

· 研究进展 ·

“功能导向晶态材料的结构设计和可控制备” 重大研究计划结题综述

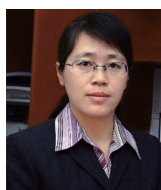
邹国红^{1,3} 卢红成^{1,4} 吴明燕² 郭国聪² 洪茂椿²
陈 荣¹ 黄宝晟¹ 杨俊林¹ 陈拥军¹ 付雪峰^{1*}

1. 国家自然科学基金委员会 化学科学部, 北京 100085
2. 中国科学院 福建物质结构研究所, 福州 350002
3. 四川大学 化学学院, 成都 610065
4. 华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074

[摘 要] 本文介绍了“功能导向晶态材料的结构设计和可控制备”重大研究计划的立项背景、总体科学目标和核心科学问题、总体布局和实施思路、总体完成情况,并概述了该领域下一步发展的建议。

[关键词] 重大研究计划;晶态材料;功能导向;分子基材料;非线性光学材料;铁电分子材料;能量转换材料

晶态材料是固态材料的核心和主体。它是所有长程有序固态材料的总称,其内部组成原子或基元在三维空间呈周期性排列,具有有序稳定的晶体结构。由于内在晶体结构稳定有序并具有多样性,以及其易于复合调控等,晶态材料可展现出丰富的物理内涵和多样化的宏观功能特性,例如激光变频、压电、铁电、热电、铁磁、超导、量子磁性及其多种复合性能等。因此,晶态材料已经被广泛应用于信息、通讯、能源、医疗与国防等多领域,不断推动着人类科技全方位的发展,为人类生活进步提供了坚实的基础和保障。日前,科技的高速发展和人类对美好生活需求的日益增长对晶态材料提出了更高要求,尤其是特定功能晶态材料的先进性和精细化。这亟需深入发现晶态材料微观结构与特定宏观性能之间的内在关系及普适性规律,以便更准确高效地进行功能晶态材料前端结构基元的合理有效设计以及后续精准制备和功能调控。因此,晶态材料研究正在向以特定功能为导向,通过结构设计和可控制备获得所需应用特性材料的方向发展。



付雪峰 博士,教授,现任国家自然科学基金委员会化学科学部一处处长。



邹国红 四川大学研究员、博士生导师,四川省学术和技术带头人后备人选。主要从事新型无机非线性光学晶态材料结构设计与定向合成研究,发表 SCI 学术论文 60 余篇,曾获得福建省自然科学一等奖,主持国家自然科学基金项目 3 项。

1 立项实施情况

1.1 立项背景

21 世纪初期后,量子理论的成熟发展以及多种表征技术的不断进步,让人们对材料的认识和研究早已深入至微观亚原子尺寸。人们可以观察和发现材料不同尺度和不同维度之间的关联及其导致的丰富衍生现象与协同现象,并开拓了量子信息、量子计算以及拓扑物理等新兴研究领域。同时,随着多样

收稿日期:2021-02-23;修回日期:2021-04-01

* 通信作者,Email: fuxf@nsfc.gov.cn

化制备技术的不断提升,具有丰富新功能甚至前所未有特性的新材料被不断创造出来,包括完全的人工材料。众多新材料及其新性能新物理现象的发现与前沿物理理论交叉融合,推动着物理理论的进一步完善和发展;同时先进物理理论又指引新物性材料的设计、制备和应用,并发展出一系列新型材料和器件,以满足人类科技发展和生活进步的各项需求。

在新型材料与器件中,作为功能性载体晶体的晶态材料始终占据着极其重要的地位。具有稳定有序晶体结构的晶态材料,同时由于其易于复合调控以及多样性等展现出了丰富的物理内涵和多样化的光、电、磁等宏观功能特性,并在信息、能源、医疗、国防等领域被广泛应用,为产业结构和人类生活带来了革命性的进步。当前,人类已经进入信息社会和大数据时代。传统微电子领域已经从“微电子学”转向“纳电子学”,从“摩尔定律时代”进入“后摩尔时代”。人类社会的进步一直依靠着科技高速发展的强力支撑。然而,目前许多科技领域的发展遭遇瓶颈,亟需突破。例如,微电子器件与集成电路需从单一器件尺寸微缩到功能性集成;新型柔性电子器件(包括可穿戴电子设备等)需多功能化、轻薄化、柔性化甚至智能化;铁电存储领域需发展更具柔性的高性能分子铁电体;激光和非线性光学领域需能在更宽波长范围应用的激光晶体材料,尤其是在深紫外、远红外甚至太赫兹以及量子通讯波段;高温超导领域除理论机制待解决外,超导材料的工作温度离室温仍有一段距离;超量子计算和量子通讯除软件方面的算法改进外,更需在能实现此功能的介质载体材料上进行突破。

这些科技领域的进步和发展,很多最终都依然受制于目前晶态材料的局限性。因此,更需要突破和发展出能满足当前科技发展需求的新型晶态材料,尤其是提升新型特定功能晶态材料的先进性和精细化。制备先进高端功能晶态材料的挑战促使我们必须深层次研究宏观性能与微观结构之间的内在关系及普适性规律,并准确判定决定晶态材料某特定性能的微观功能基元。在明确功能基元的研究基础上,进一步加强发现和理解各种功能基元以及不同功能间的协同作用,最终发展新机理,并以特定功能为导向,通过结构设计和可控制备获得所需应用功能的晶态材料。功能导向晶态材料的研究由此可激发化学、物理、材料等多学科的深度交叉合作,推动相关学科及后续相关产业的进一步发展,具有重大科学意义和应用前景。

1.2 总体科学目标和核心科学问题

功能导向晶态材料研究的最基本问题是发现具有特定功能或物理性质的新型固态物质,并研究它们的作用机制。本重大研究计划提出“功能基元”设想(图1),将总体科学目标瞄准为发现晶态材料的光、电、磁及其复合性能与空间结构以及电子结构之间的内在关系和规律,揭示决定晶态材料宏观功能的微观功能基元及其在空间的集成方式,为实现功能导向晶态材料的合理设计和可控制备提供理论基础,引领相关学科的交叉融合与发展。在总体科学目标的指引下,本重大研究计划旨在设计、合成新型固态化合物,阐明其结构与性质以及功能之间的关系,实现材料结构可控调控,优化材料各功能特性,最终提升材料的应用性能和使用范围。

本重大研究计划组织化学、物理、材料等多学科的科学家进行共同研究,解决了以下主要科学问题:

(1) 决定晶态材料功能和物性的关键功能基元的确定。

目前,虽然人们对结构与功能之间的关系已经有了一定的认识,但是功能材料的合成与筛选依然有很大随机性。如何根据结构与功能之间存在的客观规律有针对性地设计和合成特定新型晶态材料并进行拓展和丰富,仍是有待解决的科学难题。本重大研究计划以功能为导向的结构基元设计入手,首先,探索合成具有特殊结构与形态的物质与体系,如笼、球、大环、长链、微孔、插层、网格、空腔等结构和表面有序结构,以及这些结构基元的组装体系,并研究这些结构所导致的特殊性能,如非线性光学、发光、磁性及其复合性能等。其次,通过系统开展晶态材料的功能基元组装、修饰和光电磁性能调控等方面的工作,揭示晶态材料合成、结构及光、电、磁性能的调控规律,阐明晶态材料中程电子传输、长程磁

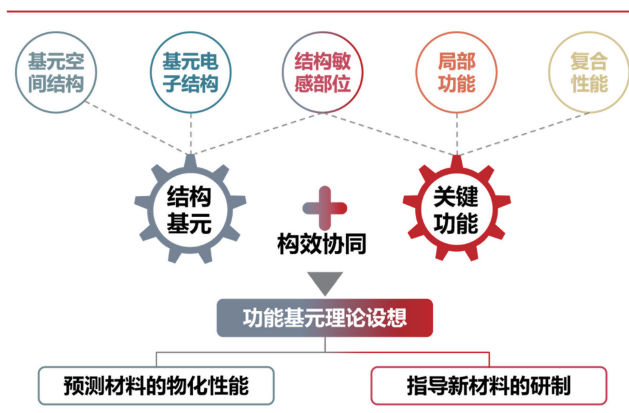


图1 本重大研究计划提出的“功能基元”设想

有序、能量转换等机制方面的基本科学问题。

(2) 晶态材料功能、物性及其微观结构的关系及其规律。

晶态材料的微观结构和对称性决定了材料的宏观物理性质。因此,本重大研究计划通过建立与发展新的理论方法,在多层次多尺度上计算、模拟和预测材料的结构与性质(如磁性、电学和光学性质),最后设计、合成出一批具有特定功能和有重大实用前景的晶态材料。具体揭示了材料功能基元(原子、离子、分子、基团等)的结构间相互作用方式(如共价键、离子键、配位键及氢键、 π - π 堆积作用等)与其性能(包括光、电、磁及其复合性质)之间的关系,以及晶态功能材料微观对称性与其宏观功能性质之间的关系;并研究了相关体系在外界扰动(磁场、电场、光场、温场、力场等)下的物性响应和调控机理。最终促进了科学家们更深刻地理解各种光、电、磁的基本过程和组成晶体的原子、分子(基团)结构、对称性以及能带结构之间的相互关系,从而为后续高端晶态材料的设计提供了更坚实的理论依据。

(3) 基于功能基元晶态材料的设计原理和可控制备。

理清晶态材料的构效关系和规律后,可根据功能需求设计微观结构,根据微观结构设计合成反应,最终实现晶态材料的可控合成与可控组装,从而开发新的材料并探索新的物理效应。新型晶态材料的发现还需发展材料表征新方法。因此,本重大研究计划促成了化学家与物理学家以及材料科学家之间的密切合作,共同发展并完善晶态功能材料的合成、制备和表征新方法。具体对选定的晶态功能材料体系进行修饰或掺杂,通过结构调控实现了晶体结构与形态的可控生长以及晶态材料功能的增强与复合,发展了功能基元的组装方法。系统开展了晶态材料的组装技术研究,通过功能基元的结构设计和裁剪构筑了新型功能晶态材料。同时建立了功能基元及材料的探测与表征新方法,重点发展原位、时间分辨、微区结构的表征技术,全面测量合成材料的相关性质;研究了组装机理、组装过程驱动力、控制因素以及功能基元与宏观功能的相互关系等;发展了非常规晶态材料的合成及表征新方法,重点研究亚稳相晶态材料的极端条件合成新技术,如薄膜结构材料的制备新方法、高温高压合成、软化学制备方法等。另外,基于国家大科学装置,发展了高空间分辨、高能量分辨和高时间分辨的新理论、新方法和新技术,为晶态材料的物性和机理研究提供更精细的

微观结构信息。

1.3 重大研究计划总体布局和实施思路

“功能导向晶态材料的结构设计和可控制备”重大研究计划是国家自然科学基金委员会(以下简称“自然科学基金委”)在“十一五”期间组织化学、物理和材料等多学科科学家充分论证后,启动的一项化学材料领域的重大研究计划。本重大研究计划自正式启动以来,始终遵循“有限目标、稳定支持、集成升华、跨越发展”的总体思路,围绕化学、材料和物理学交叉领域的科学前沿开展创新性研究。顶层设计与集成升华相结合,不断凝练重大科学问题和科学目标,积极促进学科交叉,培养创新人才,力争在功能晶态材料领域实现跨越式发展,取得一批有重大国际影响力的创新性成果并提升我国在前沿新材料领域的自主创新能力,从而支撑国家相关计划项目 and 技术的进一步快速发展。

项目部署主要分为两个阶段。第一阶段围绕指南的核心问题,采取点面结合的方式,以自由探索为主,面向社会征集项目,鼓励自由探索,并兼顾培养一些重要方向。同时在阶段评估的基础上,根据晶态材料的学科前沿发展情况,以晶态材料为主线,对研究计划进行增补和调整。第二阶段,为进一步凝练重大科学问题,指导专家组评估培育阶段的资助项目,根据前期研究成果进行重点集成并加强资助。2012年,本项目在分子基功能材料、激光和非线性光学材料、能量转换材料等主要领域实现了其光学、磁性、吸附与催化、能量转换、超导、铁电和多铁等性能的突破并取得了重要进展。经过指导专家组对项目执行情况的评估,计划在分子磁体、分子基铁电和多铁材料、分子基金属有机框架(MOF)材料、分子基光功能材料、非线性光学和激光晶体材料以及能量转换材料这六个方向凝练集成项目。2014年,对前期的项目再次进行归纳总结,最终形成三个集成方向:磁电功能分子晶态材料、分子铁电材料、层状超导和热电材料。

在实施过程中,充分发挥专家学术指导与项目资助管理相结合的管理模式,定期由专家组制定实施规划书、资助计划和项目指南,主持项目评审、年度交流会,审阅进展和结题报告,遴选集成项目;管理组协助专家组进行战略规划、组织学术活动和项目评审,负责申请和资助项目的日常管理。通过发布具有明确导向的项目指南,同时目标导向与自由探索相结合,确保项目围绕重大科学问题和科学目标进行针对性地研究;严格专家通讯评审和会议评

审程序,确保项目评审和项目资助的公正性,遴选出优秀申请项目;加强学术交流和进展情况检查,确保项目高质量完成。

本重大研究计划充分体现了化学、材料和物理多学科之间的相互交叉与有机融合。

(1) 化学与材料的交叉融合:充分发挥化学在新物质创造等方面的研究优势,促进高性能多功能新材料的成功制备;同时新材料的发现又反向推动化学合成的低成本化和绿色化。例如,一方面利用有机合成化学新提供的特定桥连有机分子配体,大大促进了 MOF 材料的设计和功能性,使得 MOF 材料呈现各种优异有特色的宏观功能(如吸附、分离、光电传感等),进一步向实用化迈进。另一方面,又利用 MOF 材料的结构特殊性,简单易行地制备出活性高、稳定性好的新型催化剂,方便贵金属回收利用的同时,极大降低了贵金属在催化反应中的用量,从而促进 MOF 材料在有机合成领域的应用,并与有机合成化学实现新的学科交叉。

(2) 化学与物理的交叉融合:通过合成化学创造的材料或系统中的多性质协同效应及其连接的表、界面体系以及载流子的产生和输运等是物理和化学交叉领域的关键科学问题。作为化学和物理学交叉研究的重要目标,本重大研究计划很好地解决了如何获得结构与功能稳定的分子材料;如何实现分子材料独特的多尺度效应;如何通过物理和化学的交叉手段研究分子材料中载流子的产生和输运特性;如何深刻理解电荷传递、能量转换以及建立和发展各种体相和界面的合成方法等方面的关键科学问题。

(3) 化学、材料与物理学的交叉融合:充分发挥化学家在材料设计、可控制备、结构调控与优化等方面的优势,从源头上发现新功能材料;并为物理学家发挥材料新性能、新应用以及新机理研究方面的优势提供研究对象和平台;同时发挥材料学家在优化材料性能、解决材料应用过程中的工程难题等方面的优势,推动三学科交叉融合,加速满足国家在国防和经济建设中对关键高性能材料的需要。例如,从材料设计和化学合成的角度,发展了合成插层铁基超导材料的方法,在 $K_{0.8}Fe_2Se_2$ 中得到了 T_c 高于 30 K 的超导物理特性。从结构设计出发,化学合成出复杂结构的 $Ba_2Ti_2Fe_2As_4O$ 超导材料,发展了探索超导材料的新方向。在热电材料研究中,从材料结构设计调控热电性能的思想出发,化学合成出数种具有优良热电性能的化合物,并发现了有望成为

电子晶体、声子玻璃的新颖结构,为后续新物理现象的发现以及新功能材料的制备与应用提供了更多可能性。

2 总体完成情况

自然科学基金委化学科学部联合工程与材料科学部等多个学部在 2009 年启动了本重大研究计划。自 2009 年 1 月首次正式发布指南、受理申请以来,本重大研究计划共正式发布指南和受理申请六次(2009—2012 各年度,2014 年度和 2016 年度),收到申请书共计 658 份。经专家通讯评审和专家组会议评审,正式资助项目 158 项(其中培育项目 124 份,重点项目 29 项,集成项目 3 个,战略项目 2 项),已资助总经费约 1.9 亿元,占总预算 98.9%。项目涉及自然科学基金委化学、工材、数理和信息等四个学部。重点支持和集成项目绝大部分为学科交叉项目。目前,全部资助项目已于 2018 年底顺利结题。项目实施期间,共发表学术论文 4 016 篇,其中 *Science* 7 篇,*Nature* 3 篇,*Nature* 系列子刊 31 篇。申请专利 536 件,授权 308 件,其中 PCT 国际申请专利 8 件;国内外特邀学术报告 273 次,其中国际特邀 163 次,国内特邀 110 次。获国家自然科学二等奖 10 项,国家技术发明二等奖 2 项,发展中国家科学院化学奖 1 项,省部级自然科学奖一等奖 18 项,省部级自然科学奖二等奖 9 项,省部级技术进步奖一等奖 5 项,省部级技术进步奖二等奖 8 项。在人才培养方面,该重大研究计划实施期间,8 名项目专家或负责人当选中国科学院院士,23 名项目承担者获国家杰出青年科学基金项目资助,6 名项目承担者获优秀青年科学基金项目资助,造就了一支在国际上具有很强竞争力和影响力的研究团队。

本重大研究计划自启动以来,坚持充分发挥化学、材料和物理等多学科交叉合作的优势,以晶态材料的光、电、磁及其复合等功能为导向,对决定晶态材料性能的最基本组成和结构基础——“功能基元”进行深入研究,揭示了决定晶态材料宏观性质的功能基元及其在空间的集成方式,为实现功能导向晶态材料的结构设计和可控制备提供了理论基础。本重大研究计划在多个国际研究前沿方向上取得了突破,继续保持了我国在晶态材料领域的领先地位,极大地促进了化学、材料、数理以及信息等学科的衔接和交叉,提升了源头创新能力和基础研究水平。具体如下:

2.1 分子基材料研究已占居国际制高点

(1) 磁性分子材料:从功能基元出发在国际上率先设计合成出一系列单分子磁体、单离子磁体、单链磁体以及低温磁制冷分子晶体,提出了采用晶体场调控单分子磁性功能基元电荷密度的新策略。同时开辟了单离子磁体新领域,极大地提高了能垒(图 2),并且磁阻塞温度首次突破液氮温区,使我国磁功能分子晶态材料处于国际领先地位^[1-4]。

(2) 铁电分子材料:首次观察到铁电畴以及发

现铁磁与铁电有序共存现象,并在国际上率先提出对称性破缺产生铁电性磁—电耦合新理论^[5]。极大地提升了分子铁电体的铁电性能,首次使其可以比肩无机陶瓷铁电材料^[6]。同时还在分子铁电体中实现了极其优异的压电性能,超过了商用多元无机陶瓷^[9]。并且开拓了无金属钙钛矿铁电材料的研究新领域,赋予了分子铁电体单一手性和光学活性等应用前景,最终实现了我国分子铁电研究由跟跑到领跑国际研究前沿(图 3)^[8, 9]。

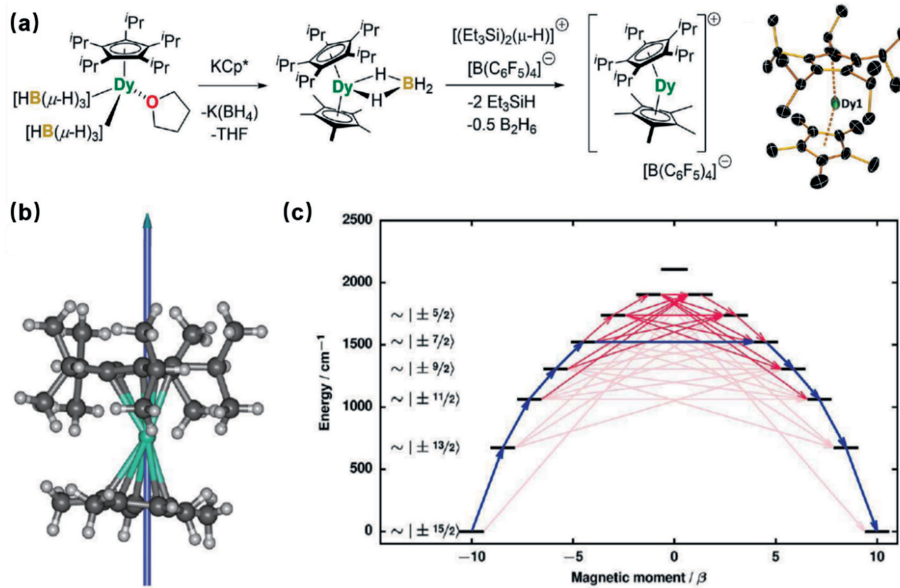


图 2 发现准线性配位的茂镧单分子磁体^[4]

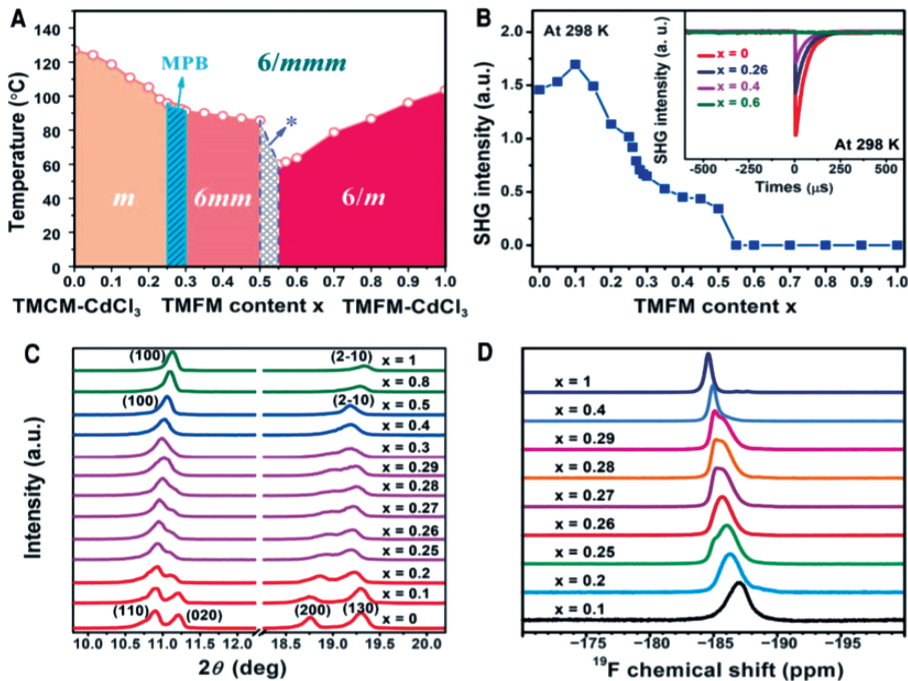


图 3 发现准同型相界的分子钙钛矿固溶体^[8]

(3) 功能分子材料: 基于分子设计与晶体工程原理, 发现了一系列具有新奇物性的晶态材料。提出了限域空间超分子作用强化分子识别的学术思想, 实现了优先吸附烷烃和反转吸附选择性, 从而提高了丁二烯的纯化效率(图 4)^[10]。首次发现羟基自由基对分子筛成晶的影响, 实现了分子筛形成机理上的重要突破^[11]。利用超薄二维晶态材料独特的电子结构极大降低了 CO₂ 的活化能垒, 高效电催化还原 CO₂ 制备液体燃料^[12]。利用“相界面应变”的新方法, 获得以两相共晶调控晶格应变产生巨极化的晶态铁电薄膜材料, 把经典 PbTiO₃ 铁电体薄膜

极化提高了 3.4 倍(图 5), 并把之前国际报道的铁电体薄膜最高值提升了 80%^[13]。首次利用仿生矿化制备与天然珍珠层高度类似的人工珍珠母晶态材料, 该方法可用于制备类珍珠母结构的骨移植体, 以及其它多种新型仿生工程材料^[14]。

2.2 非线性光学材料引领国际研究

提出不对称复杂结构功能基团产生非线性光学(NLO)效应的结构设计新思想, 发展了新型非线性光学晶体理论, 由此在国际上首先发现了一批新型功能晶体材料, 继续在国际上引领非线性光学晶体领域^[15-18]。同时提出了“两种不对称结构基元的协

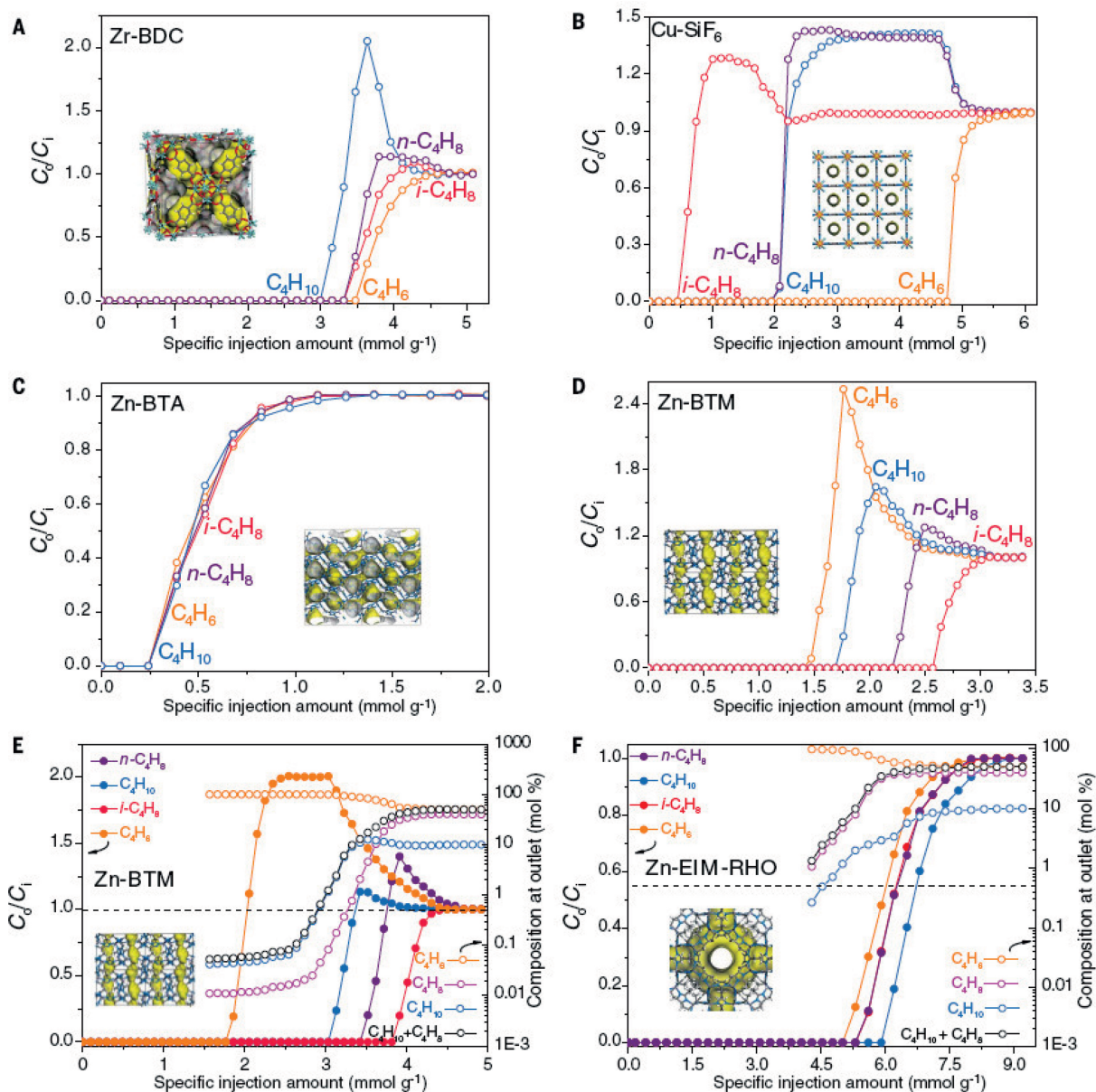


图 4 发现具有反转吸附选择性的新颖 MOF 材料^[10]

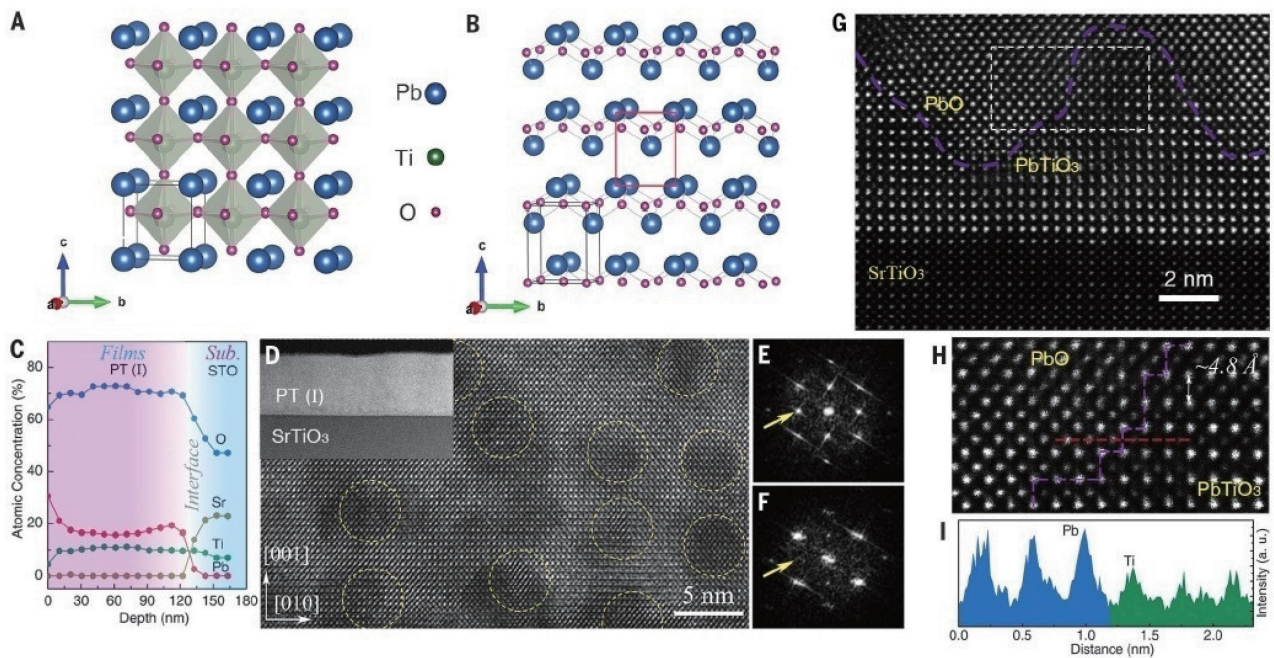


图 5 发现两相共晶调控晶格应变产生的巨极化晶态铁电薄膜材料^[13]

同作用”理论,实验证实不对称单元偶极相互作用增强机制,由此发现了一系列新颖铋硫属红外非线性光学晶体^[19]。提出晶界工程和多晶微结构新理论,晶态透明陶瓷激光材料取得重大突破,使得我国成为继美国之后第二个实现多片叠加万瓦激光输出的国家^[20-22]。

2.3 超导材料研究取得重大突破

发现新型 KFe_2Se_2 系列铁硒基超导体,打破了电子、空穴费米面嵌套的超导机制,开辟了国际超导研究的新领域。这是国际公认由中国科学家发现的新超导体,全世界 30 余个国家的 300 多个实验室进行跟踪研究,成为 2012—2014 年物理学领域最活跃的前沿研究之一,保持了我国铁基超导研究在国际上的领先地位^[23]。

2.4 推动了我国化学、材料和物理学科的发展

该重大研究计划实施十年来,为我国化学、材料和物理学科的合作和交流提供了坚实有效的研究平台,取得了一系列重要的具有跨学科意义的重大研究成果。第一次实现了具有三重价态 Mn 钙钛矿型氧化物(ABO_3)的合成。该三重价态固体的单晶具有原子或分子尺度的 p-n 结,从而开启了晶态材料性能调控的新方向。利用电化学方法制备的长程有序且高比表面积的纳米半导体与有机吸光材料进行

杂化,有效改善了电子传输材料和空穴传输材料的界面接触,同时提高了吸光效率和载流子的迁移率,进而发展了系列新颖结构的纤维电池。发展了具有一维原子链结构无机相变体系的设计与结构调控新方法,揭示了该体系结构演变规律,且从实验上验证了 2019 年诺贝尔化学奖获得者、著名固体化学家 Goodenough JB 在 20 世纪 70 年代预言的原子链中原子间距影响电学性能,被认为是提出了获得氢化 VO_2 结构的代表性方法。率先报道了 LuFe_2O_4 中的多重电荷有序态及纳米相分离,系统研究了 LuFe_2O_4 材料中强非线性电输运特性;首次报道了 Fe_2OBO_3 电荷序体系中的纳米极化畴和强磁电耦合效应,给出了两者间的关联模型。结合第一性原理计算和同步辐射及中子衍射表征,研究和认识新型功能材料的磁、电特性及其耦合效应,并取得了重要的研究进展。

综上所述,本重大计划的实施,极大地提高了我国化学、材料和物理等多学科科研队伍的创新能力和科学家们在开展研究时主动培养创新意识,紧紧围绕晶态材料功能及其与结构之间的关系,探究功能基元间的协同及构效规律,实现晶态材料的结构设计及可控制备这三大研究内容,实现了多学科交叉融合和多个重要原始创新。该计划培养和稳定了一

批年青、有创新意识、具有交叉学科研究能力的核心科研骨干和优秀学术团队;通过项目集成,突破了研究部门和研究方向对人才交流的限制;吸引了一批年轻学者加入相关领域的研究;培养了大批优秀研究生并输送到相关院校和科研单位;为我国今后在前沿新材料领域的优势竞争奠定了更坚实的人才基础。

3 发展建议

综上所述,在执行重大研究计划的九年中,我国在晶态材料科技领域取得了重大进展。随着晶态材料领域国际竞争的日益加剧,尤其在涉及国家安全的关键技术方面,在已取得举世瞩目成果的基础上,进一步系统开展新功能晶态材料的基础研究刻不容缓。为此,提出一些建议:

(1) 重视基础研究,增强创新能力,保持特色优势,为我国功能晶态材料的发展提供不竭源头。

(2) 顶层设计,规划未来,为我国晶态材料的基础研究及其后续发展设计清晰前景。

(3) 重视人工智能和量子计算等在晶态材料设计、功能基元性质、可控制备等方面的重要作用。

(4) 进一步加强化学学科和材料学科的交叉与结合,同时还要进一步扩展和其他学科,特别是凝聚态物理学、信息科学、医学和生物学等学科的交叉融合,开拓新的晶态材料研究和发展领域。

(5) 加强可控制备、关键制备技术和设备的基础科学技术问题研究,突出重点,为解决关键材料和器件问题继续做出贡献。

致谢 本文是在国家自然科学基金委员会化学科学部“功能导向晶态材料的结构设计和可控制备”重大研究计划实施规划书、总结报告、成果报告和战略研究报告等内部报告的基础上形成的。该重大研究计划实施过程中成果显著,特在此向所有对该计划做出贡献的参研人员表示衷心的感谢和最诚挚的敬意! 指导专家组、管理工作组和秘书组在该重大研究计划实施过程中付出了辛勤的工作,再次表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- [1] Jiang SD, Wang BW, Gao S, et al. An organometallic single-ion magnet. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(13), 4730—4733.
- [2] Chen YC, Liu JL, Chen XM, et al. Symmetry-supported magnetic blocking at 20 K in pentagonal bipyramidal dy (III) single-ion magnets. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2829—2837.
- [3] Liu J, Liu JL, Gao S, et al. A stable pentagonal bipyramidal dy (III) single-ion magnet with a record magnetization reversal barrier over 1000 K. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(16): 5441—5450.
- [4] Guo FS, Day BM, Tong ML, et al. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science*, 2018, 362(6421): 1400—1403.
- [5] Fu DW, Cai HL, Liu YM, et al. Diisopropylammonium bromide is a high-temperature molecular ferroelectric crystal. *Science*, 2013, 339(6118): 425—428.
- [6] You YM, Yan YF, Xiong RG, et al. An organic-inorganic perovskite ferroelectric with large piezoelectric response. *Science*, 2017, 357(6348): 306—309.
- [7] Ye HY, Tang YY, Li PF, et al. Metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics. *Science*, 2018, 361(6398): 151—155.
- [8] Liao WQ, Zhao DW, Tang YY, et al. A molecular perovskite solid solution with piezoelectricity stronger than lead zirconate titanate. *Science*, 2019, 363(6342): 1206—1210.
- [9] Li PF, Liao WQ, Tang YY, et al. Organic enantiomeric high- T_c ferroelectrics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(13): 5878—5885.
- [10] Liao PQ, Zhang JP, Chen XM, et al. Controlling guest conformation for efficient purification of butadiene. *Science*, 2017, 356(6343): 1193—1196.
- [11] Feng GD, Cheng P, Yu JH, et al. Accelerated crystallization of zeolites via hydroxyl free radicals. *Science*, 2016, 351(6278): 1188—1191.
- [12] Gao S, Lin Y, Xie Y, et al. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. *Nature*, 2016, 529(7584): 68—71.
- [13] Zhang LX, Chen J, Xing XR, et al. Giant polarization in super-tetragonal thin films through interphase strain. *Science*, 2018, 361(6401): 494—497.
- [14] Mao LB, Gao HL, Yu SH, et al. Synthetic nacre by predesigned matrix-directed mineralization. *Science*, 2016, 354(6308): 107—110.

- [15] Zou GH, Ye N, Huang L, et al. Alkaline-Alkaline earth fluoride carbonate crystals $ABCO_3F$ ($A = K, Rb, Cs; B = Ca, Sr, Ba$) as nonlinear optical materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49): 20001—20007.
- [16] Lu J, Chen L, Wu LM, et al. Uniform alignment of non- π -conjugated species enhances deep ultraviolet optical nonlinearity. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(20): 8093—8097.
- [17] Li YQ, Zhao SG, Lin Z, et al. Two non- π -conjugated deep-UV nonlinear optical sulfates. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 3833—3837.
- [18] Kang L, Lin ZS, Chen CT, et al. Metal thiophosphates with good mid-infrared nonlinear optical performances: a first-principles prediction and analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(40): 13049—13059.
- [19] Liang F, Lin ZS, Wu YC, et al. Analysis and prediction of Mid-IR nonlinear optical metal sulfides with diamond-like structures. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 333(15): 57—70.
- [20] Guo W, Cao YG, et al. Fabrication and laser behaviors of Nd: YAG ceramic microchips. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(13): 2241—2246.
- [21] Tang F, Cao YG, Huang JQ, et al. Fabrication and laser behavior of composite Yb: YAG ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(1): 56—59.
- [22] Tang F, Lin Y, Wang WC, et al. High efficient Nd: YAG laser ceramics fabricated by dry pressing and tape casting. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617(25): 845—849.
- [23] Guo JG, Jin SF, Wang G, et al. Superconductivity in the iron selenide $K_xFe_2Se_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Physical Review B*, 2010, 82: 180520 (R).

Review of Major Research Plan on “Structural Design and Controllable Preparation of the Function-Directed Crystalline Materials”

Zou Guohong^{1,3} Lu Hongcheng^{1,4} Wu Mingyan² Guo Guocong² Hong Maochun²
Chen Rong¹ Huang Baosheng¹ Yang Junlin¹ Chen Yongjun¹ Fu Xuefeng^{1*}

1. *Department of Chemistry, National Science Foundation of China, Beijing 100085*

2. *Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002*

3. *College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065*

4. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*

Abstract In this paper, the background, scientific objectives, layout, implementation and academic management, as well as the overall outcome of the Major Research Plan “Structural Design and Controllable Preparation of the Function-Directed Crystalline Materials” are reviewed. The general suggestions for future development in the relative fields are also provided.

Keywords Major Research Plan; crystalline materials; function-directed; molecule-based materials; nonlinear optical materials; ferroelectric molecular materials; energy conversion materials

(责任编辑 张强)

* Corresponding Author, Email: fuxf@nsfc.gov.cn