9

北京正负电子对撞机国家实验室

北京同步辐射装置 2017 年用户年报

北京同步辐射装置用户办公室编印

2018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、<u>吴自玉</u>、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。

2. 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/

H	=	
H	米	

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
2017 年度开放运行总结	1
2017 年度科研 Highlights	3
选择性双离子电场调控的三态结构相变及其功能应用的突破性进展	3
"自然图案化"的新型二维原子晶体材料及其功能化研究	6
低温高活性和稳定性催化剂:水煤气变换反应的催化机制	9
原子尺度探究新型高效稳定和廉价的光催化剂活性中心	11
离子液体促进室温下金属-有机框架结晶	13
生物有机金属纳米乳液	14
末端电荷调控多肽分子的动态手性自组装	16
金纳米晶的形状依赖有序化与大范围自组装	18
高压对 Hofmann 包合物内客体分子的组装与去组装的影响	20
金属有机框架材料的层滑移致负线性压缩行为研究	22
高压下有机-金属杂化类钙钛矿材料[NH3-(CH2)4-NH3]CuCl4的带隙窄化与结构研究	25
咔唑的压致荧光增强:分子内振动受限	27
兼具高能量密度和高功率密度氢氧化钴的储能反应机制	30
甲醇与水处理的 PEDOT: PSS 用于制备高性能有机太阳电池	32
黑色 WN 金属性光催化材料分解纯水响应波长达 765 纳米	34
原子级精确调控金属团簇作为g-C ₃ N4助催化剂	36
Mo ⁶⁺ 激活的多元金属析氧电催化剂	38
在线 XAFS 实现光催化分解水材料结构定量解析	40
水溶性无机半导体材料实现光催化全分解水	42
氮化碳表面布朗斯特碱点对光解水制氢性能的影响	44
Fe ₃ O ₄ @RGO 对洛克沙胂的协同增强吸附	45

光热驱动 CO2 氢化制备高附加值碳烃化合物	47
富缺陷超薄二维纳米片高活性光电催化剂研究取得新进展	
三维碳骨架支撑的 Ni ₃ FeN 双功能催化剂用于高电流密度可逆锌空气电池	
金属磷化物催化氨硼烷水解析氢	54
利用静态批式实验、红外、XPS及 EXAFS 分析技术研究铀与三维氧化石墨烯/壳聚糖作用机制	钊56
TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ 及其石墨烯复合物光催化还原固定铀酰	
调制富锂层状材料的阴离子氧化还原反应的可逆性	
亚纳米氧化态铂原子簇电催化析氢性能的研究	
P3HT:MDBS 杂化串多晶纳米结构的生成及电荷传输性能	64
有序紧密组装量子点超粒子增强光电效应	
空穴传输层 PEDOT:PSS 掺杂 DMSO 对钙钛矿太阳能电池的影响	
毫米尺寸的六方氮化硼单晶畴	
功能性 MOFs 材料对 Th(IV)的高效高选择性吸附分离	
选择性原子层沉积在纳米颗粒催化剂稳定化方面新进展	74
Al ³⁺ 对混层六方水钠锰矿结构和性质的影响-与 Fe ³⁺ 的对比	76
空位辅助化学压释放实现发光材料效率的巨大提升	
Mn(II)在水铁矿表面的催化氧化机制及锰矿物非生物形成	
形貌与化学组分可调的单分散 Na _x Y(OH) _y F _{3+x-y} 介晶研究	
原子级分散铜-铂双位点合金化的钯纳米环	
电化学调控水钠锰矿氧化还原反应高效吸附 Zn ²⁺ 和 Ni ²⁺	
供体-受体相互作用驱动的超分子聚集体	
电沉积制备氢析出反应电催化剂 Mo ₃ S ₁₃	
具有高效氢析出反应电催化活性的二硫化钼与金的纳米复合物	
一维受限空间中聚己内酯和聚丙烯的结晶行为	
Pt-Cu 合金晶格收缩率与氧还原活性的依赖关系	
通过调控氧空位和内外 Co ³⁺ /Co ²⁺ 比提高 Li-O ₂ 电池 Co ₃ O ₄ 纳米片催化剂的电催化活性	
单原子 Pt ₁ 嫁接法制得高性能 Pt ₁ @Fe-N-C 多功能电催化剂	100
MoS2电子结构的有效调控增强其电化学性能	101

电荷部分离域的单层 MoSeS 合金实现高效的电催化还原 CO2 制备合成气	
单原子银催化剂低温转化苯的研究	
调控胞外电子实现纳米材料的生物定向合成	
单原子铁——高效的电化学氧还原催化剂	
通过调控钌催化剂的晶格应力实现硝基化合物的高效	
金属氢氧或氧化物@聚合物核壳结构策略合成金属单原子材料	
负载在空心氮掺杂碳球上的单原子钴催化剂:优异的电催化氧还原活性	
X-射线吸收谱学技术探究人工光合成体系催化中心的作用机理	
铁钴双原子材料用于氢空燃料电池取得新进展	
双极膜燃料电池催化层中 Ag/C 纳米颗粒的聚集状态	
兼具宏观导电性和表面活性位点的非晶态析氧催化剂	
铁、锌共掺杂单原子碳基催化剂用于酸性介质中的氧气还原反应	
电化学能源转换电极材料的微结构调控和性能研究	
硅橡胶/二氧化硅复合材料在不同应变下的结构演变进行研究	
一种用于湖泊地质工程的新型镧铝复合固磷剂	
pH 影响纳米零价铁吸附五价砷的双重机制:静电作用与零价铁腐蚀	
缺氧水溶液中含砷黄铁矿与 As(V)氧化还原机理	
氧化铜纳米颗粒在土壤-水稻系统中的迁移转化机制	
IRT1 启动子 TATA box 调控苹果砧木铁吸收机制研究	
2017 年度各光束线站工作进展	140
1W1A-漫散射实验站	
1W1B-XAFS 实验站	
1W2A-小角散射实验站	
1W2B-衍射谱学综合实验站	
3W1A-生物大分子实验站	
1B3-光刻实验站	
4W1A-X 射线成像实验站	
4W1B-X 射线荧光微分析实验站	

	4W2-高压实验站	155
	4B7A-中能实验站	157
	4B7B-软 X 射线实验站	159
	4B8-真空紫外实验站	160
	4B9A-衍射实验站	161
	4B9B-光电子能谱实验站	162
	工程技术部	163
201'	7 年度用户科技论文汇总目录	165
201'	7 年度学术活动	199
	第一届核共振散射国际研讨会在高能所召开	199
	HEPS 成像线站发展战略研讨会召开	201
	第一届高能光源低维结构探测分析研讨会召开	202
	2017 同步辐射 X 射线吸收谱学实验与数据分析讲习班举办	204
	HEPS 粉光小角散射、高能衍射/工程材料、生物大分子微晶衍射线站用户研讨会召开	205
	2017年北京同步辐射装置用户学术年会暨专家会召开	207
	高能同步辐射光源结构动力学线站第一届用户研讨会召开	209
BSF	RF 各实验站光源参数	210
BSF	RF 各实验站/组联系方式	215
BSF	RF 地理位置与交通	216

2017年度开放运行总结

2017年6月15日到2017年7月28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983.7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294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104个研究机构和国外5个研究单位,其中,国内的研究机构包括中科院23个研究所、教育部72所大学和其他9个科研单位。

2017年10月19日到2017年11月27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856.43小时的有效机时。BSRF的13光束线和实验站投入了对外开放运行,为306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、应用研究和国家一些重大科技项目提供实验机时外,也为高能同步辐射光源验证装置(HEPS-TF)的部分项目提供了重要的技术支持、完成了高热负荷单色器、皮秒超快X射线探测系统和高性能X射线二维像素阵列探测器系统的工艺测试。用户来自国内112个研究机构和国外7个研究单位,其中,国内研究机构包括中科院32个研究所、73所高等院校、其他部委6个科研单位及1家企业。



图 1 1W2B-衍射谱学综合实验站: (左)用户正在收集实验数据: (右)HEPS-TF 高性能 X 射线二 维像素阵列探测器系统工艺测试现场。

2017 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report



图 2 (左) 用户课题学科分布图示意图; (右) 用户分布 29 个省、自治区、直辖市、特别行政区

2017年,北京同步辐射装置用户共发表文章 453 篇,其中一区文章 178 篇。

选择性双离子电场调控的三态结构相变及其功能应用的突破性进展

清华大学物理系于浦教授带领的研究团队在《自然》(*Nature*)期刊发表了题为《选择性 双离子开关电场控制的三态相变》("Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch")的研究论文(Nature, 2017, 546(7656):124-128),首次在单一材料中 实现了双离子的电场可控结构相变,并揭示了基于三态相变过程中光、电和磁学特性调控的 器件应用。《自然》同期发表题为《凝聚态物理:功能材料的转瞬之间》("Condensed-matter physics: Functional materials at the flick of a switch")的新闻评述,对这一工作给予了高度评 价。



图 1 通过电场控制的氧离子(O²⁻)和氢离子(H⁺)的调控,可以实现 SrCoO₃₋₈, SrCoO_{2.5}和 HSrCoO_{2.5}三相 之间的可逆相变。

电场控制离子导致的结构相变在物理及材料科学中具有重要意义,并被广泛应用于电池、智能玻璃、燃料电池等领域。然而到目前为止,这些调控只依赖于 O², H⁺和 Li⁺等单离子的调控,而基于选择性双离子(如 O²⁻和 H⁺)的电场控制相变尚未实现。通过构思和优化设

计,于浦教授所带领的研究团队采用离子液体电场调控的方法,在模型体系氧化物 SrCoO_{2.5} 结构中首次实现了电场控制下双离子(O²离子和 H⁺离子)的可逆调控,并伴随着具有钙铁石 晶格结构 SrCoO_{2.5} 与钙钛矿晶格结构 SrCoO₃₋₆以及以前尚未发现的新相 HSrCoO_{2.5}之间的三相 可逆结构相变。利用在美国 ALS 光源和北京同步辐射装置 4B9B-光电子能谱实验站获得的 Co 的 *L* 边和 O 的 *K* 边吸收谱结果显示相变过程中 Co 离子价态及 Co 和 O 杂化情况的变化,为论 文理解电场控制双离子开关调控的三态结构相变及其功能应用提供了必不可少的谱学证据。 从同步辐射软 X 射线吸收谱上 Co 的 *L*₃ 吸收边可以看到,三个不同相对应 Co 的价态依次升 高,分别为+2,+3 和+4 价态;并且从三相中 O 的 *K* 吸收边的 Pre-edge 部分,可以明显地看 到三相中 Co-O 杂化情况的显著变化。

值得指出的是,传统上研究人员通常借助外加应力或材料生长过程中的化学掺杂等调控 手段实现新型物相及新颖物性的设计。而该工作中的电场控制下的离子的插入和析出及其所 对应的物相转变,为材料物性调控提供了一类全新的手段,并可以被广泛推广到其它一系列 材料体系中。

同时,由于调控过程中三相转换在可见光和红外光区具有迥然不同的光学吸收特性,本研究通过电场对于相变的调控实现了基于双离子调控的双波段(可见光和红外光)三态电致色变效应。可见光可实现环境亮暗的调节,红外光则具有显著热效应,可以实现环境冷暖的调节。从光学透射谱上可以看到,通过三相调节可以实现全透、进红外光挡可见光以及全部挡光等三种透光状态,而这样的调控有着广泛的应用前景。例如,智能玻璃就可以根据所需场景,通过电压调节建筑物玻璃不同波段的透射率,从而达到高效节能的目的。具体说,冬天可以在不妨碍可见光波段明暗调节需求的前提下提高红外波段的透射率增加室内温度。反之,夏天可以降低红外波段的透射率来减小外界带来的辐射升温,而且并不妨碍可见光波段明暗的调节需求。关于三态电致色变调控机理,从 O 的 K 吸收边可以明显的看到,是由于Co-O 杂化导致能带结构的变化,从而实现能带的打开与关闭,及其带隙大小的调控。更重要的是,这是一种具有"非挥发"特性的相变,即撤掉电压后,其相变后的结构和性能会得到长久保持,从而大大减少维持相变所需的能源消耗。

此外,这三个相还拥有完全不同的电学和磁学基态,即具有铁磁金属性的 SrCoO_{3-ð},反 铁磁绝缘性的 SrCoO_{2.5} 以及弱铁磁绝缘性的 HSrCoO_{2.5}。应用中,可以通过电场控制这些相之 间的切换实现多磁态之间的电场调控。通常情况下,材料磁态的调控需要借助外加磁场实 现,需要很大的能耗。而电场对于磁性的调控,即所谓的磁电耦合效应,则能显著降低能 耗,从而在新型自旋电子学器件中具有广泛的应用前景。

本研究利用离子液体加栅电压的方法,以 SrCoO_{2.5} 为模型体系,首次通过电场对双离子(H⁺和 O²⁻)迁移进行调控从而实现了三相可逆结构相变;发现了全新的结构物相 HSrCoO_{2.5},

4

并通过对其结构及电磁特性研究奠定了该类材料研究基础;巧妙地利用了离子调控与电荷、 自旋的协同效应,提出了电场控制材料光、电、磁多功能的创新调控方案,实现了新型的三 态电致变色和磁电耦合效应;实验上给出了调控过程中 H⁺和 O²⁻离子的确切来源,从而理清 了相变的调控机理;提出了一种有别于传统采用的化学掺杂和应力调控手段的新的物相和物 性调控方法。该工作通过物理、化学、材料之间的学科交叉,提出并实现了一种电场调控多 离子诱导材料电、磁、光多功能新效应的创新思路和方法。相比于当前广泛应用的压力和化 学掺杂等调控手段,该方案简单便捷,能够在材料生长后对其量子物性实现进一步的可逆、 非挥发性调控,有望孕育出大量新奇量子物性和功能特性。

文章发表后,后续一系列工作都展现了这种调控手段广泛的有效性。尤其是近来在一系 列铁基超导材料体系中通过离子液体电场控制的 H⁺的注入实现了超导温度的巨大提高,更说 明了这种调控手段强大的调控能力及其普适性。

该课题是在科技部、自然科学基金委、清华大学自主科研计划、清华大学低维量子物理 国家重点实验室以及未来芯片技术高精尖创新中心经费支持下完成。

发表文章:

Nianpeng Lu, Pengfei Zhang, Qinghua Zhang, Ruimin Qiao, Qing He, Hao-Bo Li, Yujia Wang, Jingwen Guo, Ding Zhang, Zheng Duan, Zhuolu Li, Meng Wang, Shuzhen Yang, Mingzhe Yan, Elke Arenholz, Shuyun Zhou, Wanli Yang, Lin Gu, Ce-Wen Nan, Jian Wu, Yoshinori Tokura & Pu Yu, Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch. Nature, 2017, 546(7656):124-128.

"自然图案化"的新型二维原子晶体材料及其功能化研究



图11H/1T-PtSe2薄膜的可逆转变和分子选择性吸附。

中科院物理研究所高鸿钧院士领导的联合研究团队在新型二维原子晶体材料及其功能化的研究中获得了突破性进展[Nature Materials 16,717 (2017)]。他们发展了一种构建纳米级精准规则图案的方法,首次构筑了两种基于过渡金属硫族化合物的"纳尺度的自然图案"材料:一种是具有交替三角形拼图图案的 1H/1T 型单层二硒化铂(1H/1T-PtSe₂),另一种是具有周期

排列三角形孔洞的单层硒化铜(CuSe)。进一步将分子和原子分别沉积到这两种材料表面的 实验显示这两种二维原子晶体材料具有选择性功能化的特性。单层二硒化铂(PtSe₂)具有两种 构型,八面体型(1T)和三棱柱型(1H)。在此工作之前,2015年该研究组利用直接硒化 Pt(111) 基底的方法,制备出了高质量半导体性质的 1T 型单层二硒化铂(1T-PtSe₂)单晶薄膜[Nano Lett. 15,4013 (2015)]。在此工作基础上,他们通过对 1T 型单层二硒化铂薄膜(1T-PtSe₂)进行退火处 理(基底 400℃),使其表面形成硒原子空位缺陷,空位缺陷重新排列得到了三角形图案化的 1H/1T-PtSe₂单层薄膜。进一步对 1H/1T-PtSe₂薄膜补充硒原子并在较低温度下(基底 270℃)退 火,可以获得纯的 1T-PtSe₂薄膜,从而实现了 1H/1T-PtSe₂薄膜和 1T-PtSe₂薄膜之间的可逆转 变。1T 结构具有半导体性质,1H 结构具有金属性质;1T/1H 结构之间的界面原子级平整,可 提供未来器件应用中理想的金属-半导体结构。此外,类似于传统半导体中的掺杂工艺,可以 使半导体 1T 区域表现为电子富集(N型)或者缺乏(P型)。比如,沉积的并五苯(C22H14) 分子只吸附在 1H 区域,这可能会改变这些金属性的区域,由此导致相邻的半导体性 1T 区域 的电子增加或者减少,即实现掺杂。为了验证该材料潜在的功能化特性,他们将并五苯 (Pentacene)分子沉积到 1H/1T-PtSe₂表面,发现并五苯分子选择性吸附在三角形的 1H-PtSe₂区域。

在进一步的实验中,他们将硒原子沉积到 Cu(111)单晶表面,首次成功构筑了新型类石墨 烯二维原子晶体材料-硒化铜(CuSe)。单层硒化铜(CuSe)具有蜂窝状结构,六元环中硒原 子与铜原子交替排列成一种新型的双组分二维原子晶体材料,同时,为了释放 CuSe 与 Cu(111)由于晶格失配产生的应力,单层硒化铜形成了六角排列的周期纳米孔洞结构,形成了 一种天然图案化的二维原子晶体材料。孔洞的形状是边长为 1 nm 的等边三角形;结合密度 泛函理论计算发现,只有周期性地缺失 3 个相邻的 CuSe 六元环才能够完全释放 CuSe 与 Cu(111)由于晶格失配产生的应力,从而形成了周期性的三角形孔洞阵列。将铁原子(Fe)和酞 菁铁分子(FePc)分别沉积到单层硒化铜表面,他们发现 Fe 原子仅在三角形孔洞内部形成 Fe13Se7 团簇,而 FePc 分子则会选择性吸附在非孔洞区域。1H/1T-PtSe2 和 CuSe 这两种具有 纳米尺度自然图案的新型二维原子晶体材料虽然 在超高真空环境中获得,它们在空气中也有 很好的稳定性,预示了两种材料潜在的功能化应用前景。

相关工作发表在《自然-材料》(Nature Materials 16,717 (2017))上。国际知名学者 Joseph W. Lyding 教授(美国伊利诺伊大学)在同期的"News and Views (新闻和观点)"栏目上以"基于硫族化合物的二维材料-纳米尺度自然图案 (CHALCOGENIDE-BASED 2D MATERIALS Intrinsic nanoscale patterning)"为题对此工作给予了高度评价,指出,"发展了一种构建纳米级精准规则图案的方法","若将自然图案化方法推广到一大类以硫族化合物为主的二维材料中,会为制备纳米尺寸器件及化学过程体系创造更多的机会"。他也指出"对 1T/1H 二硒化铂的金属-半导体边界的进一步研究,未来可能会产生高性能的纳米电子器件"。

7

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

在本工作中,在北京同步辐射装置 4B9B-光电子能谱实验站利用原位的 XPS 技术获得 Se 原子 3d 和 Fe 原子 2p 的芯能级的位置来监测表面 Se 和 Fe 的价态演化过程。并发现 Pt 基底变 温过程 Se 原子 3d 峰发生了变化,和以前文献报道的 MX2 结构转变 XPS 峰的变化是一致的,从而提供实验数据,和其它实验数据一起证明 1H/1T-PtSe2 薄膜和 1T-PtSe2 薄膜之间的可逆转 变。

发表文章:

X. Lin, J. C. Lu, Y. Shao, Y. Y. Zhang, X.Wu, J. B. Pan, L. Gao, S. Y. Zhu, K. Qian, Y. F. Zhang, D. L. Bao, L. F. Li, Y. Q.Wang, Z. L. Liu, J. T. Sun, T. Lei, C. Liu, J. O.Wang, K. Ibrahim, D. N. Leonard, W. Zhou, H. M. Guo, Y. L.Wang^{*}, S. X. Du^{*}, S. T. Pantelides and H.-J. Gao^{*}. Intrinsically patterned two-dimensional materials for selective adsorption of molecules and nanoclusters. Nature Materials 16, 717 (2017).

低温高活性和稳定性催化剂:水煤气变换反应的催化机制

随着氢能经济的发展,氢燃料电池成为重要的新能源应用平台。为防止氢燃料中少量一氧化碳(CO)对燃料电池催化剂的毒化,可采用水煤气变换反应(CO+H₂O=CO₂+H₂)对氢燃料进行纯化。因此,开发在低温区工作,同时具有高催化活性和稳定性的水煤气变换催化剂具有重大意义。

北京大学化学与分子工程学院马丁课题组与大连理工大学石川、美国布鲁克海文国家实验室 Jose A. Rodriguez、中国科学院大学周武、山西煤化所/中科合成油温晓东等课题组合作,突破传统的研究思路,利用过渡金属碳化物热稳定性好且与被分散金属有较强相互作用的特点,构建了碳化钼负载金催化剂Au/α-MoC:立方相碳化钼α-MoC低温活化解离H₂O,被分散的金促进低温 CO 吸附活化,在界面处完成重整反应并生成 H₂。该催化剂可将水煤气变化反应温度大幅降低至 120 度。在空速高达 180,000h⁻¹ 的反应条件下,反应活性达到 1.05molco/(mol_{Au}*s),而 CO 转化率超过 95%,有效解决了水煤气变换反应在低温条件下,高反应转化率与高反应速率不能兼得的难题。



图 1 X 射线吸收谱实验分析和理论模拟计算

为了进一步认识与拓展这一新型的低温产氢催化剂体系,马丁教授及其合作者借助北京同 步辐射装置和上海光源 X-射线吸收谱学实验站,通过 X-射线吸收谱分析发现: Au 负载于 α-MoC 上, Au-Au 和 Au-Mo 键长更短、配位数更低,这是由 Au 与 α-MoC 的强相互作用决定 的。进一步,他们结合单原子分辨率的球差校正电镜和理论模拟计算,揭示在 Au 与载体碳化钼 之间有强相互作用,Au 团簇以原子层状的形式高度分散在载体碳化钼表面,组成独特的二维 纳米结构,低温下,水在 α-MoC 上活化,而在相邻 Au 位上吸附的 CO 易于与水分解形成的表 面羟基反应,导致低温下的高催化活性。该研究工作对于研发新一代低温水煤气变换催化剂 2017 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

具有重要的科学意义和实用价值,也为氢能经济的推广以及氢气纯化过程提供了新的思路。 该研究成果以"Atomic-layered Au clusters on *a*-MoC as catalysts for the low temperature water-gas-shift reaction"为题发表于 2017 年 6 月 22 日的 Science 上(Science, 2017, 357 (6349):389)。

发表文章:

Siyu Yao,* Xiao Zhang,* Wu Zhou,* Rui Gao, Wenqian Xu, Yifan Ye, Lili Lin, Xiaodong Wen, Ping Liu, Bingbing Chen, Ethan Crumlin, Jinghua Guo, hijun Zuo, Weizhen Li, Jinglin Xie, Li Lu, hristopher J. Kiely, Lin Gu, huan Shi, José A. Rodriguez, Ding Ma. Atomic-layered Au clusters on α -MoC as catalysts for the low temperature water-gas-shift reaction. Science, 2017, 357 (6349) :389.

原子尺度探究新型高效稳定和廉价的光催化剂活性中心

通过太阳光驱动水分解的"人工光合作用"是实现太阳能转化生产清洁可再生氢能的理想 方法,同时也是解决未来能源与环境危机的理想途径之一。光解水过程包含着复杂的多电 子、多步骤反应,对催化剂材料的要求非常高,不仅要有合适的能级结构来吸收足够的可见 光,更关键的是要有效地分离和传输光生电子和空穴,同时还具备高效稳定的产氢和产氧活 性位点。因此,寻求新型高效、稳定和廉价的光催化剂依然面临着极大挑战。中国科学技术 大学国家同步辐射实验室韦世强教授和姚涛特任教授课题组借助北京同步辐射装置,在利用 同步辐射 X 射线吸收谱学(XAFS)技术精确设计单活性位点钻基催化剂实现太阳光驱动自发水 分解中取得重要进展。



图1 (上)单活性位点钴基催化剂实现太阳光驱动自发水分解示意图; (下) X 射线吸收谱数据 研究组利用氮化碳纳米空间限域效应合成原子级分散的结构位点,有效地分离光生电子

2017年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

和空穴对,并作为助催化剂实现高效的全解水性能。同步辐射 X 射线吸收谱学实验明确了在 催化剂中的单位点 Co1-P4 构型。该结构在电子能带结构中形成特殊中间态,不仅极大地提高 了材料的可见光吸收,而且有效抑制光生电子-空穴对复合,成功将光生载流子寿命显著提高 约 20 倍。他们所设计的光催化剂实现了在模拟太阳光照、不加牺牲剂和贵金属的条件下全解 水产氢速率达 410.3 µmol h⁻¹ g⁻¹,其中 500 nm 波长处量子效率达到 2.2 %。这种单活性位点复 合型光催化剂将为进一步提升现有光催化剂的水分解性能提供新的设计思路和方法,同时也 为从原子尺度探究催化活性中心和反应机理提供新的有效途径。相关研究成果发表在《德国应 用化学》期刊上(Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 9312),并被编辑选为当期热点文章"Hot Paper",同时作为"Frontispiece"进行亮点报道。

发表文章:

Wei Liu+, Linlin Cao+, Weiren Cheng, Yuanjie Cao, Xiaokang Liu, Wei Zhang, iaoli Mou, Lili Jin, Xusheng Zheng, Wei Che, Qinghua Liu, Tao Yao,* and hiqiang Wei*, Single-Site Active Cobalt-Based Photocatalyst with Long Carrier Lifetime for Spontaneous Overall Water plitting, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 9312.

离子液体促进室温下金属-有机框架结晶

金属-有机框架(MOF)是一类重要的多孔材料,在催化、分离、电化学等领域有着广泛的应用。MOF 材料一般采用溶剂热法制备,不仅能耗高,而且反应时间较长。如何有效促进MOF 结晶、实现室温下的 MOF 快速制备是具有重要意义和挑战性的研究课题。中国科学院化学研究所张建玲研究团队以离子液体替代传统的有机溶剂,实现了室温下各类 Zr 基 MOF的快速制备。例如,以离子液体 1-己基-3-甲基咪唑氯盐为溶剂,仅需 0.5 小时即可在室温下制备得到 Zr 基 MOF,而在传统溶剂二甲基甲酰胺中室温反应 120 小时仅得到少量产物。利用北京同步辐射装置 1W2A 线站的小角 X-射线散射技术和 1W1B 线站的 X 射线吸收技术对离子液体中 Zr 基 MOF 的合成过程进行了原位、动态跟踪,并结合核磁共振等原位表征技术,揭示了 Zr 基 MOF 晶体的形成和生长规律以及离子液体促进 MOF 结晶的作用机理。



图1 离子液体中 Zr 基 MOF 的合成过程示意图

室温离子液体制备 MOF 的方法具有能耗低、快速、无需添加剂、环境友好、离子液体可循环利用等优势,而且通过改变离子液体组成和结构,可对 MOF 的结晶行为和颗粒尺寸进行有效调控。由该方法制备的 Zr 基 MOF 兼具颗粒尺寸小、比表面积高和活性位点多等优点, 是一种优良的催化材料,可高效催化 Meerwein-Ponndorf-Verley 反应,对多种底物均具有良好的普适性。相关研究结果发表在 2017 年 8 月 2 日《自然通讯》(Nature Communications, 2017, 8: 175)上。

发表文章:

Xinxin Sang, Jianling Zhang, Junfeng Xiang, Jie Cui, Lirong Zheng, Jing Zhang, Zhonghua Wu, Zhihong Li, Guang Mo, Yuan Xu, Jinliang Song, Chengcheng Liu, Xiuniang Tan, Tian Luo, Bingxing Zhang & Buxing Han, Ionic liquid accelerates the crystallization of Zr-based metal–organic frameworks, Nature Communications, 2017, 8: 175.

生物有机金属纳米乳液

纳米乳液可以包裹、封装和保护活性物质,广泛应用于食品、制药、化妆品以及材料工程领域。目前,大部分商业应用的纳米乳液材料为脂质、聚合物和聚多肽,但是很少以结构更为简单的短肽分子为原料制备纳米乳业。针对这一问题,天津大学酶工程与技术课题组对短肽分子形成的纳米乳液进行了深入研究,获得了具有氧化还原特性以及仿酶催化活性的功能型多肽纳米乳液,相关研究成果于2017年7月20日发表在期刊《Nanoscale》。

该课题组研究发现,两亲性的二茂铁-三肽能够在水相/有机相界面处排列成特殊构型, 进而组装形成纳米乳液。该纳米乳液的粒径可控,通过简单调节水相/有机相比例,就可使乳 滴粒径由微米级变为纳米级。纳米乳液能够在 25 ℃下稳定保持四个月以上,并且在 70 ℃高 温下也能维持乳液状。另外,在低于 25 ℃环境下,纳米乳液还能够发生熵驱动的相转变, 自发转变成为具有三维网状纳米纤维结构的水凝胶。





该课题组利用北京同步辐射装置(BSRF)1W2A-小角散射线站的WAXD技术获得了纳米 乳液和相转变凝胶的分子排列方式。有机金属二茂铁-三肽在水相/有机相界面无序排列,组 装形成纳米乳液,而在低温诱导下发生相转变后,出现3.75 Å,4.41 Å和4.60 Å的衍射峰, 表明二茂铁-三肽形成了β-折叠二级结构,进一步组装形成水凝胶。

这项研究为纳米乳液的制备提供了一种新的可行性方法,得到的有机金属二茂铁-三肽纳 米乳液具有结构可控、超高稳定性、氧化还原和催化活性,在食品、药物传递以及化妆品领 域具有良好的应用前景。在这项工作中,同步辐射光源为二茂铁-三肽组装体的微观结构提供 了直接证明。该项工作也被遴选为《Nanoscale》的背封面论文。

发表文章:

Xuejiao Yang,[‡] Yuefei Wang,[‡] Wei Qi,^{*} Rongxin Su and Zhimin He, Bioorganometallic ferrocene-tripeptide nanoemulsions, Nanoscale, 2017, 9, 15323-15331.

末端电荷调控多肽分子的动态手性自组装

手性普遍存在于自然界和生命体系中,在光学、手性识别、手性催化以及医药等领域具 有重要应用。手性纳米结构由于具有独特的分子识别特性、生理活性、光学活性,近年来受 到研究人员的广泛关注。手性纳米结构可由生物相关性分子,如:DNA、蛋白质、多肽、π-共轭分子和两亲性脂质等,通过超分子自组装形成。但是目前有关手性放大和手性调控的机 理尚不清楚。为了解决这一问题,天津大学酶工程与技术课题组对多肽手性自组装进行了深 入研究,实现了对多肽纳米结构超分子手性的动态调控与反转,相关研究成果发表于 2017 年 6月 22 日发表在期刊《Small》。

该课题组研究发现,通过调节三肽的末端电荷,能够成功制备出左手螺旋、右手螺旋和 纳米平带。对组装体系进行微小的 pH 和温度调节,就可以改变三肽的末端电荷,从而改变静 电相互作用,进而控制自组装 β-折叠片扭转的方向和角度。当 2.0≤pH<7.0,三肽能够组装形 成右手螺旋纳米结构;当 7.0≤pH<11.5,低温环境下,三肽组装形成平带结构;高温环境下, 组装形成外消旋结构;当 11.5<pH≤12.3,低温环境下,三肽组装形成左手螺旋纳米结构,而 在高温下,组装形成无序聚集体。通过调控 pH 和温度,纳米螺旋的直径、螺距和手性都可以 得到精确控制。此外,组装形成的三肽纳米螺旋的手性能够动态翻转,使手性材料的应用更 有价值。





该课题组利用北京同步辐射装置(BSRF)1W2A-小角散射线站的WAXD技术解析了左手 螺旋、右手螺旋和纳米平带的二级结构。在左手螺旋、纳米平带和右手螺旋中,衍射峰的位 置分别出现在4.76和4.98 Å,4.82,4.67和4.54 Å,4.67和4.76 Å,表明三肽首先组装形成β-折叠 片,进而组装形成不同手性纳米结构,在该过程中,氢键和π-π堆积发挥了重要作用。

这项研究为手性纳米结构的精确可控制备提供了一种可行性方法,并且在手性自组装的 机理方面进行了深入研究,对手性纳米结构的理性设计和进一步应用具有指导意义。在这项 工作中,同步辐射光源为手性纳米结构的微观结构提供了直接证明。该项工作也被遴选为 《Small》的正封面论文。

发表文章:

Yanyan Xie,[‡] Yuefei Wang,[‡] Wei Qi,^{*} Renliang Huang,^{*} Rongxin Su, and Zhimin He, Reconfgurable Chiral Self-Assembly of Peptides through Control of Terminal Charges, Small, 2017, 13(30): 1700999.

金纳米晶的形状依赖有序化与大范围自组装

2017年1月份,国家纳米科学中心唐智勇研究组和密歇根大学 Glotzer 研究组合作在《自然-通讯》上发表题为《金纳米晶的形状依赖有序化与大范围自组装》(Shape-dependent ordering of gold nanocrystals into large-scale superlattices)的研究论文。发展了制备大范围自组装纳米超晶格的方法,通过利用北京同步辐射装置 1W2A 线站的 X 射线小角散射实验技术,研究了结晶质量和纳米晶形状的关系,揭示了超晶格随纳米晶的形状不同而具有不同的有序化路径。这一工作不但对超晶格的形成理论提出了新的理解,而且提供了通过设计/选择纳米晶形状制备高质量纳米晶超晶格的新途径。同时,高质量的大范围金纳米超晶格为研究等离子晶体和超材料提供了优秀的研究体系。



图 1 纳米晶超晶格的 SEM 和 SAXS 实验分析

纳米晶的自组装对于制备功能性纳米结构非常重要。纳米尺度自组装的核心目标是集成 单个纳米晶的物理性质,得到具有新颖物理化学性质的超晶格。其中,所制备的超晶格的长 程有序性和结晶质量对实现可实际应用的器件十分关键。作为组装基元,纳米晶的尺寸,形 状和相互作用等特点在纳米超晶格形成过程中的作用十分关键。形状控制的纳米晶合成技术 近年来得到了极大的发展,使得自组装研究中纳米晶的形状逐渐成为一个重要因素。目前人 们发现,短链稳定剂保护的纳米晶,如棒,片,多面体等,所形成的超晶格中纳米晶的排列 与其形状紧密相关。然而,形状因素对自组装过程和超晶格质量的影响仍然处于未知的阶 段。

从这两个问题出发,唐智勇研究组巩建晓博士以不同形状的金纳米晶为研究体系,实现 了大范围有序超晶格的生长,并依托北京同步辐射 1W2A 线站的小角 X 射线散射技术分析了 结晶质量和形状的关系。研究人员采用 40-100nm 的金纳米晶(球,立方体,八面体,菱形十 二面体)作为组装基元,得到了厘米尺度的超晶格,其中最大的单晶范围超过 0.5mm,为迄今 报道的超晶格最大单晶。研究发现,超晶格的结晶质量与组装基元的形状相关,菱形十二面 体超晶格具有最大的单晶范围。通过模拟和研究组装过程,超晶格的结晶和生长过程均表现 出形状依赖的特点,结果最终发表在《自然通讯》上(Nature Communications 8: 14038, 2017)。

发表文章:

Jianxiao Gong, Richmond S. Newman, Michael Engel, Man Zhao, Fenggang Bian, Sharon C. Glotzer Zhiyong Tang, Shape-dependent ordering of gold nanocrystals into large-scale superlattices, Nature Communications 8: 14038, 2017.

高压对 Hofmann 包合物内客体分子的组装与去组装的影响

寻找有效的方法来精确控制主-客体关系是主-客体化学研究的重要课题。吉林大学超硬 材料国家重点实验室邹勃教授课题组利用高压同步辐射 XRD 实验,揭示了压力可以促进 Hofmann 包合物[Ni(NH₃)₂Ni-(CN)₄]·2C₆H₆ (Ni-Bz)内客体的去组装以及 Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄ 0.5H₂O (Ni-Ni)的组装。相关的研究成果发表在了《The Journal of Physical Chemistry Letters》 上。

为研究 Ni-Bz 局部结构在高压下的变化,该课题组进行了高压拉曼研究。对于 Ni-Bz, v(NH₃)模式的位置可以用来判定 Ni-Bz 的主客体体系是否发生了分解。在 1.1 GPa—5.0 GPa 之间,新的 v(NH₃)振动峰出现,并逐渐增强,而原有的振动模式则逐渐减弱至最后完全消失。 这意味着,在此压力区间内,客体苯分子逐渐的脱离了主体框架,即发生了去组装过程。当 客体分子完全脱离主体框架之后,主体失去客体的支撑,平面结构被破坏,发生 5.0—6.0 GPa 的相变。



图 1. [Ni(NH₃)₂Ni-(CN)₄] 2C₆H₆ 的高压拉曼光谱

为了探索 Hofmann 包合物中去组装过程是否在高压是可逆的,即高压是否可以导致主体框架和"外界"客体分子之间的组装过程,该课题组对 Ni 基 Hofmann 包合物对应的主体框架 Ni(CN)₄Ni(NH₃)₂·0.5H₂O(Ni-Ni)进行了高压同步辐射实验,通过不添加、添加不同"外界"

客体分子两种情况的实验,对比探索该物质在高压下的结构行为,主客体组装关系变化的差异。获得更多的压力对主客体组装调制,客体对主体框架的影响等方面的具体信息。如果在高压下"外界"ME 可以进入主体孔隙,在有客体分子支撑的情况下,层间的压缩会更难。 在以醇分子作为"外界"客体分子的的情况下,*a* 轴的收缩被抑制,而层间结构的压缩反而更为明显,实验现象则表明,高压下小分子 ME 并未进入到 Ni-Ni 的孔隙中



图 2. Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄·0.5H₂O 晶体的晶格参数随压力的变化

在这项研究中,美国 APS 光源的 16-BMD 实验站和北京同步辐射装置的 4W2-高压实验站 为 Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄·0.5H₂O 在高压下晶体结构的稳定性提供了充分的实验数据。对 Ni-Bz 和 Ni-Ni 的实验研究表明,压力是促进主客体间去组装的有效方式。而体系中是否存在空间位阻 效应是压致去组装效应是否可逆的决定性因素,这为今后压力助、去组装在分子限域、分离 及存储等方面的应用打下了基础。

发表文章:

Qian Li, Xiaojing Sha, Shourui Li, Kai Wang, Zewei Quan, Yue Meng, and Bo Zou.^{*} High-Pressure Effects on Hofmann-Type Clathrates: Promoted Release and Restricted Insertion of Guest Molecules. *J Phys Chem Lett* **2017**, *8*, 2745-2750.

金属有机框架材料的层滑移致负线性压缩行为研究

负线性压缩材料在持续增大的静水压作用下会沿晶体的某个特定的方向伸长。此类材料 被认为在很多领域有重要的潜在应用,如超灵敏的压力传感装置,人造肌肉等。迫于负压缩 材料种类的稀少,寻找新的负压缩机理已成为负压缩材料领域的研究重点课题之一。吉林大 学超硬材料国家重点实验室邹勃教授课题组通过对硫氰酸钴吡嗪(Co(SCN)₂(pyrazine)₂)进行 高压晶体衍射研究,发现了负压缩的一种新的机理——层滑移,相关的研究成果发表在了 《The Journal of Physical Chemistry Letters》上。



图1 常压下硫氰酸钴吡嗪晶体结构。

为研究硫氰酸钴吡嗪的高压行为,该课题组在北京同步辐射(BSRF)4W2-高压实验站进行了高压 XRD 实验,实验最高压力为 1.95 GPa。图 2 是硫氰酸钴吡嗪晶体的 XRD 谱在高压下的变化。从图中可以看出,随着压力的升高,(200)衍射峰向低角度方向移动,表明(200)面间距随着压力的增大而增大。晶体沿垂直于面(200)的方向负压缩。对 XRD 谱进行精修,结果表明晶格参数 β 随压力增大而减小。进一步分析表明晶体内部分子层间的滑移效应导致了 β 的减小,进而使得 a 轴在垂直于(200)面的方向上投影变大,在该方向上出现了负压缩。



图 2 硫氰酸钴吡嗪晶体的高压 XRD 光谱

为了更好地理解实验结果,该研究组结合第一性原理计算结果来分析晶体结构在高压下的变化。计算结果得出了与实验结果一致的层滑移现象。而层滑移的主要原因是间层分子之间的 NCS…SCN 作用。Mulliken 电荷分布分析表明 SCN 基团所带电荷为负,因此 NCS…SCN 间的作用力为排斥力。当外部压力变大时,层间距的压缩导致 NCS…SCN 距离变短,进而使得 NCS…SCN 斥力增大。在增大的斥力作用下,相间的分子层发生了相对滑动,从而导致β 角减小,a 轴在垂直(200)面的方向上的投影变大,出现负压缩现象。负压缩机制如图 3 所示。



图 3 层滑移负压缩机制示意图

2017年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

在这项研究中,同步辐射光源为硫氰酸钴吡嗪晶体在高压下晶体结构的变化提供了充分 的实验数据。研究中提出的层滑移机制是一种新的负压缩机制,该机制的提出可以大大拓宽 寻找负压缩材料的范围,有助于进一步寻找、设计及合成新类型的负压缩材料,对负压缩材 料实现实际应用具有重要意义。

发表文章:

Qingxin Zeng, Kai Wang, Yuancun Qiao, Xiaodong Li, and Bo Zou.^{*} Negative Linear Compressibility Due to Layer Sliding in a Layered Metal-Organic Framework. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1436-1441.
高压下有机-金属杂化类钙钛矿材料 [NH3-(CH2)4-NH3]CuCl4 的带隙窄化与结构研究

钙钛矿材料因具有良好的光电性质,成为最具前景的下一代太阳能电池材料。然而目前 钙钛矿材料的商业化应用面临两个重要的问题:含有毒性金属元素及稳定性差。因此寻找安 全稳定的铅基钙钛矿替代物成为光电科学领域的一个重要课题。吉林大学超硬材料国家重点 实验室邹勃教授课题组对[NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄进行高压研究,发现压力可调控该材料的带 隙,且[NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄比传统钙钛矿材料更加安全稳定,相关的研究成果发表在了 《The Journal of Physical Chemistry Letters》上。

常压下, [NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄的带隙约为 2.45 eV,因此材料呈现黄绿色。在 12GPa 以下,当压力增大时,CT 吸收峰出现红移,材料颜色由黄色变为红棕色再变为黑色,带隙由 2.44 降至 2.05 eV,表明在压力调控下,带隙变窄。在压力达到 6.5 GPa 附近时,带隙出现了 不连续的变化,意味着材料由室温相变到了高压相。[NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄ 是间接带隙,且 在高压下未发现带隙类型的转变。与其他短链有机金属钙钛矿材料相比(如 CH₃NH₃PbBr₃),[NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄ 由于其更好的稳定性,在 12 GPa 以内出现了带隙持续变窄的现象。[NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄ 在高压下带隙窄化能提高其电导率以及作为太阳能电池应用时的电荷 转移性质。



图 1 高压下[NH3-(CH2)4-NH3]CuCl4吸收光谱、带隙以及颜色变化

为研究[NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄的高压行为,该课题组在北京同步辐射(BSRF)4W2-高压

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

实验站进行了高压 XRD 实验。样品在研磨时不可避免地转变成室温相与高温相的混相。压力 增大到 0.8 GPa 时,混相变为纯室温相。相变的转变是由有机链决定的,相变后分子层间距离 减小,无机层间隔变大。转变过程中,有机层在无机层中起着类似弹簧垫片的作用,增加了 结构的稳定性。继续加压,在 6.4 至 10.5 GPa 范围内,衍射峰出现了显著的变化: (1 1-1)峰在 6.4 GPa 时劈裂;在 7.7 和 10.5 GPa 时,(001)峰附近分别出现了新的衍射峰。表明在此压力范围内晶体由室温相转变为高压相。相变压力范围持续了约4 GPa,表明两个相之间的能量相差 较大。所有的变化均出现在(1 1-1)与(001)处,表明相变是由无机部分的变形引起的。



图 2 [NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄ 粉末晶体的高压 XRD 光谱

在这项研究中,同步辐射光源为[NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄ 晶体在高压下晶体结构的稳定性 提供了充分的实验数据。这项工作表明压力是调控材料性质与结构的有力手段,为原子层级 的结构-性质的关系提供了更深入的理解。这项工作也为将来设计及合成无毒稳定的有机金属 钙钛矿材料提借了新的思路。

发表文章:

Qian Li, Shourui Li, Kai Wang, Zewei Quan, Yue Meng, and Bo Zou^{*}. High-Pressure Study of Perovskite-Like Organometal Halide: Band-Gap Narrowing and Structural Evolution of [NH₃-(CH₂)₄-NH₃]CuCl₄. J Phys Chem Lett **2017**, *8*, 500-506.

咔唑的压致荧光增强:分子内振动受限

力致响应材料因其对外力刺激能智能的调控发光颜色及强度变化,在机械传感器、记忆 芯片和安全油墨等领域具有潜在的应用价值。然而,由于压力导致 ππ 作用的增强,大多数有 机荧光材料面临低发射效率的问题,这极大地限制了其实际应用。吉林大学超硬材料国家重 点实验室邹勃教授课题组发现平面型咔唑分子晶体在高压条件下表现出荧光增强现象 (图 1),大大地提高荧光材料固态发射效率,相关的研究成果发表在了《The Journal of Physical Chemistry Letters》上。



图1 咔唑高压下荧光增强现象

图 2 咔唑的高压红外光谱数据表明 N—H 伸缩振动先红移后蓝移,这意味着 N—H 键先被 拉长又被缩短。这一变化是由 N—H...π 氢键的引起的。N—H 伸缩振动受限抑制了无辐射振动 跃迁,结果使得辐射跃迁增强,致使荧光发射增强。C—H 伸缩振动蓝移说明分子间距离减小, 人字形排布的分子趋向于相互平行状态,这将大大增强了 ππ 作用。

2017 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report



图 2 咔唑的高压红外光谱

为了进一步证实结构与发光性质的关系,该课题组在北京同步辐射(BSRF)4W2-高压实验站进行了高压 XRD 实验,实验最高压力为11.0 GPa。图 3 是咔唑的高压同步辐射数据。从图 3a 中可以看出,随着压力的升高所有的衍射峰都向高角方向移动并且没有新峰的出现,这表示咔唑的晶格常数在高压下逐渐减小且没有发生结构相变。将同步辐射数据通过 pawly 精修得到晶胞参数随压力的变化(图 3b)。从图中看到,b轴比 a 轴更容易压缩,也就是分子平面更趋向于 ac 面,这将导致 π 电子云重叠加剧,意味着 ππ 作用增强。



图 3 咔唑的高压同步辐射数据

在这项研究中,同步辐射光源为咔唑晶体在高压下光学性质与晶体结构的关系提供了充分的实验数据。这项研究工作不仅为受限分子振动机理提供了直接的实验证据,还为设计其他 潜在的压致荧光增强材料提供了思路。

发表文章:

Yarong Gu, Kai Wang,* Yuxiang Dai, Guanjun Xiao, Yuguo Ma, Yuancun Qiao, and Bo Zou*, Pressure-Induced Emission Enhancement of Carbazole: The Restriction of Intramolecular Vibration, J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 4191–4196.

兼具高能量密度和高功率密度氢氧化钴的储能反应机制

随着大量小型化、可移动电子设备的使用,目前人们关注的焦点之一是研发具备高能量 密度和高功率密度的储能器件,而实现高能量密度和高功率密度目标的首要任务是揭示在原 子或分子层面如何控制电极材料储能、避免失效的动态过程机制。吉林大学材料科学与工程 学院的郑伟涛教授课题组利用原位 X 射线精细结构谱对氢氧化钴的储能机制进行了深入的研 究,相关的研究成果发表在 2017 年 5 月 8 日的《Nature Communications》上。

该课题组制备了同时兼具高能量密度和高功率密度的氢氧化钴薄膜电极,且电化学和力 学性能十分稳定,经过15000次充放电循环后比电容仅下降了8%。这种电极材料为未来超级 电容器和电池的融合提供了良好的契机。而深刻地理解氢氧化钴的充电机制则是混合储能器 件发展的关键。氢氧化钴属于六方结构,普遍认为氢氧化钴具有高性能的原因是其片层结构 利于电解液离子的迁移。



利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B 线站的 XAFS 技术对氢氧化钴的充放电机制进行 了原位研究,在原子尺度上获取了氢氧化钴在能源转化过程中的结构变化以及反应原理,探 究了氢氧化钴具备高性能的原因。利用原位 X 射线精细结构光谱、先进电子显微分析和理论 计算,张伟教授、邓霆博士等精确解析了电极材料局域结构中原子的动态演变,发现高电化 学性能源于充放电氢氧化钴两相具有的结构相似性和模拟电池中离子嵌入/脱出具有的储能机 制。

"他们制备出了具有优异性能的氢氧化钴电极,并对这种电极的反应机制进行了深入的 探究,为我们揭示了氢氧化钴具备高性能的起源","锂电池之父"德克萨斯大学奥斯汀分 校的 Goodenough 教授在 2017 年 7 月 13 日在《Chem》上发表的文章给予这个工作很高的评价。 (DOI: 10.1016/j.chempr.2017.06.008)。2018 年 5 月该工作荣获 2017 年度"中国电子科技十 大进展"奖。

这个研究为锂电池高能量密度和超级电容器高功率密度的融合提供了科学的线索。在这 样研究工作中,同步辐射光源帮助该研究组进行了原位实验,解开了该电极材料具有高性能 的原因。吉林大学材料学院低维材料课题组郑伟涛教授这样描述他们的工作:"利用北京同 步辐射光源,我们在充放电过程中表征了氢氧化钴的结构变化,对于其储能机制的研究取得 了突破,然而对于其他材料在原子尺度上的储能机制我们还知之甚少,因此仍需要我们对其 他材料进行深入的探究。借助北京同步辐射装置必定会有助于我们探究材料的储能机制,为 制备出高性能的混合储能器件提供帮助。

发表文章:

Ting Deng, Wei Zhang^{*}, Oier Arcelus, Jin-Gyu Kim, Javier Carrasco, Seung Jo Yoo, Weitao Zheng^{*}, Jiafu Wang, Hongwei Tian, Hengbin Zhang, Xiaoqiang Cui, Teófilo Rojo, Atomic-level energy storage mechanism of cobalt hydroxide electrode for pseudocapacitors. Nature Communications, 8(2017), 15194.

甲醇与水处理的 PEDOT:PSS 用于制备高性能有机太阳电池

PEDOT: PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate,聚 3,4-乙氧基噻 吩:聚苯乙烯磺酸)是制备新一代太阳能电池常用的空穴传输层。然而,高导电的 PEDOT 不 溶于水,为了制备水溶性的 PEDOT,以用于溶液法加工光电器件,商品化的 PEDOT:PSS 水 溶液中,含有大量的不导电的 PSS 成分。PSS 的掺杂虽然提高了水溶性,满足了溶液加工的 要求,但是大大地降低了其导电性。对 PEDOT: PSS 进行改性,是提高其导电性和器件性能 的有效途径。

在本工作中,我们发展了一种简易的方法,可以高效地去除 PEDOT:PSS 薄膜中大部分的 PSS 成分:把按常规方法制备得到的 PEDOT:PSS 薄膜,用40μL含20%水的甲醇溶液旋涂后, PEDOT:PSS 的重量比可以由原先的 1:6.8 降低到 1:2.9。导电原子力显微镜表征结果表明,处理后的 PEDOT:PSS 薄膜为更多的、可导电的 PEDOT 纳米微畴所覆盖,薄膜的导电率由原先的 5.51×10⁻⁴ S/cm 提高到 4.04×10⁻² S/cm,但是,单个 PEDOT 纳米微畴的导电性能基本保持不变,其电流仅有微弱增强(6.68 提高到 7.28pA)。当用处理后的 PEDOT:PSS 薄膜作为电子传输层制备正向电池器件后,发现,电池器件的电压和填充因子均基本保持不变,但是短路电流可以提高 10%,因此效率也提高了 10% (左图)。该结果发表在 ACS Appl. Mater & Interfaces. 2017,9 (2),1446-1452。



图 1 处理后的 PEDOT: PSS 薄膜作为电子传输层制备正向电池器件后, 效率也提高了 10%。

2017 年度科研 Highlights



图 2 处理前后的 PEDOT 的同步辐射技术表征

利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1A-漫散射实验站的 GIXRD 技术,我们表征了处理前后的 PEDOT: PSS 薄膜的结构变化,以及在其表面上的电池活性层的薄膜结构的变化情况 (图2),发现,甲醇和水处理前后,PEDOT: PSS 的结构基本保持不变,说明导电的 PEDOT 分子的超分子堆积结构保持不变,这和原子力显微镜等其它表征数据得到的结果一致。更进一步地,电池活性层的薄膜结构也保持不变,这也是电池器件的电压和填充因子基本保持不变的原因。

论文发表后, Johannes Karl Fink 在他撰写的《Solar Cells》第四章中,引用了我们报道的 实验结果。

发表文章:

Weiping Li, Xinliang Zhang, Xin Zhang, Jiannian Yao and Chuanlang Zhan, High-Performance Solution-Processed Single-Junction Polymer Solar Cell Achievable by Post-Treatment of PEDOT:PSS Layer with Water-Containing Methanol, *ACS Appl. Mater & Interfaces*. 2017, 9 (2), 1446-1452.

黑色 WN 金属性光催化材料分解纯水响应波长达 765 纳米

半导体光催化材料由于受热动力学和活化势垒方面的限制,其光催化分解纯水响应波长 很难超过 700 纳米。金属性光催化材料可以通过带内跃迁产生电子空穴对的方式来突破这一 限制。然而,金属性材料被用作全分解水光催化材料还未实现。华东理工大学材料科学与工 程学院的一个研究组对金属性光催化材料进行了深入的研究,相关的研究成果发表在 2017 年 5 月 19 日的《Angewandte Chemie International Edition》上。

该研究组可控制备出一种分解纯水响应波长达 765 纳米的金属性光催化材料氮化钨。研 究人员通过导电率和电化学阻抗测试说明了氮化物光催化材料具有类似金属钨粉的物理性 质。进一步,研究人员利用 XPS, UPS 和密度泛函理论确定氮化钨材料的能级位置,结果都 说明氮化钨不存在类似于半导体的能带带隙,而是呈现类似于金属材料无能带带隙的性质。 另外,研究人员通过理论计算的方式确认氮化钨材料的光催化分解水过程为放热反应,从热 动力学方面验证了其易于完成光解水过程。利用北京同步辐射装置 1W1B 线站的 XAFS 技术 对氮化钨的价态进行了研究,表明该催化材料中钨的价态介于钨和氧化钨之间。



氮化钨材料的光催化反应可能路径图和其分解水反应过程中吉布斯自由能的变化曲线。 理论上从 B₋₁ 到 CB 的最小带内跃迁跨度值是 4.7 eV,这意味着可用来光催化分解水的最长波 长是 264 nm,与实际条件不符。幸运的是,从 CB 到 B₁ 的带内跃迁跨度值满足氮化钨材料实 现 765 nm 光照射下全分解水的条件。另外,吉布斯自由能曲线变化趋势说明氮化钨光催化分 解水过程为放热反应。

"这一研究成果不仅首次实现了光催化领域金属性光催化剂全分解水,而且更重要的 是,文中提出的氮化钨材料实现 765 nm 波长的光吸收。利用金属性光催化剂实现较长波长 光响应的独特理念,势必对以后的太阳能转换利用领域带来全新的启示。" 北京大学化学与 分子工程学院吴凯教授在 2017 年 11 月 15 日的《物理化学学报》中对该项工作做了亮点评述, (报道链接: http://www.whxb.pku.edu.cn/CN/abstract/abstract29981.shtml)。另外,《中国科学 网》 也对他们的工作也进行了报道,(报道链接: http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2017/7/382243.shtm)。

发表文章:

Yu Lei Wang, Ting Nie, Yu Hang Li, Xue Lu Wang, Li Rong Zheng, Xue Qing Gong, Ai Ping Chen & Hua Gui Yang^{*} Black Tungsten Nitride as a Metallic Photocatalyst for Overall Water Splitting Operable at up to 765 nm. Angew. Chem. Int. Ed. 56(2017), 7430-7434.

原子级精确调控金属团簇作为 g-C₃N₄ 助催化剂

g-C₃N₄ 作为一种廉价的聚合物半导体,由于其出色的稳定性,合适的能带结构,制备方 法简易等特性,被认为是最具潜力的光催化材料。然而就单纯的 g-C₃N₄ 而言,通常表现出较 快的载流子复合速率,有限的吸光性能等缺陷。这也导致了其较差的光催化分解水产氢活 性。这些缺陷通常可以通过负载助催化剂来进行改善。华东理工大学的一个研究组合成了高 纯度的 Ag₂₅(SR)₁₈ 和 Pt₁Ag₂₄(SR)₁₈ 两种贵金属团簇作为研究对象,将其作为助催化剂负载在 g-C₃N₄ 上,构筑了新的光催化体系。首次将精确原子数金属团簇和单原子合金的概念引入到 光催化助催化剂的设计中,相关的研究成果发表在 2017 年 6 月 27 日的《Chemical Communication》上。



利用北京同步辐射装置(BSRF)X 射线吸收谱技术获得的图谱进一步确定。Pt₁Ag₂₄/g-C₃N₄的白线峰强度接近 Pt 箔,表明催化剂中大部分的 Pt 原子以金属态 Pt⁰存在。Pt₁Ag₂₄/g-C₃N₄仅在 2.0~3.0 Å存在明显的峰,这一现象表明样品不存在 Pt-C/N (~1.5 Å)或 Pt-O 成键,Pt 原子在退火过程之后,仍然包覆在 Ag 中进一步说明了 Pt 原子存在 Ag 团簇中这种特殊的合金结构。

单分散的团簇带来的尺寸效应,使 Ag 原子利用率大幅提高。此外,在 Ag25 结构中引入 单个 Pt 原子后,利用核心单一活性原子引起的巨大的协同作用,有效调控了惰性主金属(Ag) 的性能,优化了催化体系的反应动力学过程(载流子传输和分离),并大幅提高体系光催化效 率,性能优于传统方法制备的 Pt 金属颗粒助催化剂。



发表文章:

Xu Lei Du, Xue Lu Wang, Yu Hang Li, Yu Lei Wang, Jun Jie Zhao, Li Jun Fang, Li Rong Zheng, Hua Tong and Hua Gui Yang^{*} Isolation of single Pt atoms in a silver cluster: forming highly efficient silver-based cocatalysts for photocatalytic hydrogen evolution Chem. Commun 53(2017), 9402-9405.

Mo⁶⁺激活的多元金属析氧电催化剂

和氧气相关的电化学反应在能源器件领域占据着十分重要的地位,例如燃料电池、分解水制氢和二氧化碳还原。然而,这些电化学能源器件的商业化进程极大程度上受限于开发出高效稳定的析氧反应电催化剂。对此,华东理工大学材料科学与工程学院的一个研究组对Mo⁶⁺激活的多元金属析氧电催化剂材料的结构与析氧性能进行了深入的研究,相关研究成果发表在 2017 年 2 月 17 日的《Chemical Science》上。

该研究组发现,在电催化析氧反应过程中,Mo⁶⁺组分能够原位调节 Co 和 Fe 元素的价态,促进高价态 Co、Fe 组分的生成,从而加速电催化析氧反应活性。最终得到的非晶态 FeCoMo 基三元金属电催化剂达到 10 mA/cm² 电流密度时的过电位仅为 277 mV,并且过电位 在 300 mV 时的质量活性为 177.35 A/g,其数值是贵金属 IrO₂ 电催化剂的 7 倍左右。



利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术,在线解析了电催化析氧反应过程中 Mo元素、Co元素的价态变化,发现Mo⁶⁺组分能够促进高价态Co组分的生成。

"(Yang 等人)证明了非晶态多元产氧催化剂的电化学性能要优于相应的结晶态催化剂

2017 年度科研 Highlights

(exhibited better)",新加坡南洋理工大学大学 Xin Wang 教授在 2017 年 9 月 4 日发表的 《Advanced Energy Materials》中正面评价了该工作(Adv. Energy Mater., 2018, 8, 1701475)。

发表文章:

Peng Fei Liu, Shuang Yang, Li Rong Zheng, Bo Zhang and Hua Gui Yang^{*}, Mo⁶⁺ activated multimetal oxygen-evolving catalyst. Chemical Science 8(2017), 3484–3488.

在线 XAFS 实现光催化分解水材料结构定量解析

近期华东理工大学材料科学与工程学院杨化桂教授和李春忠教授团队在光催化分解水材料构效关系探索中取得重要进展,首次直接测量在工作状态下的一氧化铂助催化剂材料作为活性位点的结构,并且实现了对其结构的定量解析,相关的研究成果发表在 2017 年 10 月 3 日的《Journal of Materials Chemistry A》上,并被编辑选为 Hot Paper。



图 1 利用在线 XAFS 手段表征出一氧化铂材料在不同反应状态下的键长与配位变化

太阳能驱动的光催化分解水产氢技术是开发可持续能量来源的有效途径之一。近期,该 团队开发出了一种新型的一氧化铂助催化剂材料,其具有单向抑制氢气氧化过程的能力,并 能高效催化水分解产氢过程。尽管一系列的表征测试技术可以实现对活性位点的原子级别的 测量,比如扫描隧道电镜、温度程序脱附和密度泛函理论模拟等等,但这些技术都无法实现 在光催化分解水的真实反应环境(固液相)中进行测试。其中,作为一个强有力的工具,X射 线吸收精细结构谱学表征可以研究材料活性位点的本体的几何与电子结构,即使测量位置是 在固液相中。然而,对于光催化分解水过程中活性位点结构的定量化解析仍然缺失。若能补 全这个主要是由于真实反应过程中的活性位点结构未知的缺失部分,对于构建理论与实验之 间的桥梁具有重要的意义。

利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术直接观察到并定量解析了一氧化铂活性位点在光催化分解水过程中的结构变化。该团队发现,在光催化分解水过程中,一氧化铂助催化剂材料中的铂氧键长变为了2.13Å、配位数变为了2.5。这组数据和反应前后离线状态下的一氧化铂助催化剂材料中的数据有所差异,键长变化了2.9%、配位数变化了37.5%。这一结果首次实现固液相中催化剂材料活性位点在工作状态下的结构定量解析,同时也许会促

2017 年度科研 Highlights

使人们用截然不同的观点来考虑光催化分解水催化剂材料的结构与构效关系探索,并会促进 一些与传统所不同的新颖的观点来制备更高效的光催化分解水催化剂材料。

发表文章:

Yu Hang Li, Chunzhong Li* and Hua Gui Yang*, Quantitative Analysis of PtO Structure during Photocatalytic Water Splitting by Operando XAFS. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5, 20631-20634.

水溶性无机半导体材料实现光催化全分解水

近期华东理工大学材料科学与工程学院李春忠教授和杨化桂教授团队发现一种典型的可溶性无机半导体材料钼酸钠,可以作为有效的光催化分解水光催化剂材料用于全分解水过程。证明了未溶解部分的钼酸钠材料可以作为光催化分解水光催化剂材料并实现全分解水过程,并在 365 nm 波长的光辐照下展现出 0.36 % 的表观量子效率,相关的研究成果发表在 2017 年 7 月 15 日的《Applied Catalysis B: Environmental》上。



图 1. 水溶性无机半导体材料光催化全分解水示意图

可溶性的无机物材料可以溶于水中,这是由于材料中正负离子的相互吸引所导致的,这 使得材料晶体结构消失,进而使其失去了用于光吸收过程的能带结构。值得指出的是,如果 在可溶性无机物材料的饱和水溶液中继续添加溶质,则该材料就会析出并维持晶体结构,而 这部分未溶解的离子化合物将维持其原有的几何结构用于光吸收以及光生载流子的传输过 程。这些都预示着未溶解的可溶性无机半导体材料有可能作为一类全新的光催化分解水光催 化剂材料并用于全分解水过程。

为了解析可溶性钼酸钠光催化剂材料中钼原子周边的本体原子级结构,该团队利用北京同步辐射装置 1W1B 线站的 X 射线吸收精细结构谱学技术表征对该材料的钼元素的 K 边吸收 边进行了采集,并结合 X 射线衍射结果,所制备的光催化剂材料具有与钼酸钠本体化合物相 类似的几何结构。为进一步研究溶解部分钼酸钠材料的可能电子结构与本体原子级结构,该

2017 年度科研 Highlights

团队用原位 X 射线吸收精细结构谱学表征对上述未饱和钼酸钠溶液进行了测试,结果说明在 光辐照以及在黑暗条件下的钼元素的局域本体原子级结构没有发生任何变化。原位 X 射线吸 收精细结构谱学表征说明,钼酸钠溶液不会对紫外光辐照有所响应,说明材料活性部分就是 未溶解部分的钼酸钠光催化分解水光催化剂材料。



图 2. 利用在线 XAFS 手段表征未饱和钼酸钠溶液中 Mo 元素的 K 边吸收普及 R 空间图谱

本文的结果展示了传统的可溶性无机物材料可作为光催化分解水光催化剂材料的一种新 可能,同时也设想可溶性材料以及其机理研究将会对技术现实应用带来新的可能。

发表文章:

Yu Hang Li, Yun Wang, Li Rong Zheng, Hui Jun Zhao, Hua Gui Yang,^{*} Chunzhong Li^{*}, Water-Soluble Inorganic Photocatalyst for Overall Water Splitting. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209, 247-252.

氮化碳表面布朗斯特碱点对光解水制氢性能的影响

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种合成简单、性质稳定且具有光催化性能的有机半导体材料。其表面包含了大量的路易斯酸碱点(边端或内部链接-NH 结构以及表面不成对的孤立 N 原子),并且这些酸碱点对于共催化剂的附着以及小分子的吸附起到推进作用。因此,增加g-C₃N₄表面的碱点对于光催化性能的提升可以起到促进作用。然而,由于 g-C₃N₄表面共价键以及边端氢键环境表征极其困难,大大限制了研究者对于 g-C₃N₄材料微结构的认识、改性以及光催化性能的提升。华东理工大学杨化桂课题组结合高压氢气处理的方法、同步辐射以及核磁共振检测技术成功对 g-C₃N₄表面的布朗斯特碱点进行了检测和调控,相关的研究成果发表在 2017 年 8 月 14 日的《Journal of Materials Chemistry A》上。

该研究组基于同步辐射以及一维二维固体核磁表征对对g-C₃N₄表面存在的布朗斯特碱点 和氢键网络环境进行了检测区分。通过系统改变合成实验条件(压强、温度和时间)并与光解 水制氢性能进行对比,发现g-C₃N₄边端孤立的-NH₂结构、-NH₂周围的氢键环境以及表面加氢 的N物种对于光解水产氢性能的提升起到重要的促进作用。在系列制备样品中,在4 MPa压强 和400 ℃温度下反应2 h的样品性能最好,为纯g-C₃N₄的26倍。



利用北京同步辐射(BSRF)4B7B-软X射线线站开展的X射线吸收谱技术和固体核磁技术 以及高压氢气处理方法(HPH)对g-C₃N₄表面存在的布朗斯特碱点(结构2)和氢键网络环境 结构(结构1)进行检测和调控。

这一系列的研究结果为g-C₃N₄基材料和其它高效光催化剂材料的性能提升以及相关催化 产氢机理提供了重要探索途及应用基础,在解决能源危机和环境污染问题方面起到促进作 用

发表文章:

Xue Lu Wang, Wen Qi Fang, Wenqing Liu, Yi Jia, Dengwei Jing, Yun Wang, Ling-Yun Yang, Xue-Qing Gong, Ye-Feng Yao,^{*} Hua Gui Yang,^{*} and Xiangdong Yao^{*} Brönsted Base Sites Engineering of Graphitic Carbon Nitride for Enhanced Photocatalytic Activity. Journal of Materials Chemistry A 5(2017), 19227–19236.

Fe3O4@RGO 对洛克沙胂的协同增强吸附

近年来,洛克沙胂(ROX)作为一种具有广谱抗菌性的杀菌类物质,被大量应用于动物 饲料添加剂中。这些有机砷在环境中经过迁移转化会形成毒性更大的无机砷,从而引起一系 列砷污染的环境效应。苯胂酸类物质作为一种新型潜在污染物,其结构上比传统的无机砷更 为复杂,具有苯环和砷酸根两类功能性基团。因此,目前常用的砷处理材料可能不适用于此 类物质的去除,需要设计表面具有能与其产生强化学作用的官能团的材料。华南理工大学环 境与能源学院的一个研究组作从 ROX 的结构特点出发,设计合成了一种铁基纳米复合材料 和,研究其对苯胂酸类物质协同增强吸附的效果及机理。相关的研究成果发表在2017年11月 9日的《Environmental Science: Nano》上。

该研究组合成了 Fe₃O₄@RGO 三维复合材料,并将其用于 ROX 的吸附。结果表明,与单一的纳米 Fe₃O₄和石墨烯相比, Fe₃O₄@RGO 对 ROX 具有更高的吸附容量和亲和力。机理研究 表明,复合材料在吸附过程中主要与 ROX 间均在 As-Fe 配位、π-π 及氢键作用,且三种作用 力间相互协同。其中,Fe₃O₄@RGO 表面羟基含量的增加可同时增强 As-Fe 配位及氢键作用。 石墨烯基体与 ROX 间的 π-π 作用也在静电引力的协同下得到增强。



利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术获得的吸附后 ROX 中 As 的 K边 EXAFS 数据。第二壳层的 As 在其周围 3.30 Å (Fe₃O₄@RGO) 和 3.35 Å (*p*-Fe₃O₄)的距离内围绕着 配位的 Fe 原子,两种材料张的 As-Fe 原子间距均复合 As-Fe 双齿双核内球配位模型。 Fe₃O₄@RGO 的 As-Fe 配位数为 1.7,大于 *p*-Fe₃O₄ 的配位数,说明其受外球作用的影响比 2017 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

p-Fe₃O₄小。同时,Fe₃O₄@RGO 吸附 ROX 后的 As-Fe 间距比 *p*-Fe₃O₄略短,说明与石墨烯复 合缩短了 Fe₃O₄与 ROX 的 As-Fe 原子间距。因此,EXAFS 数据表明,Fe₃O₄与三维石墨烯的 复合有利于 As-Fe 内球配位的形成,同时使其中 As 与 Fe 原子间作用力的强度有所增加。

该研究为有机-无机协同增强去除水中低浓度污染物提供了新思路。其中,同步辐射光源 帮助该工作证实了协同作用的存在及作用方式。然而,目前的工作还只证实了金属元素间配 位作用的增强,而有机官能团的相互作用(氢键、π-π等)在协同增强中也洗到重要作用。因 此,软X射线会帮助进一步分析材料与污染物间的有机-无机协同增强作用。

发表文章:

Chen Tian, Jian Zhao, Jing Zhang, Shengqi Chu, Zhi Dang, Zhang Lin,^{*} and Baoshan Xing^{*}. Enhanced removal of roxarsone by Fe₃O₄@3D graphene nanocomposite: synergistic adsorption and mechanism.

光热驱动 CO2 氢化制备高附加值碳烃化合物

随着化石能源的大量消耗,温室气体 CO₂的排放量逐年增加,引起全球气候变暖等日益 严峻的环境问题。尽管 CO₂ 是一种主要的温室气体,但其同时又是一种丰富的碳源,如何能 将其资源化利用是维持可持续发展面临的巨大挑战之一。CO₂ 氢化转化为高附件值化学品是 一种高效的转化方式,但是普遍需要高温高压(250~450 °C,2~5 MPa)来驱动。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。目 前报道的光催化剂在光驱动 CO₂氢化中只能生成低附加值的 C1 分子(例如 CH₄ 或 CO)。所 以,寻求高效催化剂用于光驱动 CO₂氢化制备高附加值碳烃化合物是一项富有挑战性和有意 义的工作。中国科学院理化技术研究所超分子光化学研究团队张铁锐研究员课题组及合作者 通过可控还原 CoFeAI-水滑石(CoFeAI-LDH)纳米片得到无定形三氧化二铝负载 CoFe 合金催 化剂,首次实现在光照条件下高效驱动 CO₂氢化制备高级碳烃化合物。



图 1. CoFeAl-LDH 随着还原温度升高的结构演变及光驱动 CO2 氢化产物分布

北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术、X-射线衍射,穆斯堡尔谱以及透射电子 显微分析等手段证明随着 H₂还原温度的升高,CoFeAl-LDH 纳米片中的 Fe 和 Co 先后溢出, 形成三种负载型催化剂(FeOx/CoAl-MMO, FeOx-CoOx/Al₂O₃和 CoFe alloy/Al₂O₃)。三种负载 型催化剂在光驱动 CO₂氢化反应中展现出优异的催化性能,和不同的产物选择性(CO → CH₄ → C₂+)。在还原温度≥600 °C 得到 CoFe 合金纳米颗粒负载于无定型三氧化二铝载体上(CoFe alloy/Al₂O₃)。该催化剂在紫外可见光光照 2 小时后,CO₂的转化率可以高达 78.6%,高附加 值碳烃化合物 C₂+的选择性可达到 35%。此外,该催化剂同时展现出优异的可见光催化活性和 催化稳定性。一系列对照试验证实该过程为光热催化过程,密度泛函理论进一步证明 CoFe 合 金更有利于 C-C 键偶联,进而实现高附加值碳烃化合物的生成。 2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report



图2. 利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术证明CoFeAl-LDH随还原温度升高的结构演变

该催化剂合成方法简单,成本低廉,更重要的是,该催化过程采用常压等绿色低能耗工艺,提供了利用非贵金属太阳能驱动合成燃料化学品的可能性。相关研究结果发表在国际材料领域顶级期刊《先进材料》(<u>https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201704663</u>)。

发表文章:

Guangbo Chen, Rui Gao, Yufei Zhao, Zhenhua Li, Geoffrey I. N. Waterhouse, Run Shi, Jiaqing Zhao, Mengtao Zhang, Lu Shang, Guiyang Sheng, Xiangping Zhang, Xiaodong Wen, Li-Zhu Wu, Chen-Ho Tung, Tierui Zhang. Alumina-Supported CoFe Alloy Catalysts Derived from Layered-Double-Hydroxide Nanosheets for Effcient Photothermal CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704663.

富缺陷超薄二维纳米片高活性光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。二维层状材料因其层板可由多种组分构成, 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及光电催化性能的研究,通过对富缺陷超 薄二维纳米材料可控合成,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新思路。



图 1. LDH 超薄纳米片光催化合成氨示意图

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。然而,2D 层状材料普遍存在的导电性差以及表面暴露活性位点 低等缺点,抑制了其催化性能的进一步提升。因此,开发新的方法来提升2D 层状材料的导电 性及表面暴露活性位点具有重要的科学意义。

中国科学研理化技术研究所张铁锐研究员课题组通过不同的合成方法,精准调控二维材料前体形貌和厚度。例如:通过成核晶化隔离法合成一系列超薄水滑石纳米片,以及通过水热法合成富缺陷的二氧化锰纳米片。超薄水滑石纳米片在光催化分解水合成氨方面展现了优越的催化性能(图1)。同时,水热法合成的超薄二氧化锰纳米片也在电催化全分解水方面体现出优异的催化性能(图2)。高分辨透射电镜、X射线精细结构衍射、X射线光电子能谱与顺磁共振表明,2种二维纳米片结构中,超薄LDHs和二氧化锰纳米片具有较大的比表面积,大量暴露了催化活性位点并伴随有氧空位的存在。氧空位的存在(图3),使LDHs结构形变

2017年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

和压缩应变,增强了对 N₂ 分子的吸附和光生电子从 LDH 光催化剂转移到 N₂,从而促进了 NH₃ 的有效合成((特别是 CuCr-LDH 纳米片,其在 500nm 处量子产率仍能达到~0.10%))。 同时,氧空位的存在还导致超薄 δ-MnO₂ 的具有了特殊的半金属性质(图 4),大大提高了导 电性,并同时促进了催化剂在反应过程中对水分子吸附活化水分子。富缺陷超薄二维纳米片 在光电催化方面具有潜在的应用价值,此策略也适用于其他金属氧化物和氢氧化物纳米片光 电催化剂设计合成。



图 2. 二氧化锰超薄纳米片电催化全分解水示意图



图 3. 利用北京同步辐射装置 (BSRF) X 射线吸收谱技术证明超薄 LDHs 纳米片中氧空位的存在。

2017 年度科研 Highlights



图 4. 利用北京同步辐射装置(BSRF) X 射线吸收谱技术证明超薄 δ-MnO₂纳米片中氧空位的存在。

相关研究结果发表在国际材料和能源领域顶级期刊《先进材料》和《先进能源材料》 "Layered double hydroxide nanosheets as efficient visible-light-driven photocatalysts for dinitrogen fixation, *Adv. Mater.*, 2017, 29 (42), 1703828."和"Defect-engineered ultrathin δ-MnO₂ nanosheet arrays as bifunctional electrodes for efficient overall water splitting, *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7 (18), 1700005."。该论文第一作者为赵宇飞副研究员和赵运宣博士。

发表文章:

- Yufei Zhao[#], Yunxuan Zhao[#], Geoffrey I.N. Waterhouse, Lirong Zheng, Xingzong Cao, Fei Teng, Li-Zhu Wu, Chen-Ho Tung, Dermot O'Hare and Tierui Zhang*, Layered double hydroxide nanosheets as efficient visible-light-driven photocatalysts for dinitrogen fixation, *Adv. Mater.*, 2017, 29 (42), 1703828.
- Defect-engineered ultrathin d-MnO₂ nanosheet arrays as bifunctional electrodes for efficient overall water splitting, Yunxuan Zhao, Chao Chang, Fei Teng*, Yufei Zhao, Guangbo Chen, Run Shi, Geoffrey I.N. Waterhouse, Weifeng Huang and Tierui Zhang*, *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7 (18), 1700005.

三维碳骨架支撑的 Ni₃FeN 双功能催化剂用于高电 流密度可逆锌空气电池

可逆锌空气电池由于价格低廉、环境友好和能量密度高(1084 Wh kg⁻¹)等优势,在便携 式交通工具和能量储存器件应用方面具有巨大潜力。该电池的核心组分是驱动氧还原反应 (ORR)和析氧反应(OER)的双功能催化剂,由于贵金属催化剂 Pt/C 和 IrO₂ 价格昂贵和储量稀 少,因此发展廉价、高效的双功能催化剂,对于推动可逆锌空气电池的实际应用具有重要意 义。

氮化物,如 Ni₃FeN 等,因其独特的电子结构和半金属特性,在电催化氧气还原反应 (OER)中,表现出优异的性能。但是将 Ni₃FeN 应用于可逆锌空气电池中,面临两个瓶颈问 题:1)氮化物的 ORR 活性低;2)氮化物的在合成过程(氨气气氛煅烧)中易团聚,难以得 到更小尺寸、更多活性位暴露的氮化物,阻碍其 OER 性能的进一步提升。

中科院理化所张铁锐研究员团队利用组分间的协同效应,可控制备了一种钴氮共掺杂碳 载体(Co,N-CNF)负载 14 nm 氮化镍铁的纳米双功能催化剂。其中,Co,N-CNF 不仅具有优良 ORR 性能,并可有效减轻 Ni₃FeN 在高温合成过程中的团聚问题,从而缩小其尺寸,使得该复 合催化剂的 OER 性能明显优于 IrO₂, ORR 性能超过 Pt/C,而且该复合催化剂可在可逆锌空气 电池的高电流密度(50 mA cm⁻²)下稳定工作。该策略为设计和合成多功能催化剂提供了新思 路。相关成果发表在国际能源知名期刊 *Nano Energy*。



图 1. Ni₃FeN/Co,N-CNF 的结构示意图

利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术测试Ni和Fe元素的X-ray近边吸收结构(XANES)。Ni₃FeN/Co,N-CNF复合物中小尺寸(14 nm)的Ni₃FeN,大部分Ni,Fe元素为0价,极少数Ni,Fe元素表现出氧化态+2价和+3价。该结果与文献报道相对应,Ni₃FeN

主体为金属态,表面有氧化层,说明该工作中小尺寸 Ni₃FeN 在室温空气中非常稳定,并没有 被完全氧化。



图 2. Ni₃FeN/Co,N-CNF 中元素 Ni 2p 和 Fe 2p 的 XPS 和 XANES 图谱

发表文章:

Qing Wang¹, Lu Shang¹, Run Shi, Xin Zhang, Geoffrey I.N. Waterhouse, Li-Zhu Wu, Chen-Ho Tung, Tierui Zhang,^{*} 3D Carbon Nanoframe Scaffold-immobilized Ni₃FeN Nanoparticle Electrocatalysts for Rechargeable Zinc-Air Batteries' Cathodes. *Nano Energy* 40 (2017) 382–389.

金属磷化物催化氨硼烷水解析氢

过渡金属磷化物,作为一种"准铂催化剂",可以实现高效的氨硼烷水解,从而实现氢气的安全储存和快速释放。 然而,目前关于金属磷化物的电子结构如何影响其催化行为,并且 OH 如何促进氨硼烷的水解的机制仍不是很清楚。中国科学院理化技术研究所的一个课题组 通过对 Ni₂P 的电子结构进行调控,并对其催化机理进行了深入研究,相关研究成果发表在 2017 年 7 月 25 日的《Energy & Environmental Science》上。

该研究组发现 Co 掺杂的 Ni₂P 表现出优于单金属磷化物 Ni₂P 的催化活性。当金属钴与金属镍的摩尔比在 1.3:0.7 时,反应的 TOF 值达到 58.4 mol_(H2) mol_(Ni0.7Co1.3P)⁻¹ min⁻¹。近一步将 Ni_{0.7}Co_{1.3}P 分散于石墨烯表面后,反应的 TOF 值提高至 109.4 mol_(H2) mol_(Ni0.7Co1.3P)⁻¹ min⁻¹,领先 于目前已报道的其它非贵金属催化剂。



利用北京同步辐射装置的 X 射线吸收谱技术我们加深刻了对 Ni_{2-x}Co_xP 的电子结构变化的 理解。相对于单金属磷化物, Ni_{2-x}Co_xP 的电子结构得到了优化。随着掺杂金属 Co 的量的增 加,金属中心到磷的电子转移增强,从而金属中心表现出更高的价态。另外,将 Ni_{2-x}Co_xP 分 散在石墨烯上后,X 射线吸收精细结构表明,Ni_{2-x}Co_xP 到石墨烯也存在电子转移。

氨硼烷作为一个极性分子,高价态的金属中心有利于促进催化剂对氨硼烷分子的吸附。并且通过密度泛函理论也证实了Ni_{2-x}Co_xP中电子结构的变化促进了对氨硼烷分子的吸附,Co的存在使得羟基活性增强,从而降低了氨硼烷水解反应的能垒。这一工作在X-MOL化学平台上被强调。

(<u>http://www.x-mol.com/news/10092</u>)

这项工作不仅丰富了非贵金属催化剂在氨硼烷水解领域的应用,而且加深了过渡金属磷 化物的电子结构对氨硼烷水解的理解。

发表文章:

Chun-Chao Hou,[‡] Qiang Li, [‡] Chuan-Jun Wang, Cheng-Yun Peng, Qian-Qian Chen, Hui-Fang Ye, Wen-Fu Fu* Chi-Ming Che, Núria López,* and Yong Chen*. Ternary Ni-Co-P Nanoparticles and Their Hybrids with Graphene as Noble-metal-free Catalysts to Boost the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia-Borane. Energy Environ. Sci., 2017, 10, 1770-1776.

利用静态批式实验、红外、XPS 及 EXAFS 分析技术研究铀与三维氧

化石墨烯/壳聚糖作用机制

随着我国核能快速发展,产生了大量放射性废液,由于铀是当前主要核燃料,因此铀在 各类放射性废液中占主导。妥善处理这些废液,将铀等放射性核素高效清除,对于保障公众 和环境安全甚至核能可持续发展都是至关重要的。最近,中国科学院高能物理研究所核能放 射化学课题组采用壳聚糖(CS)诱导氧化石墨烯(GO)三维自组装,制备了具有多孔结构的 GO-CS 块体气凝胶。该材料能最大限度保留 GO 高比表面积,并且在 GO 表面修饰了无定型 CS,使得 GO 自身含氧官能团(如羧基、环氧及羟基等)和 CS 的胺基基团充分暴露,有利于 废水中铀的捕获及清除。此外,该材料的宏观形貌使之在废水处理过程中易于操作及回收, 有效避免了对环境造成二次污染。

进一步的静态批式实验结果表明 GO-CS 气凝胶在 pH 3.5、5.0 和 8.3 时,对铀的最大吸附 容量分别高达 200、320 及 385 mg/g,性能优异。此外,考虑到弱碱性条件下,该材料对铀的 高亲和性,研究人员又尝试了模拟海水提铀实验。海水中铀浓度极低,而且主要以稳定的 UO₂(CO₃)₃4络阴离子存在,但铀的总储量约为 45 亿吨,可作为陆地铀矿的有效补充。实验结 果表明,对于铀浓度为 3.52、 14.39 和 35.57 µg/L 的模拟海水 (pH 8.2),GO-CS 气凝胶对铀 的提取率可以达到近 100%、99.9% 及 97.1%,远高于纯 GO 和纯 CS 的处理结果,突显复合材 料优势。

研究人员利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B 线站的 X 射线吸收谱技术清楚地排除了 铀酰在气凝胶表面生成水解沉淀的可能,得出铀酰离子表面内配位络合作用是主要吸附机 理,而且随着体系 pH 升高,铀酰离子的配位环境略有变化。结合 FT-IR 和 XPS 分析,清晰可 见弱碱性条件下,更多的 CS 胺基(-NH₃+和-NH₂)参与了铀配位,可能是与去质子化的 GO 羧基(-COO⁻)相比,胺基更容易吸引负电性的 UO₂(CO₃)₃⁴,进而配位。而在中低酸度下, -COO⁻、-OH 及-NH₂均能与铀结合。由此可见,同步辐射 EXAFS 技术能有效研究固相吸附剂 表面结合的金属离子配位微环境,在分子水平解释吸附机理,进而指导新型高效吸附材料的 制备。

2017 年度科研 Highlights



参比样品及吸附铀后的 GO-CS 气凝胶样品的铀 L_{III} 边 k³ 权重 EXAFS 谱图(a)及相应傅立叶变换结果(b)。标准样品: UO₂²⁺ (aq)、铀酰水解沉淀 (s)、UO₂(CO₃)₃⁴⁻ (aq)和 UO₂(CH₃COO)₂·2H₂O (s); 吸附铀后的 气凝胶样品: U_pH3.5、U_pH5.0 和 U_pH8.3 的铀处理浓度是 100mg/L, 200U_pH8.3 铀处理浓度是 200mg/L。虚线和实线分别代表实验及拟合结果。

发表文章:

Zhi Wei Huang, Zi Jie Li, Li Rong Zheng, Li Min Zhou, Zhi Fang Chai, Xiao Lin Wang, Wei Qun Shi* Interaction Mechanism of Uranium(VI) with Three-Dimensional Graphene Oxide-Chitosan Composite: Insights from Batch Experiments, IR, XPS, and EXAFS Spectroscopy. Chemical Engineering Journal 328 (2017), 1066-1074.

TiO₂/Fe₃O₄及其石墨烯复合物光催化还原固定铀酰

光照下,TiO₂光生电子能将放射性废水中的六价铀(U(VI))还原为难溶的四价铀(U(IV)) 氧化物,实现铀的清除。但是,TiO₂的光生电子和空穴高复合率限制了光生电子有效利用, 此外废水处理后TiO₂纳米颗粒的回收也是费时费力。近日,中国科学院高能物理研究所放射 化学课题组在TiO₂上复合磁性Fe₃O₄纳米颗粒,实现了外加磁场下光催化剂的方便回收,同 时大幅提高了TiO₂的光催化活性(19.3倍)。通过各种光谱分析,研究人员发现在TiO₂/Fe₃O₄ 复合物中,TiO₂的光生电子向Fe₃O₄颗粒转移,诱导Fe₃O₄颗粒表面结构型Fe(III)和Fe(II)离 子还原,得到更多的Fe(II)和高活性铁单质(Fe⁰),这两种低价态铁均能有效地还原U(VI)为 U(IV),从而实现铀的固定。这一过程客观上抑制了TiO₂光生电子-空穴的复合,大幅提高了 复合物的光催化活性。但是TiO₂/Fe₃O₄复合物在光照下出现了Fe₃O₄的光溶解现象,归因于新 生成的Fe(II)离子倾向于从晶格中解离进入溶液,这一过程在一定程度上破坏了催化剂性能的 稳定及复合物磁学强度。因此,在TiO₂/Fe₃O₄基础上进一步引入了石墨烯,使得TiO₂光生电 子分流到石墨烯片层,并沿着碳片层传输,从而有效抑制Fe₃O₄光溶解损耗。研究表明该三元 复合物循环利用性能非常稳定且各成分结合紧密,磁分离性能优异。此外,TiO₂的光生空穴 及·OH 自由基也能氧化降解放射性废水中的有机物污染物,从而实现污染物的协同去除。

研究人员在北京同步辐射装置 1W1B 线站采集了反应前后光催化剂的铁 K 边及铀 Lm 边 XANES 谱图,以分析催化剂上铀价态及铁价态的变化。发现所有光催化反应后的 TiO₂ 及 TiO₂/Fe₃O₄复合物样品,铀吸收边都位于参考样品U(IV)O₂与U(VI)O₂(OH)₂吸收边之间,说明 在催化剂表面发生了铀的部分还原,U(VI)和 U(IV)共存,这与 XRD 及 XPS 结果一致。光催 化反应前后各样品的铁吸收边位置没有显著变化,与 Fe₃O₄ 吸收边更相似,暗示 Fe₃O₄ 仍是主 相,与 XRD 结论一致,这也说明 TiO₂ 光生电子并没有深入地进入 Fe₃O₄ 颗粒内部。另外,应 用表面分析技术 XPS 发现光催化反应后 TiO₂/Fe₃O₄ 表面结构型 Fe(III)比例升高,应该是光催 化过程中发生的复杂表面反应引起,如 Fe⁰ 及 Fe(II)被铀酰离子氧化、Fe³⁺吸附或水解沉淀 等。但鉴于光催化剂优异的循环利用稳定性,TiO₂光生电子能够有效活化变得相对惰性 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面。由此可见体相及表面分析技术结合能很好分析光催化反应过程及其机理。



图 1 光催化剂铀 LIII 边(a)和铁 K 边(b)的 XANES 谱图以及光催化剂还原固定铀反应机理示意图(c)。

发表文章:

Zi Jie Li, Zhi Wei Huang, Wen Lu Guo, Lin Wang, Li Rong Zheng, Zhi Fang Chai, Wei Qun Shi * Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic TiO₂/Fe₃O₄ and its graphene composite. Environ. Sci. Technol. 2017(51) 5666-5674.

调制富锂层状材料的阴离子氧化还原反应的可逆性

随着近年来电动汽车市场的快速发展,动力锂离子电池的需求越来越旺盛,而且电动汽车的续航要求对锂离子电池的能量密度也提出了更高的标准。由于正极材料的比容量是限制电池能量密度的主要因素,因此寻找更高比容量的正极材料是提高锂离子电池能量密度的关键。目前为止,已经有很多课题组提出来很多新型的高容量富锂正极材料,但是这些材料由于有阴离子参与氧化还原反应,会引起结构的不可逆变化,从而造成容量衰减较快,这极大地削弱了其高比容量的优势。其根本原因是在深度充放电的过程中,O 过度地参与电荷补偿会造成 O 原子氧化而脱离晶格,从而导致阴离子氧化还原不可逆,并破坏晶体结构,因此导致容量大幅度衰减。由于阴离子电荷补偿是未来实现高容量电极材料的重要途径,因此如何解决其可逆性差的问题对于设计高比容量正极材料至关重要。

来自北京大学的夏定国教授团队基于 Li₂RuO₃ 这样一个结构简单且具有柔性结构的体 系,提出了一种间隙位非金属原子掺杂的方法来调节富锂材料的 M-O 电子结构,从而调控其 O 的氧化还原反应的可逆性,提高其循环性能。该工作发表在 2017 年 3 月 7 日的《Chemistry of Materials》上。



图1 充放电过程中原位的Ru K边X射线吸收谱的结果。
他们通过北京同步辐射装置的原位 X 射线吸收谱等技术研究了掺杂前后其结构的变化以 及其电荷补偿机制的变化,发现经过 B 原子掺杂后的 Li₂RuO₃的 O 的氧化还原过程更加可逆, 结构更加稳定,具有更长的循环寿命。这种在局域结构构建 M-L-X (如 Ru-O-B)体系的方法 可以提高结构的稳定性和可逆性,并抑制还原耦合机制的发生。这个工作提供了一种普适性 的策略来提高阴离子氧化还原的可逆性,从而为以后设计稳定的高比容量材料提供支撑。

发表文章:

Li, B.; Yan, H. J.; Zuo, Y. X.; Xia, D. G. Tuning the Reversibility of Oxygen Redox in Lithium-Rich Layered Oxides. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 2811-2818.

亚纳米氧化态铂原子簇电催化析氢性能的研究

铂(Pt)基材料通常被认为是电化学析氢反应(HER)最有效的电催化剂。但是,铂资源稀缺、价格昂贵,限制了这种催化剂的商业应用。我们通过构建亚纳米 PtO_x原子簇电催化剂,运用金属-载体间强相互作用来剪裁 PtO_x原子簇在载体上的表界面原子及电子结构,在提高贵金属 Pt 原子利用率的同时实现对电催化析氢性能的提高。由于本研究工作的高度创新性,此研究结果在 2017 年 10 月发表在英国皇家学会著名期刊《环境与能源科学》(Energy & Environmental Science)上。

该课题组首次发现氧化态的 Pt 原子簇具有高活性,高稳定性的电催化析氢性能,改变了 一直以来大家认为的只有 Pt(0)才具有的高活性,高稳定性电催化析氢性能,这种 PtO_x/TiO₂催 化剂在析氢反应(HER)中的活性是商业 Pt/C 的 8.42 倍。本研究也证明了氧化态 Pt 原子簇与 TiO₂ 载体之间的强相互作用可以使得氧化态 Pt 原子簇在电催化析氢过程中保持稳定而不团 聚。总之,这项工作不仅展示了氧化态 Pt 原子簇优越的催化活性和在基础研究中的重要作 用,也为如何设计具有高稳定性,高活性产氢电催化剂提供了一种新思路。



利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术获得PtOx/TiO2催化剂中的Pt处于高度氧

化的状态。通过拟合得到在PtO_x/TiO₂催化剂中Pt-O(I)的配位数为4.3,Pt-O(II)的存在从而证实了PtO_x原子簇与TiO₂载体之间的强相互作用。为文章中DFT理论计算提供了一定的基础。

在这项研究中的氧化铂原子簇具有高活性、高稳定性的电催化析氢性能。并通过同步辐射光源帮助该研究组深入的了解了 PtO_x/TiO₂ 催化剂的结构。北京工业大学环境与能源工程学院陈戈教授这样描述他们的工作: "PtO_x/TiO₂ 这种氧化铂原子簇催化剂的发现表明了氧化铂物种作为电催化剂的一种概念。在这项工作中看到的通过电荷转移来提高 PtO_x 原子簇与 TiO₂ 载体之间的稳定性,可以进一步延伸或者可以适用于其他贵金属系统。"

发表文章:

Xing Cheng, Yonghe Li, Lirong Zheng, Yong Yan, Yuefei Zhang, Ge Chen,^{*} Shaorui Sun,^{*} Jiujun Zhang^{*}. Highly active, stable oxidized platinum clusters as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. Energy Environ. Sci., 2017, 10, 2450-2458.

P3HT:MDBS 杂化串多晶纳米结构的生成及电荷传输性能

立构规整的聚(3-己基噻吩)(P3HT)电荷传输性好,易溶于常见的有机溶剂中,被广泛 应用于有机场效应晶体管、有机太阳能电池、超级电容器和功能复合材料中。P3HT 的结晶形 貌和结构对器件的光电性能有很大影响。人们经过大量实验,得到 P3HT 的结晶形貌有单 晶、纳米线、球晶、片层状晶体等。2009 年,Brinkmann 等发现立构规整的聚(3-烷基噻吩) (P3AT)在1,3,5-三氯苯和吡啶的混合物中附生结晶可以生成串多晶(shish-kebab)形貌的晶 体,这是关于共轭聚合物生成 shish-kebab 形貌晶体的首次报道。目前,杂化串多晶纳米形貌 的 P3HT 晶体相对较少,类似的结晶形貌只在 P3HT/P3HT,P3HT/碳纳米管,P3HT/perylene tetracarboxydiimide (PDI)和 P3HT/N,N-(dicyclopentyl) perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (C5-PTCDI)共混体系中得到,其中 "shish"分别是 P3HT,CNT,PDI 和 C5-PTCDI,它们都是 半导体材料。我们课题组发现旋涂热的 P3HT:(2,3:2,4)-二(对甲基二苄叉)山梨醇(MDBS) 混合物溶液得到 P3HT:MDBS 杂化串多晶纳米结构,首次得到 P3HT/绝缘材料体系的串多晶纳 米形貌。我们深入研究了 P3HT:MDBS 杂化串多晶纳米结构的生成机理、形貌调控及其在晶 体管中的应用,相关成果发表在 J Mater Chem C, 2017, 5, 3983 上。



利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1A-漫散射实验站的 GIXRD 技术分析得到杂化串多 晶的结构。如图所示, MDBS 没有明显的衍射峰,表明 MDBS 纳米线是非晶的。纯 P3HT 的 短纤维和 P3HT:MDBS 杂化串多晶纳米结构都在 2θ=5.4° 处有(100)晶面的衍射峰,说明 P3HT 在两个样品中具有相同的晶型,即 form I。综合 AFM, TEM, SAED 和 GIXRD 数据,我们研 究得出 P3HT 和 MDBS 纳米线之间具有较强的分子间 π-π 相互作用,使 P3HT 在 MDBS 表面 成核,进而诱导 P3HT 纳米纤维垂直 MDBS 纳米线表面生长,最终生成杂化串多晶形貌。我

们改变旋涂溶液温度、P3HT 的溶液浓度和溶剂种类可以调控 P3HT 纳米线长度。我们用这种 方法也可以得到其它 P3AT 和山梨醇衍生物的杂化串多晶纳米结构,表明这是一种普适性的制 备杂化串多晶的方法。我们构筑具有杂化串多晶结构的 P3HT:MDBS 薄膜有机场效应晶体 管,发现其迁移率为 3.8x10⁻² cm²/Vs,比纯 P3HT 晶体管的迁移率(2.91 x10⁻³ cm²/Vs) 高一个 数量级。

发表文章:

Xuan Zhang, Nana Yuan, Shang Ding, Danhui Wang, Lin Li, Wenping Hu, Zhishan Bo, Jianjun Zhou and Hong Huo^{*}, Growth and carrier-transport performance of a poly(3-hexylthiophene)/1,2,3,4-bis-(p-methylbenzylidene) sorbitol hybrid shish-kebab nanostructure. J. Mater. Chem. C, 2017 5, 3983.

有序紧密组装量子点超粒子增强光电效应

随着纳米材料自组装技术的快速发展,纳米粒子可作为"人工原子"在三维空间内进行有 序排列形成,从而形成具有复杂晶体结构的"超粒子"。这种新型的"超粒子"组装材料是否能 带来有别于单分散纳米粒子的"集体效应"是当今科学研究的热点。然而,在保持超粒子结 构完好的情况下,如何克服纳米粒子之间大的间距所引起的电子或能量传递阻碍仍是一个问 题。中国科学院化学研究所王铁研究员团队通过控制纳米粒子表面配体构象,提高了超晶格 的电子能量转移效率。

该研究组利用量子点纳米粒子,通过温度控制的乳化自组装法构建了一种有序、紧密排列的三维球形组装体,称为"超粒子"。该方法保持了纳米颗粒原始的表面结构,利用微环境的极性变化实现了对量子点表面配体构象的控制:伴随着有机相的挥发及乳化液滴的塌陷,量子点表面的配体由"伸展态"变为"倒塌态",从而将组装体内平均颗粒间距控制在亚纳米范围(约0.3 nm),量子点以面心立方结构排列形成有序、紧密排列的"超粒子"。这种有序、紧密的排列促进了量子点耦合和颗粒间电子能量转移,并实现独特"集体效应": 与疏松的组装体相比,有序紧密组装的"超粒子"不但改变了激发/发射光谱和荧光寿命,更是将表面光电压提高了约8.5倍,并大幅提高光催化降解有机污染物的效率。



利用北京同步辐射装置 1W2A 线站的小角 X 射线散射 (SAXS) 研究了量子点中心之间的 晶体结构和周期间距。有序超粒子的 SAXS 谱展现了 fcc 结构的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 四个 Miller 指数峰,峰值计算的晶格常数分别为 4.91 nm (111) 面和 4.25 nm (200) 面。无序的超粒子对应的 SAXS 谱图为宽峰,峰位向较小的角度方向移动 (q=1.20 nm⁻¹),揭

示了无序超粒子中量子点排布的无序性和量子点之间间距增大。另外,有序二维阵列所对应的 SAXS 峰展现了一个更大的量子点间距(q=1.04 nm⁻¹)。在这项研究工作中,同步辐射光源为该研究明确认识了量子点之间的间距及超粒子结构的变化对性能的影响提供了科学的依据。

发表文章:

Dan Luo, Xiaoyun Qin, Qian Song, Xuezhi Qiao, Zhen Zhang, Zhenjie Xue, Cong Liu, Guang Mo, and Tie Wang*, Ordered superparticles with an enhanced photoelectric effect by sub-nanometer interparticle distance. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27, 1701982.

空穴传输层 PEDOT:PSS 掺杂 DMSO 对钙钛矿太阳能电池的影响

空穴传输层在钙钛矿太阳能电池中扮演了十分重要的角色。因为其可减少界面复合和有效地提取自由电荷.目前,PEDOT:PSS是P-I-N结构平面异质结钙钛矿太阳能电池中最为常用的空穴传输材料.然而,许多报道研究发现传统的 PEDOT:PSS 依然存在一些缺点。但是为了保留 PEDOT:PSS 的传统优势,北京交通大学发光的一个研究组采用了一种的简单且有效的极性溶剂掺杂的方法,来改善其空穴导电性。相关的研究成果发表在 2017 年 2 月 22 日的《Nanoscale》上。

该研究组发现了把 DMSO 掺杂到空穴传输层 PEDOT: PSS 中改善钙钛矿太阳能电池的性能,研究表明最佳掺杂比例为体积比 10vol.%,由此制备的器件的短路电流从 16.62mA/cm² 增加到 22.76 mA/cm²,器件开路电压和填充因子基本不变,光电转换效率从 12.15% 增加到 16.72%。短路电流的提升主要归因于 DMSO 掺杂后,空穴传输层在 350 到 550nm 光谱范围的透射率增大,使得钙钛矿薄膜能吸收更多的光子。且 DMSO 掺杂 PDEDOT:PSS 后,空穴导电率明显提高,有利于钙钛矿与空穴传输层之间的电荷传输。同时在 DMSO 掺杂 PDEDOT:PSS 作为空穴传输层上制备的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸也有所增大且具有高结晶性和更紧密的晶面排布,并且将钙钛矿薄膜的平均粗糙度降低至 6.2nm。综合结果使器件短路电流增大。最后还发现存放了 1162 小时后,DMSO 掺杂的空穴传输层显著提高了器件稳定性。



为了建立DMSO掺杂PEDOT:PSS 后改善的钙钛矿形貌与增加的短路电流之间的联系,利 用北京同步辐射装置(BSRF)1W1A-漫散射实验站的GIWAXS 技术获得在不同空穴传输层生 长的钙钛矿纳米结构。在有无 DMSO 掺杂的空穴传输层上的钙钛矿都拥有较明显的散射环, 这就表明钙钛矿薄膜主要以多晶结构为主,同时 q 为1和2Å⁻¹对应于钙钛矿的(110)和(220) 晶向。然而在 DMSO 掺杂的空穴传输层上上生长的钙钛矿薄膜的散射环光强要大于无掺杂的 空穴传输层上生长的钙钛矿薄膜的的散射环光强,这也证明了薄膜 2 上的钙钛矿薄膜结晶性 更好。此外,在 DMSO 掺杂的空穴传输层上钙钛矿薄膜的(110)衍射峰所在位置 qz 为 1.046Å

⁻¹,与之对应的晶面距离为 6.00Å,然而在无掺杂的空穴传输层上钙钛矿薄膜的 (110) 衍射峰 所在位置 q_z为 1.039Å ⁻¹,与之对应的晶面距离为 6.04Å。这就表明在薄膜 2 上的钙钛矿薄膜 具备更高的结晶性和更紧密的晶面排布,从而提供了更加有效的传输通道以减少电阻和有利 于电荷传输到电极上。

这个研究为同时提高电池效率和稳定性提供了科学的线索和思路。在这样研究工作中, 同步辐射光源帮助该研究组解开了不同空穴传输层生长的钙钛矿纳米结构的面纱。

发表文章:

Di Huang, TenghooiGoh, JaeminKong, YifanZheng, SulingZhao, Zheng Xu^{*}, and André D. Taylor^{*} Perovskite solar cells with a DMSO-treated PEDOT:PSS hole transport layer exhibit higher photovoltaic performance and enhanced durability, Nanoscale, 2017, 9, 4236-4243.

毫米尺寸的六方氮化硼单晶畴

六方氮化硼(h-BN)二维原子晶体具有宽的带隙、原子级平滑的表面、高的热导率、良好的稳定性等诸多优点,作为石墨烯及其他二维材料的绝缘衬底或栅介质甚具吸引力。高质量的 h-BN 材料是其性质研究和器件应用的前提和基础,但是目前 h-BN 单晶畴的尺寸有限, 仅百微米量级。最近,中国科学院半导体研究所以 *c*-Al₂O₃ 上外延生长的 Ni (111)薄膜为衬底成功制备出尺寸达 0.6 毫米的 h-BN 单晶畴,相关研究成果发表在 2017 年 3 月 7 日的《Small》上。

该研究发现,平整的衬底表面是抑制 h-BN 成核的关键,随着外延镍薄膜厚度的增加,Ni 薄膜晶粒边界减少及结晶质量提高是获得大尺寸 h-BN 晶畴的主要原因。同时,由于 h-BN 和 Ni (111)良好的晶格匹配关系,在 Ni/c-Al₂O₃ 衬底上制备的 h-BN 单晶畴仅有两种反平行的取 向。近边 x 射线吸收光谱(NEXAFS)、透射电子显微镜(TEM)、导电原子力显微镜(CAFM) 等多种表征结果表明,制备的大尺寸 h-BN 单晶畴具有较高的晶体质量并且表现出优异的介电 性能,击穿电场高达 7.15 MV/cm。



大尺寸 h-BN 单晶的生长策略图及利用北京同步辐射装置(BSRF)4B9B-光电子能谱实验 站获得的单层(红色曲线)h-BN 和参考样品(多层 h-BN,黑色曲线)的近边 X 射线吸收光

谱。在 B 1s 和 N 1s 的 NEXAFS 光谱中所有的特征峰都可以分成两组:标记有 A、A'和 A"的 特征峰反映的是内层电子向π电子的跃迁,其余特征峰则对应内层电子向面内σ键的跃迁。图 中红色曲线形状与单层 h-BN 的标准曲线基本一致,且与厚的多层 h-BN 曲线形状有明显差别 表明我们制备的样品中 B、N 原子是以 sp²杂化形成 B-N 键,即为六方相氮化硼。

这一工作是目前报道的 h-BN 单晶畴的最大尺寸(2015 年英国剑桥大学及 2017 年美国康 奈尔大学报道的 h-BN 的最大尺寸约 300 µm),为进一步生长晶圆尺寸 h-BN 单晶层提供了方 向,也为实现 h-BN 的大面积电子学应用奠定了基础。中国科学院半导体研究所研究员,该研 究组组长张兴旺研究员这样描述他们的工作: "感谢北京同步辐射中心对本工作的大力支 持,利用同步辐射光束线也必将有助于我们进一步对 h-BN 单晶的深入表征"。

发表文章:

Junhua Meng, Xingwang Zhang,^{*} Ye Wang, Zhigang Yin, Heng Liu, Jing Xia, Haolin Wang, Jingbi You, Peng Jin, Denggui Wang and Xiang-Min Meng, Aligned Growth of Millimeter - Size Hexagonal Boron Nitride Single - Crystal Domains on Epitaxial Nickel Thin Film, Small, 2017, 13, 1604179.

功能性 MOFs 材料对 Th(IV)的高效高选择性吸附分离

Th 作为潜在的核材料,近年来受到越来越多的关注,Th(IV)的吸附分离也逐渐成为本领域的研究热点。但由于 Th(IV)在常规条件下极易发生水解,因此其固相吸附材料研发一直是 难点也极具挑战。高能物理研究所多学科研究中心核能化学课题组最近通过大量试验成功筛 选制备了一类对 Th(IV)具有强结合能力的功能性金属有机骨架(MOFs)材料: 羧基功能化的 UiO-66s,并基于同步辐射技术解析了 Th(IV)在 MOFs 材料表面的微观吸附结构,明确了相关 吸附机理。本工作首次将 MOFs 材料用于四价锕系离子的吸附分离,相关研究成果发表在 2017 年 7 月 12 日的《ACS Applied Materials & Interfaces》上。

MOFs 材料是近年来广泛报道的新型多孔材料,因其具有大的比表面积及功能结构可设 计等诸多优点在金属离子吸附分离方面具有潜在的应用前景,尤其是水热稳定性高、吸附选 择性好的功能性 MOFs 更是备受瞩目。基于 Zr 的 UiO-66 MOF 本身具有极高的水热稳定性和 耐酸性,具备吸附应用的先决条件。但由于其表面活性位点少,对 Th(VI)等金属离子的吸附 能力极弱。本研究组通过在有机骨架(苯环)上引入羧基基团,成功制备了单羧基及双羧基功 能化 UiO-66。这些材料保留了 UiO-66 原有的骨架结构和高的水热稳定性,更重要的是对 Th(IV)的吸附性能大幅提高。其中双羧基功能化 UiO-66 (UiO-66-(COOH)2) 对 Th(IV)的吸附 容量较未功能化 UiO-66 提高近 20 倍。随后系统考察了溶液 pH、吸附时间、初始 Th(IV)的吸附 变量较未功能化 UiO-66 提高近 20 倍。随后系统考察了溶液 pH、吸附时间、初始 Th(IV)浓 度、离子强度等对 UiO-66-(COOH)2 吸附 Th(IV)的影响。结果表明,UiO-66-(COOH)2 对 Th(IV) 吸附速率快,受离子强度影响小,且具有良好的选择性。通过在北京同步辐射装置 1W1B 线 站获得的 X 射线精细结构谱 (EXAFS)并结合 FTIR 表征,分析了 Th(IV)在吸附剂表面的吸 附结构。结果显示,Th(IV)在 UiO-66 表面的吸附是客体分子置换与Th本身水解沉淀共同作用 的结果,而 Th(IV)在 UiO-66-COOH 和 UiO-66-(COOH)2 表面的吸附则是羧基强络合作用的结 果。



图 1 UiO-66-(COOH)2 对 Th(IV)的高效高选择性吸附分离

本研究工作为 MOFs 材料在锕系元素尤其是四价锕系元素吸附分离中的应用提供了基础 数据支持,同时也为理解锕系元素在多孔有机无机杂化材料中的吸附行为提供了有价值的参 考。在这一工作中,同步辐射技术帮助该研究组获得了 Th(IV)在 MOFs 材料表面的微观配位 结构信息,起到至关重要的作用。

发表文章:

Nan Zhang, Li-Yong Yuan*, Wen-Lu Guo, Shi-Zhong Luo*, Zhi-Fang Chai, Wei-Qun Shi* Extending the Use of Highly Porous and Functionalized MOFs to Th(IV) capture. ACS Applied Materials & Interfaces, 9 (2017), 25216-25224.

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

选择性原子层沉积在纳米颗粒催化剂稳定化方面新进展

金属纳米颗粒催化剂在汽车尾气处理,燃料电池等方面具有重要应用。在高温工作环境中,单分散的金属纳米颗粒容易团聚形成大尺寸颗粒,从而减少催化剂比表面积与活性位点数量导致催化性能大幅降低,纳米颗粒催化剂的稳定化方法一直是国际研究的难点与热点。 华中科技大学陈蓉教授团队提出了一系列全新的选择性原子层沉积方法,可控制备了具有高稳定性构型的金属-氧化物复合催化剂,在纳米催化剂构型的原子级调控方面取得重要突破, 相关成果发表于国际权威期刊 Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 1648 与 Small. 2017, 13, 1700648。

第一种选择性原子层沉积方法利用有机分子基团优先吸附生长在铂(Pt)纳米颗粒表面形成 钝化层,阻挡氧化物(Co₃O₄)在金属铂纳米颗粒表面沉积,而在 Pt 周围生长形成具有纳米陷阱 结构锚定 Pt 纳米颗粒,在暴露 Pt 位点的同时形成新的 Co₃O₄/Pt 活性界面。通过 XAFS 观测在 复合催化剂中存在大量的 Pt-O 键,氧化态的 Pt 含量增加,同时由于轨道杂化,Pt-Pt 键长缩 短。这种制备的纳米结构表现出了优异的室温催化 CO 氧化活性。并且,Pt 纳米颗粒经过 600 °C 煅烧后依然能保持较小的颗粒尺寸和高的催化活性。



图 1 金属纳米颗粒嵌入型催化剂制备流程与透射电镜表征

进一步,利用原子层沉积前驱体在金属颗粒表面不同晶面/位点的吸附能差异,能够实现 具有氧化物晶面选择性包覆构型。研究发现,氧化铈优先在 Pt(111)晶面生长,而暴露 Pt(100)

晶面形成一种具有纳米栅栏包覆式的催化剂构型。经过沉积过程中原位质量变化测试结合基于密度泛函的理论计算,证实这种晶面选择性原子层沉积生长方式源于铈源前驱体在 Pt(111) 和 Pt(100)晶面的化学结合能差异。利用北京同步辐射装置(BSRF)1W1B-XAFS 实验站发现氧化铈与 Pt 之间存在强烈的金属-氧化物相互作用。这种强相互作用和纳米栅栏构型提供的物理隔离限域作用大幅提升了金属 Pt 纳米颗粒在氧化性氛围下的高温热稳定性。



图 2 晶面选择性原子层沉积方法制备具有纳米栅栏型包覆催化剂构型与 Pt L₃ 拓展边 EXAFS 数据

一系列的研究表明,基于选择性原子层沉积这一精细制备方法,能够实现复合催化剂结构的精细调控,为新型纳米催化剂的设计研发提供了新的思路。本工作得到了国家重大科学研究计划、国家自然科学基金委等资助,并得到了中国科学院高能物理研究所北京同步辐射 光源储胜启、张凯的大力支持和技术讨论。

发表文章:

- X. Liu, Q.Q. Zhu, Y. Lang, K. Cao, S.Q. Chu, B. Shan*, and R. Chen*, "Oxide nanotraps-anchored Pt nanoparticles with high activity and sintering resistance via area-selective atomic layer deposition" *Angewandte Chemie International Edition*, <u>56</u> (2017) 1648-1652
- 2. K. Cao, L. Shi, M. Gong, J.M. Cai, X. Liu, S.Q. Chu, B. Shan*, R. Chen*, "Nanofence Stabilized Platinum Nanoparticles Catalyst via Facet-Selective Atomic Layer

Al³⁺对混层六方水钠锰矿结构和性质的影响-与 Fe³⁺的对比

铝、铁是地壳中含量最为丰富的两种金属元素,而层状氧化锰矿物是环境中普遍存在的活性矿物。天然锰氧化物结构中常常富含多种异质金属离子。铁氧化物常常与锰氧化物紧密伴生,且较高含量的 Fe³⁺可以进入六方水钠锰矿结构中(Yin et al., 2013, Geochimica et Cosmochimica Acta, 117, 1–15),但是据文献报道仅有少量 Al³⁺能进入水钠锰矿结构中,其机制尚不清楚。华中农业大学资源与环境学院土壤矿物与环境研究组冯雄汉教授团队对 Al³⁺与 混层六方水钠锰矿相互作用机制进行了深入研究,并与 Fe³⁺在水钠锰矿中的行为进行了对比,相关研究结果于 2017 年 4 月 5 日发表在地球化学领域 Top 期刊《Geochimica et Cosmochimica Acta》上。



图1(左)在北京同步辐射装置获得的Mn K边XANES谱Combo分析; (中)Mn K边 EXAFS谱及其(右) 傅里叶变换谱(蓝线是实验谱,红色实线或虚线是拟合谱)。a, HBir; b, AlHB4; c, AlHB5; d, AlHB7; e, FeHB5; f, FeHB13; g, FeHB21。

通过 Al³⁺或 Fe³⁺与 Mn²⁺共沉淀机制合成了不同 Al³⁺或 Fe³⁺含量的混层六方水钠锰矿。尽管初始 Al/(Al+Mn)和 Fe/(Fe+Mn)摩尔比均高达 0.20, 但是最终 Al/(Al+Mn)和 Fe/(Fe+Mn)摩尔比分别为~0.07 和~0.20。进一步应用现代分析技术(粉末 XRD、FESEM、HRTEM、FTIR、XPS、XANES 和 EXAFS、DFT)研究了 Al³⁺、Fe³⁺在六方水钠锰矿结构中的晶体化学特征, Al³⁺、Fe³⁺的引入对六方水钠锰矿的微结构和物理化学的影响及其对重金属(Pb²⁺、Zn²⁺)的吸附特性。结果表明: (1) Al³⁺或Fe³⁺的引入显著改变了水钠锰矿的物理化学特征, 如沿c轴方向的厚度和 a-b 方向上的相干散射尺寸均减小, 锰平均氧化度降低(图 1), 比表面积和总羟基含量增加, 但是空位处羟基含量增加。(2) a-b 方向上晶胞参数随 Al 含量增加而减小, 而随 Fe 含量先减小后增加 (图 2, 4); (3)在含 Fe 水钠锰矿结构中, ~32–50%的 Fe³⁺位于锰氧八面体层内(图 3); (4) Al³⁺主要以 TCS 络合物的形式吸附于空位上下方, 使锰氧八面体层共边、共角 Mn-Mn 距离减小(图 1, 4); (5)含 Al 或 Fe 水钠锰矿对 Pb²⁺的吸附量显著增加, 而对 Zn²⁺的吸附量降低。该研究成果加深了我们对过渡金属与氧化锰矿物相互作用机制和氧化锰矿物环境地

球化学行为的理解,亦为开发大洋多金属锰结核资源提供参考。



图 2 (a) 随水钠锰矿结构中 Al³⁺或 Fe³⁺含量变化,粉末 XRD 测定的 a-b 面内晶胞参数变化; (b)通过 DFT 计算,考虑 Al-INC, Al-TCS, Fe(HS)-INC, Fe(HS)-TCS, Fe(LS)-INC 和 Fe(LS)-TCS 等模型所得面内晶胞参数 变化。



图 3 (a) Fe K 边 EXAFS 谱及其(b)傅里叶变换谱(蓝线是实验谱,红色虚线是拟合谱)。



图 4 Al³⁺、Fe³⁺在六方水钠锰矿结构中晶体化学分布示意图

发表文章:

Hui Yin, Kideok D. Kwon, Jin-Yong Lee Yi Shen, Huaiyan Zhao, Xiaoming Wang, Fan Liu, Jing Zhang, Xionghan Feng^{*}. Distinct effects of Al³⁺ doping on the structure and properties of hexagonal turbostratic birnessite: A comparison with Fe³⁺ doping. Geochimica et Cosmochimica Acta 208 (2017), 268–284.

空位辅助化学压释放实现发光材料效率的巨大提升

在离子掺杂发光材料领域,掺杂离子与基质离子如存在很大的尺寸差异,实现掺杂材料的高效发光是一个巨大的挑战。这主要是由于离子尺寸适配引起的化学压使得掺杂离子的局域环境产生严重的畸变,从而导致活性中心的荧光量子效率低下。为解决这一科学难题,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具有一定普适性的调控技术—空位辅助化学压释放,实现了一系列发光材料发光效率的巨大提升,通过进一步深入解析,他们在发光增强机理认识上取得了重大进展,相关研究成果发表在 2017 年 8 月 10 日的《Advanced Optical Materials》上。

当掺杂离子的尺寸远大于基质中的阳离子尺寸时,掺杂离子局域配位环境畸变严重,仅 少量合成过程中引入的缺陷使部分掺杂离子的化学压得以释放,大部分掺杂离子处于荧光暗 态(dark emitter)(图1)。基于这种考虑,该课题组以铋掺杂的氧化镥为研究对象,通过调控 局域规整反应的剧烈程度实现氧空位数量的调控,由于氧空位可以随机分布在掺杂离子周 边,从而成功实现了铋离子从暗态到明态(bright emitter)的转化,发光效率实现了接近 8 倍的 提升(图1)。该结果针对发光材料中化学压的负面效应提供了一种灵活的解决策略,更为重 要的是,该方法普遍适用于调控其他活性离子掺杂发光材料。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 机理图。左图:化学压释放前大部分 Bi³⁺离子处于暗态,仅少量合成过程中引入的缺陷使部分掺 杂离子的化学压得以释放。右图:局域规整反应引入的氧空位促使原来化学压导致的暗态 Bi³⁺离子转化为 明态,从而导致发光效率提升(下部图)。



图 2. 在北京同步辐射装置(BSRF)1W2B-衍射谱学综合实验站测试获得获得傅里叶转变的 Lu Lm 边 EXAFS 谱图。数据表明局域规整反应后由于氧空位的产生, 镥配位环境获得调整。Precursor 和 Ca-350 分别代表前驱物和在 350 度处理的样品。

同步辐射光源帮助该课题组分析基质离子局域配位结构的变化(图2),结合其他表征, 为确定空位辅助化学压释放实现发光材料效率提升这一方法提供了重要的支持。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: "我们开发的具有一定普适性的空位 辅助化学压释放的技术解决了离子尺寸适配导致的发光效率低下这一困扰研究者多年的难 题,使得原来认为不可行的掺杂方式变为可行,将极大的促进发光材料的可控制备并推动它 们的实际应用。鉴于化学压效应存在于多种功能材料中,我们期望并相信这一技术能够扩展 到其它类型的材料中,而同步辐射光源将为该类研究提供必不可少的保障。"

发表文章:

Kai Zhang, Chong-Geng Ma, Jun-Ying Zhang, Bo-Mei Liu, Yang Zhou, Shao-Qiang Guo, Jia-Yue Xu, Jing-Shan Hou, Yong-Zheng Fang, Li-Rong Zheng, and <u>Hong-Tao Sun</u>,* Giant Enhancement of Luminescence from Phosphors through Oxygen-Vacancy-Mediated Chemical Pressure Relaxation, *Adv. Optical Mater.*, 2017, 5, 1700448.

Mn(II)在水铁矿表面的催化氧化机制及锰矿物非生物形成

Mn(II)的氧化在 Mn 元素的移动和生物有效性上起着关键性的作用,另外还一定程度决定 自然环境中锰氢氧化物的形成。已有研究证实水铁矿的存在能很大程度上促进 Mn(II)的氧 化,但其在水铁矿表面的吸附-氧化动力学历程与电子传递机制仍不清楚。华中农业大学资源 与环境学院土壤矿物与环境研究组冯雄汉教授团队对 Mn(II)在水铁矿表面的催化氧化机制及 锰矿物的形成进行了深入研究,相关研究结果于 2017 年 5 月 18 日发表在地球化学领域 Top 期刊《Geochimica et Cosmochimica Acta》上。

本研究利用 X-射线衍射(XRD)、原位衰减全反射傅里叶变换红外光谱(HATR-FTIR)、X-射线光电子能谱(XPS)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、透射电镜(TEM)、Mn K-边 X-射线近边吸 收光谱(XANES)等先进技术及溶液组成和锰的氧化度分析,探讨了中性 pH 条件下 Mn(II)在水 铁矿表面的吸附、氧化过程与机制及各种锰矿物的形成,并通过宏观实验和微观分析与蒙脱 石、非晶形 Al(OH)3、针铁矿及磁铁矿进行对比分析。结果表明: (1) pH 7 时,低浓度 Mn(II) (0-4 mM)在三种氧化铁表面的吸附都符合 Langmuir 方程,且水铁矿表面 Mn(II)的吸附量最 高; (2)随着 Mn(II)浓度的增加(6-24 mM),氧化铁表面吸附的 Mn(II)主要被溶液中的溶解 O2 氧化,产物主要为水锰矿(γ-MnOOH)和/或六方水锰矿(γ-MnOOH),此时相比于水铁矿和针铁 矿,单位质量磁铁矿表面的 Mn(II)去除量最大; (3)相同矿物表面积条件下,半导体水铁矿对 Mn(II)氧化的催化能力比绝缘体矿物(如蒙脱石和非晶形 Al(OH)3)要强; (4)相同 Fe/Mn 摩尔比 体系下,半导体氧化铁(如水铁矿、针铁矿和磁铁矿)催化 Mn(II)氧化的产物包括水锰矿和少 量的 Mn(IV)矿物, 且三个反应体系下产物的锰平均氧化度(Mn AOS)大小规律为: 磁铁矿>针 铁矿>磁铁矿(图 1),可见相同 Fe/Mn 摩尔比时具有较小比表面及较低带隙能的磁铁矿和针铁 矿对 Mn(II)氧化的催化能力比水铁矿更强,这与传统的界面催化特征相反,但与矿物电化学 特性息息相关。通过催化氧化历程和热力学分析可知, Mn(II)在水铁矿表面的催化氧化过程 包括电化学催化(即通过络合 Mn(II)-导带水铁矿-络合 O2 的电子传递)和界面催化(即通过 Mn(II)-Fe(II, III)-O2络合的电子传递和通过Mn(II)-O2络合物的电子传递)两种方式(图2)。这 些结果为了解土壤等表生环境中 Mn(II)在铁(氢)氧化物表面的催化氧化过程和机制以及锰(氢) 氧化物的非生物形成提供了依据。





图 1 25 ℃、pH 7、O₂ 流速 0.15 m³/h 条件下, 2 mM Mn(II)在水铁矿、针铁矿和磁铁矿体系中氧化终产物的 Mn K 边 XANES 实验数据和拟合数据(实线为在北京同步辐射装置 1W1B-XAFS 实验站获得的实验采 集数据,圈圈为拟合数据) (a)及拟合所得的终产物中各价态 Mn 比例(b).



图 2 Mn(II)在水铁矿表面氧化过程机理图: ①电子通过氧化还原电 Fe(II)/Fe(III)在 Mn(II)和 O₂之间进行 传递(界面催化途径 I,通过 Mn(II)-Fe(II, III)-O₂络合的电子传递); ②电子在相互接触的络合 Mn(II)和络合 O₂之间直接传递(界面催化途径 II,通过 Mn(II)-O₂络合物的电子传递); ③电子通过矿物导带在即使不相互 接触的络合 Mn(II)和络合 O₂之间进行电子传递(电化学催化途径,通过络合 Mn(II)-导带水铁矿-络合 O₂的电 子传递)。

发表文章:

Shuai Lan, Xiaoming Wang, Quanjun Xiang, Hui Yin, Wenfeng Tan, Guohong Qiu, Fan Liu, Jing Zhang, Xionghan Feng^{*}. Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surface and the formation of manganese (oxyhydr)oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta 211(2017), 79-96.

形貌与化学组分可调的单分散 NaxY(OH)yF3+x-y 介晶研究

针对微纳米多级结晶材料的应用受到其化学成分、晶体结构、颗粒尺寸、形貌和维度等 多方面的影响。通过有效途径控制合成三维介晶,阐明其中的影响因素就至关重要。复旦大 学王娇博士与上海大学张志军研究员研究团队共同对 Na_xY(OH)_yF_{3+x-y} (0 < x < 1, 0 < y < 3)介 晶的设计制备及发光特性进行了深入的研究,相关的研究成果发表在 2017 年 2 月 1 日的 《Crystal Growth & Design》上。

该研究团队分析了 NaYF₄及 Y(OH)₃ 晶体结构的相似性(均为六方晶系),发现利用反应 溶液 pH 值调控的离子交换过程,能有效实现晶体结构的可逆拓扑转换过程 β-NaYF₄ ↔ Na_xY(OH)_yF_{3+x-y} (0 < x < 1, 0 < y < 3) ↔ Y(OH)₃。反应溶液 pH 值可影响单分散三维微纳米多 级 Na_xY(OH)_yF_{3+x-y} (0 < x < 1, 0 < y < 3)介晶颗粒的自组装生长过程及产物的形貌。另外,该 研究还提出晶体结构,化学成分的变化都对掺杂进入不同晶格的稀土离子发光特性具有显著 的影响。



利用北京同步辐射装置(BSRF)真空紫外光谱线站(4B8-VUV)获得产物的真空紫外发

光光谱。研究发现,通过掺杂不同稀土离子能实现发光颜色可调,晶体结构中 OH 离子的浓度的增加,稀土离子配位环境的变化,造成稀土离子发光强度降低。这主要来自于 Na_xY(OH)_yF_{3+x-y}(0 < x < 1,0 < y < 3)晶体结构中 OH 基团较 F 离子具有更高的能量振动模式。

该研究为具有六方晶体结构的稀土氢氧化物 Y(OH)₃ 到 β-NaYF₄ 的可逆拓扑转换提供了理 论依据。在研究过程中,北京同步辐射装置大力支持该研究团队的真空紫外光谱测试,有助 于研究团队深入理解晶体结构中稀土离子配位环境的变化对发光性能的影响规律。

发表文章:

Jiao Wang*, Bi-Qiu Liu, Gaoshan Huang Zhi-Jun Zhang*, and Jing-Tai Zhao. Monodisperse $Na_xY(OH)_yF_{3+x-y}$ Mesocrystals with Tunable Morphology and Chemical Composition: pH-Mediated Ion-Exchange. Cryst. Growth Des., 2017, 17 (2), 711–718.

原子级分散铜-铂双位点合金化的钯纳米环

铂作为一种高效催化剂,目前广泛应用在析氢、氧还原以及许多工业催化反应中,然而 其昂贵的价格限制了其发展。如何在降低贵金属铂用量的同时保持其高活性,这个问题一直 受研究者们关注。单原子合金催化剂结合了原子级别的尺寸效应和合金化效应,在提高质量 活性和原子利用率方面展现了更大的优势,然而其合成条件相当苛刻。最近,中国科学技术 大学洪勋副教授和清华大学李亚栋教授合作报道了一种用溶液法制备的新颖的原子级铜-铂双 位点合金化的钯纳米环,相关研究成果发表于 2017 年 10 月 23 日的 《Angew. Chem. Int. Ed.》 上。

该研究团队致力于贵金属原子精度的可控合成,依托北京同步辐射装置,在精确控制钌 单原子层和单原子分散的基础上(相关工作分别发表在 2015 和 2016 年《J. Am. Chem. Soc.》 上),他们在钯载体上合成了原子级分散的铜,并以此为基底成功制备了原子级铜-铂双位点 合金化的钯纳米环。他们利用球差矫正电镜结合 X 射线吸收精细结构测试证实了原子级分散 的铜-铂双位点精细结构。



利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术,他们获得了该催化剂中 Pd,Cu及 Pt 的配位成键及价态信息。其中,Cu-Cu键和 Pt-Pt键的缺失可以清晰表明Cu和 Pt是原子级分散的。Cu-Pt键的出现则证实了铜-铂双位点的结构,这为该催化剂的结构提供了可靠依据。该单原子合金催化剂在酸性溶液中展现出了优异的产氢活性,利用原子含量1.5%的铂实现了媲美于商业铂碳的产氢活性。密度泛函理论表明该催化剂优异的产氢活性得益于其很低的氢吸附自由能。



发表文章:

Tingting Chao, Xuan Luo, Wenxing Chen, Bin Jiang* Jingjie Ge, Yue Lin, Geng Wu, Xiaoqian Wang, Yanmin Hu, Zhongbin Zhuang, Yuen Wu, Xun Hong* and Yadong Li*, Atomically Dispersed Copper–Platinum Dual Sites Alloyed with Palladium Nanorings Catalyze the Hydrogen Evolution Reaction. Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 10.1002/anie.201709803.

电化学调控水钠锰矿氧化还原反应高效吸附 Zn²⁺和 Ni²⁺

因生物不可降解、高毒和致癌等特性,重金属污染威胁人类健康与生态环境。水钠锰矿 具有电荷零点低、资源丰富和环境友好等特点而被广泛用作重金属离子吸附剂。氧化还原反 应可改变锰氧化物的晶体结构、组成及表面性质,但其对重金属离子的吸附容量的影响尚不 清楚。华中农业大学资源与环境学院土壤矿物与环境化学小组利用恒电流与恒电压方式调控 氧化锰矿物化学组成高效吸附污染水体重金属离子。相关研究成果先后于2017年2月12日和 2017年7月12日发表于《Environmental Science: Nano》和《Chemical Engineering Journal》。

该研究组采用多周恒电流充放电方式,可显著提高水钠锰矿对重金属离子的吸附容量。 水钠锰矿电化学对 Zn²⁺的吸附容量随着 pH 的增加而增大,随着电极上活性水钠锰矿质量增加 而降低。最大吸附容量高达 530.0 mg g⁻¹,显著高于其等温吸附容量(56.1 mg g⁻¹)。在电化 学吸附过程中,水钠锰矿中锰平均氧化度降低及溶解再结晶过程是电化学吸附容量高于等温 吸附容量的主要原因。



图 1 吸附Zn后电极Zn K边的EXAFS光谱LCF拟合及电化学吸附机理图。

利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术对吸附Zn²⁺后的电极进行表征。通过Zn在K空间的EXAFS分析表明Zn主要吸附在水钠锰矿MnO₆八面体层空位上下方、嵌入水钠锰矿层间、形成Zn-布塞尔矿及以ZnMn₂O₄存在于电极上。该工作被《Environmental Science:Nano》以扉页封面文章形式进行了报道。



为进一步论证上述电化学机理,进一步采用恒电位方法对上述机理进行了验证,并将水 钠锰矿负载于碳纳米管上提高其吸附性能。锰氧化物含量为 45.6%的 HB/CNTs 电极对 Zn²⁺和 Ni²⁺的去除容量最大分别为 155.6 mg g⁻¹及 158.4 mg g⁻¹。经过五周循环后,其对 Zn²⁺的去除容量相对初始容量仅衰减 9.4%。同步辐射结果表明,重金属离子在电化学还原过程中吸附到电极上。当前工作明确了氧化锰矿物电化学吸附重金属的氧化还原机理及其影响因素,并为去除水体中重金属离子提供了一种新方法。

发表文章:

Lihu Liu, Yao Luo, Wenfeng Tan, Fan Liu, Steven L. Suib, Yashan Zhang, and Guohong Qiu* Zinc removal from aqueous solution using a deionization pseudocapacitor with a high performance nanostructured birnessite electrode. Environmental Science: Nano 4(2017), 811–823.

供体-受体相互作用驱动的超分子聚集体

π 共轭分子纳米组装体由于其在超分子化学、材料科学、生物化学等领域具有广泛的应 用前景,因此,构筑 π 共轭分子纳米组装体吸引了众多科学家的研究兴趣。通过对分子参数 的调节,如柔性部分的体积分数、柔性部分横截面面积、分子形状和刚性部分或柔性部分引 入侧链基团,可以构筑 π 共轭分子的各种超分子纳米结构,并对其进行精确的控制。然而, 通过供体-受体相互作用制备基于刚-柔嵌段分子超分子聚合物的研究鲜有报道。延边大学的 金龙一研究组通过供体-受体相互作用对刚-柔嵌段超分子聚合物的结构调控进行了系统的研 究,并阐述了其超分子聚合物结构调控机理,相关的研究成果发表在 2017 年的《Nanoscale》 期刊。



图1 刚-柔嵌段分子及其超分子聚合物自组装示意图

该研究组发现, π共轭分子由于其富电子的特性,可以与缺电子小分子通过供体-受体相 互作用形成基于刚-柔嵌段分子的超分子聚合物。首先,作者研究了基于芘的刚-柔嵌段分子 在本体和水溶液中的自组装机理,并且研究了增加柔性链长度和增加刚性部分长度对分子自 组装结构的影响,这些分子在本体中形成了柱状、六方柱状、层状等超分子聚集体结构;在 水溶液中自组装形成纤维、球状、多层纳米管等结构。当加入电子受体分子,形成超分子聚 合物,在本体中结构转变为层状、柱状结构;在水溶液中则形成弯曲片状、纳米纤维、片状 等结构。研究结果表明,供体-受体相互作用能够增强超分子自组装的驱动力,创造各种超分 子纳米结构应用于纳米材料科学。这种由刚-柔嵌段分子合成超分子聚合物的策略,为构筑更 复杂的功能超分子复合材料提供了坚实的理论依据。



图 2 刚-柔嵌段分子自组装结构 TEM 图及其本体的 SAXS 图

利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线小角实验技术获得了刚-柔嵌段分子及其基于供体-受体相互作用的超分子聚合物在本体中的自组装结构信息,明确了其在本体中的自组装机理。

发表文章:

Shengsheng Yu, Yuntian Yang, Tie Chen, Jingzhe Xu and Long Yi Jin. Donor–acceptor interaction-driven self-assembly of amphiphilic rod–coil molecules into supramolecular nanoassemblies. *Nanoscale*, 2017, **9**, 17975-1798.

电沉积制备氢析出反应电催化剂 Mo3S13

二硫化钼被认为是一种极有前景的、廉价的、有效的氢析出反应的电催化剂。但是与商品化的铂催化剂相比,性能仍有差距。为了进一步提高硫化钼的电催化活性,北京大学化学与分子工程学院的一个研究小组利用电沉积的方法制备了 Mo₃S₁₃ 膜。该修饰电极表现出对氢析出反应优良的电催化活性,启动电势为 130 mV(vs. RHE),Tafel 斜率为 37 mV dec⁻¹,在超电势为 200 mV 时,电流密度达到 10 mA cm⁻²。该电沉积的 Mo₃S₁₃ 薄膜具有高硫钼比和高桥式 S₂²⁻和顶点 S²⁻比例,同时实现了增加活性位点数量和提高活性位点活性的目的。此外采用了简便的电化学原位沉积制备方法,电化学催化剂和基底电极之间表现出很好的导电性,有利于电催化氢析出反应过程中的电子转移,使得到的 Mo₃S₁₃ 薄膜具有优良的电催化析氢性能,为今后制备高效廉价的析氢催化剂打下了基础。相关的研究发表在 2017 年 6 月 7 日的《ACS Applied Materials & Interfaces》上。



图 1 线近边结构谱; (c)电沉积 Mo₃S₁₃和(NH₄)₂Mo₃S₁₃的 Mo 元素 K 边的 X 射线扩展边吸收谱的傅里 叶变换结果; (d)电沉积 Mo₃S₁₃和(NH₄)₂Mo₃S₁₃的 Mo 元素 K 边的 X 射线扩展边吸收谱拟合后的 k 空间曲 线

由于所制备的 Mo₃S₁₃ 固体呈现无定形的结构,利用北京同步辐射装置(BRSF)X 射线吸收

谱技术对其结构进行了更进一步的表征,以了解 Mo 原子周围 S 原子的配位情况。比较电沉 积 Mo₃S₁₃和(NH₄)₂Mo₃S₁₃•2H₂O 的 Mo 元素 K 边的 X 射线吸收近边结构谱,二者吸收边 没有观察到明显差别,说明二者结构中 Mo 元素周边的化学环境是基本相似的。再对电沉积 Mo₃S₁₃和 (NH₄)₂Mo₃S₁₃•2H₂O 的 Mo 元素 K 边的 X 射线吸收扩展边结构谱进行傅里叶变 换,结果显示出 Mo 原子周围存在两个壳层,分别指向 Mo-S 结构相互作用和 Mo-Mo 结构 相互作用。在电沉积的 Mo₃S₁₃中, Mo-S 壳层平均键长为 2.44 Å (表征键长 2.0 Å),配位 数 7.2; Mo-Mo 壳层平均键长为 2.73 Å(表征键长 2.4 Å),配位数 2.7。在(NH₄)₂Mo₃S₁₃•2H₂O 中,Mo-S 壳层平均键长为 2.43Å (表征键长 2.0 Å),配位数 7.0; Mo-Mo 壳层平均键长为 2.75 Å (表征键长 2.4 Å),配位数 2.0。电沉积 Mo₃S₁₃的两个壳层和(NH₄)₂Mo₃S₁₃•2H₂O 的 两个壳层平均键长和配位数相近,进一步证明了二者结构中 Mo 原子所处化学环境相似。由 此确认电沉积得到的固体结构是 Mo₃S₁₃。

发表文章:

Kuangzhou Du, Lirong Zheng, Tanyuan Wang, Junqiao Zhuo, Zhiwei Zhu, Yuanhua Shao, and Meixian Li,* Electrodeposited Mo₃S₁₃ Films from (NH₄)₂Mo₃S₁₃·2H₂O for Electrocatalysis of Hydrogen Evolution Reaction. ACS Applied Materials & Interfaces, 9(2017), 18675-18681

具有高效氢析出反应电催化活性的二硫化钼与金的纳米复合物

二硫化钼因其低廉的价格和高效的催化活性被认为有望取代铂族金属作为电催化氢析出 反应的催化剂。为进一步提升其催化活性,纳米结构化和修饰其他过渡金属被认为是有效的 手段。北京大学化学与分子工程学院的一个研究组合成了具有高效氢析出反应电催化活性的 超小的二硫化钼与金的纳米复合物,并对其结构进行了深入研究,相关研究成果发表在 2017 年的《Journal of Materials Chemistry A》上。

该研究组使用简便的溶剂热法合成了平均粒径小于 3 纳米的超小的二硫化钼与金纳米簇 的复合物,该纳米复合物表现出了高效的氢析出反应催化活性: 仅需 66 mV 的过电势,电流 密度即可达 10 mA cm⁻²,其催化活性远超二硫化钼或金纳米簇,且超过了大多数已报道的基 于二硫化钼的电催化剂。作者经一系列表征证实在这一纳米复合物中存在从金到硫的电子转 移以及金硫键,而这一电子耦合有助于提升导电性及二硫化钼上的载流子密度,从而提升了 催化活性。在这一工作中,利用同步辐射光源得到的 X 射线精细结构谱为金硫键的存在提供 了有力证据。





利用北京同步辐射装置(BSRF)获得的二硫化钼与金纳米簇复合物的 X 射线精细结构谱图。(a)二 硫化钼与金纳米簇复合物以及金箔的金元素 L3 吸收边 X 射线近边结构谱; (b)金箔在 R 空间的傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细结构; (c)硫化钼与金纳米簇复合物在 R 空间的傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细 结构

发表文章:

Jinxuan Zhang, Tanyuan Wang, Lu Liu, Kuangzhou Du, Wanglian Liu, Zhiwei Zhu, and Meixian Li*, Molybdenum Disulfide and Au Ultrasmall Nanohybrids as Highly Active Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5, 4122-4128.

一维受限空间中聚已内酯和聚丙烯的结晶行为

一般认为,随着空间尺寸减小,高分子在受限空间中成核机理从异相成核转变为均相成 核。近年来,聚合物在阳极氧化铝模板(AAO)纳米孔中的成核机理出现争议。文献曾多次 报道"多重成核现象",即某些聚合物,如聚己内酯(PCL)和等规聚丙烯(iPP)等在几十纳 米尺度同时存在均相成核和异相成核。目前常见的解释是,不含任何杂质的纳米孔以均相成 核为主,而含有具有成核能力的杂质的纳米孔中聚合物发生异相成核,从而出现多重结晶 峰。这种解释看起来具有一定合理性。但是,比较聚合物中杂质的数量和纳米孔的数据就会 发现这种解释并不合理。当纳米孔直径低于 100 nm 时,纳米孔的数目会比聚合物中异相成核 点的数目大3-5个数量级。因此,只有很小一部分聚合物受杂质影响,绝大部分纳米孔可以认 为是"干净的"。



图 1. PCL 的降温 DSC 曲线。多重结晶峰的原因是表面残余的聚合物。

我们重新考察了 PCL 和 iPP 在 AAO 纳米孔中的结晶行为,发现两个体系均未出现以往文献所报道的多重结晶峰现象。系统研究后发现,所谓的"多重成核"实际上是由于样品制备过程不严格所造成的一种实验假象(图 1),纠正了"在纳米孔中均相成核和异相成核机理同时存在"这个长期存在的错误认识。相关的研究成果发表在 2017 年 11 月 15 日的《Macromolecules》上。

利用北京同步辐射装置 1W1A-漫散射实验站的 GIWAXS 技术,我们研究了 PCL 和 iPP 在 纳米孔中的晶体取向。利用自己编写的模拟取向的程序,将实验结果和模拟的结果进行对 比。发现 PCL 的取向符合文献中所提出的"生长选择机理",即分子链垂直于孔壁,任何 <hk0>方向都可以沿孔轴生长。而对于 iPP,所观察到的衍射图不符合以往的模型,我们发现

两种取向方式共存,即 a*或 b*平行于孔轴。



图 2. PCL 和 iPP 在 40 nm AAO 中的 GIWAXS 衍射图和方位角强度分布图。

发表文章:

Guangyu Shi, Guoming Liu, ^{*} Cui Su, Haiming Chen, Yu Chen, Yunlan Su, Alejandro J. Müller, and Dujin Wang, Reexamining the Crystallization of Poly(ɛ-caprolactone) and Isotactic Polypropylene under Hard Confinement: Nucleation and Orientation. Macromolecules 2017, 50, 9015-9023.

Pt-Cu 合金晶格收缩率与氧还原活性的依赖关系

铂基合金目前是酸性介质中质子膜燃料电池最好的氧还原反应(ORR)电催化材料。合金 化后,金属铂晶格的收缩被认为是影响其 ORR 性能的关键因素之一。然而,对合金晶格尺寸 的定量化研究,是本领域的难点之一。

北京化工大学材料电化学过程与技术北京市重点实验室的刘景军教授课题组,利用北京同步辐射装置的 XAS 技术,对 Pt-Cu 合金的晶格原子间距进行了精确表征,相关的研究成果发表在 2017 年 10 月 4 日的《ACS Applied Materials & Interfaces》上。

该研究组采用粒径相似但成分不同的 Pt-Cu 合金作为研究对象,通过利用 XAS 测试技术,对不同成分合金原子间距进行量化计算,研究了铜原子掺杂导致铂晶格收缩率与 ORR 活性的关系。结果显示,铂原子间距与 ORR 活性呈现出"火山型"依赖关系。另外,研究还通过分析氧还原动力学过程,指出"火山型"依赖关系的根源是 Sabatier 原理。这为低铂合金电催化材料的制备及其在燃料电池中的应用提供了理论支持。



利用北京同步辐射装置(BSRF)测得的不同成分 Pt-Cu 合金的晶格收缩率。晶格收缩率的获得是通过 计算 Cu 掺入 Pt 晶格后 Pt-Pt 间距的收缩程度。可以看出,随着 Cu 含量的升高,晶格收缩率随之增大。
这个研究为理解 Pt 基合金成分一结构一活性的关系提供了具有科学性的参考价值。在这 个研究工作中,同步辐射光源帮助该研究组确定了量化的晶格收缩程度,为该项研究成果的 取得奠定了坚实的基础。

发表文章:

Yige Zhao, Yijun Wu, Jingjun Liu,* and Feng Wang*. Dependent Relationship between Quantitative Lattice Contraction and Enhanced Oxygen Reduction Activity over Pt-Cu Alloy Catalysts. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 35740-3574.

通过调控氧空位和内外 Co³⁺/Co²⁺比提高 Li-O₂ 电池 Co₃O₄

纳米片催化剂的电催化活性

锂空气电池因具有很高的理论比容量和能量密度而受到很大关注,是一种很有前景的新型二次电池。然而,ORR和OER反应缓慢、极化电位较高、循环性能差等问题严重阻碍了锂空气电池的实际应用。设计、开发双效电催化剂是解决这些问题的重要手段之一。中国科学院大学材料科学与光电技术学院的刘向峰教授课题组通过调控氧空位和内外Co³⁺/Co²⁺比提高了Li-O₂电池Co₃O₄纳米片催化剂的电催化活性,并对放电产物形成过程进行了研究,相关的研究成果发表在2017年8月的《ACS Catalysis》上。

该团队提出了一种协同策略,通过调节氧空位和内外部 Co^{3+}/Co^{2+} 的比率来协同提高锂空 气电池 Co_3O_4 纳米片催化剂的电催化活性。拉曼光谱、X 射线光电子能谱和 x 射线近边结构吸 收谱已经证实其结构特征。另外,采用同步辐射原位 X 射线衍射和非原位扫描电镜对放电产 物进行了研究。与普通块状 Co_3O_4 相比,以 Co_3O_4 纳米片催化的 Li- O_2 电池有更高比容量 (~24051.2 mAh g^{-1}),更好的倍率性能(8683.3 mAh g^{-1} @400 mA g^{-1})和循环稳定性(150 cycles@400 mA g^{-1}),以及更低的极化电位。高比表面积的2D 片层结构、内外层 Co^{3+}/Co^{2+} 的不同比例分布、氧空位的存在等多方因素协同提高了催化剂的电化学性能。



利用北京同步辐射装置(BSRF)的4B9A-衍射实验站的Mythen检测器,在10-80°范围, 以200mA g⁻¹的电流密度放电,每隔20分钟采谱获得了锂空气电池的原位数据。为了解释放电 过程的产物变化,在放电过程中的不同时间和电位下采谱。放电过程中,Co₃O₄催化剂的特征 峰在20 = 31.3, 36.9,和44.9°很明显。同时,32.6和34.8°两处分别对应了放电产物Li₂O₂的 (200) and (201)两组晶面。随着放电继续进行,两个特征峰变得更明显,这表明了放电产物 Li₂O₂的生成。

通过调节 Co₃O₄ 纳米片催化剂的氧空位和内外部 Co³⁺/Co²⁺的比率来协同改善了锂空气电 池的电化学性能。与块状 Co₃O₄ 相比, Co₃O₄ 纳米片催化的锂空气电池具有更高的比容量、倍 率性能、循环寿命和更小的极化电位。此外,碘化锂添加剂可以进一步降低过电位,使锂空 气电池更具有实用价值。通过调控内外电子结构、氧空位的策略为高效锂空气电池催化剂的 设计提供了一些新思路。

发表文章:

Junkai Wang, Rui Gao, Dong Zhou, Zhongjun Chen, Zhonghua Wu, Gerhard Schumacher, Zhongbo Hu and Xiangfeng Liu*, Boosting the Electrocatalytic Activity of Co3O4 Nanosheets for a Li-O₂ Battery through Modulating Inner Oxygen Vacancy and Exterior Co3+/Co2+ Ratio ACS Catal. 2017, 7, 6533–6541.

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

单原子 Pt1 嫁接法制得高性能 Pt1@Fe-N-C 多功能电催化剂

非贵金属催化剂(NPMCs)是贵金属催化剂有效且经济的替代者,其中,碳负载的过渡 族金属(Fe,Co等)氮配位化合物(M-N-C)是最具潜力替代铂金催化剂的材料,用于质子 交换膜燃料电池(PEMFCs)阴极氧还原反应(ORR)。高活性 Fe-N-C 材料已经可以做到接 近 Pt/C 催化剂的 ORR 活性,但是 Fe-N-C 催化剂在 PEMFCs 苛刻工况环境下表现出电流急剧 衰退现象,严重限制了此类材料的实际应用。北京航空航天大学材料学院水江澜课题组通过 对 Fe-N-C 催化剂进行原子尺度的修饰,显著提高了此类材料在电池中的稳定性,相关研究成 果发表于 2017 年 9 月 4 日的《Advanced Energy Materials》。

该课题组将单原子Pt通过桥氧分子嫁接到Fe-N4活性中心,得到新活性位点Pt₁-O₂-Fe-N4, 接枝催化剂在酸性介质中表现出略微增强的ORR活性,最为重要的是接枝催化剂在全电池中 表现出显著增强的稳定性,这种稳定性增强得益于Pt₁-O₂-保护Fe位点免受双氧水破坏。另 外,修饰的Fe-N-C催化剂还表现出意想不到的优异氧气析出(OER)和氢气析出(HER)活性, 分别超越了商业RuO₂和Pt/C (20 wt%)催化剂,进一步证明了接枝原子Pt与原始活性中心Fe之 间的协同作用。这个研究通过精密设计单原子与单原子嫁接技术为提高和拓展非贵金属催化 剂提供了一个新的思路。在这个研究工作中,同步辐射光源帮助该研究组解析了新的 Pt₁@Fe-N-C催化剂的精细结构。



图 1 使用北京同步辐射装置的 XAFS 解析 Pt₁@Fe-N-C 催化剂结构。原始 Fe-N-C 的活性中心 Fe 原子和 4 个 N 原子配位并固定在 C 基底上, Pt 原子通过一个 O₂ 分子嫁接在 Fe 原子上。

发表文章:

X. Zeng, J. Shui,* X. Liu, Q. Liu, Y. Li, J. Shang, L. Zheng,* R. Yu* "Single-Atom to Single-Atom Grafting of Pt₁ onto Fe–N₄ Center: Pt₁@Fe–N–C Multifunctional Electrocatalyst with Significantly Enhanced Properties" Advanced Energy Materials 8 (2018), 1701345.

MoS2电子结构的有效调控增强其电化学性能

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/Al₂O₃和 K/TiO₂)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/Al₂O₃中含有两种K物种:分散的K⁺--O-CO₂物种(自由K物种)和K₂Al₂O₄物种(K⁺进入Al₂O₃中),而对于K/TiO₂,所有负载的K进入了TiO₂的晶格形成了K₂Ti₆O₁₃。 K/Al₂O₃呈现出了较高的催化碳烟燃烧活性,相比较而言,K/TiO₂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/Al₂O₃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/Al₂O₃, K/TiO₂和K₂CO₃的K的K边的归一化 吸收谱图。对于K/Al₂O₃, 吸收峰的位置与K₂CO₃的相近,表明在K/Al₂O₃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 K₂Al₂O₄的生成。而对于K/TiO₂,呈现出了与K₂CO₃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/TiO₂中,形成了一种新的K的相,根据XRD结果,新相 为K₂Ti₆O₁₃。

MoS2由于独特的类石墨烯结构,在催化和储能等众多领域都吸引了不少研究兴趣。一般

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

而言,MoS₂理论上存在两种相,即八面体配位(亚稳态1T相)和三方柱状配位(稳定2H相)。 金属相1T-MoS₂通过从三方柱状2H结构围绕c轴旋转60°的S-Mo-S基面而具有Mo-S八面体配 位。理论上,1T-MoS₂具有较高的电导率和亲水性,以及与2H-MoS₂极其不同的电子结构,这 些都有利于各类电化学应用。中国科学技术大学国家同步辐射实验室的宋礼团队深入研究了 MoS₂的电子结构,且相关结果已发表在"Chemistry of Materials"和"Journal of Materials Chemistry A"期刊。

他们报道了一种由具有金属1T相的超薄MoS2纳米片组成的纳米管异质结构和金属相 1T-MoS₂纳米补丁原位生长在单壁碳纳米管薄膜(SWNT)上的复合材料,分别作为超级电容 器的电极材料和高效的HER催化材料。前一种材料能在1 A g-1的电流密度下具有328.547 F g-1 的高比电容以及能保持稳定,后一种的起始过电位约为40 mV,塔菲尔斜率为36 mVdecade-1 并且电流密度为10 mA/cm²时过电位才68 mV,同时显示出很好的电化学稳定性,这是迄今为 止报道的最好的二硫化钼基电催化析氡反应性能。他们利用北京同步辐射装置(BSRF)研究 该材料的电子结构,如图1,退火后的1T-MoS2和所制备的1T-MoS2的S-K边缘和Mo-L3边缘X 射线吸收近边结构(XANES)谱图显示,相比于退火后的1T-MoS₂,所制备的1T-MoS₂都具有 额外的肩峰,表明所制备的1T-MoS2中存在不同的能带结构。此外,Mo K-edge扩展X射线吸 收精细结构(EXAFS) 谱图显示, 与退火态相比, 所制备的1T-MoS2发生了有明显的峰偏移, 这说明了Mo-Mo键的减少,其中一个来自所制备的1T-MoS2的硫基面的沿着c轴从退火样品的 三方柱状结构中的两个硫原子旋转60°,证实了所制备的1T-MoS2的金属相。为了深入理解 1T-MoS₂/SWNT中1T-MoS₂的之字形链状结构的形成以及1T-MoS₂与SWNT之间电子或者原子 间的相互作用,他们利用北京同步辐射装置(BSRF)获得Mo的K边的X射线吸收谱(XAS), 包括X射线吸收近边谱和扩展边X射线吸收谱来对我们的样品进行电子和局域几何结构进行探 测。如图2b所示,2H-MoS2的傅里叶变换曲线显示位于2.41 Å和3.18 Å分别对应最近邻配位的 Mo-S键和Mo-Mo键键长。形成对比的是,1T-MoS2和1T-MoS2/SWNT样品的傅里叶变换曲线 显示最近邻配位的Mo-Mo键键长则由3.18 Å缩短到2.75 Å。1T-MoS₂/SWNT里的明显缩短的 Mo-Mo键键长跟上述的STEM观察结果相一致。另外,1T-MoS₂和1T-MoS₂/SWNT样品的Mo-S 和Mo-Mo键的峰的强度较之2H相的均降低很多,并且Mo-Mo键的峰的强度降低的更多。缩短 的Mo-Mo键长和近乎降低一半的Mo-Mo配位数是1T-MoS2的典型特征。

2017 年度科研 Highlights



图 1 (a) 所制备的 1T-MoS₂和退火后的 1T-MoS₂样品(转化为 2H 相)的 Mo 3d 轨道的 XPS 能谱图。 退火后的 1T-MoS₂和所制备的 1T-MoS₂(b) S K-edge 和(c) Mo-L₃-近边 XANES 的比较。(d) Mo K 边的傅里叶变换曲线。



图 2 1T-MoS2/SWNT 杂化体系的原子结构表征:(a) 1T-MoS2/SWNT 的典型 HADDF-STEM 图片,显示 MoS2 纳米补丁分散在 SWNT 表面并且 Mo 原子显示明显地之字形链状结构,内嵌放大的图片显示

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

Mo-Mo键长是2.75 Å, 扭曲1T结构的特征。(b)1T-MoS2/SWNT二次加权EXAFS振荡的傅里叶变换曲线。 1T-MoS2 和 1T-MoS2/SWNT 的(c)Mo K 边的 XANES 谱

发表文章:

- Qin Liu, Qi Fang, Wangsheng Chu, Yangyang Wan, Xiuling Li, Weiyu Xu, Muhammad Habib, Shi Tao, Yu Zhou, Daobin Liu, Ting Xiang, Adnan Khalil, Xiaojun Wu, Manish Chhowalla, Pulickel M Ajayan, Li Song^{*} Electron-Doped 1T-MoS2 via Interface Engineering for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. Chemistry of Materials, 2017, 29, 4738-4744.
- Shuang Yang, Ke Zhang, Changda Wang, Youkui Zhang, Shuangming Chen, Chuanqiang Wu, Anthony Vasileff, Shi-Zhang Qiao,^{*} Li Song^{*} Hierarchical 1T-MoS₂ nanotubular structures for enhanced supercapacitive performance. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(45), 23704-23711.

电荷部分离域的单层 MoSeS 合金实现高效的电催化还原

CO₂制备合成气

电化学还原二氧化碳(CO₂)和水(H₂O)得到合成气是一种高效、环境友好的能源转换 方式,可以减少对化石原料的依赖,同时降低大气中 CO₂的含量。此外,三元过渡金属硫族 化合物(TMDs)合金常常较单纯的二元 TMDs材料具有更好的电催化性能,这其中的原因仍 有待研究。中国科学技术大学谢毅教授课题组、孙永福教授课题组和韦世强教授课题组对此 进行了深入的研究,相关的研究成果发表在 2017 年 7 月 24 日的《Angewandte Chemie International Edition》上。

在这个工作中,该研究组利用液相界面调控法制备了单层 MoSeS 合金、单层 MoS₂和单 层 MoSe₂ 材料,并通过理论与实验结合的方式研究了它们在电催化 CO₂ 还原中的性能差异。 XRD、Raman、HRTEM、ICP 和 AFM 等测试证明得到了单层 MoSeS 合金、单层 MoS₂ 和单层 MoSe₂ 材料。密度泛函理论计算表明单层 MoSeS 合金在导带底具有更高的电荷密度,具有更 快的电子的传输能力,这被它最低的功函和最小的电荷转移电阻所证实。同时,理论模型与 X 射线吸收精细结构谱都表明单层 MoSeS 合金中 Mo-S 键会变短,Mo-Se 键会变长,这说明 Mo 原子上电荷部分离域,偏离中心,形成合金结构有利于调节 Mo 原子中的 d 带电子结构。 电荷部分离域不仅有利于稳定 COOH*中间体,还能降低 Mo 原子 d 轨道与 CO*中 C 原子 p 轨 道的重叠,促进 CO 的脱附,而这通常是 CO₂还原反应的决速步。CO 程序升温脱附和 CO 电 化学脱附表征也证实单层 MoSeS 合金具有最低的脱附温度和最负脱附电位。单层 MoSeS 合金 在电催化 CO₂还原性能测试中也显现出最优异的电化学活性以及 CO₂还原选择性。



2017 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

Table 1 EXAFS curve-fitting results					
Sample	Path	Ν	R(Å)	σ² (10 ⁻³ Ų)	ΔE_0 (eV)
MoS ₂ bulk	Mo-S	6.0*	2.41 ± 0.01	2.3 ± 0.3	1.0 ± 0.4
	Mo-Mo	6.0*	3.17 ± 0.02	4.4 ± 0.5	-0.5 ± 0.7
MoS ₂ monolayers	Mo-S	5.0 ± 0.3	2.41 ± 0.01	7.9 ± 0.5	-0.9 ± 0.5
	Mo-Mo	1.8 ± 0.2	2.78 ± 0.02	8.0 ± 0.8	2.0 ± 0.7
MoSe ₂ bulk	Mo-Se	6.0*	2.53 ± 0.01	3.9 ± 0.3	1.0 ± 0.4
	Mo-Mo	6.0*	3.28 ± 0.02	4.3 ± 0.5	2.0 ± 0.6
MoSe ₂ monolayers	Mo-Se	5.0 ± 0.3	2.53 ± 0.01	4.3 ± 0.4	-1.0 ± 0.5
	Mo-Mo	3.5 ± 0.4	3.28 ± 0.02	7.8 ± 0.8	0.5 ± 0.7
MoSeS alloy monolayers	Mo-S	2.4 ± 0.2	2.39 ± 0.02	5.8 ± 0.8	-0.2 ± 0.7
	Mo-Se	$2.6\!\pm\!0.3$	2.54 ± 0.02	6.4 ± 0.8	-0.7 ± 0.7
	Mo-Mo	0.8 ± 0.2	2.79 ± 0.03	7.8 ± 1.1	2.4 ± 1.2

N: coordination number; R: bond length; σ^2 : Debye-Waller factor; ΔE_0 : edge-energy shift; *This parameter is fixed during

EXAFS fitting, based on the known structure of MoS_2 and $MoSe_2$ bulk.

利用北京同步辐射装置(BSRF)获得的单层MoSeS合金、单层MoS₂和单层MoSe₂材料的X射线吸收精 细结构谱及其结构信息。单层MoSeS合金中Mo-S配位数与Mo-Se配位数比值接近1:1,表明MoSeS合金中 S与Se呈原子级均匀分布;同时,MoSeS合金中Mo-S键会变短,Mo-Se键会变长,这导致Mo原子上电荷部 分离域、偏离中心,证实形成的合金结构有利于调节Mo原子中的d带电子结构。

该工作通过理论和实验相结合的方式表明电荷部分离域的单层 MoSeS 合金具有更优异电催化还原 CO₂ 制备合成气的性能,这为设计具有更优异电催化还原 CO₂ 性能的催化剂提供了新思路。在这个工作中,同步辐射光源帮助该研究组得到了单层 MoSeS 合金、单层 MoS₂和单层 MoSe₂ 材料的原子结构信息。

发表文章:

Jiaqi Xu⁺, Xiaodong Li⁺, Wei Liu⁺, Yongfu Sun,* Zhengyu Ju, Tao Yao, Chengming Wang, Huanxin Ju, Junfa Zhu, Shiqiang Wei,* and Yi Xie*, Carbon Dioxide Electroreduction into Syngas Boosted by a Partially Delocalized Charge in Molybdenum Sulfide Selenide Alloy Monolayers. Angewandte Chemie International Edition 56(2017), 9121–9125.

单原子银催化剂低温转化苯的研究

苯作为典型的挥发性有机化合物(VOC)之一,对人体健康和大气环境都有不利影响。 苯的催化氧化是最有前途的技术之一,但一个关键的要求是催化剂应该对氧有强的活化能力,因为一个苯分子的完全矿化需要 15 个氧原子。复旦大学环境科学与工程系的唐幸福教授 课题组近期在纳米结构氧化锰(HMO)表面负载单原子银,发现该单原子银催化剂对苯的低 温氧化表现出很高的活性,相关的研究成果发表在 2017 年 1 月 23 日的《Environmental Science & Technology》上。

该研究组通过反 Ostwald ripening 的方法合成了单原子银催化剂(Ag1/HMO),并通过 XRD、TEM 和 HRTEM 表征证明了单原子银催化剂的成功合成。苯的活性测试表明相对于 HMO 而言,Ag1/HMO 在低温表现出很高的活性。根据动力学实验,在苯催化氧化反应中, 苯和氧气的反应级数都接近 1,说明苯在 HMO 上的氧化反应遵循 M-K 机理,也就是说 HMO 的晶格氧参与了苯的氧化反应。H2-TPR 和 O 1s XPS 数据表明 Ag1/HMO 拥有大量的表面晶格 氧可以用于苯的氧化。同时,价带 XPS 和密度泛函理论计算证明单个 Ag 原子的 4d 轨道中心 上移,有利于提高对气态氧气的活化。因此单原子银催化剂对表面晶格氧和气态氧优异的活 化能力是它具有高苯催化氧化活性的重要原因。这项工作对于设计高效去除挥发性有机物的 金属氧化物催化剂有一定的指导意义。



利用北京同步辐射装置 (BSRF) 4B9B-光电子能谱实验站获得 Ag₁/HMO、HMO 和 Ag 单质的价带 XPS 谱。Ag 单质的 4d 轨道中心位于 4.3 eV。从 Ag₁/HMO 和 HMO 之间的差谱可以看出, Ag₁/HMO 中孤立 Ag 原子的 A4d 轨道中心明显上移,位于 2.3 eV。

发表文章:

Yaxin Chen, Zhiwei Huang, Meijuan Zhou, Zhen Ma, Jianmin Chen, and Xingfu Tang^{*} Single Silver Adatoms on Nanostructured Manganese Oxide Surfaces: Boosting Oxygen Activation for Benzene Abatement. Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 2304–2311.

调控胞外电子实现纳米材料的生物定向合成

纳米材料在近年来得到了越来越广泛的应用,但仍普遍存在成本高、合成操作复杂等问题。在这方面,生物合成法具有明显优势,但在现阶段该技术面临的一个关键瓶颈是难以实现纳米材料的可控、高效合成。中国科学院城市污染物转化重点实验室的俞汉青教授和李文卫教授课题组合作,实现了金属纳米材料的生物定向合成,相关研究成果在《美国化学会志》 (J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 12149-12152)杂志上发表,并被选为后封面文章。



图1 纳米材料的定向生物合成途径

该研究组通过构建不同的基因工程菌株,调控异化金属还原菌希瓦氏的电子流向,分别 开发回收细菌的胞内和胞外的材料自组装能力,实现了零价硒纳米材料和硒化镉量子点这两 种产物的定向合成。基因工程菌株 Pyypt-cymA 胞外电子输送能力加强,被赋予较强的零价硒 合成能力。基因工程菌株ΔcymA 代谢产生的电子被成功用于组装硒化镉量子点,其合成的量 子点产量是野生菌株的 1.7 倍,合成速度远超相关研究报道。

利用北京同步辐射装置(BSRF) X 射线吸收谱(XAFS)表征,成功揭示ΔcymA 菌株含 有最高的 Se-Cd 配位数(2.5),键长是 2.60 Å,而 P_{YYDT}-cymA 菌株则含有最高的 Se-Se 配位 数(1.3),键长是 2.34 Å。XAFS 结果表明可通过改变希瓦氏电子流,调控硒的转化产物,实 现纳米颗粒的定向组装。在这项工作中,同步辐射光源帮助该研究组解开了硒在不同基因工 程菌株中的代谢产物分布和配位信息,为揭示生物细胞内 Se 的转化产物分布与胞外电子流之 间的相关性提供了关键证据。这个工作是一个非常有意义的推动性的工作,能够为纳米材料 "生物工厂"的优化设计和调控带来新的启示。



图2 不同菌株组装纳米材料后的硒元素X射线吸收谱

发表文章:

Li-Jiao Tian, Wen-Wei Li,* Ting-Ting Zhu, Jie-Jie Chen, Wei-Kang Wang, Peng-Fei An, Long Zhang, Jun-Cai Dong, Yong Guan, Dong-Feng Liu, Nan-Qing Zhou, Gang Liu, Yang-Chao Tian, and Han-Qing Yu*, Directed Biofabrication of Nanoparticles through Regulating Extracellular Electron Transfer J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 12149–12152.

单原子铁——高效的电化学氧还原催化剂

氧还原反应(ORR)是质子交换膜燃料电池和金属空气电池等清洁能源转化技术中的关键 步骤。贵金属材料是一类高效的氧还原催化剂,但昂贵的价格、储量低、稳定性及甲醇耐受 性差等问题,阻碍其大规模的应用。于是,发展高活性、高稳定性的非贵金属催化剂成为了 近年来的研究热点。众多材料中,铁基材料被认为是最有潜力替代贵金属催化剂。为了更好 的推动铁基材料的发展和应用,深入探索铁基材料的反应活性位点和进一步提高其催化性能 具有重要的意义。增加催化剂暴露的活性位点是提高催化活性的最有效的途径之一。单原子 催化剂能够最大程度的提供活性位点,实现最大化的原子效率,成为催化剂研究领域的新热 点。然而,制备高载量、在催化过程中仍保持原子级分散状态的单原子催化剂仍是一个巨大 的挑战。

清华大学化学系李亚栋教授课题组发展了一种分子笼封装前驱体热解策略,制备了高载量的 Fe 单原子催化剂,球差电镜和同步辐射表征验证了 Fe 以单原子的形式存在。该催化剂对 ORR 反应展现出优异的催化活性,高稳定性和甲醇耐受性。我们通过对照实验对催化剂的活性位点进行了辨认和研究。该研究为制备高载量的单原子催化剂提供了一条新的思路,揭示了 ORR 反应的催化活性位点,为单原子催化剂的应用做出了贡献,相关研究成果被选为内封面,发表在 Angew. Chem. Int. Ed.



利用北京同步辐射装置(BSRF)对单原子铁催化剂的结构进行了精确的表征,确认了Fe 是以单原子形式存在,单原子Fe被周围的4个N原子配位,形成Fe-N4结构,同时一个氧分 子垂直吸附在Fe原子上。该催化剂的原子结构的确认为探究其在ORR反应中的活性位点起到 了至关重要的作用。

2017 年度科研 Highlights



发表文章:

Yuanjun Chen⁺, Shufang Ji⁺, Yanggang Wang⁺, Juncai Dong, Wenxing Chen, Zhi Li, Rongan Shen, Lirong Zheng, Zhongbin Zhuang, Dingsheng Wang^{*} and Yadong Li^{*}, Isolated Single Iron Atoms Anchored on N-Doped Porous Carbon as an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 6937-6941.

通过调控钌催化剂的晶格应力实现硝基化合物的高效

苯胺类化合物是制备药物、聚合物、除草剂和其它精细化学品的中间体,其制备方法通常是对带有还原官能团的硝基化合物进行加氢。然而,由于底物分子同时含有两个或多个还原基团,对其高效选择性加氢显得尤为困难。清华大学化学系王定胜、李亚栋教授等结合实验与理论计算两个方面,报道了一种通过调变钉催化剂晶格应力实现硝基化合物高效选择性加氢的新策略,相关研究成果发表在2017年8月15日的《Angew. Chem. Int. Ed.》上。



图1 Ru-Co 催化剂(a)电镜表征和(b)几何相位分析, (c-f)同步辐射谱

该研究组通过纳米晶液相调控技术合成了钴为核、钌为壳的哑铃型钴-钌纳米颗粒。球差 电镜结合几何相位分析表明钴的加入可以调变钌的晶格应力;同步辐射表征进一步证明催化 剂的调控合成会改变 Ru 的键长以及与钴之间的相互作用,进而改变钌的晶格应力。在四硝基 苯乙烯加氢反应中,具有3%晶格压缩的钌可以实现对四氨基苯乙烯的99%的选择性和优异的 稳定性,远高于金属钌催化剂(四氨基苯乙烯选择性为66%)。密度泛函计算进一步证实优化 催化剂的晶格应力可以高选择性的实现硝基的氢化,同时抑制烯烃的氢化。

该研究为设计高选择性的金属催化剂提供了新的借鉴思路。在这个工作中,在北京同步 辐射装置开展 1W1B 线站开展的 XAFS 实验帮助该研究组分析了催化剂在调变过程中 Ru 键长 的变化以及和 Co 之间的相互作用,为材料的精细结构提供了直接证据。清华大学化学系王定 胜教授认为: "利用同步辐射技术开展纳米晶表面结构的精细表征让我们重新认识纳米晶微 结构和性能的关系,为理性设计催化剂指明了方向。未来同步辐射技术将会更广泛的应用与 纳米结构的精细表征中"。

发表文章:

Junjie Mao, Wenxing Chen, Wenming Sun, Zheng Chen, Jiajing Pei, Dongsheng He, Chunlin Lv, Dingsheng Wang,* and Yadong Li*, Rational Control of the Selectivity of a Ruthenium Catalyst for Hydrogenation of 4-Nitrostyrene by Strain Regulation. Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 11971-11975.

金属氢氧或氧化物@聚合物核壳结构策略合成金属单原子材料

金属单原子催化剂独特的结构使得其在一些重要的催化反应中有不俗的表现,并逐渐成为纳米催化领域的一个研究热点。因此,开发出一种简便通用的合成单原子材料的方法显得很有意义且富有挑战性。鉴于此,清华大学化学系的李亚栋教授和王定胜教授课题组,发展出了用有机聚合物包裹金属前驱体,经高温碳化和酸刻蚀的合成金属单原子材料的核壳策略,合成了一系列 CN 材料负载的过渡金属单原子材料 SA-M/CN (M=Fe, Co, Ni, Mn, FeCo, FeNi 等),并进行了相关催化性能的研究。相关的研究成果发表在 2017 年 07 月 31 日的《J. Am. Chem. Soc.》上。



图 1 合成 SA-Fe/CN 单原子催化剂的示意图

最初,该研究组用有机聚合物包裹的金属前躯体复合物在惰性气体氛围下热解以获得空 心 CN 材料。当外层的聚合物在高温下碳化转变为 CN 层,核层的金属氧化物或氢氧化物则被 还原为金属单质,并用浓盐酸刻蚀去除不稳定的金属单质和部分金属氧化物后,经过初步的 表征,他们发现空心的 CN 基底上残留有稳定的金属物种。用同样的方法,改变不同的金属 或聚合物前驱体,该研究组获得了多种结构不同的空心 CN 材料。为了探究这些空心 CN 材料 上金属物种的结构信息,利用北京同步辐射装置(BSRF)的 X 射线吸收谱技术,他们获得了 这些金属物种的 X 射线吸收近边结构谱(X-ray absorption near-edge structure spectra, XANES)。分析表明,这些金属物种均以单个金属原子的形式被 CN 基底上的 N 原子锚定, 形成了以金属原子为中心, N 原子为配体的 M-N4 四配位结构。

2017 年度科研 Highlights



图 2 利用北京同步辐射装置(BSRF)获得的(a) SA-Fe/CN XANES 谱; (b) SA-Fe/CN, Fe₂O₃和 Fe 单质 的 K 边傅里叶变换谱; (c, d, f) 分别为 SA-Fe/CN, Fe 单质 和 Fe₂O₃ 的小波变换谱; (f, g) 分别为 SA-Fe/CN 在 k 空间和 r 空间的 EXAFS 拟合曲线, 图(g) 的插图为 SA-Fe/CN 的结构模型, Fe(粉色), N(蓝色)和 C(灰色)。

这项工作为以后合成其它金属单原子催化剂提供了新思路,并且这类新型的催化剂在有 机反应和能源转化领域将会有潜在的应用前景。用这些金属单原子材料进行相关催化性能研 究时,该课题组发现 SA-Fe/CN 在催化苯氧化为苯酚的反应中表现出很好的催化活性和选择 性。在这项研究工作中,同步辐射光源帮助该研究组在原子水平上清晰地揭示了金属物种的 存在形式和配位信息,为进一步揭示催化反应机理提供了有力的证据。

发表文章:

Maolin Zhang, Yanggang Wang, Wenxing Chen, Juncai Dong, Lirong Zheng, Jun Luo, Jiawei Wan, Shubo Tian, Weng-Chon Cheong, Dingsheng Wang^{*} and Yadong Li^{*}, J. Am. Chem. Soc., **2017**, 139 (32), pp 10976–10979.

负载在空心氮掺杂碳球上的单原子钴催化剂:

优异的电催化氧还原活性

对于质子交换膜燃料电池的应用来说,最大的障碍莫过于贵金属铂氧还原催化剂的高昂 成本。因此,寻求可以替代贵金属铂的非贵金属催化剂的探索已经受到越来越多的关注。由 于在碱性介质中氧还原反应具有较快速的反应动力学,因此,目前对于碱性介质中氧还原催 化剂的探索得到了更多可喜的成果,已经报道了一些四配位的金属氮掺杂碳材料展示出超出 或者和商业铂碳相当的催化性质。而尽管巨大的努力已经被投入到探索酸性介质中非贵金属 氧还原催化剂的探索,但是因其慢的反应动力学使得酸性介质中氧还原催化剂的探索仍面临 着巨大的挑战。这也使得酸性介质中的非贵金属氧还原催化剂远远滞后于碱性介质中的。目 前,为了完成铂基贵金属催化剂的替代,主要被认为有两个关键的方面需要考虑。一是增加 活性位点的暴露。新兴出现的单原子位点催化剂提供了这样一个机会。单原子位点催化剂比 起相应的非贵金属的纳米催化剂,具有更加稳定的优点,尤其是在酸性介质中。而另一个需 要考虑的方面则是载体,载体除了要求固定和尽可能暴露活性位点外,还要求要有利于氧还 原物种的快速传输。



我们发展了一种模板辅助法,通过此法制备得到了负载于空心氮掺杂碳球上的单原子钻 材料。通过球差矫正电镜暗场照片可以清晰地观察到钴原子的亮点。利用北京同步辐射装置 (BSRF)X射线吸收谱表征说明没有存在 Co-Co 金属键。同时对数据进行小波变化后,也表 明没有 Co-Co 键的存在。通过 XAFS 分析,钴原子被周围的4个N原子配位稳定。理论模拟 得到的模型键长和配位数与实验得到的结果基本吻合。该催化剂在0.5 MH₂SO₄中展示了极高 的氧还原活性,半坡电位能达到0.773 V,与商业铂碳相当。而没有负载钴原子的空心氮掺杂

2017 年度科研 Highlights

碳球和负载有钴单原子的实心碳球的半坡电位仅有 0.571 V 和 0.708 V。根据实验,我们推测 单分散的钴位点和空心的基底联合赋予了该材料的高氧还原活性。此外,该材料也表现出优 秀的抗甲醇毒化能力和高的稳定性。密度泛函理论计算进一步证明了这种杰出的氧还原性能 主要归功于单分散的钴原子位点,这些单分散位点极大的提高了 OH*物种的加氢。值得一提 的是,利用这种模板辅助法我么也制备了除钴单原子外的其它金属单原子材料,说明它是一 种普适性的方法。这为单原子材料的制备提供了新的思路,为进一步研究催化剂的应用提供 了新的机遇,相关工作发表在 J. Am. Chem. Soc. 上。

发表文章:

Yunhu Han, Yang-Gang Wang, Wenxing Chen, Ruirui Xu, Lirong Zheng, Jian Zhang, Jun Luo, Rong-An Shen, Youqi Zhu, Weng-Chon Cheong, Chen Chen, Qing Peng, Dingsheng Wang,^{*} and Yadong Li^{*}, Hollow N-Doped Carbon Spheres with Isolated Cobalt Single Atomic Sites: Superior Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 17269-17272.

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

X-射线吸收谱学技术探究人工光合成体系催化中心的作用机理

自然界通过植物的光合作用将太阳能高效、大规模地转换为化学能。因此,借鉴光合生物光能吸收、传递、转换的高效机理,设计并构筑稳定、高效的人工系统,实现太阳能的高效转换是人类利用太阳能的重要目标。其中,光催化分解水制氢/制氧被认为是太阳能到化学能转换的理想途径(图1)。



图1人工光合成分解水制氢/制氧。

中国科学院理化技术研究所吴骊珠研究员课题组利用半导体量子点构筑了一系列新型的 人工光合成体系,推动了人工光合成分解水制氢效率和稳定性的长足进步。然而,催化中心 的结构以及作用机理的研究还存在较大争议,建立原位、实时的表征手段来探究催化剂活性 中心的结构、配位数、键长信息等,对于理解和解释光催化机制、提升太阳能转换效率、并 最终建立廉价易得、实用可靠的人工光合成体系具有重要意义。

近年来,中国科学院理化技术研究所超分子光化学中心吴骊珠课题组与高能所陶冶研究 员课题组合作,利用北京同步辐射装置 X 射线吸收谱学技术对人工光合成分解水制氢/制氧体 系催化中心的结构和作用机理进行了详细研究。(1)量子点/Pt 溶胶组装体光催化产氢。首 先,研究人员利用稳态 X-射线吸收光谱证实铂溶胶表面的铂原子主要是以氧化态的形式存 在。进一步地,时间分辨的 X-射线吸收光谱技术证实了 Pt 溶胶颗粒得到光生电子被还原过 程,这一研究结果直接证明了组装体中从量子点到催化中心的高效电子转移(*J. Am. Chem. Soc.* 2017, *139* (13), 4789-4796); (2)量子点/无机镍盐人工光合成产氢体系。稳态 X-射线吸收光 谱技术表明体催化剂中心原子 Ni 的价态为+2 价,平均配位数为 6,且其中 Ni-O 和 Ni-Ni 键长 分别为 2.04 Å和 3.03 Å,拟合结果与α-Ni(OH)2可以很好的对应,这些结果为表征催化剂的结 构提供了直接的证据(*J. Mater. Chem. A* 2017, *5* (21), 10365-10373)。(3)铁基配合物催化水 分解产氧的作用机制。课题组利用北京同步辐射中心的 X-射线谱学技术测定了基于分子铁配 合物在光催化水氧化反应过程中生成的反应中间体的形成,并参考体系一中的二价标样 FeO、三价标样 Fe₂O₃及四价标样确定样品中间体的价态。该结果与通过其他表征,如顺磁、 X-光电子能谱等的结果一致,为解释催化剂的作用机理提供了证据(*Chem. Commun.* 2017, *53* (65), 9063-9066)。

综上所述,作者利用北京同步辐射装置 X-射线吸收谱学技术已经对人工光合成制氢制氧

体系中的催化剂结构以及作用机理有了较深入的认识,这些研究结果将为构筑高效、廉价、稳定的人工光合成分解水制氢体系提供夯实的理论指导。

发表文章:

- Li, X. B.; Gao, Y. J.; Wang, Y.; Zhan, F.; Zhang, X. Y.; Kong, Q. Y.; Zhao, N. J.; Guo, Q.; Wu, H. L.; Li, Z. J.; Tao, Y.; Zhang, J. P.; Chen, B.;[†] Tung, C. H.; Wu, L. Z., * Self-Assembled Framework Enhances Electronic Communication of Ultrasmall-Sized Nanoparticles for Exceptional Solar Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (13), 4789-4796.
- Li, Z.-J.; Fan, X.-B.; Li, X.-B.; Li, J.-X.; Zhan, F.; Tao, Y.; Zhang, X.; Kong, Q.-Y.; Zhao, N.-J.; Zhang, J.-P.; Ye, C.; Gao, Y.-J.; Wang, X.-Z.; Meng, Q.-Y.; Feng, K.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. "Direct synthesis of all-inorganic heterostructured CdSe/CdS QDs in aqueous solution for improved photocatalytic hydrogen generation." *J. Mater. Chem. A* 2017, *5*, 10365-10373.
- 3. Yang, B.; Yang, Q.-Q.; Jiang, X.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. "Tracking the FeIV(O) intermediate and O-O bond formation of a nonheme iron catalyst for water oxidation." *Chem. Commun.* **2017**, *53* (65), 9063-9066.

铁钴双原子材料用于氢空燃料电池取得新进展

近日,*i*ChEM 研究人员、中国科学技术大学吴宇恩教授课题组与西安交通大学常春然副教授(通讯作者)等合作成功利用双溶剂法首次合成了一种双原子 Fe,Co 固载在多孔的氮掺杂碳上的电催化剂,并将双原子材料用于氢空燃料电池和氢氧燃料电池方面。相关成果发表在《美国化学会志》(Journal of the American Chemical Society)上。

随着人类社会的发展,全球能源的消耗和气候变化等问题都引起了人们的广泛关注,因此寻找可替代的清洁能源已经迫在眉睫。其中,燃料电池是一种通过氢气和空气的电极反应 生成水直接将化学能转换成电能的装置,不需要充电,不会产生废气,因能量转换效率高(达 60 %-80 %)和环境友好等优越性受到人们的关注,被认为是 21 世纪首选的清洁能源发电技 术。双原子催化剂由于其独特的电子和几何结构,使得其在一些重要的化学反应中通常会表 现出意想不到的催化活性。Fe,Co双原子催化剂作为燃料电池的阴极催化剂,不仅降低的燃料 电池催化层的成本,且在载量小于1 mg cm⁻²的条件下最高输出功率密度为0.51 W cm⁻²为商业 铂碳的 76 %。



吴宇恩教授课题组,以锌钴双金属 MOF 作为前驱体,通过双溶剂法吸附铁盐,在高温环境下,Fe³⁺被周围石墨化的 C 逐渐还原并与邻近的 Co 成键,从而形成 Fe,Co 双金属活性位点。同时,Fe 催化载体生成氮掺杂的石墨化碳,并分解释放 C 和 N 的碎片,加速金属-咪唑-金属键的断裂,从而迫使 MOF 内产生空隙。最终在 Kirkedall 的作用下形成了空洞结构。

通过北京同步辐射装置(BSRF)1W1B 线站的 XAFS、球差电镜、穆斯堡尔谱等多种手段表征了该双原子材料是 Fe,Co 成键并与周围 N 配位的结构。通过理论计算表明 Fe-Co 键的

2017 年度科研 Highlights

存在更有利于 O-O 键的断裂,该结构使得催化剂在氧还原反应中有很高的活性。在酸性氧还 原反应中表现出半波电位为 0.863 V,起始电位为 1.06 V,且 0.9 V 下的电流密度为 2.842 mA cm⁻²,并稳定循环 5 万圈的优异性能。在氢氧燃料电池中最高输出功率高达 0.98 W cm⁻²。在氢 空燃料电池中最高输出功率 0.51 W cm⁻²并稳定运行 100 小时以上。是目前已报道非 Pt 催化剂 中,该双原子材料的氢空燃料电池的性能最高,并将已有的最高活性提高 20 %。



这一研究成果成功应用双原子催化剂作为燃料电池的阴极催化剂,大幅度降低燃料电池 中的催化层成本,是燃料电池领域的重大突破,为燃料电池的商业化发展提供了可能,有望 对未来燃料电池汽车的发展带来全新的启示。

非常感谢北京同步辐射光源帮助表征双原子催化剂的配位环境。

发表文章:

Jing Wang, Zhengqing Huang, Wei Liu, Chunran Chang,* Haolin Tang, Zhijun Li, Wenxing Chen, Chunjiang Jia, Tao Yao, Shiqiang Wei, Yuen Wu,* Yadong Li*, Design of N-Coordinated Dual-Metal Sites: A Stable and Active Pt-Free Catalyst for Acidic Oxygen Reduction Reaction. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(48): 17281-17284.

双极膜燃料电池催化层中 Ag/C 纳米颗粒的聚集状态

与传统聚合物膜燃料电池不同,双极膜燃料电池由于采用双极膜作为聚合物电解质膜以 及优化的酸性阳极和碱性阴极独特结构,因此具有水管理简单及可利用非贵金属催化剂等独 特优点。虽然在传统聚合物膜燃料电池中聚合物电解质对电极结构和电池性能影响有很多的 研究,但是在双极膜燃料电池电极中电解质的含量如何影响非贵金属催化剂的聚集状态以及 电池性能仍然不清楚。北京航空航天大学仿生能源与器件北京市重点实验室的相艳教授和卢 善富教授研究组对双极膜燃料电池中阴极碱性电解质的含量对 Ag/C 催化剂聚集状态和电池性 能的影响进行了深入的研究,相关的研究成果发表在 2017 年 4 月 14 日的《Journal of Power Sources》上。

该研究组通过研究催化层中碱性电解质的含量对电极的阻抗、Ag催化剂的活性以及电池的输出功率的影响,表明当阴极中碱性电解质的含量从10%增加到30%时,电池在20%碱性电解质含量时电极具有最小的电荷转移电阻以及Ag纳米催化剂具有最高的电化学活性面积,并且此时电池室温H₂/O₂干气条件下的输出功率达到了研究的最高值19.3 mW cm⁻²。为了解释造成此现象的原因,对电极微观结构和催化剂的聚集状态进行了扫描电子显微镜表征,但是结果表明催化层中纳米颗粒随着碱性电解质含量的增加而增大,与电池输出性能结果不一致。



通过北京同步辐射装置(BSRF)4W1A-X射线成像实验站的Nano-CT表征获得了催化层中 纯Ag/C纳米颗粒聚集状态的3D结构图。当催化层中碱性电解质含量过低时,Ag/C纳米颗粒倾 向于团聚,使得催化剂的利用率降低;随着碱性电解质含量的增加,Ag/C纳米颗粒分散更加 均匀,其平均粒径从10%含量时的313nm降低到30%含量时210nm,这就解释了为什么20%含 量碱性电解质电极比10%含量碱性电解质电极Ag纳米颗粒的电化学活性面积高。但是过高的 碱性电解质含量使得催化剂颗粒被电解质包裹严重,导致催化剂颗粒看起来变大,与SEM表 征中催化剂颗粒变大相一致,而此时电极转移电阻增加,催化剂电催化活性面积降低。

这个研究解释了电解质的含量对双极膜燃料电池催化层电极结构和电池性能的影响。在 这样研究工作中,同步辐射光源帮助该研究组解释 SEM 表征中催化剂纳米颗粒随电解质含量

2017 年度科研 Highlights

增加和增大的原因,揭开了 Ag/C 聚集体在电极中分布的面纱。北京航空航天大学仿生能源与 器件北京市重点实验室主任相艳教授这样描述他们的工作: "燃料电池作为一个封闭的装 置,运行时就像一个黑盒子,很少有表征手段可以窥视电池内部的结构和运行状态。而更亮 的同步辐射光束线准确清晰的解析出了电催化剂的微观聚集状态,为燃料电池的研究提供了 一种清晰直观的可视化研究方式"。

发表文章:

Xin Xu¹, Sikan Peng¹, Shanfu Lu^{*}, Jian Gong, Jin Zhang, Wanxia Huang, Yan Xiang^{*}, Modulation of the microstructure of the Ag/C-based alkaline cathode via the ionomer content for a bipolar membrane fuel cell, Journal of Power Sources 354 (2017) 92-99.

兼具宏观导电性和表面活性位点的非晶态析氧催化剂

氧气析出反应(OER)在可再生能源转化和储存装置(如电解水电池、燃料电池和锂空气 电池等)中具有至关重要的作用。设计电催化剂的基本策略,一是提高活性位点的本征活性, 二是提高活性位点的数量。通过对材料缺陷或微观结构的设计与控制,可以提高 OER 催化剂 的催化活性。然而,现有技术的发展和应用的瓶颈在于:随着电催化活性位点数量不断提 高,电催化剂在 OER 反应中表面形成的氧化膜以及催化剂颗粒之间的串联电阻,降低了活性 位点上获得电子的能力。如何在提高活性位数量同时维持高效本征活性的性能,是电催化剂 材料在设计与制备过程中面临的重大挑战。中国科学技术大学熊宇杰教授与景德镇陶瓷大学 胡飞教授、同济大学杨晓伟教授合作设计和开发出了一类兼具宏观导电性及表面活性位的非 晶态金属催化剂,相关的研究成果发表在《Advanced Materials》上。

该研究组将熔融金属材料进行高温退火,使其转化为非晶态NiFeP材料。该策略一方面保持了材料的金属特性,具有优异的宏观导电性。另一方面,材料的非晶态特性在其表面构筑了活性位点。该材料通过两者的结合,实现了高密度活性位点和高效电子传输性能的兼顾。该催化剂设计的关键在于催化位点与宏观导电性的调控。其研究表明,元素P可以稳定Ni和Fe元素,形成具有宏观导电性的非晶态金属。非晶态金属中的P与Ni、Fe不饱和键合,使其表面具有高密度活性位点。在此基础上,研究人员通过对元素组分及结晶状态的调整,实现了OER反应的高效催化速率。在该研究中,非晶态金属NiFeP材料在碱性介质中只需319 mV的过电位可以达到10 mA cm⁻²的OER反应速率;在酸性介质相同条件下需要的过电位为540 mV。



利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱(XAFS),对Fe、Ni元素的配位数及金属键进行表征,建立了配位不饱和的活性位点与 OER 活性之间的内在联系,揭示了非晶态 NiFeP 材料中金属键对宏观导电性的作用。

该工作实现了高密度活性位点的构筑,并维持了本征活性位点的催化活性,为电催化反 应提供了一类材料设计及制备的新策略。该研究提出的材料设计思路,凸显了宏观导电性能 对电催化材料的重要作用,对宏观尺度上设计和制备电催化材料具有推动作用。该工作被 Materials Views China进行了报道。

(<u>http://www.materialsviewschina.com/2017/08/26261/</u>) 。

发表文章:

Fei Hu,* Shengli Zhu, Shuangming Chen, Yu Li, Lu Ma, Tianpin Wu, Yan Zhang, Chengming Wang, Congcong Liu, Xianjin Yang, Li Song, Xiaowei Yang,* and Yujie Xiong* Amorphous Metallic NiFeP: A Conductive Bulk Material Achieving High Activity for Oxygen Evolution Reaction in Both Alkaline and Acidic Media. Advanced Materials 29(2017), 1606570.

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

铁、锌共掺杂单原子碳基催化剂用于酸性介质中的氧气还原反应

氧还原催化反应对于质子交换膜燃料电池是极其重要的。金属-氮掺杂碳基材料是近年来 发展起来的一类非贵金属碳基氧还原催化剂。在开发该类催化剂过程中,存在以下问题:其 一、金属元素是重要活性位点组成部分,如何在催化剂内部实现高金属掺杂,此外除常规的 铁-氮配位活性位点之外,是否存在新的活性位点结构?其二 如何实现高性能非贵金属氧还 原催化剂的大规模制备。

北京理工大学一个课题组以氧化锌(ZnO)和2-甲基咪唑(2-MeIM)为前驱体酞菁铁 (FePc), 通过机械化学技术,原位将酞菁铁(FePc)均匀封装在金属有机骨架材料ZIF—8 结构中,经过1000 ℃下热解,得到高金属掺杂的非贵金属氧还原催化剂。电化学测试显示该 催化氧还原性能的半波电位(E_{1/2})与与商业化的Pt/C 催化剂相比,只相差32 mV。更为重要 的是上述机械化学技术,简单易行,一个批次实验可得1.2 克,非常适合高性能氧还原催性 能批量生产。

利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术获得该催化剂的结构特征,近边X射线 吸收精细结构的结果显示,铁和锌分别以单原子的形式与氮配位,形成类卟啉的氧还原活性 位点。而拓展边X射线吸收精细结构结果显示Fe-N4/Fe-O和Zn-N4模型存在。该催化剂铁含量 为1.2 wt.%, 锌含量为 1.7 wt.%, 两种金属高度分散在氮硫共掺的多孔碳中。



这个结果为金属-氮掺杂碳基材料的新型活性位点结构的开发、催化剂构效关系构建方面 奠定了扎实的基础,并为高效的非贵金属催化剂大批量合成技术开辟了新的道路。

发表文章:

Sihui Liang, Renjie Chen, Peiwen Yu, Mei Ni, Qiao Zhang, Xiaoling Zhang, Wen Yang. Ionically dispersed Fe(ii)–N and Zn(ii)–N in porous carbon for acidic oxygen reduction reactions. Chemical Communications, 53(2017): 11453-11456.

电化学能源转换电极材料的微结构调控和性能研究

随着社会的发展和进步,能源短缺和化石燃料消耗所带来的环境污染问题日益突出,因此,清洁的可再生能源受到很大的关注。然而,由于风能、太阳能等可再生能源的间歇性特点导致其不能连续性的提供清洁能源,阻碍了其实际的应用。开发高性能的能源存储和转换装置被认为是一种充分利用可再生能源和解决相关的环境问题的有效途径。目前,虽然这些能源存储与转换装置取得了很大的进展。但是依然存在着一些问题,能量密度、功率密度、转化效率等需要进一步提高来满足不断增长的实际需求。通常认为,电极材料在对提高电化学能源装置的性能中扮演着决定性的角色。北京理工大学一个研究小组对电化学能源转换电极材料微结构和性能之间的构效关系进行了研究。

该研究小组利用冷冻干燥结合高温碳化制备了 Mo₂C/C 的复合材料,由于碳化钼和碳之间的强的耦合作用会导致电子迁移现象。研究小组利用北京同步辐射装置(BSRF)证实电子可以从碳化钼转移到碳,从而降低碳化钼的 d 电子轨道来促进电催化析氢过程中间体氢自由基的脱附,最终促进电催化析氢的活性 (图 1)。相关研究成果发表在 Journal of Material Chemistry A 5(2017), 20228–20238。



图1 (a)碳化钼的同步辐射精细吸收谱和(b)对应的半波能量和钼氧化态之间的关系; (c) 碳化钼催化剂 电催化析氢极化曲线 。

该研究小组同样利用北京同步辐射装置(BSRF)的 X 射线吸收谱技术研究了 Co_{0.85}Se@NC 材料。由于硒化钴和氮掺杂的碳之间的强的耦合作用,一方面促进电子从硒化钴转移到氮掺 杂的碳载体上,使硒化钴价态相对升高,从而有利于电化学吸附氢氧根促进电催化析氧反应 的活性;另一方面由于钴原子和氮的结合可以构建 Co-N_x 活性位点促进氧还原反应的活性,从而实现催化剂的多功能化。相关研究成果发表在 Journal of Material Chemistry A 5(2017), 7001–7014。

利用北京同步辐射装置(BSRF)该研究小组还研究了硒化钼量子点和硒化钼纳米片之间

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

的异维杂化作用对电催化析氢和光热治疗等方面的影响,研究成果发表在 Nano Research 10 (2017), 2667-2682。

发表文章:

- Tao Meng, Lirong Zheng, Jinwen Qin, Di Zhao and Minhua Cao* A three-dimensional hierarchically porous Mo₂C architecture: salt-template synthesis of a robust electrocatalyst and anode material towards the hydrogen evolution reaction and lithium storages. Journal of Material Chemistry A 5(2017), 20228–20238.
- Tao Meng, Jinwen Qin, Shuguang Wang, Di Zhao, Baoguang Mao and Minhua Cao* *In situ* coupling of Co_{0.85}Se and N-doped carbon *via* one-step selenization of metal-organic frameworks as a trifunctional catalyst for overall water splitting and Zn-air batteries. Journal of Material Chemistry A 5(2017), 7001–7014.
- 3. Baoguang Mao, Tao Bao, Jie Yu, Lirong Zheng, Jinwen Qin, Wenyan Yin* and Minhua Cao* One-pot synthesis of MoSe₂ hetero-dimensional hybrid self-assembled by nanodots and nanosheets for electrocatalytic hydrogen evolution and photothermal therapy. Nano Research 10 (2017), 2667–2682.

硅橡胶/二氧化硅复合材料在不同应变下的结构演变进行研究

纳米二氧化硅对硅橡胶有显著的补强效果,可使硅橡胶的断裂能增加三个数量级,比天 然橡胶/炭黑体系多了 1-2 个数量级,但是其补强机理一直存在较多争议。目前普遍接受的观 点是纳米填料聚集体在橡胶内形成三维填料网络。项目组利用北京同步辐射装置 4W1B-X 射 线成像实验站的 X 射线 Nano-CT 技术,对硅橡胶/二氧化硅复合材料在不同应变下的结构演变 进行研究。通过三维图像处理技术,得到了不同应变条件下的二氧化硅纳米填料三维结构信 息,观察到了拉伸外场条件下,二氧化硅纳米填料和硅橡胶分子链网络出现了由应力诱导产 生的相分离。研究表明,拉伸过程中,纳米填料聚集体和填料网络经历了断裂破坏、迁移和 纳米填料聚集体及填料网络的可逆交联。在硅橡胶/二氧化硅复合体系在应力诱导相分离的产 生过程中,可能包含"聚合物的断裂"、"聚合物的可逆交联"、"聚合物链或交联点主要 区域的转化"、"填料或纤维的拉出或者断裂"等机理,因此二氧化硅填充硅橡胶才具有如 此显著的增强效果。拉伸过程中,天然橡胶/炭黑的体系在拉伸过程中,填料的连贯性由 90% 降低至 40%以下,而硅橡胶/二氧化硅体系中,二氧化硅的的连贯性则基本不变,说明在拉伸 过程中不仅存在网络的破坏同时存在网络的重构。



图 1. 不同应变下的填料网络三维结构图像

发表文章:

Lixian Song, Zhen Wang, Xiaoliang Tang, Liang Chen^{*}, Pinzhang Chen, Qingxi Yuan, and Liangbin Li^{*} Visualizing the Toughening Mechanism of Nanofiller with 3D X-ray Nano-CT: Stress-Induced Phase Separation of Silica Nanofiller and Silicone Polymer Double Networks, Macromolecules, 2017, 50 (18), 7249–7257.

一种用于湖泊地质工程的新型镧铝复合固磷剂

湖泊富营养化现象已成为人类日益严峻的环境问题,而过量的磷进入水体是导致湖泊发 生富营养化的关键因素之一。因此,探寻高效安全的磷去除新材料和新原理成为环境领域研 究的热点。镧改性吸附剂因其具有较稳定的固磷效果而成为当今研究最为广泛的除磷材料之 一。中国科学院生态环境研究中心潘纲研究员带领的课题组通过镧铝共沉淀的方法制备出一 种新型镧铝固磷剂 LAH,并结合同步辐射的表征手段研究了镧铝固磷剂的微观特性以及对水 体中磷污染物的去除效果和作用机制(Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 3418-3425)。



图 1 基于同步辐射手段从分子水平上探究了镧铝复合固磷剂中各原子的微观特征,发现了磷酸根通过 双齿双核内层络合结合在镧铝固磷剂的表面,并且固磷剂中镧化合物表面的氧空位结构对磷酸盐的固定起 到了重要的促进作用。

基于同步辐射光源的 X 射线吸收结构谱技术对固、液、气三相样品均可实现元素氧化还 原状态的原位探测,在分子水平上给出目标元素周围的局部结构和化学信息,在非破坏性、 原位直接表征等方面体现出其独特的优越性。近年来,该技术已广泛应用于环境领域,成为 环境介质中磷形态表征及固-液界面反应机制研究中的前沿技术。尤其是 X-射线吸收近边结构 (XANES)技术可直接探测矿物结合态磷的局部结构和化学信息,因而是研究多元混合体系 中磷吸附分配的有力手段。

为了探究正磷酸盐在镧铝复合固磷剂中镧化合物和铝化合物上的具体分配特性和固磷机 理,该研究组测定了固磷剂吸附磷后样品中磷的 K 边 XANES 图谱,数据采集在北京同步辐 射装置(BSRF)4B7A-中能实验站进行。磷 K 边 XANES 结果表明,酸性条件 pH 4.0 时,磷与 镧铝固磷剂中铝化合物的结合能力强;在碱性条件 pH 8.5 时,磷与镧铝固磷剂中镧化合物的 结合能力强,证明了配位体交换机理的除磷作用。结合 La 的 XAFS 的结果可以得出,磷酸根 通过形成双齿双核内层络合物的结构结合在镧铝固磷剂中镧化合物的表面,并且固磷剂中镧 化合物表面的氧空位结构对磷酸盐的也起到一定的吸附作用。镧铝固磷剂主要通过静电引力 机理、配位体交换机理和氧空位的共同作用去除水体中的正磷酸盐。同步辐射实验提供的分子水平的结构信息能够为后期制备多功能磷吸附剂提供重要的指导意义。

发表文章:

Rui Xu, Meiyi Zhang, Robert J. G. Mortimer, and Gang Pan*, Enhanced Phosphorus Locking by Novel Lanthanum/Aluminum–Hydroxide Composite: Implications for Eutrophication Control, Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 3418–3425.

pH 影响纳米零价铁吸附五价砷的双重机制:静电作用与零价铁腐蚀

砷(As)是一种广泛存在于地下水中的剧毒无机污染物,对人类健康造成了严重威胁。纳 米零价铁(nZVI)作为最常用的砷的吸附剂之一,其对 As 的吸附机理受到广泛研究。由于 As(V) 在饮用水中大多以阴离子形式存在,nZVI吸附 As(V)的效果也受到 pH 变化的显著影响。研究 者普遍认为 pH 变化影响 nZVI 吸附 As(V)的机制在于静电作用,却忽视了 nZVI 在不同 pH 条 件下腐蚀情况不同而造成的吸附能力的差异。华南理工大学环境与能源学院的一个课题组基 于 ZVI与 nZVI对 As(V)吸附能力的不同,对 pH 影响 nZVI吸附 As(V)的机制进行了深入研究, 相关研究成果发表在 2017 年 6 月 5 日的《Environmental Science: Nano》上。

该课题组发现,溶液初始 pH 的变化并不会改变 ZVI 物相组成,pH 影响 ZVI 吸附 As(V) 的途径主要为静电作用。然而对于 nZVI,随着初始 pH 的增加,其腐蚀产物中 γ-FeOOH 的含量逐渐减少,Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃的含量逐渐增加,而后者对 As(V)有更强的吸附能力。因此,随着溶液初始 pH 的增加,腐蚀产物的变化使得 nZVI 吸附 As(V)的能力变强,部分抵消在此过程中静电斥力带来的消极影响。即 pH 影响 nZVI 吸附 As(V)的机制除了静电作用,还包括 nZVI 自身的腐蚀作用。



利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术获得的吸附As(V)后的nZVI样品Fe
的 K 边 XANES 图谱以及 LCF 结果。在初始 pH 为 4 时,nZVI 的腐蚀产物主要为纤铁矿 (γ-FeOOH),还含有少量的磁铁矿(Fe₃O₄)和磁赤铁矿(γ-Fe₂O₃)。而初始 pH 为 7 时, 腐蚀产物中 γ-FeOOH、Fe₃O₄和 γ-Fe₂O₃的含量分别为 61.0%、7.2%和 31.8%。初始 pH 为 10 时,腐蚀产物中 γ-FeOOH、Fe₃O₄和 γ-Fe₂O₃的含量分别为 24.4%、16.6%和 59.0%。随着 pH 的增加,γ-FeOOH的含量显著下降,由 81.8%下降到 24.4%;而 Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃的含量则急剧上 升,由 18.2%上升到 75.4%。而不同的铁(氢)氧化物对 As(V)的吸附能力不同。

发表文章:

Can Wu, Jingwei Tu, Weizhen Liu, Jing Zhang, Shengqi Chu, Guining Lu, Zhang Lin* and Zhi Dang. The double influence mechanism of pH on arsenic removal by nano zero valent iron: electrostatic interactions and the corrosion of Fe⁰. Environ. Sci. Nano 2017, 4 (7), 1544–1552.

缺氧水溶液中含砷黄铁矿与 As(V)氧化还原机理

有毒类金属砷在环境中分布广泛,具有诱变性、致癌性和致畸性。在一定砷浓度下暴露 后,导致人和动物慢性或急性中毒。含砷矿物(如毒砂矿和黄铁矿等)的氧化和溶解可能是土 壤和水中砷污染主要来源。含砷黄铁能吸附砷,并发生氧化还原反应,这影响 As 在土壤和水 中的迁移转化。黄铁矿晶格中常含有一定浓度的砷,而其对 As(V)和含砷黄铁矿间相互作用 的影响尚不清楚。华中农业大学土壤矿物与环境化学小组制备了与表生环境组分相似的含砷 黄铁矿,分析了晶格中引入砷对黄铁矿化学组成和理化性质的影响,考察了缺氧水溶液中含 砷黄铁矿与 As(V)相互作用机理。相关研究成果在 2017 年 8 月 24 日发表于《Geochimica et Cosmochimica Acta》。

该研究组发现在含砷黄铁矿中,As 以 As(III)和 As(-I)存在,分别取代黄铁矿晶格 Fe(II) 和 S(-II)。As 引入导致黄铁矿中高含量的以 Fe(III)-S 形式存在的 Fe(III)。在含砷黄铁矿与As(V)的吸附与氧化还原过程中,单质 S、SO4²⁻和针铁矿为主要产物。由于含砷黄铁矿晶体结构的坍塌及 As(-I)被氧化导致 As(III)释放进入溶液。随着 pH 从 3.0 增加到 11.0,存在不同的氧化还原机理。在 pH 3.0-6.0, Fe(III)对含砷黄铁矿的氧化起主要作用,且新生成的 As(V)和释放的As(III)被吸附在固相产物表面。在 pH 7.0-11.0,溶液中As(V)为主要氧化剂,且氧化能力随着 pH 增加而增加。当 pH 从 3.0 增加到 7.0 和 11.0 时,掺入黄铁矿中的 As 释放比例从 34.1%增加到 45.0%和 56.8%。



图 1 缺氧条件下不同pH时含砷黄铁矿与As(V)的相互作用机理。

利用北京同步辐射装置(BSRF)X射线吸收谱技术对水热合成的含砷黄铁矿进行了表征分析,从FeK边XANES光谱可知,随着As掺入量的增加,黄铁矿中Fe(III)含量增加。这一结果给含砷黄铁矿和As(V)的氧化还原机理提供了数据支撑。本研究有助于更好地理解含砷黄铁矿和砷酸盐在表生环境中的相互作用机制。



图 2 含砷量不同黄铁矿归一化 Fe K 边 XANES 光谱。

发表文章:

Guohong Qiu,* Tianyu Gao, Jun Hong, Wenfeng Tan, Fan Liu, Lirong Zheng Mechanisms of arsenic-containing pyrite oxidation by aqueous arsenate under anoxic conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta 217(2017), 306–319.

氧化铜纳米颗粒在土壤-水稻系统中的迁移转化机制

农田土壤正逐渐成为金属类纳米材料在环境中的主要沉积库。农作物对金属类纳米材料的吸收积累可能会污染食物链,并对人体健康构成难以预料的风险。然而,目前我们对较长时间内氧化铜纳米颗粒(CuO NPs)的植物响应,以及 CuO NPs 在土壤-水稻系统中形态转化的认识还十分有限。浙江大学环境与资源学院的一个研究组,对水稻全生命周期中 CuO NPs 在土壤-水稻系统中的迁移转化机制进行了深入研究,相关研究成果发表在 2017 年 4 月 6 日的《Environmental Science & Technology》上。

该研究组发现淹水-落干过程急剧改变了 CuO NPs 的分子形态与生物有效性。研究结果显示,在水稻成熟期,1000 mg/kg CuO NPs 处理导致土壤氧化还原电位比未添加污染物的对照 组显著降低了 202.75 mV,但电导率增加了 497.07 μS/cm。随着植物的生长,最高浓度 CuO NPs 处理组中土壤 Cu 元素生物有效性降低了 69.84%,但干湿交替后显著增加了 165%。同时,X 射线吸收近边结构(XANES)分析表明 CuO 和胡敏酸结合态 Cu 转化为 Cu₂S 和针铁矿 结合态 Cu。CuO NPs 对植物生长的影响大于普通 CuO 颗粒,CuO NPs 的添加导致谷粒鲜重显 著降低至对照组的 6.51%。CuO NPs 可以从土壤转移到植物尤其是谷壳中。利用微 X 射线荧光(μ-XRF)技术发现 CuO NPs 促进了水稻糊粉层中 Cu 元素的积累,但是无法进入精米。该 研究有利于评估 MNP 的环境和生态风险及其对农产品安全性的影响。



图1 XANES 分析是在北京同步辐射装置(BSRF)的1W1B 线站上完成的,可用于表征土壤和植物中Cu元素的结合形态。成熟期干湿交替后,暴露于CuONPs的土壤中未检测到CuO,但约三分之一的Cu元素转化为针铁矿吸附态Cu。植物中,CuO、柠檬酸铜和乙酸铜(I)都占稻壳总Cu近30%。 然而,在500 mg/kg CuO NP 处理的精米中未检测到CuO,其中Cu₂O、乙酸铜(I)和半胱氨酸结合态Cu(I)的比例分别

为42.1%, 22.4%和10.5%。



图 2 μ-XRF 分析是在 BSRF 的 4W1B 线站上完成的,以表征精米中的金属元素分布。CuO NPs 的添加 导致精米中 Cu、Zn 和 Fe 元素强度急剧增加了几十倍。Cu、Zn 和 Fe 元素主要位于果皮、种皮和糊粉层, 而在胚乳中 Cu 等金属元素强度较低。

发表文章:

Cheng Peng, Chen Xu, Qinglin Liu, Lijuan Sun, Yongming Luo, and Jiyan Shi^{*}, Fate and Transformation of CuO Nanoparticles in the Soil–Rice System during the Life Cycle of Rice Plants. Environmental Science & Technology 2017, 51(9), 4907-4917.

IRT1 启动子 TATA box 调控苹果砧木铁吸收机制研究

基因的多样性来自种内和种间的遗传变异。许多物种的种内遗传变异受到生态和环境因素的影响,也促进物种的进化。中国农业大学一个研究组阐明了植物铁吸收关键基因 IRT1 (Iron Regulated Transporter 1)的启动子上为了适应缺铁环境而发生的基因变异突变,相关的研究成果发表在 2017 年 2 月《Plant Physiology》上。

该研究通过对变异片段多态位点的理化性质、分子生物学功能和生态进化分析,初步阐明 IRT1 启动子上 TATA-box 这一关键作用元件对苹果耐缺铁性状影响和分子作用机制,为进一步 研究苹果耐缺铁的分子机制提供依据。



图 1 SR-mXRF 结果显示观察到不同基因型材料根中铁元素的天然分布。

利用北京同步辐射装置 4W1B 线站的(SR-mXRF) 荧光 CT 可以直观的观察到不同基因型 材料根中铁元素的天然分布。从信号强度可以看出,铁高效基因型的材料中含有更高浓度的铁 元素,这进一步印证了由于铁高效吸收的遗传变异使得材料间表现出不同的耐缺铁能力。

发表文章:

Meiling Zhang, Yuanda Lv, Yi Wang, Jocelyn K. C. Rose, Fei Shen, Zhenyun Han, Xinzhong Zhang, Xuefeng Xu, Ting Wu*, and Zhenhai Han*. TATA Box Insertion Provides a Selection Mechanism Underpinning Adaptations to Fe Deficiency.Plant Physiology.173, pp. 715–727.

2017 年北京同步辐射装置年报 Reijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

2017年度各光束线站工作进展

1W1A-漫散射实验站

(1) 开放运行

2017 年度漫散射实验站的总使用机时为 3992.76 小时,向用户提供了两轮专用光和一轮 兼用光,专用光支持了 53 个课题,兼用光支持 26 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)实验方法和高温、低温样品环境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) 技术发展

实验站在完善了 Spec-Pilatus-EPICS-Autofilter 联用系统的程序控制,具体包括:安装 EPICS base, asyn、图像等库函数;安装配置 EPICS;安装 "areaDetector", "areaDetector Viewer"等;完成了吸收片、X 射线过滤器 XIA 支架和控制模块的搭建。



图 1 Spec-Pilatus-EPICS-Autofilter 联用系统

漫散射实验站发展了初步的样品磁场环境装置,其磁场强度可达 0.43Tesla,其样品托可加热到 200℃,可为用户同时提供磁场+变温的样品环境。该装置已经进行了在线使用测试;



 (a)0.43 Tesla
 (b)在线使用
 (c)磁场+温度环境

 图 2 新发展的样品磁场环境

2017 年度各光束线和实验站工作进展

X 射线驻波技术正式开始对用户开放,一研究组采用该技术对 SrTiO3 薄膜的反位缺陷进行了研究。我们将继续在使用中完善该技术,尤其是程序化其数据分析,提高数据分析效率,并培训用户。

为了实现 Mar345 面探测器自动切换,我们设计了斜坡滑台(如图 3 所示),完成了非标 产品定制和相应的实验棚屋空间重新布置。该滑台的使用将提高实验站的模式转换效率,方 便用户的实验操作。



图 3 Mar345 斜坡滑台的设计图

(3) 科研产出

用户基于在漫散射实验站获得的实验数据在 2017 年发表论文 68 篇,其中一区论文 20 篇,二区文章 22 篇,包括 Advanced Energy Materials、Adv. Energy Mater.、Nano Energy、Journal of Materials Chemistry, 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部分兼用光运行,累计时间202天,共完成了121个申请 课题的实验研究:其中包括专用光运行82天,完成71个课题;兼用光120天,完成50个课 题。光束线运行总体平稳、安全、高效,用户群体主要来自全国各地的高校和研究所,与20 多个研究单位建立了深度合作关系,涉及的研究领域主要是催化、环境、能源以及材料科 学。

(2) XAFS 方法的发展及应用

A) XAFS 方法在化工领域中的重要应用

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

氢气的存储与输运是氢能源大规模应用的瓶颈,通过水和甲醇的液相重整反应原位产 氢,提供了氢气的存储的新途径,而探索低温高效和稳定催化剂是极具挑战性的课题。北京 大学马丁教授研究团队发现当 Pt 在 α -MoC 表面呈原子级分散状态时,他们可以形成低温高效 和稳定性的界面催化剂体系,在 Nature 上发表题为"Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts"的文章(Nature, 2017, DOI: 10.1038/nature21672)。 文中利用 XRD, XAFS 并结合 DFT 理论计算揭示了 Pt 原子层团簇与 α -MoC 的界面催化机 制。

水煤气变换 (WGS, CO + H₂O=H₂ + CO₂) 反应提供了一条同时制取氢气并净化 CO 的 重要途径,而如何实现低温高活性催化反应是极具挑战性的课题。同年,北京大学马丁教授 课题组又在 α -MoC 基底上合成了外延生长的二维层状 Au 团簇,形成了具有超低温高活性和 稳定性的界面催化剂体系,在 Science 上发表了题为 "Atomic layered Au clusters on α -MoC as catalyst for the low temperature water gas shift reaction"的文章(Science, 2017, DOI: 10.1126/science.aah4321)。文中利用原位 XRD, XAFS 并结合 DFT 理论计算揭示了 Au 原子 层团簇与 α -MoC 的界面催化机制。在这两篇文章中,BSRF-1W1B 实验站提供了重要的 XAFS 技术支持。



图 1 Pt/ a -MoC 催化剂实现低温甲醇/水反应产氢

2017 年度各光束线和实验站工作进展



图 2 Au/ a -MoC 高效催化低温水煤气变换产氢

B) XAFS 在光催化研究中的应用

通过太阳光驱动水分解的"人工光合作用"是实现太阳能转化生产清洁可再生氢能的理想方法。 光催化剂的关键是要有效地分离和传输光生电子和空穴,同时还具备高效稳定的产氢和产氧活性位点。中国科学技术大学韦世强教授课题组借助于北京同步辐射 X 射线吸收谱学实验装置,从原子尺度上探究高效、稳定和廉价的钴基催化剂活性中心,这种单活性位点复合型光催化剂将为进一步提升现有光催化剂的水分解性能提供新的设计思路和方法,同时也为从原子尺度探究催化活性中心和反应机理提供新的有效途径。相关研究成果发表在期刊 Angew. Chem. Int. Ed., 并被编辑选为当期热点文章"Hot Paper",同时作为"Frontispiece"进行亮点报道。(Angew. Chem. Int. Ed., 2017, DOI: 10.1002/anie.201704358)



图 3 单活性位点钴基催化剂实现太阳光驱动自发水分解研究

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

C) XAFS 在电化学中的应用

在质子交换膜燃料电池中作为氧还原反应(ORR)催化剂,非贵金属催化剂 Fe-N-C 有望 取代贵金属 Pt。北航水江澜教授研究团队采用一种新的调制策略,通过精确的单原子到单原 子嫁接技术,将单个 Pt 原子通过氧分子连接在 Fe-N4 活性基团的中心 Fe 原子上,实现了新的 Pt₁-O₂-Fe₁-N₄ 活性基团。其在酸性介质中表现出显著提高的 ORR 稳定性,以及高的 OER 和 HER 催化活性,性能超过 RuO2,与 Pt/C 相当(*Adv. Energy Mater.*, 2017, 1701345, DOI: 10.1002/aenm.201701345)。这种单原子到单原子嫁接技术,为提高和拓展非贵金属催化剂的 电催化性能开辟了新的途径。该课题组与 BSRF-XAFS 实验站的郑黎荣博士合作(共同通讯作 者),利用 XAFS 方法表征了催化剂的近邻结构,证实了 Pt₁-O₂-Fe₁-N₄ 活性基团的存在。



图 4 多功能电催化剂 Pt1@Fe-N-C 的结构表征

D) 快速准直定位的微区共聚焦 XAFS 实验系统

具有深度扫描能力的微区共聚焦荧光 XAFS 实验系统已经搭建完成。采用两个相互垂直的半毛细管透镜,分别置于入射和出射方向,并使其焦点重合。同时开发了一套可以自动对 焦的最优化算法程序,提高实验调试的精度和效率(Guang Chen *et al.*, *J. Synchrotron Rad*, 2017, 24:1000-1005)。该系统已经可以对用户开放使用,为古文物、化石等研究提供新的无损的原 子级结构分析手段。

2017 年 度 各 光 束 线 和 实 验 站 工 作 进 展



图 5 微区共聚焦 XAFS 实验系统及其应用

(3) 科研成果

2017 年度依托 1W1B 实验站发表的用户文章数目共有 160 篇,一区论文 103 篇,其中 Nature 1 篇, Science 1 篇, Energy & Environmental Science 2 篇, Adv. Mater. 7 篇,另外还包括 JACS、ACS nano、Angew. Chem. Int. Ed.、Advanced Energy Materials、Nano lett.等著名期刊 杂志,总的平均影响因子 8.68。

1W2A-小角散射实验站

(1) 开放运行

2017 年,小角站为用户提供了两轮专用光和一轮兼用光机时。第一轮专用光运行时间为 6月15日至7月27日,共接待了来自21个单位的31个课题组,提供实验机时974小时。第 二轮专用光运行时间为10月19日至11月27日,共为19个单位的26个课题组提供机时848 小时。在1月至6月份期间,小角站还利用兼用光为36个用户提供机时2225小时。全年累计 为用户提供机时4055小时。提供的实验模式包括常规小角(SAXS)、广角(WAXS)、大小 角联测(SAXS/WAXS)、掠入射小角(GiSAXS)等实验模式;实验类型包括原位变温、原位高 压、应力应变、时间分辨等。

(2) 实验站发展

A)为满足部分用户原位高压 SAXS 测试需求,我们根据小角站 X 射线能量和光斑尺寸设计了一套金刚石对顶砧压机。金刚石采用底部打孔处理以减少对射线的吸收,砧面和样品槽尺寸进行了优化。压机最高压力可达 10 GPa,压机设备见图 1。



图1置于光路中的对称压机

B)为提高具有各项异性样品在 SAXS 测试中旋转的便利性,我们设计了一款 SAXS 专用的样品旋转装置。该装置主要由步进电机、高精度回转轴承、传动系统、样品架、控制器及配套软件等组成,具有结构简单、回转精度高、可远程控制的特点。图 2 是置于光路中的旋转设备。



图 2 样品旋转装置图

C) 针对部分用户原位变温的测试需求,我们设计了一款 SAXS 原位测量专用的小型简易样品加热装置,该装置适合于中性液体和粉末样品的加热实验(≤150 ℃)。此装置由样品池、 温控器(加热线、测温线和电源线)以及样品池支架组成,其具有结构简单,可现场组装和拆卸,便于携带和清洗等优点。装置组装整体图如图 3 所示。

2017 年 度 各 光 束 线 和 实 验 站 工 作 进 展



图 3 原位变温装置图

(3) 用户科研成果

据不完全统计,2017年度小角用户共发表论文 54 篇,发表在 Nat. Commun., Adv. Funct. Mater., Small, Macromolecules, Nanoscale 等一区杂志。

1W2B-衍射谱学综合实验站

(1) 开放运行

在 2017 年两轮专用光期间,1W2B 衍射谱学综合实验站共提供1835 小时的实验机时,运 行效率大于 99%,共享率大于 97%,接待了来自国内多个研究单位的 58 个课题组,分别开展 了晶体衍射、小角散射、吸收谱学和 Pump-probe 时间分辨实验,其中晶体衍射有 10 个课题 组,小角散射有 3 个课题组,pump-probe 时间分辨实验有 7 个课题组,吸收谱学实验有 38 个 课题组。2017 年兼用光机时主要支持了高能光源预研项目的研究。2017 年实验站初步完善了 多种方法实验平台的搭建(参见 2016 年年报),2018 年将开展多方法联用技术的研究,请大 家关注并积极申请实验。

(2) 科研成果

据用户反馈,2017年度基于1W2B线站发表了48篇论文,包括Science Advances、J.Am. Chem. Soc.、Angew. Chem. Int. Ed.等一流国际期刊。研究亮点集中在吸收谱学领域和 pump-probe 时间分辨领域。

3W1A-生物大分子实验站

(1) 开放运行

2017年为用户提供了一轮专用光机时,有效实验时间 877 小时。来自国内各研究所和大

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

学的18个课题组在此开展了实验研究,完成了21个研究课题。研究领域主要为蛋白质晶体结构研究和有机小分子晶体结构研究。

(2) 实验方法发展

2017 年第一轮专用光结束后,3W1A 进行了部分改造。在此过程中,前端区设备保持不动,而从光学棚屋(FOE)中的准直镜开始至实验站末端的大气铍窗为止,原有的实验站设备进行了拆除,重新搭建了一条测试束线,其目的是检测高能同步辐射光源验证装置(HEPS-TF)项目中高能所自主研发的高热负载双晶单色器是否达到了设计指标。

(3) 科研成果

用户发表论文 25 篇,发表在 Chem. Commun., J. Mol. Cell. Biol., Chem. Mater., Sci Rep-UK 等一流国际期刊。中国农业大学的陈忠周教授课题组解析了来源于人类的信号识别颗粒 (SPR)复合物 (SPR68-SPR72)及 apo-SPR72 的晶体结构。该复合物中某些残基的突变会影 响两者的相互作用以及随后复合物在内质网膜上的结合,进而引发宿主的癌变。陈教授课题 组通过 SPR72 结合 SPR68 前后的结构变化揭示了该复合物的相互作用机理,为疾病诊断、药物研发提供了结构基础。相关的研究工作以论文形式发表在分子细胞生物学杂志上 (Journal of Molecular Cell Biology (2017), 9(3), 220–230)

1B3-光刻实验站

(1) 开放运行

2017年第一次专用光,光刻站共接待用户9批次,提供机时968H。第二次专用光共接待用户9批次,为用户提供机时830.5H。2017年兼用光运行1248H,服务用户8批次。

(2) 线站建设

1B3 光刻实验站原硬线曝光腔是旧束线上拆下继续使用的,平台震动明显,对微纳结构 研制有很大影响,而且控制系统故障频发,已于 2017 年初设计了新的影响曝光腔,并由沈科 仪负责加工。

2017 年 5 月,进行了新的硬线曝光腔加工装调。图 1 所示为新的影响曝光腔。新的硬线 曝光腔为方形结构,前面为换样品窗口,含玻璃透明观察窗。为方便内部维修,上面设一法 兰口,右侧面可以完全打开。为减小辐射热效应的影响,样品架背面通冷却水循环水冷。

2017 年度各光束线和实验站工作进展



图1 新硬线曝光腔

新硬线曝光腔控制系统集成在去年完成的软线曝光腔控制系统工控机上,控制界面和实现软线和硬线的切换,并和实现手动和自动过程的选择切换,如图 2 所示。为保护真空并降低扫描磨损,曝光结束后会自动关闭插板阀并停止扫描。



图 2 硬线曝光控制。真空和扫描控制(左),自动控制流程(右)。

(3) 科研进展

相衬成像吸收光栅研制

X 射线相衬成像技术由于其高清晰度的成像的优势,在医疗尤其是肿瘤检测等研究中有 重要的应用。近年来 X 射线相衬成像研究有突飞猛进的发展,国内有数十个研究机构正在进 行相关方面的研究工作,但是由于其中的重要光学元器件——吸收光栅的缺失,国内成像研 究受到很大限制。目前国内除深圳大学郭金川老师采用自制的硅基光栅进行成像实验研究 外,其他成像研究所采用的光栅均从国外采购。光刻站王波副研究员在国家自然科学基金的

2017年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

资助下,采用X射线光刻工艺,研制出了金结构的大高宽比的相衬成像吸收光栅。光栅线条2 μm,间距2μm,厚度超过90μm,如图3所示。



图 3 金结构相衬成像吸收光栅。俯视图(左)及侧视图(右)。

4W1A-X 射线成像实验站

(1) 开放运行

X 射线成像站在 2017 年度为用户提供两轮专用光运行,第一轮专用光完成用户课题 28 个,提供有效机时 977 小时;第二轮专用光完成用户课题 24 个,提供有效机时 858 小时,机 时利用率均大于 99%。实验站为用户提供了白光形貌术、衍射增强 CT、纳米分辨 CT 以及原 位加温、加载的成像研究等实验技术。

(2) 实验技术发展

大数据挖掘在同步辐射纳米成像技术中的发展和应用

本年度实验站研究人员与斯坦福同步辐射光源合作将大数据挖掘技术应用于同步辐射纳 米分辨谱学成像实验中,在针对能源材料的研究中获得了较好的研究成果。近年来,随着新 一代高能量、高亮度的同步辐射光源不断涌现,同步辐射纳米分辨谱学成像技术得到了快速 发展,其实验原理如图 1 所示。该实验技术可以在短时间内获得海量的实验数据,而伴随着 这些科学大数据的产生对数据处理技术带来了新的挑战和机遇。

2017 年 度 各 光 束 线 和 实 验 站 工 作 进 展



图 1 X 射线纳米分辨谱学成像原理(J. Synchrotron Rad. (2011). 18, 773-781)

研究团队利用 X 射线纳米分辨谱学成像和大数据挖掘技术研究了锂离子电池重要正极材料钴酸锂(LiCoO₂)。在原位实验条件下,实时观察单个电极颗粒随着充放电速率的变化而发生的化学价态重新分布,研究表明正极材料钴酸锂(LiCoO₂)电极颗粒能够根据化学环境的变化而进行自身的调整。为了使研究结果更具有统计性,该研究团队又对软包电池中上百个LiCoO2颗粒进行纳米尺度谱学成像。在短时间里他们采集了上千万条X射线近边吸收谱,并进行了深入的大数据挖掘。首先对 X 射线近边吸收谱进行特征值提取,再利用多种数据聚类算法,实现对海量 X 射线近边吸收谱的快速分析和识别,进而获得了电池颗粒的结构、形貌、价态分布之间的关联,首次直接在钴酸锂电池中观测到了 Co 离子溶解和金属 Co 重新沉积以及局部过渡嵌锂导致材料失效的现象(图 2, Nano Lett., 2017, 17 (12), 7782–7788)。

2017 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report



图 2 大数据采集(Big Data collection):利用纳米分辨 X 射线谱学成像技术可以原位、快速的获得海量的样品的结构信息和谱学信息。大数据分析(Data Mining):通过对 X 射线近边吸收谱进行特征提取,再利用多种数据聚类算法,实现了对海量 X 射线近边吸收谱的快速分析和识别。研究结果(Scientific results):观测到了 Co 离子溶解和金属 Co 重新沉积以及局部过渡嵌锂导致材料失效的现象

(3) 科研成果

本年度基于实验站的科研工作发表研究论文 19 篇。其中,北京航空航天大学利用本实验站的 X 射线纳米分辨三维成像平台,对双极界面聚合物膜燃料电池的 Ag/C 基催化层的显微结构进行研究,研究表明通过调节聚合物含量可调节催化层的微结构,对催化层内部 Ag 分布产生影响,为优化催化层结构和获得更好的电池性能提供依据,相关研究成果发表在 J Power Sources, 354(2017) 92-99。中国科学技术大学利用原位加载 Nano-CT 技术研究硅橡胶中纳米二氧化硅填充物的补强机理,观察到在应力诱导条件下纳米二氧化硅填料和硅橡胶分子的网络链的相分离,相关研究成果发表在 Macromolecules 2017, 50, 7249–7257。

4W1B-X 射线荧光微分析实验站

(1) 开放运行

2017年度X射线荧光微分析站共开放两轮专用光。专用光期间为用户提供机时共1834小时,机时使用率和共享率均接近100%,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。用户来自国内高等院校和中科院各研究所,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)高能同步辐射光源验证装置——高能量分辨单色器系统通过工艺测试

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一个重要组成部分。2017 年 11 月 24 日,"十二五"国家重大科技基础设施高能同步辐射验证装置-高分辨单色器系统通过了院 条财局组织的工艺测试会,验收专家组成员分别来自中科大、国科大、上海光源、西安交 大,测试结论为:能量分辨率(2.5 meV)和传输效率(25%)在线测试结果达到设计指标,机械 分辨率离线测试结果达到设计指标,综上所述其性能指标达到 HEPS-TF 初步设计报告要求的 设计指标。



图1 高分辨单色器系统及测试

B)高能同步辐射光源——硬X射线高能量分辨谱学光束线站

硬 X 射线高能量分辨谱学光束线站是荧光站承担高能光源 HEPS 项目中首批线站之一。 该光束线站采用一线三站的模式,包含核共振散射(NRS)、共振非弹性 X 射线散射 (RIXS)和X射线 Raman 实验方法,设计指标为提供2 meV 的 NRS、100 meV 能量分辨 的 RIXS 和 1 eV 的 X-ray Raman。2017 年度先后完成了项目建议书和可研报告(包括束线建 设意义,国内外现状及用户群体分析,束线光学设计,实验站设计,设计方案的可行性评估 等)的编写、项目预算、用户沟通与合作、内部以及国际评审等工作。

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report



图 2 高分辨谱学线站在动量-能量相空间的设计指标和线站布局

C) Si 单晶分析晶体研制

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实验方法研究,也是为高 能光源的高分辨谱学线站的建设做技术储备。2017 年度 XRF 站基于前期的经验积累和实际制 作过程中反馈的问题,对分析晶体研制过程进行了更精细的摸索试验和各项工艺参数的优 化。购买了高面型精度的单晶硅片,完成了四分之一波长和十分之一波长两种面型精度硼硅 玻璃衬底的加工,完成外协划片工艺的探索,补充了紫外光表面清洗设备。



图 3 分析晶体研制及工艺优化

(3) 科研成果

2017 年度 4W1B 用户共发表文章 12 篇,其中 SCI 收录 11 篇;实验站人员共发表文章 18 篇,第一/通讯作者 6 篇。其中,Peng Cheng 等人在 Environmental Science & Technology 发表的文章"Fate and Transformation of CuO Nanoparticles in the Soil-Rice System during the Life Cycle of Rice Plants"研究了水稻生命周期中 CuO 纳米颗粒在土壤一稻米系统中的去向和转换;Guo Xueling 等人在 Journal of Nanobiotechnology 发表的文章"Nasal delivery of nanoliposome-encapsulated ferric ammonium citrate can increase the iron content of rat brain"发现 通过对纳米脂质体封装的柠檬酸铁铵进行鼻腔给药可以提高大鼠脑组织中的铁含量;Zhang Teng 等人在 Journal of agricultural and food chemistry 发表的文章"Using Synchrotron-Based Approaches To Examine the Foliar Application of ZnSO4 and ZnO Nanoparticles for Field-Grown Winter Wheat"研究了叶面喷施 ZnSO4 和 ZnO 纳米颗粒对田间种植冬小麦的产量和质量的影响。

4W2-高压实验站

(1) 开放运行

在 2017 年的两轮专用光期间,实验站为来自 26 个单位的 46 个用户课题共提供机时 1840.2 小时,其中线站机时 145.4 小时,用户机时 1694.8 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 92.1%,运行效率达到 100%。

到目前为止,高压实验站2017年共发表文章45篇,其中有5篇一区文章。在已发表文章 中,用户文章为40篇,实验站发表文章5篇。

(2) 用户研究成果

A) Negative Linear Compressibility Due to Layer Sliding in a Layered Metal–Organic Framework

这篇发表在 Journal of Physical Chemistry Letters (2017)上的文章对负压缩率材料 Co(SCN)₂ 进行了研究。邹勃等人通过原位高压 X 射线衍射实验方法获得 Co(SCN)₂ 晶格常数随压力变化 的关系:在被压缩的过程中,ab 平面沿 a 轴滑动,导致晶格参数β下降,结果负压缩的效果 沿主轴 X₃ (≈-0.84a - 0.55c)方向,并在密度泛函理论计算的帮助下,发现二维层状 MOF 结 构的负压缩率材料展现出的新机制: 层滑移。层滑移机制为寻找、设计和合成单斜晶系层状 或其他相关体系的负压缩率材料提供了非常重要的理论依据。



图 1 Co(SCN) (pyz)的压缩机制。左边的和右边的菱形分别表示 Co(SCN) (pyz)在较低压力和较高压力下的晶胞形状。在加压过程中,由于 Co(SCN) (pyz)晶格参数 β 角收缩,导致 d(100)的长度增加。为了便于说明,β 角的缩减被夸大了。为了清晰起见,图中省略了氢原子和 SCN 配体。

(3) 线站设备维护

在运行费的支持下,近年来高压实验站一直在对设备进行小规模的更换与升级。今年我 们对实验站部分电动滑台的控制器进行了更换,并对光子光闸出现的真空故障进行了及时维 护。得益于这种持续的更新,光束线站的性能保持良好,本年度运行过程中没有出现对用户 用光有明显影响的故障。

(4) 项目进展

在本年度的工作中,实验站顺利完成了在 HEPS-TF 项目中承担的预研工作——快速加载 原位衍射系统——的验收工作。在验收过程中,快速加载速率分别达到了 55800GPa/s(加压) 和 41500GPa/s(卸压),优于设计指标 5000GPa/s(图 2);快速加载 X 射线衍射测量得到加 载速率 10000GPa/s,压力范围 30-40GPa,优于加载速率 2000GPa/s 压力范围 30-40GPa 的设计 指标。



图 2 加载速率验收测试结果

2017 年度各光束线和实验站工作进展

2017 年,高能光源项目中高压线站的相关工作在稳步推进中。目前已经根据光源项目的 整体进度安排完成了线站项建书和可行性研究报告的撰写,图 3 是线站的设计布局图。本年 度,我们将继续稳步推进高压线站的设计工作,为后续工程建设奠定坚实基础。



图 3 高压线站布局图

4B7A-中能实验站

(1) 开放运行

4B7A-中能实验站在 2017 年第一轮同步辐射专用光期间为用户提供有效机时 972H,共完成用户课题 17 个;在第二轮专用光期间,为用户提供有效机时 770H,共完成用户课题 23 个。此外,还为 22 个用户单位的 28 个课题提供了兼用光机时。

(2) 科研成果

2017年度,基于4B7A-中能实验站发表的文章有23篇,主要涉及环境、能源、材料和光学计量等研究领域。其中一区文章为5篇。

中国科学院生态环境研究中心潘刚课题组徐睿等人在 Environ. Sci. Technol. 上发表的文章 "Enhanced Phosphorus Locking by Novel Lanthanum Aluminum-Hydroxide Composite Implications for Eutrophication Control" 通过镧铝共沉淀的方法制备出一种新型镧铝固磷剂 LAH,并结合同步辐射的表征手段研究了镧铝固磷剂的微观特性以及对水体中磷污染物的去 除效果和作用机制。为了去除水体中的 1 千克磷,LAH 的成本是 18.5-25.6 美元,这比 Phoslock 的 27.9 美元要低。LAH 复合材料与 Phoslock 相比可节省高达~34%的成本。此外, 与先前报道的其他 La 改性材料相比,LAH 具有更高的 P 吸附容量和 La 使用效率。基于同步 辐射手段从分子水平上探究了 LAH 中各原子的微观特征,发现了磷酸根通过双齿双核内层络 合结合在镧铝固磷剂的表面,并且固磷剂中镧化合物表面的氧空位结构对磷酸盐的固定起到 了重要的促进作用。



年 报

图1新型镧铝固磷剂 LAH

香港科技大学的方利平等人在 Environ. Sci. Technol. 上发表的文章 "Removal Mechanisms of Phosphate by Lanthanum Hydroxide Nanorods: Investigations using EXAFS, ATR-FTIR, DFT, and Surface Complexation Modeling Approaches"也研究了镧基固磷剂氢氧化镧纳米棒的固磷 机理。结果表明,表面络合是磷酸盐去除的主要机制,在二元磷酸盐配置中,即在酸性条件 下与氢氧化镧共存的双氢化双齿单核(BM-H2)和双齿双核(BB-H2)。通过将 pH 值提高到 7, BM-H1 和 BB-H2 是控制磷酸盐在氢氧化镧上吸附的两个主要构型, 而在 pH9 时, BB-H1 是磷酸盐吸附的主要构型。随着磷酸盐负载的增加,氢氧化镧上的磷酸盐构型从二元 BM-H1 和 BB-H2 转变为 BB-H1。在 Ca 存在下形成无定形 Ca3(PO4)2,导致在碱性条件下磷酸盐去除 增强,如下图所示。



图 2 镧基固磷剂氢氧化镧纳米棒机理研究

4B7B-软 X 射线实验站

(1) 开放运行

4B7B-软X射线实验站在2017年第一轮同步辐射专用光期间为用户提供有效机时960H, 共完成用户课题6个;在第二轮专用光期间,为用户提供有效机时835H,共完成用户课题16 个。此外,还为36个用户课题提供总计约130天的兼用光机时。

(2) 科研成果

基于 4B7B-软 X 射线实验站发表的文章有 14 篇,其中一区文章 3 篇。主要涉及同步辐射 方法学、能源材料、纳米材料、环境科学、催化剂表征和光学等研究领域。

北京大学夏定国课题组针对具有电化学惰性的立方岩盐相 Li₂TiO₃ 材料进行了过渡金属 Fe3+的掺杂研究,通过在 BSRF 4B7B 实验站的 Ti, Fe L 边及 O K 边 X 射线吸收谱学表征分 析,证明了在充放电过程中, Ti, Fe, O 离子的化学变化情况,解释了氧化还原过程激活的 机理。该工作为一般的阴离子氧化还原过程的理解提供了一个可靠的理论。



图 1 a 为充放电曲线,标记点被选为研究 Li_{1.2}Ti_{0.4}Fe_{0.4}O₂ 中 Ti、Fe 电子结构变化的节点; b、c 为 Ti、Fe K 边吸收谱; d、e 为 Ti、Fe L 边吸收谱; f 为由 L3 边峰面积积分结果。

2017 年北京同步辐射装置年报 Reijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report



图 2 a-e 为O1s XPS 谱, f为OK 边吸收谱

4B8-**真空紫外**实验站

(1) 开放运行

2017年4B8束线提供专用光和兼用光运行2002小时,共享率94%。接待37个课题用户, 用户发表文章21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

上海大学张志军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 Eu³⁺, Tb³⁺, Ce³⁺掺杂 Na_xY(OH(_yF_{3+x-y})0 < x <1, 0 < y < 3(晶体的电子结构。



图 1 Eu³⁺, Tb³⁺, Ce³⁺掺杂 Na_xY(OH(_yF_{3+x-y})0<x<1,0<y<3(, Cryst. Growth Des, 2017

(3) 超快 X 射线探测

基于高能同步辐射验证装置 X 射线时间分辨系统,采用激光 pump-X 光 probe 方法,实现 了百皮秒 X 射线吸收谱探测(图 2)。

2017 年度各光束线和实验站工作进展



图 2 Fe(II)(phen)₃ 光致自旋交叉配合物的 120ps X 射线吸收近边谱(右),右侧是β峰的衰减曲线, τ= 685 ps,发表于 J. Synchrotron Radiation, 24(2017) 667。

4B9A-衍射实验站

(1) 开放运行

2017 年, X 射线衍射实验站为用户提供了两轮专用光和一轮兼用光的实验机时。第一轮 专用光(2017 年 6 月 15 日至 7 月 28 日)为用户提供有效机时 978 小时,完成的课题数 21 个。 第二轮专用光(2017 年 10 月 19 日至 11 月 28 日)为用户提供有效机时 834 小时,完成的课 题数 28 个。兼用光(2017 年 1 月 20 日至 5 月 5 日)为用户提供有效机时 1612 小时,完成的 课题数 14 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, X 射线反射,异常衍射, Mythen 探测探测器原位衍射, X 射线吸收等。

(2) 实验技术发展

由于在兼用光期间束流注入频率快,束流强度不稳定,束流有时会意外掉束,为了保证 实验数据质量,实验采谱的连续性以及提高实验效率,X 射线衍射实验站新开发了恒定入射 光强的恒定计数采谱模式,并编写了采谱程序界面,已开放给用户使用,如下图所示。

<u>2017 年北京同步辐射装置年报</u>

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report



图1 衍射数据采谱界面

图 2 吸收谱数据采谱界面

(3) 科研成果

2017 年 X 射线衍射实验站用户共发表 23 篇文章, 其中影响因子 10.0 以上的 2 篇, 影响 因子 3.0 以上的 8 篇, 其它 13 篇。

4B9B-光电子能谱实验站

(1) 开放运行

2017 年,光电子能谱站为用户提供了两轮专用光和兼用光:第一轮专用光为用户提供有效机时 972 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 863 小时,完成的课题数 17个;兼用光为用户提供有效机时 553 小时,完成的课题数 17个。装置在 2017 年内 平稳运行。

(2) 实验方法和技术发展

2017年,实验站完成了对 R4000型电子能量分析器控制程序的编写,实现了光栅与电子能量分析器的联动控制,同时还完成了恒定初态谱(CIS)和恒定终态谱(CFS)扫谱(见图 1),提升了能量分辨率和采谱速度,使实验站的谱学方法增加了"光子能量"这一维度。



图 1 光栅与电子能量分析器的联动控制及 CIS/CFS 扫谱程序

(3) 科研成果

2017年度我们的用户正式共发表 SCI 文章 34 篇 (1 区 11 篇、2 区 19 篇、3 区 2 篇、4 区 2 篇),其中清华大学于浦副教授团队的"选择性双离子开关电场控制的三态相变"工作,发表在 Nature 期刊上[doi:10.1038/nature22389 (2017)];中科院物理所高鸿钧团队的"自然图案化 的新型二维原子晶体材料及其功能化"工作,发表在 Nature Materials 期刊上[Nature Materials 16,717 (2017)];天津大学及加拿大多伦多大学 Sargent 团队的"理论预测和原位同步 辐射实现电催化产氧活性位的调控"工作,发表在 Nature Chemistry 期刊上 [doi:10.1038/NCHEM.2886 (2017)]。

工程技术部

2017 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,具体进展如下:

(1) 液氮冷却单色器研制成功,并通过了专家组离线和在线工艺测试。

低温冷却单色器冷却热负荷达到 834W,第二晶体实测稳定性达到 39.9 nrad (RMS) @45Hz(2-5000Hz)。



图1液氮冷却单色器(左);工艺测试专家组合影(右)

(2) 光学检测实验室建设完成,新型长程面形仪研制成功,通过了专家组实测验证。

新型长程面形仪创新地采用接力式双光学头设计,实测重复精度 16nrad (RMS),平面 测量精度达到 25nrad (RMS),曲面测量精度达到 32nrad (RMS),为国际最高。



图2长程面形仪(左)及其测试结果(右)

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

(3) 高精度长压弯聚焦镜及压弯纳米聚焦镜研制成功。

研制了 1m 长高精度压弯聚焦镜系统,通过测试,压弯面形精度达到 0.15μrad,稳定性达到 85nrad,达到国际最高水平。研制压弯 K-B 纳米聚焦系统,压弯面形精度达到 0.20μrad,稳定性达到 14nrad。



图 3 1m 长高精度压弯聚焦镜系统(上左)及其测试结果(上右); K-B 纳米聚焦系统(下左)及其测试结果(下右)。

(4) 完成了纳米扫描与定位系统测试,安装和调试。

实测纳米扫描与定位系统,在1mm行程,1kg载荷下,分辨率达到0.7nm。达到项目要求指标。



图 4 纳米扫描与定位系统(左)及其测试结果(右)

2017 年度用户科技论文汇总目录

序 号	文章题目	期刊,年份,卷(期),页 码	作者
1	(BEDT-TTF)2Cu2(HCOO)5: An Organic-Inorganic Hybrid Conducting Magnet	ChemistryOPen, 2017, 6, 320-324	张斌
2	3Dcarbonnanoframescaffold-immobilizedNi3FeNnanoparticleelectrocatalystsforrechargeablezinc-airbatteries'cathodes	Nano Energy,40, 382-389, 2017	Wang Qing
3	3-Hydroxy-2-[(4-hydroxybenzyl)azaniumyl]pr opanoate monohydrate	IUCrData, 2017, 2, x170271	Min Gao
4	A convenient dynamic loading device for studying kinetics of phase transitions and metastable phases using symmetric	High Pressure Research,2017, 38(1): 1-9	程虎
5	A dioxidovanadium (V) complex of NNO-donor Schiff base as a selective inhibitor of protein tyrosine phosphatase 1B: Synthesis, characterization, and biological activities	European Journal of Medicinal Chemistry, 2017, 128, 287-292	Yuqi Jia
6	A liquid crystal material as the third component for ternary polymer solar cells with an efficiency of 10.83% and enhanced stability	Journal of Materials Chemistry A, 5, 13145-13153, 2017	马晓玲
7	A liquid-to-liquid crossover in GaIn eutectic alloy	Phys. Rev. B, 2017, 95, 224203	Q. Yu
8	A new method for developing defect-rich graphene nanoribbons/onion-like carbon@Co nanoparticles hybrid materials as an excellent catalyst for oxygen reactions	Nanoscale, 2017, 9, 1738-1744	Yang Wenxiu
9	A three-dimensional hierarchically porous Mo2C architecture: salt-template synthesis of a robust electrocatalyst and anode material towards the hydrogen evolution reaction and lithium storage	J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 20228-20238	Meng Tao
10	A two-dimensional porous framework: solvent-induced structural transformation and selective adsorption towards malachite green	Dalton Transactions, 2017,46, 8350-8353	李焕芝
11	AA 7055 铝合金时效析出过程的小角度 X 射线 散射定量表征	Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53, 897-906	陈军洲

2017 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

Dolling Symphysic	Dediction Facility 2017	Annual Danaut
Dennig Synchrouron	Naulauoli raciiity 2017	Annual Kebort

12	Abnormal enhancement of ferromagnetism for LaMnO3+ δ thin films with decreasing oxygen pressure	AIP Advances, 2017, 7, 055837	A.M. Zhang
13	Activating cobalt(II) oxide nanorods for efficient electrocatalysis by strain engineering	Nature Communications, 2017, 8, 1509	Tao Ling
14	Active {010} facet-exposed Cu2MoS4 nanotube as high-efficiency photocatalyst	Nano Research, 2017, 10(11): 3817 - 3825	Zhang Ke
15	Active Tetrahedral Iron Sites of γ -Fe2O3 Catalyzing NO Reduction by NH3	Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4 (6), 246 - 250	Weiye Qu
16	Adsorption isotherm, mechanism, and geometry of Pb(II) on magnetites substituted with transition metals	Chemical Geology, 2017, 470,132-140	Liang Xiaoliang
17	AI-BL1.0: a program for automatic on-line beamline optimization using the evolutionary algorithm	J. Synchrotron Rad., 2017. 24, 367-373	席识博
18	Aligned growth of millimeter-size hexagonal boron nitride single-crystal domains on epitaxial nickel thin film	Small ,13, 1604179 (2017)	Junhua Meng
19	Alternative difference analysis scheme combining R-space EXAFS fit with global optimization XANES fit for X-ray transient absorption	J. Synchrotron Rad., 2017, 24, 818 - 824	Fei Zhan
20	Alumina Supported CoFe Alloy Catalysts Derived from Layered Double Hydroxide Nanosheets for Efficient Photothermal CO2 Hydrogenation to Hydrocarbons	Advanced Materials,2017, 30, 1704663	Guangbo Chen
21	Amorphous ferric oxide as a hole - extraction and transfer layer on nanoporous bismuth vanadate photoanode for water oxidation	Chinese Journal of Catalysis, 38, 1045, 2017	钱岭
22	Amorphous Metallic NiFeP: A Conductive Bulk Material Achieving High Activity for Oxygen Evolution Reaction in Both Alkaline and Acidic Media	Advanced Materials, 2017, 29, 1606570	胡飞
23	Amorphous nickel-cobalt complexes hybridized with 1T-phase molybdenum disulfide via hydrazine-induced phase transformation for water splitting	Nat Commun., 2017; 8: 15377	Li Haoyi
24	Amorphous nickel-iron oxides/carbon nanohybrids for an efficient and durable oxygen evolution reaction	Nano Research, 2017, 10, 3629 - 3637	Li Bo

2017年度用户科技论文汇总目录

25	An experimental study of the local electronic structure of B-site gallium doped bismuth ferrite powders	Physics Letters A, 2017, 381, 2367-2373	吐尔洪・吾拉 木
26	An EXAFS investigation of the mechanism of competitive sorption between Co(II) and Ni(II) at γ -alumina/solution interface	Acta Geochimica, 2017, 36, 462 - 464	苟文贤
27	An experimental study of the local electronic structure of B-site gallium doped bismuth ferrite powders	Physics Letters A, 2017, 381, 2367-2373	Turghunjan Gholam
28	An ultrafast front-end ASIC for APD array detectors in X-ray time-resolved experiments	Chinese Physics C, 2017, 41, 6	周杨帆
29	Anisotropically biaxial strain in non-polar (11-20) plane InxGa1–xN/GaN layers investigated by X-ray reciprocal space mapping	Scientific Reports, 2017, 7, 4497	赵桂娟
30	Anomalous compression behavior of ~12 nm nanocrystalline TiO2	Journal of Applied Physics, 2017, 121, 215209	王齐明
31	Anomalous resistivity upturn in epitaxial L2(1)-Co2 MnAl films	SCIENTIFIC REPORTS, 2017, 7:42931	Zhu L.J.
32	Application of Synchrotron Radiation Technologies to Electrode Materials for Li- and Na-Ion Batteries	Advanced Energy Materials, 2017, 7, 1700460	黄伟峰
33	Application of X-ray absorption near edge spectroscopy to the study of the effect of sulfate on selenium uptake and assimilation in wheat seedlings (Triticum aestivum)	Biologia Plantarum,61(4): 726-732, 2017	黄青青
34	Application of Synchrotron Radiation X-ray Fluore scence to Investigate Thedistribution of Arsenic in Different Organs of Panax Notoginseng	AppliedEcologyandEnvironmentalResearch,2017, 15, 335	Chen,L
35	Aquointermediate Assisted Highly Orientated Perovskite Thin Films toward Thermally Stable and Efficient Solar Cells	Adv. Energy Mater., 2017, 7, 1601433	李闻哲
36	Atomic layer confined vacancies for atomic-level insights into carbon dioxide electroreduction	Nat Commun., 2017, 8: 14503	Gao Shan
37	Atomically Dispersed Copper - Platinum Dual Sites Alloyed with Palladium Nanorings Catalyze the Hydrogen Evolution Reaction	Angew. Chem. Int. Ed.,56, 16047 - 16051, 2017	Chao Tingting

201	<u>7 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u>		
Beijing	Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report		
38	Atomically Dispersed Fe/N-Doped Hierarchical Carbon Architectures Derived from a Metal – Organic Framework Composite for Extremely Efficient Electrocatalysis	ACS Energy Lett., 2017, 2 (2), 504 - 511	Zhu Qi-Long
39	Atomic-layered Au clusters on α -MoC as catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction	Science ,357, 389-393, 2017	姚思宇
40	Atomic-level energy storage mechanism of cobalt hydroxide electrode for pseudocapacitors	Nat Commun., 2017; 8: 15194	邓霆
41	Atomic-Level Insight into Optimizing the Hydrogen Evolution Pathway over a Co1-N4 Single-Site Photocatalyst	Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 12191-12196	曹元杰
42	Atomic-Level-DesignedCatalyticallyActivePalladium Atoms on Ultrathin Gold Nanowires	Advanced Materials, 2017, 29(7), 1604571	Liu Rui
43	Benzothiadiazole-based D-p-A-p-D fluorophores: Synthesis, self-assembly, thermal and photophysical characterization	Dyes and Pigments,2017, 147, 190-198	Haipeng Fang
44	Bi-centric view of the isostructural phase transitions in α -Bi2Se3 and α -Bi2Te3	Phys. Status Solidi B, 2017, 254, 1700007	朱海亮
45	Bioorganometallic ferrocene-tripeptide nanoemulsions	Nanoscale, 2017, 9, 15323 - 15331	杨雪娇, 王跃 飞
46	Bis-Diketopyrrolopyrrole Moiety as a Promising Building Block to Enable Balanced Ambipolar Polymers for Flexible Tansistors	Advanced materials, 36, 1606162, 2017	杨杰、王翰林
47	Black Tungsten Nitride as a Metallic Photocatalyst for Overall Water Splitting Operable at up to 765 nm	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 7430-7434	王雨蕾
48	Boosting the Electrocatalytic Activity of Co3O4 Nanosheets for a Li-O2 Battery through Modulating Inner Oxygen Vacancy and Exterior Co3+/Co2+ Ratio	ACS Catal. ,2017, 7, 6533–6541	Junkai Wang, Rui Gao
49	Brønsted base site engineering of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic activity	J. Mater. Chem. A,2017, 5, 19227-19236	Wang Xue Lu
50	Bulk self-assembly and ionic conductivity of a block copolymer containing an azobenzene-based liquid crystalline polymer and a poly(ionic liquid)	Polymer Chemistry,2017, 8, 1689-1698	张玉栋
51	Carbon Dioxide Electroreduction into Syngas Boosted by a Partially Delocalized Charge in Molybdenum Sulfide Selenide Alloy Monolayers	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 9121-9125	Xu Jiaqi
52	Carrier effects on ferromagnetism of MnxGe1-x quantum dots	Applied Physics Letters, 111, 072103 (2017)	L. Wang
----	---	---	-------------------
53	Cation composition sensitive visible quantum cutting behavior of high efficiency green phosphors Ca9Ln(PO4)7:Tb3+ (Ln = Y, La, Gd)	Journal of Materials Chemistry C,2017,5, 872	F. Zhang
54	Chemical Insights into the Design and Development of Face-Centered Cubic Ruthenium Catalysts for Fischer – Tropsch Synthesis	J. Am. Chem. Soc.,2017, 139 (6), 2267 - 2276	李为真
55	Co Nanoparticles Encapsulated in N-Doped Carbon Nanosheets: Enhancing Oxygen Reduction Catalysis without Metal – Nitrogen Bonding	ACS Appl. Mater. Interfaces,2017, 9 (44), 38499 - 38506	Zhang Xinlei
56	CO2/Water Emulsions Stabilized by Partially Reduced Graphene Oxide	ACSAppl.Mater.Interfaces,2017,20,17614-17620	刘乘乘
57	Colossal magnetoresistance at wide temperature range in Pr0.7Sr0.3MnO3 film grown on (0001) sapphire	J Mater Sci: Mater Electron,28:11275 - 11278, 2017	Haiou Wang
58	Comparative study of S, Fe and Cu speciation transformation during chalcopyrite bioleaching by mixed mesophiles and mixed thermophiles	Minerals Engineering, 106 (2017) 22 - 32	Hong-chang Liu
59	Competitive complexation of solid lanthanide nitrates with tri-n-butyl phosphate in n-hexane	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2017, 311, 483 - 489	Wang Zhuangfei
60	Composition- and temperature-dependent liquid structures in Al-Cu alloys: an ab initio molecular dynamics and X-ray diffraction study	J. Phys.: Condens. Matter,2017, 29, 035101	L. H. Xiong
61	Composition dependent relaxation in La-Al-Ni/Cu metallic glasses	J. Alloys & Compounds,2017, 726, 1024	J. Zhang
62	Compressibility of natural manganite at high pressure: Influence of Jahn-Teller effect and hydrogen bond	High Temperatures-High Pressures,2017, 46(1), 61-79	赵东宇
63	Confocal depth-resolved fluorescence micro-X-ray absorption spectroscopy for the study of cultural heritage materials: a new mobile endstation at the Beijing Synchrotron Radiation Facility	J. Synchrotron Rad. ,2017. 24, 1000-1005	陈光
64	Control of supramolecular nanoassemblies by tuning the interactions of bent-shaped rod – coil molecules	Soft Matter,2017, 13, 3334	Shengnan You

201 Beijing	<u>7 年 北 京 同 步 辐 射 装 置 年 报</u> _; Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report		
65	Cooperative Electron - Phonon Coupling and Buckled Structure in Germanene on Au (111)	ACS Nano, 2017, 11, 3553	J. Zhuang
66	Correlation of alkylaluminum cocatalyst in Nd-based ternary catalyst with the polymerization performance of isoprene Polymer	Polymer,2017, 119(16): 176-184	H. L. Guo
67	Correspondence between the electronic structure and phase separation in a K-doped FeSe system	Journal of Physics: Condensed Matter, 2017, 29, 395503	C. Liu
68	CounitsContentandStretchingTemperature-DependentCriticalStressforDestruction of γ Crystals in Propylene–EthyleneRandom Copolymers	ACS OMEGA, 2017, 2, 6896-6205	赵佳仪
69	Covalent-bonding to irreducible SiO2 leads to high-loading and atomically dispersed metal catalysts	Journal of Catalysis, 2017, 353, 315-324	Zhu Yifeng
70	Crystal structure and thermal characteristics of Mn modified ultrahigh curie temperature (>800 C) Bi2WO6 piezoelectric ceramics	Journal of Alloys and Compounds, 2017, 692, 454-459	廖擎伟
71	Crystallization and Preliminary Crystallographic Analysis of Thioredoxin-dependent Thiol Peroxidase (SF2523) From Shigella flexneri 2a str. 301	Progress in Biochemistry and Biophysics, 2017, 253-258	刘永
72	Crystallization and X-ray diffraction analysis of native and selenomethionine-substituted PhyH-DI from Bacillus sp. HJB17	Acta Crystallographica Section F Structural Biology Communications, 2017, F73, 607-611	鲁芳
73	Crystallization of Hard Segments in MDI/BD-based Polyurethanes Deformed at Elevated Temperature and Their Dependence on the MDI/BD Content	European Polymer Journal, 2017, 97, 423-436	李许可
74	Crystallization Temperature Dependence of Cavitation and Plastic Flow in the Tensile Deformation of Poly(ε -caprolactone)	The Journal of Physical Chemistry B, 2017, 121, 6673-6684	姜志勇
75	Crystallographic-plane tuned Prussian-blue wrapped with RGO: a high-capacity, long-life cathode for sodium-ion batteries	J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 3569-3577	Wang Hui
76	Defect-Engineered Ultrathin δ -MnO2 Nanosheet Arrays as Bifunctional Electrodes for Efficient Overall Water Splitting	Advanced Energy Materials, 2017, 7, 1700005	Yunxuan Zhao
77	Deformation-induced structure evolution of Poly(butylene terephthlate)/Poly(carbonate) blends during uniaxial stretching	CrystEngComm, 2017, 19: 6858-6868	Wenyang Zhang

78	Dependent Relationship between Quantitative Lattice Contraction and Enhanced Oxygen Reduction Activity over Pt - Cu Alloy Catalysts	ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9 (41), 35740 - 35748	赵艺阁
79	Design and functional characterization of a novel abscisic acid analog	Scientific Reports, 2017, 7: 43863	Xiaoqiang Han
80	Design and property study of micro-slot optics	Chemistry Select, 2017, 2: 8577-8582	王雨婷
81	Design of N-Coordinated Dual-Metal Sites: A Stable and Active Pt-Free Catalyst for Acidic Oxygen Reduction Reaction	J. Am. Chem. Soc., 2017, 139 (48),17281 - 17284	Wang Jing
82	Design of ultrathin Pt-Mo-Ni nanowire catalysts for ethanol electrooxidation	Science Advances, 2017, 3, 1603068	Mao Junjie 陈 文星
83	Development of an integrated four-channel fast avalanche-photodiode detector system with nanosecond time resolution	NuclearInstructurements& MethodsInPhysicsResearchSection-AcceleratorsSpectrometersDetectorsandAssociatedEquipment, 2017, 870, 43-49	李贞杰
84	Development of picosecond time-resolved X-ray absorption spectroscopy by high-repetition-rate laser pump/X-ray probe at Beijing Synchrotron Radiation Facility	J. Synchrotron Radiation,2017, 24, 667 - 673	Hao Wang
85	Dielectric and mechanical properties of polyimide composite films reinforced with graphene nanoribbon.	Surface& CoatingsTechnology,2017,320,497-502	刘晓旭
86	Diesel soot elimination over potassium-promoted Co3O4 nanowires monolithic catalysts under gravitation contact mode	AppliedCatalysisB:Environmental,2017,218:32-45	曹春梅
87	Dipole-correlated carrier transportation and orbital reconfiguration in strain-distorted SrNb xTi1 xO3/KTaO3	PhysicalChemistryChemicalPhysics, 2017,19,29913-29917	Jikun Chen
88	Direct self-focusing synthesis of monodisperse [Au8(PPh3)7]2+ nanoclusters	Dalton Trans., 2017, 46, 12239-12244	Huang Ting
89	Direct synthesis of all-inorganic heterostructured CdSe/CdS QDs in aqueous solution for improved photocatalytic hydrogen generation	J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 10365-10373	Li Zhi-Jun
90	Directed Biofabrication of Nanoparticles through Regulating Extracellular Electron Transfer.	J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 12149-12151	田立娇
91	Discerning lattice and electronic structures in under- and over-doped multiferroic Aurivillius films	Journal of Applied Physics,121, 114107, 2017	孟德超

	Distinct effects of Al3+ doping on the structure and	Geochimica et	
92	properties of hexagonal turbostratic birnessite: A	Cosmochimica Acta,2017,	殷辉
	comparison with Fe3+ doping	208, 268-284	
93	of amphiphilic rod – coil molecules into	Nanoscale, ,2017, 9, 17975	Shengsheng
	supramolecular nanoassemblies		Yu
	Dramatically Boosted Efficiency of Small Molecule	ACS Sustainable Chemistry	
94	Solar Cells by Synergistically Optimizing	& Engineering,5 (2), 1982	马晓玲
	DSC 和同步辐射宽角 XPD 注研究丹皮酚在脂质	- 1989, 2017	
95	体疏水尾链区的包封位置及对膜流动性的影响	中医药信息,2017年第6期	魏田田
96	Dual-functional crystalline BeO layer in enhancement-mode ZnO/Si thin film transistors	Phys. Status Solidi RRL,11, 1600443, 2017	梁会力
	Effect of doping concentration on point defect	Solid State	
97	structure in As-implanted ZnO	Communications,261, 41-45,	王焕华
	Effect of hard segment content on structure,	2017	
98	dielectric and mechanical properties of	Polymer 132 180-187 2017	Dong Xiang
90	hydroxyl-terminated butadiene-acrylonitrile	1 orymer,152,160-167, 2017	Dolig Alalig
	copolymer-based polyurethane elastomers	Inorg Cham 2017 56	
99	Eu3+ in Mg3Ca3(PO4)4 in Air Atmosphere	10396–10403	Hua Li
100	Effect of sulfide on As(III) and As(V) sequestration	Chemosphere,2017, 185,	Zhao Z.X
	by ferrihydrite	321-328	
101	Effect of temperature on the structure and magnetic	Microstructures. 2017. 107.	Sun XianKe
	properties of Co doped SiC films	144-149	
	Effects of multi-stage aging on the microstructure,	Journal of Alloys and	
102	domain structure and magnetic properties of	Compounds,694 (2017)	Xu-hao Han
	re-24CI-12CO-1.3SI HUUUH magnets		
	Effects of organic ligands on Pb absorption and		
102	Effects of organic ligands on Pb absorption and speciation changes in Arabidopsis as determined by	JOURNAL OF	Shan Vating
103	Effects of organic ligands on Pb absorption and speciation changes in Arabidopsis as determined by micro X-ray fluorescence and X-ray absorption	JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION, 2017, 24, 463	Shen Yating
103	Effects of organic ligands on Pb absorption and speciation changes in Arabidopsis as determined by micro X-ray fluorescence and X-ray absorption near-edge structure analysis	JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION, 2017, 24, 463	Shen Yating
103	Effects of organic ligands on Pb absorption and speciation changes in Arabidopsis as determined by micro X-ray fluorescence and X-ray absorption near-edge structure analysis Effects of Si and/or Ti Addition on the Microstructure and Magnetic Properties of Fe - Cr	JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION, 2017, 24, 463 IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS.017. 53.	Shen Yating Xin Wu
103 104	Effects of organic ligands on Pb absorption and speciation changes in Arabidopsis as determined by micro X-ray fluorescence and X-ray absorption near-edge structure analysis Effects of Si and/or Ti Addition on the Microstructure and Magnetic Properties of Fe - Cr - Co Ribbons	JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION, 2017, 24, 463 IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS,017, 53, 2100208	Shen Yating Xin Wu
103	Effects of organic ligands on Pb absorption and speciation changes in Arabidopsis as determined by micro X-ray fluorescence and X-ray absorption near-edge structure analysis Effects of Si and/or Ti Addition on the Microstructure and Magnetic Properties of Fe - Cr - Co Ribbons Effects of water on P-V-T equation of state of	JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION, 2017, 24, 463 IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS,017, 53, 2100208 Physics of the Earth and	Shen Yating Xin Wu
103 104 105	Effects of organic ligands on Pb absorption and speciation changes in Arabidopsis as determined by micro X-ray fluorescence and X-ray absorption near-edge structure analysis Effects of Si and/or Ti Addition on the Microstructure and Magnetic Properties of Fe - Cr - Co Ribbons Effects of water on P-V-T equation of state of pyrope	JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION, 2017, 24, 463 IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS,017, 53, 2100208 Physics of the Earth and Planetary Interiors,267, 9-18, 2017	Shen Yating Xin Wu 范大伟

106	Electric field modulated conduction mechanism in Al/BaTiO3/La0.67Sr0.33MnO3 heterostructures	Applied Physics Letters,111, 062901, 2017	郑东兴
107	Electrical transport and magnetic properties of Pr0.7Sr0.3MnO3/ La0.5Ca0.5MnO3 bilayer film on (001) SrTiO3	J Mater Sci: Mater Electron,28, 4340 - 4344, 2017	Haiou Wang
108	Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch	Nature,2017, 546(7656):124-128	Nianpeng Lu
109	ElectrodepositedMo3S13Filmsfrom(NH4)2Mo3S13 • 2H2OforElectrocatalysisofHydrogen Evolution Reaction	ACSAppl.Mater.Interfaces,2017,9(22),18675 - 18681	杜旷舟
110	Electron Delocalization Boosting Highly Efficient Electrocatalytic Water Oxidation in Layered Hydrotalcites	J. Phys. Chem. C,2017, 121 (40), 21962 - 21968	Liu Jinkun
111	Electron-Doped 1T-MoS2 via Interface Engineering for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution	Chem. Mater.,2017, 29 (11), 4738 - 4744	Liu Qin
112	Electronic structure of La2O3/Si interface by in situ photoemission spectroscopy	Materials Letters, 191, 97 (2017)	Abduleziz Ablat
113	Electronic Structure Reconfiguration toward Pyrite NiS2 via Engineered Heteroatom Defect Boosting Overall Water Splitting	ACS Nano,2017, 11 (11), 11574 - 11583	Liu Hengjie
114	Electronic structures of 1-ML C 84 /Ag(111): Energy level alignment and work function variation	Surface science,2017, 666, 23-27	王鹏
115	Elemental diffusion study of Ge/Al2O3 and Ge/AlN/Al2O3 interfaces upon post deposition annealing	Surfaces and Interfaces,9, 51 (2017)	Yunna Zhu
116	EnhancedCatalyticActivityinNitrogen-AnionModifiedMetallicCobaltDisulfidePorousNanowireArrays for HydrogenEvolution	ACS Catalysis ,2017, 7 (11), 7405 - 7411	陈鹏作
117	Enhanced catalytic performance for CO preferential oxidation over CuO catalysts supported on highly defective CeO2 nanocrystals	Applied Surface Science,2017, 422, 932-943	王成
118	Enhanced Framework Rigidity of a Zeolitic Metal-Azolate via Ligand Substitution	Crystals,2017, 7, 99	高宏强
119	Enhanced magnetoresistance at wide temperature rangein [Pr0.7Sr0.3MnO3/La0.5Ca0.5MnO3]20 superlattice on (001) MgO	J Mater Sci: Mater Electron,28, 6233 - 6238, 2017	H.O. Wang
120	Enhanced Phosphorus Locking by Novel Lanthanum/Aluminum – Hydroxide Composite: Implications for Eutrophication Control	Environ. Sci. Technol.,2017, 51 (6), 3418 - 3425	徐睿

2017 年北京同步辐射装置年报 **Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report** Enhanced photocatalytic oxygen evolution over RSC Adv.,2017, 7, Mo-doped Ca2NiWO6 perovskite photocatalyst 121 Luo Ying 5821-5826 under visible light irradiation Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) Environ. Sci. Technol.,2017, 122 from aqueous solution by magnetic TiO2/Fe3O4 李子杰 51, 5666-5674 and its graphene composite Enhanced piezoelectric response of the two Solid State Commun.,252, 123 Y. J. Zhao tetragonal phase coexisted BiFeO3 epitaxial film 68-72 (2017) Enhanced removal of roxarsone by Fe3O4 @3D Environ. Sci.: Nano,2017, 4, 124 田晨 graphene nanocomposites: synergistic adsorption 2134-2143 and mechanism Enhanced room-temperature ferromagnetism on Chem. Phys. Chem. Phys.,2017, 125 (In0.98-xCoxSn0.02)2O3 19. Luhang Shen films: magnetic 29472--29482 mechanism, optical and transport properties Zn2+ and Enhancement of Ni2+ removal performance using a deionization pseudocapacitor Chemical Engineering 126 刘立虎 Journal,2017, 328, 464 - 473 with nanostructured birnessite and its carbon nanotube composite electrodes Enhancing primary processing for small-angle Xray Instrumentation Science & 127 魏彦茹 scattering Technology,2017, 45, 22-34 Enhancing Selective Photooxidation through Co -ACS Catalysis ,2017, 7 (10), 128 Nx-doped Carbon Materials as Singlet Oxygen Wu Wenting 7267 - 7273 Photosensitizers Epitaxial fabrication of two-dimensional NiSe2 on Appl. Phys. Lett. ,111, 129 Yan Shao 113107 (2017) Ni(111) substrate Evaluation of arsenic sorption and mobility in Applied Geochemistry, 2017, 张银烽 130 stream sediment and hot spring deposit in three 77, 89-101 drainages of the Tibetan Plateau Exclusive Ni-N4 Sites Realize Near-Unity CO J. Am. Chem. Soc.,2017, 李晓港 131 Selectivity for Electrochemical CO2 Reduction 139, 14889-14892 Experimentally study electron overflow from Superlattices and quantum wells into p-side GaN and its effect on the Tongxing 132 Microstructures, 109, efficiency droop in InGaN/GaN YAN 117-122, 2017 blue-light-emitting-diodes Exploring New Assembly Modes of Uranyl Terephthalate: Templated Syntheses and Structural Inorganic Chemistry, 2017, 133 梅雷 Regulation of a Series of Rare 2D \rightarrow 56,7694-7706 3D Polycatenated Frameworks

134	Extending the Using of Highly Porous Functionalized MOFs to Th(VI) capture	ACSAppl.Mater.Interfaces,2017,9(30),25216-25224.	张男
135	Fabrication and Photosensitivity of CdS/Silicon Nanoscrew Photoresistor	Chemistry Select,2017, 2: 8577-8582	刘静
136	Fabrication of high energy X-ray compound kinoform lenses using X-ray lithography	Microsystem Technologies,2017, 23:1553-1562	刘静
137	Fabrication of silica-free superparamagnetic ZrO 2@ Fe 3 O 4 with enhanced phosphate recovery from sewage: Performance and adsorption mechanism	Environmental Science & Technology,2017, 51 (21), 12377 - 12384	Liping Fang
138	Fabrication, optical and scintillation properties of Lu0.75,Y0.25)AG:Pr ceramic scintillators	Optical Materials,69 (2017) 214-218	Chen Hu
139	Facile Large-Scale Synthesis of Nanoscale Fayalite, α -Fe2SiO4	Chemistry Select,2, 3356 - 3361, 2017	Chang Qiang
140	Facile synthesis and spectroscopic characterization of fluorinated graphene with tunable C-F ratio via Zn reduction	Applied Surface Science,400 (2017): 339 - 346	梁先庆
141	Fast Ce 3+-activated Borosilicate Glass Scintillators Prepared in Air Atmosphere	Ceramics International,2017, 43, 3401 - 3404	Xin-yuan Sun
142	Fate and Transformation of CuO Nanoparticles in the Soil - Rice System during the Life Cycle of Rice Plants	Environ. Sci. Technol.,2017, 51 (9), 4907 - 4917	彭程
143	FeS2-doped MoS2 nanoflower with the dominant 1T-MoS2 phase as an excellent electrocatalyst for high-performance hydrogen evolution	Electrochimica Acta,2017, 249, 72-78	Zhao Xue
144	Flexibly and Repeatedly Modulating Lasing Wavelengths in a Single Core – Shell Semiconductor Microrod	ACS Nano , 2017, 11 (6), 5808 - 5814	Hua Zong
145	FluorinatedDithienylethene-NaphthalenediimideCopolymersforHigh-Mobilityn-ChannelField-Effect Transistors	Macromolecules,2017, 50, 6098-6107	陈智慧
146	Formation of graphene-encapsulated CoS2 hybrid composites with hierarchical structures for high-performance lithium-ion batteries	RSC Adv.,2017, 7, 39427-39433	陶石
147	Formation of phenyl-C61-butyric acid methyl ester nanoscale aggregates after supercritical carbon dioxide annealing	J Mater Sci,52, 2484-2494, 2017	Xiuxiu Zhao

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report Formation of W/O Microemulsions in the Solvent Extraction and Ion Extraction of the Lanthanide Series by Purified Sun Taoxiang 148 Exchange ,35, 199-209, 2017 Cyanex 301 Ga-promoted CO insertion and C - C coupling on Journal of Catalysis,2017, 149 Co catalysts for the synthesis of ethanol and higher 安哲 356, 157, 164 alcohols from syngas Gd2Si2O7-Ce2Si2O7体系的相关系及其发光性能 150 硅酸盐学报,2017,45,1 万欢欢 Geometrical-Site-Dependent Catalytic Activity of Ordered Mesoporous Co-Based Spinel for Benzene ACS Catalysis ,2017, 7 (3), 151 Wang Xiuyun Oxidation: In Situ DRIFTS Study Coupled with 1626 - 1636 Raman and XAFS Spectroscopy Giant enhancement and anomalous temperature Nano Research, 2017, 10, 152 dependence of magnetism in monodispersed NiPt2 Shan Aixian 3238 - 3247 nanoparticles Giant Enhancement of Luminescence from Advanced Optical 153 Phosphors through Oxygen-Vacancy-Mediated 章开 Materials, 2017, 5, 1700448 **Chemical Pressure Relaxation** Giant Switching between Positive and Negative Angewandte Chemie 154 Thermal Expansion of YFe (CN)6 - based Prussian International Edition,56, 高其龙 Blue Analogue by Guest Ions and Molecules 9023-9028, 2017 Grain nucleation and growth behavior of a Sn-Pb Journal of Materials Science 155 alloy affected by direct current: An in situ Technology,2017, & 杨芬芬 investigation 33:1134-1140 Graphene Nanowires Anchored to 3D Graphene Nano 156 Foam via Self-assembly for High Performance Li 刘晓旭 energy,2017,37,108-117 and Na Ion Storage Graphene-Oxide-Assisted GaN ACS Synthesis of Appl. Mater. Sun 157 Nanosheets as a New Anode Material for Interfaces, 2017, 9 (32), Changlong Lithium-Ion Battery 26631 - 26636 Growth and carrier-transport performance of a J Mater Chem C,5, 3983, 158 poly(3-hexylthiophene)/1,2,3,4-bis-(p-methylbenzyl Xuan Zhang 2017 idene) sorbitol hybrid shish-kebab nanostructure Growth and characterization of AlN epilayers using Chinese Physics B. 26, 159 吉泽生 pulsed metal organic chemical vapor deposition 078102, 2017 Heterogeneous synergistic catalysis by Ru-RuOx Nano Research,2017, 160 Lin Mu nanoparticles for Se - Se bond activation 10(3):922-932 Journal of Materials Hierarchical 1T-MoS2 Nanotubular Structures for 161 Chemistry A,2017, 5. Shuang Yang **Enhanced Supercapacitive Performance** 23704-23711

162	Hierarchical Fe-doped NiOx nanotubes assembled from ultrathin nanosheets containing trivalent nickel for oxygen evolution reaction	Nano Energy,38, 167-174, 2017	Wu Geng
163	Hierarchical Self-Assembly of Disc-Rod Shape Amphiphiles Having Hexa-peri-hexabenzocoronene and a Relatively Long Rod	Langmuir,2017, 33(13), 3311-3316	顾克骅
164	HighPressureStudyofperovskite-likeOrganometalHalide:BandGapNarrowing andStructuralEvolutionof[NH3-(CH2)4-NH3]CuCl4	The Journal of Physical Chemistry Letters,2017, 8, 500-506	李茜
165	High-Content Metallic 1T Phase in MoS2-Based Electrocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution	J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 15071–15077	Liang Cai
166	Higher-order diffraction suppression of free-standing quasiperiodic nanohole arrays in the x-ray region	Appl. Phys. Lett.,2017, 110, 041104	李海亮
167	Highly active, stable oxidized platinum clusters as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction	Energy & Environ. Sci.,2017, 10, 2450-2458	程醒
168	Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts Synthesized under Nanospace Confinement of Metal - Organic Framework	ACS Nano,2017, 11 (8), 8379 - 8386	郭佳宁
169	Highly efficient polymer solar cells by step-by-step optimizing donor molecular packing and acceptor redistribution	PhysicalChemistryChemicalPhysics,19,709-716, 2017	孙倩倩
170	Highly Narrowband Photomultiplication Type Organic Photodetectors	Nano Letters, 17, 1995 (2017)	Wenbin Wang
171	High-performance $FDTE$ -basedpolymersemiconductorswith $F \cdots H$ intramolecularnoncovalentinteractions:Synthesis,characterization, and their field-effect properties	Dyes and Pigments,2017, 149,149-157	张卫锋
172	High-performance near-UV LED grown by carbon nanotube assisted nanoheteroepitaxy	SuperlatticesandMicrostructures,109,41-46,2017	Xiaohui Feng
173	High-PerformanceSolution-ProcessedSingle-Junction Polymer Solar Cell Achievable byPost-TreatmentofPEDOT:PSSLayerWater-Containing Methanol	ACS Appl. Mater & Interfaces,2017, 9 (2), 1446 - 1452	Weiping Li
174	High-Performance, Air-Stable Field-Effect Transistors Based on Heteroatom-Substituted NaphthalenediimideBenzothiadiazole Copolymers Exhibiting Ultrahigh Electron Mobility up to 8.5 cm V - 1 s - 1	Advanced materials,29, 1602410, 2017	赵志远、尹志 红

175	High-Pressure Effects on Hofmann-Type Clathrates: Promoted Release and Restricted Insertion of Guest Molecules	The Journal of Physical Chemistry Letters,2017, 8, 2745-2750	李茜
176	High-pressure structural and optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite CH3NH3PbI3	Acta Physica Sinica,2017, 3,030701-1-9	郭宏伟
177	Hollow N-Doped Carbon Spheres with IsolatedCobaltSingleAtomicSites:SuperiorElectrocatalysts for Oxygen Reduction	J. Am. Chem. Soc.,2017, 139 (48), pp 17269 - 17272	Han Yunhu
178	human apo-srp72 and srp68/72 complex structures reveal the molecular basis of protein translocation	Journal of Molecular Cell Biology,2017, 9 (3): 220-230	Yina Gao
179	Hydrothermal synthesis of pollucite, analcime and their solid solutions and analysis of their properties	Journal of Nuclear Materials,2017, 488, 63-69	Jing Zhenzi
180	Hypobaric Hypoxia Regulates Brain Iron Homeosta sis in Rats	JOURNAL OF CELLULAR BIOCHEMISTRY,2017, 18, 1596	Li, Yaru
181	Identifying key intermediates generated in situ from Cu(II) salt - catalyzed C - H functionalization of aromatic amines under illumination	Science Advances,2017, 3, e1700666	Meng Qing-Yuan
182	Impact of HCl and O2 on removal of elemental mercury by heat-treated activated carbon: Integrated X-ray analysis	Fuel Processing Technology,2017, 167, 11-17	Zheng Jian-Ming
183	Improving charge transport and suppressing charge recombination in small molecule ternary solar cells via incorporating Bis-PC71BM as a cascade material	Organic Electronics,46, 126-132, 2017	Jingli Liu
184	In situ coupling of Co0.85Se and N-doped carbon via one-step selenization of metal – organic frameworks as a trifunctional catalyst for overall water splitting and Zn – air batteries	J. Mater. Chem. A,2017, 5, 7001-7014	Meng Tao
185	In situ synthesis of noble metal nanoparticles on onion-like carbon with enhanced electrochemical and supercapacitor performance	RSC Adv.,2017, 7, 4667-4670	Wang Changda
186	In situ X-ray absorption fine structure study on the polymerization of isoprene assisted by Nd-based ternary catalysts	RSC Adv.,2017, 7: 14413-14421	H. L. Guo
187	In situ study on the thermal stability and interfaces properties of Er2O3/Al2O3/Si multi stacked films by X-ray photoelectron spectroscopy	SuperlatticesandMicrostructures,104,415,2017	Gao Baolong

188	In vitro study of soil arsenic release by human gut microbiota and its intestinal absorption by Caco-2 cells	Chemosphere,2017, 158, 358-364	尹乃毅
189	Influence of Inherent Iron and Oxygen Concentrations on Selenite Sorption Process using Bentonite	SCI CHINA CHEM.,2017, 60, 1258-1264	何建刚
190	Influence of melt-draw ratio on the crystalline behaviour of a polylactic acid cast film with a chi structure	RSC Adv.,2017, 7, 39914	徐睿杰
191	Influence of phosphate on phytotoxicity of ceria nanoparticles in an agar medium	Environmental Pollution,224, B, 392-399, 2017	Wang Guohua
192	Influence of sulfur on the accumulation of mercury in rice plant (Oryza sativa L.) growing in mercury contaminated soils	Chemosphere,182, 293-300, 2017	Li Yunyun
193	Influences and mechanisms of As(V) concentration and environmental factors on hydrosulfate green rust transformation	Acta Chim. Sinica,2017, 75(6): 608-616	王小明
194	Initiation of cavitation upon drawing of pre-oriented polypropylene film: In situ SAXS and WAXD studies	Polymer,2017, 128,57-64.	熊必金
195	In-plane magnetic anisotropy of La0.7Ca0.3MnO3 film grown on (0001) sapphire	Thin Solid Films,621, 1 - 5, 2017	Haiou Wang
196	Insight into Copper Oxide-Tin Oxide Catalysts for the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide: Identification of Active Copper Species and a Reaction Mechanism	ChemCatChem,2017,9, 3226-3235	白雪芹
197	Insight into the structure evolution and the associated catalytic behavior of highly dispersed Pt and PtSn catalysts supported on La2O2CO3 nanorods	RSC Adv.,2017, 7, 48649-48661	Hou Fengjun
198	Integration of plasmonic and amorphous effects in MoO3-x spheres for efficient photoelectrochemical water oxidation	J. Mater. Chem. A,2017, 5, 12022-12026	Jin Lili
199	Intense emission of Ba2MgSi2O7:Eu2b under X-ray excitation for potential detecting applications	Journal of Luminescence,183(2017)97 - 101	Jing Yan
200	Interaction mechanism of uranium(VI) with three-dimensional graphene oxide-chitosan composite: Insights from batch experiments, IR, XPS, and EXAFS spectroscopy	Chemical Engineering Journal,2017, 328, 1066-1074	黄志伟

	_
Reijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report	
beijing Synem of on Kaulation Pacifity 2017 Annual Report	

201	InteractionsofBis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinatewithTrivalent Lanthanides in a Homogeneous Medium:Thermodynamics and Coordination Modes	Inorg. Chem.,2017, 56 (5), 2556 - 2565	徐超
202	Interface chemistry study of InSb/Al2O3 stacks upon in situ post deposition annealing by synchrotron radiation photoemission spectroscopy	Applied Surface Science,425, 932 (2017)	Xiaoran Shi
203	Interface confined hydrogen evolution reaction in zero valent metal nanoparticles-intercalated molybdenum disulfide	Nat Commun. ,2017, 8, 14548	Chen Zhongxin
204	Intrinsic Ferromagnetism in Mn-Substituted MoS2NanosheetsAchievedbySupercriticalHydrothermal Reaction	Small,2017, 13, 1701389	Tan Hao
205	Intrinsically patterned two-dimensional materials for selective adsorption of molecules and nanoclusters	Nature Materials,16, 717 (2017)	L. Xin
206	Investigation on Eu/Tb activated photoluminescent properties of Li3Sc(BO3)2 based phosphors	Journal of Alloys and Compounds,719 (2017) 171-181	J.Y. Si
207	Ionic Exchange of Metal–Organic Frameworks toAccessSingleNickelSitesforEfficientElectroreduction of CO2	J. Am. Chem. Soc.,139, 8078 - 8081, 2017	Changming Zhao
208	Ionic liquid accelerates the crystallization of Zr-based metal – organic frameworks	Nat Commun. ,2017, 8:175	桑欣欣
209	Ionic Liquid: A Good Pressure Transmitting Medium	J Solution Chem, (2017) 46:3 - 10	Haining Li,
210	Ionically dispersed Fe(II) - N and Zn(II) - N in porous carbon for acidic oxygen reduction reactions	Chem. Commun.,2017, 53(83):11453-11456	Sihui Liang
211	Ion-redistribution induced efficient upconversion in β -NaYF4:20%Yb3+,2%Er3+ microcrystals with well controlled morphology and size	Optics Express,2017, 25, 180-190	Fan Shaohua
212	Iron liquid accelerates the crystallization of Zr-based metal-organic frameworks	nature communications,2017, 8, 175	Xinxin Sang
213	Iron-niobium composite oxides for selective catalytic reduction of NO with NH3	Catalysis Communications,97, 111-115, 2017	张娜娜
214	Isoindigo dye incorporated copolymers with diselenophenylethene: synthesis, characterization, and enhanced mobilities in field-effect transistors with electrodes modified by thiol-based self-assembled monolayers	Polymer,2017, 112, 180-188	史柯利

215	Isoindigo-Based Polymers with Small Effective Masses for High-Mobility Ambipolar Field-Effect Transistors	Advanced materials, 36, 1702115, 2017	杨杰、赵志远
216	Isolated Single Iron Atoms Anchored on N-Doped Porous Carbon as an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 6937-6941	Chen Yuanjun
217	Isolation of Single Pt Atom in Silver Cluster: Forming Highly Efficient Silver-based Cocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution	Chem. Commun.,2017, 53, 9402-9405	杜旭雷
218	LargemagnetocaloricandmagnetoresistanceeffectsinmetamagneticSm0.55(Sr0.5Ca0.5)0.45MnO3manganite	Ceramics International,43, 7870 – 7874, 2017	周卫平
219	Lattice-Confined Sn (IV/II) Stabilizing Raft-Like Pt Clusters: High Selectivity and Durability in Propane Dehydrogenation	ACS Catalysis,2017, 7, 6973-6978	朱彦儒
220	LayeredCrystalStructure,Color-TunablePhotoluminescence,andExcellentThermalStabilityofMgIn2P4O14Phosphate-BasedPhosphors	Inorg. Chem.,2017, 56 (21), 12902-12913.	张静
221	Layered-Double-Hydroxide Nanosheets as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts for Dinitrogen Fixation	Advanced Materials,2017, 29, 1703828	Yufei Zhao
222	Local electronic structure analysis of Zn-doped BiFeO3 powders by X-ray absorption fine structure spectroscopy	J. Alloys & Compounds,2017, 710, 843-849 710,	Turghunjan Gholam
223	Local inhomogeneous structural origin of giant magnetostriction in Fe-Ga alloys	Journal of Alloys and Compounds,725, 2017, 14-22	Yubin Ke
224	Local structural evolutions of CuO/ZnO/Al2O3 catalyst for methanol synthesis under operando conditions studied by in situ quick X-ray absorption spectroscopy	Nuclear Science and Techniques,2017, 28: 21	Sun Xue-Ping
225	Local structure and magnetic properties of Fe-doped SnO2 films	Journal of Alloys and Compounds,698 (2017) 863-867	Yuting Fu
226	Local structure of Cu2 + in Cu-doped hexagonal turbostratic birnessite and Cu2 + stability under acid treatment	Chemical Geology,2017, 466, 512-523	秦张杰
227	Lowering the Onset Potential of Fe2TiO5/Fe2O3 Photoanodes by Interface Structures: F- and Rh-Based Treatments	ACS Catal. ,2017, 7 (6), 4062 - 4069	邓久军

228	Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts	Nature,2017, 544, 80 - 83	林丽利
229	Luminescence properties and site occupancy of Ce3+ in Ba2SiO4: a combined experimental and ab initio study [†]	RSC Adv,2017, 7, 25685 - 25693	Litian Lin
230	Manganese-Based Layered Double Hydroxide Nanoparticles as a T1-MRI Contrast Agent with Ultrasensitive pH Response and High Relaxivity	Advanced Materials,2017, 29, 1700373	Li Bei
231	Manipulation of anisotropic magnetoresistance and domain configuration in Co/PMN-PT (011) multiferroic heterostructures by electric field	APPLIED PHYSICS LETTERS,111, 052401, 2017	周卫平
232	Mechanism study of sulfur fertilization mediating copper translocation and biotransformation in rice (Oryza sativa L.) plants	Environmental Pollution,226, 426-434, 2017	Sun Lijuan
233	Mechanisms of arsenic-containing pyrite oxidation by aqueous arsenate under anoxic conditions	Geochimica et Cosmochimica Acta,2017, 217, 306-319	邱国红
234	Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr)oxides	Geochimica et Cosmochimica Acta,2017, 211, 79-96	Lan Shuai
235	Mechanisms ofSynergisticRemoval ofLowConcentrationAs(V)bynZVI@Mg(OH)2Nanocomposite	J. Phys. Chem. C,2017, 121, 21411-21419	吴灿
236	Mechanistic insights in to the shear effects on isotactic polypropylene crystallization containing β -nucleating agent	Chinese Journal of PolymerScience,2017,35(5):672-680	Bao-jing Luo
237	Mechanistic Origin of Enchanced CO Catalystic Oxidation over Co3O4/LaCoO3 at lower Temperature	ChemCatChem,2017,(9) 3102-3106	刘淑杰
238	MesoporousSiO2/VO2double-layerthermochromiccoatingwithimprovedvisibletransmittance for smart window	Solar Energy Materials & Solar Cells,162, 134-141, 2017	Jing Zhang
239	Metal (Hydr)oxides@Polymer Core-Shell Strategy to Metal Single-Atom Materials	J. Am. Chem. Soc.,2017, 139, 10976–10979	Maolin Zhang, Yang-Gang Wang, Wenxing Chen
240	Metallofullerenol inhibits cellular iron uptake by inducing transferrin tetramerization	Chemistry - An Asian Journal,2017, 12, 2646 - 2651	李金霞,邢雪 青

241	Metal-Organic-Framework-DerivedFe-N/CElectrocatalyst with FiveCoordinatedFe-Nx Sitesfor Advanced Oxygen Reduction in Acid Media	ACS Catalysis,7, 1655 (2017)	Qingxue Lai
242	Mg and K dual-decorated Fe-on-reduced graphene oxide for selective catalyzing CO hydrogenation to light olefins with mitigated CO2 emission and enhanced activity	Applied Catalysis B: Environmental,204, 475-485, 2017	Cheng Yi
243	Microbial reduction of uranium (VI) by Bacillus sp. dwc-2: A macroscopic and spectroscopic study	Journal of Environmental Sciences,2017, 53, 9-15	Li Xiaolong
244	Microstructural changes of graphene/PLA/PBC nanofibers by electrospinning during tensile tests	Chinese Physics Letters,2017, 34(3): 036101	程伟东
245	Microstructure engineering of polymer semiconductor thin films for high-performance field-effect transistors using a bi-component processing solution	J. Mater. Chem. C,2017, 5, 3568-3578	高冬
246	Migration of 75Se(IV) in crushed Beishan granite: Effects of the iron content	Journal of Hazardous Materials,2017, 324, 564 - 572	Jiangang He
247	Mo6+ activated multimetal oxygen-evolving catalysts	Chem. Sci.,2017, 8, 3484-3488	刘鹏飞
248	Molybdenum disulfide and Au ultrasmall nanohybrids as highly active electrocatalysts for hydrogen evolution reaction	J. Mater. Chem. A,2017, 5, 4122-4128	张瑾轩
249	Monodisperse NaxY(OH)yF3+x-y Mesocrystals with Tunable Morphology and Chemical Composition: pH-Mediated Ion-Exchange	Cryst. Growth Des,2017, 17, 711–718	Jiao Wang
250	Morphology-controllable synthesis, electronic structure and multicolortunable luminescence properties of multifunctional ScPO4 based nano/micro-phosphor	Chemical Engineering Journal,312 (2017) 204 - 219	Lili Han
251	Multifunctional thermoresponsive designer peptide hydrogels	Acta Biomaterialia ,47 (2017) 40 - 49	Luis M. De Leon-Rodrigu ez
252	N-(4-吡啶甲基)-L-丝氨酸铜配合物的合成、晶体 结构和磁性	JournalofSyntheticCrystals,2017,46(3):427-432	李艳红
253	Nanofabrication and characterization of high-line-density x-ray transmission gratings x-ray transmission gratings	J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS,2017, 16(3), 034503 16(3),	朱效立

201 Beijing	フーモール 同 ア 福 別 炭 直 モ 11 Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report		
254	Nanofence Stabilized Platinum Nanoparticles Catalyst via Facet-Selective Atomic Layer Deposition	Small,2017, 13, 1700648	曹坤
255	Nanoparticulate Pt on mesoporous SBA-15 doped with extremely low amount of W as a highly selective catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol	Green Chem.,2017, 19, 2174-2183	Fan Yiqiu
256	Nanopillars on Unpolished Substrates and Their Application in Large-Area Solar Cells	,2017, 17:2012-2018	刘静
257	Nanoscale TiO2 membrane coating spinel LiNi0.5Mn1.5O4 cathode material for advanced lithium-ion batteries	Journal of Alloys and Compounds,2017, 705, 413-419	陶石
258	Nasal delivery of nanoliposome-encapsulated ferric ammonium citrate can increase the iron content of rat brain	JOURNAL OF NANOBIOTECHNOLOGY, 2017, 15, 42	Guo, Xueling
259	Negative Linear Compressibility Due to Layer Sliding in a Layered Metal-Organic Framework.	The Journal of Physical Chemistry Letters,2017, 8, 1436-1441	曾庆鑫
260	Nematic liquid crystal materials as a morphology regulator for ternary small molecule solar cells with power conversion efficiency exceeding 10%	Journal of Materials Chemistry A,5, 3589 - 3598, 2017	张苗
261	Ni2P(O)/Fe2P(O) Interface Can Boost Oxygen Evolution Electrocatalysis	ACS Energy Lett.,2017, 2 (10), 2257 - 2263	刘鹏飞
262	N-Monomethylation of amines using paraformaldehyde and H 2	Chemial Communications,2017, 53, 55425545	王红丽
263	Noise analysis of grating-based x-ray differential phase-contrast	Chin. Phys. B,2017,26(4),4040602	Wali Faiz
264	Nonfullerene acceptor with strong near-infrared absorption for polymer solar cells	Dyes and Pigments,2017, 137, 553-559	李腾飞
265	Novel benzo[c][1,2,5]oxadiazole-naphthalenediimide based copolymer for high-performance air-stable n-type field-effect transistors exhibiting high electron mobility of 2.43 cm2 V-1 s-1	Journal of Materials Chemistry C, 5, 2892, 2017	赵志远
266	Novelvinylene-bridgeddonor-acceptorcopolymers:Synthesis, characterization, propertiesand effect of cyano substitution	Mater. Chem. Front.,2017, 1, 2103-2110	魏聪源

267	O3 fast and simple treatment-enhanced p-doped in Spiro-MeOTAD for CH3NH3I vapor-assisted processed CH3NH3PbI3 perovskite solar cells	Chinese Physics B,2017, 26, 068803	En-Dong Jia;Xi Lou
268	One-pot homopolymerization of thiophene-fused isoindigo for ambient-stable ambipolar organic field-effect transistors	RSC Advances, 7, 25009, 2017	张焕瑞、赵志 远
269	One-pot synthesis of MoSe2 hetero-dimensional hybrid self-assembled by nanodots and nanosheets for electrocatalytic hydrogen evolution and photothermal therapy	Nano Research,2017, 10, 2667 - 2682	Mao Baoguang
270	Online monitoring the detector calibration process at a synchrotron X-ray source	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment,2017, 874, 1-4	李华鹏
271	Optical quality tetragonal phase single-crystal fiber of potassium dihydrogen phosphate with efficient second-harmonic generation	CrystEngComm,19(5),767,2 017	任燕
272	Ordered Superparticles with an Enhanced Photoelectric Effect by Sub-Nanometer Interparticle Distance	Adv. Funct. Mater.,2017, 27, 1701982	Dan Luo
273	Out-of-plane easy-axis in thin films of diluted magnetic semiconductor Ba1-xKx(Zn1-yMny)2As2	AIP Advances ,7, 045017, 2017	R.Wang
274	Oxide nanotraps-anchored Pt nanoparticles with high activity and sintering resistance via area-selective atomic layer deposition	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 1648	刘潇
275	Oxidizing, trapping and releasing NOx over model manganese oxides in alternative lean-burn/fuel-rich atmospheres at low temperatures	Catalysis Today,2017, 297: 27-35	郭丽红
276	Oxygen-Containing Amorphous Cobalt Sulfide Porous Nanocubes as High-Activity Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in an Alkaline/Neutral Medium	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 4858-4861	Cai Pingwei
277	PerformanceandMechanismofUraniumAdsorptionfromSeawatertoPoly(dopamine)-Inspired Sorbents	Environ. Sci. Technol.,2017, 51 (8), 4606 - 4614	Wu Fengcheng
278	Perovskite solar cells with a DMSO-treated PEDOT:PSS hole transport layer exhibit higher photovoltaic performance and enhanced durability	Nanoscale,2017, 9, 4236-4243	Di Huang

Dolling Symphystyce	Dediction Facility	2017 Annual Danaut
Dering Synchrouron	Naulauoli raciiity	2017 Annual Report

279	Perspective on Structural Evolution and Relations with Thermophysical Properties of Metallic Liquids	Advanced Materials,2017, 29 1703136	王晓东
280	Phase behaviors of a binary lipid system containing long- and short-chain phosphatidylcholines	RSC Advances,2017, 7(10): 5715 - 5724	Sun HY
281	Photodetectors for weak-signal detection fabricated from ZnO:(Li,N) films	AppliedSurfaceScience,412, 554 (2017)	G.H. He
282	Photoinduced coherent acoustic phonon dynamics inside Mott insulator Sr2IrO4 films observed by femtosecond X-ray pulses	APPLIED PHYSICS LETTERS ,2017, 110, 151904 151904	Bing-Bing Zhang,
283	Photo-induced cytotoxicity, photo-controlled nitric oxide release and DNA/human serum albumin binding of three water-soluble nitrosylruthenium complexes	Polyhedron,2017, 137,157-164	许立群
284	Phytotoxicity, uptake and transformation of nano-CeO2 in sand cultured romaine lettuce	Environmental Pollution,220, B, 1400-1408, 2017	张鹏
285	Plausibility of potassium ion-exchanged ZSM-5 as soot combustion catalysts	Scientific Reports,2017, 7, 3300	吕晨曦
286	Point defects and magnetic properties of neutron irradiated MgO single crystal	AIP Advances,2017, 7, 056413	曹梦雄
287	Polymorphism of a hexadecane – heptadecane binary system in nanopores	RSC Advan,2017, 7, 10737-10747	随健
288	Polytriazole polyether elastomers with widely tunable mechanical properties: The role of network structure and crystallization behavior	J. APPL. POLYM. SCI.,2017, 134, 45298~453006 134,	Yecheng Zou
289	Precision Synthesis and Distinct Assembly of Double-Chain Giant	Macromolecules,2017, 50, 3943–3953	王晓曼/邵宇
290	Preparation, microstructure and magnetic properties of Sm(Co,Hf)7/Co nanocomposite particles by polyol method	Physica B,506 (2017) 138 - 144	Shao-Jing Bu
291	Pressure Tuning Dual Fluorescence of 4-(N, N-Dimethylamino) Benzonitrile	The Journal of Physical Chemistry C,2017, 121, 4909-4916	代宇翔
292	Pressure-InducedEmissionEnhancementofCarbazole:TheRestrictionofIntramolecularVibration </td <td>The Journal of Physical Chemistry Letters,2017, 8, 4191-4196</td> <td>古雅荣</td>	The Journal of Physical Chemistry Letters,2017, 8, 4191-4196	古雅荣
293	Pressure-Induced Structural and Optical Properties of Inorganic Halide Perovskite CsPbBr3	The Journal of Physical Chemistry Letters,2017, 8, 3752-3758	张龙

294	Pressure-induced structural transitions of a roomtemperatureionicliquid—1-ethyl-3-methylimidazolium chloride	The Journal of Chemical Physics, 146, 094502 (2017)	Fengjiao Chen
295	Probing Lithium Storage Mechanism of MoO2 Nanoflowers with Rich Oxygen-Vacancy Grown on Graphene Sheets	J. Phys. Chem. C,2017, 121 (29), 15589 - 15596	Zhou Yu
296	Probing the Molecular Mechanism of Human Soluble Guanylate Cyclase Activation by NO in vitro and in vivo	Scientific Reports,2017, 7: 43112	潘洁
297	Promoted Synergic Catalysis between Metal Ni and Acid – Base Sites toward Oxidant-Free Dehydrogenation of Alcohols	ACS Catalysis ,2017, 7 (4), 2735 - 2743	陈浩
298	PromotingActiveSpeciesGenerationbyElectrochemicalActivationinAlkalineMediaforEfficientElectrocatalyticOxygenEvolutioninNeutralMediaImage: SpeciesImage: SpeciesImage: Species	Nano Letters,2017, 17, 578-583	徐坤,程晗
299	PtxNi10-xO nanoparticles supported on N-doped graphene oxide with a synergetic effect for highly efficient hydrolysis of ammonia borane	Catal. Sci. Technol., 2017,7, 5135-5142	赵斌华 冯坤
300	Quantitative analysis of the PtO structure during photocatalytic water splitting by operando XAFS	J. Mater. Chem. A,2017, 5, 20631-20634	李宇航
301	Quantitative determining interface information of nano composite by synchrotron radiation small-angle X-ray scattering	Composites Part B,2017, 120, 92-96	夏旭
302	Radial X-Ray Diffraction Study of Static Strength of Tantalum to 80 GPa	Chinese Physics Letters,2017, 34:10, 106101-106105 34:10,	熊伦
303	Rapid determination of the Mn average oxidation state of Mn oxides with a novel two-step colorimetric method	Analytical Methods,2017, 9, 103-109	朱艳华
304	Rational control of the interlayer space inside two-dimensional titanium carbides for highly efficient uranium removal and imprisonment	Chem. Commun.,2017, 53, 12084-12087	Wang Lin
305	Rational Control of the Selectivity of a Ruthenium Catalyst for Hydrogenation of 4-Nitrostyrene by Strain Regulation	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 11971-11975	Mao Junjie
306	Reaction of PC61BM Film with Potassium	J. Phys. Chem. C,121, 19097 (2017)	Guang-Hua Chen
307	Reconfigurable Chiral Self-Assembly of Peptides through Control of Terminal Charges	Small,2017, 13(30): 1700999	谢燕燕,王跃 飞

308	Reconstruction of the Wet Chemical Synthesis Process: The Case of Fe5C2 Nanoparticles	J. Phys. Chem. C,2017, 121 (9), 5154 - 5160	姚思宇
309	Redox sensing molecular mechanism of an iron metabolism regulatory protein FBXL5	Archives of Biochemistry and Biophysics,2017, 616, 30-39	韦姚竹
310	ReexaminingtheCrystallizationofPoly(ε-caprolactone)andIsotacticPolypropyleneunderHard Confinement:NucleationandOrientation	Macromolecules,2017, 50 (22), 9015 - 9023	Guangyu Shi
311	Regioirregular Ambipolar Naphthalenediimide-Based Alternating Polymers: Synthesis, Characterization, and Application in Field-Effect Transistors	J POLYM SCI POL CHEM,2017, 55, 3627-3635	林祖樟
312	Regulation of the performance parameters of poly(alkylthiophene)/[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester solar cells by 1,2,3,4-bis(p-methylbenzylidene) sorbitol	Organ Electron,42, 163-172, 2017	Danhui Wang
313	Relatedness between catalytic effect of activated carbon and passivation phenomenon during chalcopyrite bioleaching by mixed thermophilic Archaea culture at 65°C	Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 27(2017) 1374–1384	Ya-long MA
314	Removal Mechanisms of Phosphate by Lanthanum Hydroxide Nanorods: Investigations using EXAFS, ATR-FTIR, DFT and Surface Complexation Modeling Approaches	Water Air and Soil Pollution,2017, 228:392-403	Liping Fang
315	Reversible transition between coherently strained BiFeO3 and the metastable pseudotetragonal phase on (LaAlO3)0.3(Sr2AlTaO6)0.7 (001)	J. Appl. Phys.,121, 054102 (2017)	Z. Fu
316	Revisiting local structural changes in GeO2 glass at high pressure	J. Phys.: Condens. Matter,2017, 29, 465401	董俊才
317	Role of Atomic Interaction in Electronic Hybridization in Two-Cooperative Electron–Phonon Coupling and	ACS Nano,2017, 11, 3553–3559	Yundan Liu
318	Role of Atomic Interaction in Electronic Hybridization in Two-Dimensional Ag2Ge Nanosheets	J. Phys. Chem. C,2017, 121 (31), 16754 - 16760	Yundan Liu
319	Role of chelant on Cu distribution and speciation in Lolium multiflorum by synchrotron techniques	The Science of the Total Environment,2017, 621:772-781	赵艳萍

320	Room-Temperature Ferromagnetic Enhancement and Crossover of Negative to Positive Magnetoresistance in N-Doped In2O3 Films	J. Phys. Chem. C,2017, 121, 47, 26499-26506	Luhang Shen
321	Ru-Zn/ZrO2 催化剂在苯部分加氢反应中的孔径 效应	ACTA CHIMICA SINICA, 2017, 75, 321—328	Zhou, Gongbing
322	Rylene Diimide and Dithienocyanovinylene Copolymers for Polymer Solar Cells	Chinese Journal of PolymerScience,2017,35230-238	代水星
323	Selenium speciation in seleniferous agricultural soils under different cropping systems using sequential extraction and X-ray absorption spectroscopy	Environmental Pollution, 2017, 225, 361-369	Qin Hai-Bo
324	Self-Assembled Framework Enhances Electronic Communication of Ultrasmall-Sized Nanoparticles for Exceptional Solar Hydrogen Evolution	J. Am. Chem. Soc.,2017, 139 (13), 4789 - 4796	Li Xu-Bing
325	Self-Assembly of lanthanide (III) coordination polymers from a bifunctional 2-(pyridin-2-yl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate ligand with the assistance of oxalate: syntheses, structures, luminescence, and magnetic properties	CrystEngComm,2017, 19, 1953-1964	iyang Zhang
326	Self-assembly, AIEE and mechanochromic properties of amphiphilic a-cyanostilbene derivatives	Tetrahedron ,2017, 73, 5253-5259	Yanming Ren
327	Self-powered sensitive and stable UV-visible photodetector based on GdNiO3/Nb-doped SrTiO3 heterojunctions	Appl. Phys. Lett. ,110, 043504 (2017)	Le Wang
328	Self-selection mechanism of Fabry-Pérot micro/nanoscale wire cavity for single-mode lasing	Optics Express,25, 21025-21036, 2017	Yue Yang
329	Shape effect-induced spiral superstructures in a self-assembled achiral disc-bent core amphiphile	Chemical Communications,2017, 53, 11794-11797	顾克骅
330	Shape-dependent ordering of gold nanocrystals into large-scale superlattices	nature communications,2017, 8, 14038	Jianxiao Gong
331	Signal-to-noise ratio comparison of angular signal radiography and phase stepping method	Chin. Phys. B, 2017,26(12),120601	Wali Faiz
332	Simultaneously Enhanced Efficiency and Stability of Polymer Solar Cells by Employing Solvent Additive and Upside-down Drying Method	ACS Applied Materials & Interfaces,9, 8863 (2017)	Qianqian Sun

333	Single Ni sites distributed on N-doped carbon for selective hydrogenation of acetylene	Chem. Commun.,2017, 53, 11568-11571	Dai Xinyao
334	Single Silver Adatoms on Nanostructured Manganese Oxide Surfaces: Boosting Oxygen Activation for Benzene Abatement	Environmental Science & Technology,51, 2304 (2017)	Yaxin Chen
335	Single-Atom to Single-Atom Grafting of Pt1 onto Fe-N4 Center: Pt1@Fe-N-C Multifunctional Electrocatalyst with Significantly Enhanced Properties	Advanced Energy Materials,2017, 1701345	Zeng Xiaojun
336	Single-Site Active Cobalt-Based Photocatalyst with a Long Carrier Lifetime for Spontaneous Overall Water Splitting	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 9312-9317	刘炜
337	Site occupation and photoluminescence properties of Ce3b in Sr4Ca4La2 (PO4)6O2: Experiments and ab initio calculations	Optical Materials,66 (2017) 1-7	Rongfu Zhou
338	Sodium Rivals Silver as Single-Atom Active Centers for Catalyzing Abatement of Formaldehyde	Environmental Science & Technology,2017, 51(12):7084-7090	Yaxin Chen
339	SolidPolymerElectrolyteswithExcellentHigh-TemperaturePropertiesBasedonBrushBlock CopolymersHaving Rigid Side Chains	ACS Applied Materials & Interfaces,2017, 9,6130-6137	平静
340	Solid-solidphasetransitionof(1-C14H29NH3)2ZnCl4 in nanopores of silica gelfor thermal energy storage	Chinese Chemical Letters,2017, 28, 49 - 54	李其峰
341	Solid - solid phase transition of tris(hydroxymethyl)aminomethane in nanopores of silica gel and porous glass for thermal energy storage	J Therm Anal Calorim,2017, 129, 957-964	翟民
342	Solvent-Dependent Synthesis of Porous Anionic Uranyl – Organic Frameworks Featuring a Highly Symmetrical (3,4)-Connected ctn or bor Topology for Selective Dye Adsorption	Chemistry - A European Journal,2017, 23, 529-532	胡孔球
343	Speciation and Transformation of Sulfur in Freshwater Sediments: a Case Study in Southwest China	tribology international,2017, 115, 212-221	Wang Jingfu
344	Spectral insights into the transformation and distribution of CdSe quantum dots in microorganisms during food-chain transport	scientific report,2017, 7, 4370	田立娇

345	Spectroscopic and DFT study on the species and local structure of arsenate incorporated in gypsum lattice	Chemical Geology,2017, 460, 46-53	王少峰
346	Spring-like motion caused large anisotropic thermal expansion in nonporous $M(eim)2$ (M = Zn, Cd)	Phys. Chem. Chem. Phys.,2017, 19, 24436-24439	刘占宁
347	Strength and equation of state of molybdenum triboride under 80 GPa pressure, using radial X-ray diffraction	High Pressure Research,2017, 37:3, 334-344 37:3,	熊伦
348	Stretching Temperature Dependency of Fibrillation Process in Isotactic Polypropylene	The Journal of Physical Chemistry B,2017, 121, 6969-6978	卢影
349	Strong Surface Hydrophilicity in Co-Based Electrocatalysts for Water Oxidation.	ACS Appl. Mater. Interfaces,2017, 9(32):26867-26873	Tang Fumin
350	Structural and conformational properties of 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate under high pressure	JournalofMolecularStructure,1137(2017)610-614	LiuchengChen
351	Structural and SAXS analysis of Tle5 - Tli5 complex reveals a novel inhibition mechanism of H2-T6SS in Pseudomonas aeruginosa	Protein Science,2017, 26: 2083—2091	杨肖云
352	structural biology of the arterivirus nsp11 endoribonucleases	Journal of Virology,2017, 91: e01309-16	Manfeng Zhang
353	Structural complexity induced by topology change in hybrids consisting of hexa-perihexabenzocoronene and polyhedral oligomeric silsesquioxane	Chemical Communications,2017, 53,8679-8682	张梦瑶
354	Structural Evolution of Flower Defects and Effects on the Electronic Structures of Epitaxial Graphene	J. Phys. Chem. C,121, 15282 (2017)	Yufeng Cui
355	Structural evolution of fluorinated graphene upon molten-alkali treatment probed by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy	Applied Surface Science,404 (2017): 1 - 6	梁先庆
356	Structural insights into the binding of buckwheat glutaredoxin with GSH and regulation of its catalytic activity	Journal of Inorganic Biochemistry,2017, 173,21-27	张新禹
357	Structural signature in Au-based amorphous alloys	Acta Mater.,140, 31-38, 2017	Salman AliKhan
358	Structure and luminescence properties of single crystal scintillator (Gd0.9Lu0.1)2Si2O7:0.1%Ce	Physica B,527 (2017) 21 - 23	He Feng

359	Structure and magnetism of Fe-26Cr-12Co-1Si ribbon magnets	Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2017, 424, 76-83	Xin Wu
360	Structure and spectroscopic study of aqueous Fe(III)-As(V) complexes using UV - Vis, XAS and DFT-TDDFT	Chemosphere,182, 595-604, 2017	Chai Liyuan
361	Structure determination of the high-pressure phases of topological insulator Bi2Se3 using experiments and calculations	J. Appl. Phy. ,2017, 121, 225902	程虎
362	Structure difference of sorbitol derivatives influences the crystallization and performance of P3OT/PCBM organic photovoltaic solar cells	Organ Electron,46, 158-165, 2017	Danhui Wang
363	Structure evolution of aluminosilicate sol and its structure-directing effect on synthesis of Y zeolite	Journal of Applied Crystallo graphy,2017, 50, 231-239	赵晓萌
364	Studies on strain relaxation of La0.5Ba0.5MnO3 film by normal and grazing incidence X-ray diffraction	Appl. Phys. A,123:206, 2017	Haiou Wang
365	Supramolecular Host - Guest Inclusion for Distinguishing Cucurbit[7]uril-Based Pseudorotaxanes from Small-Molecule Ligands in Coordination Assembly with a Uranyl Center	Chemistry - A European Journal,2017, 23,13995-14003	梅雷
366	Surface analysis of tribofilm formed by phosphorus-nitrogen (P-N) ionic liquid in synthetic ester and water-based emulsion	Tribology International,2017, 115, 212-221	郑甘霖
367	Switching Between Giant Positive and NegativeThermal Expansions of a YFe (CN)Prussian Blue Analogue Induced by Guest Species	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 9023-9028	高其龙
368	Switching chirality in the assemblies of bio-based amphiphiles solely by varying their alkyl chain length	Chemical Communications,2017, 53, 2162-6165	张裴
369	Synchrotron radiation X-ray powder diffraction techniques applied in hydrogen storage materials - A review	PROGRESS IN NATURAL SCIENCE-MATERIALS INTERNATIONAL,2017, 27, 72-79	Cheng Honghui
370	Synchrotron X-ray absorption and 57Fe Mössbauer spectroscopy studies of electronic structure of cobalt-doped SmFeAsO superconductors	Materials Letters,2017, 186 :158-160	W.B.Zuo
371	Synergetic Enhancement of Light Harvesting and Charge Separation over Surface-Disorder-Engineered TiO2 Photonic Crystals	Chem,2017, 2: 877-892	蔡金孟

372	Synergetic enhancement of plasmonic hot-electron injection in Au cluster-nanoparticle/C3N4 for photocatalytic hydrogen evolution	J. Mater. Chem. A,2017, 5, 19649-19655	Cheng Weiren
373	Synergistic effect between organic borate esters and phosphorus-based additives on tribological performances as lubricant additives in mineral oil	Journal of Engineering Tribology,2017, 231(8), 1030 - 1040	伏喜胜
374	Syntheses, Crystal Structures and Luminescence Properties of Two Cu4I4 Coordination Polymers Based on 3,5-Dialkyl-1,2,4-triazole	Chinese Journal of InorganicChemstry,2017,33(9),1697-1704	YAN Juan-Zhi
375	Synthesis and self-assembly of bent core polycatenar mesogens with binding selectivity to Hg2+ [†]	NewJ.Chem.,,2017, 41, 8443	Huifang Cheng
376	Synthesis and self-assembly of photoresponsive and luminescent polycatenar liquid crystals incorporating an azobenzene unit interconnecting two 1,3,4-thiadiazoles [†]	NewJ. Chem., ,2017, 41, 2004	Xiongwei Peng,
377	Synthesis, Crystal Structure and PTPs Inhibition of a Zinc(II) Complex with N-(4-hydroxy- benzyl)-L-serine	Chinese Journal of StructuralChemistry,2017,36(2):316-313	LI Yan-Hong
378	Synthesis, liquid-crystalline, photophysical and chemosensor properties of oxadiazole/thiadiazole-based amphiphiles with glycerol groups	Journal of Molecular Liquids,2017, 244, 360 - 367	Yulong Xiao
379	Systematic study of the crystallization process of CrAPO-5 using in situ high resolution X-ray diffraction	RSC ADVANCES,2017, 7, 22964-22973	Sheng,Pei
380	TATA BoxInsertionProvidesaSelectionMechanismUnderpinningAdaptationstoFeDeficiency	Plant Physiology,2017, 173, 715 - 727,	Meiling Zhang
381	Temperature dependence of Cu – Al spinel formation and its catalytic performance in methanol steam reforming	Catalysis Science & Technology,2017, 7, 5069-5078	刘雅杰
382	Temperature dependence of interfacial thickness and conductivity of SIO2/LDPE composite films	European Polymer Journal,2017, 89, 119 - 128	姚磊
383	Temperature dependence of tensile behavior in poly(butylene terephthalate) with different crystallinity	Materials & Design,2017, 129: 143-150	Wenyang Zhang
384	Temperature-dependent structure evolution in liquid gallium	Acta Mater.,2017, 128, 304	L.H. Xiong

385	Ternary Ni – Co – P nanoparticles as noble-metal-free catalysts to boost the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane	Energy & Environ. Sci.,2017, 10, 1770-1776	侯春朝
386	Ternary small molecule solar cells exhibiting power conversion efficiency of 10.3%	Nano Energy,39, 571-581, 2017	张苗
387	The Brill transition in polyether-b-amide segmented copolymers and composition dependence	European Polymer Journal ,93 (2017) 334 - 346	Ping Zhu,
388	The double influence mechanisms of pH to the arsenic removal by nano zero valent iron: electrostatic interactions and the corrosion of Fe0	Environ. Sci.: Nano,2017, 4, 1544-1552	吴灿
389	The effect of manganese vacancy in birnessite-type MnO2 on room-temperature oxidation of formaldehyde in air	AppliedCatalysisB:Environmental,204, 147-155,2017	王金龙
390	The effect of Sn codoping on the local Co structural environments of (In0.95-xSnxCo0.05)2O3 thin films using x-ray absorption spectroscopy	Vacuum,139 (2017) 122-126	Fei Pan
391	The effect of Sr2+ on luminescence of Ce3+-doped (Ca,Sr)2Al2SiO7	Inorganic Chemistry,2017, 56, 12476-12484	Litian Lin
392	The effects of SQ additive on charge carrier transport and recombination in PCDTBT:PC71BM based ternary organic solar cells	Synthetic Metals,234, 125-131, 2017	Youqin Zhu
393	The Influence of Backwater Al3+ on Diaspore Bauxite Flotation	Minerals,2017, 7(10), 195	房朝军
394	The mechanism for the formation of OH radicals in condensed-phase water under ultraviolet irradiation	Phys.Chem.Chem.Phys,2017 , 19, 21453	Fan Jin
395	The monolithic transition metal oxide crossed nanosheets used for diesel soot combustion under gravitational contact mode	Applied Surface Science,406: 245-253, 2017	曹春梅
396	The origin of enhanced photocatalytic activities of hydrogenated TiO2 nanoparticles [†]	Dalton Trans.,2017, 46, 10694 - 10699	Liu Yani
397	The speciation, leachability and bioaccessibility of Cu and Zn in animal manure-derived biochar: effect of feedstock and pyrolysis temperature	Frontiers of Environmental Science & Engineering,2017, 11:5	Lin Qi
398	Theory-driven design of high-valence metal sites for water oxidation confirmed using in situ soft X-ray absorption	Nature Chemistry,10(2):.2886, 2017	Xueli Zheng

399	Thermal properties of nano-sized polyethylene glycol confined in silica gels for latent heat storage	Thermochimica Acta,2017, 655, 211-218	田方
400	Thermal stability of anatase TiO2 aerogels	Surface and interface analysis,49 (2017) 173 - 176	赵乐乐
401	Thermoelastic properties of grossular-andradite solid solution at high pressures and temperatures	Physics and Chemistry of Minerals,2017, 44, 137	范大伟
402	Three-Dimensional Hierarchical Architectures Derived from Surface-Mounted Metal – Organic Framework Membranes for Enhanced Electrocatalysis	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 13781 - 13785	Jia Gan
403	Time-resolved XAFS measurement using quick-scanning techniques at BSRF	J. Synchrotron Rad. ,2017, 24, 674-678	储胜启
404	TiO2 - x-Modified Ni Nanocatalyst with Tunable Metal - Support Interaction for Water - Gas Shift Reaction	ACS Catalysis ,2017, 7 (11), 7600 - 7609	徐明
405	Topotactic reduction of layered double hydroxides for atomically thick two-dimensional non-noble-metal alloy	Nano Research ,2017,10, 2988 - 2997	李鹏松
406	Tracking the FeIV(O) intermediate and O-O bond formation of a nonheme iron catalyst for water oxidation	Chemical Communications,2017, 53, 9063	杨冰
407	Transformation of CuO Nanoparticles in the Aquatic Environment: Influence of pH, Electrolytes and Natural Organic Matter	Nanomaterials,2017, 7(10), 326	彭程
408	Transformation of iron in pure culture process of extremely acidophilic microorganisms	Trans. Nonferrous Met. Soc. China,2017, 27, 1150–1155	方京华
409	Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition	AppliedCatalysisB:Environmental,2017,201,503-510	马金珠
410	Transport and magnetic properties of amorphous SiC/Cu ultrathin multilayer films	J. Vac. Sci. Technol. A ,35(4), 041505 (2017)	Ning Sun
411	Tribological properties and surface interaction of novel water-soluble ionic liquid in water-glycol	Tribology International,2017, 116, 440-448	郑甘霖

	Trichalcogenasumanene ortho-Quinones: Synthesis,	Angewandte Chemie	
412	Properties, and Transformation into Various	International Edition,2017,	Yantao Sun
	Heteropolycycles	56, 13470 - 13474	
	Tris(S,S-dioxide)-trithiasumanene: strong	Chemical	
413	fluorescence and cocrystal with	Communication,2017, 53,	Xueqing Hou
	1,2,6,7,10,11-hexabutoxytriphenylene	1546 - 1549	
	Tumor-induced disorder of iron metabolism in	Journal of International	
414	major organs: a new insight from chemical	Medical Research,2017,	Rujie,Chen
	speciation of iron	46(1):70-78	
	Tuning carrier transport properties of		
415	thienoisoindigo-based copolymers by loading	Polymer 2017 132 12-22	张卫锋
	fluorine atoms onto the diarylethylene-based	1 01 1101,2017, 102, 12 22	JN /+
	electron-donating units		
	Tuning Frontier Orbital Energetics of	Adv. Electron. Mater. 2017.	
416	Azaisoindigo-Based Polymeric Semiconductors to	3, 1700078	黄剑耀
	Enhance the Charge Transport Properties	, 	
417	Tuning the Reversibility of Oxygen Redox in	Chem. Mater., 2017, 29 (7),	I . D.
41/	Lithium-Rich Layered Oxides	2811 - 2818	L1 B1a0
	Tuning the Selectivity of Catalytic Carbon Diovide		
418	Hydrogenation over Iridium/Cerium Oxide	Angew. Chem. Int.	李思伟
110	Catalysts with a Strong Metal – Support Interaction	Ed.,2017,129,10901-10905	
	Two (5, 5)-connected isomeric frameworks as		
419	highly selective and sensitive photoluminescent	CrystEngComm,2017, 19,	戴岳
	probes of nitroaromatics	2786 - 2794.	
		ACS Appl. Mater.	
420	Ultrathin LiCoO2 Nanosheets: An Efficient	Interfaces,2017, 9 (8), 7100	Wang
	Water-Oxidation Catalyst	- 7107	Jianghao
	Illtra-violet to visible quantum cutting in $VPO4$.	Materials Discovery 7 (2017)	SK
421	Gd3+ Th3+phosphoryia down conversion	15 - 20	Omanwar
		15 20	Omanwar,
	Uncoordinated Amine Groups of Metal - Organic		
422	Frameworks to Anchor Single Ru Sites as	J. Am. Chem. Soc.,2017, 139	Wang Xin
	Chemoselective Catalysts toward the	(28), 9419 - 9422	C
	Hydrogenation of Quinoline		
	Understanding Structure-Dependent Catalytic	ACS Catalysis ,2017, 7,	
423	Performance of Nickel Selenides for	310-315	徐坤,亅辉
	Electrochemical Water Oxidation	Y 1 0 Y 1 0	
	Uniformly-distributed Sb nanoparticles in ionic	Journal of Materials	ンケビー
424	liquid-derived nitrogen-enriched carbon for highly	Chemistry A,2017, 5, 13411	计欣
	reversible sodium storage	- 13420	

425	Unraveling sorption of lead in aqueous solutions by chemically modified biochar derived from coconut fiber: A microscopic and spectroscopic investigation	Science of The Total Environment,2017, 576, 766-774	Wu Weidong
426	Versatile Synthesis of Luminescent Tetradentate Cyclometalated Alkynylgold(III) Complexes and Their Application in Solution-Processable Organic Light-Emitting Devices	Angew. Chem. Int. Ed.,2017, 56, 302 - 305	Ben Yiu-Wing Wong
427	Vertical 1T-MoS2 nanosheets with expanded interlayer spacing edged on a graphene frame for high rate lithium-ion batteries	Nanoscale,2017, 9, 6975-6983	Xiang Ting
428	Vinylidenedithiophenmethyleneoxindole-based donor-acceptor copolymers with 1D and 2D conjugated backbones: Synthesis, characterization, and their photovoltaic properties	Dyes and Pigments,2017, 144, 1-8	张卫锋
429	Visible quantum cutting in green emitting BaF2 : Gd3+, Tb3+ phosphors: an approach towards mercury-free lamps	St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics,3 (2017) 218 - 224	S.K. Omanwar
430	Visible quantum cutting in Tb3+ doped BaGdF5 phosphor for plasma display panel	J Mater Sci: Mater Electron,(2017) 28:2407 - 2414	S. R. Jaiswal
431	Visible-light-driven overall water splitting with a largely-enhanced efficiency over a Cu2O@ZnCr-layered double hydroxide photocatalyst	Nano Energy,2017,32,463–469	王崇
432	Visualizing the Toughening Mechanism of Nanofiller with 3D X-ray Nano-CT: Stress-Induced Phase Separation of Silica Nanofiller and Silicone Polymer Double Networks	MACROMOLECULES,201 7, 50 (18), 7249 - 7257	宋丽贤
433	VUV spectroscopic properties of rare-earth (RE3) ¹ / ₄ Sm3b, Eu3b, Tb3b, Dy3b) -activated layered borate Ba6Gd9B79O138	Solid State Sciences,64 (2017) 69-75	Zhi-Jun Zhang
434	VUV-UV - vis photoluminescenceofCe3b and Ce3b-Eu2b energy transferinBa2MgSi2O7	Journal of Luminescence,185(2017)251 - 257	Jing Yan
435	Water-soluble inorganic photocatalyst for overall water splitting	AppliedCatalysisB:Environmental,209, 247-252,2017	李宇航
436	Weathering behavior and metal mobility of tailings under an extremely arid climate at Jinchuan Cu-Ni sulfide deposit, Western China	Journal of Geochemical Exploration,2017, 173, 1-12	Wang Ling

437	Xylem and Phloem Based Transport of CeO2 Nanoparticles in Hydroponic Cucumber Plants	Environ. Sci. Technol.,2017, 51 (9), 5215 - 5221	马宇辉
438	X 射线相位衬度 CT 投影直线模型研究	中国体视学与图像分 析,2017,22(3),257	朱佩平
439	Zinc removal from aqueous solution using deionization pseudocapacitor with high-performance nanostructured birnessite electrode	Environmental Science: Nano,2017, 4, 811 - 823	刘立虎
440	Zn(II)-selective and sensitive fluorescent chemosensor based on stericconstrains and inhibition of ESIPT	Sensors and Actuators B: Chemical,2017, 242, 1035 - 1042	Caixia Yuan
441	π -Extended Isoindigo-based Derivative: a Promising Electrondeficient Building Block for Polymer Semiconductors	ACS APPL MATER INTER,2017, 9(46):40549-40555	许龙、赵志远
442	不同配比氮素形态对添加玉米秸秆白浆土有机 碳官能团的影响	吉林大学学报,2017,5,3	王帅
443	点缺陷引起中子辐照 MgO(110)单晶的铁磁性	物理化学学报,2017,34	曹梦雄
444	负载铁生物炭对土壤-水稻系统 As 溶出特性与生物有效性的影响与机理解析	环境科学学报,2017, 37, 3158	Du Yanyan
445	基于微流控混合器的连续流动态同步辐射圆二 色谱发展	光谱学与光谱分析,37, 2110-2114,2017	汪皓
446	煤纳米孔径与分形特征的同步辐射小角散射	科学通报,2017,62, 2416-2427	赵毅鑫
447	嗜酸铁 / 硫氧化菌浸出煤矸石中硫的形态变化	煤炭学报,2017,42(05): 1304-1310	何环
448	同步辐射衍射增强 C T 应用于根管充填质量评价的实验研究	口腔医学研究,2017, 33, 3, 324-327	丛长虹
449	小角 X 射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非 均匀	物理学报,2017,66,176109	孙星
450	一款小角 X 射线散射原位测量专用简易样品加 热装置	光散射学报,2017, 29, 70-73	魏彦茹
451	异丙醇钛控制水解的小角 X 射线散射	化工学报, 2017, 68(9): 3607-3615	杜倩倩
452	用于平响应 X 光探测器的复合滤片参数优化	红外与激光工程,2017,46 (10):1017008-1017008(5)	车兴森
453	原位 XPS 分析 Al2O3 作为势垒层的 Er2O3/Si 结构	半导体技术,2017, 42, 394 (2017)	高宝龙

2017年度学术活动

第一届核共振散射国际研讨会在高能所召开

2017 年 1 月 19 至 21 日,第一届核共振散射国际研讨会(1st nuclear resonant scattering workshop in China)在中国科学院高能物理研究所召开。来自美国 ANL 国家实验室、圣母大学、华盛顿卡内基研究院,欧洲同步辐射装置 ESRF,德国电子同步加速器 DESY 和 PETRA III,日本 SPring-8,北京高压科学研究中心,北京理工大学,北京科技大学,南开大学,兰州大学,中国科学技术大学,中国科学院大学,中国科学院物理研究所、大连化学物理研究所、长春应用化学研究所、地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心、高能所等 19 个国内外研究单位和大学的 64 名专家代表参加了本次研讨会。



核共振散射方法是未来"十三五"国家重大科技基础设施建设规划项目——高能同步辐射 光源(High Energy Photon Source, HEPS)光束线站的重要实验方法之一。为了充分利用 HEPS 的优异性能,并尽最大努力满足大多数用户的需求,项目组组织召开了本次核共振散射国际研 讨会。会议邀请了国内外地球物理、超导物理、磁学研究、催化、生物化学等各应用领域和相 关同步辐射装置光束线站方面的专家,针对该实验方法进行了报告和讨论。会议议题主要包括: 1)核共振散射在地球物理、生物化学、材料科学等诸多研究领域中能够解决的重要科学问题; 2)核共振散射束线及设备研发的现状以及未来高能低发射度储存环光源上的发展(低发射度 储存环光源包括 ESRF-U, APS-U, SPring8-U,和 PETRA-IV); 3)针对束线及样晶环境为 HEPS 光源核共振散射束线提出建议; 4)在中国国内高压科学、超导材料、磁性、生物化学、催化

等领域杰出团队的研究,尤其是对核共振散射方法(包括向前散射和非弹性散射)的需求。会议 期间,与会专家代表就上述议题进行了热烈的讨论,并在会后撰写了核共振散射实验方法的科 学意义及其束线建设的相关报告,为未来 HEPS 相关束线的建设提供了良好的意见和建议。

本次研讨会得到高能所高能同步辐射光源验证装置项目、中国高等科学技术中心、中国科 学院真空物理重点实验室和中国科学院大学联合资助。

HEPS 成像线站发展战略研讨会召开

2017 年 4 月 20 日,高能同步辐射光源(HEPS)成像线站发展战略研讨会在中科院高能 所召开。会议由高能同步辐射光源验证装置(HEPS-TF)工程经理部光束线站分总体召集,来 自北京大学、中科院北京综合研究中心、顶峰多尺度研究所、中国航发航空材料研究院、上海 科技大学、南方科技大学,国家纳米中心、台湾中央研究院、美国斯坦福光源、中科院物理所、 古脊椎动物与古人类所、生物物理所、地质与地球物理研究所等十多个大学和研究所的相关专 家参加了研讨会。



高能所副所长罗小安在欢迎致辞中指出: HEPS 首期拟建设 14 条光束线站,为了更好地 根据用户需求,制定具有前瞻性和可行性的发展规划,HEPS 组织召开了系列用户研讨会,他 希望与会专家针对成像线站提出宝贵的意见和建议,为 HEPS 尽快完成设计建设、早出成果、 多出成果、出好成果奠定基础。此外,高能所研究员董宇辉还介绍了 HEPS 的科学目标、建设 方案、工作进展、首期线站等情况。

会上,10 位专家报告了材料、生物、能源和纳米等领域对 HEPS 成像线站的需求。他们 对 HEPS 成像线站的科学目标和设计建设提出了诸多有益的建设性意见和建议;倡议并一致通 过成立了"HEPS 成像技术及应用研究合作组",以便加强用户和 HEPS 成像线站的长期的深入 交流与互动,包括但不限于各领域的新进展、各领域的热点和难点问题、利用现有条件合作开 展研究等。

本次发展战略研讨会是 HEPS 计划召开的系列用户研讨会之一,对推动 HEPS 成像线站的 设计、建设、以及长远发展具有重要意义。

第一届高能光源低维结构探测分析研讨会召开

2017年4月27日至28日,第一届高能光源(HEPS)低维结构探测分析研讨会在中科院高能所召开。本次研讨会由高能同步辐射光源验证装置(HEPS-TF)工程经理部、光束线站分总体召集。会议围绕建设满足国家科技发展需求、具有前瞻性的低维材料和器件的结构表征平台展开。



高能所副所长秦庆致欢迎致辞,他指出:HEPS 是国家重大科技基础设施"十三五"规划的 优先建设项目之一,预计将于 2018 年底开工建设;作为用户设施,HEPS 需要征集相关前沿 领域用户专家的需求和建议;他希望与会专家全方位深入交流,为建设先进的、好用的高能同 步辐射光源指导方向、奠定基础。

HEPS-TF 副经理董字辉针对 HEPS 的整体设计介绍了 HEPS 的科学目标、建设方案、工作 进展、首期线站等情况。随后,围绕先进光源及其在低维材料研究中的应用这一主题,上海光 源和北京高能光源的表面界面散射光束线站负责人先后介绍了线站的设计情况,用户代表报告 了先进光源在开展薄膜与异质结原位制备、界面表征、无机功能薄膜、有机光电材料、生物相 容材料、电池、微电子器件和纳米结构等领域的科学研究工作,对将要建设的多环境低维结构 探针 (Multi-Environment Low-Dimensional Structure Probe, MELODISP)光束线站提出了各自 领域的研究需求。学术报告完成后,与会代表对多环境低维结构探针线站的科学目标、功能设

计和发展前景进行了讨论,提出了诸多建设性意见,并对一些重要的技术方案进行了讨论,明确了线站的应用目标,凝练了线站的功能和技术方案选择,对线站设计和建设达成了共识。

此次研讨会还达成了统一用户专用样品环境的接口设计、共同开发和分享样品环境技术、 与用户一起联手发展巨量数据智能分析技术等系列合作共识。

参加本次研讨会的有来自美国阿贡国家实验室先进光子源(APS)、清华大学、北京大学、 中国科技大学、北京师范大学、郑州大学、南方科技大学、西安交通大学、北京石油化工学院、 吉林大学、浙江大学、南京大学、湖南城市学院、国家纳米科学中心、中国科学院大学、中科 院北京综合研究中心、物理所、化学所、上海微系统与信息技术研究所、上海应物所、长春应 化所等国内外 20 多个大学和研究所的相关专家;此次会议是 HEPS 组织召开的系列用户研讨 会之一,是对利用高能光源的高亮度、高相干等特性研究低维材料与器件进行的第一次研讨会 议,对推动 HEPS 多环境低维结构探针线站的设计、建设以及长远发展具有重要意义。

2017 同步辐射 X 射线吸收谱学实验与数据分析讲习班举办

X 射线吸收谱学(XAFS)是同步辐射装置上用户使用最多、应用最广的实验手段之一, 但是数据分析一直是困扰用户的难题,尤其是初学者。应广大用户的迫切需求,6月6至9日, 北京同步辐射装置(BSRF)与中南大学在湖南长沙联合举办"同步辐射 X 射线吸收谱学实验 与数据分析讲习班"。

讲习班邀请了来自北京光源、合肥光源和上海光源在 XAFS 领域经验丰富的专家,他们详细地介绍了 XAFS 原理、实验、数据分析和应用等多方面内容。课堂上,学员认真学习、积极讨论,并表示本次活动为其提供了一个良好的学习和交流的平台。

此次讲习班的用户参与人数达 370 人,他们来自 84 个科研院所和大学,是历届吸收谱讲 习班中参会人数最多的一次。本次讲习班是由国家自然科学基金委员会资助和主办,中国科学 院高能物理研究所联合湖南长沙的中南大学承办。


HEPS 粉光小角散射、高能衍射/工程材料、生物大分子

微晶衍射线站用户研讨会召开

2017 年 6 月 30 日至 7 月 4 日,高能同步辐射光源(HEPS)粉光小角散射、高能衍射/工 程材料、生物大分子微晶衍射线站用户研讨会在中科院高能所召开,会议围绕三个线站的科学 目标和研究需求、实验方法和应用、设计和建设方案完善等议题展开。

高能所副所长秦庆在欢迎致辞中指出,HEPS 是国家重大科技基础设施"十三五"规划的优 先建设项目之一,项目建议书已于 6 月 26 日完成了国家发改委评审,目前正在开展可行性研 究工作,预计将于 2018 年底在怀柔开工建设,建设周期 6.5 年;HEPS 建成时将是世界上亮度 最高的同步辐射光源,首期拟建设 14 条光束线站,建设任务紧、体量大;作为用户设施,征 集相关前沿领域用户专家的需求和建议,以保证 HEPS 先进性和实用性的科学平衡;他希望与 会专家全方位深入交流,为建设先进且好用的高能光源指导方向、奠定基础。高能同步辐射光 源验证装置(HEPS-TF)工程副经理董字辉研究员及拟建光束线站设计负责人介绍了 HEPS 的 建设目标、总体进展和线站设计方案等。

会上,多位用户报告了自组装纳米材料、光电材料、地质学、工程材料、蛋白质结构、药物设计与开发等专业领域的研究需求,并对线站建设的科学目标、建设目标和发展前景提出了 建设性意见和建议,会上专家还倡议组建线站专家小组,以便加强用户和线站设计人员的长期 的深入交流与互动,并将于近期完成用户需求报告的编写。

本次研讨会是 HEPS 计划召开的系列用户研讨会之一,对推动 HEPS 首期拟建线站的设计、 建设以及长远发展具有重要意义。本次会议由 HEPS-TF 工程经理部、光束线站分总体召集, 来自中国科学技术大学、清华大学、北京大学、北京航空航天大学、北京科技大学、北京理工 大学、北京交通大学、南开大学、上海科技大学、中国农业大学、东北大学、广东工业大学、 深圳大学、延边大学、北京石油化工学院、邢台学院,钢铁研究总院、中国航发北京航空材料 研究院、中国原子能科学研究院、中国工程物理研究院材料研究所、医科院病原生物学研究所, 中科院化学所、上海应物所、上海药物所、金属所、生物物理所、国家纳米中心、国家蛋白质 科学中心、上海有机化学所、长春应化所、山西煤化所、广州生物医药与健康研究院、青藏高 原研究所等三十余所大学和研究院所的相关用户专家参加了研讨会。

2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report







2017年北京同步辐射装置用户学术年会暨专家会召开

2017 年 8 月 23 日至 25 日,2017 年北京同步辐射装置(BSRF)用户学术年会暨专家会在 贵阳召开。来自全国相关研究院所、大专院校、企业等不同领域的 58 个单位的 240 位专家和 用户代表参加了会议。



中科院高能所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:出好的科学成果是用户装置持续发展的基础;过去一年,北京、上海、合肥三个同步辐射装置的开放运行取得了很好的科学成果,而在保证已有装置运行的同时,先进光源技术研发与测试平台、高能同步辐射光源验证装置、上海光源线站工程、低能衍射极限光源预研等项目相继开工建设;希望各装置抓住机遇的同时,注重用户队伍的建设,深入了解并针对用户需求,科学地确立大科学装置的科学目标和建设目标;正视光束线站技术与世界先进水平的差距,注重光束线站的建设,加强运行管理队伍的培养,为提高科学成果产出提供技术支撑。

高能所副所长、HEPS-TF 工程经理秦庆表示: BSRF 承担并很好地完成了部分 HEPS-TF 的在线测试、验收任务,为推动 HEPS-TF 项目建设、高能同步辐射光源(HEPS)的立项提供 了很好支持,希望在不久的未来,高能所能为广大用户提供 BSRF、散裂中子源(CSNS)、HEPS 实验支撑平台。

在本次年会中,BSRF、上海光源、合肥光源分别报告了装置的的运行和开放共享情况, 陈和生院士介绍了 CSNS 的进展情况,董宇辉研究员介绍了 HEPS-TF、HEPS 的进展情况。7 位用户专家分别就材料、古生物、高压等领域的研究进展作大会邀请报告。此外,本次年会还 有 30 个分组报告以及 39 份展贴报告,研究领域覆盖能源、环境、材料、纳米、物理、化学、 生物、线站技术等众多领域,充分介绍了 BSRF 对于前沿基础科学和应用科学研究的重要支撑 2017 年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

作用。根据专家评议投票,大会评选出6篇优秀展贴报告。

在 BSRF 专业委员会和用户委员会会议上,与会专家们不仅对 13 个重点课题申请报告进 行了评审,还评议讨论了 BSRF 的开放运行、发展方向和 HEPS 的立项工作,他们建议:考虑 BSRF 与 HEPS 的衔接、用户需求等因素,合理分配各线站用途和机时;注重老化仪器设备的 更新换代、成像等方法的发展和新方法学的研究;加强对用户的培训工作,酌情增加用户讲习 班;注重重点课题的成果管理;HEPS 是满足国家重大需求和提高工业创新能力的重要举措, 建议加强与工业界的联系,加强重点领域用户的培养;建议考虑寻求多方经费支持 HEPS 光束 线站持续建设并提出合理的设计、建设、运行方案。此外,用户委员会委员还组织全体用户代 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。

高能同步辐射光源结构动力学线站第一届用户研讨会召开

2017 年 12 月 8 日,高能同步辐射光源(HEPS)结构动力学线站第一届用户研讨会在中国科学院高能物理研究所召开。来自顶峰多尺度科学研究所、北京计算数学与应用物理研究所、中国工程物理研究院激光聚变研究中心、中国工程物理研究院流体物理研究所、中国航发北京航空材料研究院、国防科技大学、华南理工大学、宁波大学、苏州热工研究院有限公司、同济大学、西南交通大学、郑州大学、北京科技大学、北京理工大学、北京航空航天大学、大连理工大学、中国科学技术大学、中国科学院力学研究所以及中国科学院高能物理研究所等 19 个研究单位的 40 余名专家代表参会。

结构动力学线站负责人陶冶研究员介绍了线站的设计方案。来自各单位的用户代表共做了 15个邀请报告,分别从材料动态压缩科学、增材制造等学科方向介绍了各自的进展和对超快 X 射线探测的需求。

与会专家针对结构动力学线站设计和应用方向进行了热烈的讨论,提出了迫切需要发展的研究方向和许多具体的实验要求,为线站设计下一步优化指明了方向。参会专家一致认为具有高亮度、高相干性的 HEPS,将为非平衡态下非可逆过程动态过程结构探测等与国家重大需求相关的研究提供重要契机,将积极支持建设一条国际先进、有特色的结构动力学线站。

通过本次研讨会,线站设计人员与用户之间开展了良好的沟通,进一步了解了用户的需求, 后续还将深入与各用户单位进行交流,深化结构动力学线站的建设方案,尽可能地满足用户的 需求,解决材料动态压缩和增材制造等领域的重大问题。



2017年北京同步辐射装置年报

Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

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): > 1×10¹⁰ 光斑尺寸(H×V): < 2×0.8 mm²



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): 3×10⁴@9 keV 光通量(photons/s): 1×10¹⁰@8 keV 光斑尺寸(H×V): 2×1 mm² 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): 2.0×10¹⁰@180 nm 光斑尺寸(H×V): 2×1 nm²

BSRF 各实验站光源参数



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: 1×0.1mm² 不导电样品: 4×2 mm²



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): ~10¹⁰ @ S K edge 能量分辨率 (E/△E): ~7000 @ S K edge 光斑尺寸 (H×V): 3×1mm²



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): 7×10⁴ @20 keV 光通量(photons/s): 1.2×10⁹@20 keV 光斑尺寸(H×V): 26×8 μm²

2017 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report



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 ⁻²	< 5.5x10 ⁻⁴
光通量(photons/s)	>1×10 ⁸ @ 15keV	>1x10 ¹⁰ @ 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 ²
纳米成像	5~12 keV	~10 ⁸ @ 8 keV	30 nm	$10 \times 10 \ \mu m^2$
			50 nm	$15 \times 15 \ \mu m^2$
			100 nm	60×60 μm ²



1B3-LIGA、光刻实验站
【样品处的光源参数】
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): 4×10⁻⁴

光通量(photons/s): 10¹¹ 光斑尺寸(H×V): 0.8× 0.6 mm²



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 4×10⁻⁴ 光通量(photons/s): 10¹² 光斑尺寸(H×V): 1× 0.6 mm²



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): ~10⁻³ 光通量(photons/s): ≥1×10¹¹ 光斑尺寸(H×V): 1.2×0.3 mm² 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 × 10⁻⁴ @ 9 keV 光通量(photons/s): > 3×10¹¹ @ 10 keV 光斑尺寸(H×V): 0.9 × 0.3 mm²



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): 4.4×10⁻⁴@8.05 keV 光通量(photons/s): >1×10¹¹@8.05 keV 光斑尺寸(H×V): 0.7×0.4 mm²

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	之山 四向	010-88235998	liup@ihep.ac.cn
3W1A-生物大分子实验站	XI MA		
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	赵屹左	010 00005070	zhaoyd@ihep.ac.cn
4B7B-软 X 射线实验站	赵岖示	010-88233979	
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
工和壮大刘	盛伟繁	010-88235414	shengwf@ihep.ac.cn
上在北京	李 明	010-88236710	lim@ihep.ac.cn
田白力公安	何伟	010-88235027	bsrfhew@ihep.ac.cn
	于梅娟	010-88236229	yumj@ihep.ac.cn

2017 年北京同步辐射装置年报 Beijing Synchrotron Radiation Facility 2017 Annual Report

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。