

## 项目公示信息

**项目名称：**电子陶瓷的多功能性构筑与性能增强关键技术

**提名者：**陕西省教育厅

**提名意见：**本项目围绕储能密度的高效构筑这一核心主题，从组分设计、材料性能和物理化学机制三个方面进行了系统研究。首先，基于多尺度结构设计思想，利用多种材料改性技术，制备出了具有高储能密度的铌酸 钾钠基陶瓷。其次，提出了构筑高储能密度无铅介质陶瓷材料新策略。最后，阐明了对储能密度和储能效率的影响因素及其影响规律，为高储能特性无铅介质陶瓷材料的设计提供理论依据。相关成果对推进高性能无铅储能陶瓷的研究具有重要的科学意义和应用价值。

成果材料齐全、规范，无知识产权纠纷，人员排序无争议，符合陕西省自然科学奖提名条件。

提名该项目为陕西省科学技术进步奖三等奖。

**项目简介：**本项目属于物理学（140），凝聚态物理学（14050）中的电介质物理（1405025）领域。

电介质电容器以其超快的充放电速率、良好的储能特性和高可靠性，在关键医学设备、混合动力汽车、航空航天和先进电磁武器等大功率储能和脉冲功率系统中发挥着关键的作用。无铅电子陶瓷是电介质电容器的核心材料，是制约电介质电容器发展的关键所在。然而无铅介质陶瓷相对较低的储能密度限制了其进一步的应用。因此，如何有效提高无铅介质陶瓷的储能密度和储能效率，是当前凝聚态物理、无机非金属材料 and 无机化学等相关领域的关键热点科学问题之一。因此，在中国科学院科技战略咨询研究院、中国科学院文献情报中心与科睿唯安联合向全球发布的《2020 研究前沿》报告中，“无铅储能陶瓷”被排在化学与材料科学研究领域 10 大热点前沿的第一位。近年来，本项目围绕储能密度的高效构筑这一核心主题，从组分设计、材料性能和物理化学机制三个方面进行了系统研究。首先，基于多尺度结构设计思想，利用多种材料改性技术，制备出了具有高储能密度的铌酸钾钠基陶瓷。其次，提出了构筑高储能密度无铅介质陶瓷材料新策略。最后，阐明了对储能密度和储能效率的影响因素及其影响规律，为高储能特性无铅介质陶瓷材料的设计提供理论依据。本项目的科学发现点和科学价值如下：

**发现了铌酸钾钠基陶瓷的晶粒尺寸效应。**通过多尺度结构设计，利用多种材

料改性技术，成功制备出储能密度大于  $4 \text{ J/cm}^3$  的亚微米晶铌酸钾钠基陶瓷，率先突破了长期以来无铅块体陶瓷储能密度一直低于  $2 \text{ J/cm}^3$  的瓶颈，是无铅介电储能领域的开拓性工作，研究成果在 *Journal of Materials Chemistry A* 期刊上发表（代表论文 2，入选 ESI 高被引，入选期刊封面亮点）。同济大学材料科学与工程学院副院长翟继卫教授在《先进介电材料学报》(*Journal of Advanced Dielectrics*) (8, 2018, 1830005) 上评价：“铌酸钾钠基陶瓷储能特性的研究始于 2016 年杜的研究团队”（代表引文 1）。利用晶粒尺寸效应，构筑出国际上首例同时具有高光学透过率、高机械强度和高储能特性的特性的高性能无铅透明储能陶瓷，研究成果在 *Journal of Materials Chemistry C* 期刊上发表（代表论文 1，入选期刊封面亮点）。陕西师范大学副校长杨祖培教授在《合金与化合物学报》(*Journal of Alloys and Compounds*) (716, 2017, 21-29) 评价称：“杜的研究团队把铌酸钾钠基陶瓷的研究从压电效应上扩展到新的方向，为透明电子器件提供了新的优秀材料。”（代表引文 3）。陕西师范大学副校长杨祖培教授在《美国陶瓷学会会志》(*Journal of the American Ceramic Society*) (102, 2019, 3498 – 3509) 评价我们的成果：“杜的研究团队制备的 KNN 基陶瓷同时具有高的光学透过率和高的储能密度”（代表引文 4）。

**构建了构筑高储能密度无铅介质陶瓷材料新策略**，为高性能无铅储能介质陶瓷材料的设计开辟了道路。基于此策略，设计并制备的铌酸钾钠基陶瓷的储能密度达到  $4.08 \text{ J/cm}^3$ ，为当时国际报道的无铅块体陶瓷储能密度的最高数值。研究成果发表在 *Journal of Materials Chemistry A*（代表论文 3，入选期刊封面亮点，长期入选 ESI 高被引，获陕西省第十四届自然科学优秀学术论文奖二等奖）。目前，该策略已经成为高性能无铅储能陶瓷材料设计的主流策略，研究人员根据该策略设计出了一系列具有高储能密度无铅电子陶瓷新材料（单篇 SCI 他引 199 次）。澳大利亚伍伦贡大学的张树君教授在《材料科学进展》(*Progress in Materials Science*) (102, 2019, 72-108) 评价我们的成果：“（杜的研究团队）通过添加  $\text{Bi}(\text{Me}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  到 KNN 基陶瓷，降低晶粒大小到亚微米，获得了高的击穿场强和极化差值，最后获得高的储能密度 ( $4.08 \text{ J/cm}^3$ )。”（代表引文 5）。

**揭示了极性纳米微区的演化对储能密度和储能效率的影响规律**，为高储能特性无铅介质陶瓷材料的设计提供了理论依据。阐明了通过在纳米尺度形成离子无序共存，破坏铁电长程有序结构，将铁电宏畴诱导为纳米极性微区，利用局域离子间电子轨道杂化耦合和局域晶格结构的非均匀扭转构建极化失配状态，在保证最大可诱导极化不降低的情况下尽可能的降低剩余极化效应，将所有极化响应全部贡献于与可释放的能量密度。研究成果发表在 *Nano energy*（同时入选 ESI 热点和高被引）和 *Journal of the European Ceramic Society*（代表论文 5，入选 ESI

高被引)。国家杰出青年科学基金获得者、南方科技大学汪宏教授和美国宾夕法尼亚州立大学的王庆教授课题组在《纳米尺度》(Nanoscale) (12, 2020, 17165-17184) 上评价指出 “杜等人通过降低晶粒大小, 制备出具有高储能密度和高击穿场强的无铅电子陶瓷。” (代表引文 7)。中国石油大学甄玉花副教授在《欧洲陶瓷学会会志》(Journal of the European Ceramic Society) (40, 2020, 2357-2365) 上评价指出 “(杜团队的研究工作) 为铋基无铅电子陶瓷的储能特性研究开辟了一个新的研究方向。”。

9 篇代表性论文被 Nature Materials、Progress in Materials Science、Chemical Reviews 等国际权威期刊广泛引用和高度评价, 其中 3 篇代表论文入选期刊封面亮点, 4 篇代表论文入选 ESI 高引论文。5 篇代表性论文被 Web of science 核心合集 SCI 引用 780 次, 他引 674 次, 单篇最高他引 199 次。本研究成果曾获 2021 年度陕西高等学校科学技术一等奖, 代表论文 3 获陕西省第十四届自然科学优秀学术论文奖二等奖, 申请人入选 2019 年英国皇家化学会能源与可持续发展领域 “Top1% 高被引作者” 榜单。截至 2021 年 5 月 5 日, 在 Web of science 核心数据库中以 “无铅储能陶瓷 (lead free energy storage ceramics)” 为检索词得出 40 篇 ESI 高被引论文, 本项目的代表论文 2, 3, 4 入选, 排名分别为第 3, 第 4 和第 12。

**客观评价:** 5 篇代表性论文被 Nature Materials、Progress in Materials Science、Chemical Reviews 等国际权威期刊广泛引用和高度评价, 其中 3 篇代表论文入选期刊封面亮点, 4 篇代表论文入选 ESI 高引论文。5 篇代表性论文被 Web of science 核心合集 SCI 引用 780 次, 他引 674 次, 单篇最高他引 199 次。本研究成果曾获 2021 年度陕西高等学校科学技术一等奖, 代表论文 3 获陕西省第十四届自然科学优秀学术论文奖二等奖, 申请人入选 2019 年英国皇家化学会能源与可持续发展领域 “Top1% 高被引作者” 榜单。

#### **对发现点 1 的代表性评价:**

同济大学材料科学与工程学院副院长翟继卫教授课题组在《先进介电材料学报》(Journal of Advanced Dielectrics) (8, 2018, 1830005) 上, 用整个章节文字详细描述了本项目 (代表论文 1-3), 他们重点指出: “铌酸钾钠基陶瓷储能特性的研究开始于 2016 年杜的研究团队。”。英文原文为: “The effort for developing KNN-based materials in energy storage applications just began after 2016 in Du’s group.” (代表引文 1)。

陕西科技大学副校长蒲永平教授课题组在《先进电子材料》(Advanced Electronic Materials) (6, 2020, 1900698) 上, 整个章节引用了本项目的原始图片 (代表性论文 1-3)。他们指出 “基于上面的讨论 (杜团队的研究工作), 由于优秀的储能和光学性能, KNN 基陶瓷成为铁电储能材料的一个非常重要的分支, 是一类重要的多功能电子材料。”。英文原文: “As mentioned earlier in this section, KNN based systems have been reported as the best candidate for both optical and energy storage materials. KNN based system have been an important branch for ferroelectric energy storage is more because of its translucency, which can be served as multifunctional materials and more often applied in military field.” (代表引文 2)。

### 对发现点 2 的代表性评价：

陕西师范大学副校长杨祖培教授团队在《合金与化合物学报》(Journal of Alloys and Compounds) (716, 2017, 21-29) 评价本项目(代表论文 1)：“近来，杜研究团队制备的亚微米晶 KNN-SSN 陶瓷具有高的透过率，表明 KNN 基陶瓷是一类可以在透明电子器件上使用的优秀材料，他们的研究工作把 KNN 陶瓷的研究从压电应用扩展到了新的领域。”英文原文：“Recently, Du group also reported that  $0.8(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.2\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  ceramics with submicron-sized grains that exhibited high transparency in the visible region ( $\sim 60\%$  at  $0.7\text{ mm}$ ), demonstrating that the KNN ceramics are promising lead-free transparent dielectric materials for use in transparent electronic devices, which extends the applications of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  based ceramics beyond piezoelectric applications[13].” (代表引文 3)。

陕西师范大学副校长杨祖培教授团队在《美国陶瓷学会会志》(Journal of the American Ceramic Society) (102, 2019, 3498–3509) 评价本项目(代表性论文 1)：“杜研究团队制备的 KNN 基陶瓷同时具有高的光学透过率和高高的储能密度。”英文原文：“Du et al found that the  $0.8\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.2\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  ceramics exhibits both high transparency ( $\sim 60\%$  at  $0.7\text{ }\mu\text{m}$ ) and high storage density ( $2.48\text{ J/cm}^3$ ).” (代表引文 4)。

### 对发现点 3 的代表性评价：

澳大利亚伍伦贡大学的张树君教授在《材料科学进展》(Progress in Materials Science) (102, 2019, 72-108) 引用了本项目原始图片，评价本项目的成果(代表论文 3)：“通过添加  $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  到 KNN 基陶瓷，利用铋离子的 6s 电子对来提高最大极化强度， $0.9\text{KNN-}0.1\text{BMN}$  陶瓷具有高的储能密度 ( $4.08\text{ J/cm}^3$ )。”原文评价为：“The addition of  $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  (BMN) to KNN ceramics was also studied, as it was expected to increase the saturation polarization by taking advantage of the strong hybridization between Bi 6 s and O 2p orbitals. A high recoverable energy storage density of  $4.08\text{ J/cm}^3$  at  $300\text{ kV/cm}$  was achieved in  $0.9\text{KNN-}0.1\text{BMN}$  samples, as shown in Fig. 15(a)” (代表引文 5)。。

内蒙古科技大学郝喜红教授团队在《物理学报》(69, 2020, 127703) 评价本项目(代表论文 1-4)：“杜红亮课题组研究表明<sup>[30-33]</sup>，少量化合物的加入可显著降低 KNN 基陶瓷的相变温度，如  $(1-x)\text{KNN-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ,  $(1-x)\text{KNN-}x\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ,  $(1-x)\text{KNN-}x\text{SrTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{KNN-}x\text{BiFeO}_3$  等。此外，相应  $T_m$  处的最大介电常数从纯 KNN 陶瓷的 5500 减少到 1000 左右,适当降低介电常数有利于提高介电击穿电场<sup>[30,47]</sup>” (代表引文 6)。

### 对发现点 4 的代表性评价：

国家杰出青年科学基金获得者、南方科技大学讲习教授汪宏教授和美国宾夕法尼亚州立大学的王庆教授课题组在《纳米尺度》(Nanoscale) (12, 2020, 17165-17184) 上，直接引用了本项目的图片(代表论文 4)。他们指出“杜等人通

过降低晶粒大小，制备出具有高储能密度和高击穿场强的电子陶瓷。”。英文原文：Du et al. reported that incorporating BiFeO<sub>3</sub> into (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> (KNN) could substantially reduce the grain size of the matrix, as shown in Fig. 7a and b. Dense ceramics with a finer grain size (~0.15 μm for the composition with 10 mol% BiFeO<sub>3</sub>) possess higher breakdown strength than that of coarse grain size(~5.4 μm for pristine KNN),i.e. 20.6 MV m<sup>-1</sup> vs. 8 MV m<sup>-1</sup>,which leads to a large energy density of 2 J cm<sup>-3</sup>.”（代表引文 7）。

中国石油大学甄玉花副教授在《欧洲陶瓷学会会志》(Journal of the European Ceramic Society)（40, 2020, 2357-2365）上评价（代表论文 3， 5）指出：“（杜团队的研究工作）为铋基无铅电子陶瓷的储能特性研究开辟了一个新的研究方向。”。英文原文：“Shao et al. [12] added Bi(Me<sub>2/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> (where Me<sup>2+</sup> = Mg and Zn) components to KNN ceramics, resulting in a decrease in grain size to submicron level, a high Wrec of 4.08 J/cm<sup>3</sup> was obtained. Therefore, it has become a trend to study the energy storage characteristics of Bi-containing lead-free ferroelectric materials.”

应用情况：

针对部分电子类产品含有有害物质的情况，欧盟已于 2003 年 1 月 27 日公布了《关于在电子电器设备中限制使用某些有害物质指令》。2006 年 11 月 6 日，国家工信部颁布了《电子信息产品中有毒有害物质的限量要求》（SJ/T11363-2006），规定了国内电子信息产品中含有毒有害物质的最大允许浓度，包括铅、镉、汞、六价铬、多聚联苯和多溴二苯醚等。基于国家战略和市场需求，本科研团队提出了高储能无铅电子陶瓷构筑策略，通过多尺度结构设计，成功开发出具有超高储能密度的环境友好型电子陶瓷体系。并且在铌酸钾钠基弛豫铁电陶瓷中，利用过渡液相烧结机制，开发出了适合工程化的储能电子陶瓷制备工艺。这些代表性工作为后续无铅多层陶瓷电容器件和驱动器件的研发奠定了材料基础。该材料体系的成功研发，打破了欧美及日本在高功率多层陶瓷电容器件、高精度无滞回驱动器领域的垄断，具有重大经济价值。目前本研究团队正在积极地和政府投资部门与产业基金等多种渠道接触，希望尽快的建立中试平台，能够量产本成果中的陶瓷粉体，为多层陶瓷器件的量产提供高性能粉体材料。

主要知识产权和标准规范等目录：

序号	知识产权类别	知识产权具体名称	国家（地区）	授权号	授权日期	证书编号	权利人	发明人
1	发明专利	一种同时具有高储能密度和效率的陶瓷材料及其制备方法	中国	ZL20190583941.5	202110.29	4762889	西安外事学院	杜红亮



2	论文	Significantly enhanced recoverable energy storage density in potassium-sodium niobate-based lead free ceramics	中国	2016, 4, 13778–13785	2016 08.11	Journal of Materials Chemistry A	中国人民解放军空军工程大学	杨泽田, 杜红亮, 屈绍波, 侯育冬, 马华, 王甲富, 王军, 魏晓勇, 徐卓
3	论文	Potassium-sodium niobate based lead-free ceramics: novel electrical energy storage materials	中国	2017, 5, 554–563	2017 01.14	Journal of Materials Chemistry A	中国人民解放军空军工程大学	邵腾强, 杜红亮, 马华, 屈绍波, 王军, 王甲富, 魏晓勇, 徐卓
4	论文	Significantly enhanced room temperature electrocaloric response with superior thermal stability in sodium niobate-based bulk ceramics	中国	2019, 7, 11665–11672	2017 05.21	Journal of Materials Chemistry A	中国人民解放军空军工程大学	喻瑛, 高峰, Weylan Florian 杜红亮, 靳立, 侯磊, 杨泽田, Novak, Nikola, 屈绍波
5	论文	Realizing high comprehensive energy storage performance in lead-free bulk ceramics via designing an unmatched temperature range	中国	2019, 7, 27256–27266	2019 12.28	Journal of Materials Chemistry A	中国人民解放军空军工程大学	杨泽田, 杜红亮, 靳立, 胡庆院, 王贺, 李勇峰, 王甲富, 高峰, 屈绍波
6	论文	Grain size engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultrahigh mechanical properties	中国	2019, 58, 768–777	2019 02.04	Nano Energy	中国人民解放军空军工程大学	杨泽田, 高峰, 杜红亮, 靳立, 闫雷雷, 胡庆元, 喻瑛, 屈绍波, 魏晓勇, 徐卓, 王严杰
7	论文	Ultrahigh room temperature electrocaloric response in lead-free bulk ceramics via tape casting	中国	2019, 7, 6860–6866	2019 06.21	Journal of Materials Chemistry C	西安外事学院	杜红亮, 常云飞, 李春旺, 胡庆元, 庞静, 孙媛, Weylan Florian, Novak, Nikola, 靳立
8	论文	Lead-free relaxor ferroelectric ceramics with high optical transparency and energy storage ability	中国	2016, 4, 1795–1803	2016 01.12	Journal of Materials Chemistry C	中国人民解放军空军工程大学	屈冰钥, 杜红亮, 杨泽田
9	论文	A new family of sodium niobate-based dielectrics for electrical energy storage	中国	2019, 39, 2899–29	2019 03.15	Journal of the European	中国人民解放军空军	杨泽田, 杜红亮, 靳立, 胡庆元, 屈绍

		applications		07		Ceramic Society	工程大学	波，喻瑛，杨朝宁，屈绍波，魏晓勇，徐卓
10	论文	Nonstoichiometric effect of A-site complex ions on structural, dielectric, ferroelectric, and electrostrain properties of bismuth sodium titanate ceramics	中国	2021, 47, 32747-32755	2021 08.16		西安外事学院	张阿梅，景瑞轶，庄檬，侯鸿平，张雷阳，张洁，路旭，闫养西杜红亮，靳立

### 主要完成人情况：

姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目的贡献
杜红亮	1	学院副院长	教授	西安外事学院	西安外事学院	主持项目总体设计及全面工作，包括项目的选题、技术路线的创新性设计、实验过程的指导。是全部创新发现点的主要完成人和贡献者。
杨泽田	2	无	讲师	中国人民解放军空军工程大学	中国人民解放军空军工程大学	是发现点 1、2 和 4 的主要完成人，是 3 篇代表性论文的第一作者。
张阿梅	3	无	副教授	西安外事学院	西安外事学院	是发现点 4 的主要完成人，是代表性论文 9 的第一作者。
王军	4	无	副教授	中国人民解放军空军工程大学	中国人民解放军空军工程大学	是发现点 1 和 3 的完成人，完成项目的整理和材料性能测试工作，是代表性论文 2 和 3 的共同作者。
侯鸿平	5	无	助教	西安外事学院	西安外事学院	是发现点 4 的主要完成人，优化了过渡液相烧结工艺。
景瑞轶	6	电信学部	副教授	西安交通大学	西安交通大学	是发现点 4 的重要贡献者，共同揭示了极性纳米微区的演化对储能密度和储能效率的影响规律。

## **主要完成单位及创新推广贡献：**

### **完成单位 1：西安外事学院**

为本项目提供了人力资源（杜红亮为西安外事学院学教师），协调该研究人员教学与科研的关系，保证项目顺利实施；为项目的顺利实施提供了必要的实验场地和条件。

### **完成单位 2：中国人民解放军空军工程大学**

为本项目的完成提供了场地、仪器设备等硬件条件。学校的科研管理部门为项目的开展提供了重要帮助。

### **完成单位 3：西安交通大学**

为本项目的完成提供了场地、仪器设备等硬件条件。同时学校在软件方面也为项目提供了重要支持，图书馆的书籍和电子数据库是进行科学研究的重要资源，特别是在文献检索方面为项目的开展提供了非常好的条件。

## **完成人合作关系说明：**

本项目是由杜红亮，杨泽田，张阿梅，王军，侯鸿平，景瑞轶共同完成。杜红亮、王军和杨泽田在中国人民解放军空军工程大学同属一个科研团队，2018年，杜红亮由于军队改革原因，到西安外学院与张阿梅和侯鸿平，以及西安交通大学景瑞轶组建了多功能电子陶瓷材料科研团队，该团队于2020年8月获批陕西高校青年创新团队。多年以来，我们围绕电子陶瓷的多功能性的高效构筑这一核心主题，从组分设计、材料性能和物理化学机制三个方面进行了系统研究。首先，基于多尺度结构设计思想，利用多种材料改性技术，制备出了具有高储能密度的铌酸钾钠基陶瓷。其次，提出了构筑高储能密度无铅介质陶瓷材料新策略。最后，阐明了对储能密度和储能效率的影响因素及其影响规律，为高储能特性无铅介质陶瓷材料的设计提供理论依据。

本次6个完成人主要合作关系说明如下：

- 1) 杜红亮，杨泽田，王军合作完成论文2篇
- 2) 杜红亮，景瑞轶合作完成论文1篇
- 3) 杜红亮，杨泽田合作完成论文4篇
- 4) 杜红亮，张阿梅，侯鸿平，靳立1篇



