9

北京正负电子对撞机国家实验室

# 北京同步辐射装置 2016年用户年报

北京同步辐射装置用户办公室编印

2017年7月

# 北京同步辐射装置专业委员会、用户委员会委员名单

## 北京同步辐射装置专业委员会名单

主 任: 冼鼎昌

- 副主任:丁 洪
- 委 员:牛立文、金晓峰、陈同斌、叶甜春、匡廷云、王建国、吴自玉、苏晓东、邹广田、 麦振洪、孙冬柏、谭若兵、姜晓明、赵宇亮、肖体乔、柴之芳、董宇辉、阎永廉

## 北京同步辐射装置用户委员会名单

- 主 任:韦世强
- 副主任: 李宏年、尉志武
- 委 员:安玉凯、陈忠周、崔启良、高愈希、胡小方、姜 政、蒋世春、梁宏斌、门永锋、
  潘 纲、沈月全、施积炎、石庚辰、谭伟石、谭文峰、王惠琼、王同敏、谢常青、
  杨茂君、易荣清、禹日成、张吉东、张建玲

# 北京同步辐射装置简介

北京同步辐射装置(Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF)(http://bsrf.ihep.cas.cn) 是一个向社会开放的大型公共科研设施,贯彻"开放、联合、开拓、创新"的方针,对国内外 的科研单位、高等院校和企业全面免费开放。在过去 20 多年的开放过程中,BSRF 为我国凝 聚态物理、化学化工、生命科学、材料科学和环境科学的研究提供了一个坚实的实验平台, 并且取得了一系列研究成果。



图1 北京同步辐射装置(BSRF)光束线和实验站示意图

BSRF 建有 3 个实验大厅,共有 5 个插入件,14 条光束线和实验站(图1),提供从真空 紫外到硬 X 波段的同步辐射光,提供 X 射线形貌术、X 射线成像、X 射线衍射、X 射线小 角散射、漫散射、生物大分子结构、X 射线荧光微分析、X 射线吸收精细结构、光电子能 谱、圆二色谱、软 X 射线刻度和计量、中能 X 射线光学、高压结构研究、X 射线光刻等实验 技术,可以为凝聚态物理、高压物理、化学化工、材料科学、生命科学、地球科学、环境科 学、微电子、微机械加工、计量学、光学及探测技术等广泛学科的基础研究和应用基础研究 提供强有力的实验研究手段。BSRF 每年为国内外用户提供不少于 3 个月的同步辐射专用光运 行。 除此之外,在 BEPCII (Beijing Electron Positron Collider II)进行高能物理对撞的模式下, BSRF 实验站积极开展兼用光运行模式。从 2009 年至今,4B8-真空紫外实验站、4B7A-中能实 验站、4B7B-软 X 射线实验站、4B9B-光电子能谱实验站、1W2A-小角散射实验站、1W2B-衍 射谱学综合实验站、1W1A-漫散射实验站、1W1B-XAFS 实验站、4B9A-衍射实验站、1B3-X 射线光刻实验站等共计 10 个实验站先后成功完成了兼用模式的调试并正式对用户开放使用。 兼用模式的成功运行,为 BSRF 争取了更多的机时这对于一些国家的急需研究项目而言非常 重要。

现在,每年有来自国内外的 100 多个研究机构和大学的 1000 多名用户来 BSRF 进行 500 多个实验。

## 如何到北京同步辐射装置开展工作

一、课题的申请

1. 申请人(在职科研人员、企业研发人员)可以在中国科学院重大科技基础设置开放共享 平台(<u>http://lssf.cas.cn/</u>)注册后在线申请北京正负电子对撞机/北京同步辐射装置的普通课题。

在填写课题申请前,申请人须与北京同步辐射装置实验站的科研人员取得联系,探讨实验技术方案的可行性并确定一位实验站人员为联系人。

3.申请人应认真填写《北京同步辐射装置普通课题申请》,并邮寄一份(须签字并盖章)
 至北京同步辐射装置用户办公室。北京同步辐射装置用户办公室全年接收课题申请。

4. 欲申请重点课题的用户(须在北京同步辐射装置开展实验两年以上)也需在中国科学院 重大科技基础设置开放共享平台(<u>http://lssf.cas.cn/</u>)进行在线申请,并邮寄一份(须签字并盖 章)至北京同步辐射装置用户办公室。重点课题申请具体接收时间以北京同步辐射装置用户办 公室发出的通知为准。

5. 未提出正式申请而要求先试一试的用户,必须经实验站负责人同意,并经北京同步辐射 装置用户办公室认可,方可安排一次用光。确认实验可以继续开展的,补填申请表,并列入正 式用户,若不办理申请手续,将不再安排机时。

#### 二、课题的评审和管理

北京同步辐射装置用户办公室收到课题申请后,将按下列程序组织评审:

 北京同步辐射装置相应实验站工作人员对课题所提出的实验方案进行技术可行性评 议。

2. 北京同步辐射装置每年集中送审两次课题申请(分别为3月份和9月份),由两位同行 专家对申请课题进行科学意义和学术重要性的评议。

3. 由专业委员会或其委托的机构对课题进行评审。重点课题则必须经过专业委员会审定, 每年评审一次。

4. 将评审结果通知申请人,申请课题一经批准即在北京同步辐射装置立项管理。

5. 对特别重要、时效紧、机时需要不多的实验,用户可直接与北京同步辐射装置负责人 联系安排急需的实验机时。

#### 三、机时安排和使用

1. 在课题审批时确定课题的总机时及年度机时的大致安排计划。

2. 每次实验的机时由课题负责人在中国科学院重大科技基础设置开放共享平台 (<u>http://lssf.cas.cn/</u>)在线提出申请,经实验站管理员审核后确定具体机时数。

3. 由北京同步辐射装置运行负责人及北京同步辐射装置用户办公室协调处理机时分配中 遇到的问题。

4. 机时安排一经商定,原则上不得私自变动。若遇特殊情况必须临时变动的,需得到用户 及北京同步辐射装置实验站工作人员双方的同意,并报北京同步辐射装置用户办公室备案。

 若遇加速器或束线仪器设备的故障致使实验无法进行,原则上用户的机时不往后顺 延。机时的补偿由用户与实验站负责人协商解决。

6. 用户若不能按时来做实验,必须提前一个星期通知北京同步辐射装置的联系人。因用 户违反此规定造成实验站机时轮空的,或用户准备不足造成机时浪费的,将视情况轻重酌情 减少其用机时间,直至暂停其用户资格。

7. 不得利用获得的机时开展与批准课题无关的实验。一经发现,将予以取消机时的处罚。

四、北京同步辐射装置用户办公室联系方式

地 址:北京市石景山区玉泉路 19 号乙 高能所 12 号厅 北京同步辐射装置用户办公室

邮 编: 100049

联系人: 何伟, 于梅娟

Email : bsrfhew@ihep.ac.cn, yumj@ihep.ac.cn

电话: 010-88235027, 010-88236229

网 址: http://bsrf.ihep.cas.cn/(中文); http://english.bsrf.ihep.cas.cn/(英文)

中国科学院重大科技基础设施开放共享平台网址: http://lssf.cas.cn/

北京同步辐射装置专业委员会、用户委员会委员名单	I
北京同步辐射装置简介	III
如何到北京同步辐射装置开展工作	V
2016 年度开放运行总结	1
2016 年度科研 Highlights	3
同步辐射助力第一块琥珀中恐龙标本的发现	3
金属钛钝化膜结构及耐蚀性质研究	6
五元杂环类 n-型聚合物半导体材料	8
一种密堆积无机-有机框架材料 DABCO-K 的弹性性质研究	
固体氧化物燃料电池阳极结构的三维成像研究	12
由[Pb <sup>II</sup> 18I54(I2)9]轮簇构筑而成的无机半导体纳米管阵列	14
氧空位对锰氧化物薄膜晶体结构及电子结构的调控效应	16
金属铜与苯并咪唑构筑的三十二核铜配合物的研究	
含胆甾醇液晶基元和 PEO 侧链的两亲性交替共聚聚合物刷的多级自组装结构	
一种溶液加工的新 AABB 型共聚噻吩的结构转变	
二维碳化钒对铀的高效富集及其相互作用机理研究	23
局域规整反应实现铋激活发光材料的调控	25
氧化石墨烯-腐殖酸(GO-HA)复合三明治纳米结构的手性研究	27
喹喔啉[2,3-b']卟啉作为电子给体-受体型共聚物端基的封端效应以及对聚合物太阳能电池性	能的提升29
高取向钙钛矿薄膜的可控制备及其器件光伏特性的研究	
内嵌 Cu <sub>2</sub> Te 纳米团簇提升超离子导体 Cu <sub>2</sub> Se 的热电性能	
双掺 BiCuSeO 热电材料性能提升的局域结构探究	
仿生纳米结构 CaxMnOy 的水氧化催化性能研究	
有机共轭聚合物主链结构修饰对光电性能的影响	41
基于 Pechmann 染料衍生物的有机共轭聚合物的侧链调控	
NiO/Ni 纳米结构可见光驱动费托合成制备高级烃类	

# 目 录

液液相界面纳米微区的研究	
二维原子晶体异质结的构筑及物性研究取得进展	
中澳科学家联合攻关,在硅烯研究中取得突	
基于四核铀酰节点的铀酰-有机二重穿插网络的模板合成	54
Ru-Ni 双金属纳米催化剂的制备及其对 C-O、C-C 断键选择性的研究	56
Ru/CeO2催化剂载体氧缺陷的本征活性及其催化作用机制研究	58
Co <sub>x</sub> Sn <sub>y</sub> 金属间化合物的制备及其对柠檬醛选择性加氢的催化性能研究	60
双重电输运调制显著提升电催化析氧性能	
超薄超小 NiO/TiO2 纳米片高活性电催化剂研究取得新进展	64
以 MOF 为前驱体合成高活性亚纳米级负载型非贵金属催化材料	66
离子液体/水/CH2Cl2凝胶体系中合成多级孔β-FeOOH催化材料	68
揭示溶剂添加剂对有机太阳能电池形貌及给体材料结晶结构的影响	70
Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>2+</sup> 掺杂的Ca <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> 发光性质研究以及在太阳能电池的潜在应用	72
在氧磷灰石基质中 Ce <sup>3+</sup> 的格位占据、光谱及测温性质研究	73
Ce <sup>3+</sup> 及 Sm <sup>3+</sup> 掺杂 LiYSiO <sub>4</sub> 材料的光谱特性及荧光衰减动力学研究	75
Eu <sup>3+</sup> /Dy <sup>3+</sup> 掺杂的 GdNbTiO <sub>6</sub> 宽带激发荧光粉的晶体结构、发光性能及能量传递	77
FeNiOOH 修饰的氧化铁在光解水中的应用	78
高压下金属卤化物钙钛矿甲脒基铅溴的结构及光学性质研究	80
高压诱导马来酸酐分子排布平面化	
储氢材料硼氢化胍的高压行为研究	
高压下 MgV2O6结构相变及钒配位数的变化	
VO <sub>2</sub> (A)纳米棒的压致金属化和非晶化	
纳米尺寸效应辅助制备高压压稳相 ZrO2	
新型功能纳米硫化钼的拟酶催化/近红外光热协同用于安全有效的伤口抗菌	91
线粒体铁蛋白保护小鼠心肌免受氧化应激损伤	
量子点标记血红素的制备及其在肠血红素铁吸收研究中的应用	
同步辐射在菌根吸收转运铬机理研究中发挥重要作用	97
河流和海洋沉积物中的有机硫组成:来自硫稳定同位素和 XANES 的证据	

土壤中硫素形态分布及转化研究进展	101
铁高效型苹果基因型中活性氧起调控缺铁适应性反应的作用:活性氧产生增强的早期响应机理	103
钾催化剂用于柴油车碳烟颗粒物净化:活性与稳定性的平衡	105
利用 XAFS 技术研究 Pt-WO <sub>3</sub> /TiO2 上 H2-SCR 高效脱硝的活性机制	107
2016年度各光束线和实验站工作进展	109
1W1A-漫散射实验站	109
1W1B-XAFS 实验站	110
1W2A-小角散射实验站	113
1W2B-衍射谱学综合实验站	115
1B3-光刻实验站	117
3W1A-生物大分子实验站	120
4W1A-X 射线成像实验站	120
4W1B-X 射线荧光微分析实验站	122
4W2-高压实验站	125
4B7A-中能实验站、4B7B-软 X 射线实验站	126
4B8-真空紫外实验站	129
4B9A-衍射实验站	130
4B9B-光电子能谱实验站	131
工程技术部	132
2016 年度用户科技论文汇总目录	135
2016 年学术活动	164
2016年北京同步辐射装置用户学术年会暨专家会召开	164
高能同步辐射光源高压科学线站建设研讨会召开	166
BSRF 各实验站光源参数	167
BSRF 各实验站/组联系方式	172
BSRF 地理位置与交通	173

## 2016年度开放运行总结

2016年6月29日到2016年7月29日,BEPCII为用户提供了本年度第一次同步辐射专用光。在此次同步辐射专用模式运行期间,BSRF为用户提供675.10小时的有效机时。 BSRF的14光束线和实验站投入了对外开放运行,共为230个研究课题提供同步辐射实验,用户课题涉及材料科学、化学化工、环境、地学、生命科学、凝聚态物理等多个领域。BSRF不仅为基础研究和应用研究提供实验机时,同时也为高能同步辐射光源验证装置和国家的一些重大科技项目提供了重要的技术支持。用户来自国内85个研究机构和国外1个研究单位,其中,国内的研究机构包括中科院20个研究所、教育部60所大学和其他5个科研单位。

其中,高能同步辐射光源验证装置 X 射线时间分辨项目在本次专用光期间取得了重要进展。新的高重复频率高功率飞秒激光器投入使用,进行了高重复频率激光 pump-X 光 probe 调试,实现了高重复频率下的百皮秒 X 射线衍射和 X 射线吸收谱探测,其中超快 X 射线衍射提供用户使用。

2016年10月2日到2016年11月21日,BEPCII为用户提供了本年度第二次同步辐射 专用光。在此次同步辐射专用模式运行期间,为同步辐射提供了1124.4 小时的有效机时。 BSRF 的14 光束线和实验站投入了对外开放运行,为355个研究课题提供同步辐射实验, 用户课题涉及材料科学、化学化工、环境地学、生命科学、凝聚态物理、方法学、科技考 古和器件研究等多个领域,除了为基础研究和应用研究提供实验机时外,也为高能同步辐 射光源验证装置的部分项目和国家的一些重大科技项目提供了重要的技术支持。用户来自 国内116个研究机构和国外6个研究单位,其中,国内研究机构包括中科院31个研究所、 73所高等院校、其他部委10个科研单位及2家企业。



图 1 (左) 1W1B-XAFS 实验站用户正在收集实验数据; (右) 4W1A-X 射线成像实验站用户正在安装样品。

2015 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 2 (左) 用户课题学科分布图示意图; (右) 用户分布 25 个省、市、自治区



图 3 激光 pump-X 光 probe 实验装置

2016年,北京同步辐射装置用户共发表文章 390篇,其中一区文章 113篇。

## 同步辐射助力第一块琥珀中恐龙标本的发现

12 月 8 日, 生物学著名刊物《当代生物学》报道了发现第一块埋藏在琥珀中的恐龙化石的研究成果。该研究成果由中科院高能所和来自多国的古生物学家合作完成, 他们利用北京同步辐射装置(BSRF)的同步辐射硬 X 射线(SRX)相位衬度 CT、X 射线荧光成像(XFI)和 X 射线吸收谱以及上海同步辐射光源(SSRF)的 SRX 相位衬度 CT 等方法, 对这块埋藏在琥珀中且覆盖着毛的疑似鸟类化石进行了无损研究。琥珀来自缅甸克钦邦胡康河谷, 其历史约9900 万年, 属于白垩纪中期的诺曼森阶。

研究团队用 BSRF 和 SSRF 的 SRX 相衬成像装置无损获取了该化石多尺度分辨的高清投影图像,经过对投影图像的断层重建、数据分割、分段拼接和 3D 重构,得到了被羽毛和琥珀包围着的骨骼部分的高清 3D 图像,经分析揭示了该段骨骼的诸多 3D 形态特征,发现该化石属于非鸟虚骨龙类恐龙(coelurosaurs)的一段尾骨,包括至少 9 段尾椎,骨骼形态(如腹侧明显的沟槽结构)与典型的非鸟虚骨龙类恐龙类似,明显区别于典型的古鸟类。研究人员通过BSRF 的 XFI 获得了尾椎化石出露断面的微量元素分布图,其中铁、锰、钛、锗等元素的分布与化石的形态高度吻合,蕴含着丰富的埋藏学信息。铁元素近边吸收谱分析表明,其中 80%以上的铁原子为二价,这应该是血红蛋白和铁蛋白的遗迹。



图1 埋藏在琥珀中的恐龙尾部化的可见光照片。

#### 2016 年北京同步福射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 2 (左)恐龙尾骨化石的同步辐射硬 X 射线(SRX)相位衬度 CT 的 3D 复原结果; (右)恐龙尾骨化石 SRX 相位衬度 CT 结果的局部背侧视图。



图 4 (左)恐龙化石尾骨出露端部的同步辐射 X 射线荧光成像结果。Fe、Mn、Ge 等元素的分布和尾骨出露端部的形态吻合; (右)恐龙化石尾骨端部 Fe 元素价态的 X 射线吸收谱及不同价态标样的吸收谱。 分析表明被测区域 80%的 Fe 原子处于+2 价。

截止到 2017 年 2 月 19 日,该文章的 Altmetric 指数达到 4036,在 2016 年全球发表的 270 多万篇科技论文中排第 6 位,在近五年全球发表的 721 多万篇科技论文中排第 28 位。Altmetric 指数被很多知名出版和信息机构用于对科学论文学术影响力进行实时监测和评价。采用该指标的机构包括: Nature, Science, Cell 和柳叶刀等著名刊物和 PLOS 出版平台、SCOPUS 数据库、PMC OA 期刊出版平台、BioMed Central OA 期刊出版平台等。此外,该发现被美国国家地理学会评为 2016 年全球六项重大科学发现之一,排名第二。被 Earth Archive 等古生物学

专业机构评为2016年全球最重要化石发现之首。据初步统计,截止到2016年12月20日,报 道该发现的国外媒体超过200余家,包括:美国有线电视新闻网络(CNN)、美国国家公共 电台(National Public Radio)、美国国家地理(National Geographic)、美国探索频道(Discovery Channel)、美国科学网(Science Recorder)等;国内电视媒体超过12家,包括:中央电视台 CCTV1套、2套、4套、13套及各地卫视频道、香港头条、台湾中视等;平面媒体20余家, 包括新华社、人民日报、中国科学报等;网络媒体3000余家,包括果壳网、腾讯网、新浪网 等。

## 发表文章:

Lida Xing,\* Ryan C. McKellar,\* Xing Xu, Gang Li, Ming Bai, W. Scott Persons IV, Tetsuto Miyashita, Michael J. Benton, Jianping Zhang, Alexander P. Wolfe, Qiru Yi, Kuowei Tseng, Hao Ran, and Philip J. Currie, A Feathered Dinosaur Tail with Primitive Plumage Trapped in Mid-Cretaceous Amber. Current Biology, 2016, 26 (24), 3352–3360.

## 金属钛钝化膜结构及耐蚀性质研究

几乎所有的金属材料相对于所处的环境都处于热力学非稳定状态,受周围环境的作用而 发生破坏,甚至造成火灾、爆炸等灾难性的腐蚀失效事故。为了提高材料耐蚀性能,钝性金 属表面倾向于形成一层固态氧化膜来实现向稳态的转变。但是,金属钝化过程中微观结构的 演化规律和作用机制尚不清楚。为此,北京科技大学国家材料服役安全科学中心的孙冬柏教 授课题组采用 AES、XPS、XAFS 和电化学的方法对金属钛的钝化膜结构和耐蚀性质进行了深 入的研究,相关的研究成果发表在 2016 年 7 月 20 日的《ACS Applied Materials & Interfaces》 上。

该课题组利用北京同步辐射装置(BSRF)4B7A-中能实验站进行了Ti的K边XAFS实验。 通过对X射线吸收近边结构谱(XANES)分析,发现金属钛钝化膜中氧化物化学态的分布随着 外电场作用的变化,与电化学动电位极化曲线中电流密度的变化规律相一致,因为 [TiO<sub>2</sub>]/[Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]的比例决定了钝化过程中钝化/溶解的作用的强弱,这在XPS的研究中也得到了 证实。通过对X射线吸收扩展边结构谱(EXAFS)分析,钝化膜中Ti-O配位的增加引起了电化 学钝化,而Ti-Ti配位的减小导致了钝化膜的溶解。另外,局域结构的改变影响了钝化膜内微 观缺陷的分布和迁移,从而改变了金属在所处环境下的耐蚀性,该结果与钝化理论点缺陷模 型(PDM)的预测结果吻合。



图1 金属钛钝化膜局域结构演化示意图

这项研究奠定了金属材料腐蚀过程微观结构演化机理探究的良好开端,为金属材料腐蚀 理论和防护技术的发展提供了重要的科学依据。课题组组长孙冬柏教授认为:"腐蚀问题复杂 且影响深远,只有掌握了作用机理才能高效地控制金属腐蚀。这项研究从结构演化入手结合 模型解析耐蚀性质的演化规律,对于腐蚀的本质有了更深入的理解,在工程应用和科学研究 中都具有重要意义。北京同步辐射装置为深入研究钝化机理,实现腐蚀防护和服役安全评价 提供了强有力的技术支持"。

## 发表文章:

Lu Wang,\* Hongying Yu,\* Ke Wang, Haisong Xu, Shaoyang Wang, and Dongbai Sun. Local Fine Structural Insight into Mechanism of Electrochemical Passivation of Titanium. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(28): 18608-18619.

## 五元杂环类 n-型聚合物半导体材料

五元噁二唑(OZ)和噻二唑(TZ)杂环具有强缺电子能力、富杂原子以及易于合成等优势, 是一类潜在的 *n*-型聚合物半导体构建单元。基于 OZ 和 TZ 杂环桥连单元,研究人员开发了一 类等规双受体型(A1-D-A2-D)聚合物半导体材料(PNOZ 和 PNTZ),对比研究了 PNOZ 和 PNTZ 的分子结构、热力学、光物理、电化学、薄膜形貌、薄膜结晶性以及 OFET 器件性能。结果 表明:相比 PNOZ,TZ 杂环赋予了 PNTZ 更强的分子组装能力;PNTZ 退火薄膜展现出有序纤 维状形貌,其薄膜表面粗糙度小、连续性好,因而有利于载流子的传输。



First Report on OZ- and TZ-Based Polymers for n-Channel PFETs

采用溶液法旋涂技术制备了顶栅薄膜OFET器件,对比并研究了它们的半导体特性。结果表明:在空气中,基于PNOZ和PNTZ退火薄膜构造的顶栅OFET器件的最高电子迁移率分别达0.026和0.36 cm<sup>2</sup>/V s。由于顶栅介电层良好的封盖阻隔水氧的效果,其顶栅OFET器件的电子迁移率60天几乎不衰减。

利用北京同步辐射装置1W1A-漫散射实验站的GIXRD技术解析了聚合物退火薄膜的堆积 形态。研究表明:两个聚合物薄膜采用混合模式堆积排列,但主要以平行于衬底的方式堆积 排列,这种分子链堆积排列模式利于获得高的载流子迁移率;从面外数据分析,三个聚合物 薄膜的*d* - *d*间距均为22.06 Å。小的*d* - *d*堆积间距表明烷基侧链间紧密交错排列;从面内数据 分析,π-π堆积距离分别为 3.86和3.80 Å。通常,更小π-π堆积间距更利于高性能的载流子传 输,因此PNTZ获得更高的迁移率。该工作发表在《ACS Applied Materials & Interfaces》。

图 1 聚合物半导体的分子结构、OFET 器件结构、薄膜表面形貌



图 2 180 ℃ 退火薄膜的 GIXRD 数据: a) 面外模式; b) 面内模式。

### 发表文章:

Huajie Chen,<sup>\*</sup> Zhaoxia Liu, Zhiyuan Zhao, Liping Zheng, Songting Tan,<sup>\*</sup> Zhihong Yin, Chunguang Zhu and Yunqi Liu.<sup>\*</sup> Synthesis, Structural Characterization, and Field-Effect Transistor Properties of *n*-Channel Semiconducting Polymers Containing Five-Membered Heterocyclic Acceptors: Superiority of Thiadiazole Compared with Oxadiazole. ACS Applied Materials & Interfaces 8(2016), 33051–33059.

## 一种密堆积无机-有机框架材料 DABCO-K 的弹性性质研究

近期,由于密堆积杂化框架材料具有极好的物理特性,如半导体导电性、铁磁性、铁电和多铁等无机材料所具备的特点,这一材料领域正逐渐受到研究者的重视。特别引人注意的是 ABX3型钙钛矿材料(MA,FA)PbX3 (MA: CH3NH3<sup>+</sup>, FA: HC(NH2)2<sup>+</sup>, X: Cl, Br, I),它 们作为良好的固态光吸收太阳能电池材料且光伏效率达到 20%,这种密堆积杂化钙钛矿材料 在未来的太阳能电池及柔性电池领域将占有一席之地;另一类密堆积 ABX3 型框架材料,例 如[NH4][Zn(HCOO)3]已经表现出显著的铁电和负线性压缩等物理性质。然而,目前对于 密堆积 ABX3型框架材料弹性性质的研究报道仍然很少。相反,很多的多孔框架材料(如 MOF-5,ZIF-8)的力学性质已经取得了一定的进展,关于多孔框架材料(MOF-5,ZIF-8) 在应力条件下的弹性、塑性和结构稳定性已被报道。

鉴于此,我们选取并制备了一种 ABX<sub>3</sub>型立方密堆积框架材料[DABCOH<sub>2</sub><sup>2+</sup>][K(CIO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (简称 DABCO-K, DABCOH<sub>2</sub><sup>2+</sup> = diazabicyclo [2.2.2]octane-1,4-diium),通过在北京同步辐射装 置 4W2-高压实验站开展的高压同步 X-射线衍射和 DFT 计算等表征手段,对框架材料在高压 下的弹性性质进行了系统研究。得到框架材料的体积模量为 30(1) GPa,与 DFT 理论计算 值基本吻合,相应的轴向压缩率 β 为 7.6(4)×10<sup>-3</sup> GPa<sup>-1</sup>。实验结果表明:与有孔杂化框架 材料相比(体积模量-5-30 GPa),该框架材料具有不易压缩的特点。进一步通过 DFT 计算给 出框架材料的全部弹性张量,得到杨氏模量、剪切模量和泊松比分别为 31.6-36.6 GPa, 12.3-14.6 GPa, 0.2-0.32,其杨氏模量和剪切模量明显高于 MOF-5 和 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>,并且比 ZIF-8 高约一个数量级。另外泊松比相比于 MOF-5 (0.09-0.8)和 ZIF-8 (0.33-0.57),其范围 更窄,这说明了在轴向拉伸和压缩时该框架材料会表现出更强的各向同性。这项研究给 出了对于密堆积框架材料的弹性性质的深入理解。



图1 (a, b)杨氏模量 *E*, (c, d)泊松比 *v*, (e, f)剪切模量 *G* 的 3D、2D 图, 色彩说明:最大值(蓝色),最小正值(绿色),平均正值(紫红)。

## 发表文章:

Guoqiang Feng,<sup>‡</sup> Xingxing Jiang,<sup>‡</sup> Wenjuan Wei, Pifu Gong, Lei Kang, Zhihua Li, Yanchun Li, Xiaodong Li, Xiang Wu, Zheshuai Lin,<sup>\*</sup> Wei Li,<sup>\*</sup> Peixiang Lu, High pressure behaviour and elastic properties of a dense inorganic-organic framework, Dalton Trans. 2016, 45 (10): 4303-8.

## 固体氧化物燃料电池阳极结构的三维成像研究

为了进一步降低燃料电池制备成本, 商业化 NiO 原料被用来制备 Ni-YSZ 阳极支撑层, 但 是商业化 NiO 原料中含大量的杂质, 而这些杂质有可能会影响 Ni-YSZ 结构及其电性能, 因而 为了了解杂质含量及种类对电极性能的影响, 我们利用北京同步辐射装置(BSRF)4W1A-X 射线成像实验站的硬 X 射线成像技术研究了杂质对阳极结构性能的影响, 相关的研究成果发 表在 2016 年 7 月 6 日的《International Journal of Hydrogen Energy》上。

Ni-YSZ 阳极支撑层用两种不同来源的 NiO (NiO-1 和 NiO-2)制备而成,这两种 NiO 粉 末含有不同种类的杂质,并且杂质的含量也不同;而阳极的功能层用同一中 NiO 粉末制成。 制备的阳极分别命名为 anode-1 和 anode-2。 实验结果表明:在阳极烧结过程中,支撑层对功 能层结构的形成有着较大的影响,而且在 anode-2 中存在着过烧结现象。结合我们的实验结果 和文献,我们推测出 NiO-2 中所含的 MgO 杂质是引起过烧结的主要原因。通过降低 anode-2 的烧结温度,我们重新测试了基于 anode-2 的电池性能,发现烧结温度降低 50°C 的 cell-2 的 电性能有了较大的提高。



图 1 利用 BSRF4W1A-X 射线成像实验站实验技术获得了两种 Ni-YSZ 阳极支撑层(NiO 粉末含有不同 杂质)和相同的 Ni-YSZ 阳极功能层的三维成像数据,并经过数据分割处理,计算了各自的一些关键结构 参数,比如各相的体积分数、联通性以及三相界面长度等,这为关联阳极结构与性能提供了关键的数据信 息。

此外,利用 BSRF4W1A-X 射线成像实验站实验技术,我们又对不同热循环条件的 Ni-YSZ 阳极进行了三维成像,基于获得的三维重构数据得到了三相界面长度(反应位点)的空间分布,然后利用发展起来的气体传输模型模拟了反应气体(H<sub>2</sub>)、扩散过程后发生的电化学反应 及生成气体(H<sub>2</sub>O)的扩散,相关的研究成果发表在 2016 年 9 月 30 日的《Journal of Power Sources》上。

利用三维重构数据及模拟得到的 H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的摩尔分数,我们计算了各阳极内部的浓差 极化和活化极化,结果表明:随着热循环次数的增加,浓差极化的值反而变小,这是由于未 发生热循环的阳极内 H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的摩尔分数变化最剧烈。活化极化和三相界面密度成反比关 系,所以随着热循环次数的增加,三相界面密度变小,活化极化值逐渐增大。基于三维重构 数据,建立气体传输反应模型模拟了气体的传输及电化学反应过程,得到的结果更能真实反 映电池运行过程中气体扩散反应的详细过程,为优化电池性能提供理论数据。



图 2 不同热循环次数阳极内 H<sub>2</sub>的空间分布及不同层数上 H<sub>2</sub>的平均摩尔分数。

#### 发表文章:

Yong Guan, Xiaolei Dong, Lei Zhang, Gang Liu, Zhiting Liang, Shan Chen, Liang Chen, Xiaobo Zhang, Ying Xiong, Haiqian Wang<sup>\*\*</sup>, Yangchao Tian<sup>\*</sup>. Effects of nickel oxide impurities on the microstructure and electrical properties of a nickel-yttria-stabilized zirconia anode. International Journal of Hydrogen Energy 41 (24) (2016), 10833–10843.

Pengfei Guo, Yong Guan<sup>\*</sup>, Gang Liu, Zhiting Liang, Jianhong Liu, Xiaobo Zhang, Ying Xiong, Yangchao Tian<sup>\*\*</sup>. Modeling of gas transport with electrochemical reaction in nickel-yttria-stabilized zirconia anode during thermal cycling by Lattice Boltzmann method. Journal of Power Sources 327 (2016) 127-134.

## 由[Pb<sup>II</sup>18I54(I2)9]轮簇构筑而成的无机半导体纳米管阵列

碳纳米管是一种一维纳米材料,具有许多奇特的电学性能。它在电学器件上具有广泛的应用前景。受碳纳米管的启发,人们也合成出了许多其他无机材料的晶态纳米管整列材料。 但主要集中在硫属化合物和氧化物上,目前还未见有其他材料体系的报道。中科院福建物质 结构研究所结构化学国家重点实验室徐刚课题组和郭国聪课题组对金属卤化物纳米管进行了 深入的研究,相关的研究成果发表在 2016 年 1 月 11 日的《Angew. Chem. Int. Ed.》上,并被 选为该期刊的 Frontispiece。

他们首次合成了由[Pb<sup>II</sup>18I54(I2)9]大轮簇通过 I-I 共价键构成的金属卤化物纳米管晶态阵列 结构。而目前已有报道的轮簇主要是 V, Mo, Cr, W, Nb 等金属的配合物框架或者多酸类化 合物,但以金属卤化物构成的轮簇,这也是首例报道。这个工作也研究了纳米管晶态阵列的 电学性能。发现其电导率沿着纳米管延伸的方向比垂直于纳米管的方向在常温下高一个量 级,并且具有强的温度敏感性。该材料的成功制备为连接一维纳米管材料和卤化铅钙钛矿材 料这两个结构截然不同但各具特色的热点研究领域建立了物质桥梁。



利用北京同步辐射装置(BSRF)获得了该纳米管的结构,发现该纳米管是由 18 核的 [Pb<sup>II</sup>18I54(I2)9]轮簇通过 I-I 共价键链接而成的,而该[Pb<sup>II</sup>18I54(I2)9]轮簇是由六个 Pb<sub>3</sub>I<sub>13</sub> 三聚体通 过共面链接而成的。轮簇的内径为 1.32 nm,外径为 2.53 nm,这是目前报道的最大的金属卤 化物轮簇。这些纳米管以六方对称性堆积成晶态纳米管阵列。(Pb<sup>II</sup>2I9)<sup>5-</sup>二聚体, (Pr<sub>2</sub>DABCO)<sup>2+</sup>阳离子,I离子及水分子填充在纳米管间隙。



在这研究工作中,由于 Pb、I 元素比较重,导致比较轻的 C、N、O 原子的衍射被淹没, 用普通 X-射线衍射很难获得完整的结构信息。同步辐射光源帮助该研究组定出了该化合物完 整的结构信息,为研究其构效关系提供了一定的基础。

发表文章:

Guan-E Wang, Gang Xu,\* Bin-Wen Liu, Ming-Sheng Wang, Ming-Shui Yao, Guo-Cong Guo\*, Semiconductive Nanotube Array Constructed By Giant [Pb<sup>II</sup><sub>18</sub>I<sub>54</sub>(I<sub>2</sub>)<sub>9</sub>] Wheel Clusters, 2016, 55, 514-518.

## 氧空位对锰氧化物薄膜晶体结构及电子结构的调控效应

氧空位是氧化物材料研究中无法回避的一个关键科学问题。在氧化物材料中,特别是氧化物薄膜材料中,氧空位一直是困扰研究者的一个重要科学问题。虽然现在已有一系列工作研究氧空位对氧化物薄膜物理性质的作用,但对很多基本机制还没有清晰的理解,从而限制了氧化物薄膜的广泛应用。中科院物理所郭海中副研究员、金奎娟研究员、谷林研究员等和北京同步辐射装置(BSRF)4B9B-光电子能谱实验站的王嘉鸥副研究员、奎热西研究员合作,深入研究了氧空位对氧化物薄膜晶体结构和电子结构的调控效应,相关的研究成果发表在2016年3月7日的《Advanced Materials Interfaces》上。

La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>是关联体系氧化物中的一个典型代表性材料,完美单晶具有室温铁磁性、 金属性、半金属性、巨磁电阻性。但是制备的LSMO薄膜由于氧空位的存在磁性、输运等宏 观物理性质就会变差。针对LSMO氧化物薄膜中的氧空位问题,我们设计了在有/无氧空位临 界点附件微调氧空位浓度,精控制备了两个La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(LSMO)薄膜:一个没有氧空位的完 美晶格薄膜(HP)和一个有少量氧空位的薄膜(LP)。通过球差校正电镜技术、同步辐射衍射、 同步辐射能谱技术、第一性原理计算、磁性-输运宏观物性测量等手段,揭示氧空位对LSMO 薄膜的晶体结构、电子结构调控效应的基本物理机制。



图 1 球差矫正电镜暗场成像技术(HAADF-STEM)显示两个薄膜都是质量非常高的外延薄膜,看不出大的差别(a)-(d)。但是暗场成像(ABF-STEM)显示在高氧压下制备的 LSMO 薄膜晶体结构中几乎没有缺陷,是 完美晶体结构;在低氧下制备的 LSMO 薄膜具有缺陷(蓝色虚线标注的区域,图 e),揭示了氧空位导致 晶格结构出现区域不均匀性。 通过同步辐射能谱(价带谱,吸收谱,及Mn2p共振价带谱)研究表明,氧空位导致LSMO 电子结构出现显著变化,特别是价带结构变化更显著(图 2)。



图 2 利用 BSRF 4B9B-光电子能谱实验站获得的光电子能谱及 Mn 共振价带谱,显示氧空位都对 LSMO 的电子结构有着显著的影响。

通过测量温度和磁性及输运性质的依赖关系表明,氧空位的存在,使LSMO薄膜的顺磁-铁磁温度大大降低(350 K 降低到 169K),在 10K 温度下的磁极化强度从 3.54μ<sub>B</sub>/Mn 降低到 0.54μ<sub>B</sub>/Mn; 少量氧空位使 LSMO 薄膜从金属性转变到绝缘体性质。我们又用第一性原理计 算,揭示了在LSMO薄膜中在有/无氧空位临界点附件微调氧空位浓度,氧空位诱导 Mn-O-Mn 杂化键弱化、Mn<sup>3+</sup>浓度增大、Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>之间的双交换作用破坏等微观机制,最终导致金属-绝缘体相变。

本工作揭示了氧空位调控物性的微观机制并实现其在自旋电子学器件潜在应用的物理基础。

#### 发表文章:

Haizhong Guo, Jia-ou Wang, Xu He, Zhenzhong Yang, Qinghua Zhang, Kui-juan Jin<sup>\*</sup>, Ruiqiang Zhao, Lin Gu<sup>\*</sup>, Yaqing Feng, Wenjia Zhou, Xiaolong Li, Qian Wan, Meng He, Chen Ge, Caihao Hong, Zhiying Guo, Can Wang, Huibin Lu, Ibrahim Kurash, Sheng Meng, Hao Yang, and Guozhen Yang, The origin of oxygen vacancies controlling La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> electronic and magnetic properties, Advanced Materials Interfaces 3, 1500753(2016).

## 金属铜与苯并咪唑构筑的三十二核铜配合物的研究

结构庞大且包含金属团簇的体系由于在许多领域具有潜在的应用价值,如催化、气体储存、磁性和分子识别等,所以一直受到科研工作者的青睐。其中铜元素作为一种重要的生命必需元素,负责着生物体内众多催化过程,且铜配合物是研究磁构关系较好的候选者,所以基于多核铜配合物的研究备受关注。目前,国内外已经报导的核数≥30 的多核铜配合物只有43 例,即构筑多核铜配合物还具有较大的难度,其中主要问题在于构筑模块的选择和合理的自组装。Cu4X4 立方烷结构是构筑多核铜配合物普遍使用的一类模块,然而,具有多个立方烷结构的多核铜簇的报道还很有限,目前已经报道的基于 Cu4X4 立方体框架且核数≥10 的配合物只有两例。本文报导了一种目前基于 Cu4X4 立方体构筑的最大铜簇 Cu32 簇[(Cu4Cl(OH)3)8(BI)24(HBI)6(H2O)3.5(DMF)4.5]<sup>8+</sup>·8OH<sup>-</sup>·4H2O·3.5DMF (HBI=苯并咪唑)的结构及性质。

配合物的单晶 X-射线衍射数据在北京同步辐射装置(BSRF) 3W1A-生物大分子实验站上收 集,使用 MARCCD-165 探测器(λ = 0.72000 Å),工作电压为 2.5 GeV。在测试过程中,晶体被 液氮保护在 100(2) K 的温度下。

X 射线结构分析表明,配合物结晶于三方晶系, *R*-3 空间群,由三十二核阳离子簇和氢氧 根离子组成,阳离子簇结构如图 1 所示,这个结构新颖的三十二核阳离子 Cu 簇可以看成由八 个小立方体 [Cu4O<sub>3</sub>Cl]与 BI-配体结合形成的大金属立方烷。[Cu<sub>32</sub>]簇的最大直径约为 18Å,簇 中心空穴的直径约为 9Å(图中黄球所示)。在每一个小立方体[Cu4O<sub>3</sub>Cl]中,Cu 原子位于扭曲 的立方体的顶点,四个 Cu 原子通过三个 μ<sub>3</sub>-羟基氧原子和一个 μ<sub>3</sub>-氯离子紧密连结在一起。铜 离子之间的距离为 3.102-3.263Å,表明铜离子之间可以有效地传递磁相互作用。苯并咪唑配 体采用了两种不同的配位模式。一种像轮状分布在大立方体的三个相互垂直的方向,每个方 向包含 8 个 BI-配体;另一种包括 6 个 HBI 配体,作为端基与小立方体四聚体上的铜离子配 位。



图1 配合物三十二核阳离子簇示意图,为了视图清晰氢原子被省略。图中黄球为直径约为9 Å的大孔洞,大立方体的顶点被八个小立方体[Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl]所占据。

配合物是一种结构新颖,基于[Cu4O<sub>3</sub>Cl]构筑的多核铜立方烷结构,与已报导的基于 Cu-立方烷的共点、共面、共边分子簇不同。从应用方面来看,配合物表现出强的反铁磁相互作 用;在紫外光照射下对有机染料罗丹明 B 表现出优异的催化降解性能;同时,配合物对亚硝 酸盐的还原也表现出良好的电催化活性。所以这种多核铜(II)簇配合物可作为多功能材料用于 光催化,电催化和磁性等领域。

#### 发表文章:

Sisi Feng, Fei Jia, Liping Lu,\* Zhongping Li and Shuo Zhang, An unusual 32-membered copper(II) metallomacrocube based on a Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>X cubic core: photocatalytic, electrocatalytic, and magnetic properties, *Chem. Commun.*, 2016,52, 4294-4297.

## 含胆甾醇液晶基元和 PEO 侧链的两亲性交替共聚聚合物刷

## 的多级自组装结构

近年来,由于能应用于纳米模板、光子晶体、生物传感器等领域,纳米材料受到科学家的广泛关注。嵌段共聚物(BCPs)是一类纳米材料的构筑模块。由于受分子量所限,BCPs形成的有序纳米结构的尺寸一般是 10-100 nm。最近,嵌段共聚聚合物刷被用来构筑 100 nm 以上的有序纳米结构。然而获得 10 nm 以下(Sub-10 nm,亚十纳米)的有序纳米结构依然是一个极大的挑战。北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系的一个研究组用含胆甾醇液晶基元的两亲性交替共聚聚合物刷(AACPB)构建了尺寸为 9.66 nm 的有序纳米结构,相关的研究成果发表在 2016 年 8 月 11 日的《Macromolecules》上。

该研究组利用"grafting through"策略合成了含基于胆甾醇的侧链型液晶高分子和聚环氧 乙烷(PEO)两种侧链的 AACPB 以确保精确的化学结构(图1)。AACPB 中的胆甾醇液晶基 元形成了 5.46 nm 的双层近晶 A 相(SmA<sub>d</sub>),这将提供额外的 Flory-Huggins 相互作用参数(χ), 从而驱动液晶高分子和 PEO 侧链的微相分离。因此,聚合物刷自组装形成了 9.66 nm 的层状 相。利用北京同步辐射装置(BSRF)1W2A-小角散射实验站技术确定了由 SmA<sub>d</sub> 相和层状相 共同构筑的多级有序结构(图1)。该聚合物刷可能应用于亚十纳米的模板制备。



图 1. AACPB 的化学结构式以及未掺杂锂盐和掺杂锂盐的 AACPB 的多级有序结构: 层状相微相分离结构和胆甾醇液晶基元形成的 SmAd 液晶相

当掺杂 0.2 当量的锂盐 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 后,复合体系也形成了层状相,由于锂离子与氧原子的 相互作用使得 PEO 链伸直(图 b),复合物的层间距(*d*)比未掺杂锂盐的 AACPB 形成的层 状相的 *d* 值大。该 AACPB/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 复合体系能够传输锂离子,但在室温下的离子电导率比 较低,只有 5.42×10<sup>-8</sup> S/cm。如果提高 AACPB 中 PEO 的含量,离子电导率能提高,从而该复 合体系可能作为固态聚电解质应用于锂离子电池中。

在该研究工作中,北京同步辐射装置对该研究组在解析上述AACPB及其复合体系的多级 有序结构中起到了关键的作用。北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系的范星河 教授、沈志豪副教授认为,该工作为亚十纳米有序结构的构筑提供了新的思路,并且可应用 于锂离子电池中的固态聚电解质。

### 发表文章:

Jing Ping, Kehua Gu, Sheng Zhou, Hongbing Pan, Zhihao Shen\*, and Xing-He Fan\* Hierarchically Self-Assembled Amphiphilic Alternating Copolymer Brush Containing Side-Chain Cholesteryl Units. Macromolecules 49(2016), 5993–6000.

## 一种溶液加工的新 AABB 型共聚噻吩的结构转变

有机电子器件通常是通过溶液法来进行加工的,比如卷对卷印刷,喷墨打印等。从这个 意义上说,决定最终器件性能的是溶液中形成的微观结构。溶剂的亲和力和挥发速率是重要 的因素。同时,溶液快速挥发往往形成亚稳态结构,在某些情况下会发生多重转变。最近一 型 型 种 新 AABB 噻 吩 共 聚 物 被 合 称 出 来 poly[5,5'-bis(2-butyloctyl)-(2,2'-bithiophene)-4,4'-dicarboxylate-alt-5,5'-2,2'-bithiophene], 简称 PDCBT, 它显示了在太阳能电池方面优良的电学性能。中国科学院化学研究所的研究人员对 PDCBT 溶液薄膜的结构演变进行了系统研究,相关结果发表在 2016 年 11 月份的 Macromolecules 杂志上。

他们采用了多种技术来研究 PDCBT 中的结构转变,对玻璃化转变温度,熔融和结晶温度 进行了测定。其中结晶区的结构转变利用北京同步辐射装置 1W2A-小角散射实验站的原位广 角散射技术进行了研究。发现升温过程中 100 晶面的衍射强度增大,半峰宽变窄,表明材料 沿侧链方向有序程度提高。结构的重组对太阳能电池的光电转化效率和填充因子有一定的影 响。



图 1 PDCBT 的分子结构, DSC 曲线和 DMA 曲线, 表明升温存在复杂的结构转变。

#### 发表文章:

Haiming Chen, Guoming Liu<sup>\*</sup>, Yunpeng Qin, Alejandro J. Müller, Jianhui Hou, Dujin Wang<sup>\*</sup> Structural Transitions in Solution Cast Films of a New AABB Type Thiophene Copolymer. Macromolecules 49(2016), 8653–8660.

## 二维碳化钒对铀的高效富集及其相互作用机理研究

环境中放射性污染的高效治理以及核废物的妥善处置是当前制约核能健康发展和广泛应 用的关键因素。二维过渡金属碳化物片层材料(MXene)是近期能源与环境领域的研究热点。 MXene 具有大量的端基活性位点和和独特的纳米多层结构,是容纳放射性核素离子的理想载 体材料。更为重要的是,这类纯无机的材料表现出优异的抗辐照性能以及良好的导热性能, 有望用于将来强辐射、高释热等极端条件下的核素分离应用。中国科学院高能物理研究所核 能放射化学课题组以碳化钒型 MXene(V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>)吸附铀酰离子作为示范,首次证实了 MXene 材料可用于放射性核素的高效去除,相关研究成果发表在 2016 年 6 月 7 日的 ACS Applied Materials & Interfaces 上。



利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS实验站技术对U与V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>的相互作用机理以及材料中V的价态进行分析。

该研究组首先通过HF刻蚀V2AlC三元金属陶瓷粉体的方法制备了高质量V2CTx,后续的

## <u>2016 年北京同步辐射装置年报</u>

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

吸附实验表明 V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 对 U(VI)具有较高的吸附容量(174 mg g<sup>-1</sup>),较快的吸附动力学(4 h), 以及良好的离子选择性。吸附等温线表明多层吸附模型更适合用来描述该材料对铀酰离子的 吸附过程,这可能与其表面含有不同类型的端基(-OH, -F等)有关。

为了进一步研究 V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> 与铀酰离子的相互作用机理,该研究组利用同步辐射技术对铀原 子周围的配位结构信息进行解析,扩展 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)结果表明铀酰离子 与该片层材料钒活性位点上的两个羟基结合形成了稳定的二齿配合物,从而实现对 U(VI)快 速高效吸附。同时利用第一性原理建立模型进行理论计算,得到 V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>-U 配合物的能量最优 构象和配位模式均与 EXAFS 结果保持一致。此外,还通过 X 射线吸收近边结构光谱 (XANES)对 V<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>以及母体材料 V<sub>2</sub>AIC 中 V 的价态进行了估算。

由于目前能够制备得到的MXene材料大于15种,根据元素组成和结构的不同它们的性质 也各异,将这类材料用于核素吸附分离,则具有很强的可选性和多样性。该研究工作为将来 MXene 材料在核废物处理以及环境中的放射性核素移除方面的应用奠定了基础。

#### 发表文章:

Lin Wang, Liyong Yuan, Ke Chen, Yujuan Zhang, Qihuang Deng, Shiyu Du, Qing Huang,<sup>\*</sup> Lirong Zheng, Jing Zhang, Zhifang Chai, Michel W. Barsoum, Xiangke Wang, and Weiqun Shi<sup>\*</sup> Loading Actinides in Multi-layered Structures for Nuclear Waste Treatment: the First Case Study of Uranium Capture with Vanadium Carbide MXene. ACS Appl. Mater. Interfaces 8(2016), 16396–16403.
## 局域规整反应实现铋激活发光材料的调控

含铋近红外发光材料因其在激光、生物成像和光纤通讯等领域的应用潜力成为近年来的 研究热点,但是合理制备与调控铋激活近红外发光材料的普适性方法非常缺乏,同时研究者 对这类光学材料中发光中心的认识还很浅陋。苏州大学材化部孙洪涛教授课题组开发了一种 便于实现的普适性调控技术,能够可控实现铋激活近红外发光材料的制备,通过进一步深入 解析,他们在铋掺杂材料近红外发光机理认识上取得了重大进展,相关研究成果发表在 2016 年3月11日的《Angew. Chem. Int. Ed.》上。

该课题组发现低温局域规整反应可作为一种有效的方法,实现铋激活材料从可见发光到 近红外发光的理性调控。该结果首次实现了典型三价态铋与红外活性中心的可控转化。更为 重要的是,该方法普遍适用于调控多类型铋掺杂材料,通过选择具有不同原始配位的前驱 物,可以实现近红外发光波段的调控。研究过程中北京同步辐射光源的科研人员给予本研究 极大的支持,以铋掺杂氧化钇为例,XANES 和 EXAFS 结果表明,局域规整还原反应使得铋 的局域配位环境从[BiO<sub>6</sub>]八面体向[BiO<sub>6-z</sub>] (z<6)多面体转变,铋的价态降低。结合荧光光谱结 果,该课题组在国际上首次确认了铋近红外发光源于欠配位的铋氧多面体。该方法简单可 行,适用于粉体、薄膜等多种形态的铋掺杂材料。



图 1. 在北京同步辐射装置(BSRF)1W2B-衍射谱学综合实验站测试获得 Bi Lm 边 XANES 和 EXAFS 谱图。数据表明局域规整反应后铋处于一种欠配位的环境,价态降低。Precursor 和 S192 分别代表前驱物和 氢化钙处理 192 小时的样品。

2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 2. 机理图: CaH<sub>2</sub> 处理 Bi<sup>III</sup>掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后产生随机分布的氧空位,形成缺氧相(Y<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>),导致发射 峰位的变化。

同步辐射光源帮助该课题组分析铋的局域配位结构及价态演化,为合理确定铋激活材料 近红外发光机理提供了重要的支持。该课题组组长、苏州大学材化部孙洪涛教授这样描述他 们的工作: "我们开发了一种普适性的技术来调控铋激活发光材料的荧光性质,这种配位缺 陷调控铋发光的研究思路及建立起来的低温局域规整反应调控铋发光的实验方法,将极大的 促进铋发光材料的可控制备并推动它们的实际应用。我们期望并相信这一技术能够扩展到其 它光电材料领域,而同步辐射光源将为该类研究提供不可或缺的保障。"

### 发表文章:

Liu, Bo-Mei; Zhang, Zhi-Gang; Zhang, Kai; Kuroiwa, Yoshihiro; Moriyoshi, Chikako; Yu, Hui-Mei; Li, Chao; Zheng, Li-Rong; Li, Li-Na; Yang, Guang; Zhou, Yang; Fang, Yong-Zheng; Hou, Jing-Shan; Matsushita, Yoshitaka; Sun, Hong-Tao, Unconventional Luminescent Centers in Metastable Phases Created by Topochemical Reduction Reactions, ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, 2016, 55(16), 4967-4971.

## 氧化石墨烯-腐殖酸(GO-HA)复合三明治纳米结构的手性研究

近年来手性纳米结构在纳米技术、化学、生物化学、药理学和医学展现了广泛的应用前 景。纳米材料表面的活性位点可以增强手性分子和纳米材料之间的氢键、疏水作用、静电相 互作用以及偶极-偶极作用等非共价键相互作用,从而将手性性质从纳米结构传递到宏观结 构。氧化石墨烯及氧化石墨烯基材料的手性在化学、生物学、药学及医学上都有潜在应用, 可通过调控 GO 表面形貌及其自组装过程,获得手性的纳米结构。

本研究发现 GO 与 HA 可以通过 HA 分子在 GO 上的包覆和插入形成三明治型的复合物, GO-HA 复合物形成长程有序的扭曲纳米结构,具有手性增强效应。HA 包裹在 GO 表面或者 插入到 GO 片层之间,形成的"三明治"夹心结构有助于 GO 形成更多的波纹褶皱结构,因而导 致 GO 构象的进一步扭曲。

利用同步辐射光电子能谱技术对 GO 和 GO-HA 三明治复合物 O/C 原子比及化学态进行了 研究,发现与 GO 相比,复合物中 C 的官能团 C-OH, C-O-C,和 O-C=O 分别增加了 22.6%, 12.8%,和 5.7%,证明了复合物的形成及具有很好的水溶性。

利用北京同步辐射装置(BSRF)4B8-真空紫外实验站研究了 GO-HA 三明治复合物的手 性性质。随着 HA 质量配比的增大, pH 升高, CD 信号显著增强。变温圆二色谱表明, GO-HA 经 5-45-5 ℃ 循环后,手性信号强度几乎保持不变,是一个接近可逆的过程(图 1)。



图 1 同步辐射 CD 研究 GO-HA 复合物的圆二色性

利用 BSRF 1W2A-SAXS 实验站小角散射技术对复合物的结构进行进一步研究,结果表明 GO-HA 在水溶液中自组装形成了长程有序的层列相结构,其平均长周期分别为 162.9 nm

(GO/HA, 1:1)和164.6 nm (GO/HA, 1:2) (图 2)。GO-HA 自组装为具有一定程度扭曲的长程 有序结构,使 GO 的 C=C 键处于相对稳定的高度不对称环境,从而显示出较强的手性信号。



图 2 GO 和 GO-HA 的小角散射图

实验数据结合分子动力学模拟结果表明,维持 GO-HA 复合物自组装超结构及其手性稳定 的主要作用力为静电斥力和 π-π 相互作用,另外 GO 与 HA 之间的氢键、溶剂化作用也增强了 GO-HA 片层的皱褶,引起层间和微区间的扭曲变形,使 C=C 双键形成扭曲结构,增强了 GO-HA 自组装结构的手性。

该结果发表在 J. Phys. Chem. C 2016, 120, 25789-25795。评审人认为本研究得到的手性结果显著并对手性的应用具有重要的意义。

#### 发表文章:

Xiaoyan Zhou, Bing Wang, Tu Lan, Hanqing Chen, Hailong Wang, Ye Tao, Zhihong Li, Kurash Ibrahim, Dongqi Wang and Weiyue Feng. Chirality of Graphene Oxide-Humic Acid Sandwich Complex Induced by Twisted and Long-Range Ordered Nanostructure, Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120, 25789-25795.



聚合物太阳能电池(PSC)具有价廉、重量轻、可以制备成柔性器件等优点,是未来无机 太阳能电池的理想替代品。研究结果表明,聚合物太阳能电池的性能与聚合物材料的分子量 有很大的依赖关系,即分子量越大器件性能可能越好。但是共轭聚合物分子链都具有很强的 刚性,分子量稍大的聚合物在有机溶剂中就表现出很差的溶解性,所以为了兼顾聚合物的加 工性,其分子量都比较小。在这种情况下,聚合物的端基效应特别明显。一般来说,电子给 体-受体单元交替型光伏共聚物是通过斯蒂勒偶联反应来制备的,聚合物分子的两端存在未反 应的溴和锡烷端基。这些残存的端基会形成载流子陷阱、造成光生激子猝灭、影响分子链堆 叠、破坏活性层混合膜的形貌,导致器件性能的下降。本文提出了一种新的封端改性思路, 以喹喔啉卟啉锌为多功能封端剂,在对 D-A 聚合物进行封端的同时,发挥喹喔啉卟啉锌在短 波方向强的吸收能力,以解决 D-A 聚合物普遍存在的短波方向吸收不足的缺陷,同时使用 4,4'-联吡啶(Bipy)为器件制备过程中的溶剂添加剂,利用其与喹喔啉卟啉锌中心的锌原子的 配位络合作用,以提高聚合物的结晶能力和稳定混合膜的形貌。上述手段的综合应用,不但 大幅度地提高了器件的光伏效率,同时也极大地改善了器件的稳定性。

本研究中,我们通过斯蒂勒偶联反应,将 2-2'-联噻吩(BT)和吡咯并吡咯二酮(DPP) 分别作为给体和受体单元,使用封端单元噻吩(T)、喹喔啉[2,3-b']卟啉(QP)和喹喔啉[2,3-b'] 卟啉 锌合成了一系列封端的给体-受体型共聚物: P(BT-DPP)-T、P(BT-DPP)-QP 和 P(BT-QPP)-QPZn。通过与没有进行封端的对照组 P(BT-DPP)进行比较,P(BT-DPP)-QP 和 P(BT-QPP)-QPZn 两个材料由于卟啉的单元的贡献,其 400-550nm 处的吸收光谱明显增强。

29

2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 2 聚合物紫外-可见光吸收光谱 (a) 氯仿溶液中吸收光谱 (b)薄膜吸收光谱

基于封端的聚合物制作的体异质结聚合物太阳能电池(BHJ PSCs)的转换效率(PCEs), 相较于没有封端处理的聚合物有了明显的提升。尤其是基于用喹喔啉[2,3-b']卟啉锌进行封端 的材料 P(BT-DPP)-QPZn 制作的器件中,在使用了配位添加剂 4,4'-联吡啶(Bipy)之后,器件 的转换效率从 2.92%提高到 4.45%。此外,热退火老化实验表明, P(BT-DPP) QPZn-PC71BM 器

#### 2016 年度科研 Highlights

件在使用了 Bipy 添加剂后处理后,其共混膜在最佳形貌下的热稳定性有了明显的提高。经 110°C 下 lh 的热老化处理后,只用 DIO 作为添加剂处理过的光伏器件的转换效率为 2.12%,为老化前器件转换效率的 61%;而用 Bipy 处理过的器件在老化后的转换效率保持在 3.36%,为老化前转换效率的 76%。结果表明,使用 Bipy 可以有效地锁定光伏层的形貌,减少器件老 化产生的降解。

表 1 基于聚合物:PC71BM (1:1, w/w)的光伏器件性能,测试光源为 AM1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>.

polymer	additive	$\stackrel{V_{\rm oc}}{({ m V})}$	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)
P(BT-DPP)	w/o	0.64	3.65	0.63	1.48
P(BT-DPP)-T	w/o	0.64	6.22	0.62	2.45
P(BT-DPP)-QP	w/o	0.63	8.25	0.64	3.33
P(BT-DPP)-QPZn	w/o	0.63	6.84	0.67	2.92
P(BT-DPP)-QP	DIO	0.64	9.48	0.65	3.95
P(BT-DPP)-QP	DIO, bipy	0.64	8.88	0.65	3.68
P(BT-DPP)-QP	DIO, bipy <sup>a</sup>	0.64	8.86	0.64	3.65
P(BT-DPP)-QPZn	DIO	0.64	7.99	0.68	3.48
P(BT-DPP)-QPZn	DIO, bipy	0.73	10.38	0.55	4.16
P(BT-DPP)-QPZn	DIO, bipy <sup>a</sup>	0.73	11.99	0.51	4.45
P(BT-DPP)-QPZn	DIO <sup>b</sup>	0.63	5.78	0.58	2.12
P(BT-DPP)-QPZn	DIO, bipy <sup>b</sup>	0.70	11.05	0.43	3.36

<sup>a</sup>光伏器件在 110 ℃ 下退火处理 10 min.<sup>b</sup>光伏器件在 110°C 下老化处理 1 h.

利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1A-漫散射实验站,我们获得了聚合物的二维掠入射 X 射线衍射(2D-GIXRD)图像(图3)。未封端聚合物 P(BT-DPP)的薄膜具有很强的(100) 和较弱的(200)衍射峰,表示其聚合物分子具有强烈的结晶性;使用 T、QP、QPZn 封端的 聚合物薄膜同样有明显的(100)和(200)衍射峰,但是其中出现的大弥散环表明封端基在一 定程度上降低了聚合物的结晶性能。尽管如此,与其它的给体-受体型交替共聚物相比,这几 个封端处理过的聚合物仍然具有相当强的结晶能力。

31

2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 3 聚合物薄膜的 2D-GIXRD 图像

本研究文提出了一种使用多功能封端基团对 D-A 聚合物进行封端改性的材料设计新思 想,同时发明了使用配位络合添加剂处理活性层混合膜的器件加工新工艺,为进一步提高现 有光伏聚合物材料性能,改善聚合物光伏器件稳定性提供了一个有效的策略。通过使用多功 能封端基团的封端改性方法,并结合使用这种新型的配位络合溶剂添加剂后处理技术,可以 同时解决性能的提高和长期稳定性这两个影响有机光伏器件商业化的重要问题。

发表文章:

*Liwei Wang, Zi Qiao, Chen Gao, Junwen Liu, Zhi-Guo Zhang, Xiaoyu Li,* \* *Yongfang Li, and Haiqiao Wang* \* End-Capping Effect of Quinoxalino [2, 3-b'] porphyrin on Donor–Acceptor Copolymer and Improved Performance of Polymer Solar Cells, Macromolecules, 2016, 49 (10), pp 3723–3732.

# 高取向钙钛矿薄膜的可控制备及其器件光伏特性的研究

薄膜太阳电池具有重量小、厚度薄、可卷曲、制备成本低等优势,具有广阔的市场空间。作为薄膜太阳电池的杰出代表,新型钙钛矿太阳电池(PSCs)在光伏领域掀起了一场崭新的科技革命。传统多晶钙钛矿薄膜具有缺陷态密度高、迁移率低、结构稳定性差等问题,影响了PSCs器件的热稳定性和光电转换性能。

该研究组创新性地合成了高取向性水合物前驱体晶体(MA2.5PbI3Cl1.5·2H2O),诱导得到 了高取向性的钙钛矿薄膜,在此基础上研究了PSCs的光伏特性。PbI2和MAI前驱体在潮湿空 气中生长得到了二维取向的水合物前驱体晶体。水合物前驱体晶体诱导生长的无应力残留的 钙钛矿薄膜在受热过程中不会因为应力释放产生新的薄膜缺陷,提高了薄膜的热稳定性。基 于此薄膜的PSCs器件在70 ℃热稳定测试过程中,器件效率保持率为80%,相比传统一步法器 件效率的保持率(55%)有了明显提高。该方法得到的钙钛矿薄膜具有较高结晶性,并且沿 <110>和<220>晶面方向具有较高取向性,较少的缺陷态密度,基于此的PSCs器件效率达到了 16.9%。



 $2MA_{2.5}PbI_{3}Cl_{1.5} \cdot 2H_{2}O (s) \rightarrow MAPbI_{3} (s) + \underline{MAPbCl_{3} (s) + 3MAI (s)} + 4H_{2}O (g) \rightarrow MAPbI_{3-x}Cl_{x} (s) + 3MACl (g)$ 

传统一步法在成膜过程中的中间产物之一为PbI<sub>2</sub>,PbI<sub>2</sub>诱导的晶格插入反应会造成晶格大 尺度膨胀,从而降低晶体的结晶性和取向性,薄膜残留应力。相反,水合物前驱体晶体在退 火过程中仅生成高结晶性的中间产物MAPbCl<sub>3</sub>,通过卤素交换过程得到MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>钙钛矿薄 膜,该过程晶格畸变较小,薄膜不容易残留应力。利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1A-漫 散射实验站技术所获得的结果进一步表明该方法得到的薄膜无明显薄膜应力残留,并在此基 础上进一步对成膜过程进行分析。

这个研究通过水合物前驱体的诱导生长,得到了热稳定性较高的钙钛矿薄膜及其钙钛矿 太阳能电池器件。为制备高晶体质量的钙钛矿薄膜及器件提供了新方法。相关结果已经发表

2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

到 Advanced Energy Materials, 2016, 1601433。

## 发表文章:

Wenzhe Li, Jiandong Fan,\* Yaohua Mai, and Liduo Wang\*, Aquointermediate Assisted Highly Orientated Perovskite Thin Films toward Thermally Stable and Efficient Solar Cells. Adv. Energy Mater. 2016, 1601433.

# 内嵌 Cu2Te 纳米团簇提升超离子导体 Cu2Se 的热电性能

热电材料在热电转化领域具有重要的应用价值,近年来热电材料研究成为能源相关材料研究的热点。一方面热电器件可以用于废热发电有效利用能源,对环境友好;另一方面热电器件也可以作为制冷器件,由于其无挥发性、轻便等优势在航天、探测器等领域发挥至关重要的作用。Cu<sub>2</sub>Se 基超离子导体型热电材料在高温区热电性能优异(热电优值大于 1),在中温400K 极窄的温度窗口里,热电优值可以超过 2,然而在高温下的热电优值仍然未达到如此高的记录。

近期,清华大学南策文院士课题组 Sajid Butt 博士与中国科学院高能物理研究所徐伟副研 究员等合作,开发出内嵌 Cu<sub>2</sub>Te 纳米颗粒的超离子导体 Cu<sub>2</sub>Se 基热电材料,将其热电性能优值 提高至 1.9 (873K)。为揭示其热电性能增强的机理,他们利用北京同步辐射装置的 4B7A-中能 实验站,利用 X 射线近边吸收谱组作为局域结构探针,结合多重散射理论的理论模拟,研究 了增强型超离子导体 Cu<sub>2</sub>Se 热电材料的局域结构。

如图1所示,利用中能X射线 Te L<sub>3</sub>边近边吸收谱,可以确证掺杂的 Te 离子形成了 Cu<sub>2</sub>Te 的纳米团簇。如图 2 所示,这种内嵌型纳米团簇对晶格振动的热输运声子形成有效的散射,降低声子在该材料中的传输,最终导致了热导率降低,增强了材料的热电性能。结合电镜分析,提出了一种优化离子型导体 Cu<sub>2</sub>Se 热电材料性能的途径。该项工作发表在 ACS Appl. Mat. Interfaces 8, (24), 15196-15204 (2016)上。



图 1 掺杂原子 Te 的局域结构

### 2016年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 2 内嵌 Cu<sub>2</sub>Te 型纳米团簇的热电性能优化模型

### 发表文章:

Sajid Butt,\* Wei Xu,\* Muhammad U. Farooq, Guang K. Ren, Qinghua Zhang, Yingcai Zhu, Sajid U. Khan, Lijuan Liu, Meijuan Yu, Fida Mohmed, Yuanhua Lin, and Ce-Wen Nan\*, Enhanced Thermoelectricity in High-Temperature  $\beta$ -Phase Copper(I)Selenides Embedded with Cu2Te Nanoclusters, ACS Appl. Mat. Interfaces 8, (24), 15196-15204 (2016)

# 双掺 BiCuSeO 热电材料性能提升的局域结构探究

热电材料在热电转化领域具有重要的应用价值,近年来热电材料研究成为能源材料研究的热点。一方面热电器件可用于废热发电有效利用能源,对环境友好;另一方面热电器件也可以作为制冷器件,由于其无挥发性、轻便等优势在航天、探测器等领域发挥至关重要的作用。BiCuSeO 基热电材料在高温区热电性能优异,通过缺陷化学、能带工程、结构调控等手段,BiCuSeO 基热电材料的在高温 900K 的热电优值(ZT)超过 1,同时这一记录一直被刷新。

中国航发北京航空材料研究院(621 所)刘勇高级工程师,与清华大学林元华教授、中国科学院高能物理研究所徐伟副研究员等合作,开发出双掺杂 BiCuSeO 基热电材料,将其热电性能优值提高到 1.5(873K)。然而,这种双掺杂调控的机理却扑朔迷离,为此,他们分别利用北京同步辐射装置的 1W2B 和 4B7A 线站,研究了双掺杂体系性能提高的结构机理。利用 X 射线近边吸收谱组作为局域结构探针,结合多重散射理论的理论模拟,可以揭示掺杂原子在母相体系中的实际占位位点,占位位点的差异对于体系载流子浓度调控及声子传输均有影响,甚至影响到整体的热电输运性能。



图 1 Pb 掺杂位点的确认

如图 1 所示,利用硬 X 射线 Pb L3 边近边吸收谱,可以确证掺杂的 Pb 离子进入了 Bi 位 点,因而提供了载流子调控的通道(J. Mater. Chem. A, 1, 12154-12158. (2013), Adv. Mater., 25, 5086-5090. (2013))。然而关于第二种掺杂离子-Ca 的掺杂位点的确认并不直接,如图 2 所示, Ca 离子并未占居 Bi 位点,而是与体系中与氧离子成键,然而却未形成如 CaO 型的结构,却 形成了特殊的具有六角对称 性的 CaO<sub>2</sub> 型纳米团簇,这种纳米团簇对晶格振动的热输运声子 形成有效的散射,降低声子在该材料中的传播,从而导致了热导率降低。结合电镜分析,如 图 3 所示,这种双掺杂的策略可以实现在介观尺度上的结构调控,并能使材料的热稳定性优 于单掺杂体系。这表明双掺杂体系中既可以实现电荷载流子输运的调控、也可以实现对热载 流子声子的输运的调控,为热电材料性能优化提供了新的思路。该项工作发表在 Advanced Energy Materials, 6, 1502423-1502431. (2016)上。



图 2 Ca 掺杂位点的确认



图 3 多尺度结构调控优化热电性能

### 发表文章:

Yong Liu, Li-Dong Zhao, Yingcai Zhu, Yaochun Liu, Fu Li, Meijuan Yu, Da-Bo Liu, Wei Xu, Yuan-Hua Lin, Ce-Wen Nan, Synergistically Optimizing Electrical and Thermal Transport Properties of BiCuSeO via a Dual-Doping Approach, Advanced Energy Materials, 6, 1502423-1502431. (2016)

# 仿生纳米结构 CaxMnOy 的水氧化催化性能研究

在自然界光合作用中,PSII过程也就是水氧化反应过程。科学家们已经证明PSII中水氧化 反应的活性位点是CaMn4O5,它是由三个Mn和一个Ca原子组成的变形四面体CaMn3O4,第四 个Mn通过氧桥键与该四面体相连。Ca<sup>2+</sup>离子在水氧化过程中起着必不可少的作用,但是具体 作用尚不清楚。合成类似PSII释氧中心的Mn簇有助于理解自然光合作用体系中水氧化反应机 理,进而为高效水氧化催化剂的设计和合成提供了新方向。

该研究组采用简单且温和的方法合成短程有序长程无序的Ca<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub>纳米颗粒材料,它具有与PSII释氧中心类似的局部结构。研究发现通过调变初始反应体系中Ca/Mn比例和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的量可以调变所得Ca<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub>-n的结构有序度和Mn离子的价态。化学水氧化和光催化水氧化活性结果显示纳米材料具有较高的水氧化催化活性。通过掺杂适量的Ca<sup>2+</sup>离子,使用适量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,可以获得最佳的催化水氧化活性,在化学水氧化反应体系内TOF值可达0.28 mmol/(m<sup>2</sup>\*h),在光催化水氧化反应体系内TOF值可达0.20 mmol/(m<sup>2</sup>\*h)。关联材料的结构和活性结果,发现具有较小的颗粒,合适的Mn离子价态以及适当的结构无序度是材料获得较高水氧化反应活性的必要条件。该部分工作为合成具有较小纳米颗粒的CaMnO基水氧化催化剂提供一种简单有效的方法。



利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS 实验站的 X 射线吸收谱技术获得 Ca<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub> 局部结构信息。发现其基本结构与 PSII 释氧中心的基本结构有相同之处,通过调变合成过程 中的 Ca<sup>2+</sup>离子/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的比例,可实现材料的长程有序度也就是材料的结晶性的调控。

这个研究为理解自然光合作用体系中水氧化反应机理提供了科学的线索。在这样研究工

2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

作中,同步辐射光源帮助该研究组解析了 Ca<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub> 纳米颗粒的微观结构,获得了重要的局部 结构信息。

# 发表文章:

Feng Rong, Jiao Zhao, Zheng Chen, Yuxing Xu, Yaopeng Zhao, Qihua Yang\* and Can Li\*, Highly active water oxidation on nanostructured biomimetic calcium manganese oxides catalysts, J. Mater. Chem. A (4) 2016, 6585-6594.

## 有机共轭聚合物主链结构修饰对光电性能的影响

自 1986 年第一个以聚噻吩为活性层的场效应晶体管被报道以来,人们在有机共轭聚合物半导体材料和以其为活性层的薄膜有机场效应晶体管领域做出了大量的研究探索工作。尤 其是近十年来,以 D-A 型有机共轭聚合物为半导体材料的薄膜场效应晶体取得了飞速的发 展,并在柔性有源矩阵显示器、射频识别标签以及气体传感等领域得到了广泛的应用。有机 共轭聚合物半导体材料作为有机场效应晶体管的核心部分,其结构与光电性能显得尤为重 要。经过人们不懈的努力,已开发出了大量结构与性能优异的有机聚合物半导体材料。通过 聚合物结构的合理设计,调节聚合物能级结构和分子构型,实现窄的能带隙和有序的分子堆 积,是实现高电荷传输性能和空气稳定性有机薄膜场效应器件的有效途径之一。中国科学院 化学研究所张德清课题组从聚合物的"结构-性能"相互关系出发,研究和讨论了聚合物结构 (共轭主链结构的调控)对薄膜场效应器件电荷传输性能的影响。最近,他们以吡咯并吡咯二 酮为受体,通过给体单元的结构微调,设计合成了三个新的共轭聚合物。理论计算与光谱实 验结果表明,聚合物结构对其能级结构、分子构型和堆积方式有显著的影响,并最终影响到 场效应器件的电荷传输性能。最后,他们通过薄膜形貌分析,证明了聚合物结构与器件性能 之间存在的关系。该结果发表于 2016 年 9 月 6 日的 Journal of Materials Chemistry C 上(2016, 4,9359-9365)。



利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1A-漫散射实验站,他们对聚合物在硅基衬底上的分子排布进行了研究。结果表明,聚合物 P3 表现出 *edge-on* 的分子排列方式,且具有尖锐的信号峰,体现出较好结晶性。而其他聚合物信号较弱,甚至无明显的信号,表现出较差的结晶

2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

性甚至呈现无定形堆积。这与聚合物的半导体性能相匹配。这说明柔性侧链的引入可调控分子的排列方式,从而影响聚合物分子的半导体性能。这一研究体现了刚性共轭骨架的平面性对半导体性能的影响。

### 发表文章:

Jibin Sun, Zitong Liu,\* Hewei Luo, Sifen Yang, Jingjing Yao, Guanxin Zhang, Deqing Zhang\*, The adjustment of bandgap and coplanarity of diketopyrrolopyrrole-based copolymers through fine-tuning of the conjugated backbones and applications in thin film field effect transistors, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 9359-9365.

## 基于 Pechmann 染料衍生物的有机共轭聚合物的侧链调控

有机共轭聚合物,尤其是电子给体-受体聚合物,由于其独特的性质,受到人们的广泛关注,被认为是最具应用前景的一类有机固体功能材料。一般地,人们通过引入不同结构的给体单元或受体单元来构筑有机共轭聚合物。中国科学院化学研究所有机固体院重点实验室张德清课题组最近开发了新型电子受体单元(BPD),它属于一种人工合成染料(Pechmann Dye)的衍生物。利用该单元,他们成功设计并合成了一系列有机共轭聚合物,获得了较高迁移率的 *p*-型及双极型有机半导体材料。但是,研究结果表明,其空穴迁移率(*p*)大于电子迁移率(*n*),因此,双极型电荷传输不均衡,制约了该材料的应用。

最近,他们利用"侧链工程"策略,将 BPD 的烷基侧链替换为硅氧烷基侧链,制备了柔 性侧链为硅氧烷基链的有机共轭聚合物。研究结果表明,这种聚合物表现出均衡的双极型传 输特点,其空穴及电子迁移率分别可达到 0.74 及 0.87 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>。相关的研究成果发表在 2016 年 8 月 12 日的《Macromolecules》上。



利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1A-漫散射实验站,他们对聚合物在硅基衬底上的分

#### 2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

子排布进行了研究。结果表明,含有硅氧烷基链的聚合物表现出 face-on 和 edge-on 并存的分

子排列方式。而含烷基侧链的聚合物仅表现出 face-on 或 edge-on 的分子排列方式。这说明柔 性侧链的引入可调控分子的排列方式,从而影响聚合物分子的半导体性能。这一研究体现了 侧链调控的重要性。

#### 发表文章:

Sifen Yang, Zitong Liu\*, Zhengxu Cai, Hewei Luo, Penglin Qi, Guanxin Zhang, Deqing Zhang\*, Conjugated Donor--Acceptor Polymers Entailing Pechmann Dye-Derived Acceptor with Siloxane-Terminated Side Chains Exhibiting Balanced Ambipolar Semiconducting Behavior, Macromolecules, 2016, 49(16), 5857-5865.

# NiO/Ni 纳米结构可见光驱动费托合成制备高级烃类

CO 加氢高温高压制备高级烃类是一种重要的煤间接液化技术(又称费托反应),被认为是一种替代石油、实现煤碳能源洁净高附加值利用的重要途径,受到学术界和工业界的极大关注。常用的费托合成催化剂有 Ru、Co、Fe 基等催化剂。Ni 基催化剂虽然被广泛应用于加氢化工反应,但是由于其 C-C 偶联效率低,趋于催化生成低值的甲烷,因此 Ni 基催化剂又被称为甲烷化催化剂。当前,基于费托反应发展一条清洁、绿色的新型能源合成路线,特别在温和条件下提高 Ni 基催化剂选择合成高附加值碳烃,依然面临严峻的挑战。相比于传统的高温高压热催化转化过程,太阳能光催化技术可在常温常压下直接利用太阳能驱动一系列重要的化学反应,已经成为一种理想的洁净能源生产途径和环境治理新技术而备受瞩目。中国科学院理化技术研究所张铁锐研究员课题组、北京大学马丁课题组,中科院山西煤炭化学研究所温晓东课题组,合作合成了部分 NiO 层修饰 Ni 的纳米结构,可以低温常压可见光驱动 CO加氢制备高级烃类, C<sub>2+</sub>选择性高达 60%,且催化稳定性优越。相关的研究成果发表在《Angew. Chem. Inter. Ed.》上。



图 1 利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS 实验站开展的 X 射线吸收谱等实验技术证明该纳米 颗粒由部分 NiO 层修饰 Ni 纳米结构组成。

利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS 实验站开展的 X 射线吸收谱等实验技术证 明该纳米颗粒由部分 NiO 层修饰 Ni 纳米结构组成。表面 NiO 层和 Ni 纳米颗粒之间丰富的界 面,改变了 NiO/Ni 纳米结构的电子环境。该独特的结构实现了可见光下 CO 的活化,进一步

## 2016年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

促进了催化剂表面的 C-C 偶联,成功实现了高碳烃的生成,且催化剂循环稳定性良好。而没 有界面结构的 NiO 和 Ni 纳米颗粒没有明显的高碳烃生成。通过理论计算和实验结合的手段, 进一步证实了具有丰富界面的 NiO/Ni 纳米结构,改变了 CO 加氢中间\*CH2 物种的吸附路径, 进而反应更趋向于高级烃类的生成。

福州大学王新晨教授对该工作给予了很高的评价并撰写亮点评述(Acta Phys. - Chim. Sin. 2016, 32 (4), 819-819)。他认为该团队发展的低温常压可见光驱动 CO 加氢制备高级烃类的催化剂策略,拓展了人们对于费托反应局限于 Fe、Co 基催化剂的认识,对热催化反应工艺是一个补充,具有广阔的理论示范和应用前景。同时国际知名媒体 ChemistryWorld 也对该工作做了亮点点评。

#### 发表文章:

Yufei Zhao, Bo Zhao, Jinjia Liu, Guangbo Chen, Rui Gao, Siyu Yao, Mengzhu Li, Qinghua Zhang, Lin Gu, Jinlin Xie, Xiaodong Wen, \* Li-Zhu Wu, Chen-Ho Tung, Ding Ma, \*and Tierui Zhang\* Oxide Modulated Nickel Visible-light Photocatalyst for Hydrocarbon Production, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, *55*, 4215–4219.

# 液液相界面纳米微区的研究

不同体系相平衡的研究在基本原理和应用方面都有很大的意义,因此一直受到广泛的关注。液-液相平衡的研究主要集中在随着组成的变化,考察相分离附近的组分,温度和压力等。然而,液体溶液中接近相界面的微观结构变化是不清楚的。中科院化学所胶体界面与化学热力学实验室的一个团队通过对一些二元混合溶液接近相分离点的微观结构进行研究,并获得了深刻的认知。相关研究成果发表在 2016 年 11 月 18 日的化学通讯上。

该团队发现在液体溶液接近相界面时,溶液中会有大的微区形成,当溶液的组成接近相 界面时,微区的尺寸会显著的增大。同时,成功的利用这种纳米微区合成了不同的介孔材 料,而且还发现可以利用溶液的组成,简单的控制材料的孔尺寸。



小角 X-射线散射(SAXS)技术,是探索溶液微观结构的有效方法,可以用来揭示体系中微区的尺寸和形状。该团队利用北京同步辐射装置 1W2A-小角散射实验站完成了 SAXS 实验。 实验结果表明随着乙醇浓度 M<sub>B</sub>的增大,散射曲线的斜率也越来越大。距离分布函数 *p*(*r*)接近 对称,表明溶液中形成了球形-球形的微区。然而,当 M<sub>B</sub> = 0.181 是,微区的尺寸突然增大, 当溶液组成非常接近相分离点即 M<sub>B</sub> = 0.189 时,微区的尺寸大约为 3.7 nm。

这个研究表明二元溶液中存在纳米微区,并且当溶液组成接近相分离点,微区的尺寸会 突然增大。中国科学研究院化学研究所,胶体界面与化学热力学实验室韩布兴研究员这样描述他们的工作:"揭示溶液组成接近相界面时的溶液的微观结构研究是很有意义的。与此同时,这个工作开辟了一个不需要特殊设计分子模板即可在溶液中合成多孔材料的简单方法。 同步辐射光源帮助我们揭示了均相溶液中存在微观的不均一性。"

#### 发表文章:

Xinchen Kang, Xiaoxue Ma,\* Jianling Zhang, Xueqing Xing, Guang Mo, Zhonghua Wu, Zhihong Li, Buxing Han\*, Formation of large nanodomains in liquid solutions near the phase boundary, Chem. Commun., 2016, 52, 14286-14289.

## Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

# 二维原子晶体异质结的构筑及物性研究取得进展

石墨烯,作为二维原子晶体材料的经典代表,由于其独特的电子和物理性质,自 2004 年 从其母体石墨中剥离以来,短短几年间成为举世瞩目的研究热点,引发了世界范围内对新型 二维晶体材料的探索和研究热潮。把不同物理性质的二维晶体材料叠加,极有可能产生一些 新的材料结构和物理性质,例如,在石墨烯-氮化硼异质叠层结构中,观测到了新的物理性 质,证实了 40 多年前的理论预测(霍夫施塔特蝴蝶(Hofstadter's butterfly)——描述电子在 磁场中运动状况的绝妙分型图案)。最近的理论研究表明,通过研究拓扑绝缘体和(s 波)超 导体的异质叠层结构,极有可能观测到马约拉纳(Majorana)费米粒子,这一粒子有望在拓扑 量子计算中形成稳定的量子比特,使得高效的拓扑量子计算机成为可能,因此设计和构建这 种叠层结构具有非常重要的科学价值和应用前景。针对这方面的研究,高质量材料的制备是 其关键和基础,如何获得这种不同性质材料的异质叠层结构并实现对其物性的测量,非常具 有挑战性。

中国科学院物理研究所高鸿钧研究组多年来一直致力于新型二维晶体材料的制备、物性与应用基础研究,取得了一系列研究成果。近期,该组博士生王裕祺和武旭,王业亮研究员等成功实现了一种 HfTe<sub>3</sub>/HfTe<sub>5</sub>(超导体-拓扑绝缘体)异质薄膜材料的制备,并对其结构和物性进行了研究。在光电子能谱分析方面,与北京同步辐射装置 4B9B-光电子能谱实验站的王嘉鸥副研究员等合作。在理论分析和计算方面,他们与物理所翁红明、戴希和方忠研究员合作;在材料结构分析方面,与物理所陈根富研究员合作,在陈根富研究员提供的单晶样品作对比实验。

在实验方案设计之初,他们注意到五碲化铪(HfTes)在理论上被预言为拓扑绝缘体(0.4 eV的能隙(翁红明、戴希和方忠等, Phys. Rev. X 4,011002 (2014))。另外,三碲化铪(HfTe3) 块体具有超导性质。五碲化铪和三碲化铪的结构有相似性,都具有二维层状构型(图 1b, 1c),五碲化铪可看成是三碲化铪的三棱镜结构通过锯齿形的碲链连接起来的。三碲化铪-五 碲化铪异质薄膜有望作为一种新型的超导体-拓扑绝缘体薄膜材料,用来研究马约拉纳费米粒 子等新奇物理现象。

获得这种异质薄膜材料是对其物性进一步研究的必要前提。目前常用制备二维材料异质 结构的方法是剥离块体材料再转移堆叠,但这种基于微加工工艺的方法增加了制备工艺的复 杂性,且获得的异质结构薄膜缺陷增多,界面容易被污染,造成其性能的降低或改变。因 此,寻找制备高质量三碲化铪-五碲化铪异质薄膜材料的方法显得尤为重要。用烧结的方法可 制备出单一相的块体材料,而原子级厚度的三碲化铪膜和五碲化铪异质样品的制备,以前没 有报道。如何实现这种二维薄膜材料,而且实现不同物理性质材料(三碲化铪和五碲化铪)的 叠层结构和物性的测量,需要巧妙的思路。近几年,N04 研究组采用分子束外延生长方法制

#### 2016 年度科研 Highlights

备出了单元素构成的大面积高质量二维原子晶体材料,例如:石墨烯、硅烯、锗烯和铪烯 [Adv. Mater. 21, 2777 (2009); Nano Lett. 13, 685 (2013); Nano Lett. 13, 4671 (2013); Adv. Mater. 26, 4820 (2014)]。对于两元素或者多元素化合物的外延生长,需要多种束流源设备更 复杂,而且元素比例的控制也非常苛刻。该研究组提出把基底元素取代一种束流源,让基底 元素直接参与反应,这样不但可简化设备,工艺也更加可控。采用这种技术,他们已经成功 制备出了高质量半导体性质的单层二硒化铂(PtSe2) 薄膜 [Nano Lett. 15, 4013 (2015)]。

针对所需的超导体-拓扑绝缘体二维原子晶体材料及其叠层结构,N04 研究组探索出了一种新的制备方法,成功地获得了三碲化铪-五碲化铪在二维平面内扩展的层状结构。制备过程(图1)主要包括如下步骤:a)在真空环境下,将适量高纯度碲蒸发沉积到过渡金属铪基底上;b)在保持碲束流情况下把样品进行退火处理,使覆盖在铪基底表面的碲原子和基底铪原子发生相互作用,形成五碲化铪二维有序晶态膜;c)在更高温度把样品进行退火处理,使位于五碲化铪的最表面层发生结构变化,形成三碲化铪层。通过控制温度等实验参数,可制备出三碲化铪-五碲化铪-金属铪这种二维叠层结构。这种异质结构的整个形成过程采用多种技术进行表征和分析,包括原位光电子能谱实验(XPS,图2),扫描隧道显微镜/扫描隧道电流微分谱(STM/STS,图3和图4)等。物性测量表明,五碲化铪有序晶态膜具有明显的带隙(图3),三碲化铪层具有超导性质(图5)。

该系列工作报道的三碲化铪-五碲化铪晶态等薄膜材料是二维原子晶体异质结的新成员, 在未来信息电子学及器件开发研究方面具有潜在的应用前景。相关结果发表在 Adv. Mater. 28, 5013(2016)上。



以上工作得到了科技部、基金委以及中国科学院相关项目的资助。

图 1 (a, b, c) 三碲化铪-五碲化铪异质薄膜制备过程示意图; (d) 单层五碲化铪原子结构、(e) 单层

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

三碲化铪原子结构及(f)所构成的叠层结构示意图。



图 2 三碲化铪-五碲化铪叠层材料形成过程的原位 XPS 分析。(a)将沉积有碲颗粒的样品在不同温度 下退火,500 ℃碲原子和基底铪原子反应,开始形成五碲化铪膜。(b,c)样品保持在 560 ℃延长退火时 间,处于最顶部的五碲化铪形成三碲化铪膜,约5分钟后三碲化铪与五碲化铪的比例保持不变。



图 3 Hf(0001)面上制备的五碲化铪膜。(a)示意图: 沉积有碲颗粒的样品在~500 ℃下退火,基底表面的碲原子和基底铪原子发生相互作用,形成五碲化铪膜。(b,c)原子分辨 STM 图像及对应的模型。(d) 光电子能谱,单晶样品和薄膜样品的对比实验。(e) Hf(0001)面上制备的五碲化铪的隧道电流微分谱。观 测到的能隙(箭头所示)揭示了五碲化铪的绝缘电性。(f) DFT 计算的带隙和厚度的关系。

50

#### 2016 年度科研 Highlights



图 4 Hf(0001)面上制备的三碲化铪-五碲化铪叠层材料。(a)示意图:样品在 560 ℃下退火,使得处于 最顶部的五碲化铪变为三碲化铪膜。(b, c)原子分辨 STM 图像及对应的模型。(d)制备的三碲化铪的 隧道电流微分谱,没有能隙。



图 5 Hf(0001)面上制备的三碲化铪-五碲化铪叠层材料的隧道电流微分谱。(a, b)变温实验数据, (c, d) 变磁场实验数据,揭示了三碲化铪的超导电性。

#### 发表文章:

Wang, Y.-Q., Wu, X., Wang, Y.-L., Shao, Y., Lei, T., Wang, J.-O., Zhu, S.-Y., Guo, H., Zhao, L.-X., Chen, G.-F., Nie, S., Weng, H.-M., Ibrahim, K., Dai, X., Fang, Z. and Gao, H.-J., Spontaneous Formation of a Superconductor–Topological Insulator–Normal Metal Layered Heterostructure. Adv. Mater., 2016, 28: 5013–5017.

# 中澳科学家联合攻关,在硅烯研究中取得突破

近日,大连理工大学赵纪军教授与澳大利亚伍伦贡大学杜轶研究员、中科院物理所吴克 辉研究员、中科院高能物理所王嘉鸥副研究员等合作,在硅烯材料的氧化和单原子层剥离方 面取得重要突破,成果发表在《科学》杂志子刊《科学进展》上,引起国际科技媒体的关注。

自石墨烯研究于 2010 年获得诺贝尔物理奖以来,全世界对二维层状材料的关注持续升 温。其中,可用于下一代高性能晶体管的新型二维电子材料备受关注。硅烯是由硅原子组成 的、类似于石墨烯的单层原子晶体。硅烯除了具有和石墨烯一样超高电子传输速率、极薄以 及透明柔软特性之外,其能隙更易于打开和调控。作为硅材料,硅烯器件有可能利用现有的 成熟硅基半导体工业手段研发和生产。因此,科学家预言硅烯是最合适制作下一代高性能低 能耗晶体管的理想电子材料之一,它的应用将掀起新一轮的电子设备革命。

尽管上世纪90年代就有理论预测了硅烯的存在,直到2012年科学家才在实验室中采用分 子束外延生长技术在金属基底上成功制备出硅烯,并于2014年实现了硅烯的场效应晶体管原 型器件。然而,硅烯在由实验室走向工业化应用的道路上依然面临着很多的困难。最大的挑 战在于:如何将硅烯原子层从金属基底上剥离,进行后续的器件加工。



2014 年起,由中国大连理工大学、中科院物理所、中科院高能物理所、澳大利亚伍伦贡 大学组成的联合研究团队,对这一世界难题展开技术攻关。结合各课题组在硅烯研究的前期 基础和经验,中澳联合研究团队提出了利用活性气体分子做为"手术刀"将外延生长的硅烯 从金属基底上剪切下来的实验方案,并最终确定利用氧分子做为"化学剪刀"插入了外延的 硅烯和金属基底之间,成功将硅烯从金属基底上剥离。在扫描隧道显微镜、原位拉曼光谱和 角分辨光电子能谱(在北京同步辐射装置 4B9B-光电子能谱实验站完成)等先进设备的帮助 下,首次得到了准自由硅烯单层的原子结构像、电子能带结构以及声子特征谱等一系列极其 重要的信息,并通过理论计算还原了氧分子剪裁剥离硅烯的整个过程。这一突破,为未来硅 烯器件的研发提供了重要的科学和技术基础。相关成果近期发表于《科学进展》(Science Advances)(论文链接: http://advances.sciencemag.org/content/2/7/e1600067)。赵纪军教授和杜 轶研究员为该论文的共同通讯作者。

成果发表后,引起国际学术界关注, Phys.Org, IEEE Spectrum, Nanowerk 等国际科技媒体网站以"科学家用氧剪刀制备悬浮硅原子单层"、"硅烯制备的突破""剥离硅层用于新电子学"等为题,纷纷进行报道。

#### 发表文章:

Yi Du,\* Jincheng Zhuang, Jiaou Wang, Zhi Li, Hongsheng Liu, Jijun Zhao,\* Xun Xu, Haifeng Feng, Lan Chen, Kehui Wu, Xiaolin Wang, Shi Xue Dou, Quasi-freestanding epitaxial silicene on Ag(111) by oxygen intercalation. Sci. Adv. 2016; 2 : e1600067.

# 基于四核铀酰节点的铀酰-有机二重穿插网络的模板合成

金属-有机框架化合物(Metal-organic frameworks, MOFs)因其独特的结构和广泛的应用(吸附、分离、分子识别和催化等)而广受关注。基于铀酰节点的 MOFs 化合物(UOFs)的结构 设计与性质研究是一类锕系-金属有机框架材料,对于加深锕系配位化学研究、扩展锕系材料 的潜在应用具有重要价值。与过渡金属及镧系金属的 MOF 相比,铀酰离子在水或非水溶剂中 复杂的水解可能性使得自组装体系中铀酰和配体的配位行为更加难以预测和控制,但也赋予 铀酰有机框架化合物(UOF)更多的配位模式和拓扑形态,有可能获得具有特殊结构基元或拓扑结构的新型铀酰-有机材料。中科院高能物理研究所石伟群课题组和四川大学化学院夏传琴 课题组以有机碱作为模板,通过系统调控合成条件,成功获得了一类新型基于四核铀酰节点 的铀酰-有机二重穿插网络材料,相关的研究成果发表在 2016 年 1 月 28 日的《Chemical Communications》上。(*Chem. Commun.* 2016, *52*, 1641-1644.)



利用半刚性的二羧酸配体 4,4'-磺酰基二苯甲酸(H2dbsf)作为主配体,以及刚性的有机碱配体 4,4'-(1,3-丙二基)双吡啶(bpp)作为模板剂,该课题组成功通过水热法制备了两个具有四核 铀酰节点的二重穿插结构: [U4O10(dbsf)3]2[H2bpp]2 (1) 和 [U4O10(dbsf)3][H2bpp] (2),这是首 次报道的具有穿插结构的基于多核铀酰节点的铀酰有机配位聚合物。该研究证实,在有机模 板剂存在下,通过刚性有机配体中引入适当的链柔性,可以诱导铀酰结构单元从单核向多核 转变,同时保留其特殊的穿插结构。

#### 2016 年度科研 Highlights

利用北京同步辐射装置(BSRF)3W1A-生物大分子实验站对化合物1和2的晶体结构进行了表征。单晶结构表明,化合物1和2是超分子同分异构体。其中化合物1的空间群为P21/n,由两组相似的四核铀酰单元分别被六个dbsf<sup>2</sup>配体配位连接,最终拓展形成两个平行穿插的波浪状网络结构(图 a-f)。bpp分子作为模板剂分子和电荷平衡试剂填充在铀酰二维网络层间(图 g)。化合物2具有类似的网络结构,主要的区别在于 bpp与二维片层间作用关系不同。这种模板剂分子与邻近片层间作用方式的变化导致了二维片层骨架间层间距的缩短,从化合物1中的10.9Å缩短到化合物2中的10.5Å(图 g)。作为一类较为罕见的铀酰超分子同分异构体。该组铀酰的超分子同分异构体产生的主要原因是骨架上铀酰配位环境的固定性和模板剂分子在骨架片层间的移动。在此基础上,该课题组提出了一种构造铀酰超分子同分异构体的思路:即以半刚性羧酸作为配体,通过引入柔性的有机碱模板剂分子可以实现超分子同分异构体的控制构筑。

#### 发表文章:

Shu-wen An, ‡ Lei Mei, ‡ Kong-qiu Hu, Chuan-qin Xia,\* Zhi-fang Chai, and Wei-qun Shi\*. Templated synthesis of a unique type of tetra-nuclear uranyl-mediated two-fold interpenetrating uranyl-organic frameworks. Chem. Commun. 2016, 52, 1641-1644.

# Ru-Ni 双金属纳米催化剂的制备及其对 C-O、 C-C 断键选择性的研究

在多相催化反应过程中,金属纳米催化剂的表面缺陷结构往往具有高密度分布的低配位 原子和高 d 带能态,促使其作为反应活性位增强对反应物分子的吸附。因此,表面缺陷可能 对反应活性起着主导作用,开展对金属催化剂表面缺陷的研究至关重要。然而,对于多元复 杂反应体系,有关缺陷结构影响催化反应选择性的报道仍然非常有限。如何调控缺陷结构从 而实现对反应选择性的可控,已成为国内外研究机构所面临的重要且富有挑战的课题。基于 此,北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室的一个研究组对 Ru-Ni 双金属纳米催化 剂的表面缺陷调控进行了深入研究,相关研究成果发表在 2016 年 6 月 13 日的《Chemistry of Materials》上。



图1 通过调变双金属的界面结构有效实现对反应断键选择性的调控示意图。

该研究组以二维层状化合物 NiAl-LDHs 为前体,通过精细调控 LDHs 的拓扑转变条件及 后续的退火处理,制备得到含有不同缺陷浓度的负载型 Ni 纳米催化剂。Ni 纳米粒子表面缺陷 作为活性位可同时促进 ESR 反应中 C-C 和 C-O 键的断裂,但后者断裂对表面缺陷具有较强 依赖性。为了抑制 C-O 键的断裂,采用诱导 Ru 簇选择性锚定于 Ni 缺陷结构,以调控 Ni 表 面缺陷的断键选择性。采用理论与实验相结合研究证实: Ru 簇对 Ni 缺陷的锚定,抑制了 C-O 断键及副反应甲烷化的发生;同时形成了具有高 ESR 催化活性的 Ru-Ni 界面,促进了 C-C 键断裂及后续产氢。

利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS 实验站获得了样品中 Ni 和 Ru 的结构信息。 样品 Ni/H-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有最大的无序度因子值、最低 Ni-Ni 配位数和最短 Ni-Ni 键长,表明存在 一个与丰富 Ni 缺陷相关的严重扭曲的面心立方镍环境。样品 Ni/H-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经过退火处理,使其 Ni-Ni 配位数增加、无序度因子值减小,表明样品 Ni<sub>A500</sub>/H-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni<sub>A550</sub>/H-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结晶度变 高且扭曲结构减少。相对 Ru 箔而言,样品 Ru<sub>0.8</sub>-Ni/H-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸收边向高能移动,表明 Ru 与Ni之间存在相互作用。此外,样品Ru<sub>0.8</sub>-Ni/H-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中Ru-Ni 配位数远小于Ru-Ru,证明Ru-Ni 界面的存在。

该工作报道了将 Ni 表面缺陷位转换为 Ru-Ni 界面位,对于 C-O、C-C 的断键选择性起到 关键作用。此项研究通过调变双金属的界面结构可有效实现对反应断键选择性的调控,为新 型催化剂的结构设计提供了新思路。

#### 发表文章:

Hao Chen, Shan He,\* Xingzhong Cao, Shitong Zhang, Ming Xu, Min Pu, Dangsheng Su,<sup>\*</sup> Min Wei,<sup>\*</sup> David G. Evans, Xue Duan, Ru-Cluster-Modified Ni Surface Defects toward Selective Bond Breaking between C–O and C–C. *Chem. Mater.* 2016, 28, 4751-4761.

## Ru/CeO2催化剂载体氧缺陷的本征活性及其催化作用机制研究

二氧化铈表面的氧缺陷是多相催化领域一种非常重要的催化结构。在催化反应(例如 CO 氧化、水煤气转换和 CO/CO<sub>2</sub> 加氢)中,通常认为氧缺陷的主要作用机制为: (1)储存和释 放氧, (2)促进负载金属的分散度,提高其催化活性。但是,对氧缺陷的本征活性及其在催 化反应历程中关键作用(例如对反应路径的选择和速控步的影响)的研究与认识仍然不足,制 约了相关催化剂的结构与性能进一步优化。北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 的一个研究组对 Ru/CeO<sub>2</sub> 催化剂的载体缺陷结构和作用机制进行了深入研究,相关研究成果 发表在 2016 年 5 月 2 日的《Journal of the American Chemical Society》上。



图1 Ru/CeO<sub>2</sub>-NCs 催化剂为基础的 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应过程。

该研究组以载体择优暴露(100)晶面的 Ru/CeO<sub>2</sub>-NCs 催化剂为基础,采用多种原位结构 表征手段,在甲烷化反应条件下,认识氧缺陷及相关结构的变化、重构规律,确定本征活性 结构。基于原位红外及稳态同位素瞬变动力学方法,获取 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应机理方面的信息, 从而在分子尺度上描述氧空位催化 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应过程。

利用北京同步辐射装置(BSRF)获得了 Ce<sup>3+</sup>的结构信息及其在催化反应中的结构变化。 在催化剂还原过程中, Ce<sup>3+</sup>的含量逐渐升高,显示了 Ce<sup>4+</sup>逐渐向 Ce<sup>3+</sup>的转变过程。而在反应 过程中, Ce<sup>3+</sup>的含量在通入反应气体后快速降低。结合原位红外的结果,证明 Ce<sup>3+</sup>作为路易 斯碱促进 CO<sub>2</sub>转变为 CO<sub>2</sub><sup>6-</sup>,而自身转变为 Ce<sup>4+</sup>。

该工作报道了 CO2 甲烷化反应中活性位决定的反应机理。合理应用了多种原位测试手

段,包括 XANES, IR 和 Raman,为揭示多相催化反应体系中本征活性位的构效关系提供了可行的研究思路和途径,为新型多相催化剂的结构设计提供了一定的理论基础。

## 发表文章:

Fei Wang, Shan He, Hao Chen, Bin Wang,<sup>\*</sup> Lirong Zheng, Min Wei,<sup>\*</sup> David G. Evans, Xue Duan, Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO<sub>2</sub> Catalyst toward CO<sub>2</sub> Methanation, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 6298-6305.

# CoxSny金属间化合物的制备及其对柠檬醛选择性加氢的催化性能研究

*α*,β-不饱和醛选择性加氢生成不饱和醇是一类重要的精细化工反应,其中 Co 的金属间化 合物催化剂表现出优异的不饱和醛选择性加氢性能。但是,目前 Co 基金属间化合物制备过程 仍然存在合成条件苛刻,形貌、结构和组成难于控制以及使用有毒试剂等问题;且催化剂结 构与催化性能之间的构效关系揭示仍是一个巨大的挑战。北京化工大学化工资源有效利用国 家重点实验室的一个研究组发展了高效、绿色的 Co 基金属间化合物催化剂的制备方法,并对 其结构与催化性能的构效关系进行了深入研究,相关研究成果发表在 2016 年 7 月 23 日的 《Journal of Materials Chemistry A》上。



图1α,β-不饱和醛选择性加氢的Co-Sn金属间化合物(IMC)高效催化剂示意图。

该研究组基于层状化合物水滑石(LDHs)独特的纳米结构,采用浸渍-共还原法制备了粒径 均一的三种负载型 Co-Sn 金属间化合物(IMC)催化剂(Co2.9Sn2, CoSn 和 CoSn2)。将该催 化剂应用于柠檬醛选择性加氢制不饱和醇反应中,表现出优异的催化性能。该课题组采用多 种表征手段并结合理论计算揭示了 Co-Sn IMCs 中 Sn 的引入显著地改变了活性位 Co 的几何和 电子结构。Sn 对 Co 活性位进行分割且 Sn 电子向 Co 发生偏移,从而削弱了 C=C 双键的加氢 能力,最终提高了不饱和醇的生成选择性。
#### 2016 年度科研 Highlights



**图 2** 三种负载型 Co-Sn 金属间化合物(IMC)催化剂(Co<sub>2.9</sub>Sn<sub>2</sub>, CoSn 和 CoSn<sub>2</sub>)和 Co 箔片的 XANES 和 EXAFS 分析数据。

利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS 实验站的 X 射线吸收谱学实验手段证明了 Sn 电子向 Co 的转移;随着 Sn 含量的增加,Co 原子逐渐被 Sn 原子均匀分散,确认了新的 Co-Sn 活性位的配位结合、电子结构和几何结构。

该工作发展了一种柠檬醛选择性加氢的高效催化剂的制备方法,并深入研究了内在的构效关系。为新型 Co 基金属间化合物催化剂的结构设计和性能优化提供了新思路和实践基础。

发表文章:

Junyao Zhou, Yusen Yang, Changming Li, Shitong Zhang, Yudi Chen, Shuxian Shi<sub>\*</sub>\* Min Wei\*, Synthesis of Co–Sn Intermetallic Nanocatalysts toward Selective Hydrogenation of Citral, *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 12825-12832.

## 双重电输运调制显著提升电催化析氧性能

电解水制备氢气是氢能源获取的最有效途径之一,其中发展高效廉价的析氧电催化剂是 关键。近年来国内外研究主要集中于通过电催化剂形貌设计,旨在通过最大化暴露电催化剂 活性位点来提高电催化的效率。然而,电子行为如何影响电催化剂析氧性能的研究亟待加 强。

此前的研究发现通过纳米尺度杂化结构,比如将半导体的电催化剂与具有优异导电性能 基底,如导电炭黑、碳纳米管、石墨烯等进行复合与组装,加快电催化过程中电催化剂界面 的电子传导,使得电催化活性得以显著提升。最近,金属态的析氧电催化剂,得益于电子在 金属态的电催化剂体相内可以实现更快的传输,表现出比相对应的半导体/绝缘态的析氧电催 化剂更为优异的电催化活性。但是,如何协同优化电催化过程中电子在电催化剂体相内和界 面的传输效率,以此进一步提升析氧电催化剂活性等问题亟待研究。

针对上述挑战,中国科学技术大学吴长征教授课题组提出了基于金属态电催化剂与导电 基底杂化的双重电输运调控策略,实现了析氧电催化活性的显著提升。相关研究成果发表在 材料类著名期刊《Advanced Materials》上。



该研究组构建了金属态 Ni<sub>3</sub>C 纳米颗粒与导电碳的杂化结构(Ni<sub>3</sub>C/C),发现 Ni<sub>3</sub>C 本征金属 态的特性可以加快电荷在电催化剂体相内的传输,导电碳的支撑又促使了电荷在电催化剂表 面的传导。受益于双重电输运的协同调控,Ni<sub>3</sub>C/C 实现了显著增强的电催化析氧性能。例如 在 0.4V 的过电位下, Ni<sub>3</sub>C/C 的 OER 电流密度高达 140 mA/cm<sup>2</sup>, 分别是金属态 Ni<sub>3</sub>C, NiO/C 和绝缘态 NiO 的 5.6 倍, 10 倍和 40 倍。



利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS 实验站的 X 射线吸收谱学技术,研究人员 对材料催化前后的 X 射线吸收精细结构光谱(XAFS)进行了测量分析,近边吸收 X 射线吸收 精细结构光谱(NEXAFS)发现催化过后的样品近边往高能方向明显移动,说明 Ni 的价态在催 化后升高。此外,外延吸收谱分析表明催化过后有 Ni-O 键产生,而 Ni-Ni 键强度明显降低, 并且键长有所增加,同时综合 HRTEM、元素分布像(EELS-Mapping)等表征手段,确定催化 后 Ni<sub>3</sub>C 上原位生成了 NiO<sub>x</sub> 层,而其应为析氧催化反应实际的反应位点。此工作揭示了非金 属氧化物催化剂的催化机制,为设计高效催化剂开辟了新思路。

发表文章:

K. Xu, H. Ding, P. Z. Chen, X. L. Lu, H. Cheng, T. P. Zhou, S. Liu, X. J. Wu, C. Z. Wu, Y. Xie, Dual Electrical-Behavior Regulation on Electrocatalysts Realizing Enhanced Electrochemical Water Oxidation, 2016, 28(17), 3326-3332.

## 超薄超小 NiO/TiO2 纳米片高活性电催化剂研究取得新进展

二维纳米材料因其独特的层板结构,大比例暴露活性位等优势,在光催化、电催化方面 展现了优越的性能,引起科研人员的广泛关注。层状双氢氧化物(水滑石,LDH)因其层板由 多种组分构成,层板厚度可调等优势,在催化方面展现了极强的可调控性。中国科学院理化 技术研究所张铁锐研究员团队,多年来集中于纳米材料的可控设计以及光电催化性能的研 究,通过研究 LDH 基纳米结构转变为氧化物的拓扑过程,结合理论计算等手段,从原子层次 深入揭示了电子结构、配位环境、能带、表面缺陷等结构特征与载流子分离和利用效率的关 联,所获得的催化材料在光电催化方面显示了极强的结构可调优势,为设计高性能光电催化 材料提供了思路。

在光电催化及电催化转化过程中,电极材料的性能直接影响光电转化效率,制备高性能 电催化材料依旧是一个挑战。NiO 纳米颗粒因成本低廉、性能优越等优势,受到科研和工业 界的密切关注。近年来的研究表明,暴露高活性晶面的 NiO 纳米颗粒可明显提高催化效果, 然而,目前所报道的 NiO 纳米颗粒的过电势较高,主要是由于其较大的粒子尺寸限制了比表 面积的提高和高活性晶面的暴露比例,进而限制了电子的利用效率。开发制备高活性面优先 暴露的超薄超小 NiO 纳米颗粒是提高 NiO 电催化活性的关键。



图 1 单层 NiTi-LDH 纳米片为前体合成超薄超小 NiO/TiO2 异质纳米片

张铁锐研究员课题组通过微乳液法合成单层 NiTi-LDH 纳米片,精准调控 LDH 前体形 貌,经高温煅烧合成了超薄超小 NiO/TiO<sub>2</sub> 异质纳米结构,在电催化分解水产氧方面展现了优 越的催化性能(图1)。高分辨透射电镜、X 射线吸收谱、X 射线光电子能谱与顺磁共振表明, NiO/TiO<sub>2</sub> 异质结构中,超薄 NiO 纳米片大量暴露了{110}活性面并伴随有 Ni 空位的存在,该 镍空位周围的 Ni<sup>2+</sup>被氧化为 Ni<sup>3+</sup>,其 eg轨道中的空余自旋轨道有利于和 H<sub>2</sub>O 的键合;并且异

质结构丰富的界面,进一步促进了电催化分解水产氧反应的进行(图2)。量化计算表明,含 有镍空位的 NiO 其电子传导率以及对 H<sub>2</sub>O 的吸附能均高于完美 NiO,进一步促进了电催化反 应的进行。超薄超小氧化物材料在电催化方面具有潜在的应用价值,此方法也适用于制备其 他金属氧化物(如 FeO<sub>x</sub>、CoO<sub>x</sub>、MnO<sub>x</sub>等)纳米片电催化剂。



图 2 利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS 实验站技术证明化合物中 Ni 空位的存在

相关研究结果发表在国际化学领域顶级期刊 《美国化学学会会刊》"Ultrafine NiO Nanosheets Stabilized by TiO<sub>2</sub> from Monolayer NiTi-LDH Precursors: An Active Water Oxidation Electrocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 6517"。该论文第一作者为赵宇飞副研究员。

#### 发表文章:

Yufei Zhao, Xiaodan Jia, Guangbo Chen, Lu Shang, Geoffrey I.N. Waterhouse, Li-Zhu Wu, Chen-Ho Tung, Dermot O'Hare, and Tierui Zhang\*, Ultrafine NiO Nanosheets Stabilized by TiO<sub>2</sub> from Monolayer NiTi-LDH Precursors: An Active Water Oxidation Electrocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 6517-6524.

### 以 MOF 为前驱体合成高活性亚纳米级负载型非贵金属催化材料

由于负载型纳米催化剂对于不同的化学反应均具有高活性而被广泛研究。金属粒子的尺 寸是用来衡量催化性能很重要的因素之一。不同的合成路线制备的金属粒子合成负载型纳米 催化剂的尺寸在 1nm 到 2nm 之间。关于亚纳米级负载贵金属催化材料的报道很多,但是合成 亚纳米级负载型非贵金属催化材料是很具有挑战性的。相关研究成果发表在德国应用化学 (Angew. Chem. Int. Ed.)上。

该团队提出了亚纳米级负载型非贵金属催化材料的制备方法。在离子液体混合体系中合成了 Ni-MOF/SiO<sub>2</sub> 和 Co-MOF/SiO<sub>2</sub> 复合材料,并以此为前驱体制备了 Ni/SiO<sub>2</sub> 和 Co/SiO<sub>2</sub> 催化材料。Ni 和 Co 纳米颗粒平均尺寸小于 1 nm,并且具有很好的分散性,负载量高达 20 wt%。由于金属颗粒尺寸非常小,催化材料对苯加氢生成环己烷反应具有极高的活性。



利用小角 X-射线散射(SAXS)技术对 Ni/SiO<sub>2</sub> 的分形结构进行了分析。该团队利用北京同步辐射装置 1W2A-小角散射实验站完成了 SAXS 实验。经过分析发现材料存在质量分形,其分形维数 D<sub>m</sub>为 1.97,说明材料具有非常疏松的结构,非常有利于纳米颗粒的附着。

本工作中,该团队以Ni-MOF和Co-MOF为前驱体,合成了Ni/SiO2和Co/SiO2催化材料, 金属纳米颗粒均匀的分散于多孔载体上,负载量高达20wt%且平均尺寸在1nm以下。合成的 催化剂可以在较低的温度下(低于100℃)液相中催化苯加氢反应生成环己烷,具有非常高的 活性。中国科学研究院化学研究所,胶体界面与化学热力学实验室韩布兴研究员这样描述他 们的工作: "我们提出了一种新奇的方法来合成亚纳米级非贵金属催化材料。我们相信这些 亚纳米级的催化剂可以应用于多个领域,并且这种新颖的合成方法可以合成一系列廉价高效 的负载型纳米材料。"

### 2016 年度科研 Highlights

## 发表文章:

Xinchen Kang, Huizhen Liu, Minqiang Hou, Xiaofu Sun, Hongling Han, Tao Jiang, Zhaofu Zhang, and Buxing Han\*, Synthesis of Supported Ultrafine Non-noble Subnanometer-Scale Metal Particles Derived from Metal–Organic Frameworks as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 1080–1084.

## 离子液体/水/CH2Cl2 凝胶体系中合成多级孔 β-FeOOH 催化材料

离子液体与其他组分混合形成的凝胶称为离子凝胶,它是一种特殊的软物质,并且可以 保留离子液体的物化性质。离子液体水凝胶是最常见的离子凝胶之一。离子凝胶可应用于许 多领域,如分离、催化、药物释放等。由于离子凝胶的特殊结构,使得它在材料制备方面也 有很大的优势。中国科学研究院化学研究所,胶体界面与化学热力学实验室的一个团队首次 利用离子液体/水/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>凝胶合成了多级孔β-FeOOH 催化材料,并且多级孔β-FeOOH 对苄基 碳的氧化有很好的催化活性。相关研究成果发表在 2016 年 3 月 2 日的化学通讯(Chem. Commun.)上。

该团队研究了 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 对离子液体 1-癸基-3-甲基咪唑氯盐(DmimCl)/水/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 凝胶体 系微观结构的影响。在该凝胶体系中以其特殊的纳米结构为模板合成了催化活性高的多级孔 β-FeOOH 材料,且该材料重复使用后多级孔结构保持不变。



小角 X-射线散射(SAXS)技术,是有序结构的有效方法。该团队利用北京同步辐射装置 1W2A-小角散射实验站完成了 SAXS 实验,研究了不同 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>浓度对含有 80 wt% DmimCl 和 20 wt%水的离子凝胶的影响。实验结果表明当体系中不含有 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 时,SAXS 图中存在一个尖锐的衍射峰,说明体系中存在有序结构。随着 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>浓度的增加,衍射峰逐渐变弱,当 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>浓度高于 25 wt%时,衍射峰完全消失,说明凝胶结构被破坏。由于水和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>完全不 互溶,因此,随着 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的加入,溶液中会存在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 液滴。随着 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 浓度的增加, SAXS 曲线向低 *q* 区移动,说明溶液中 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 液滴的尺寸增加。离子液体特征尺寸 d 的减小

#### 2016 年度科研 Highlights

说明参与形成聚集的离子液体数量变少。而 SAXS 峰位置移动很小,说明 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的加入并不 会对结构的有序性造成太大的影响。DmimCl 为长链离子液体,具有表面活性剂性质,在凝 胶中形成微乳液结构。同时,离子液体在连续相中会聚集形成 3 nm 左右的结构。

该研究工作发现 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 可以影响离子液体水凝胶的结构。离子液体/水/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 凝胶中存 在离子液体聚集体和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 液滴两种结构。中国科学研究院化学研究所,胶体界面与化学热 力学实验室韩布兴研究员这样描述他们的工作:"这种具有特殊结构的离子液体/水/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 凝胶为材料制备提供了非常好的媒介。利用这种具有特殊结构的凝胶,合成的多级孔 β-FeOOH 材料对苄基碳的氧化具有很好的催化活性。我们相信这种特殊的离子凝胶可以用来 合成一系列多级孔材料,并广泛应于不同领域中。"

#### 发表文章:

Xinchen Kang, Xiaofu Sun, Qinggong Zhu, Xiaoxue Ma, Huizhen Liu and Buxing Han\*, Synthesis of hierarchical porous β-FeOOH catalysts in ionic liquid/water/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ionogels, Chem. Commun., 2016, 52, 4687-4690.

### 揭示溶剂添加剂对有机太阳能电池形貌及给体材料结晶结构的影响

在体异质结有机太阳电池中,活性层微观形貌问题对其器件性能有着重要的影响。目前 具有多种优化方法可以调控活性层的微观形貌,其中溶剂添加剂法简单方便且能大幅度提升 光伏性能是一种普适性强形貌调控方法。但是,这种有效的微观调控方法的作用机制仍然没 有被解释清楚。北京交通大学光电子技术研究所赵谡玲课题组对溶剂添加剂的作用机制进行 了深入的研究,相关研究成果发表在 2016 年 6 月 22 日的《ACS Applied Materials & Interfaces》 上。

该课题组发现在诸多溶剂添加剂中如 1,8-辛二硫醇(ODT), 1,8-二碘辛烷(DIO), 二 苯醚(DPE), 氯萘(CN)与体异质结活性层中给体材料 PffBT4T-2OD 分子之间的相互作用 有所差异。在光电特性中添加同时溶解给体材料和受体材料的 CN 器件的光电转换效率将优 于添加只能溶解受体材料的 DIO 器件。添加了 CN 器件短路电流提升到了 17.752 mA/cm<sup>2</sup>,填 充因子 FF 提升到了 73.1%,光电转换效率提升到 10.25%。光电性能的提升主要归因于添加剂 改善了微观形貌和聚合物分子堆积取向使得活性层的电荷传输更加的畅通。



利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1A-漫散射站的 GIWAXS 和 GIXRD 两种探测模式精 细地对不同处理条件下的活性层薄膜内部分子结晶结构进行了研究。发现 DIO 和 CN 这两种 添加剂对成膜过程中高分子聚合物的堆积取向上有着不同的引导作用。在平行于基底 face-on

方向 DIO 将会引导聚合物分子沿 π-π 键方向(010)堆积结晶,而 CN 则引导聚合物沿烷基链 方向(h00)堆积结晶。而在垂直于基底 edge-on 方向表现出与 face-on 相反的堆积结晶规律。 同步辐射光源有力的探测到了聚合物高分子结晶堆积方向规律性变化,使得进一步的了解添 加剂改善体异质结有机太阳能电池活性层微观形貌的作用机制。

#### 发表文章:

Jiao Zhao, Suling Zhao,<sup>\*</sup> Zheng Xu, Bo Qiao, Di Huang, Ling Zhao, Yang Li, Youqin Zhu, and Peng Wang. Revealing the Effect of Additives with Different Solubility on the Morphology and the Donor Crystalline Structures of Organic Solar Cells. ACS Applied Materials & Interfaces 8(28): 18231-18237, 2016.

# Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>掺杂的 Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 发光性质研究以及在太阳能电池的潜在

应用

立方硅酸盐石榴石 Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (CSS) 具有独特的、多功能的光谱性质。这种基质最引人 注目的性能是它可以使 Eu<sup>2+</sup>的发光延伸至近红外范围,中山大学化学学院梁宏斌课题组采用溶 胶凝胶燃烧法合成了 CSS: Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>荧光粉,并深入研究了这种具有宽带吸收而发射对应于硅 基太阳能电池的响应的荧光材料,相关的研究成果发表在 2016 年 3 月 29 日的《Chemistry of Materials》上。



该研究组展示了基质、CSS: Ce<sup>3+</sup>、CSS: Eu<sup>2+</sup>和Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>共掺杂的CSS样品在不同浓度, 不同温度(15-460 K)下,从近红外(NIR)到真空紫外(VUV)范围的激发和发射光谱。利用北京 同步辐射装置(BSRF)4B8-真空紫外实验站的实验技术对光谱的研究,构建了镧系Ln<sup>3+</sup>离子 的4f<sup>n</sup>和4f<sup>n-1</sup>5d能级以及Ln<sup>2+</sup>离子的4f<sup>n</sup>能级的真空能级图。结果显示,Ce<sup>3+</sup>,Eu<sup>2+</sup>之间的能量 传递效率高达90%,不同激活离子Eu<sup>2+</sup>浓度的共掺样品中,敏化离子Ce<sup>3+</sup>离子的衰减曲线采 用Inokuti-Hirayama方法进行拟合,结果显示能量传递是由电偶极相互作用引起。使用Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>结合的CSS荧光粉因其具有宽带吸收而发射对应于硅基太阳能电池的响应,可以作为太阳 能转换材料。与此同时,两个缺点值得一提,即Eu<sup>2+</sup>的价态稳定性和发射猝灭。可能的解决方 案被提出。

#### 发表文章:

Lei Zhou, Weijie Zhou, Fengjuan Pan, Rui Shi, Lin Huang, Hongbin Liang<sup>\*</sup>, Peter A. Tanner<sup>\*</sup>, Xueyan Du, Yan Huang, Ye Tao, Lirong Zheng, Spectral Properties and Energy Transfer of a Potential Solar Energy Converter, Chem. Mater., 2016, 28 (8), 2834–2843.

## 在氧磷灰石基质中 Ce<sup>3+</sup>的格位占据、光谱及测温性质研究

作为稀土发光材料的基质,具有氧磷灰石结构的化合物由于出众的物理化学稳定性,良好的稀土离子容纳能力和合适的晶体场效应,已得到特别关注。该系列化合物晶体结构中存在两种不同配位环境的金属阳离子,分别占据4f和6h格位。占据不同格位的稀土离子由于配位环境差异可表现出不同的发光性质。Ce<sup>3+</sup>离子是最典型的代表,其表现宇称允许和易受周围配位环境影响的f-d跃迁,可在不同的基质中表现高效、可调的发光性质。目前已有许多商业化的Ce<sup>3+</sup>激活的发光材料,如白光LED用YAG:Ce<sup>3+</sup>黄粉等。另一方面,Ce<sup>3+</sup>离子简单的电子组态和清楚的环境-光谱性质关系亦使得它可作为结构探针来研究不同基质中的格位环境。中山大学化学学院梁宏斌教授基于上述两方面考虑,把Ce<sup>3+</sup>离子引入氧磷灰石LiY<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>基质中,借助X射线衍射粉末精修及北京同步辐射装置4B8-真空紫外实验站的真空紫外光谱实验技术,通过控制不同因素(掺杂浓度,温度)来研究荧光粉的结构、光谱性质,明确基质中两种不同格位环境对Ce<sup>3+</sup>发光性质的影响,相关研究成果于2016年10月发表在《Inorganic Chemistry》杂志上。



图1 基质 LiY<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>中具有两种 Y 格位可供掺入的 Ce<sup>3+</sup>离子占据,进而产生两种 Ce<sup>3+</sup>离子的发光。随着掺杂浓度的升高,光谱表现红移;随着温度升高,光谱表现蓝移。

结果表明,由于 Y1(6h)位置小的配位多面体和自由氧的存在,占据其中的 Ce<sup>3+</sup>离子发射 相比于在 Y2(4f)位置的波长更长。随着 Ce<sup>3+</sup>离子掺杂浓度的增加,整体光谱出现红移的情 况,即可以通过控制掺杂浓度实现蓝光到青白光的调色。这一现象被证实是由三方面因素所 决定的:1)Ce<sup>3+</sup>离子随着掺杂浓度的增加表现在 Y1(6h)位置的优先占据;2)高掺情况下 Ce<sup>3+</sup> 发射的非均匀展宽;3)由高能 Ce<sup>3+</sup>(4f)向低能 Ce<sup>3+</sup>(6h)的能量传递。对于低掺杂样品,相关的

#### 2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

变温光谱测试表明其具有很好的温度决定的发光性质,即随着温度升高,荧光粉表现从青光 到蓝光的光色可调。该现象主要是由 Ce<sup>3+</sup>离子在两个格位不同的热猝灭性质决定的。进一步 的测温表征表明该材料具有较好的测温性质,具体表现在宽的测温范围,较高的灵敏度和良 好的可重复性。

#### 发表文章:

Weijie Zhou, Fengjuan Pan, Lei Zhou, Dejian Hou, Yan Huang, Ye Tao, and Hongbin Liang<sup>\*</sup> Site Occupancies, Luminescence, and Thermometric Properties of  $LiY_9(SiO_4)_6O_2:Ce^{3+}$  Phosphors. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10415 – 10424.

## Ce<sup>3+</sup>及 Sm<sup>3+</sup>掺杂 LiYSiO<sub>4</sub> 材料的光谱特性及荧光衰减动力学研究

由于其特殊的电子组态排布,不同稀土离子掺杂的荧光粉材料通常表现出独特的光学特性。通过分析特定稀土离子掺杂材料在不同环境影响下的光谱响应,可以直观的了解材料中不同能级之间电子跃迁的动力学规律。然而,这种掺杂离子-基质之间的相互作用对于材料的发光性质的影响尚没有被弄清楚。最近,中山大学梁宏斌教授课题组与美国阿贡国家重点实验室刘国奎教授及中科院高能物理研究所陶冶研究员合作,对不同种类稀土离子掺杂LiYSiO4材料的光谱特性及荧光衰减动力学进行了详细的研究,相关结果于2016年2月17日发表在美国化学协会旗下杂志《J. Phys. Chem. C》上 (J. Phys. Chem. C 2016, 120, 4529-4537)。



研究发现材料中广泛存在的能量传递及电子非辐射弛豫现象显著影响到掺杂稀土离子的 光谱性质及荧光衰减规律,并且这种影响在Ce<sup>3+</sup>-Sm<sup>3+</sup>共掺杂的材料中尤为明显。通过实验表 征,该研究组发现导致Ce<sup>3+</sup>的荧光发生温度猝灭的原因主要是布局于外层5d轨道电子的热电 离作用而不是多声子弛豫作用。对于Sm<sup>3+</sup>离子来说,研究证明不同Sm<sup>3+</sup>离子之间的交叉弛豫 作用是降低其荧光的主要原因,并且这种交叉弛豫通道被确定从属于偶极-偶极相互作用。在 共掺杂体系中,Ce<sup>3+</sup>-Sm<sup>3+</sup>离子之间的能量传递加强了Sm<sup>3+</sup>离子的荧光强度。通过对体系中掺 杂离子-掺杂离子及掺杂离子-基质相互作用的研究,该研究指出了体系中浓度猝灭,温度猝 灭及通过不同通道进行能量传递对材料荧光特性的影响。

#### 2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

<sub>299</sub>Ce<sub>0.001</sub>SiO<sub>4</sub>, 15 k 1.0 -λ.\_\_= 400 nm - 4f-5d<sub>1</sub> (~3.54 eV) - 4f-5d<sub>2</sub> (~3.93 eV) - 4f-5d<sub>3</sub> (~4.07 eV) -3 (a.u.) 4f-5d<sub>s</sub> (~6.03 eV) 4f-5d<sub>s</sub> (~6.71 eV) Fit Curve VRBE (eV) Intensity 5d (Li alized HS LiYSiO. -8 (a) -9 -10 La Ce Nd Pm Sm Eu Gol Tb Dy Ho Er Tm 0.0 -11 2 4 6 8 10 12 number of electrons n in the 4f shell of Ln<sup>3+</sup> Energy (eV)

图1 利用北京同步辐射装置(BSRF)4B8-真空紫外实验站提供的光源条件,详细测得了掺杂Ce<sup>3+</sup>样品在 真空紫外区(Vacuum Ultraviolet, VUV)的光谱响应,并通过实验数据直接得到了Ce<sup>3+</sup>在本基质中外层5d轨道 的能量分布情况。除此之外,对光谱信息的进一步研究得出了基质材料的光学带隙。这些信息对分析材料 的能级能带分布起到了关键作用,对进一步构建稀土离子掺杂材料的绝对能级图给出了直接的数据支撑。

本研究为进一步探索下一代新型荧光粉提出了相应的理论指导。精确确定无机材料能级分布,分辨率更高,亮度更亮的同步辐射光束的使用不可或缺。

发表文章:

Rui Shi, Jinzhong Xu, Guokui Liu,\* Xuejie Zhang, Weijie Zhou, Fengjuan Pan, Yan Huang, Ye Tao, and Hongbin Liang\*, Spectroscopy and Luminescence Dynamics of Ce<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> in LiYSiO<sub>4</sub>, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 4529–4537.

#### Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>掺杂的 GdNbTiO<sub>6</sub> 宽带激发荧光粉的晶体结构、发光性能及能量传递

以往关于钛铌酸盐功能材料的研究主要集中于其构成的薄膜、陶瓷材料领域。实际上, 该类化合物的晶体结构相对复杂,内部晶体场强较大,是一类很好的光活性基质材料。由于 钛铌酸盐具有合成工艺简单、热稳定性好、空气中物理化学性质稳定、对紫外光吸收能力很 强等优点,且在氧化物中铌离子通常与稀土离子具有相似的配位情况,有望在钛铌酸盐中进 行稀土掺杂开发出新型的发光材料。中南林业科技大学机电学院司家勇研究小组及中南大学 材料科学与工程学院蔡格梅团队合作首次对黑稀金矿型GdNbTiO<sub>6</sub>晶体结构、本征发光性能、 Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>掺杂发光性能以及光色调控机理进行了深入的研究,相关的研究成果于 2016 年 5 月 18 日发表在《RSC Advance》上。

该研究组利用北京同步辐射装置(BSRF)4B8-真空紫外实验站获得的了GdNbTiO<sub>6</sub>和GdNbTiO<sub>6</sub>: RE<sup>3+</sup>(RE=Eu, Dy)真空紫外荧光光谱。发现了GdNbTiO<sub>6</sub>主晶格中的发光中心Nb(Ti)O<sub>6</sub>基团发射了一个最强峰值位于509nm的宽发射带,是一类宽吸收及宽发射的自激活型基质。GdNbTiO<sub>6</sub>: RE<sup>3+</sup> (RE=Eu, Dy)荧光材料中Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>离子优先占据主晶格中的Gd<sup>3+</sup>的位置。GdNbTiO<sub>6</sub>: RE<sup>3+</sup> (RE=Eu, Dy)荧光材料中Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>离子优先占据主晶格中的Gd<sup>3+</sup>的位置。GdNbTiO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>荧光粉多重态的发射峰来自于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0-4</sub>跃迁,是一种具有高亮度、快衰减和颜色可调的新型荧光材料;而GdNbTiO<sub>6</sub>:Dy<sup>3+</sup>荧光粉是一种新型的黄绿色发光材料。这两类新型荧光粉均存在基质和RE<sup>3+</sup>之间存在有效的辐射传递过程。结合光致发光机理与荧光寿命的分析,确定了能量<u>从</u>基质的Nb(Ti)O<sub>6</sub>基团传递给Eu<sup>3+</sup>和Dy<sup>3+</sup>离子,并证实了基质和稀土离子之间的能量转移机制是通过偶极-偶极相互作用实现的。



#### 发表文章:

N. Liu, J.Y. Si<sup>\*</sup>, G.M. Cai<sup>\*\*</sup>, Y. Tao, Crystal structure, luminescent properties and energy transfer of  $Eu^{3+}/Dy^{3+}$  doped GdNbTiO<sub>6</sub> broad band excited phosphors. *RSC Adv*. 2016.6, 50797-50807.

## FeNiOOH 修饰的氧化铁在光解水中的应用

能源是人类赖以生存和发展的物质基础,近几十年来,随着化石能源的日渐枯竭和环境 污染的加剧,清洁的可再生能源的开发已是迫在眉睫。众所周知,氢能是最理想的替代能源 之一,但目前氢能的获取依旧成本高昂,污染环境,因而需要寻求绿色经济的产氢方式。而 太阳能因其清洁、安全、便利等特点越来越受到人们的重视并开始在现有能源结构中扮演重 要角色。因此,利用太阳能光解水制氢是未来获取氢能的最佳途径之一。α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米材料由 于其禁带宽度窄(2.0-2.2eV),对太阳光中的紫外光和可见光有良好的光电化学响应,并且其 具有来源丰富,价格低廉,无毒,光电化学性质稳定等特点,已成为新型光解水材料的研究 热点之一。遗憾的是,尽管α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在光解水中拥有这么多优势,但距离投入实际生产应用还 有一定的差距,有多个问题(导电性差,光生载流子寿命短,电子空穴复合较快,水氧化半反 应的动力学过程较慢等)亟待解决。

为了解决α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>存在的问题,进一步提高其光电转化效率,研究者们从提高导电性和减 少电子空穴复合等角度对α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>进行了合理修饰,主要包括形貌控制,元素掺杂,构筑异质 结以及表面修饰等。而在这些过程中,需要研究各种修饰后氧化铁的电子结构变化。同步辐 射软 X 射线吸收谱非常适用于研究过渡金属 L 边和氧 K 边的电子结构变化,能够精确的给出 同一材料中各种元素的存在形态以及相互作用,通过分析其谱峰结构能够掌握其结构变化, 是研究氧化铁光解水过程的有力工具。

苏州大学钟俊研究组用简单的方法成功地制得了 FeNiOOH 修饰的氧化铁光电极。首先用 通过水热得到常规的氧化铁纳米材料,然后用电化学沉积法成功将 FeNiOOH 助催化剂负载于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,实验发现,相对比于单独的 FeOOH 或 NiOOH 助催化剂,在二者皆存在的情况下, FeNiOOH 修饰的氧化铁性能得到了极大地提高,有效的降低了起始电压。这种助催化剂还具 有普适性,将其负载于铂修饰(在 FeOOH 上滴加氯铂酸再退火得到 Pt-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光电 极表面后,光电流密度得到进一步提高,起始电压得到明显的降低。该研究利用北京同步辐 射装置 4B7B-软 X 射线吸收谱学实验站进行的软 X 射线吸收谱分析了这种助催化剂的电子结 构,确认其价态及存在形式,有效的和以往的助催化剂进行了区分,为实验的机理解释提供了 强有力的证据。该成果发表在 2016 年的 Phys. Chem. Chem. Phys.杂志上(Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, 10453—10458)。

#### 2016 年度科研 Highlights



图 1 FeNiOOH 助催化剂负载后的氧化铁光电极的光电流图(上图 a)以及 FeNiOOH 助催化剂负载于 Pt 修饰的氧化铁光电极的光电流图(上图 b);利用北京同步辐射装置(BSRF)得到的 FeNiOOH 负载前 后的 Fe, Ni, O 吸收边谱图(下图 a,b,c),它们清晰的展示了助催化剂的存在形式。

#### 发表文章:

Jiujun Deng, Xiaoxin Lv, Hui Zhang, Binhua Zhao, Xuhui Sun and Jun Zhong\*, Loading the FeNiOOH cocatalyst on Pt-modified hematite nanostructures for efficient solar water oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 10453-10458.

## 高压下金属卤化物钙钛矿甲脒基铅溴的结构及光学性质研究

自 2009 年以来,以金属卤化物钙钛矿为吸收层的太阳能电池的光电效率不断取得突破, 成为光伏领域的研究热点之一。金属卤化物钙钛矿构型的 AMX<sub>3</sub>(A = Cs, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>(MA), NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>(FA); B = Ge, Sn, Pb; X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, l<sup>-</sup>)材料兼具高吸收、窄带隙且材料可以通过组分 调节实现带隙调控,是性能优异的功能材料。利用压力对其结构和光学性质的研究,不仅可 以进一步探究金属卤化物钙钛矿材料结构的稳定性、带隙调控和光学性质,并且还能更好地 了解高效钙钛矿材料的性质,在一定程度上促进钙钛矿太阳能电池材料的研究。相关的研究 成果发表在 2016 年 6 月 The Journal of Physical Chemistry Letters 上。





本文中,我们利用金刚石对顶砧、原位同步辐射 XRD 和原位光谱等实验技术,系统研究 了金属卤化物钙钛矿材料 FAPbBr<sub>3</sub> 晶体的高压结构和光学性质。原位高压吸收和荧光照片都 显示了样品发生了的压致变色,这表明了样品的光学性质发生了变化。FAPbBr<sub>3</sub> 在压力结构 下的结构变化为:简单立方相→体心立方相→正交相,对应的空间群变化为 *Pm***3***m* →*I***3***m*→

Pnma。常压下的 XRD 谱表明初始的晶体结构是立方相,空间群为 Pm3m。随着压力的升高,

衍射峰逐渐向高角度方向移动,这是因为压力使原子间距减小。对比常压相的简单立方结构,样品在 0.53 GPa 下呈现 2×2×2 的体心立方结构晶胞。分析得到,第一次结构相变的原因 主要是八面体[PbBr4]<sup>6-</sup>的收缩,这一变化引起了样品的吸收边和荧光峰在这个压力范围内发

生红移。事实上,第一次相变从简单立方相(Pm3m)到体心立方相 (I3m)的相变顺序也出现在 纯八面体钙钛矿立方相 ReO3 中,这表明了压力下有机分子的"软"的特性。当压力增加到 2.2 GPa时,另一个相变从体心立方相 I3m 到正交性(Pnma),这一结构相变既有八面体的收缩

也有八面体的倾斜变形。对于相邻的八面体来说,一个八面体的旋转会引起另一个八面体在 相反方向的旋转。第二次相变同时也引起了样品吸收边和荧光峰突然的蓝移。当压力到达 4 GPa 时,最初的衍射峰强度逐渐降低,表明样品开始非晶化。一些相对较强的峰保留到 30.1 GPa。这表明样品的非晶化是一个逐渐的过程。非晶化的样品在卸压后回到最初的简单立方 相。同步辐射数据显示了 FAPbBr<sub>3</sub>和 MAPbBr<sub>3</sub>具有相似的高压行为和结构变化序列,但是前 者的相变压力点高于后者,表明 FAPbBr<sub>3</sub> 在压力条件下更不容易压缩。我们的研究提供了一 条新颖的道路去探究高效光伏材料,并且帮助设计具有较高抵御外界刺激以及稳定型的金属 卤化物钙钛矿。

#### 发表文章:

Lingrui Wang, Kai Wang, and Bo Zou\*, Pressure-Induced Structural and Optical Properties of Organometal Halide Perovskite Based Formamidinium Lead Bromide. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2556-2562.

## 高压诱导马来酸酐分子排布平面化

马来酸酐(C4H2O3)及其衍生物每年的产量数以百万磅计。马来酸酐作为一种重要的化 工制品主要用于医药品、农药化学产品、不饱和聚酯以及化学添加剂的制备。马来酸酐参与 的反应当中很多都涉及压力因素,并且压力对于分子材料在不同领域(例如,材料科学、化学 合成、磁学、生物物理)的作用是非常有趣的。然而,关于马来酸酐在高压下的分子行为却鲜 有报道。压力能够促进分子密堆积,改变分子间相互作用,导致分子的排布方式发生改变。 因此,马来酸酐的晶体结构及其物理化学性质在高压下很有可能发生改变。在本研究中,研 究组运用原位高压拉曼结合角散 X 射线衍射(ADXRD)装置,探测了马来酸酐在高压下的分 子排布方式以及其晶体结构。同时,研究组还运用第一性原理计算去进一步阐明马来酸酐在 高压下的分子排布方式。通过本研究,研究组旨在获得更多的关于高压下马来酸酐分子行为 的相关信息。



图 1 马来酸酐在高压下的同步辐射 X 射线衍射图谱。新峰由星号标出。

利用北京同步辐射装置(BSRF)4W2-高压实验站的实验技术,研究组进行了原位高压 ADXRD 实验。图 1 中展示的是不同压力下对应的 ADXRD 图谱。当压力达到 0.6 GPa 时,在 原先规律性向高角度移动的谱线上出现了 6 个新峰(星号标出),这表明原有的晶体结构发生 改变,并且其对称性降低。Pawley 精修结果表明新的高压相(相 II)属于单斜  $P2_1/m$  空间群。 初始的晶体结构被破坏,并且原有的分子排布方式也发生改变。对 0.6 GPa 压力条件下的图谱 指标化得到的晶格参数为: a = 15.25(7) Å, b = 4.98(2) Å, c = 10.14(8) Å,  $\beta = 94.25(0)$ °以及 V = 769.22(7) Å<sup>3</sup>。二阶 Birch–Murnaghan 的拟合结果表明高压新相的可压缩性也降低了。另外 卸压 ADXRD 图谱与初始相(相 I)的图谱相一致,表明此相变是可逆的,这也与拉曼实验结

果相符。实验所得到的在相变前的晶格参数与几何优化的结果相一致,都表明 a 轴和 c 轴比 b 轴压缩的快,而计算结果表明此相变是源于高压下分子排布的平面化(图 2)。



图 2 高压诱导马来酸酐分子排布平面化。

综上所述,研究组利用原位高压拉曼测试仪器结合角散 X 射线衍射(ADXRD)装置,探测了马来酸酐在高压下的分子排布方式以及其晶体结构的变化。拉曼结果表明样品在超过 0.5 GPa 时发生一个压致相变(从相 I 到相 II)。然后,ADXRD 结果提供了更多的关于高压新相(相 II)的结构信息,并且证明此高压相变是可逆的。第一性原理计算结果与实验数据相一致,并且进一步阐明高压下分子排布平面化是此相变的机制。本研究为进一步了解高压下分子间相互作用的变化提供一定的帮助。

发表文章:

Yuxiang Dai, Kai Wang,\* Xiaodong Li, and Bo Zou,\* High-Pressure-Induced Planarity of the Molecular Arrangement in Maleic Anhydride. J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 18503-18509.

## 储氢材料硼氢化胍的高压行为研究

氢具有单位重量下最高的能量密度以及无污染的燃烧产物一水,一直认为是下一代绿色可持续发展的能源材料。现在,氢能在众多方面已经得到了重要的应用,特别是在车载氢能方面。B-N-H 化合物具有较高的储氢量,因而得到了人们的广泛研究。双氢键作为一种不常见的弱相互作用,广泛地存在于 B-N-H 化合物当中。压力,能够准确调控分子晶体的结构、电子以及振动性质,能够研究双氢键体系的变化。研究高压下双氢键连接的晶体,不仅加深了对于双氢键这一弱相互作用性质的理解,也对提高 B-N-H 化合物的放氢能力起到指导作用。作为一种 B-N-H 化合物的衍生物,硼氢化胍(GBH, [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[BH<sub>4</sub>])由双氢键连接,是一种潜在的储氢材料,氢含量为13.1%。



图 1 利用北京同步辐射装置 4W2-高压实验站对硼氢化胍进行了原位高压 X 射线角散实验。X 射线衍射光谱证明在高压下硼氢化胍发生了从相 I 到相 II 的转变。

该课题组通过金刚石对顶砧加压,研究压力对 GBH 中双氢键的影响,以及该材料的压致 相变。拉曼光谱表明在 0.4 GPa 左右,GBH 经历了一次结构相变。进一步的同步辐射 X 射线 衍射实验确认了这一相变。拉曼光谱和第一性原理计算揭示了相变的机理一高压下生成了新 的双氢键。这一研究加深了人们对于双氢键的理解。并且新产生的双氢键有可能影响 GBH 在 加热条件下氢的释放,提高这种材料的放氢性能。

#### 发表文章:

Guangyu Qi, Kai Wang, Xiaodong Li, and Bo Zou<sup>\*</sup> High Pressure Behavior of Hydrogen Storage Material Guanidinium Borohydride. The Journal of Physical Chemistry C 120 (2016), 13414-13420.

## 高压下 MgV2O6结构相变及钒配位数的变化

钒基氧化物独特的物理化学性质来源于其多样的晶体结构、不同的钒的价态以及不同的 钒配位数,其被广泛应用于气敏传感器、催化剂、电池材料以及电化学器件等领域。MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 是一种典型的钒酸盐材料,人们已对其常压下的合成以及物理化学性质展开了广泛的研究, 但其高压下的结构稳定性及钒配位数的变化尚不清楚。吉林大学超硬材料国家重点实验室王 欣研究小组及北京高压科学研究中心陈久华研究小组对MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>高压下的结构变化、钒配位数 变化以及电输运性质变化进行了系统研究,相关研究成果发表在2016年12月7日的《Scientific Reports》上。



图1. 高压下MgV2O6的同步辐射图谱, 插图为新衍射峰的放大图。

结合高压拉曼光谱、高压同步辐射X射线衍射、理论计算以及高压电阻率测量等方法, 作者系统地研究了高压下MgV2O6的结构变化、钒配位数变化以及电输运性质变化。利用北京 同步辐射4W2-高压实验站技术,探测到在4 GPa左右MgV2O6中钒离子配位数发生由5+1到6的 变化。配位数的变化对材料的氧化还原性质有很大的调节作用。这种高压下钒配位数的增加

#### 2016年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

不同于InVO4中钒配位数的增加,InVO4在高压下发生由VO4多面体转变为VO6多面体的变化,其配位数由4配位变为6配位。随着压力进一步增加,在20 GPa左右发现MgV2O6由C2/m 到C2的结构变化。这是由于高压作用使得MgO6多面体和VO6多面体扭曲程度增加,最终导致 结构发生改变。此外,由电阻率测量结果发现,在不同结构中,电阻率随压力的变化趋势是 不同的,即压致结构相变可以明显改变MgV2O6的电输运性质。



图 2. (a) 1.9 GPa, (b) 4.3 GPa 时 C2/m 相的结构示意图, (c) 27.4 GPa 时 C/2 相的结构示意图。

#### 发表文章:

Ruilian Tang, Yan Li<sup>\*</sup>, Shengyi Xie, Nana Li, Jiuhua Chen<sup>\*</sup>, Chunxiao Gao, Pinwen Zhu, Xin Wang<sup>\*</sup>, Exploring the coordination change of vanadium and structure transformation of metavanadate MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> under high pressure. Scientific Reports, 2015, 6: 38566.

## VO<sub>2</sub>(A)纳米棒的压致金属化和非晶化

压致非晶化在物理、化学、材料以及地球科学等领域具有重要的意义,而备受关注。然而,前人对压致非晶化的研究主要集中在其转变机制上,对其转变过程中伴随的物理性质变化的仍缺乏深入的认识。吉林大学超硬材料国家重点实验的一个研究组对典型强关联体系模型 VO<sub>2</sub>(A)在高压下的非晶化行为与绝缘-金属态转变进行了深入的研究,相关的研究成果发表在 2016 年 5 月 24 日的 《Physical Review B》。

该研究组发现 VO<sub>2</sub>(A)分别在 28 和 32 GPa 发生了绝缘-金属态转变和非晶化转变,首次获得了一个全新的四方金属相。结果显示,VO<sub>2</sub>(A)在高压下各个晶轴存在强烈的各向异性压缩,晶格内部的 VO<sub>6</sub> 八面体发生了复杂的旋转,造成了晶格结构的不稳定,最终诱导了非晶化。而 VO<sub>2</sub>(A)的绝缘-金属态转变,则被认为是由于原本束缚在 V 原子周围的 V3d 电子在压力下转变为自由电子引起的。全新的金属态四方相的发现扩展了 VO<sub>2</sub> 家族的金属相范围,丰富了对 VO<sub>2</sub> 金属-绝缘态转变的认识,同时也为证明 VO<sub>2</sub> 压致金属化为 Mott 相变提供了重要实验依据。



图 1 VO<sub>2</sub>(A)晶格常数 a 和 c 随压力的相对变化(a),两种 V-O-V 键角度随压力的变化。

利用北京同步辐射装置(BSRF)4W2-高压实验站的X射线衍射(XRD)技术,研究了高压 下 VO2纳米棒的结构转变规律。VO2(A)纳米棒在的a轴和c轴展示出明显不同的压缩率,表 明其在压力下存在强烈的各向异性压缩现象。此外,高压下(20 GPa以上)沿c轴两共顶点 八面体内的V原子与共用O原子形成的键角(V-O1-V)急剧减小,而对应于[110]面内两共顶点 八面体内的V原子与共用O原子形成的键角(V-O2-V)却逐渐增大,表明VO6八面体在压力下 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

出现了复杂的旋转。这种旋转破坏了晶格的稳定性,并最终导致 VO<sub>2</sub>(A)在高压下的非晶化。

这个研究为认识 VO<sub>2</sub>(A)纳米材料的结构转变规律和物理特性提供了科学依据。在该研究 中,同步辐射光源帮助该课题组实现了对 VO<sub>2</sub>(A)在高压下结构演变的研究。该课题组组长、 吉林大学超硬材料国家重点实验室刘冰冰教授指出:"VO<sub>2</sub>(A)的压致非晶和绝缘-金属态转变 均与其晶格结构和原子排布直接相关。高亮度的同步辐射光束线有助于对样品结构的精准表 征,对进一步加深其高压下结构和性质变化规律的认识具有重要意义"。

#### 发表文章:

Benyuan Cheng, Quanjun Li, Huafang Zhang, Ran Liu, Bo Liu, Zhen Yao, Tian Cui, Jing Liu, Zhenxian Liu, Bertil Sundqvist, and Bingbing Liu\*, Pressure induced metallization and amorphization in VO<sub>2</sub>(A) nanorods, Physical Review B 2016, 93,184109.

## 纳米尺寸效应辅助制备高压压稳相 ZrO2

ZrO<sub>2</sub> 是一种具有优异机械性能的高硬度材料,在电子、航空航天、医疗器械等领域有着 广泛的应用。常规条件下,ZrO<sub>2</sub> 以单斜结构(MI相)存在,高压下则具两种正交结构(OI 和 OII 相)。这些高压相具有更低的可压缩性,是潜在的新型高硬度材料。然而,理论预测具 有更优异力学性能的 OI 相,是难以保持至常压条件下的。如何获得常压下稳定的 OI 相 ZrO<sub>2</sub> 仍是一项具有挑战性的课题。吉林大学超硬材料国家重点实验室的一个研究组结合纳米尺寸 效应和高压手段成功制备出常压条件下稳定的 OI 相结构 ZrO<sub>2</sub>纳米颗粒。相关的研究成果发表 在 2016 年的《Nanoscale》上。

该研究小组发现高压下不同尺寸的 ZrO<sub>2</sub> 纳米颗粒展现出截然不同的相变过程。100-300 nm 的粗晶纳米颗粒具有与体材料相同的高压相变序列(MI-OI-OII);而~5 nm 的超细纳米颗 粒则只发生了 MI-OI 的相变,向 OII 相的转变被抑制。卸压过程中,粗晶纳米颗粒和超微纳米 颗粒分别保持 OII 相和 OI 相至常压常温条件。研究指出纳米尺寸效应能够有效调控材料的高压结构相变行为,显著地提高了 OI 相的结构稳定性,抑制了高压 OII 相的形成。这是首次获得纯 OI 相结构 ZrO<sub>2</sub>。



图1 不同压力下~5 nm OI 相 ZrO2纳米颗粒的 XRD 谱。插图为原始样品的 TEM 图片。

该课题组利用北京同步辐射装置(BSRF)4W2-高压实验站的 X 射线衍射 (XRD)和 1W1B-XAFS 实验站的 X 射线吸收精细结构谱技术,研究了高压下不同尺寸 ZrO<sub>2</sub>纳米颗粒的 结构转变规律。发现了尺寸效应调控的高压相变序列,在~5 nm 的超微纳米颗粒中成功捕获 了高压亚稳 OI 相。揭示了超微纳米颗粒的高表面能导致 OI-OII 相变的能量势垒显著升高,并 抑制了 OII 相的生成。MI 相超微纳米颗粒具有比粗晶颗粒更高的体弹模量。这些结果表明减 小材料的尺寸有利于进一步提高其力学性能。

这个研究为认识纳米材料的独特相变规律和新奇物理特性提供了科学依据。在该研究工作中,同步辐射光源帮助该课题组实现了高压下 ZrO<sub>2</sub> 纳米颗粒结构演化的原位研究。该课题 组组长、吉林大学超硬材料国家重点实验室刘冰冰教授指出:"纳米尺度下可以获得常规体 材料中难以实现的新结构和新性质,为探索新型功能材料提供了新思路。然而,纳米材料的 结构研究受其信号强度的影响,难以利用常规手段进行精确的表征。因此,高亮度的同步辐射光束线将有助于进一步研究纳米材料的结构相变规律"。

#### 发表文章:

Quanjun Li, Huafang Zhang, Ran Liu, Bo Liu, Dongmei Li, Lirong Zheng, Jing Liu, Bo Zou, Tian Cui, and Bingbing Liu\*, Nanosize effects on the high pressure phase transitions of ZrO<sub>2</sub>, Nanoscale, 8 (2016), 2412-2417.

## 新型功能纳米硫化钼的拟酶催化/近红外光热协同用于

## 安全有效的伤口抗菌

抗生素类药物的问世挽救了很多细菌感染的病人,但无论是天然抗生素还是人工合成的 抗生素类药物长期使用会导致耐药问题,从而限制了其在临床上的应用。纳米科技的飞速发 展,为解决上述问题提供了新思路。科学家们致力于通过选取区别于抗生素抗菌机理的纳米 材料来减少耐药风险。

纳米硫化钼(MoS<sub>2</sub>)作为类石墨烯二维层状材料中的一种,通过一定的表面修饰后具有 良好的水溶性并可作为有效的纳米药物载体,近年来在生物医学领域备受关注。中国科学院 高能物理研究所赵宇亮研究员和谷战军研究员带领的团队结合本所的北京同步辐射装置 (BSRF),在可控合成尺寸小、生物相容性好的纳米 MoS<sub>2</sub>的基础上,研究了 MoS<sub>2</sub>纳米片对 耐氨苄青霉素的革兰氏阴性大肠杆菌及和革兰氏阳性内生孢子型枯草杆菌的抗菌效果。结果 表明, MoS<sub>2</sub> 纳米片与上述耐药菌作用后,利用 MoS<sub>2</sub> 纳米片自身具有良好的过氧化物酶拟酶 催化活性催化低剂量 H<sub>2</sub>O2产生羟基自由基和近红外光热转换效应两种功效,这两种功效的协 同作用下,很低浓度下就可以方便快速地抑制这两种典型耐药菌的增殖。深入利用同步辐射 X射线近边吸收谱分析,首次研究了在 NIR 光照前后纳米 MoS<sub>2</sub>和谷胱甘肽 (GSH) 的混合体 系中 Mo 元素的化学价态及其存在形式,结合 Ellman's 实验研究的结果表明, NIR 光照产生热 的过程中, MoS2可促进和加速 GSH 氧化为 GSSG, 但从依托北京同步辐射装置 1W1B-XAFS 实验站开展的 X 射线近边吸收谱的结果来看,这一过程中 Mo 的价态并没有发生明显的变 化,因此,这一新发现意味着纳米 MoS<sub>2</sub>在 NIR 光热加速 GSH 氧化的过程中担当了催化剂的 '角色'。因此,在整个抗菌过程中,纳米 MoS2 作为拟酶催化剂引起的羟基自由基破损细胞 壁可增敏近红外808 nm 光热抗菌,从而更利于光热作用加速细菌中抗氧化剂GSH 的氧化,打 破细菌内抗氧化剂的保护平衡,抑菌效果显著提高;同时,纳米 MoS2 在拟酶催化/近红外光 热协同作用下,可促进表皮炎症伤口的愈合,加速受损细胞的修复和再生。这种新型多功能 纳米 MoS<sup>2</sup> 抗菌体系具有拟酶催化活性高、易于快速被细菌捕获、协同抗耐药菌效率高的优 势,为拓展纳米抗菌体系在表皮伤口抗菌治疗中的应用提供了新思路。相关结果发表在 ACS nano(2016, 10, 11000-11011.)上。文章的第一作者为纳米生物效应与安全性重点实验室尹文 艳副研究员和余杰博士。

该工作得到了国家科技部 973 计划、国家重大研究计划、国家自然科学基金和北京市自然科学基金的资助。

91



图1 纳米MoS2抗菌体系的拟酶催化/近红外光热协同用于安全、快速有效的抗菌示意图。

### 发表文章:

Yin Wenyan\*, Yu Jie, Lv Fengting, Yan Liang, Zheng Li Rong, Gu Zhanjun\*, Zhao Yuliang\*. Functionalized Nano-MoS2 with Peroxidase Catalytic and Near-Infrared Photothermal Activities for Safe and Synergetic Wound Antibacterial Applications. **ACS Nano**. 2016; 10:11000-11011.

## 线粒体铁蛋白保护小鼠心肌免受氧化应激损伤

线粒体铁蛋白(FtMt)是定位在线粒体中具有亚铁氧化酶活性的储铁蛋白。体外培养的细胞过表达 FtMt 可以通过减少细胞内的自由铁池中的铁,降低氧化应激水平,从而减少氧化损伤。在发现急性力竭运动可以引起野生小鼠心肌 FtMt 表达升高的基础上,河北师范大学铁代谢分子实验室常彦忠教授课题组研究了 FtMt 对力竭所致心肌损伤的作用进行了机制研究。相关的研究成果发表在 2016 年 11 月 17 日的《Cell Death And Disease》上。

该研究组发现 FtMt 敲除小鼠急性力竭时长减短,心肌线粒体发生严重损伤及肌纤维走向 混乱。FtMt 敲除小鼠心肌细胞凋亡数量及凋亡相关蛋白表达升高。进一步研究发现 FtMt 敲除 小鼠心肌"自由铁"水平升高,ROS 水平升高,从而导致脂质过氧化,蛋白氧化及细胞内钙 离子积累,最终触发细胞凋亡及损伤。



图 1 急性力竭运动后 FtMt 敲除小鼠心肌钙水平升高。(a)测定区域为心肌心尖。(b)通过北京同步辐射 装置 4W1B-X 射线荧光微分析实验站 X 射线荧光测定 FtMt<sup>+/+</sup>, FtMt<sup>-/-</sup>, FtMt<sup>+/+</sup>AEE,及 FtMt<sup>-/-</sup>AEE 四组小鼠 心肌心尖钙离子分布代表的位置(测定面积 1.6×1.0 毫米)。

### 2016年北京同步辐射装置年报





图 2 铁在小鼠心肌中的分布。(a) 测定区域为心肌心尖。 (b) 通过北京同步辐射装置 4W1B-X 射线荧 光微分析实验站 X 射线荧光测定 FtMt<sup>+/+</sup>, FtMt<sup>-/-</sup>, FtMt<sup>+/+</sup>AEE,及 FtMt<sup>-/-</sup>AEE 四组小鼠心肌心尖铁离子分布 代表的位置(测定面积 1.6×1.6 毫米)。

该研究组首次证实 FtMt 在小鼠心脏应激过程中发挥重要作用,为某些心肌病的预防和治疗提供了新的潜在靶标。

#### 发表文章:

Wenyue Wu, Shiyang Chang, Qiong Wu, Zhifang Xu, Peina Wang, Yaru Li, Peng Yu, Guofen Gao, Zhenhua Shi, Xianglin Duan and Yan-Zhong Chang<sup>\*</sup>. Mitochondrial ferritin protects the murine myocardium from acute exhaustive exercise injury. Cell Death and Disease, 2016. 7(11): p. e2475.

## 量子点标记血红素的制备及其在肠血红素铁吸收研究中的应用

饮食铁分血红素铁和非血红素两种形式,机体内约 70%的铁以血红素铁形式存在,而且补充血红素铁是治疗机体缺铁性贫血的首选策略。早在 1955 年,就有关于血红素铁吸收研究的记载。然而,血红素肠铁吸收机制一直不是很清楚。这主要是受到了血红素铁常规标记和示踪技术的限制。随着量子点这种新型纳米示踪材料的发现,河北师范大学生命科学学院铁代谢基础与应用研究团队制备了量子点标记的血红素(QDs-hemin),并将其应用到十二指肠的血红素铁吸收机制研究中,相关的研究成果发表在 2016 年 10 月的《Nanomedicine: Nanotechnology, biology and medicine》上。

该研究团队成功制备的 QDs-hemin 在生物应用中具有很多优点:包封率高;QDs-hemin 粒径小,为纳米级;粒径均一;稳定性好;缓冲性强,在pH 5-9 的范围内具有稳定的荧光强 度;且荧光不淬灭。将血红素注射到小鼠十二指肠环中,利用同步辐射 X 荧光分析技术(Micro X-ray Fluorescence,μ-XRF)和激光共聚焦扫描显微镜技术观察,在体研究均发现,血红素铁 在 20min 后就大量吸收进入小鼠十二指肠,并随着时间延长,血红素铁从小肠绒毛顶端吸收到 基底部并进一步进入黏膜下层。



图 1 μ-XRF 技术检测 QDs-hemin 的肠铁吸收过程与元素分布。血红素铁的肠铁吸收过程 Ai: 对照组; Aii: 20min 后铁在十二指肠的分布; Aiii: 40 min 后铁在十二指肠的分布; Aiv: 60 min 后铁在十二指肠的 分布. (B) 小肠内注射 Co-distribution 后 40min,铁和锌在十二指肠的分布 Bi 和 Bii 显示铁的分布, Bii 和 Biv 显示锌的分布, Bi 和 Biii 为对照组, Bii 和 Biv 为 QDs-hemin 注射组。 然而,在肠铁吸收过程中,QDs-hemin 是以什么形式被吸收的是一个难题,血红素铁和量 子点是作为一个耦联物被吸收的,还是二者分开后仅血红素被吸收的不得而知。北京同步辐射 装置(BSRF)4W1B站的μ-XRF技术在解决此难题中发挥了绝对的优势,由于μ-XRF获得的 数据可以同时显示多种元素的分布,而量子点的化学成分中含有锌,因此,利用μ-XRF技术 同时显示 QDs-hemin 被十二指肠吸收后铁和锌元素的分布。结果表明,在 QDs-hemin 吸收过 程中,铁元素和锌元素存在共定位。这就证明,量子点标记的血红素是作为一个耦联物被整体 吸收的,量子点的荧光可实时定量的示踪血红素铁的吸收过程。

这个发现为进一步深入研究血红素铁的肠铁吸收的分子机制和路径开辟了新思路。至今为止,肠铁吸收的机制说法不一,主要涉及了受体介导的内吞及 HCP1 介导的转运途径两种机制, 但是二者谁占主导优势未见报道。通过在体和离体实验研究,发现,HCP1 是介导血红素铁吸收的优势路径,而且 QDs-hemin 被肠上皮细胞吸收后,最后在溶酶体内降解。

这个研究确认了量子点可以作为肠铁吸收和转运的示踪剂,并证明 HCP1 为血红素铁吸收 的优势途径,丰富了肠铁吸收的理论,并在分子机制上更进一步。但是关于 HCP1 在小肠血红 素铁吸收中的分子调节机制有待于进一步研究。

#### 发表文章:

Lina Geng, Xianglin Duan, Yan Wang, Yashuo Zhao, Guofen Gao, Delong Liu, Yan-Zhong Chang\*, Peng Yu\*\*, Quantum dots-hemin: Preparation and application in the absorption of heme iron, Nanomedicine Nanotechnology Biology & Medicine, 2016, 12 (7): 1747-1755.
# 同步辐射在菌根吸收转运铬机理研究中发挥重要作用

丛枝菌根真菌(AMF)是一类能够与陆地上大多数植物形成共生关系的土壤真菌。AMF 一方面从宿主植物获取碳水化合物,另一方面则能够从土壤中吸收矿质养分(如磷、氮等)并 传输给植物,以改善植物营养状况。有研究表明,丛枝菌根能够显著提高植物对铬胁迫环境 的适应能力,因而在铬污染土壤生态恢复中具有潜在应用价值。然而,关于菌根吸收转运铬 的过程及机理还不清楚,而这对于理解菌根共生体耐铬机理及应用菌根修复技术均具有重要 意义。中国科学院生态环境研究中心陈保冬课题组对丛枝菌根共生体系中铬的迁移转化过程 及机制进行了深入研究,相关研究成果在《Environmental and Experimental Botany》(2016, 122: 10–18)和《Journal of Hazardous Materials》(2016, 316: 34–42)上发表。

该研究组前期研究发现菌根共生体系能够促进植物对磷的吸收,同时强化根系对铬的固 持作用,减少铬向地上部的分配从而降低铬对植物的毒害。进一步对比研究了不同磷添加水 平和接种 AMF 对植物耐铬能力的影响,发现单独添加磷并不能达到菌根对植物所产生的积极 效应。基于同步辐射光源的微区 X 射线荧光分析 (SR μ-XRF, 北京同步辐射装置 4W1B-X 射 线荧光微分析实验站)发现铬在非接种植物主根中主要分布于皮层和维管束部位,而在接种植 物主根根系中则只分布于皮层部位 (图1)),由此证实了丛枝菌根能够抑制铬经由木质部向 植物地上部运输。研究进一步通过分室培养系统探究了丛枝菌根根外菌丝对铬的吸收和转运 作用,发现根外菌丝能够吸收铬并转运到菌根根系中,但似乎并没有将铬转运到植物地上 部,而是更多的固持在菌根根系中,说明根外菌丝在菌根固持铬中具有重要作用(Wu et al., 2016. Environmental and Experimental Botany 22:10-18)。进一步通过双重无菌培养系统结合 FE-SEM-EDS、X 射线近边吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)(北京同步辐射 装置 1W1B-XAFS 实验站)和扫描透射 X 射线显微分析(scanning transmission soft X-ray microscopy, STXM) (上海光源 BL08U1A 线站)研究发现 AM 根外菌丝能够还原六价铬成三 价铬,并多以磷酸铬类似物的形式固持在菌丝表面的类似于胞外聚合物 (EPS) 的颗粒物 (图 2)中,由此根外菌丝对铬的固持减少了铬向植物细胞的转运,减轻了铬对植物的毒害(Wu et al., 2016. Journal of Hazardous Materials 316:34-42) 。

该研究揭示了铬污染情况下菌根对植物的保护效应及其关键机制,同时也阐明了铬在菌 根介导的植物-土壤系统中的生物地球化学过程,为应用菌根技术进行污染土壤生态修复提供 了理论依据。

97

### 2016 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 1 添加 10 mg kg<sup>-1</sup> Cr(VI)情况下,蒲公英(*Taraxacum platypecidum*)主根横切面 Cr 及营养元素(Ca、K、Fe、Cu 和 Zn)分布图[同步辐射 X 射线荧光微区分析(SR μ-XRF),光斑尺寸为 50 μm]



图 2 丛枝菌根根外菌丝对六价铬的还原固持过程与机理

### 发表文章:

Songlin Wu, Xin Zhang, Baodong Chen<sup>\*</sup>, Zhaoxiang Wu, Tao Li, Yajun Hu, Yuqing Sun, Youshan Wang. Chromium immobilization by extraradical mycelium of arbuscular mycorrhiza contributes to plant chromium tolerance. Environmental and Experimental Botany 122 (2016): 10–18.

Songlin Wu, Xin Zhang, Yuqing Sun, Zhaoxiang Wu, Tao Li, Yajun Hu, Jitao Lv, Gang Li, Zhensong Zhang, Jing Zhang, Lirong Zheng, Xiangjun Zhen, Baodong Chen<sup>\*</sup>. Chromium immobilization by extra- and intraradical fungal structures of arbuscular mycorrhizal symbioses. Journal of Hazardous Materials 316 (2016): 34–42.

# 河流和海洋沉积物中的有机硫组成:来自硫稳定

# 同位素和 XANES 的证据

硫是决定地表生物地球化学过程和氧化还原状态的四个关键元素(氧、硫、铁、碳)之一,其氧化还原循环对铁、碳、磷以及一系列微量元素的地球化学行为以及赋存形态产生深远的影响。分子水平上的硫形态研究对揭示硫本身的循环以及硫与其它元素之间的关系至关重要。然而,由于硫的氧化还原敏感性、多价态、多存在形式以及多循环路径等特点,导致其在地表体系中的循环非常复杂,至今仍不十分清楚。中国海洋大学海洋化学理论与技术教育部重点实验室朱茂旭教授研究团队利用硫稳定同位素以及XANES 对河流以及海洋沉积物中有机硫组成进行了深入研究,相关研究成果发表在 2016 年的 Organic Geochemistry 上。

该课题组研究了河流(长江和胶州湾支流)和海洋(东海和胶州湾)沉积物中的腐殖酸有 机硫(HA-OS)、富里酸有机硫(FA-OS)以及铬不可还原有机硫(non-CROS)三种不同有 机硫形态的结构组成和同位素组成。结果表明,海洋沉积物中的FA-OS和HA-OS均主要由高 价有机硫功能团组成,而 non-CROS则主要由低价有机硫功能团组成。河流沉积物中的 FA-OS也主要由高价有机硫功能团组成,而HA-OS中的高价和低价有机硫功能团比例相当。 海洋沉积物中的HA-OS则几乎都来自于陆源,而FA-OS很大一部分由硫化作用形成,且海洋 富营养化可提高有机质硫化的程度。相对于河流 FA-OS,硫化作用并未明显提高海洋沉积物 FA-OS中高还原有机硫的比例,这表明,相对于海洋系统,陆地系统更有利于生物成因的高 还原 FA-OS的形成/保存。硫同位素和XANES研究显示,海洋沉积物中腐殖质有机硫(FA-OS +HA-OS)与 non-CROS在同位素和化学结构组成上存在明显不同,这是其它任何传统化学分 析方法无法揭示的。对这两种形态中的任意一个的单独表征都无法揭示沉积物中有机硫的总 体组成和功能团特征,将硫同位素和XANES两种方法结合起来才能更好、更全面地表征不同 天然体系中有机硫在组成和地球化学行为。



2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 1 利用北京同步辐射装置(BSRF)4B7A-中能实验站获得的HA-OS, FA-OS 和 non-CROS 的 XANES 谱高斯拟合图。结果显示上述三种不同操作形态的有机硫含有不同价态的硫功能团。

发表文章:

Zhu M.-X.\*, Chen L.-J., Yang G.-P., Huang X.-L., Zhao Y.-D., Composition of organic sulfur in riverine and marine sediments: Insights from sulfur stable isotopes and XANES spectroscopy. Organic Geochemistry, 2016, 99: 102-112.

# 土壤中硫素形态分布及转化研究进展

硫(S)是土壤中继氮、磷、钾之后位居第四重要的植物必需的营养元素。在土壤中硫以 多种价态、多种形态同时存在,并易受环境氧化还原电位及土壤前处理方式影响其赋存形态 和有效性。利用同步辐射 X-射线吸收近边结构(S K-边 XANES)光谱技术可以直接分析新鲜 土壤样品、原位表征硫素在土壤中的真实赋存形态,避免前处理方式以及化学提取过程中对 硫素赋存形态和分布可能带来的干扰。通过应用 XANES 光谱结合化学分级提取技术,中国科 学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理国家重点实验室的一个研究组深入研究了硫素在 长期施肥土壤中的形态分布和转化特征,为解析硫素在土壤中的赋存形态及转化过程提供了 直接的证据。相关研究成与 2016 年 5 月发表在《European Journal of Soil Science》上。

应用 XANES 光谱结合化学分级提取技术,该研究组研究了长期施肥土壤中硫素形态分布 与转化特征。研究结果表明,有机硫组分占土壤总硫量高达 77%。通过对比化学分级提取与 XANES 分析结果,研究发现化学提取态中氧化态硫(无机硫和酯键硫)与 XANES 分析得到 的氧化态硫呈显著相关关系;这也为土壤中 HCI-提取态硫的赋存形态提供了分子学证据。同 时,XANES 分析结果证实,化学分组提取方法会造成部分有机硫水解而转化成无机硫,从而 导致土壤无机硫的组分分析结果偏高。这种偏差在有机碳含量较高土壤中尤其明显。此外, 通过长期对照试验,研究发现,大气沉降对于我国土壤硫素的输入贡献不可忽视。



长期施肥土壤中硫素形态 S K-XANES 光谱分析(1990 样品为 1990 年采集对照样品)

硫素同步辐射 XANES 分析是在北京同步辐射装置(BSRF)4B7A-中能实验站进行的。土 壤样品(包括新鲜含水湿样)采用 2.5 μm Mylar 膜包裹,在氦气环境中直接测定 XANES 谱图。 通过 XANES 分析考察不同施肥处理:空白对照、历史对照(1990年样品)、施用无机肥、施 用有机无机肥等处理对土壤硫素形态分布与转化的影响特征,研究组认为长期施用有机肥可 以促进还原态及中间价态有机硫在土壤中的累积,从而增加土壤有机硫及全硫含量。同时研 究发现,化学分组提取方法会造成部分有机硫水解、转化成无机硫,从而导致土壤无机硫的 2016年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

组分分析结果偏高。研究结果对于从分子水平认识硫素在我国农田土壤赋存形态及其地球化学循环具有重要意义。

发表文章:

C. Xu, S. Wang, Z. Chen, J. Lv, L. Luo,<sup>\*</sup> J. L i, Y. Ma. Sulphur speciation and availability in long-term fertilized soil: evidence from chemical fractionation and S K-edge XANES spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 67(2016), 666–675.

# 铁高效型苹果基因型中活性氧起调控缺铁适应性反应的作用:

# 活性氧产生增强的早期响应机理

ROS 是植物生长发育中重要的信号分子,其主功能是对胁迫的适应性。该研究证明在小金海棠缺铁胁迫早期ROS 是诱导缺铁调控的重要信号,此时ROS 产生被激发,ROS 清除机制被激活。此外该研究提出缺铁处理延长时,ROS 的抑制剂可参与细胞内氧化平衡态的维持。整体来说,实验结果描述了木本植物小金海棠和山定子缺铁胁迫中,ROS 参与并维护细胞内氧化还原平衡和缺铁响应中的反馈抑制循环。揭示了一个新的缺铁胁迫中的 ROS 调节机理,ROS 与缺铁适应性反应的关系非常巧妙,在不同的缺铁阶段可起积极或者消极调控缺铁适应性反应的作用。中国农业大学园艺植物研究所对小金海棠 ROS 调控铁吸收的机理进行了研究,研究结果发表在 2016 年 11 月 26 日的《Frontier in Plant Science》上。



图 1 小金海棠和山定子根尖纵切面 Fe 的分布。左图为根尖纵切面所取部位显微镜成像图片(bars = 100 µm),右图为该区域的同步辐射 X-射线荧光分析获得的 Fe 含量数据模拟的分布图。样品正缺铁处理 0 小时,9 小时,9 天,+Fe (40 mMFeNa-EDTA), - Fe (0 Mm FeNa-EDTA)。有颜色的标尺从下至上表示 Fe 含量从低到高,用蓝色到红色的颜色梯度来表示。

该研究组发现了不同铁吸收效率的苹果砧木小金海棠和山定子,在缺铁胁迫的不同时 期,根部的铁含量有所不同。利用北京同步辐射装置 4W1B-X 射线荧光微分析实验站的荧光 CT 可以直观的观察到小金海棠和山定子根中 Fe 的天然分布。从信号强度可以看出,小金海 棠的 Fe 信号比山定子高出几个数量级,而且在缺铁条件下,小金海棠仍能够保持较高的 Fe 含量,而山定子由于缺铁而造成根部 Fe 信号极弱而无法检测到。并且在缺铁 9 h 时小金海棠 的 Fe 信号高于正铁。为此我们推测小金海棠耐缺铁主要原因是由于其根中活性铁的含量高,并且缺铁时不仅根中内在二价铁含量活性高还增强了对环境中的二价铁的吸收。缺铁早期性 氧的产生激活根部铁吸收的机理。

这个研究为直观的观察 Fe 在植物根中的分布和含量提供了科学线索。中国农业大学园艺 学院院长、园艺植物研究所教授韩振海教授这样描述他们的工作: "不同铁吸收效率的苹果 砧木缺铁后的铁含量虽然得到观察,但是不同价态的铁仍还没能得到定位,改良的同步辐射 装置必定会有助于解决这类难题"。

### 发表文章:

Chaohua Sun<sup>†</sup>, Ting Wu<sup>†</sup>, Longmei Zhai, Duyue Li, Xinzhong Zhang, Xuefeng Xu, Huiqin Ma,Yi Wang<sup>\*</sup>, Zhenhai Han<sup>\*</sup>, Reactive Oxygen Species Function to Mediate the Fe Deficiency Response in an Fe-efficient Apple Genotype: An Early Response Mechanism for Enhancing Reactive Oxygen Production. Frontier in Plant Science, 2016, 7: 1726.

# 钾催化剂用于柴油车碳烟颗粒物净化:活性与稳定性的平衡

柴油车排放的碳烟(黑炭)对环境和人类健康造成了极大的危害,是灰霾的主要元凶之一。催化后处理是最有效的净化方法之一,其中碱金属(尤其是钾)材料呈现出了优异的催化碳烟燃烧活性,可取代目前商业化的贵金属催化剂。然而,钾催化剂的一大缺点是其抗水稳定性较差。济南大学化学化工学院的一个研究组将 K 负载型氧化物(K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 K/TiO<sub>2</sub>)用于催化碳烟燃烧,并对其活性与稳定性进行了深入的研究,针对两者此消彼长的关系,提出了一种平衡两者的策略,相关的研究成果发表在 2016 年的《Catalysis Today》上。

该研究组发现K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中含有两种K物种:分散的K<sup>+</sup>--O-CO<sub>2</sub>物种(自由K物种)和K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>物种(K<sup>+</sup>进入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中),而对于K/TiO<sub>2</sub>,所有负载的K进入了TiO<sub>2</sub>的晶格形成了K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>。 K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>呈现出了较高的催化碳烟燃烧活性,相比较而言,K/TiO<sub>2</sub>几乎没有催化活性,证实反应的活性物种为自由K物种。但是经过水洗处理后,K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中自由K物种的损失使其催化碳烟燃烧活性大幅下降,导致其差的抗水稳定性。为了使活性和稳定性达到一定的平衡,提出将活性K物种限域在催化剂的孔道结构中,比如隧道型隐钾锰矿,这种隧道结构可以保护自由K物种免受水洗失活,从而为含K催化剂在碳烟消除中的实际应用开辟了一条新道路。



利用北京同步辐射装置(BSRF)4B7A-中能实验站获得的K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K/TiO<sub>2</sub>和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的K的 K边的归一化吸收谱图。对于K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,吸收峰的位置与K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的相近,表明在K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中存在 K的碳酸盐物种,除此以外,在3616 eV处出现了一个新峰,表明K的配位状态受到了Al的影响,结合XRD结果,将其归因于K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的生成。而对于K/TiO<sub>2</sub>,呈现出了与K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>完全不同 的EXAFS吸收峰,3612 eV处的峰向高能方向移动,而3619 eV处的峰向低能方向移动,表明 在K/TiO<sub>2</sub>中,形成了一种新的K的相,根据XRD结果,新相为K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>。

这个研究弄清了碳烟燃烧反应中碱金属催化剂的活性与稳定性之间的关系,并提供了一

# 2016年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

种平衡活性与稳定性的策略。在这项研究工作中,同步辐射光源帮助该研究组弄清了K负载 在不同电负性的氧化物上造成的K物种的变化。济南大学化学化工学院教授、该研究组组长 张昭良教授这样描述他们的工作: "为了获得活性与稳定性兼具的碱金属催化剂用于催化碳 烟燃烧,可以将K+引入孔道结构中进行有效地限域和保护,而孔道型结构中K+的存在形式需 要进一步进行解析,以便建立K的物相与其催化性能的构效关系。更多的同步辐射研究必定 会有助于在更小的尺度上解析隧道中K的存在状态及结构"。

### 发表文章:

Qian Li, Xiao Wang, Hui Chen, Ying Xin, Guangkai Tian, Chenxi Lu, Zhaoliang Zhang<sup>\*</sup>, Lirong Zheng, Lei Zheng, K-supported catalysts for diesel soot combustion: Making a balance between activity and stability. Catalysis Today 264 (2016), 171–179.

# 利用 XAFS 技术研究 Pt-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 上 H<sub>2</sub>-SCR 高效脱硝的活性机制

近年来我国大范围的雾霾天气使得大气污染控制刻不容缓,而柴油车排放尾气的净化对 改善我国空气质量具有重要意义,其中冷启动条件下 NO<sub>x</sub> 的脱除具有很大的挑战性。贵金属 Pt 催化剂虽然对氢气选择性还原 NO<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>-SCR)具有较高的催化活性,但是随着 Pt 负载量减 少,低温活性明显下降。考虑到 Pt 的价格昂贵,如何研制具有低 Pt 负载量同时具有高催化活 性的催化剂具有重要的实用价值。北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室刘志明研 充组与中国科学院高能物理研究所合作,在北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS 实验站 上对具有良好低温催化活性的 Pt-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂各组份的化学价态进行了深入分析表征。



研究发现,在低负载量的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂中, Pt 主要是以 Pt<sup>4+</sup>的形式存在,而 WO<sub>3</sub> 的加入 使 Pt 与 WO<sub>3</sub> 之间存在强相互作用,电子由 WO<sub>3</sub> 向 Pt 转移,诱导部分 Pt<sup>4+</sup>变为 Pt<sup>0</sup>,而 Pt<sup>0</sup>的

# 2016年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

存在促进了低温下 H2-SCR 反应的进行,使催化剂的活性温度窗口明显向低温方向移动。

相关的研究成果发表在 2016 年的《Applied Catalysis B》上,本研究通过揭示催化剂结构 与性能间的构效关系,为构筑新型高效的脱硝催化体系提供了新思路,对实现我国 NO<sub>x</sub> 排放 的控制具有重要意义。

### 发表文章:

Zhiming Liu \*, Yunan Lu, Lei Yuan, Lingling Ma\*, Lirong Zheng, Jing Zhang, Tiandou Hu, Selective catalytic reduction of  $NO_x$  with H<sub>2</sub> over WO<sub>3</sub> promoted Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 188 (2016) 189–197.

# 2016年度各光束线和实验站工作进展

# 1W1A-漫散射实验站

(1) 开放运行

2016 年向用户提供了两轮专用光,共支持了 43 个课题。此外,兼用光模式也对用户开放,共支持 25 个课题。用户来自国内高等院校和中科院各研究所,主要是利用本实验站的 X 射线衍射(XRD)、X 射线反射(XRR)、掠入射 X 射线衍射(GIXRD)和漫散射(DXS)等实验技术开展宽禁带半导体薄膜、有机薄膜材料、软物质、介孔材料、固液界面散射等方面的研究。

#### (2) 实验站维护和实验技术发展

继完成多层膜结构的 X 射线驻波(XSW)探测之后,本年度又实现了 X 射线驻波实验设备的正规化设计,并利用该设备成功开展了单晶样品测试实验,完成了晶体样品的 X 射线驻波实验技术的建设。

建成后的 XSW 的实验装置布局如图 1 所示,该装置采用 Si (111) 双 channel-cuts 准直 X 射线入射束,YAP 闪烁体探测器探测样品晶面衍射强度,而在垂直于入射束方向由硅漂移 (SDD)荧光探测器测量荧光信号;实验数据采集由 SPEC 控制实现。在本年度第二轮专用光 期间,我们利用 Si (111) 单晶样品进行了单晶测试实验,测试结果如图 (2)所示,Si 原 子 Kα 荧光曲线与理论结果一致;表面吸附的 Ar 原子荧光分布与晶体摇摆曲线一致,显示 Ar 吸附原子为随机分布;弹性散射及康普顿散射曲线与 Si 原子荧光峰的相似性反映了动力学衍 射的消光特性。实验测试获得了成功,表明 X 射线驻波实验方法已经可以对用户开放运行。



图 1 漫散射站晶体样品的 X 射线驻波实验装置布局

#### 2016 年北京同步福射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 2 X 射线驻波实验测试结果: (左上)第二 Channel-cut 摇摆曲线; (左下)样品摇摆曲线起始角 度处的荧光谱; (右)自上而下依次是样品摇摆曲线, Si 原子 Kα 荧光曲线,表面吸附的 Ar 原子 Kα 荧光 曲线,以及弹性散射/康普顿散射强度随样品角度的变化曲线。

该实验技术的建设完成,拓展了 BSRF-1W1A 漫散射光束线站的缺陷结构研究方法,提高了对晶格的点缺陷的探测能力,能够获得点缺陷在晶格中的位置信息,并分析出其种类。 这为用户探索很多科学问题提供了重要的研究手段。

#### (3) 科研成果

2016年用户发表论文 48 篇,其中一区论文 20 篇,包括 Advanced Energy Materials、Nano Energy、ACS Applied Materials & Interfaces 等国际期刊。

# 1W1B-XAFS 实验站

### (1) 开放运行

全年共完成了两轮专用光运行和一些兼用光运行,累计时间187天,共完成了153个申请 课题的实验研究:其中包括专用光运行80天,完成82个课题;兼用光107天,完成71个课 题。实验装置运行稳定、安全、高效,用户群体主要来自全国各地的高校和研究所,研究领 域主要是化工催化、材料类研究以及环境科学类。

#### (2) 实验方法的研究与推广

A) QXAFS 实验技术拓展

为了进一步提升 XAFS 实验站的时间分辨能力,拓展 QXAFS 的功能,我们探索了 QXAFS 系统的快速扫描模式,并获得了成功。在该模式下,单色器电机以恒定速度快速连续

转动,并同时采集实验数据。完整采集 Cu 的 K 边 EXAFS 谱(-200 至 800 eV),大约需要 8s, 而采集近边谱(-20 至 80 eV)只需要 1s。在高能区,Zr 的 K 边(18 keV), EXAFS 谱需要 3s,XANES 谱只需 0.4s。QXAFS 连续扫描模式和梯形扫描模式,为一些原位动态过程的研究 提供了非常必要的手段。



图 1 QXAFS 连续扫描模式测试

B) 原位电化学-XAFS 装置及应用

结合荧光探测器,和自主设计的电化学样品室,发展了原位电化学-XAFS 实验装置(如图2所示)。此装置成功应用于金属有机框架材料(MOF)的电催化性能原位研究(图3),通过 XANES 和 EXAFS 实验与数据分析,揭示了超薄 MOF 材料中的配位不饱和原子和金属间的耦合作用是高性能电催化水解制氢和氧气的结构起源(*Nature Energy* 1, Article number:16184,2016)。



图 2 原位电化学-XAFS 实验装置图

# 2016 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



图 3 原位电化学-XAFS 装置的应用: MOF 材料的电催化性能研究。

C)利用掠入射 XAFS 方法开展薄膜样品结构探测

掠入射 XAFS 系统经过不断优化,已经能够稳定运行,并为多个课题组提供了实验支持。掠入射 XAFS 实验方法(GIXAS)的应用领域也在不断拓展,例如: (1)结合漫散射方法,借助 GIXAS 探讨半导体薄膜的磁性与局域结构关联; (2) GIXAS 探测非晶合金薄膜生长机制; (3) GIXAS 探测功能薄膜的表面与界面特性等。

D) 微区吸收谱学研究与应用: 古代文物的无损探测

利用共聚焦 XAFS 实验系统,开展了微区吸收谱学的相关研究,已经应用于古代文物的无损检测(图4)。



图 4 共聚焦 XAFS 系统以及微区吸收谱学应用研究

#### (3) 科研成果

2016年度依托 1W1B 实验站发表的用户文章数目共有 105 篇,一区论文 48 篇,有一篇发表在 Nature 新子刊 Nature Energy,有 4 篇发表在 Adv. Mater. (2015 年影响因子: 18.96)上, 另外还包括 JACS、ACS nano、Angew. Chem. Int. Ed.、Advanced Functional Materials、small 等著名期刊杂志,总的平均影响因子>6.0。中国科学院纳米中心唐智勇教授课题组与北京同 步辐射合作,结合 XAFS 站自主研发的电化学原位-XAFS 装置,通过 XANES 和 EXAFS 实验 与数据分析,发现超薄金属有机框架材料中的配位不饱和原子和金属间的耦合作用是高性能 电催化水解制氢和氧气的结构起源,相关实验结果发表在 Nature 新子刊 Nature Energy 上 (*Nature Energy* 1, Article number:16184, 2016)。

# 1W2A-小角散射实验站

(1) 开放运行

2016年,小角站为用户提供了两轮专用光机时。第一轮专用光接待了来自16个单位的23 个课题组,提供实验机时685小时。第二轮专用光为22个单位的35个课题组提供机时1124 小时。小角站还利用兼用光为17个用户提供机时960小时。全年累计为用户提供总实验机时 2769小时。实验站提供了小角(SAXS)、广角(WAXS)、大小角联用(SAXS/WAXS)、 掠入射小角(GiSAXS)及掠入射广角(GiWAXS)等实验模式,实验类型包括原位变温、原位生 长、应力应变、毫秒时间分辨等。

### (2) SAXS 方法发展

A)可变温原位测量液体样品槽(*核技术*, 2016, 39, 100103)。2016年,小角站改造了 可变温原位测量液体样品槽,如图 1 所示。待测溶液厚度可根据溶液浓度及组分调节。采用 热学稳定、力学性能良好的云母片封装,使液体厚度在变温过程中保持恒定。通过前后双面 变温的方式提高了样品温度的均匀性。变温槽设计了两个槽位,实现了待测溶液和背底溶液 同时变温和交替测量,节省宝贵的同步辐射机时。后变温板的两个通光孔呈喇叭状,满足广 角测试的角度需求。



图 1 液体原位变温小角散射测量装置示意图

B) SAXS 仪器参数精确标定方法(Instrumentation Science & Technology, 2016, 44(5): 521-536)。通常希望探测器和直通光尽量垂直,但实际中有可能倾斜,造成散射图像对称性变差,见图 2。本研究发展了用标准样品衍射环标定小角仪器参数的方法,推导出了探测器倾斜情况下的计算公式,完善了小角仪器任意姿态下的参数标定。



图 2 SAXS 中探测器相对于直通光处于垂直和倾斜状态示意图

C)提出精确测定周期长度方法(Measurement, 2016, 93: 473 - 479)。当样品周期长度 d 为若干纳米时,衍射角则落在小角散射范围。本研究推导了探测器任意姿态下移动样品或探测器测量 d 值及其误差的计算公式,避免直接测量样品至探测器距离,提高测量精度。见图 3。



图 3 d 值误差随直通光倾角和探测倾角的变化示意图以及山嵛酸银的衍射图像

#### 2016 年 度 各 光 束 线 和 实 验 站 工 作 进 展

D) SAXS 测量蛋白质尺寸的一种新方法(*Protein Science*, 2016, 25, 1385-1389)。蛋白质浓度干涉效应导致散射强度失真,传统的直接从不同浓度的散射曲线求回转半径进行外推的方法误差较大。本研究发现了距离分布函数所得表观尺寸与蛋白质浓度的数学关系,建立了蛋白质尺寸测量的一种新方法,提高了测量精度。图4为人血红蛋白的散射数据处理图。



图 4 为人血红蛋白的散射数据处理图

### (3) 用户科研成果

据不完全统计,2016年度小角用户共发表论文44篇,其中一区文章14篇,包括Angew. Chem. Int. Ed.、PNAS、Chem. Sci.、Green Chem.、Chem. Commun.、Macromolecules、 Macromol. Rapid. Commun.等国际期刊。

# 1W2B-衍射谱学综合实验站

### (1) 开放运行

在 2016 年专用光期间,1W2B 实验站共接待来自国内多个研究单位的 52 个课题和来自罗马尼亚同位素和分子技术国家研究所的一个课题,运行效率 100%,共享率大于 99%。

#### (2) 实验方法发展

A) 小角散射系统

2016 年 6 月,搭建完成了小角散射系统。在专用光期间进行了该系统的调试和试运行。 2017 年准备接待小角散射用户。系统参数如表 1 所示。

插入件	Wiggler, 1800mm			
能量范围	5-18keV			
能量分辨率	好于 4.0E-4			
样品处光强	2.0E11 @13keV			
探测器处光斑	$1 \times 0.6 \text{ mm}^2$			
大小(H×V)				
探测器	Pilatus 1M 复合型探测器			
样品与探测器 距离	1.2m	1.4m	1.8m	2m
测量角度范围	$0.127^\circ$ -4.764 $^\circ$	$0.108^\circ$ -4.086°	$0.084^{\circ}$ -3.180 $^{\circ}$	$0.076^{\circ}$ -2.862 $^{\circ}$
可测粒度 (nm) @13keV	1.2-43.2	1.3-50.4	1.7-64.8	1.9-72.0

表1 1W2B小角散射系统典型参数



图 1 搭建完成的 1W2B 小角散射系统

### B) 皮秒分辨 X 射线吸收谱

采用激光 pump-X 光 probe 方法,在 1W2B 实验站成功发展了皮秒分辨 X 射线吸收谱和 X 射线衍射探测方法,该方法在光化学、光物理领域有广泛应用前景。超快 X 射线衍射已提供用户使用,超快 X 射线吸收谱 2017 年提供用户使用。

# 2016 年 度 各 光 束 线 和 实 验 站 工 作 进 展



图 2 激光 pump-X 光 probe 方法实验装置图

### (3) 科研成果

2016 年度基于 1W2B 线站总共发表了 34 篇论文,其中一区论文 13 篇,包括 PNAS、J. Mater. Chem. C、Adv. *Energy* Mater.、Angew. Chem. Int. Ed.等国际期刊。

# 1B3-光刻实验站

(1) 开放运行

2016 年第一次专用光,光刻站共接待用户 11 批次,提供机时 747.87H。第二次专用光共接待用户 10 批次,为用户提供机时 1113.6H。

#### (2) 线站建设

A)线站设计

光刻站原来位于高能所13号实验大厅。由于13号厅不能使用兼用光而导致机时紧张,自 2014 起年设计迁移到15号实验大厅。



图1 线站光路示意图

#### 2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

光刻站设计提供两个不同波段的 X 射线光刻,由反射镜的的介入移出实现两个不同波段 的切换,如图 1 所示。当反射镜移出光路时,由光源引出的光直接经过一层厚度约 300μm 的 铍窗到达样品,以实现较硬的 X 射线光刻(X 射线深度光刻)。X 射线深度光刻波峰约 4keV (如图 2 红线所示),可实现厚度达 1.5mm 的 PMMA 光刻。

当反射镜介入光路时, X 射线的掠入射角为 1.6°, 被反射的光经过一厚度约 0.5μm 的 Si3N4 窗到达样品,实现较软的 X 射线光刻(X 射线纳米光刻)。X 射线纳米光刻波峰约 1.5keV (如图 2 蓝线所示),可实现一百纳米左右线条的光刻。X 射线纳米光刻采用了 X 射线深度 光刻类似的样品扫描方式,以到达所需曝光面积。曝光腔中样品扫描装置设计如图 3 所示, 电机置于曝光腔外,以避免电机发热对真空的影响。



图 2 线站光谱图



图 3 纳米光刻扫描驱动设计图

B)线站装调

2016年1月开始将13号厅的旧束线拆除,并将大部分仪器设备搬运到15号实验大厅。 2016年2月开始在15号厅以旧束线的仪器设备进行临时线站的组装,4月份组装完毕。4月 与5月进行了兼用光试运行,达到了预期效果。第一次专用光以临时线站运行。

第一次专用光结束后,所定束线管道、反射镜箱、纳米光刻曝光腔等路线到货,自 2016 年8月开始拆除临时线站并进行新线站的装调,整个装调工作月9月底结束并进行了兼用光试 验,达到了预期效果。图4所示为装调后的新线站全貌及 FOE 和 Hutch 内景。

### 2016 年 度 各 光 束 线 和 实 验 站 工 作 进 展



图 4 新线站全貌及 Hutch 和 FOE 内景

### (3) 科研进展

空间 X 射线成像元件——球面 MSO 镜片研制

微缝光学(Micro-Slot Optics)是利用 X 射线在超光滑的微小缝隙侧壁上的反射,将偏斜入射的 X 射线聚焦到焦平面的成像手段,是继龙虾眼型 MPO 的又一新型光学,主要用于大规模轻重量空间 X 射线成像。MSO 延续了 MPO 的有效面积/质量比大的优点,镜片由大量的几 十微米宽度的弧形细缝构成,整体成同心环形,用于 Wolter 型光学。无论是 MSO 还是 MPO 镜片,平片只能用于物像等距的点成像,不能用于对平行光的聚焦成像,几乎不能在实际中 应用。需要其他工艺将 LIGA 技术制备出的金属微结构平片镜片弯曲成球面来实现对平行光 的聚焦成像功能,但后弯曲金属微结构是极其困难的。本研究组利用 LIGA 技术,将直接制备出具有球面面形的金属微结构 MSO 镜片,此项技术目前无人报道。其原理是利用导电柔性 材料为基底,进行传统光刻工艺,制备出平面的光刻胶微结构后,使柔性基底连同光刻胶微 结构一起弯曲,进而电镀成型。使用此技术制备出的 MSO 金属镜片在无外力作用下时即为弯 曲镜片,避免了使用压弯装置对平片进行带应力弯曲并多片拼接的复杂安装调试过程。

下图为本组使用的 MSO 直接弯曲成形工艺以及使用此技术制备出的 MSO 镜片照片。



图 5 金属微结构直接弯曲成形工艺及由此工艺制备的 MSO 照片

# 3W1A-生物大分子实验站

### (1) 开放运行

2016年为用户提供了两轮专用光机时,有效实验时间1692小时。来自国内各研究所和大学的20个课题组在此开展了实验研究,完成或部分完成了43个研究课题。研究领域主要为蛋白质晶体结构研究(30%)和有机小分子晶体结构研究(70%)。

#### (2) 科研成果

用户发表论文28篇。其中来自武汉大学的汪成教授课题组设计并合成了一种新型的金属-有机框架化合物(Zr-MOF)。以该化合物为载体构建的药物释放体系,具有构筑简单、体系 无渗漏等优点,有效解决了以前以该类载体构建的药物释放体系中存在的前释放严重、构筑 复杂等缺点,为后续探索 MOF 在药物释放中的应用研究提供了新理念。相关的研究工作以论 文形式发表在 Science 子刊 Science Advance 上(*Sci. Adv.* 2 : e1600480)

# 4W1A-X 射线成像实验站

### (1) 开放运行

2016 年度完成两轮专用光运行,为用户提供纳米分辨成像、衍射增强成像和白光形貌三种运行模式。第一轮专用光从2016年6月29日到7月29日,为用户提供有效机时675小时,完成用户课题24个。第二轮专用光从2016年10月2日到11月21日,为用户提供有效机时

1102小时,完成用户课题28个。

### (2) 实验站升级改进

在本年度专用光期间,利用晶体不同衍射面摇摆曲线的本征宽度调控衍射增强成像 (DEI)系统的成像灵敏度,实验结果如图1所示。在DEI实验中,晶体摇摆曲线本证宽度越 窄,成像衬度越高,但成像的稳定性越差。综合考虑后初步搭建了基于 Si(400)晶面的高灵敏 度 DEI 成像平台,如图2所示,并向用户开放。



Si(111)

Si(400)

Si(333)



图 1 小鼠肝脏样品不同成像灵敏度对比(15keV)

图 2 基于 Si(400) 晶面的高灵敏度 DEI 成像平台

### (3) 科研成果

本年度基于实验站的科研工作共发表研究论文 18 篇。其中,中国地质大学、中科院动物研究所和高能所的研究人员合作利用本实验站的 X 射线三维成像平台,对一块埋藏在琥珀中且覆盖着毛的疑似鸟类化石进行了无损研究,获取了该化石中被羽毛和琥珀包围着的骨骼部分的高清 3D 图像,发现该化石属于非鸟虚骨龙类恐龙(coelurosaurs)的一段尾骨,包括至少

2016年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

9 段尾椎,骨骼形态与典型的非鸟虚骨龙类恐龙类似,明显区别于典型的古鸟类。相关研究结果发表在 Current Biology 26, 1-9, 2016。

# 4W1B-X 射线荧光微分析实验站

### (1) 开放运行

2016 年度 X 射线荧光微分析实验站共开放两轮专用光。专用光期间为用户提供机时共 1795小时,机时使用率和共享率均大于98%,完成课题数36个,研究涉及环境科学、生命科 学、地质科学和古生物、人文考古和国家需求等。专用光期间荧光站为用户提供高通量微区 荧光面扫描(mapping),入射光能量固定在15.5 keV,样品处光斑尺寸为50 µm(V) ×70 µm (H)。

### (2) 实验方法和技术发展

A) 4 英寸 Si 单晶分析晶体研制



图 1 (a) 气体压弯阳极键合模具设计; (b) 模具加工、组装及调试; (c) 晶体清洗; (d) 采用胶粘气体 压弯和气压式阳极键合两种压粘模式研制的成品; (e) 分析晶体检测及发射谱实验; (f) Cu\_K<sub>α</sub> X 射线发射 谱实验结果。

高能量分辨分析晶体是荧光站基于现有谱仪开展的对用户开放的实验方法研究, 也是为

#### 2016年度各光束线和实验站工作进展

高能光源的高分辨谱学线站的建设做技术储备。本年度 XRF 站自行研制成功了 4 英寸 Si 单晶 分析晶体 (图 1),完成了模具设计、加工及工艺探索,高分辨 X 射线荧光光谱谱仪运动机构 的调试和控制程序编写等。利用气压式,实现了胶粘和阳极键合两种压粘模式,并获得了 Si(111)、Si(110)、Si(100)等指数面的分析晶体。经过高分辨 X 射线荧光谱仪测试,采集到了 Cu\_K<sub>a</sub>特征线的发射谱,显示出较高信噪比,能量分辨率为 4.82 eV。4 英寸 Si 单晶分析晶体 的研究成功表明 XRF 站已经初步掌握了分析晶体的设计方法和加工工艺,下一步将通过系统 优化逐步提高能量分辨率。

B) 荧光模式高压 X 射线吸收谱实验方法探索



图 2 荧光模式高压 XAFS 测试装置,以及新编 Labview 采谱程序和测试结果。

高压 XAFS 是探测局域原子结构和电子结构随压力演化行为的重要实验技术之一。但 是,由于存在多项技术难点,目前大部分高压 XAFS 研究仍集中在透射模型的应用上。掺杂 是调控材料结构以及光电磁学性能的重要技术,特别是利用掺杂来调控高压相变的路径在相 变机理和亚稳态等基础研究和新材料合成等潜在应用方面具有重要意义,因此发展荧光模式 高压 XAFS 技术至关重要。本年度 XRF 站搭建了荧光模式高压 XAFS 实验装置(图 2),主 要包括大开口的 DAC 和毛细管共聚焦系统,并将其用于研究 Sio.99Geo.01 合金的高压相变。初 步测试结果如图2所示,显示该方法不仅可以有效消除金刚石衍射峰,而且得到 XAFS 数据具 有较高的信噪比,表明新建立的荧光模式高压 XAFS 实验方法完全可行。

C) 高能量分辨单色器系统

高能量分辨单色器系统是荧光站承担高能光源预研项目的另一个重要组成部分。本年度 高能量分辨单色器的研制工作进展顺利,在美国 APS 核共振散射束线完成了对高能所晶体实 验室自主加工晶体分辨率的表征和测试,如图 3 所示。在 APS 晶体实验室合作下,分别对晶 体进行了抛磨、腐蚀,测试了不同加工工艺对单色器分辨率的影响。测试结果显示在 <sup>57</sup>Fe 能

### <u>2016 年北京同步辐射装置年报</u>

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

量(14.4 keV)处达到的最佳能量分辨率为 2.34 meV。同时,在 APS 长时间结构束团注入模式下,采用自主加工的单色器系统采集了 <sup>57</sup>Fe 的非弹性散射谱和同步辐射穆斯堡尔谱,并与 APS 核共振散射束线单色器采集的数据进行了比较,两者基本一致。



图 3 (a)高能量分辨单色器测试装置图; (b)在 <sup>57</sup>Fe(14.4125 keV)能量处测试结果; 利用自行研制的高能量分辨单色器采集的(c)非弹性散射谱和(d)同步辐射穆斯堡尔谱。

#### (3) 科研成果

本年度4W1B用户共发表文章19篇,其中SCI收录17篇;实验站人员共发表文章18篇, 第一/通讯作者 8 篇。其中,由中国地质大学(北京)的邢立达博士与加拿大萨斯喀彻温省皇家 博物馆的瑞安•麦凯勒教授领衔的研究团队在琥珀中发现了有史以来第一件古鸟类恐龙尾巴的 化石标本,利用 4W1B 的 *µ*-XRF 二维面扫描分析方法对古鸟类恐龙化石断面软组织中微量元 素分布进行了研究。结果表明,化石断面中钛、锗、锰、铁等元素的分布与化石的形态吻合 度很高,蕴含着丰富的埋藏学信息。该研究为理解羽毛形态和演化方式提供了重要证据。论 文发表于《细胞》出版集团旗下的《当代生物学》杂志(Current Biology, 2016, 26, 1-9)。此 外,实验站人员通过综合多种谱学分析技术和精确的第一性原理计算,系统研究了高负载情 况下 Ti 原子在 MFI 骨架中的占位情况,首次统一了实验和理论的分歧,明确给出 Ti 的优先占 位为 T4。但是,研究也发现谱学分析和第一性原理计算得到的 Ti 原子优先占位位点的顺序并 不完全一致,表明 Ti 在 TS-1 骨架中的分布不仅决定于材料的热力学稳定性还与内部缺陷有 关。该研究为自下而上设计具有可控催化性能的新型分子筛以及各种氧化反应的机理研究提供了重要的结构基础,这一成果发表在 The Journal of Physical Chemistry C (2016, 120, 20114-20124)。

# 4W2-高压实验站

### (1) 开放运行

在 2016 年的两轮专用光期间,实验站为来自 26 个单位的 55 个用户课题共提供机时 1799.5 小时,其中线站机时 164.5 小时,用户机时 1635 小时。在实验站人员的努力之下,本 年度专用光共享率达到了 100%,运行效率达到 91.4%。

#### (2) 实验站设备改进

A)实验站搭建了一套离线预定位系统。该系统的坐标定义与衍射实验系统完全一致。用 户可以在在线实验之前通过离线预定位系统初步确定样品位置,减少更换样品过程中 DAC 定 位和扫描时间,同时也可以帮助有经验的用户自行完成样品更换工作。在离线预定位系统的 搭建过程中,同时还整合了红宝石测压功能。



图 1 离线预定位系统及控制界面



图 2 红宝石测压系统操作界面

B)4W2光束线的光子光闸及四刀光阑运行时间已接近十五年。在长期运行后,两个机构的部件已严重老化,工作过程中也屡出故障。在 16 年我们完成了两个机构的重新设计和加

工,并成功安装上线。

#### (3) 研究成果

高压实验站 2016 年共发表文章 42 篇,其中一区文章 5 篇。其中,Ma Teng 等人在 Advanced Material 上发表的文章"Ultrastrong Boron Frameworks in ZrB<sub>12</sub>: A Highway for Electron Conducting"对 ZrB<sub>12</sub>的高硬度和超低电阻率进行了研究;Wang Lingrui 等人发表在 J. Phys. Chem. Lett.上的文章"Pressure-Induced Structural and Optical Properties of Organometal Halide Perovskite-Based Formamidinium Lead Bromide"对具有较低成本且性能优异的光伏材 料有机金属卤化物钙钛矿(OMHP)进行了深入研究;Li Quanjun 等人发表在 Nanoscale 上的 文章"Nanosize effects assisted synthesis of the high pressure metastable phase in ZrO<sub>2</sub>"利用原位 高压 XRD 和 XAS 方法研究了单斜晶体 ZrO<sub>2</sub>纳米颗粒的高压行为的尺寸效应。

#### (4) 高能同步辐射光源验证装置——快速加载原位衍射系统工作进展

2016 年,高压实验站承担的高能同步辐射光源验证装置(HEPS-TF)项目中的相关预研工作顺利推进。在上海光源18U线站的支持下,项目组完成了快速加载DAC的在线衍射测试工作,并在原位测试过程中获得了2525 GPa/s 的加载速率。

在本年度的工作过程中,实验站积极参与了新高能光源的项目申请,并在 2016 年 12 月 8 日-9 日在中国科学院高能物理研究所成功召开了"高能同步辐射光源高压科学线站建设研讨 会"。来自国内外十余个科研单位的 44 名代表参加了会议。研讨会分别从实验方法、线站技 术、科学应用及需求等方面组织了专题报告。在讨论环节中,会议代表集中对光束线建设方 案进行了发言,并形成了较为明确的建设意见供项目组参考。

# 4B7A-中能实验站、4B7B-软 X 射线实验站

(1) 开放运行

4B7A-中能实验站在 2016 年第一轮同步辐射专用光期间为用户提供有效机时 619H,共完成用户课题 7 个;在第二轮专用光期间,为用户提供有效机时 1097H,共完成用户课题 24 个。此外,还为 18 个用户课题提供 563 小时的兼用光机时。

4B7B-软 X 射线实验站在 2016 年第一轮同步辐射专用光期间为用户提供有效机时 675H, 共完成用户课题 3 个;在第二轮专用光期间,为用户提供有效机时 1091H,共完成用户课题 12 个。此外,还为1 个用户课题提供总计 888 小时的兼用光机时。

#### (2) 科研成果

2016年度,基于 4B7A-中能实验站发表的文章有 20 篇,涉及环境、能源、材料和医学等 研究领域。基于 4B7B-软 X 射线实验站发表的文章有 13 篇,主要涉及同步辐射方法学、纳米

2016 年 度 各 光 束 线 和 实 验 站 工 作 进 展

材料和光学等研究领域。

### (3) X 光计量标准装置

4B7A 光束线安装了一套试制的低温电替换辐射计(ESR)(如图 1 所示)作为 X 光计量标准装置。该装置使用 4K 冷头作为冷源。经过测试得到: ESR 吸收体的热灵敏度约~30mK/μW,时间常数~60秒;在10μW至50μW动态范围内单色 X 射线的辐射功率相对标准不确定度优于 0.2%。



图 1 安装在 BSRF-4B7A 光束线上的低温电替换辐射计

采用ESR对某待标二极管进行响应度测量,光子能量为5500eV,Toup模式及衰减模式, 光功率为30μW-50μW,其多次测量结果如图2所示,测量平均值为0.2357A/W,测量不确定 度为0.22%(k=2)



图 2 4B7A 光束线上二极管绝对光谱响应度标定结果

此外,4B7B 光束线也安装了一套试制的低温电替换辐射计(ESR)作为 X 光计量标准装置,装置同样使用 4K 冷头作为冷源。经过测试得到: ESR 吸收体的热灵敏度约~250mK/µW,时间常数~30秒;在 50nW 至 1µW 动态范围内单色 X 射线的辐射功率相对标准不确定度优于 1%。



图 3 软线 ESR

采用 ESR 对某待标二极管进行响应度测量,光子能量为 750eV,光功率范围 0.38μW-0.8μW,衰减模式,其多次测量结果如图4所示,测量平均值为0.2727A/W,测量不确定度为0.28%(k=2)



图 4 4B7B 光束线上二极管绝对光谱响应度标定结果

# 4B8-**真空紫外**实验站

(1) 开放运行

2016年4B8束线提供专用光和兼用光运行2043小时,共享率93%。接待40个课题用户, 用户发表文章23篇,多数荧光用户都是通过远程实验,足不出户完成实验。

#### (2) 真空紫外谱学进展

中山大学梁宏斌课题组通过远程实验。利用真空紫外荧光光谱和理论计算,研究了 Ce、 Eu 掺杂 Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 晶体的电子结构(图 1)。



图1 Ce、Eu掺杂Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>真空紫外光谱, Chem.Mater., 2016。

2016 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

### (3) 超快 X 射线方法发展

承担高能同步辐射光源验证装置 X 射线时间分辨项目,在 1W2B 束线发展高重复频率激 光 pump-X 光 probe 的皮秒 X 射线探测方法。2016 年实现超快 X 射线吸收谱探测的突破(图 2)。2017 年将为用户服务。



图 2 150ps Fe 自旋交叉配合物超快 X 射线吸收谱, 6mM 溶液, 155kHz 重复频率

目前北京同步辐射形成基于激光等离子 X 光源的飞秒超快衍射、基于同步辐射的皮秒超快衍射和 X 射线吸收谱实验平台, 欢迎光催化、光物理等用户开展实验。

# 4B9A-衍射实验站

### (1) 开放运行

2016 年, 衍射为用户提供了两轮专用光机时。第一轮专用光为用户提供有效机时 656 小时, 完成的课题数 17 个。第二轮专用光为用户提供有效机时 1090 小时, 完成的课题数 36 个。用户实验内容涵盖了 X 射线常规粉末衍射、X 射线原位高温衍射、X 射线原位低温衍射, Mythen 探测探测器原位衍射, 掠入射衍射, X 射线吸收等, 共发表文章 14 篇。

#### (2) 实验技术发展

衍射站新购置了瑞士 DECTRIS 公司生产的二代硅微条 MYTHEN2 一维探测器系统,如图 1 所示。该探测器系统由单元长度为 50um 的 1280 道(硅微条)组成,总探测长度为 64mm, 最快读出时间为 1ms。新的探测器系统被安装在实验站的六圆衍射仪上作为信号采集系统, 以代替原有的点探测器系统,安装后的探测器系统的空间角分辨率达到 0.0057°,在有效提高 分辨率的同时会极大的提高衍射实验效率,如图 2 所示。MYTHEN2 探测器系统的数据采集 程序和角度标定程序也已经编制完成,如图 3、图 4 所示。

### 2016 年 度 各 光 束 线 和 实 验 站 工 作 进 展



图 1 MYTHEN2



图 3 角度标定程序界面

图 2 MYTHEN2 安装图



图 4 采谱程序界面

# 4B9B-光电子能谱实验站

(1) 开放运行

在 2016 年上半年和下半年两次专用光共有 23 个课题进行了 1796 小时的实验研究。装置 在 2016 年内平稳运行。

### (2) 科研进展

2016年用户发表文章 18 篇,其中 SCI 收录 15 篇,其中 1 区 2 篇,Science 新子刊 Science Advances 上 1 篇,ACS 新子刊 ACS Central Science 上 1 篇。其中,中科院物理所高鸿钧课题 组在 Advanced Materials (影响因子为 17.493)上发表了重要工作:他们发现了一种不同于石 墨烯的 HfTe<sub>3</sub>/HfTe<sub>5</sub>/Hf 二维多层材料,这是首次在实验上获得了理论预言的"超导体-拓扑绝缘 体-普通金属"多层结构。通过 XPS 的电子结构测量分析,成功地证实了"在不同退火温度下,Hf 单晶衬底上沉积 Te 能够自发形成超导体 HfTe<sub>3</sub>与拓扑绝缘体 HfTe<sub>5</sub>稳定共存的异质结构",这为量子自旋霍尔效应、拓扑量子计算和 Majorana 准粒子激发的探索和应用提供了新的途 径。该成果已发表在 Adv. Mater. 28, 5013 (2016)上。

# 工程技术部

2016 年,工程技术部不仅为为北京同步辐射装置公共设备以及实验站提供维修、维护和 技术支持外,还重点开展了高能同步辐射光源验证装置项目中的部分预研项目,具体进展如 下:



(1) 液氮冷却单色器开展联合调试和测试,并开始改进升级。

(2) 长程面形仪完成核心部件——高精度光学头研制,完成角度标定装置初步设计。


(3) 压弯机构完成初步设计、工程设计开始加工。



(4) 提出扫描干涉仪实现大口径高精度绝对测量



#### 2016年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report

### (5) 高能 X 射线折射透镜达到预研验收指标



(6) 自适应光学技术提出了激光加热变形技术,开展了压电变形镜研制。



			-
序 号	文章题目	期刊,年份,卷(期),页 码	作者
1	A bismuth based layer structured organic-inorganic hybrid material with enhanced photocatalytic activity	Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 469, 2016, 231 - 236	Yuanyuan Liu
2	1, 2, 3, 4-bis (p-methylbenzylidene sorbitol) accelerates crystallization and improves hole mobility of poly (3-hexylthiophene)	Nanotechnology, 27 (2016) 06LT01	Nana Yuan
3	A balanced cation exchange reaction toward highly uniform and pure phase FA 1- x MA x PbI 3 perovskite films	Journal of Materials Chemistry A, 4,14437, 2016	Fuxiang Ji
4	A Copper(II) Complex Based on N-(4-hydroxybenzyl)-L-serine: Synthesis, Crystal Structure and Inhibitory Activity on PTP1B and TCPTP	Chinese Journal of Structural Chemistry, 35,1686-1693, 2016	YanHong Li
5	A Feathered Dinosaur Tail with Primitive Plumage Trapped in Mid-Cretaceous Amber	Current Biology, 26 (24), 2016, 3352 - 3360	Lida Xing
6	A Long-Lived Mononuclear Cyclopentadienyl Ruthenium Complex Grafted onto Anatase TiO2 for Efficient CO2 Photoreduction	Angew. Chem. Int. Ed., 128 (29), 2016, 8454 - 8458	Haowei Huang
7	A new technique to measure the differential XAFS spectrum	Chinese Physics C, 2016,4,131-135	吴敏
8	A One-dimensional Cd(II) Coordination Polymer Constructed from 1,4-Benzene-dicarboxylic Acid and 3-(2,6-Di(pyrazin-2-yl)pyridin-4-yl)-1H-indole: Synthesis, Structure and Photoluminescence	Chinese J. Struct. Chem., 35,1606-1614, 2016	Ling Xie
9	A Preliminary Study on Sinus Fungus Ball with MicroCT and X-Ray Fluorescence Technique	PLoS ONE, 11(3):e0148515(2016)	Zidong Jiang
10	A reactive-template strategy for high yield synthesis of N-doped graphene and its modification by introduction of cobalt species for significantly enhanced oxygen reduction reaction	Electrochimica Acta, 210, 2016, 328 - 336	Shuguang Wang
11	A three-dimensional mixed-valence Cu(II)/Cu(I) coordination polymer constructed from biphenyl-3,4',5-tricarboxylate and	Acta Cryst C, 72: 358-362, 2016	YaHui Liu

201	<u>6 年 北 京 同 步 福 射 装 置 年 报</u>		
Beijing	Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report	1	I
	1,4-bis(1H-imidazol-1-yl)benzene ligands		
12	A two-dimensional mixed-valence Cu(II)/Cu(I) coordination polymer constructed from 2-(pyridin-3-yl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate	Acta Cryst C, 72: 652-657, 2016	张丽阳
13	Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO2 Catalyst toward CO2 Methanation	J. Am. Chem. Soc., 2016, 138 (19), 6298 - 6305	Fei Wang
14	Air-stable and highly luminescent bismuth complex nanoparticles	J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 4899-4904	Dan-Dan Zhou
15	All-Carbon Ultrafast Supercapacitor by Integrating Multidimensional Nanocarbons	Small, 2016, 12(41): 5684-5691.	Changda Wang
16	Amorphous Vanadium Oxide/Molybdenum Oxide Hybrid with Three-Dimensional Ordered Hierarchically Porous Structure as a High-Performance Li-Ion Battery Anode	Chem. Mater., 2016, 28 (12), 4180 - 4190	Di Zhao
17	An algorithm for circular test and improved optical configuration by two-dimensional (2D) laser heterodyne interferometer	Rev. Sci. Instrum., 87 (09):095103-1, 2016	汤善治
18	An in situ resonant photoemission and x-ray absorption study of the BiFeO 3 thin film	Ceramics International, 2016, 42(9): 10624-10630.	Ablat A.
19	An isoindigo-bithiazole-based acceptor-acceptor copolymer for balanced ambipolar organic thin-film transistors	Science China-Chemistry, 59 (6), 679 - 683, 2016	Ping Li
20	An Unprecedented Two-Fold Nested Super-Polyrotaxane: Sulfate-Directed Hierarchical Polythreading Assembly of Uranyl Polyrotaxane Moieties	Chem. Eur. J., 22(32): 11329-11338, 2016	梅雷
21	An unusual 32-membered copper(II) metallomacrocube based on a Cu4O3X cubic core: photocatalytic, electrocatalytic, and magnetic properties	Chem. Commun., 52, 42944297, 2016	冯思思
22	Analytic signal extraction approach based on 2D Grating Interferometer and systematic comparison between 2D GI and 1D case	Journal of Instrumentation, 11,C03031,2016	Z. Ju
23	Angular signal radiography	OPTICS EXPRESS, 24(6):5829-45(2016)	Panyun Li
24	Anisotropic Charge-Carrier Transport in High-Mobility Donor– Acceptor Conjugated Polymer Semiconductor Films	ChemistryAn Asian Journal, 11(19), 2725 - 2729, 2016	Zhiyuan Zhao

		2010 千及川) 11 及北	又们心口水
25	Application of electrochemical depassivation in PRB systems to recovery Fe0 reactivity	Front. Environ. Sci. En., 2016, 10: 4.	Xin Lu
26	Application of Mythen detector: In-situ XRD study on the thermal expansion behavior of metal indium	SCIENCE CHINA-PHYSICS MECHANICS & ASTRONOMY, 59:677011, 2016	Rong Du
27	Approaching high charge carrier mobility by alkylating both donor and acceptor units at the optimized position in conjugated polymers	Polymer Chemistry, 7,4046, 2016	Dong Gao
28	Aquointermediate Assisted Highly Orientated Perovskite Thin Films toward Thermally Stable and Efficient Solar Cells	Advanced Energy Materials, 2016,1601433	Wenzhe Li
29	Aryl-fused tetrathianaphthalene (TTN) synthesis, structures, properties, and cocrystals with fullerenes	RSC Adv., 6, 79978, 2016	YanTao Sun
30	A-site ordered perovskite CaCu3Cu2Ir2O12-δ with square-planar and octahedral coordinated Cu ions	Chinese Physics B,2016, 25(2): 020701	Zhao Qing
31	Atomic packing in Fe-based metallic glasses	Acta Materialia, 102, 2016, 116 - 124	Q. Yu
32	ATP binding by the P-loop NTPase OsYchF1 (an unconventional G protein) contributes to biotic but not abiotic stress responses	PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA (PNAS), 2016, 1522966113	Ming-Yan Cheung
33	Behaviors of Zn2GeO4 under high pressure and high temperature	Chinese Physics B, 2016,25,076101	杨淑雯
34	Benzothiophene-flanked diketopyrrolopyrrole polymers: impact of isomeric frameworks on carrier mobilities	RSC Adv., 2016, 6, 83448	Jianyao Huang
35	Biaxial stretch-induced crystallization of poly(ethylen e terephthalate) above glass transitiontemperature: Th e necessary of chain mobility	POLYMER, 2016, 15 - 23	Zhang, Qianlei

201	6 年北京同步辐射装置年报		
36	Bioleaching of chalcopyrite by Acidianus manzaensis under different constant pH	Minerals Engineering, 2016, 98: 80-89.	Liu H.
37	Ca2O3Fe2.6S2: an antiferromagnetic Mott insulator at proximity to bad metal	JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER, 28, 145701, 2016	Han Zhang
38	Calibration of instrument and sample parameters for small angle X-ray scattering	INSTRUM SCI TECHNOL, 2016, 521 - 536	魏艳茹
39	Catalytic performance and mechanism of N-CoTi@CoTiO 3 catalysts for oxygen reduction reaction	Nano Energy, 2016: 134-143.	Li An
40	Cd-doping a facile approach for better thermoelectric transport properties of BiCuSeO oxyselenides	RSC Advances, 2016, 6(40): 33789-33797.	M. U. Farooq
41	Characterization of a quasi-sinusoidal transmission grating without membrane substrate in the 200–1500 eV photon energy regions	Journal of Modern Optics, 63, 261 - 268, 2016	Chuanke Wang
42	Characterizing Ni(II) hydration in aqueous solution using DFT and EXAFS	Journal of Molecular Modeling, 2016, 22:2	H. Y. Liu
43	Chemical and Biological Transformation of Nano- and Submicron-Sized Ferric Oxide Particles in the Central Nervous System	Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 16, 2016, 5553-5561(9)	汪冰
44	Chirality of Graphene Oxide-Humic Acid Sandwich Complex Induced by Twisted and Long-Range Ordered Nanostructure	Journal of Physical Chemistry C, 2016, 25789– 25795	Xiaoyan Zhou
45	Chromium immobilization by extra- and intraradical fungal structures of arbuscular mycorrhizal symbioses	Journal of Hazardous Materials, 316, 2016, 34 - 42	Songlin Wu
46	Chromium immobilization by extraradical mycelium of arbuscular mycorrhiza contributes to plant chromium tolerance	Environmental and Experimental Botany, 2016, 122, 10-18	Songlin Wu
47	Circular dichroism spectroscopy of membrane proteins	Chem. Soc. Rev., 2016,45, 4859	A. J. Miles
48	Colour-generating mechanism of copper-red porcelain from Changsha Kiln (A.D. 7th–10th century), China	Ceramics International, 42, 7, 2016, 8495 - 8500	Yuanqiu Li
49	Combined spectroscopic study on the growth mechanism of Diphosphine-stabilized Gold Nanoclusters	Journal of Physics: Conference Series, 2016,712,1	Jie Bao

Comparative metalloproteomic approaches for the investigation proteins involved in the toxicity of Metallomics, 8, 663--671, 50 Yunyun Li 2016 inorganic and organic forms of mercury in rice (Oryza sativa L.) roots Composition of organic sulfur in riverine and marine Organic Geochemistry, 51 sediments: Insights from sulfur stable isotopes and Zhu M X 2016, 99: 102-112. XANES spectroscopy Confined Crystallization Behaviors of Cross-linked CHINESE J POLYM SCI, Xian-jing 52 2016, 34,1039 - 1046 Gong **Comb-like Copolymers** Conjugated Donor--Acceptor Polymers Entailing Pechmann Dye-Derived Acceptor with Macromolecules, 2016, 49 53 Si-Fen Yang Siloxane-Terminated Side Chains Exhibiting Balanced (16), 5857 - 5865Ambipolar Semiconducting Behavior Conjugated Random Donor--Acceptor Copolymers of Vishnu [1] Benzothieno [3, 2-b] benzothiophene and Macromolecules, 2016, 49 54 Sukumaran Diketopyrrolopyrrole Units for High Performance (17), 6334 - 6342Nair **Polymeric Semiconductor Applications** Conjugated terpolymers synthesized by incorporating anthracene units into the backbones of the Polymer Chemistry, 2016, 7, Huajun Ju 55 6798 diketopyrrolopyrrole-based polymers as electron donors for photovoltaic cells Inorganic Chemistry, 2016, Consequences of ET and MMCT on Luminescence of Rui Shi 56 Ce3+-, Eu3+-, and Tb3+-doped LiYSiO4 55,7777-7786 Construction of multifunctional materials based on Tb3+and croconic acid, directed by K+cations: CrystEngComm, 2016, 57 YuQi Jia synthesis, structures, fluorescence, magnetic and 18(28): 5344-5352 ferroelectric behaviors Construction of Supramolecular Assemblies from Chemistry, an Asian journal, 58 Self-Organization of Amphiphilic Molecular Li Zhaohua 11, 2016, 2265 - 2270 Isomers **INSTRUMENTATION** Continuous Flow Time-Resolved Small Angle **SCIENCE &** 59 X-Ray Scattering and X-Ray Absorption 默广 TECHNOLOGY, 2016, Spectroscopy 537-546 Copper/Zinc-Directed Heterometallic Uranyl-Organic Polycatenating Frameworks: Synthesis, Inorg Chem, 55(20): 60 Ran Zhao 10125-10134, 2016 Characterization, and Anion-Dependent Structural Regulation Creation of near-infrared luminescent phosphors J. Mater. Chem. C, 4, 61 enabled by topotactic reduction of bismuth-activated Bo-Mei Liu 9489-9498, 2016 red-emitting crystals

201	<u>6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u>		
62	Crossed ferric oxide nanosheets supported cobalt oxide on 3-dimensional macroporous Ni foam substrate used for diesel soot elimination under self-capture contact mode	Nanoscale,2016,8, 5857-5864	Chunmei Cao
63	Crystal growth and optical characteristics of beryllium-free polyphosphate, KLa(PO3)4, a possible deep-ultraviolet nonlinear optical crystal	Scientific Reports, 2016, 6:25201	Pai Shan
64	Crystal structure of a membrane-bound l-amino acid deaminase from Proteus vulgaris	J Struct Biol, 195(3): 306-315, 2016	YingChen Ju
65	Crystal structure of CotA laccase complexed with 2,2-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) at a novel binding site	Acta Cryst F, 72: 328-335, 2016	刘忠川
66	Crystal structure, luminescence properties and energy transfer of Eu3+/Dy3+ doped GdNbTiO6 broad band excited phosphors	RSC Adv., 2016, 6, 50797	N. Liu
67	Crystal structures of the BsPif1 helicase reveal that a major movement of the 2B SH3 domain is required for DNA unwinding	Nucleic Acids Res., 44(6): 2949-2961, 2016	陈伟飞
68	Crystallization assisted microphase separation in all-conjugated phenylene-thiophene diblock copolymers	Polymer, 97 (2016) 238-246	Hua Yang
69	CuxCo1–xO Nanoparticles on Graphene Oxide as A Synergistic Catalyst for High-Efficiency Hydrolysis of Ammonia–Borane	Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 11950-11954	Kun Feng
70	Deepening Insights of Charge Transfer and Photophysics in a Novel Donor-Acceptor Cocrystal for Waveguide Couplers and Photonic Logic Computation	Adv Mater., 28(28): 5954-5962, 2016	WeiGang Zhu
71	Deformation-induced crystalline structure evolutions of isotactic poly-1-butene	COLLOID POLYM SCI., 2016, 294, 1983 - 1988	Huilong Guo
72	Demethylation of methylmercury in growing rice plants: An evidence of self-detoxification	Environmental Pollution, 210, 113-120, 2016	Xiaohan Xu
73	Design and property study of micro-slot optics	Optics Communications, 386, 14 - 21, 2016	王雨婷
74	Design of Time-Resolved Shifted Dual Transmission Grating Spectrometer for the X-Ray Spectrum Diagnostics	Plasma Science &Technology, 18, 781, 2016	WANG Baoqing
75	Desulphurization of high-sulfur coking coal by microwave irradiation assisted with alkali solution	XVIII International Coal Preparation Congress, 2016,41	Tao X

76	Determination of the high pressure phases of CaWO4 by CALYPSO and X-ray diffraction studies	physica status solidi (b), 2016, 253, 1947-1951	Li Wang
77	Development of Coconut Shell Activated Carbon with Sulfur Impregnation for Vapor Phase Mercury Remova	Journal of Chemical Engineering of Japan, 2016, 49(4): 385-389.	Hong Y G
78	Diazaisoindigo-Based Polymers with High-Performance Charge-Transport Properties: From Computational Screening to Experimental Characterization	Chemistry of Materials, 2016, 28 (7), 2209 - 2218	Jianyao Huang
79	Direct investigations of temperature related structure transitions in strained poly(butylene succinate) with SAXS and WAXS	COLLOID POLYM SCI., 2016, 294, 321 - 328	Wenyang Zhang
80	Direct investigations on strain-induced cold crystallization behavior and structure evolutions in amorphous poly (lactic acid) with SAXS and WAXS measurements	POLYMER, 2016, 111-121	Zhou Chengbo
81	Dislocation Reduction and Stress Relaxation of GaN and InGaN Multiple Quantum Wells with Improved Performance via Serpentine Channel Patterned Mask	ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (33), 21480 - 21489	Qingbin Ji
82	Distribution and geochemical speciation of soil mercury in Wanshan Hg mine: Effects of cultivation	Geoderma, 272,2016,32 - 38	Runsheng Yin
83	Domain-reorientation-induced polarization wake-up of PbTiO 3 based ferroelectric thin films	Ceramics International, 42 (2016) 19212 - 19217	Linxing Zhang
84	Dual Electrical - Behavior Regulation on Electrocatalysts Realizing Enhanced Electrochemical Water Oxidation	Advanced Materials, 28, 3326-3332, 2016	Kun Xu
85	Dual - Responsive Viscoelastic Lyotropic Liquid Crystal Fluids to Control the Diffusion of Hydrophilic and Hydrophobic Molecules	CHEMPHYSCHEM, 2016, 2079-2087	Wang, Dong
86	Earliest Onychophoran in Amber Reveals Gondwanan Migration Patterns	Current Biology, 26,2594-2601,2016	Ivo de Sena Oliveira
87	Effect of direct current pulses on mechanical and electrical properties of aged Cu-Cr-Zr alloys	MATERIALS & DESIGN, 92, 2016, 135 - 142	Wei Wang
88	Effect of high hydrostatic pressure on the supramolecular structure of corn starch with different amylose contents	INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES,	Yang Zhi

2016, 604-614

201	<u>6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u>		
89	Effect of low-temperature annealing on the structure and mechanical properties of Zr–Cu metallic glasses	Materials Science and Engineering: A, 2016, 673, 239-242	W. Zhao
90	Effect of traveling magnetic field on solute distribution and dendritic growth in unidirectionally solidifying Sn–50 wt%Pb alloy: An in situ observation	Journal of Crystal Growth, 450, 2016, 91-95	Fei Cao
91	Effects of Activation Atmospheres on Structure and Activity of Mo-based Catalyst for Synthesis of Higher Alcohols	Chinese Journal of Chemical Physics, 29, 467, 2016	Ji-long Zhou
92	Effects of Cr and Zr additions on microstructure and properties of Cu-Ni-Si alloys	MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING, 673, 2016, 378 - 390	Wei Wang
93	Effects of crystallite size on the structure and magnetism of ferrihydrite	ENVIRON SCI-NANO, 2016, 3, 190-202	Xiaoming Wang
94	Effects of nickel oxide impurities on the microstructure and electrical properties of a nickeleyttria-stabilized zirconia anode	International Journal of Hydrogen Energy, 41(2016) 10833-10843	Yong Guan
95	Efficient hydrogenation performance improvement of MoP and Ni2P catalysts by adjusting the electron distribution around Mo and Ni atoms	RSC Adv., 2016,6, 65081-65088	Mingyue Lu
96	Efficient Reduction of CO2 into Formic Acid on a Lead or Tin Electrode using an Ionic Liquid Catholyte Mixture	Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 9012 - 9016	朱庆宫
97	Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by a Single-Atom Implanted Metal–Organic Framework	Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 128, 14522-14526	Huabin Zhang
98	Elasticity Reinforcement in Propylene–Ethylene Random Copolymer Stretched at Elevated Temperature in Large Deformation Regime	Journal of Physical Chemistry C, 2016, 609-615	Zhao Jiayi
99	Electronic structure and room temperature ferromagnetism of C doped TiO <sub>2</sub>	Solid State Communications, 243, 7-11, 2016	阿布都
100	Electronic structure evolution of single bilayer Bi(111) film on 3D topological insulator Bi2SexTe3-x surfaces	Journal of Physics: Condensed Matter, 28, 255501, 2016	雷涛
101	Electronic structure of antimonene grown on Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> (111) and Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> substrates	Journal of Applied Physics, 119, 015302, 2016	雷涛

		2016 年度用户科技论:	文汇总目录
102	End-Capping Effect of Quinoxalino [2, 3-b'] porphyrin on Donor–Acceptor Copolymer and Improved Performance of Polymer Solar Cells	Macromolecules, 2016, 49 (10), 3723 - 3732	Liwei Wang
103	Energy Transfer and Visible Quantum Cutting in BaF2 co-doped with Gd3+, Eu3+ Phosphor synthesis via wet chemical method followed by Reactive Atmosphere Process	International Journal of Luminescence and applications, 6 (2) , 2016, 131 - 134	S. R. Jaiswal
104	Enhanced Thermoelectricity in High-Temperature β-Phase Copper(I) Selenides Embedded with Cu2Te Nanoclusters	ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 15196 - 15204	S. Butt
105	Enhancement of the Thermal Stability and Mechanical Hardness of Zr-Al-Co Amorphous Alloys by Ag Addition	Metallurgical and Materials Transactions A, 2016, 47, 2107-2111	Yongyong Wang
106	Evidence of polymorphic transformations of Sn under high pressure	中国物理 B, 2016, 25, 120702	敬秋民
107	Evolution of the germanium–oxygen coordination number in lithium–lead–germanate glasses	Journal of Non-Crystalline Solids, 437, 2016, 10 - 16	M. Rada
108	Exploring the coordination change of vanadium and structure transformation of metavanadate MgV2O6 under high pressure	Scientific Reports, 2016,6,38566.	Ruilian Tang
109	Extensional Flow - Induced Dynamic Phase Transitions in Isotactic Polypropylene	MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS, 2016, 1441-1445	Ju Jianzhu
110	Fabrication and ferromagnetism of Si–SiGe/MnGe core–shell nanopillars	Nanotechnology, 27 (2016) 405705 (8pp)	Liming Wang
111	Fabrication and Field Emission Property of Ordered Silicon Nanotip Array Based on Controllable Self-Assembly of Cesium Chloride	Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16, 1533-4880	张新帅
112	Fabrication and photosensitivity of CdS photoresistor on silica nanopillars substrate	Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 56, 217-221	J. Liu
113	Fabrication and Photovoltaic Effect of CdS/Silicon Nanopillars Heterojunction Solar Cell	Chemistry Select, 2016, 1,4901-4905	J. Liu
114	Fabrication of graphene-encapsulated Na3V2(PO4)3 as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries	RSC Advances, 2016, 6(49): 43591-43597	Shi Tao
115	Facet-Dependent Cr(VI) Adsorption of Hematite Nanocrystals	Environ. Sci. Technol., 2016, 50 (4), 1964 - 1972	Xiaopeng Huang

201	<u>6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u>		
Beijing	Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report Facile Synthesis of Hierarchical Cu2MoS4 Hollow Sphere/Reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Photocatalytic Performance	J. Phys. Chem. C, 2016, 120 (24), 13120 - 13125	汪冰
117	Facile synthesis of iron oxide coupled and doped titania nanocomposites: tuning of physicochemical and photocatalytic properties	RSC Adv., 2016, 6, 72791-72802	Ayyakannu Sundaram Ganeshraja
118	Fluorescence mutation and structural evolution of a $\pi$ -conjugated molecular crystal during phase transition	Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4, 1257-1262	Yuanxiang Xu
119	Fluorodiphenylethene-Containing DonorAcceptor Conjugated Copolymers with Noncovalent Conformational Locks for Efficient Polymer Field-Effect Transistors	Macromolecules, 2016, 49 (7), 2582 - 2591	Weifeng Zhang
120	Formation of large nanodomains in liquid solutions near the phase boundary	Chem. Commun., 2016,52, 14286-14289	康欣晨
121	Formation of stereocomplex in enantiomeric poly (lactide) s via recrystallization of homocrystals: An in-situ X-ray scattering study	EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 2016, 46-56	Yin Yongai
122	From the Volume-Filling Effect to the Stress-Bearing Network: The Reinforcement Mechanisms of Carbon Black Filler in Natural Rubber	Macromol. Mater. Eng., 2016, 301, 1390	Liang Chen
123	Fullerene-derivative PC61BM forms three types of phase-puremonolayer on the surface of Au(111),	Surface Science, 2016, 654, 8-13	Wenjie Li
124	Fullerenol Nanoparticles with Structural Activity Induce Variable Intracellular Actin Filament Morphologies	Journal of Biomedical Nanotechnology, 12, 2016, 1234-1244(11)	Jin Junjiang
125	Functionalized Nano-MoS2 with Peroxidase Catalytic and Near-Infrared Photothermal Activities for Safe and Synergetic Wound Antibacterial Applications	ACS Nano, 2016, 10 (12), 11000 - 11011	Wenyan Yin
126	Fungal biomineralization of montmorillonite and goethite to short-range-ordered minerals	Geochimica et Cosmochimica Acta, 191, 2016, 17 - 31	Huan Li
127	Gas sensor based on ZnO film/silica pillars	Materials Research Express, 3125701, 2016	J. Liu
128	Gauche–trans Conformational Equilibrium of Succinonitrile under High Pressure	The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(10), 5340-5346	Yuxiang Dai

		2016年度用户科技论:	文汇总目录
129	Genome-Wide Mapping of the Binding Sites and Structural Analysis of Kaposi's Sarcoma-Associated Herpesvirus Viral Interferon Regulatory Factor 2 Reveal that It Is a DNA-Binding Transcription Factor	J Virol, 2016, 90,1158-1168	胡海岱
130	Graphene encapsulated FexCoy nanocages derived from metal–organic frameworks as efficient activators for peroxymonosulfate	Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 7486-7494	Xuning Li
131	Grouped and Multistep Nanoheteroepitaxy: Toward High-Quality GaN on Quasi-Periodic Nano-Mask	ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8, 18208– 18214	Xiaohui Feng
132	HEPS-BPIX, a single photon counting pixel detector with ahigh frame rate for the HEPS project	NuclearInstrumentsandMeth odsinPhysicsResearchA, 835(2016)169 - 176	Wei Wei
133	Hexa-peri-hexabenzocoronene and diketopyrrolopyrrole based DA conjugated copolymers for organic field effect transistor and polymer solar cells	Organic Electronics, 38 (2016) 245-255	Chen Gao
134	Hierarchical Structures in a Main-Chain/Side-Chain Combined Liquid Crystalline Polymer with a Polynorbornene Backbone and Multi-Benzene Side-Chain Mesogens	MACROMOLECULES, 2016, 7238-7245	Hou Ping-Ping
135	Hierarchically Self-Assembled Amphiphilic Alternating Copolymer Brush Containing Side-Chain Cholesteryl Units	MACROMOLECULES, 2016, 5993-6000	Ping Jing
136	High Pressure Behavior of Hydrogen Storage Material Guanidinium Borohydride	The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(25), 13414-13420	Guangyu Qi
137	High pressure behaviour and elastic properties of a dense inorganic–organic framework	Dalton Transactions, 2016, 45, 4303-4308	Guoqiang Feng
138	High Pressure Structural Investigation of Benzoic Acid: Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction	The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(27), 14758-14766	Lei Kang
139	High pressure x-ray diffraction techniques with synchrotron radiation	Chinese Physics B, 2016, 25, 076106	刘景
140	High performance tetra-sulfonated poly(p-phenylene-c o-aryl ether ketone) membranes withmicroblock moiet ies for passive direct methanol fuel cells	JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 517,2016, 47 - 56	Jifu Zheng
141	Highly active water oxidation on nanostructured biomimetic calcium manganese oxide catalysts	J. Mater. Chem. A, 2016,4, 6585-6594	Feng Rong

201	6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报		
142	Highly coplanar bis(thiazol-2-yl)-diketopyrrolopyrrole based donor–acceptor copolymers for ambipolar field effect transistors	RSC Advances, 2016, 6, 78008	Dong Gao
143	Highly efficient electrochemical reduction of CO2 to CH4 in an ionic liquid using a metal-organic framework cathode	Chem. Sci., 2016, 7, 266-273	康欣晨
144	Highly luminescent and stable lyotropic liquid crystals based on a europium β-diketonate complex bridged by an ethylammonium cation	PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 2016, 27603-27612	Sijing Yi
145	Highly planar cross-conjugated alternating polymers with multiple conformational locks: synthesis, characterization and their field-effect properties	Journal of Materials Chemistry C, 4, 9266, 2016	Weifeng Zhang
146	Highly planar thieno [3, 2-b] thiophene-diketopyrrolopyrrole-containing polymers for organic field-effect transistors	RSC Advances, 2016, 6, 35394	Xiaotong Liu
147	Highly selective palladium-copper bimetallic electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO2 to CO	Nano Energy, 27, 2016, 35 - 43	Zhen Yin
148	Highly Tunable Selectivity for Syngas-Derived Alkenes over Zinc and Sodium-Modulated Fe5C2 Catalyst	Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 9902-9907	Peng Zhai
149	High-performance alloy model-based ternary small molecule solar cells	Nano Energy, 30 (2016) 276 - 282	Qiaoshi An
150	High-Performance Field-Effect Transistors Fabricated with DonorAcceptor Copolymers Containing SO Conformational Locks Supplied by Diethoxydithiophenethenes	Macromolecules, 2016, 49 (17), 6401 - 6410	Weifeng Zhang
151	High-pressure behavior of bromine confined in the one-dimensional channels of zeolite AlPO4-5 single crystals	The Journal of Chemical Physics, 2016, 145, 124319	Zhaodong Liu
152	High-Pressure Studies of 4-Acetamidobenzenesulfonyl Azide: Combined Raman Scattering, IR Absorption, and Synchrotron X-ray Diffraction Measurements	The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(46), 12015-12022	Junru Jiang
153	High-pressure, High-temperature Synthesis and Properties of the Monoclinic Phase of Y2O3	CHEM RES CHINESE U, 2016, 32, 545-548	ZHANG Qian
154	High-Pressure-Induced Planarity of the Molecular Arrangement in Maleic Anhydride	The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(33), 18503-18509	Yuxiang Dai
155	Host sensitization of Tb3þ through Gd3þ in Na3Gd (BO3)2: Tb3þ	Journal of Alloys and Compounds, 654 (2016) 441-444	Qiufeng Shi

How far away are accurate equations of state Matter and Radiation at 柳雷 determinations? Some issues on pressure scales and Extremes, 2016, 1(4), 224-236 non-hydrostaticity in diamond anvil cells

156

157	Hydrogenated Anatase TiO2 as Lithium-Ion Battery Anode: Size–Reactivity Correlation1	Appl. Mater. Inter, 2016, 8 (31), 20074 - 2008	Jing Zheng
158	Hypobaric Hypoxia Regulates Brain Iron Homeostasis in Rats	Journal of Cellular Biochemistry, 2016, doi: 10.1002/jcb.25822	Yan-Zhong Chang
159	Impact of sulfur (S) fertilization in paddy soils on copper (Cu) accumulation in rice (Oryza sativa L.) plants under flooding conditions	BIOL FERT SOILS, 2016, 52: 31-39.	Lijuan Sun
160	Implementation of ultrafast X-ray diffraction at the 1W2B wiggle beamline of BSRF	J SYNCHROTRON RADIAT, 2016, 23, 830-835	Da-Rui Sun
161	Implementing Metal-to-Ligand Charge Transfer in Organic Semiconductor for Improved Visible-Near-Infrared Photocatalysis	Adv. Mater., 2016, 28, 6959-6965	Yanrui Li
162	Importance of domain purity in semi-conducting polymer/insulating polymer blends transistors	Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2016, 54, 1760 - 1766	Guocheng Zhang
163	In situ growth of metallic 1T-WS2 nanoislands on single-walled carbon nanotube films for improved electrochemical performance	RSC Adv., 2016,6, 87919-87925	Qun He
164	In situ interactive characteristics of reactive minerals in soil colloids and soil carbon preservation differentially revealed by nanoscale secondary ion mass spectrometry and X-ray absorption fine structure spectroscopy	Biogeosciences Discussions, 2016:1-39	肖剑
165	In situ Raman and synchrotron X-ray diffraction study on crystallization of Choline chloride/Urea deep eutectic solvent under high pressure	Chemical Physics Letters, 2016, 661, 240-245	Chaosheng Yuan
166	In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Study of a Deformed Cu-Fe-P Alloy during Heating	Materials Science Forum, 850, 191-196, 2016	Wei Wang
167	In situ Integration of a Metallic 1T-MoS2/CdS Heterostructure as a Means to Promote Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution	2016, 8, 2614-2619	Qin Liu
168	Influence of water-dispersible colloids from organic manure on the mechanism of metal transport in historically contaminated soils: coupling colloid fractionation with high-energy synchrotron analysis	Journal of soils and sediments, 16: 349, 2016	Qi Lin

201	<u>6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u>		
Beijing	Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report	1	
169	In-situ investigation on the structural evolution of mesomorphic isotactic polypropylene in a continuous heating process	POLYMER, 2016, 133-143	Qianhong Jiang
170	In-situ SAXS study on PET/PMMT composites during tensile tests	CHINESE PHYSICS B, 2016, 25(1): 017802	Cheng Wei-Dong
171	In-situ synchrotron radiation SAXS study of structural deformation memory effect of the interfacial region in Al 2 O 3/LDPE composite film	Polymer Testing, 2016, 7-14	Lei Yao
172	Interactions between uranium(VI) and phosphopeptide: experimental and theoretical investigations	Dalton Trans., 2016,45, 14988-14997	Qunyan Wu
173	Intrinsically Conductive Perovskite Oxides with Enhanced Stability and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reactions	ACS Catal., 2016, 6 (11), 7865 - 7871	Xiaoming Ge
174	Investigation of hardening behavior in Xe ion-irradiated Zre1Nb	Journal of Nuclear Materials, 473 (2016) 256-263	Chunguang Yan
175	Investigation of local structural environments and room-temperature ferromagnetism in (Fe,Cu)-codoped In2O3 diluted magnetic oxide films	PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 2016, 18, 13701-13709	Yukai An
176	Investigation on species distribution and EXAFS structure of aqueous rubidium pentaborate solutions	Journal of Molecular Structure, 1109 (2016) 67-73	J.T. Miao
177	Investigation on the overlapping bands of syndiotactic polystyrene by using 2D-IR spectroscopy	JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, 2016, 98-102	Jiang, Qianhong
178	K-supported catalysts for diesel soot combustion: Making a balance between activity and stability	Catalysis Today, 2016, 264: 171-179.	Li Q.
179	Large-aperture prism-array lens for high-energy X-ray focusing	J. Synchrotron Rad., 2016, 23,1091-1096	张伟伟
180	Laser-heating-based active optics for synchrotron radiation applications	Opt. Lett., 41, 2815-2818, 2016	杨福桂
181	Lattice distortion and orbital hybridization in NdFeO3–PbTiO3 ferroelectric thin films	Dalton Transactions, 45, 1554, 2016	Hanqing Zhao
182	Layered Transition Metal Oxynitride Co3Mo2OxN6-x/C Catalyst for Oxygen Reduction Reaction	ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (43), 29536 - 29542	An L
-			

183	LayeredLi2RuO3–LiCoO2 compositeashigh-performancecathode materialsforlithium-ionbatteries	Materials Letters, 179(2016)34 - 37	Ling Ming Zhang
184	Li-Substituted Co-Free Layered P2/O3 Biphasic Na0.67Mn0.55Ni0.25Ti0.2–xLixO2 as High-Rate-Capability Cathode Materials for Sodium Ion Batteries	J. Phys. Chem. C, 2016, 120 (17), 9007 - 9016	Zhengyao Li
185	Loading actinides in multi-layered structures for nuclear waste treatment: the first case study of uranium capture with vanadium carbide Mxene	Appl. Mater. Inter, 2016, 8 (25), 16396 - 16403	Lin Wang
186	Loading the FeNiOOH cocatalyst on Pt-modified hematite nanostructures for efficient solar water oxidation	Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(15): 10453-10458	Jiujun Deng
187	Local Fine Structural Insight into Mechanism of Electrochemical Passivation of Titanium	ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(28): 18608-18619.	Wang L.
188	Local Structural Distortion Induced Uniaxial Negative Thermal Expansion in Nanosized Semimetal Bismuth	Adv. Sci., 2016, 3, 1600108	Qiang Li
189	Local structure study of the Ni nanoparticles embedded in SiO2 by ion implantation	Journal of Alloys and Compounds, 654 (2016) 176-179	Xiao-jian Zhang
190	Luminescence and energy transfer of Ce3b and Pr3b in LaBSiO5	Journal of Luminescence, 177(2016)178 - 183	Lei Zhou
191	Luminescence Mechanism and Thermal Stabilities of a White Silicate Phosphor for Multifunctional Applications	J. Am. Ceram. Soc., 1 - 9 (2016)	Qisheng Sun
192	Luminescence of Ce3+-Doped MB2Si2O8 (M = Sr, Ba): A Deeper Insight into the Effects of Electronic Structure and Stokes Shift	Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120, 569 –580	Qi Peng
193	Luminescence properties and energy transfer studies of color tunable Tb3p-doped RE1/3Zr2(PO4)3 (RE ¼ Y, La, Gd and Lu)	Journal of Alloys and Compounds, 685 (2016) 841-847	Jiao Wang
194	M8L12 cubic cages with all facial $\Delta$ or facial $\Lambda$ configuration_ effects of surface anions	Chem. Commun., 52, 5981, 2016	Jing Yang
195	Magnetic Fe3O4 nanoparticle catalyzed chemiluminescence for detection of nitric oxide in living cells	Anal Bioanal Chem., 2016, 408:5479 - 5488	Huiliang Wang
196	Measurement of core levels and band offsets at the interface of TO/Hg <sub>3</sub> In <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> (110) heterojunctions by Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy	Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 207, 24-28,	Yepeng Li

## 2016年北京同步辐射装置年报

Derjing	Synchronon Radiadon Facility 2013 Annual Report	2016	
197	Measurement of d-spacing of crystalline samples with SAXS	Measurement, 2016, 473-479	Wei Yanru
198	Measurement of protein size in concentrated solutions by small angle X - ray scattering	PROTEIN SCIENCE, 2016, 1385-1389	Liu Jun
199	Mechanism of the allosteric regulation of Streptococcus mutans 2'-deoxycytidylate deaminase	Acta Cryst D, 72:883-891, 2016	李艳华
200	Mechanisms and Applications of the Synthesized Fusiform Aragonite for the Removal of High Concentration of Phosphate	Water, Air, & Soil Pollution, 2016, 227(2): 1-11.	Xu N.
201	Mechanisms on the morphology variation of hematite crystals by Al substitution: The modification of Fe and O reticular densities	Sci Rep., 2016; 6: 35960	Wei Li
202	Mechanistic Insights into the Shear-Induced β- Form Crystal Formation of iPP	MACROMOL CHEM PHYS, 2016, 217, 1354– 1360	Baojing Luo
203	Mechanized azobenzene-functionalized zirconium metal-organic framework for on-command cargo release	Sci. Adv., 2 : e1600480, 2016	孟详士
204	Metal–Insulator Transition Induced by Oxygen Vacancies from Electrochemical Reaction in Ionic Liquid-Gated Manganite Films	Advanced Materials Interfaces, 2016, 2(17), 1500407	Chen Ge
205	Metal–Organic Framework for Emulsifying Carbon Dioxide and Water	Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 11372-11376	Chengcheng Liu
206	Micellization of long-chain ionic liquids in deep eutectic solvents	SOFT MATTER, 2016, 12, 5297-5303	Xiuniang Tan
207	Microbial reduction of uranium (VI) by Bacillus sp. dwc-2: A macroscopic and spectroscopic study	Journal of Environmental Sciences, 2016, http://dx.doi.org/10.1016/j.je s.2016.01.030	Xiaolong Li
208	Micro-stress dominant displacive reconstructive transition in lithium aluminate	Applied Physics Letters, 2016, 109, 071903	Qiwei Hu
209	Mitochondrial ferritin protects the murine myocardium from acute exhaustive exercise injury	Cell Death and Disease, 7, e2475	Wenyue Wu
210	Modeling of gas transport with electrochemical reaction in nickel-yttria-stabilized zirconia anode during thermal cycling by Lattice Boltzmann method	Journal of Power Sources, 327(2016) 127-134	Pengfei Guo

2016年度用户科技论文汇总目录 Molecular Orientation and Phase Separation by Macromolecules, 2016, 49 211 Controlling Chain Segment and Molecule Movement Rui Zhang (18), 6987 - 6996 in P3HT/N2200 Blends Monodisperse macromolecules based on Journal of Materials 212 benzodithiophene and diketopyrrolopyrrole with Jiayu Wang Chemistry C, 4, 3781, 2016 strong NIR absorption and high mobility MoS2 Nanosheets with Widened Interlayer Spacing Advanced Functional 213 for High - Efficiency Removal of Mercury in Aquatic Materials, 26 (30), 5542 -Kelong Ai Systems 5549 Mummified precocial bird wings in mid-Cretaceous Nature Communications, 214 Lida Xing Burmese amber 7:12089 (2016) N codoping induced room temperature ferromagnetic JOURNAL OF ALLOYS 215 enhancement in (Fe, N)-codoped In2O3 films by AND COMPOUNDS, 689. Dandan Cao experimental and computational insights 2016, 575 - 580 Nanocrystalline iron-boron catalysts for Journal of Catalysis, 216 low-temperature CO hydrogenation: Selective liquid Ke Xu 339,2016, 102 - 110 fuel production and structure-activity correlation Nanoscale heterogeneity in thermoelectrics: the Physical Chemistry 217 occurrence of phase separation in Fe-doped Ca 3 Co 4 Chemical Physics, 2016. Xu W. 09 18(21): 14580-14587. Nanosize effects assisted synthesis of the high Nanoscale, 2016, 8, 218 Quanjun Li pressure metastable phase in ZrO2 2412-2417 Naphthodithieno [3, 2-b] thiophene-based donor-acceptor copolymers: Synthesis, Dyes and Pigments, 131 Weifeng 219 (2016) 1-8 characterization, and their photovoltaic and charge Zhang transport properties New Insight into the Local Structure of Hydrous Ferric Arsenate Using Full-Potential Multiple Environ. Sci. Technol., 2016, Shaofeng 220 50 (22), 12114 - 12121 Scattering Analysis, Density Functional Theory Wang Calculations, and Vibrational Spectroscopy New strategies for submicron characterization the carbon binding of reactive minerals in long-term Biogeosciences, 13, 221 Jian Xiao contrasting fertilized soils: implications for soil carbon 3607-3618, 2016 storage MICROSCOPY Nondestructive Estimation of Growth Year in Ginseng CHUNSONG **RESEARCH AND** 222 Cultivars Using the Means of Mathematical Modeling TECHNIQUE, CHENG on the Basis of Allometry 79:98-105(2016)

201	<u>6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u>		
Beijing	Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report	1	
223	Note: Optimal choice of the reflector by phase analysis for heterodyne interferometric roll angle measurement	Rev. Sci. Instrum., 87 (02) :026101-1, 2016	汤善治
224	Novel hydrophilic-hydrophobic block copolymer based on cardo poly (arylene ether sulfone)s with bis-quaternary ammonium moieties for anion exchange membranes	JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 518, 2016, 31 - 39	Xue Dong
225	Novel Uranyl Coordination Polymers Based on Quinoline-Containing Dicarboxylate by Altering Auxiliary Ligands: From 1D Chain to 3D Framework	Cryst. Growth Des., 16, 4886 -4896, 2016	胡孔球
226	Observation of selective surface element substitution in FeTe0.5Se0.5 superconductor thin film exposed to ambient air by synchrotron radiation spectroscopy	Chinese Physics B, 25, 097402, 2016	Nian Zhang
227	Observation of van Hove Singularities in Twisted Sili cene Multilayers	ACS Cent. Sci., 2, 517 (2016)	Zhi Li
228	Optical and magnetooptical properties of terbium–scandium–aluminum and terbium-containing (gallatesandaluminates) garnets	Journal of luminescence, 176(2016)86 - 94	UygunV.Valie v
229	Optimized domain size and enlarged D/A interface by tuning intermolecular interaction in all-polymer ternary solar cells	Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2016, 54, 1811 - 1819	Rui Zhang
230	Origin of thermal depolarization in piezoelectric ceramics	Scripta Materialia, 115 (2016) 14 - 18	Qingwei Liao
231	Overcoming the Problem of Electrical Contact to Solar Cells Fabricated using Selective-Area Silicon Nanopillarsby Cesium Chloride Self-Assembly Lithography as Antireflective Layer	Energy Technology, 4, 298-303, 2016	J. Liu,
232	Oxide Defect Engineering Enables to Couple Solar Energy into Oxygen Activation	Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(28): 8928-8935.	Ning Zhang
233	Oxide - Modified Nickel Photocatalyst for the Production of Hydrocarbons in Visible Light	Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 4215-4219	Yufei Zhao
234	Oxidizing Impact Induced by Mackinawite (FeS) Nanoparticles at Oxic Conditions due to Production of Hydroxyl Radicals	Environ. Sci. Technol., 2016, 50 (21), 11646 - 11653	Dong Cheng
235	Oxygen vacancies on nanosized ceria govern the NOx storage capacity of NSR catalysts	Catal. Sci. Technol., 2016,6,3950-3962	Yan Zhang
236	Oxyhydroxide Nanosheets with Highly Efficient Electron–Hole Pair Separation for Hydrogen	ANGEW CHEM INT EDIT., 2016, 128, 2177-2181	Junheng Huang

	Evolution		
237	Partial-surface-passivation strategy for transition-metal-based copper-gold nanocage	Chem. Commun., 2016, 52, 6617-6620	Shoujie Liu
238	Phase transformation and fluorescent enhancement of ErF3 at high pressure	Solid State Communications, 2016, 242, 30-35	Wentao Li
239	Phase transition and thermal depolarization of double perovskite modified low sintering temperature PbTiO 3 piezoelectric ceramics	Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016) 925 - 929	Haining Huang
240	Phase transition induced strain in ZnO under high pressure	Scientific Reports, 2016, 6, 24958	Xiaozhi Yan
241	Phase transition of solid bismuth under high pressure	Chinese Physics B, 2016, 25, 108103	陈海燕
242	Polymer precursor synthesis of TaC–SiC ultrahigh temperature ceramic nanocomposites	RSC Adv., 2016,6, 88770-88776	Yan Lu
243	Polyoxometalate Cluster-Incorporated Metal-Organic Framework Hierarchical Nanotubes	Small, 2016, 12, 2982-2990	Xiaobin Xu
244	Precise size control of sub-10 nm structures of cholesteryl-containing mesogen-jacketed liquid crystalline polymers	POLYMER, 2016, 1-9	Zhen-Yu Zhang
245	Preliminary research on dual-energy X-ray phase-contrast imaging	Chinese Physics C, 40(4) 048201,(2016)	Hua-Jie Han
246	Pressure-driven semiconducting-semimetallic transition in SnSe	Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18, 5012-5018	Jiejuan Yan
247	Pressure-Induced Amorphization of Strontium Azide	The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(23), 12423-12428	Hongyang Zhu
248	Pressure-induced electron phase transitions of α-As2Te3	Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685, 551-558	Yuhang Zhang
249	Pressure-induced metallization and amorphization in VO 2 (A) nanorods	Physical Review B, 2016, 93, 184109	Benyuan Cheng
250	Pressure-Induced Metallization and Electrical Phase Diagram for Polycrystalline CaB6 under High Pressure and Low Temperature	Chinese Physics Letters,2016,33,086201	杨洁
251	Pressure-induced phase transformations of PbCO3 by	High Pressure Research,	Jing Gao

201	6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报		
Beijing	Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report	1	
	X-ray diffraction and Raman spectroscopy	2016, 36, 1-15	
	Pressure-Induced Structural and Optical Properties of	The Journal of Physical	
252	Organometal Halide Perovskite-Based	Chemistry Letters, 2016,	Lingrui Wang
	Formamidinium Lead Bromide	7(13), 2556-2562	
253	Pressure-induced structural transformation of CaC2	The Journal of Chemical	Lu Wang
		Physics, 2016, 144, 194506	
	Pyrolysis Treatment of Chromite Ore Processing	Environ. Sci. Technol., 2016,	
254	Residue by Biomass: Cellulose Pyrolysis and Cr(VI)	50 (6), 3111 - 3118	Da-lei Zhang
	Reduction Behavior		
255	Quantitative chemical relations at pseudo-equilibrium	RSC Advances, 2016,	Zhang O
	in amorphous calcium phosphate formation	6(104): 102710-102723	g <
		Nanomedicine:	
256	Quantum dots-hemin: Preparation and application in	Nanotechnology, Biology,	Lina Geng
250	the absorption of heme iron	and Medicine, 12,	Linu Geng
		1747-1755, 2016	
	Quasi Free	Science Advances	
257	Standing Epitaxial Silicene on Ag(111) by Oxygen Int	2 = 1600067 = 2016	DU YI
	ercalation	2, 01000007, 2010	
	Reactive Oxygen Species Function to Mediate the Fe		
258	Deficiency Response in an Fe-Efficient Apple	Frontiers in Plant Science, 7,	Chaobua Sun
238	Genotype: An Early Response Mechanism for	1726, 2016	Chaoliua Suli
	Enhancing Reactive Oxyge Production		
250	Reconstruction of porous media using ISOMAP-based	STOCH ENV RES RISK A,	Ting Theng
237	MPS	(2016)30:395-412	
260	Redox Reactions between Mn(II) and Hexagonal	Environ. Sci. Technol., 2016,	Huiyan Zhao
	Birnessite Change Its Layer Symmetry	50 (4), 1/50 - 1/58	
	Relation between morphology and performance		
	parameters of poly (3-hexylthiophene):	Organic Electronics, 28	
261	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester photovoltaic	(2016) 189-196	Xiuxiu Zhao
	devices		
	Remarkably efficient CoGa catalyst with uniformly		
262	dispersed and trapped structure for ethanol and higher	Journal of Catalysis, 340,	Xun Ning
	alcohol synthesis from syngas	2016, 236 - 247	8
	Descent Undete: Starin and composition officets on	ADI Motoriola 4, 040701	
263	Research Opdate: Strain and composition effects on	APL Materials 4, 040701	Liming Wang
	renomagneusm of Milo. 05Ge0. 95 quantum dots	(2010)	
	Retention Mechanisms of Citric Acid in Ternary	Scientific Reports, 2016: 6:	
264	Kaolinite-Fe(III)-Citrate Acid Systems Using Fe	26127.	Jianjun Yang
	K-edge EXAFS and L3,2-edge XANES Spectroscopy		

265	Revealing the Effect of Additives with Different Solubility on the Morphology and the Donor Crystalline Structures of Organic Solar Cells	ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (28), 18231 - 18237	Jiao Zhao
266	Reversible polyamorphic transitions in Ce65.5A110Cu22.5Co2metallic glass	Materials Letters, 2016, 162, 203-206	Yongyong Wang
267	Role of Ru Oxidation Degree for Catalytic Activity in Bimetallic Pt/Ru Nanoparticles	J. Phys. Chem. C, 2016, 120 (12), 6569 - 6576	Huanhuan Wang
268	Role of vacancy-type defects in magnetism of GaMnN	中国物理 B: 英文版, 25, 2016, 067503	Haiying Xing
269	Room-Temperature, Hydrochloride-Assisted, One-Step Deposition for Highly Efficient and Air-Stable Perovskite Solar Cells	Adv. Mater., 2016, 28, 8309-8314	Jinlong Pan
270	Ru-B/MIL-53 (Al x Cr 1) 催化剂在苯部分加氢反应 中的催化性能	Acta Chim. Sinica, 2016, 74, 503-512	窦镕飞
271	Ru-Cluster-Modified Ni Surface Defects toward Selective Bond Breaking between C–O and C–C	Chem. Mater., 2016, 28 (13), 4751 - 4761	Hao Chen
272	Selective catalytic reduction of NOx with H2 over WO3 promoted Pt/TiO2 catalyst	Applied Catalysis B: Environmental, 188, 2016, 189 - 197	Zhiming Liu
273	Self-assembly of alkynylplatinum(II) terpyridine amphiphiles into nanostructures via steric control and metal–metal interactions	PNAS, 2016, 2845 - 2850	Sammual Yu-Lut Leung
274	Self-Assembly of n-Shaped Rod–Coil Molecules into Thermoresponsive Nanoassemblies: Construction of Reversible Helical Nanofibers in Aqueous Environment	MACROMOLECULES, 2016, 5912-5920	Yang Yuntian
275	Self-metathesis of 1-butene to propene over SBA-15-supported WO3	Catal. Sci. Technol., 2016,6, 5515-5525	Gang Chen
276	Self-organizing p-quinquephenyl building blocks incorporating lateral hydroxyl and methoxyl groups into supramolecular nano-assemblies	SOFT MATTER, 2016, 3860-3867	Lu Zhaoyang,
277	SemiconductiveNanotube Array Constructed from Giant [PbII18I54(I2)9] Wheel Clusters	Angew. Chem. Int. Ed., 55, 514 - 518, 2016	王观娥
278	Significant Improvement of Semiconducting Performance of the DiketopyrrolopyrroleQuaterthiophene Conjugated Polymer through Side-Chain Engineering via Hydrogen-Bonding	Journal of the American Chemical Society, 2016, 138 (1), 173 - 185	Jingjing Yao
279	Single-atom and small-cluster Pt induced by Sn (IV) sites confined in an LDH lattice for catalytic reforming	Journal of Catalysis, 341,2016, 44 - 54	Yanru Zhu

#### Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report Inorganic Chemistry, 2016, Site Occupancies, Luminescence, and Thermometric 280 Weijie Zhou Properties of LiY9(SiO4)6O2:Ce3+ Phosphors 55, 10415-10424 Solvent-induced desorption of alkanethiol ligands Phys. Chem. Chem. Phys., Yuanyuan 281 2016, 18, 15927-15933 from Au nanoparticles Huang Speciation change and redistribution of arsenic in soil Journal of Hazardous 282 Xu L Materials, 2016: 538-546 under anaerobic microbial activities. Spectral Properties and Energy Transfer of a Potential Chemistry of Materials, 283 Lei Zhou Solar Energy Converter 2016, 28, 2834-2843 Journal of Physical Spectroscopy and Luminescence Dynamics of Ce3+ 284 Chemistry C, 2016, 120, Rui Shi and Sm3+ in LiYSiO4 4529-4537 Spontaneous Formation of Advanced Materials, 28, 285 a Superconductor-Topological Insulator-Normal Meta Yuqi Wang 5013-5017, 2016 1 Layered Heterostructure Strain and temperature dependence of deformation 286 mechanism of lamellar stacks in HDPE and its Xueyu Li POLYMER, 2016, 264-275 guidance on microporous membrane preparation Structural and functional analysis of an anchorless Proceedings of the National Abednego 287 fibronectin-binding protein FBPS from Gram-positive Academy of Sciences, 2016, Moki Musyoki bacterium Streptococcus suis 1608406113 Structural basis for the interaction of BamB with the Acta Cryst D, 2016, 288 陈臻 POTRA3-4 domains of BamA 72:236-244 Structural basis of Dscam1 homodimerization\_ Sci. Adv., 2016, 2 : 289 ShuAng Li e1501118 Insights into context constraint for protein recognition Structural Basis of Reversible Phosphorylation by Plant Physiology, 2016, 170, 290 Maize Pyruvate Orthophosphate Dikinase Regulatory Lun Jiang 732-741 Protein Structural basis of viral RNA-dependent RNA Proc Natl Acad Sci, 2016, 291 Bo Shu polymerase catalysis and translocation 113(28): E4005-4014 Structural biology of the arterivirus nsp11 J Virol, 2016, doi: ManFeng 292 endoribonucleases 10.1128/JVI.01309-16 Zhang **Biochemical and Biophysical** Structural characterizations of phage antitoxin Dmd 293 Research Communications, Yong Wei and its interactions with bacterial toxin RnIA 472, 2016, 592 - 597 Structural insights into the inhibition mechanism of Mol Microbiol, 2016, 101(5): 294 Hua Wan bacterial toxin LsoA by bacteriophage antitoxin Dmd 757-769 PLoS One, 2016, 11(10): Structural Insights into the Methylation of C1402 in 295 赵墨晗 16S rRNA by Methyltransferase RsmI e0163816 Journal of Physics: Structural phase transitions in ionic conductor Bi2O3 296 Yingcai Zhu Conference Series, 712 by temperature dependent XPD and XAS

2016 年北京同步辐射装置年报

		<u>2016 年 度 用 户 科 技 论 〕</u>	文汇总目录
		(2016) 012132	
297	Structural Phase Transitions of ZnTe under High Pressure Using Experiments and Calculations	Chinese Physics Letters, 2016, 33(9), 096104	程虎
298	Structural Transitions in Solution-Cast Films of a New AABB Type Thiophene Copolymer	MACROMOLECULES, 2016, 8653 - 8660	Haiming Chen
299	Structural Transitions Induced by Ion Irradiation in V2AIC and Cr2AIC	Journal of the American Ceramic Society, 99 [5] 1769 - 1777 (2016)	Chenxu Wang
300	Structurally Well-Defined Au@Cu2- x S Core-Shell Nanocrystals for Improved Cancer Treatment Based on Enhanced Photothermal Efficiency	Adv. Mater., 2016, 28, 3094-3101	M Ji
301	Structure alterations in Al-Y-based metallic glasses with La and Ni addition	J. Appl. Phys., 119, 114904 (2016)	X. M. Shi
302	Structure analysis of bimetallic Co–Au nanoparticles formed by sequential ion implantation	Applied Surface Science, 378, 2016, 191 - 195	Hua-jian Chen
303	Structure Evolution of Ordered Mesoporous Carbons Induced by Water Content of Mixed Solvents Water/Ethanol	Nanoscale Research Letters, 2016, 11:361	Peng Li
304	Structure of Main Protease from Human Coronavirus NL63: Insights for Wide Spectrum Anti-Coronavirus Drug Design	Scientific reports, 2016, 6: 22677	Fenghua Wang
305	Study of silicon pixel sensor for synchrotron radiation detection	Chinese Physics C, 40, 2016, 036001	Zhen-Jie Li
306	Study of the line intensity in the optical and magnetooptical spectra in holmium-containing paramagnetic garnets	Optical Materials, 51 (2016) 42 - 49	Uygun V. Valiev
307	Study on the Solidification of Sn-Pb Alloy under Direct Current Field by Synchrotron X-Ray Radiography	Materials Science Forum, 850, 186-190,2016	Fen Fen Yang
308	Sub-500 nm hard x ray focusing by compound long kinoform lenses	Applied Optics, 55(1):38-41,2016	KELIANG LIAO
309	Successive disorder to disorder phase transitions in ionic liquid [HMIM][BF4] under high pressure	Journal of Molecular Structure, 2016, 1106, 70-75	朱祥
310	Sulfur speciation in marine sediments impacted by gas emissions in the northern part of the South China Sea	Marine and Petroleum Geology, 2016, 73: 181-187.	Zheng G

201	<u>6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u>		
Beijing	Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report	1	
311	Sulfur Speciation in the Surface Sediments of Lakes from Different Regions, China: Characterization by S K-Edge XANES Spectroscopy	Journal of Chemistry, 2016: 1-9.	Jingfu Wang
312	Sulphur speciation and availability in long - term fertilized soil: evidence from chemical fractionation and SK - edge XANES spectroscopy	European Journal of Soil Science,2016, 67(5): 666-675.	Xu C
313	Superbroad near-infrared photoluminescence covering the second biological window achieved by bismuth-doped oxygen-deficient gadolinium oxide	RSC Advances, 6, 78396-78402, 2016	Kai Zhang
314	Synchrotron radiation (SR) diffraction enhanced imaging (DEI) of chronic glomerulonephritis (CGN) mode	Journal of X-Ray Science and Technology, 24(2016) 145-159	Xia Chen-Chen
315	Synchrotron VUV-UV and positron lifetime spectroscopy study of vacancy-type defects in reactor neutron-irradiated MgO·nAl2O3 (n = 2)	Cogent Physics, 2016, 3: 1133481	Abu Zayed Mohammad Saliqur Rahman
316	Synergetic effect of Ni and Co in Ni–Co/SBA-15-CD catalysts and their catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane to syngas	Catal. Sci. Technol., 2016,6, 5631-5646	Hao Wu
317	Synergistic effect between Pd and Re on Pd–Re/SBA-15 catalysts and their catalytic behavior in glycerol hydrogenolysis	RSC Adv., 2016,6, 38680-38689	Yuming Li
318	Synergistic effects of water addition and step heating on the formation of solution-processed zinc tin oxide thin films: towards high-mobility polycrystalline transistors	Nanotechnology, 27, 2016, 465204	Genmao Huang
319	Synergistically Optimizing Electrical and Thermal Transport Properties of BiCuSeO via a Dual-Doping Approach	Advanced Energy Materials, 2016, 9, 1502423-1502431	Liu Y.
320	Synthesis and Characterization of New Liquid Crystalline Thermoplastic Elastomers Containing Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers	MACROMOLECULES, 2016, 3318-3327	Zhang, Zhen-Yu
321	Synthesis and Detection the Thermal Expansion of CdSe Quantum Dots from Room Temperature to 700°C	Journal of Nano Research, 35, 11-20, 2016	Ziyan Zhao
322	Synthesis of Co–Sn intermetallic nanocatalysts toward selective hydrogenation of citral	J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 12825-12832	Junyao Zhou

323	Synthesis of hierarchical mesoporous prussian blue analogues in ionic liquid/water/MgCl2 and application in electrochemical reduction of CO2	Green Chem., 2016, 18, 1869-1873.	康欣晨
324	Synthesis of hierarchical porous β-FeOOH catalysts in Ionic liquid/water/CH2Cl2 ionogels	Chem. Commun., 2016, 52, 4687-4690	康欣晨
325	Synthesis of supported ultrafine non-noble subnanometer-scale metal particles derived from metal-organic frameworks as highly efficient heterogeneous catalysts	Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 1080-1084	康欣晨
326	Synthesis, Structural Characterization, and Field-Effect Transistor Properties of n-Channel Semiconducting Polymers Containing Five-Membered Heterocyclic Acceptors: Superiority of Thiadiazole Compared with Oxadiazole	ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (48), 33051 - 33059	Huajie Chen
327	Tailored mesoporous copper/ceria catalysts for the selective hydrogenolysis of biomass-derived glycerol and sugar alcohols	Green Chem., 2016,18, 782-791	Shanhui Zhu
328	Temperature-dependent polarization characteristics in Al0. 25Ga0. 75N/AlN/GaN heterostructure	Applied Physics Letters, 108, 063503, 2016	Yong Xiang
329	Temperature-driven directional coalescence of silver nanoparticles	JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION, 2016, 23, 718-728	闫石
330	The adjustment of bandgap and coplanarity of diketopyrrolopyrrole-based copolymers through fine-tuning of the conjugated backbones and applications in thin film field effect transistors	Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4, 9359	Jibin Sun
331	The closed pores of tectonically deformed coal studied by small-angle X-ray scattering and liquid nitrogen adsorption	MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 2016, 245-252	Pan Jienan
332	The effect of microbial sulfidogenesis on the stability of As–Fe coprecipitate with low Fe/As molar ratio under anaerobic conditions	Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(8): 7267-7277.	Wang S.
333	The fate of arsenic adsorbed on iron oxides in the presence of arsenite-oxidizing bacteria	Chemosphere, 151, 2016, 108 - 115	Zhennan Zhang
334	The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering	Intermetallics, 2016, 70, 82-87	P.F. Yu

201	<u>6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u>		
Beijing	Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report		1
335	The Influence of Oxygen Vacancies on Luminescence Properties of Na3LuSi3O9:Ce3+	Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120, 18741–18747	Jianbang Zhou
336	The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene	Scientific Reports, 2016, 6:32968	Wang Zhen
337	The Origin of Oxygen Vacancies Controlling La <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub> Electronic and Magnetic Properties	Advanced Materials Interfaces, 2016, 3, 1500753	Haizhong Guo
338	The potential of Cu - SAPO - 44 in selective catalytic reduction of NOx with NH3	ChemCatChem., 8, 2016, 3740 - 3745	Ying Xin
339	The pressure-induced metallization of monoclinic vanadium dioxide	RSC Advances, 2016, 6, 104949-104954	Huafang Zhang
340	The role of biogenic Fe-Mn oxides formed in situ for arsenic oxidation and adsorption in aquatic ecosystems	Water Research, 98, 2016, 119 - 127	Yaohui Bai
341	The silicon solar cell with selective nanoscrew pillars fabricated by Cesium Chloride self-assembly lithography and dry etching	Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16, 7515-7520	J. Liu
342	The stability of B6 octahedron in BaB6 under high pressure	RSC Advances, 2016, 6, 18077-18081	李鑫
343	The structural basis of chicken, swine and bovine CD8alphaalpha dimers provides insight into the co-evolution with MHC I in endotherm species	Sci Rep., 2016, 6: 24788.	刘彦杰
344	The templated synthesis of a unique type of tetra-nuclear uranyl-mediated two-fold interpenetrating uranyl–organic framework	Chem. Commun., 2016, 52, 1641—1644	安树文
345	The three-dimensional elemental distribution based on the surface topography by confocal 3D-XRF analysis	Applied Physics A, 2016, 122(9): 856	Longtao Yi
346	Thermal equation of state of natural tourmaline at high pressure and temperature	Physics and Chemistry of Minerals, 2016, 43, 315-326	许金贵
347	Thermal Expansion Anomaly in TTB Ferroelectrics: The Interplay between Framework Structure and Electric Polarization	Inorg. Chem., 2016, 55 (16), 8130 - 8139	Kun Lin
348	Thermal strain-induced cold crystallization of amorphous poly (lactic acid)	CRYSTENGCOMM., 2016, 3237-3246	Zhou Chengbo

		2010年度用厂件议比	又仁心曰氺
349	Thermoelastic properties of grossular–andradite solid solution at high pressures and temperatures	Physics and Chemistry of Minerals, (2016). doi:10.1007/s00269-016-084 3-4	范大伟
350	Thiazole-Flanked Diketopyrrolopyrrole Polymeric Semiconductors for Ambipolar Field-Effect Transistors with Balanced Carrier Mobilities	ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (50), 34725 - 34734	Zhihui Chen
351	Thieno [3, 4-c] Pyrrole-4, 6-Dione and Dithiophene-Based Conjugated Polymer for Organic Field Effect Transistors: High Mobility Induced by Synergic Effect of H-Bond and Vinyl Linkage	Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37(16), 1357 – 1363	Wanmei Qing
352	Toward a Unified Identification of Ti Location in the MFI Framework of High-Ti-Loaded TS-1: Combined EXAFS, XANES, and DFT Study	Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120 (36), 20114 - 20124	Juncai Dong
353	Tracking Co(I) Intermediate in Operando in Photocatalytic Hydrogen Evolution by X-ray Transient Absorption Spectroscopy and DFT Calculation	Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7, 5253–5258	Zhi-Jun Li, Fei Zhan
354	Transportation and transformation of mercury in a calcine profile in the Wanshan Mercury Mine, SW China	Environmental Pollution, 219, 2016, 976 - 981	Runsheng Yin
355	Tunable electronic structures in wrinkled two-dimensional transition-metal-trichalcogenide (TMT) HfTe3 films	Advanced Electronic Materials, 2016, 2(12), 1600324	Yuqi Wang
356	Tuning ultrafine manganese oxide nanowire synthesis seeded by Si particles and its superior Li storage behaviors	NPG Asia Materials, 8, e255, 2016	Hang Wei
357	Two Dynamic ABW-Type Metal Organic Frameworks Built of Pentacarboxylate and Zn2+as Photoluminescent Probes of Nitroaromatics	Cryst. Growth Des., 16, 4539 -4546, 2016	Ling Di
358	Ultrafine NiO Nanosheets Stabilized by TiO2 from Monolayer NiTi-LDH Precursors: An Active Water Oxidation Electrocatalyst	J. Am. Chem. Soc., 2016, 138 (20), pp 6517 - 6524	Yufei Zhao
359	Ultra-high Curie temperature (> 800 degrees C) low sintering temperature Bi2(1-x)La2xWO6 piezoelectric material for the applications of seafloor hydrothermal vents detection	SMART MATERIALS AND STRUCTURES, 25 (2016) 10LT03 (6pp)	Qingwei Liao
360	Ultrastrong Boron Frameworks in ZrB12: A Highway for Electron Conducting	Advanced materials, 29, 1604003, 2016	Teng Ma
361	Ultrathin metal–organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution	Nature Energy, 1, 16184, 2016	Shenlong Zhao

201	<u>6 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u>		
Beijing	Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report		
362	Unconventional Luminescent Centers in Metastable Phases Created by Topochemical Reduction Reactions	Angewandte Chemie International Edition, 55(16): 4967-4971, 2016	Bo-Mei Liu
363	Understanding the Stability for Li - Rich Layered Oxide Li2RuO3 Cathode	Advanced Functional Materials, 26, 1330-1337, 2016	Biao Li
364	Unsaturated-sulfur-rich MoS2 nanosheets decorated on free-standing SWNT film: Synthesis, characterization and electrocatalytic application	Nano Research, 2016, 9, 2079 - 2087	Daobin Liu
365	Vinylidenedithiophenmethyleneoxindole: a centrosymmetric building block for donor–acceptor copolymers	Polymer Chemistry, 7,1413, 2016	Weifeng Zhang
366	Visible light response, electrical transport, and amorphization in compressed organolead iodine perovskites	Nanoscale, 2016, 8, 11426-11431	Tianji Ou
367	Visible light-induced photochemical oxygen evolution from water by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride nanorods as an n-type organic semiconductor	Catal. Sci. Technol., 2016,6, 672-676	Jia-Xin Li
368	Visible quantum cutting in Tb3+ doped BaGdF5 phosphor for plasma display panel	J MATER SCI-MATER EL., 2016, DOI 10.1007/s10854-016-5811-8	S. R. Jaiswal
369	W, Sub-500 nm hard x ray focusing by compound long kinoform lenses	Applied Optics, 2016, 55(1):38-4	廖可梁
370	Water-in-Supercritical CO2 Microemulsion Stabilized by a Metal Complex	Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 13533 - 13537	罗田
371	XAFS study on thiol etching of diphosphine-stabilized gold nanoclusters	Radiation Physics and Chemistry, 2016, http://dx.doi.org/10.1016/j.ra dphyschem.2016.01.027	Jie Bao
372	X-ray absorption near-edge structure study on the configuration of Cu 2+ /histidine complexes at different pH values	Chinese Phys. B, 2016, 25, 048701	Meijuan Yu
373	X 射线小角散射法研究页岩成熟演化过程中孔隙 特征	石油实验地质, 2016, 135-140,146	田华
374	γ射线辐照对 MgO 单晶的点缺陷组态及磁性的影响	核技术, 2016, 39(10), 100202-1	曹梦雄
375	基于固体探测器 SDD 的 XAFS 数据获取系统	核技术, 2016, 39(10): 100102-1~100102-5	石泓

376	基于纳米 CT 技术研究运行后 Ni-YSZ 阳极三维微结构变化	核技术, 2016, 39: 060102	郭鹏飞
377	锰氧化度对水钠锰矿电容性能的影响	功能材料, 2016, 07, 07187	罗瑶
378	明宣德官窑祭红瓷器的呈色机制	中国科学院大学学报,33 (3),421,2016	朱剑
379	杞柳不同品种对铅的积累、耐性及叶片元素原位 微区分布特征	林业科学, 52, 72, 2016	王树凤
380	青藏高原北部可可西里库赛湖年纹层微区分析及 形成机理	地质学报, 5, 1006, 2016	陈钰
381	日本马氏贝珍珠化学组成的同步辐射 X 射线荧光 光谱分析	岩石矿物学杂志, 35, 729, 2016	张晋丽
382	砷胁迫下磷对三七砷的微区及亚细胞组织分布特 征的影响	农业环境科学学报, 35, 654-660, 2016	陈璐
383	同步辐射衍射增强成像技术应用于小鼠肾脏的成 像实验	中国医学计算机成像杂志, 2016, 22: 379-383	王踉碕
384	同步辐射中双压电片反射镜的研究现状	物理学报, 65(1): 010702-1~12, 2016	张瑶
385	穴位的微量元素分布研究	中国中医基础医学杂志, 22,9,1215, 2016	刘成林
386	应用于 PTS 装置的多通道 X 射线二极管阵列谱 仪	强激光与粒子束, 2016, 28(7).	张思群
387	用于"聚龙一号"上软X光通量探测的平响应X光二 极管	强激光与粒子束, 2016, 28(4). 450091)	王昆仑
388	用于原位小角 X 射线测量的可变温液体样品槽的 研制	核技术, 2016, 100103-1-5	王成龙
389	原位微区同步辐射 X 射线荧光和近边吸收谱研究 铅耐受细菌吸附-转化铅机理	分析化学研究报告, 2016, 44, 1372	曾远
390	一种 X 射线成像型平响应低通滤波技术	光学学报, 2016, 36(5): 534001.	袁铮

## 2016 年学术活动

## 2016年北京同步辐射装置用户学术年会暨专家会召开

2016年北京同步辐射装置(BSRF)用户学术年会暨专家会于 8 月 10 日至 12 日在福州召 开。来自全国相关研究院所、大专院校、企业等不同领域的 62 个单位的 243 位专家和用户代 表参加了会议。北京正负电子对撞机国家实验室主任陈和生院士出席会议并致开幕词。



陈和生院士代表北京正负电子对撞机国家实验室祝贺本次会议的召开。他表示,在过去一年里,BSRF的开放运行取得了很好的成绩,实现了Top-up模式运行,取得了大批高水平的用户成果,高能同步辐射光源(HEPS)验证装置项目的立项和研究工作也顺利开展,这些成果的取得离不开广大用户的支持和帮助。他希望在今后的工作中装置和用户能够继续紧密合作,进一步提高BSRF的运行质量,推动高水平研究成果的产出。HEPS已被列入国家"十三五"重大科技基础设施建设规划,并得到了北京市政府的大力支持。HEPS的设计建设与用户需求密不可分,他希望广大用户能够积极参与到HEPS的设计工作中,使HEPS在建成后能够更好地满足用户的需求,为我国科技创新做出突出贡献。由中科院高能所承建的位于广东东莞的中国散裂中子源项目将于2018年竣工验收并向用户开放,中子与同步辐射是两种互补的先进的物质结构研究手段,他希望广大用户未来能够将这两种先进的实验技术应用到自己的研究工作

中,取得创新性的研究成果。

在本次年会中,共有 13 个大会邀请报告,14 个重点课题申请报告,33 个分组报告以及 32 份展贴报告。首先,国内三个同步辐射装置分别报告了一年来各自的工作进展,用户代表 们通过大会邀请报告和分组报告的形式分别介绍了在过去一年里取得的研究成果。本次会议还 安排了高能同步辐射光源专题报告及研讨,涉及材料基因组、凝聚态物理、高压科学、航空材 料、环境科学、古生物学等众多领域,充分介绍了各领域对高能同步辐射光源的建设需求和建 议。此外,根据专家评议投票,评选出 6 篇优秀展贴报告。

会议期间,用户委员会主任韦世强研究员主持召开了专业委员会和用户委员会会议。与会 专家们不仅对 14 个重点课题申请报告进行了评审,还认真评议讨论了 BSRF 的开放运行和高 能同步辐射光源的建设工作,建议:(1)进一步明确并加强重点课题管理制度;(2)由于与能 源相关的的用户逐渐增多,针对其特点研制相关的辅助设备;(3)瞄准国际前沿和国家需求, 凝聚科学目标,成立各学科方向用户专家组,召开系列研讨会,讨论 HEPS 一期光束线站的类 型和条数;(4) HEPS 除国家投资建设光束线站外,充分考虑用户投资建设的形式;(5)充分 认识 HEPS 建设过程中所面临的难度和挑战。此外,用户委员会副主任李宏年研究员组织全体 参会代表召开了关于 BSRF 运行开放和 HEPS 建设讨论会,广大用户提出了宝贵的意见和建 议。

最后,高能所多学科中心主任董宇辉研究员作大会总结报告。本次年会的召开,既肯定 了 BSRF 长期以来作为我国北方地区主要大科学装置的重要支撑作用,又对 BSRF 的发展和 HPS 的建设提出了新的要求和希望,对我国同步辐射事业的发展起到了良好的促进作用。

165

### 高能同步辐射光源高压科学线站建设研讨会召开

12 月 8 日至 9 日,高能同步辐射光源高压科学线站建设研讨会在中国科学院高能物理研 究所召开。来自美国华盛顿卡内基研究院、中国工程物理研究院、吉林大学、中国地质大学(武 汉)、北京高压科学研究中心、四川大学、中国科学院地球化学研究所以及中国科学院物理研 究所等十多个研究单位的 40 余名专家代表参加了研讨会。会议由高能所刘景研究员和吉林大 学崔田教授主持。高能所副所长秦庆以及多学科中心主任董宇辉致欢迎词,他们介绍了高能同 步辐射光源(HEPS)的申报背景,并感谢与会代表对高能光源项目的支持,同时希望代表们 通过这次研讨会为 HEPS 高压线站的建设出谋划策,提出宝贵的意见。

与会代表从材料科学、地球科学、凝聚态物理、工程物理等多个学科领域提出了高压研究 对高能量同步辐射的需求以及对线站建设的建议。部分从事同步辐射高压研究的国内外专家介 绍了国际上同步辐射高压实验技术的发展以及未来的技术挑战。代表们认为,HEPS 的建设为 国内的高压科学研究带来了一个崭新的时代。国内高压用户众多,对线站需求量大,希望高能 所在一期线站建设中,能够充分考虑高压用户的需求,不仅建设国际一流的高压专用线站,也 在其他线站的建设中考虑高压科学的应用。中国地质大学(武汉)金振民院士还特别提出,高 能同步辐射光源要充分考虑地球科学的应用,尤其是列入国家战略科技问题的地球深部探测, 必须结合同步辐射和高压实验技术才能进行。

在会议自由讨论环节,代表们积极为高压光束线站的设计献计献策,并提出可行的建设方案,此外还建议围绕高压科学线站建设,成立一个高压中心或专业委员会,以协助高能所完成 线站的立项与建设工作。



### BSRF 各实验站光源参数

## BSRF 各实验站光源参数



#### 4B9B-光电子能谱实验站

#### 【样品处的光源参数】

能量范围: 15 - 1000 eV 能量分辨率(E/△E): ~1500 光通量(photons/s): > 1×10<sup>10</sup> 光斑尺寸(H×V): < 2×0.8 mm<sup>2</sup>



4B9A-衍射实验站 【样品处的光源参数】
能量范围: 4-15 keV
能量分辨率(△E/E): 3×10<sup>4</sup>@9 keV
光通量(photons/s): 1×10<sup>10</sup>@8 keV
光斑尺寸(H×V): 2×1 mm<sup>2</sup>
角分辨率: 0.9 角秒
SAXS 可测粒度: 5-100 nm



4B8-真空紫外实验站
【样品处的光源参数】
能量范围: 125-360 nm
带宽: 0.8 nm
光通量(photons/s): 2.0×10<sup>10</sup>@180 nm
光斑尺寸(H×V): 2×1 nm<sup>2</sup>

#### 2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



### 4B7B-软 X 射线实验站

#### 【样品处的光源参数】

能量范围: 50 eV-1700 eV 能量分辨率(E/△E): ~1000 光通量(photons/s): ~1×10 @ Fe L edge 光斑尺寸(H×V): 导电样品: 1×0.1mm<sup>2</sup> 不导电样品: 4×2 mm<sup>2</sup>



## 4B7A-中能实验站 【样品处的光源参数】

能量范围: Si(111): 2050 eV-5700 eV InSb (111): 1750 eV-3400 eV 光通量 (photons/s): ~10<sup>10</sup> @ S K edge 能量分辨率 (E/△E): ~7000 @ S K edge 光斑尺寸 (H×V): 3×1mm<sup>2</sup>



#### 4W2-高压实验站

#### 【样品处的光源参数】

能量范围: 10-25 keV(单色光) 5-35 keV(白光) 能量分辨率(△E/E): 7×10<sup>4</sup> @20 keV 光通量(photons/s): 1.2×10<sup>9</sup>@20 keV 光斑尺寸(H×V): 26×8 μm<sup>2</sup>


4W1B-X 射线荧光微分析实验站

【样品处的光源参数】

实验模式	准单色光聚焦模式	单色光聚焦模式
能量范围	8 - 15 keV	5 - 18.5 keV
能量分辨率(ΔE/E)	< 7× 10 <sup>-2</sup>	< 5.5x10 <sup>-4</sup>
光通量(photons/s)	>1×10 <sup>8</sup> @ 15keV	>1x10 <sup>10</sup> @ 15keV
光斑尺寸 (H×V)	10 µm	30、50、100 µm
XRF 检测限	几十 ppm	1ppm



4W1A-X 射线成像实验站

【样品处的光源参数】

成像模式	能量范围	光通量(photons/s)  空间分辨率		光斑尺寸(H×V)
相位衬度成像	6~22 keV	$\sim 10^{10} @ 8 \text{ keV}$	~10 µm	20×10 mm <sup>2</sup>
纳米成像	5~12 keV	~10 <sup>8</sup> @ 8 keV	30 nm	$10 \times 10 \ \mu m^2$
			50 nm	$15 \times 15 \ \mu m^2$
			100 nm	60×60 μm <sup>2</sup>

#### 2016 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2015 Annual Report



1B3-LIGA、光刻实验站 【样品处的光源参数】 3B1A-LIGA: BM 引出的白光 3B1B-光刻: BM 引出的 1-2keV 波段的白光



# 3W1A-生物大分子晶体学实验站 【样品处的光源参数】 能量范围: 6-16 keV 能量分辨率(△E/E): 4×10<sup>-4</sup> 光通量(photons/s): 10<sup>11</sup> 光斑尺寸(H×V): 0.8× 0.6 mm<sup>2</sup>



### 1W2B-衍射谱学综合实验站 【样品处的光源参数】

能量范围: 5-18 keV 能量分辨率(△E/E): 优于 4×10<sup>-4</sup> 光通量(photons/s): 10<sup>12</sup> 光斑尺寸(H×V): 1×0.6 mm<sup>2</sup>

#### BSRF 各实验站光源参数



1W2A-小角散射实验站

#### 【样品处的光源参数】

SAXS可测粒度: 3 - 200 nm 角分辨率: 0.5 mrad 入射X射线波长: 0.154 nm 能量分辨率(△E/E): ~10<sup>-3</sup> 光通量(photons/s): ≥1×10<sup>11</sup> 光斑尺寸(H×V): 1.2×0.3 mm<sup>2</sup> SAXS相机长度: 5 m 以内可调



#### 1W1B-XAFS 实验站

【样品处的光源参数】 能量范围: 4 - 25 keV 能量分辨率(△E/E): < 3 × 10<sup>-4</sup> @ 9 keV 光通量(photons/s): > 3×10<sup>11</sup> @ 10 keV 光斑尺寸(H×V): 0.9×0.3 mm<sup>2</sup>



#### 1W1A-漫散射实验站

#### 【样品处的光源参数】

能量范围: 8.05 keV, 13.9 keV 能量分辨率(△E/E): 4.4×10<sup>-4</sup>@8.05 keV 光通量(photons/s): >1×10<sup>11</sup>@8.05 keV 光斑尺寸(H×V): 0.7×0.4 mm<sup>2</sup>

## BSRF 各实验站/组联系方式

实验站/组名称	联系人	电话	Email
1W1A-漫散射实验站	王焕华	010-88235994	wanghh@ihep.ac.cn
1W1B-XAFS 实验站	张静	010-88235980	jzhang@ihep.ac.cn
1W2A-小角散射实验站	吴忠华	010-88235982	wuzh@ihep.ac.cn
1W2B-衍射谱学综合实验站		010-88235998	liup@ihep.ac.cn
3W1A-生物大分子实验站			
1B3-X 射线光刻实验站	伊福廷	010-88235983	yift@ihep.ac.cn
4W1A-X 射线成像实验站	袁清习	010-88235990	yuanqx@ihep.ac.cn
4W1B-X 射线荧光微分析实验站	陈栋梁	010-88235156	chendl@ihep.ac.cn
4W2-高压实验站	李晓东	010-88235981	lixd@ihep.ac.cn
4B7A-中能实验站	赵峤左	010-88235979	zhaoyd@ihep.ac.cn
4B7B-软 X 射线实验站	心呕坏		
4B8-真空紫外实验站	陶冶	010-88235978	taoy@ihep.ac.cn
4B9A-衍射实验站	吴忠华	010-88235982	wuzh@ihep.ac.cn
4B9B-光电子能谱实验站	王嘉鸥	010-88235992	wangjo@ihep.ac.cn
<b>〒和井-₽</b> 初	盛伟繁	010-88235414	shengwf@ihep.ac.cn
上 /王 J文 小 茚	李 明	010-88236710	lim@ihep.ac.cn
田内中八合	何伟	010-88235027	bsrfhew@ihep.ac.cn
	于梅娟	010-88236229	yumj@ihep.ac.cn

## BSRF 地理位置与交通



一、火车

- (1) 北京站:乘地铁2号线至复兴门站,换乘地铁1号线至玉泉路站下车,由西北口(A口) 出。
- (2) 北京西站:乘坐 373 路公共汽车至玉泉路口东站下车。
- 二、飞机(首都机场)
- (1) 乘机场大巴至公主坟站,乘出租车或 373、370、76、1、337 等公共汽车至玉泉路口东 站或玉泉路口西站下车;
- (2) 乘地铁机场专线至东直门站换乘地铁2号线,至复兴门站换乘地铁1号线,至玉泉路站 下车,由西北口(A口)出。