPS）、能谱分析（EDS）等，结合结构和性能（如晶格常数、电导率、居里温度等）的变化规律，对掺杂离子价态变化、实际占据位置、各位置的含量是进行了正确表征。在基础数据的收集和综合分析上具有系统性和较高的创新性，为深入研究压电材料的掺杂改性机理供了技术支持。

(6) 将第一性原理的计算方法应用于压电聚合物，为压电材料的设计开拓了新的方向。该工作被P. Martins等用一整段评价，发表于*Progress in Polymer Science*（影响因子25.767），认为用第一性原理的方法所计算出的振动光谱为将来PVDF的实际测试提供了标准。此外，该工作中电场对于PVDF分子构象和电子结构的影响机制被J. Martín等人用于解释其实验中发现的 α -到 β -链的相转变，发表于*Materials Horizons*（影响因子10.706）。

(7) 共发表与该项目相关的SCI论文369篇，国内外引用9289次。引用我们工作的主要来源于中国、印度、泰国、韩国、美国、台湾、英国、德国等研究组，主要引用机构有宾夕法尼亚州立大学、克兰菲尔德大学、桂林理工大学、中国科学院、西安交通大学、陕西师范大学、台湾国立成功大学、聊城大学、清华大学、

同济大学、天津大学、武汉理工大学等。获得授权国家发明专利24项。表明该项目在同行中具有较大的影响力，该工作在介电、压敏、压电等领域具有加强的应用前景。

五、代表性论文专著目录（不超过 8 篇）

序号	论文专著名称	刊名	作者	年卷页码 (xx 年 xx 卷 xx 页)	发表时间	通讯作者	第一作者	国内作者	SCI 他引次数	他引总数	知识产权是否归国内所有
1	A Giant Electrocaloric Effect in Nanoscale Antiferroelectric and Ferroelectric Phases Coexisting in a Relaxor Pb _{0.8} Ba _{0.2} ZrO ₃ Thin Film at Room Temperature	Advanced Functional Materials	彭彪林、樊慧庆、Zhang Q	2013 年 23 卷 2987-2992 页	2013 年 6 月 20 日	樊慧庆	彭彪林	彭彪林、樊慧庆、			是
2	Composition- and Temperature-Dependent Large Strain in (1-x)(0.8Bi(0.5)Na(0.5)TiO(3)-0.2Bi(0.5)K(0.5)TiO(3))-xNaNbO(3) Ceramics	Journal of The American Ceramic Society	董广志、樊慧庆、时婧、李蒙蒙	2015 年 98 卷 1150-1155 页	2015 年 4 月	樊慧庆	董广志	董广志、樊慧庆、时婧、李蒙蒙			是

3	Effect of sintering temperature on the structure and properties of cerium-doped $0.94(\text{Bi}0.5\text{Na}0.5)\text{TiO}3\text{-}0.06\text{BaTiO}(3)$ piezoelectric ceramics	Journal of Alloys and Compounds	刘来君、樊慧庆、柯善明、陈秀丽	2008年458卷1-2页	2008年6月30日	樊慧庆	刘来君	刘来君、樊慧庆、柯善明、陈秀丽			是
4	Structure, Phase Transition Behaviors and Electrical Properties of Nd Substituted Aurivillius Polycrystallines $\text{Na}0.5\text{Nd}_x\text{Bi}2.5-x\text{Nb}2\text{O}9$ ($x=0.1, 0.2, 0.3,$ and 0.5)	Inorganic Chemistry	龙昌柏、樊慧庆、任鹏荣	2013年52卷5045-5054页	2013年5月6日	樊慧庆	龙昌柏	龙昌柏、樊慧庆、任鹏荣			是
5	Enhanced energy-storage performance and dielectric characterization of $0.94\text{Bi}(0.5)\text{Na}(0.5)\text{TiO}(3)\text{-}0.06\text{BaTiO}(3)$ modified by $\text{CaZrO}3$	Journal of Alloys and Compounds	李强、王举、马媛、马龙涛、董广志、樊慧庆	2016年663卷701-707页	2016年4月5日	李强	李强	李强、王举、马媛、马龙涛、董广志、樊慧庆			是
6	Effect of electric field on the structure and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) studied by density functional theory	Polymer	王维佳、樊慧庆、叶阳雪	2010年51卷3575-3581页	2010年7月8日	樊慧庆	王维佳	王维佳、樊慧庆、叶阳雪			是

7	Multi layered ZnO Nanosheets with 3D Porous Architectures: Synthesis and Gas Sensing Application	Journal of Physical Chemistry C	李进、樊慧庆、贾小花	2010年114卷14684-14691页	2010年9月9日	樊慧庆	李进	李进、樊慧庆、贾小花			是
8	Zeolitic Imidazolate Framework Coated ZnO Nanorods as Molecular Sieving to Improve Selectivity of Formaldehyde Gas Sensor	ACS Sensors	田海林、樊慧庆、李蒙蒙、马龙涛	2016年, 1卷243-250页	2016年3月	樊慧庆	田海林	田海林、樊慧庆、李蒙蒙、马龙涛			是
合 计											

六、主要完成人情况（不超过 6 人）

姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目贡献
樊慧庆	1	博导	教授	西北工业大学	西北工业大学	进行了新型压电材料的构筑与特性研究总体思路构建与理论实验指导，是保证本项目得以顺利开展和实施的项目负责人。本人投入本项目研究中的工作量占本人工作量的 50%。系统开展了新型压电材料的晶体结构和组织相关性研究，通过实验确认了三方与四方两相共存准同型相界是新型压电材料制备和性能设计的核心判据，设计并制备了多个系列高性能压电陶瓷。七篇代表论文的通讯作者。
王维佳	2	无	副教授	西北工业大学	西北工业大学	本人投入本项目研究中的工作量占本人工作量的 90%。研究了聚偏氟乙烯系列有机压电材料的理论探索与特性设计，发现了外加电场作用下聚偏氟乙烯的结构与压电性能的相互关系。代表论文中第 6 篇的第一作者。
龙昌柏	3	无	讲师	西安电子科技大学	西北工业大学	投入本项目研究中的工作量占本人工作量的 90%。进行了铋基压电陶瓷设计、结构分析与性能研究的整体工作。揭示了铋层状结构压电陶瓷的掺杂和组成设计过程的动力学相变机制，获得了一系列非常有希望用于中频滤波器及高温传感器制动器领域的无铅压电材料，其应用前景良好。八篇代表论文中第 4 篇的第一作者。

刘来君	4	无	教授	桂林理工大学	西北工业大学	本人投入本项目研究中的工作量占本人工作量的 90%。探索了改性钛酸铋钠基压电材料的配方及工艺。发明了一种铋酸钠钾-钛酸铋钠固溶体纳米结构的机械合金化方法，其纳米结构源于成分引起的材料属性的变化，使传统无压烧结方法制备纳米陶瓷变得简单易行。八篇代表论文中第 3 篇的第一作者。
李强	5	无	副教授	西北工业大学	西北工业大学	本人采用传统的固相反应法制备了不同含量的 CaZrO_3 掺杂的 BNBT6 陶瓷，获得较大的能储密度并且具有很好的温度稳定性，在能储应用方面有很大的潜力。第 5 篇代表性论文的第一作者和通讯作者。
董广志	6	无	博士后	西北工业大学	西北工业大学	本人采用固相反应法制备了 NaNbO_3 掺杂的 BNT-BKT 三元陶瓷，在 55 kV/cm 的电场强度下得到了 0.445% 的大应变，掺杂使 BNT-BKT 陶瓷应变提升的原因是在可逆电场下发生了遍历性弛豫相到铁电相的相转变。八篇代表论文中第 2 篇的第一作者。

七、主要完成单位情况（不超过 3 个）

完成单位	排名	对本项目主要贡献（限 600 字）
西北工业大学	1	<p>压电材料是一类重要的信息功能材料，已深入到移动通信、自动控制、仪器仪表等国民经济及航天、航空、航海、兵器等尖端国防技术各个部门之中，成为不可缺少的现代化关键材料之一。因此“新型压电材料的构筑与特性研究”是材料科学领域的前沿课题。本完成单位项目组针对铌酸盐基压电陶瓷、高钛酸铅基压电陶瓷、铋层状结构压电陶瓷、聚偏氟乙烯压电聚合物为研究对象，取得的主要成果为：1. 研究了铌酸盐基系列压电陶瓷的特性，提出有效、合理的工艺控制技术，使其机电耦合性能大幅度提高，有望用于滤波器及传感领域无铅压电材料。2. 研究了不同烧结温度下 BNT-BT 陶瓷材料的介电和压电性能，探究了不同烧结温度下材料相结构的变化、及结构和性质之间的影响规律，为广大研究人员提供了新的研究思路。3. 设计了 A 位取代、B 位取代、AB 位共取代和 A 位空位修饰大幅度提高铋层状结构材料的铁电极化、压电性能、抗疲劳特性以及温度稳定性。获得的改性铌酸铋钠显示无疲劳特性、优异压电性能和高温度稳定性。4. 用第一性原理方法计算了压电聚合物聚偏氟乙烯的内旋转势能曲线、α-和 β-链的构象结构、振动光谱及压电特性，并预测了不同外加电场对其结构与压电特性的影响。8 篇代表性论文被 SCI 收录 8 篇，并已被 SCI 引用 722 次、其中他人引用 557 篇次。获授权发明专利 24 项。重要国际学术会议邀请报告 14 次、国内学术会议邀请报告 10 次。培养出站博士后 6 人、毕业博士 33 人、毕业硕士 75 人。完成单位提供了研究所需的人员、设备等关键保障，并起到了积极组织、认真管理和优化协调作用。</p>

八、完成人合作关系说明

该项目第一完成人樊慧庆教授构建了本项目“新型压电材料的构筑与特性研究”总体研究思路，是该项目的总负责人。第二完成人王维佳原为樊慧庆教授研

究团队的硕士生，其硕士论文以该项目为导向进行，为本项目的理论计算提供了支撑，博士毕业后，加入樊慧庆教授研究团队，评为副教授；第三完成人龙昌柏、第四完成人刘来君、第六完成人董广志原均为樊慧庆教授研究团队的博士生，博士课题均以该项目为导向进行，博士论文中的部分内容为本项目提供了素材，董广志在取得博士学位后继续在樊慧庆教授研究团队以博士后的身份进行科研工作；第五完成人李强是樊慧庆教授研究团队的成员，职称为副教授，负责了该项目中的部分分子课题。

第一完成人樊慧庆教授负责《研究成果》中五个部分，并发表与之对应的学术论文和专利。第二完成人王维佳主要贡献《研究成果》中第4条内容，与第一完成人共同发表学术论文12篇，其中列入本项目代表性论文1篇，并负责对材料的梳理与归纳。第三完成人龙昌柏主要贡献《研究成果》中第3条全部内容和部分第一条内容；与第一完成人共同发表学术论文32篇，其中列入本项目代表性论文1篇；共同荣获2016年陕西高等学校科学技术一等奖。第四完成人刘来君主要贡献《研究成果》中第一条部分内容，与第一完成人共同发表学术论文29篇，其中列入本项目代表性论文1篇。第五完成人李强主要贡献《研究成果》中第一条部分内容，与第一完成人共同发表学术论文38篇，其中列入本项目代表性论文1篇。第六完成人董广志主要贡献《研究成果》中第一条部分内容，与第一完成人共同发表学术论文25篇，其中列入本项目代表性论文1篇。

该项目的顺利完成得益于负责人樊慧庆教授的全盘规划与领导，以及各完成人之间相互配合，相辅相成。经过十年的努力攻关，不断进取，达到了预期的目标，体现了优良的科学意义和价值。