

中国科学技术大学
国家同步辐射实验室
2012年报

2013年5月10日

目 录

第一部分

一. 概述.....	1
二. 运行情况.....	3
(一) 运行时间.....	3
(二) 机器研究达到的性能指标.....	3
三. 用户开放情况.....	5
四. 合肥光源重大维修改造项目执行进展.....	7
(一) 合肥光源重大维修改造项目简介.....	7
(二) 2012 年度合肥光源重大维修改造项目执行情况.....	7
五. 实验技术与方法的创新和发展.....	11
(一) 燃烧光束线站改造报告.....	11
(二) 软 X 射线成像光束线站改造报告.....	18
(三) 原子分子物理光束线站改造报告.....	22
(四) 表面物理光束线站改造报告.....	25
(五) ARPES 光束线站改造报告.....	28
六. 重要研究成果.....	33
七. 交流与合作.....	47
八. 科技队伍与人才培养.....	49
九. 运行工作大事记一览表.....	50
十. 2012 年论文列表.....	51
(一) 用户发表论文汇总.....	51
(二) 国家同步辐射实验室发表论文汇总.....	60

第二部分

十一. 用户报告.....	69
---------------	----

一、概述

国家同步辐射实验室（英文缩写 NSRL）是在真空紫外和软 X 射线波段向国内外用户开放的国家级科研平台，是为多学科领域的基础研究应用研究服务的公用实验装置。实验室历经一期、二期国家重大科学工程建设和改造，已成为我国重要的科学研究平台，知识创新、人才培养及高新技术研发基地。

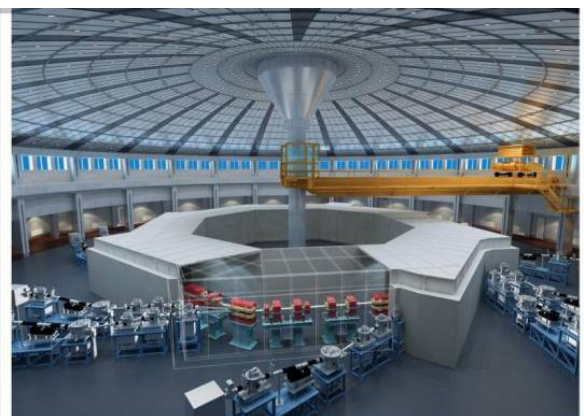
2012 年 1-4 月，合肥光源运行 2286.22 小时，积分流强 276.66 安培小时，圆满完成光源改造前的最后一轮稳定运行；为来自 33 所高校、15 个科研院所和 1 个企业单位，共计 287 人次，提供用光机时 16847.16 小时，完成用户课题 166 项。实验室瞄准国际前沿和国家需求，凝练科学目标和研究领域，联合高水平用户，在材料、能源、环境等基础研究和应用研究方面取得了一系列重要成果，发表论文 225 篇，其中 SCI 一区论文 23 篇。

实验室现有 1 名中国工程院院士，4 名国家杰出青年获得者，博士生导师 30 名。凝聚了一支具有多学科背景、工程技术与实验研究交叉、以中青年学术带头人和青年研究骨干为主的研究创新团队。

实验室承担了国家重大基础研究计划、“973”计划、“863”计划、国防建设急需的研究项目，以及国家自然科学基金委员会、教育部等各类基础前沿研究项目。

实验室所属一级学科“核科学与技术”是国家一级重点学科，拥有两个博士学位点与一个博士后流动站，是中国科学院博士生重点培养基地、教育部同步辐射博士生创新中心。

为迎接未来科学技术发展的重大挑战，充分发挥合肥光源在真空紫外波段的优势，NSRL 正进行新的升级改造（合肥光源重大维修改造项目，2010-2013 年）。2012 年，合肥光源重大维修改造项目稳步实施，主体设备加工基本结束，储存环大厅土建及装修工程按计划完成。



二．运行情况

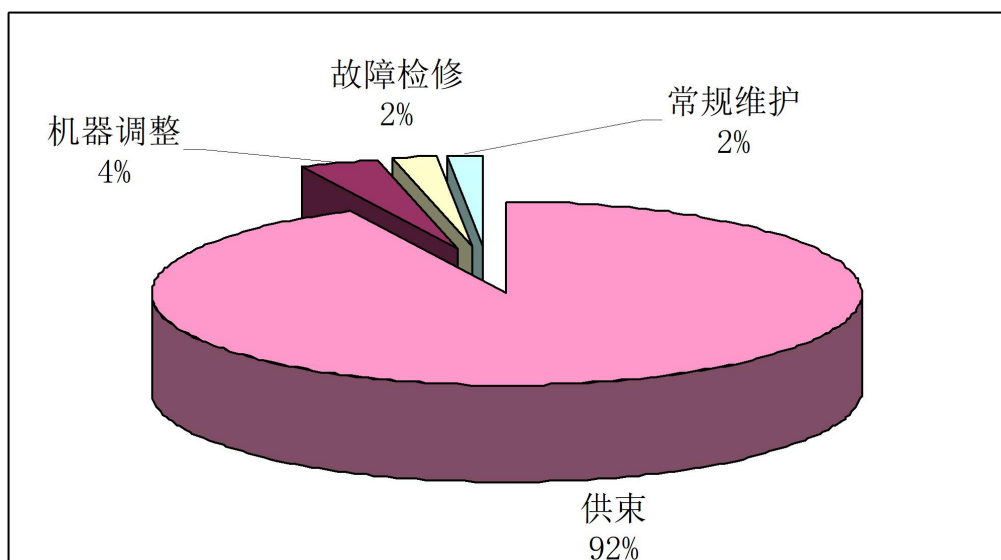
（一）运行时间

根据合肥光源重大维修改造项目实施计划，自 2012 年 5 月 1 日起，合肥光源停止运行，实施改造。

2012 年 1-4 月，合肥光源运行 2286.22 小时，积分流强 276.66 安培小时，实现光源改造前的最后一轮稳定运行。

表 2012 年 1-4 月份运行数据统计表

项 目	时间（小时）	比例（%）
运行时间	2286.22	
供束时间	2119.79	92.720
机器调整	84.34	3.689
故障检修	42.42	1.855
常规维护	39.67	1.735
积分流强	276.66 安培小时	



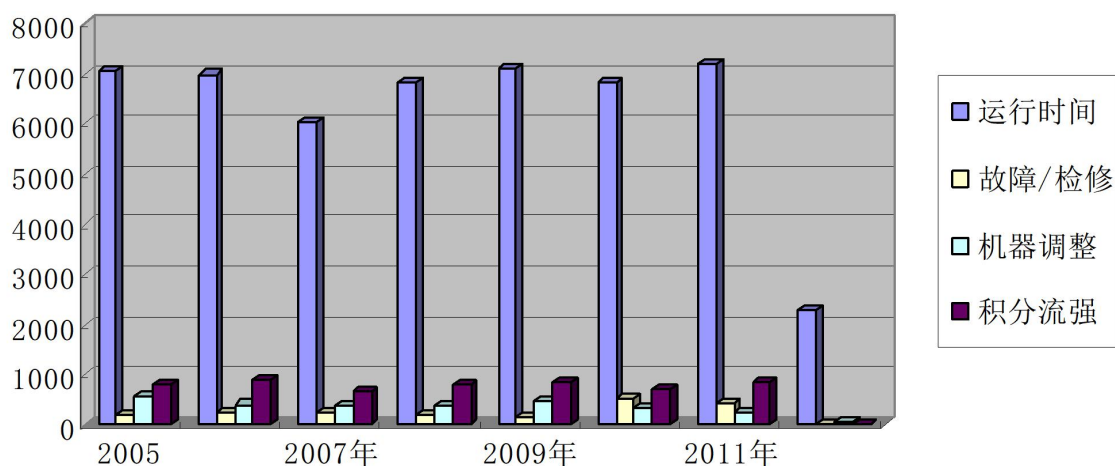


图 2005-2012 年合肥光源运行情况统计图

(二) 机器研究达到的性能指标

2012 年度 1-4 月的机器研究工作围绕合肥光源重大维修改造项目开展。主要开展以下三项研究：

(1) 合肥光源直线加速器基于条带检测器束流测量系统的测量和应用。进行了长脉冲和短脉冲位置测量精度的实验研究，实验结果显示测量系统达到了设计要求。

(2) 合肥光源同步光位置测量中关键技术的研究。主要进行了四象限同步光位置测量系统的研究和交错刀片光位置测量系统的研究及其在轨道慢反馈校正系统中的应用。实验结果显示这些光位置测量系统可以很好用在重大维修改造项目中。

(3) 基于条纹相机的束流测量系统研制及其相关研究。主要进行了束团纵向振荡的测量研究，测量了纵向调制对束团的纵向运动的影响。

三、用户开放情况

2012 年 1-4 月，来自 33 所高校、15 个科研院所和 1 个企业单位，共计 287 人次在合肥光源完成课题 166 项，用光机时达 16847.16 小时。

高等院校 33 所：国内高校 30 所，海外高校 3 所（法国南希大学、德国比勒菲尔德大学、日本北海道大学）。

科研院所 15 个：中国科学院院内研究所 13 个，院外研究所有 1 个，海外研究所 1 个（俄罗斯新西伯利亚化学动力学和燃烧研究所）。

用户课题主要分布在材料、化学和物理学科领域，约占总课题数的 80%以上，其余来自能源、生命、环境、核能等其它领域。

国内用户课题中，来自 973、863、国家自然科学基金重大或重点项目，国家十一五科技支撑项目，军工、中科院知识创新工程等国家重要项目，占总数约 20%；50%左右的课题来自国家自然科学基金面上项目、教育部等国家及院部级基础类项目。这些课题围绕国家重要战略需求和科技发展前沿，开展基础和应用基础类的研究工作。少量用户课题来自地方、企业课题，占总数 5%左右，服务于地方和企业的科技需求。

表 2012年1-4月各实验站用光统计汇总表

实验站名称	课题数	用光机时 (小时)	用户人次	检修调试 (小时)
光刻	3	240.43	3	
红外及远红外	21	1604.203	37	91.84
硬 X 射线显微成像	10	1782.72	12	
衍射与散射	16	1765.08	32	16.08
XAFS	44	1518.513	77	85.15
燃烧与火焰	19	2647.75	28	307.52
原子与分子物理	11	897.66	18	
表面物理	8	1863.81	17	66
SXMCD	18	1498.33	21	
光电子能谱	9	1514.37	17	
真空紫外光谱	4	1036.28	18	

实验站名称	课题数	用光机时 (小时)	用户人次	检修调试 (小时)
计量标准	2	128.83	3	
ARPES	1	349.18	4	
合 计	166	16847.156	287	566.59

注：1. 燃烧与火焰站有两条光束线，一条从弯铁引出的光束线供实验站单独使用，另一条从波荡器引出的光束线与原子分子物理实验站分时使用。

2. 原子与分子物理实验站与燃烧与火焰实验站是共用同一条光束线，分时使用。

3. 1月1日-2月19日，wiggler液氮注入系统故障，2月20日后，wiggler引出的3个实验站恢复正常供光。

4. 2012年，ARPES实验站为试运行阶段。

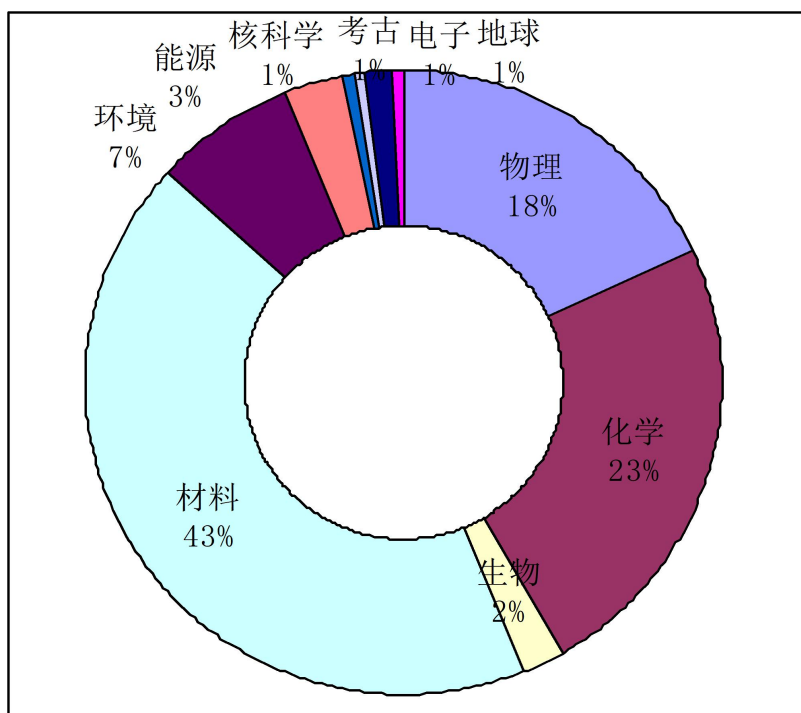


图 用户课题学科分布比例图

四、合肥光源重大维修改造项目执行进展

（一）合肥光源重大维修改造项目简介

面临 21 世纪科学技术发展的重大挑战，2009 年 3 月，国家同步辐射实验室提出合肥光源重大维修升级改造工程，旨在提高合肥光源的整体性能，充分发挥合肥光源在真空紫外能区的优势，推动我国在若干领域的科学研究达到国际领先或国际先进水平。

2009 年 12 月 19 日，中国科学院计划财务局联合基础科学局组织对合肥光源重大维修改造项目进行专家评审，专家认为“通过合肥光源重大维修改造项目的实施，可以明显提高合肥光源主要性能，改造后的合肥光源特色更加鲜明，在真空紫外-红外能区将发挥不可替代的作用，建议院计划财务局尽快批准启动该项目”。在专家意见的基础上，中国科学院和中国科学技术大学决定共同投资合肥光源重大维修改造项目。

2010 年 8 月和 2012 年 7 月，中国科学院计划财务局先后批复《合肥光源重大维修改造项目（储存环部分）任务书》和《合肥光源重大维修改造项目（注入器部分）任务书》、《合肥光源重大维修改造项目（光束线站部分）任务书》、《合肥光源重大维修改造项目（公共设施部分）任务书》。

合肥光源重大维修改造项目主要建设目标是实现储存环直线节数目增加到 8 个，束流发射度降低到 40 纳米弧度，直线加速器满能量注入，首批完成从插入元件引出的 5 条光束线及实验站的改造建设，从而提高合肥光源的整体性能，充分发挥合肥光源在真空紫外能区的优势，推动我国在若干领域的科学研究达到国际领先或国际先进水平。

合肥光源改造后，储存环由 4 个 TBA 变为 4 个 DBA 结构，同时增加 4 个 2.32 米的短直线节，因此改造后，可以用于建设光束线的直线节将增加，光束线的性能也将会得到提高。根据用合肥光源现有实验站情况，以及同步辐射发展和用户需求以及工程经费限制，合肥光源重大维修改造项目首批启动燃烧、软 X 射线成像、表面物理、原子与分子物理、ARPES 等 5 条从插入元件引出的光束线站的改造建设，其余线站进行初步改造方案设计，视今后经费筹措情况，再分批启动。

（二）2012 年度合肥光源重大维修改造项目执行情况

2012 年是合肥光源重大维修改造项目的第三年，本年度主要工作任务是完成设备的

离线加工、调试，开始安装前的准备工作；完成储存环隧道棚屋建设、注入口改造、储存环大厅及中控室等周边附属用房的装修工程。本年度除注入器安装工作外基本完成既定目标，注入器分总体由于部分进口设备的加工进度滞后造成总体安装比计划推迟，我们将在后期抓紧时间，争取尽可能减少总体 CPM 计划的影响。总体来说，项目总体情况进展良好。

各分总体的具体进展情况如下：

1、储存环分总体：磁铁、电源、束测、高频、控制、机械支撑、真空、辐射防护、磁测等系统的主要设备加工基本结束，通过出厂测试，开始离线安装调试。其中，高次谐波腔由于技术原因，延迟交货，镀膜陶瓷真空室未达到出厂测试要求，重新制造。新插入元件 EPU 与 IVU 已完成加工与磁测，近期将完成出厂验收，WIGGLER 和 QPU 已进入最后总装阶段。目前，关键路径为注入系统的镀膜陶瓷真空室和高频系统的高次谐波腔，其完成时间决定了储存环总装时间。

2012 年 12 月，储存环分总体、公用设施分总体和中国三安设备建筑安装公司在综合调试间所搭建的模拟隧道空间内，共同进行了储存环 1/8 单元的试安装工作。经过试安装，确认并完善了所编制的安装流程与工艺，修正和检验了专用二极磁铁安装工装与真空室安装工装，确定了线缆桥架与冷却水管的施工方案，基本达到了试安装工作的预定目标。2013 年 1 月 8 日，召开了储存环 1/8 单元试安装研讨会，进一步修订完善了储存环安装工艺。专家就安装过程与组织管理等方面提出了许多宝贵的建设性意见。

2、注入器分总体：电源、磁铁、控制、电子枪、束测、加速管和辐射防护等系统进展正常，已经完成加工工作，设备已经返回实验室，完成安装准备工作。微波系统的进口大功率干负载加工交货延迟，影响到整体安装进度，实验室紧急派人前往德国厂家进行了现场商讨与督促，目前 17 只大功率干负载已返回实验室。

目前安装准备工作已完成，完成首个 6 米段的安装，微波调试达到设计要求。目前抓紧进行轴上设备的安装就位工作，待微波元件到货后开始真空安装。

3、光束线分总体：完成光束线中所有镜箱、单色器、光位置 BPM、气体电离室和真空连接段的非标机械加工，出厂验收，全部运抵合肥，完成精密机构的组装、真空清洗等工作。部分光束线完成真空烘烤，真空指标达到或超过技术要求。

光束线精密部件包括单色器转动机构、精密角度在线测试、直线位移机构、精密狭缝、狭缝宽度在线检测系统、电离室、BPM 等关键部件达到工程要求的技术指标。控制软件和系统等有序开展。以上工作是实验室的工程技术人员完成。

完成光束线中的真空部件的采购（真空泵、真空计、阀门等）。

光束线中主要光学元件基本按时完成，全部反射镜运抵实验室。光栅加工完成（一块除外），已经运抵实验室。

光束线的工程进度按照工程指挥部制订的 CPM 进度计划执行。

4、实验站分总体：软 X 射线成像站、燃烧站离线安装调试基本完成；表面物理站设备已到货，由于场地问题，将于 2013 年 1 月 15 日开始离线安装；原子与分子物理站主体设备到货，准备开始离线安装调试。

5、公用设施分总体：储存环大厅的输运线出口改造、隧道开挖、棚屋建设、水泥防护墙建设以及储存环大厅、控制室及接待室等周边附属用房的装修工程，全部竣工，通过内部验收。水冷系统方案设计评审和招标工作结束，正在按照 CPM 进行，主管道施工已经结束。线缆工程设计和招标结束，并且进入施工阶段。动力和空调系统配合以上工程建设完成了所有工作。

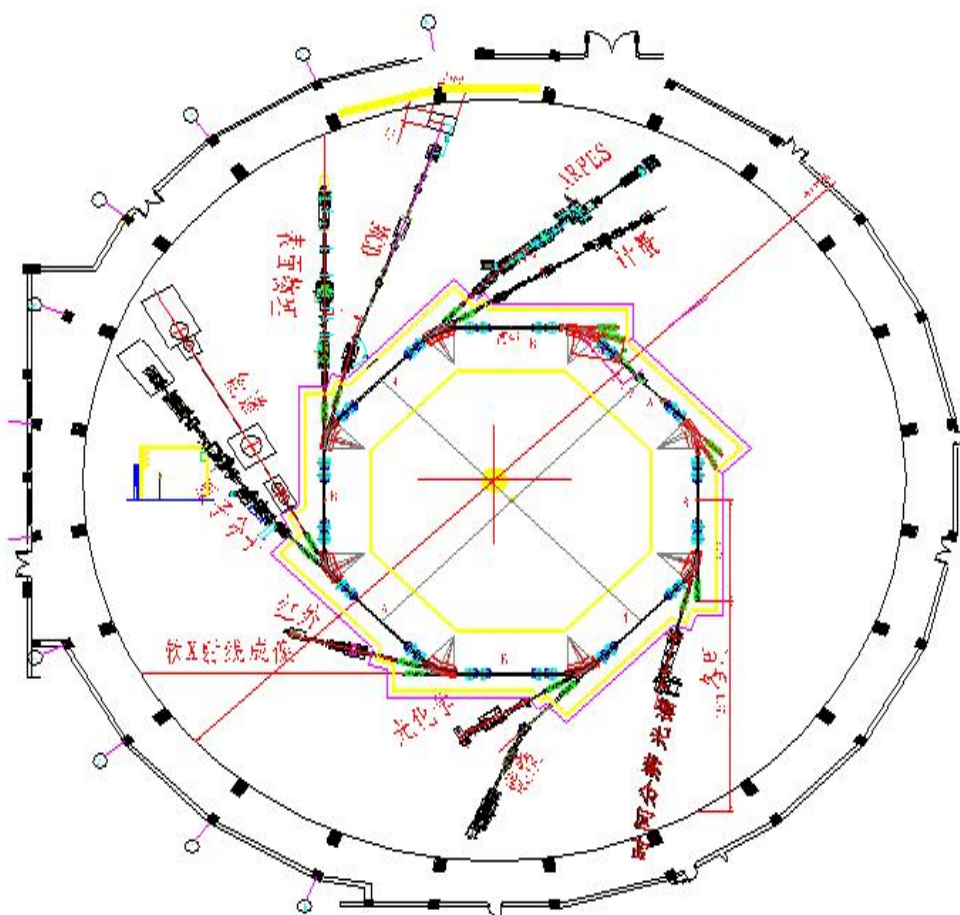


图 改造后的光束线站布局图

五、实验技术与方法的创新和发展

(一) 燃烧光束线站改造报告

1. 改造目标及主要技术指标

1.1 改造目标

在本次改造中，我们的目标是深入拓展同步辐射在燃烧研究领域的应用，为全国各地乃至全球的用户提供多样化的实验平台。在实验方法方面，整合分子束取样、光电离、飞行时间质谱等多种技术，将发展同步辐射的高灵敏度诊断技术。在平台建设方面，将设计并建造全新的预混火焰实验平台，研究各种碳氢燃料、含氧燃料和含氮燃料的火焰化学结构；将改造目前的热解实验平台，使之与新的光束线相配合；将改造目前的氧化/扩散火焰实验平台，一站两用，既可以研究各种燃料在常压均相射流搅拌反应器中的氧化行为，又能够研究更接近实际燃烧的常压共轴流扩散火焰的化学结构。改造后的燃烧实验站将涵盖更广泛的燃烧研究领域，从而扩展用户来源范围。

1.2 主要技术指标

光束线指标：

光子能量范围：7-20 eV

能量分辨：3000 (E/ΔE)@15.8 eV

光通量：~ 5×10^{11} 光子/秒@300 mA (不考虑气体滤波器)

样品处光斑大小：1.6×0.5 mm² (at 500 mm after the exit slit)@4.5eV

2×0.6 mm² (at 1000 mm after the exit slit)@4.5eV

实验站指标：

质量范围：1—500 Da

质量分辨率：2000 (m/Δm)

实验站真空度：

(1) 静态：燃烧室 $<1 \times 10^{-1}$ Pa；差分室 $<1 \times 10^{-4}$ Pa；电离室 $<5 \times 10^{-5}$ Pa

(2) 动态：燃烧室~30 Torr；差分室 $<1 \times 10^{-1}$ Pa；电离室 $<1 \times 10^{-2}$ Pa

2. 主要改造内容

2.1 光束线改造内容：

- 1) 重新设计光学系统，将采用 C-T 型光学系统，即入射光经超环面镜在垂直和水平两个方向准直后入射到平面光栅衍射，再经超环面镜在水平和垂直两个方向上聚焦到出射狭缝。该系统结构简单，在波荡器光源下，直接以光源作为入缝，且不需要后置聚焦系统，易于实现高通量。
- 2) 重新设计、加工光束线的支撑结构，光束线前端高度为 1.4 米，末端高度为 1.2 米。单色器将采用高精度光栅单色器转动系统和直线位移机构，镜箱将采用模块化设计的镜子调整机构。

2.2 实验站改造内容

1) 层流预混火焰实验站

该实验站为新建设的实验站，主要由燃烧室（包括进样系统、燃烧腔体、压力测量和控制系统、燃烧炉、燃烧炉位移系统）、电离室（取样系统和电离腔体）以及反射式飞行时间质谱仪等主要部件组成。主要用于研究碳氢燃料、含氧燃料和含氮燃料的低压层流预混火焰。实验站示意图见图 1。

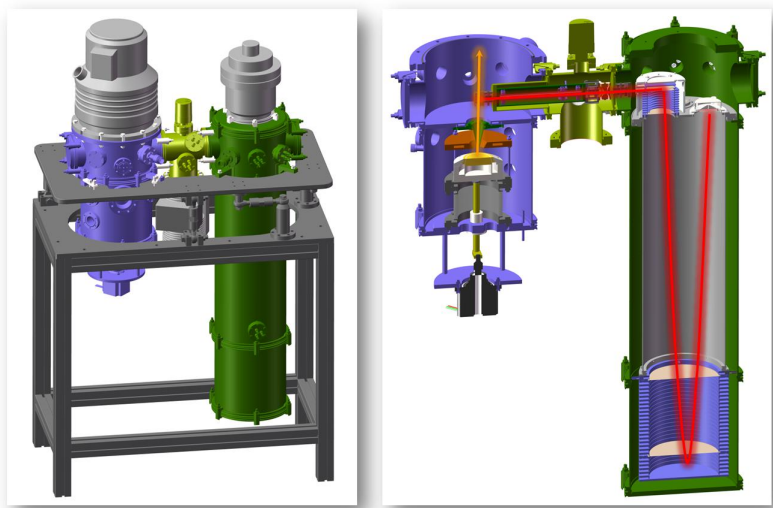


图 1. 低压层流预混火焰实验站

2) 燃料热解实验站

该实验站是已具备的实验站，包括热解室、差分室、电离室和自制的飞行时间质谱仪。该设备利用分子束取样和同步辐射单光子电离，结合反射式飞行时间质谱仪采样，用于研究流动反应器中碳氢燃料、含氧燃料和含氮燃料的低压至常压的热解行为。实验

站示意图见图 2。

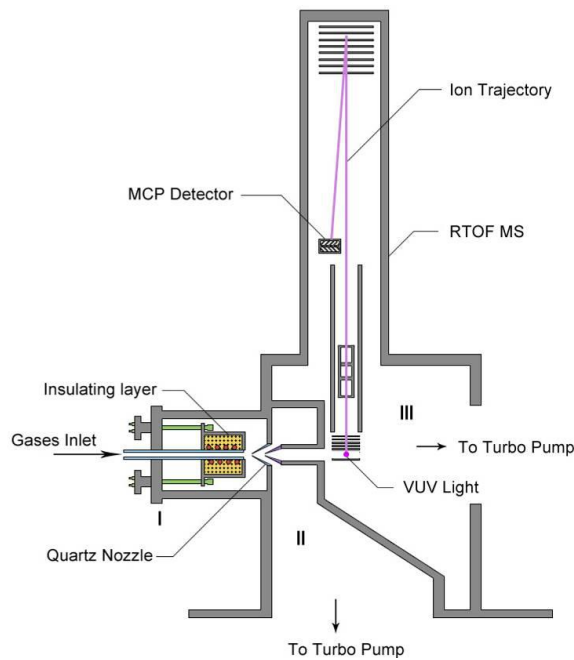


图 2. 燃料热解实验站

3) 燃料氧化/扩散火焰实验站

该实验站是已具备的实验站，包括射流搅拌反应器、差分室、电离室和反射式飞行时间质谱仪，研究均相射流搅拌反应器中碳氢燃料、含氧燃料和含氮燃料的常压下的氧化行为。该实验站在一个大气压下采样，同时还可以用于常压下的共轴流扩散火焰的研究，实验站示意图见图 3。

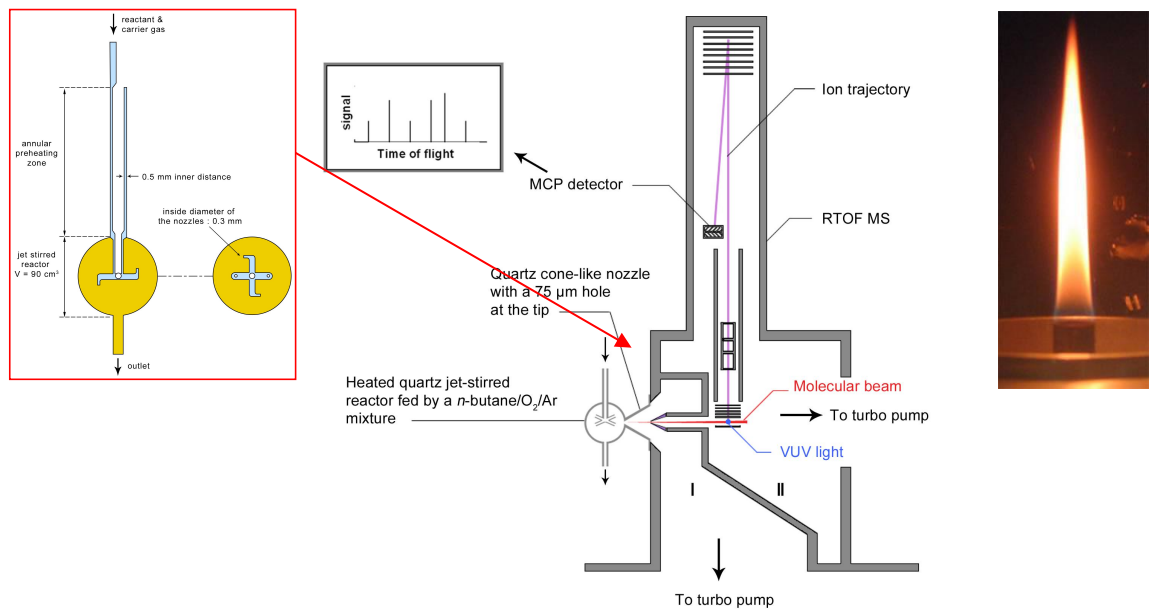


图 3. 燃料氧化与扩散火焰实验站。左侧：均相射流搅拌反应器；右侧：扩散火焰

3. 改造进展

我们按照既定计划完成了层流预混火焰实验平台的设计、机械加工和部件采购工作，并对实验平台进行了预装、调试。测试要点如下：

1) 实验平台的安装和真空测试

本年度第三季度我们完成了常压层流预混火焰实验平台的机械加工，并在出厂前对关键部件进行了预装。到货后进行了安装测试。

实验平台的真空系统分为四级，我们分别测量了实验平台的静态真空度和动态真空度：

燃烧室：优于 1×10^{-2} （静态）， $4 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ （动态）

电离室： 1.4×10^{-5} （静态）， 1.2×10^{-2} （动态）

传输室： 2.9×10^{-5} （静态）， 1.7×10^{-4} （动态）

质谱仪： 5.9×10^{-5} （静态）， 6.0×10^{-5} （动态）

以上各部分的真空度均达到了设计要求。另外，由于实验平台采用模块化设计，这在一定程度上提高了安装调试的效率。图 4 和图 5 是实验平台安装测试照片。



图 4. 实验平台电源和真空测量设备

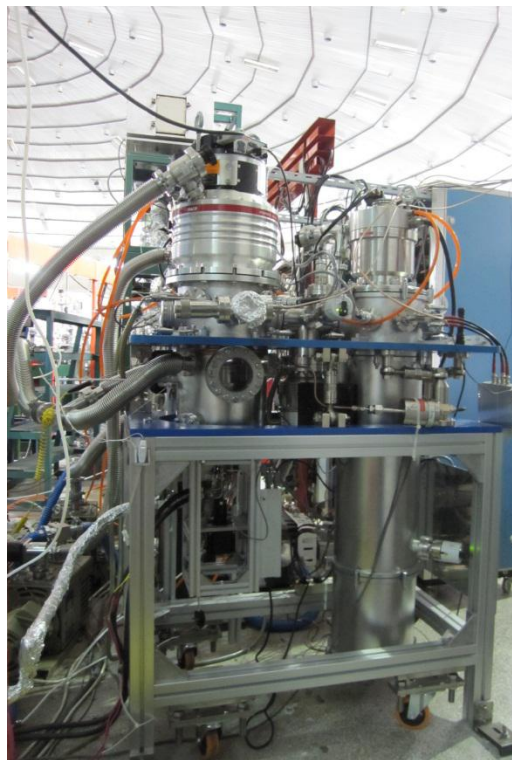


图 5. 实验平台与光束线连接后的测试

2) 进样与压力控制系统测试和点火测试

实验平台的燃烧室设计工作压力为 30~760 Torr，燃烧室的压力是通过燃料进样量和燃烧室排气速度的平衡实现的。我们测定的进样系统和压力控制系统在 30、150、760 Torr 三个压力条件下的工作情况。

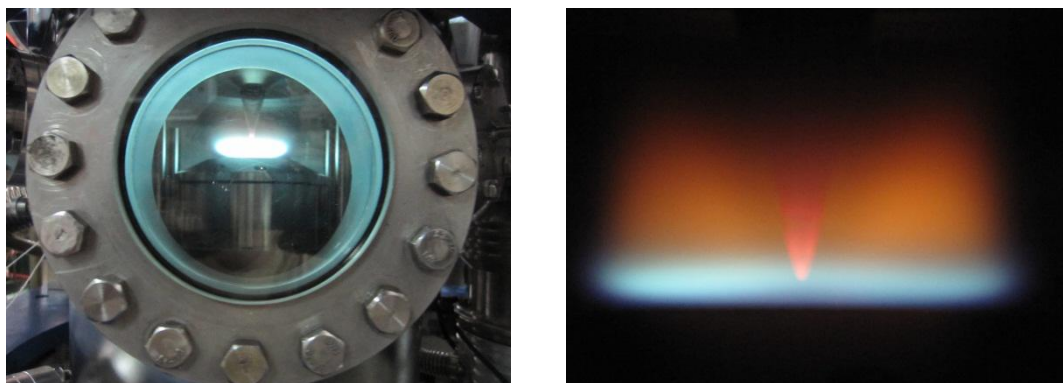


图 6. 火焰照片

3) 关键指标测试

在实验平台测试过程中，我们测定了飞行时间质谱仪的分辨率、灵敏度、动态范围等关键参数。

在燃烧室内通入 Ar，压力维持在 30 Torr，用飞行时间质谱仪采集 Ar 的质谱图，获得 Ar 分辨率约为 3000。

将稀释 1000 倍的空气通入燃烧室，在质谱图中可以清晰地看到 Ar 和 Ar 两个同位素的质谱峰，表明实验平台的灵敏度优于 5 ppm。另外，在燃烧室内通入 Xe，质谱图中可以清晰看到 Xe 的 9 个同位素峰 (^{124}Xe 、 ^{126}Xe 、 ^{128}Xe 、 ^{129}Xe 、 ^{130}Xe 、 ^{131}Xe 、 ^{132}Xe 、 ^{134}Xe 、 ^{136}Xe)。

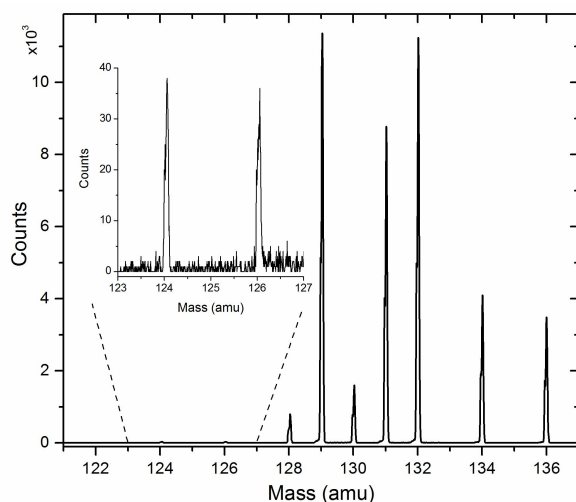


图 7. 氙气的质谱图

用稀释空气的方法粗略测量了实验平台的线性动态范围，测量结果好于 5 个数量级。

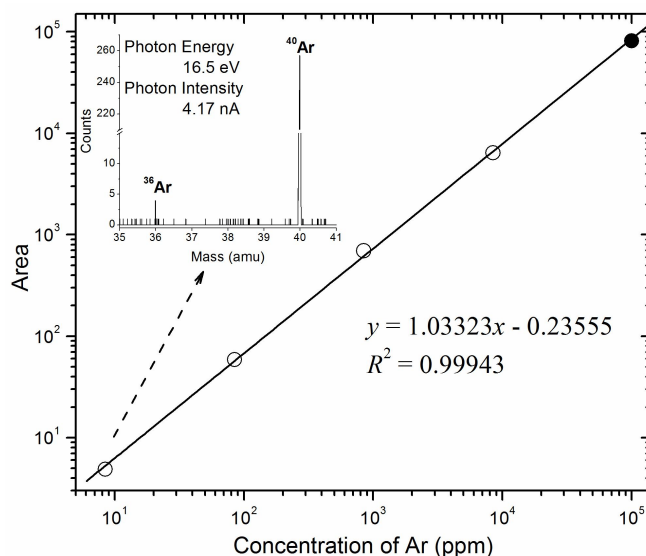


图 8. 线性动态范围

4) 燃烧器运动系统测试

燃烧器运动系统有步进电机、控制器和运动控制卡组成。我们用自编软件进行了联调，燃烧器的运动精度优于 0.1 mm。

5) 初步实验结果

我们分别测试了 30 Torr、150 Torr 和 760 Torr 三个压力条件下，当量为 1.7 的乙烯火焰三个压力条件下火焰中观测到的物种数量分别 41、40 和 44。我们在三个压力（30 Torr、150 Torr 和 760 Torr）条件下的乙烯火焰中都观测到了质量数在 2~58 范围内的物种。三个压力条件的火焰中观测到的最大质量的物种分别为 C_8H_2 ($m/z=98$)、 C_6H_5OH ($m/z=94$) 和 $C_{18}H_{10}$ ($m/z=226$)。在三个压力条件的乙烯火焰中都观测到了苯，且苯的含量随着压力的增加逐渐增大。另外，随着实验压力的提高，多环芳香烃的种类逐渐增多，例如，我们在 760 Torr 的火焰中探测到了苯乙炔 (C_8H_6)、茚 (C_9H_8)、萘 ($C_{10}H_8$)、蒽 ($C_{12}H_8$)、芘 ($C_{16}H_{10}$) 和 $C_{18}H_{10}$ 等物种。

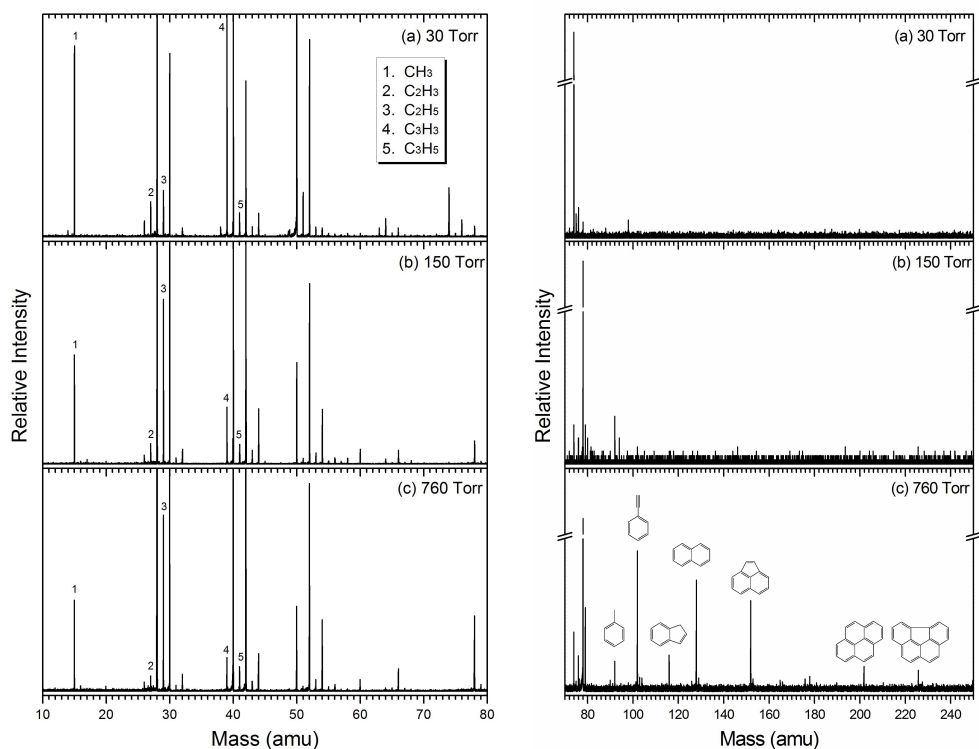


图 9. 不同压力条件下的乙烯火焰质谱图

4. 预期改造后可开展的研究领域

改造后燃烧实验站能够用于燃烧及能源研究，未来将在下列应用领域发挥作用：

- 1) 气体和液体燃料的流动反应器热解实验
- 2) 气体和液体燃料的射流搅拌反应器氧化实验
- 3) 气体和液体燃料的层流预混火焰实验
- 4) 煤、生物质等燃料的热解和燃烧实验

(二) 软 X 射线成像光束线站改造报告

1. 改造目标及主要技术指标

光束线主要技术指标：

光子能量范围：200—600eV(可扩展到 2500eV)

能量分辨：优于 500@520eV

光子通量：大于 2×10^{10} phs/s@300mA

实验站主要技术指标：

空间分辨率：30 纳米

曝光时间：<30 秒

2. 主要改造内容

将现有的软 X 射线二维成像系统改造为三维成像系统，并将分辨率提高到 30 纳米。该实验建成后，开展高分辨三维成像细胞 CT 新技术，对含水生物状态、完整单细胞进行三维成像；获得纳米分辨的、可立体显示细胞内部微结构的形貌图谱，为我国生物医学科学家提供先进的细胞 CT 实验平台，进而为解读细胞内部结构形貌特征与细胞的重要生命活动或细胞病变之间相互关系的规律，提供有效的实验手段。

2.1 光束线设计方案

软 X 射线显微光束线从弯铁移到插入件，以提高样品处的通量，并将现有波带片的分光单色仪改造为光栅单色仪。由于软 X 射线成像使用的光子能量范围 200—600eV（保持可扩展到 2500eV 的能力），通过计算，在合肥光源上，Undulator 只有真空室内的高次谐波才能覆盖光子能量范围 200eV—600eV，所以软 X 射线成像光束线采用多级 Wiggler。

由于软 X 射线成像实验对光谱分辨率要求不高，但要求高通量，同时要求光束线出口的聚焦特性和发射角对于全能量范围保持不变，所以选定 SX-700 型光束线。

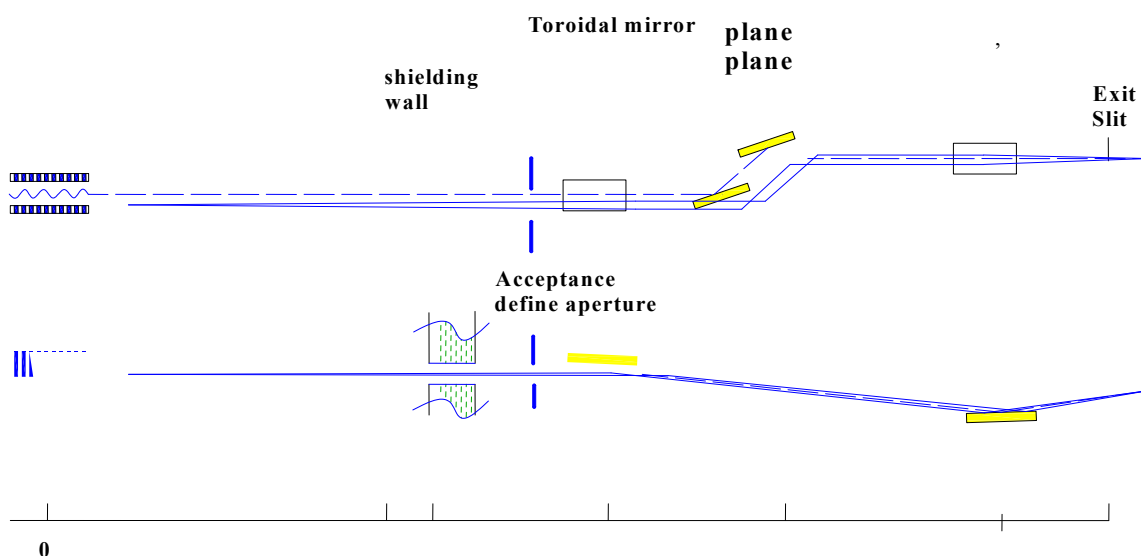


图 1. 光束线光路示意

2.2 实验站总体方案

实验站总体描述：实验站由旋转椭球聚焦系统、样品台系统、成像波带片系统、样品预对准系统和 CCD 系统组成，其光学系统见图 2。

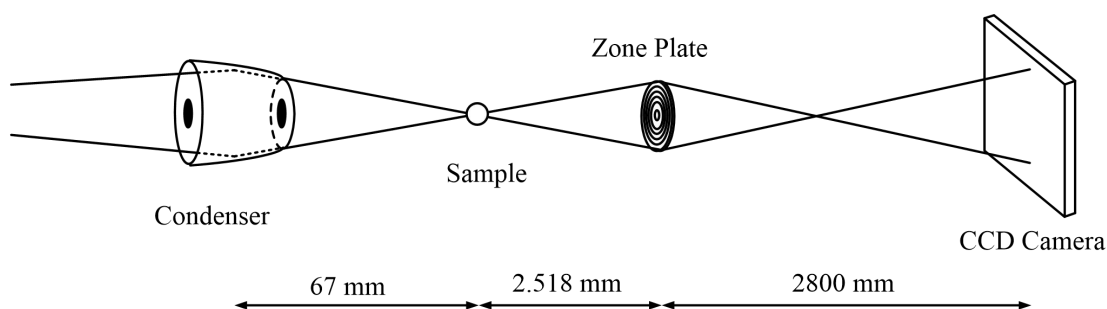


图 2. 软 X 射线成像实验站光学系统示意

实验中采用 1K×1K 的 CCD 进行探测，CCD 像素为 $13 \times 13 \mu\text{m}$ 。对于 CCD 成像系统，为了在 280eV—650eV 光子能量范围内使用，CCD 探测器可以 1.5 米至 3.5 米范围内调节。

由于空气对软 X 射线吸收大，因此，实验站的旋转椭球聚焦系统、样品台系统、成像波带片系统、样品预对准系统和 CCD 系统等，应放入真空中。各系统还必须由多维精密控制的工作台进行调节。其中旋转椭球聚焦镜系统需 5 维调节（包括 X,Y,Z 三维调节，X,Z 面内旋转调节，X,Y 面内的倾斜角调节），样品台系统需 4 维调节（包括 X,Y,Z 三维调节及 θ 角旋转调节），波带片系统需 X,Y,Z 三维调节。

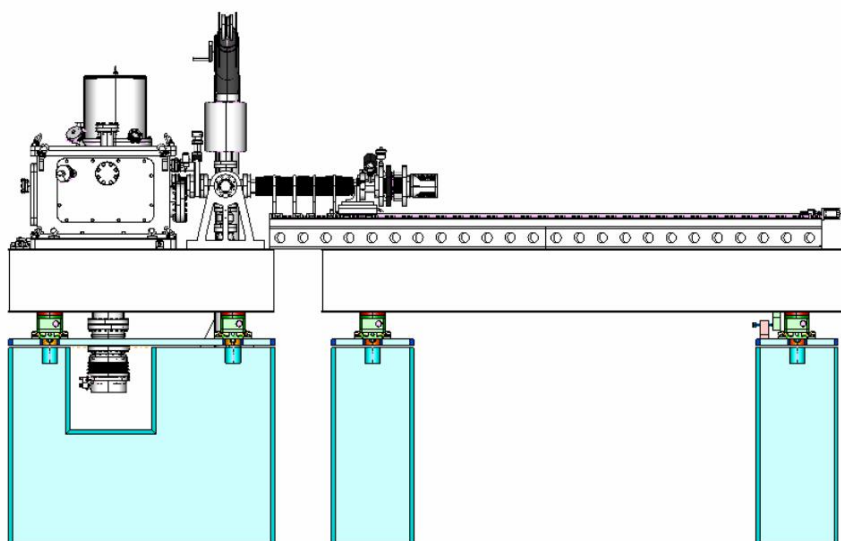


图 3. 软 X 射线成像系统总图

3. 改造进展

软 X 射线 Nano-CT 系统采用毛细管聚焦方式对同步辐射单能软 X 射线进行汇聚，利用成像波带片装置并通过软 X 射线 CCD，实时探测到样品的结构图像。该系统具有低温冷冻功能且高度自动化，成像时间短，可实现在低温环境下对细胞样品进行三维结构成像。

目前该装置已完成安装调试，并进行了初步的细胞结构成像实验。结果表明，该系统可实现在自然状态下对细胞样品的三维高分辨结构成像，同时曝光时间等指标均达到设计要求。

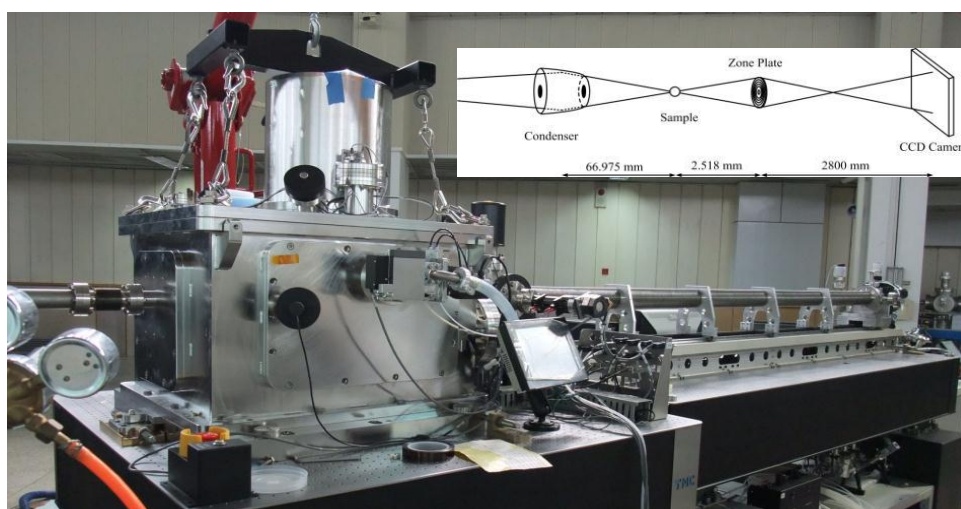


图 4. 实验站装置

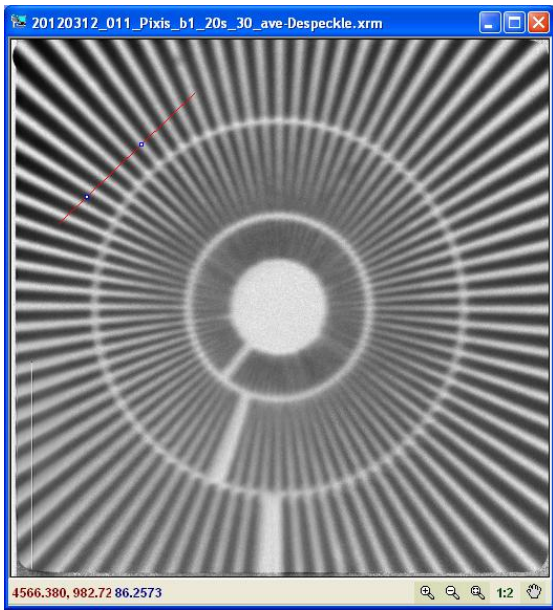


图 5. 系统空间分辨率好于 50nm

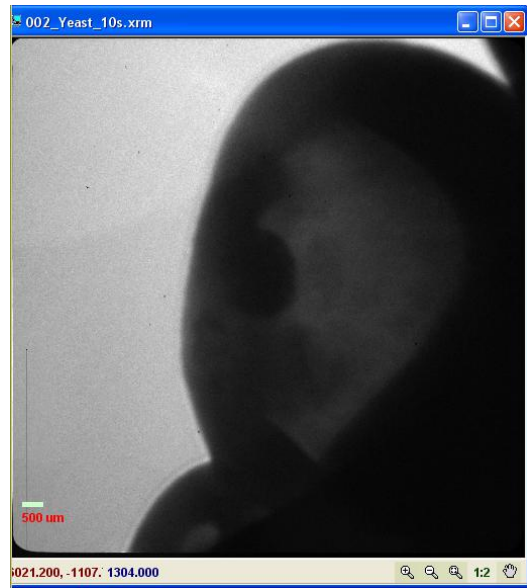


图 6. 酵母细胞成像

4. 预期改造后可开展的研究领域

- 1) 透射全场软 X 射线三维成像技术应用于环境科学、医学、生命科学、材料科学等领域研究。
- 2) 软 X 射线显微成像的实验方法研究。

(三) 原子分子物理光束线站改造报告

1. 改造目标及主要技术指标

实验站主要技术指标：

1) 气溶胶系统主要技术指标：

反应气溶胶粒径：10nm-1 μ m

反应气溶胶浓度：1 $\times 10^5$ p/ccm

2) 自由基系统主要技术指标：

质谱范围：800

质谱分辨率：500

2. 主要改造内容

1) 烟雾箱反应器系统

烟雾箱反应器系统包括：烟雾箱反应器（室内： $\sim 4\text{m}^3$ ）；气体反应物现场制备系统（如 O_3 发生器、OH 的现场产生等）；反应产物检测配套设备（GC-FID 谱仪、臭氧分析仪、氮氧化物分析仪等）；系列紫外光源灯及电源等配套设备。结合气溶胶飞行时间质谱仪和粒径选择器、颗粒计数器等，开展大气光化学反应中二次有机气溶胶的形成规律、大气气溶胶非均相化学反应等研究。

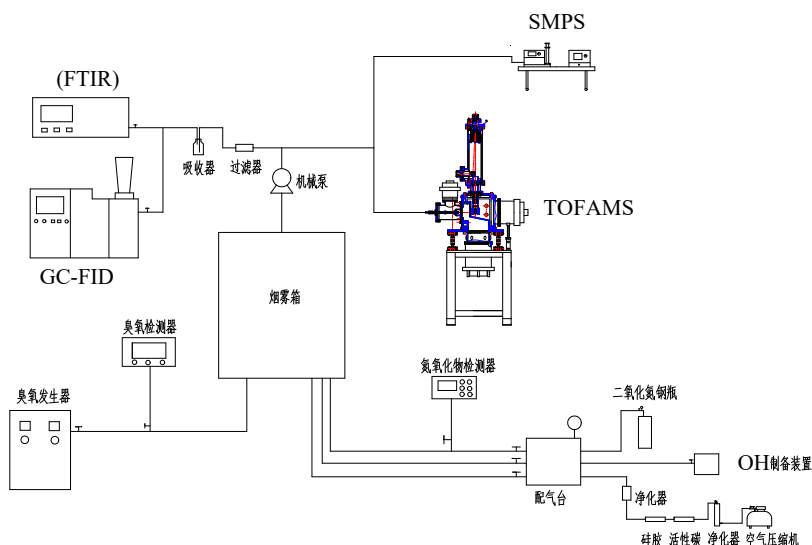


图 1. 气溶胶烟雾箱反应器及其配套设备

2) 激光光解反应流动管-同步辐射光电离质谱装置

利用准分子激光闪光光解产生自由基，与反应流动管内的物质进行反应；再通过侧孔取样，出来的分子束经过同步辐射光电离，形成离子；离子经过聚焦，在静电场下加速，由反射飞行时间质谱探测。开展自由基反应宏观动力学的时间分辨-能量分辨-(异构分辨-)的质谱测量，进行宏观化学反应三维检测，重点研究大气化学中重要多原子自由基复杂反应体系动力学机理。

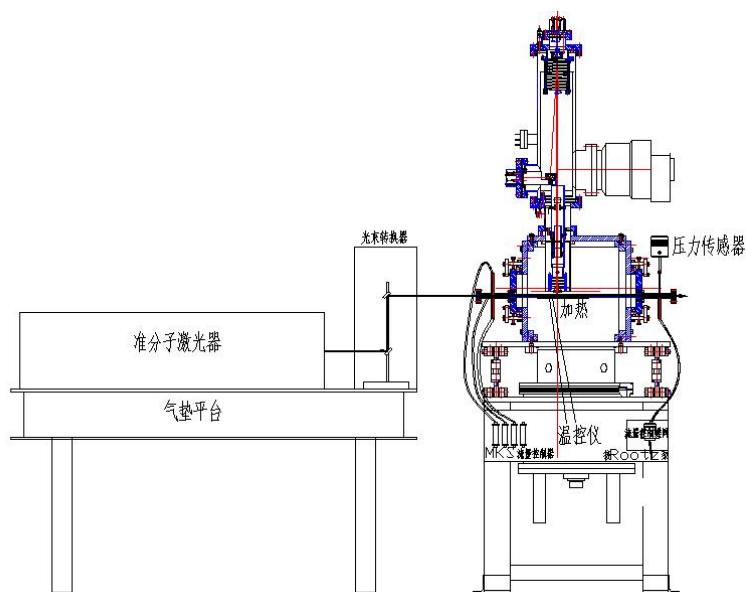
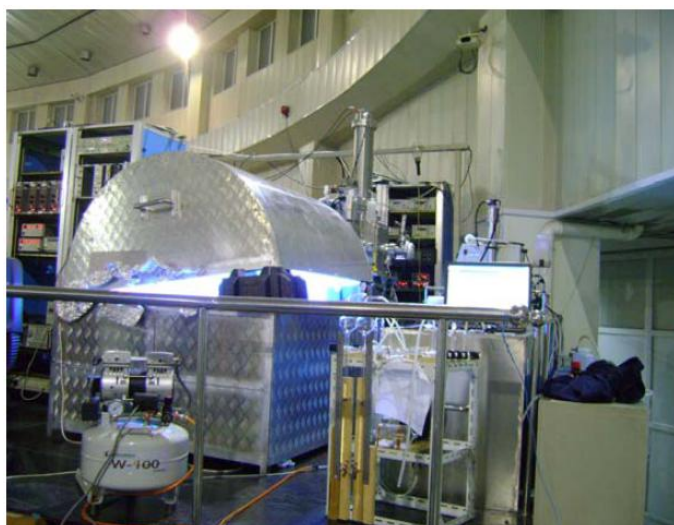


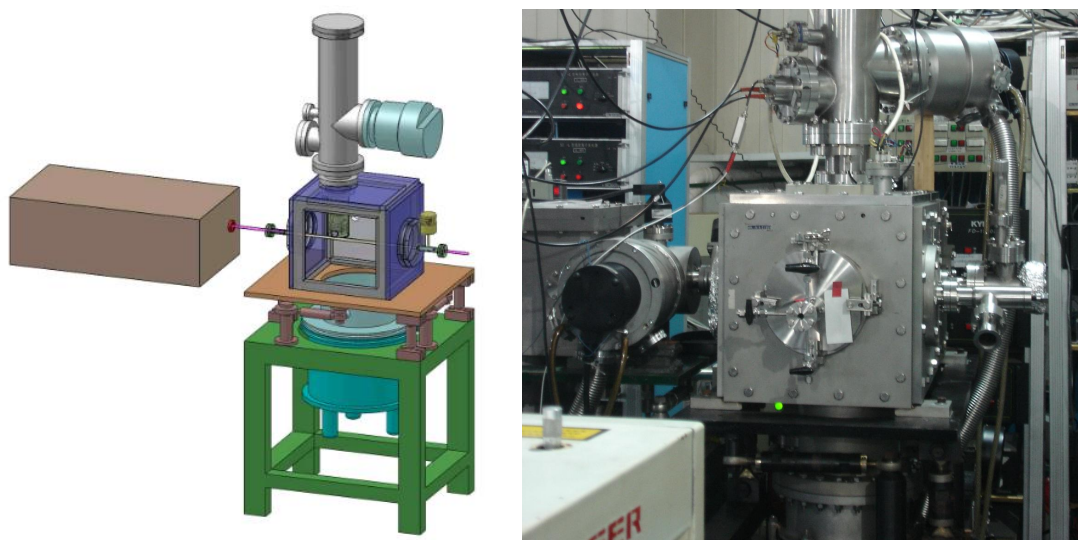
图 2. 激光光解自由基反应-同步辐射光电离质谱装置

3. 改造进展

1) 完成一些标准设备仪器的安装、验收工作，如零空气发生器、O₃ 发生器、气相色谱 GC-FID、N-O 化物分析仪、O₃ 分析仪等。完成气溶胶反应系统和自由基反应系统的初步安装和调试工作。室内烟雾箱需现场安装。



2) 完成主要仪器设备的订购工作,如激光器、光学平台、紫外辐照计等。完成自由基反应腔体、反应流动管的非标加工工作,目前进行安装调试工作。



3) 完成实验站工作平台和后置镜箱、气体滤波器、实验站三个落地底座的不标加工,等待现场安装。

4) 初步调试结果如下表。

关键指标	设计值	实测值
气溶胶粒径范围	10nm-1um	10nm-1.2um
气溶胶浓度	~10 ⁵ p/ccm	2 × 10 ⁵ p/ccm
质量范围	1-1000aum	待测
质谱分辨率	1000	~1070

4. 预期改造后可开展的研究领域

利用建立的实验研究平台,开展大气化学、光化学烟雾、燃烧爆炸化学、星际化学等宏观反应动力学研究,将为用户提供一种全新的实验研究手段。主要可开展的研究领域有:

- 1) 大气光化学反应中二次有机气溶胶的形成规律;
- 2) 大气气溶胶非均相化学反应过程;
- 3) 大气化学中重要自由基宏观化学反应过程;
- 4) 复杂反应动力学机理,特别是多原子自由基反应。

（四）表面物理光束线站改造报告

1. 改造目标及主要技术指标

光束线主要技术指标：

能量范围：20-600eV

能量分辨：5000 ($E/\Delta E$) @29eV；4000@244eV

光通量： $\sim 5 \times 10^{10}$ 光子/秒 (@29eV&244eV @300 mA)

样品处光斑大小：0.2×0.1 mm²

实验站主要技术指标：

分析器分辨率：3meV

总分辨率：10meV@100eV

分析室真空度达到 2×10^{-10} torr。

分析室四维（或五维）样品架的温度能够达到 100K-1400K。

样品制备室真空度达到 $2 \sim 5 \times 10^{-10}$ torr。

样品处理室四维样品架温度能够达到 300K-1700K。

快速进样室真空度优于 10^{-6} torr。

2. 主要改造内容

2.1 光束线改造内容

由于新的光束线由原来弯铁改为真空波荡器口引出，光子能量覆盖范围拓宽到 20-600eV，因此对光束线系统需要做全面的改造和升级。

- 1) 重新进行光学系统设计，采用自聚焦变线距平面光栅单色器 (SF-VLS-PGM)。
- 2) 重新设计、加工前镜聚焦系统，采用柱面镜垂直放置，以降低面型误差的影响，5: 1 聚焦到入射狭缝。
- 3) 重新设计、加工后置聚焦系统，采用超环面镜在两个方向上聚焦到样品处。

2.2 实验站改造方案

- 1) 更换电子能量分析器，采用 VG SCIENTA R4000 能量分析器。
- 2) 更换主、预室真空腔体及样品架。
- 3) 升级系统样品传递机构，采用 PreVac 公司的 UFO 传递系统。

4) 增加单色化 X 光源。

5) 增加电子中和枪。

改造后新实验站系统将配备有两个样品制备室，分别专用于有机样品和无机样品的制备和生长；配有高分辨率和灵敏度的电子能量分析器（分辨率小于 1 meV、角分辨小于 0.2 度）、单色化 X 光源、低能电子衍射仪、四极质谱仪、电子中和枪、多维液氮降温样品架（样品温度范围 90-1200 K）等，可以开展高分辨的角分辨、角积分光电子能谱分析、固体表面结构和性质分析以及表面程序升温脱附实验等等，还拥有极其简单便捷的样品传递机构。结合同步辐射，新增了软 X 射线近边吸收精细结构谱学实验技术（NEXAFS），为广大用户开展表面分子吸附取向和材料电子结构研究提供了新的实验手段。

实验站改造后保留和沿用原系统的分子束外延（MBE）生长室、低能电子衍射仪、高能电子衍射仪、Ar 离子枪和电子枪、所有的真空泵（包括分子泵、离子泵及机械泵）和真空计、各种阀门和真空管道以及进气系统等。

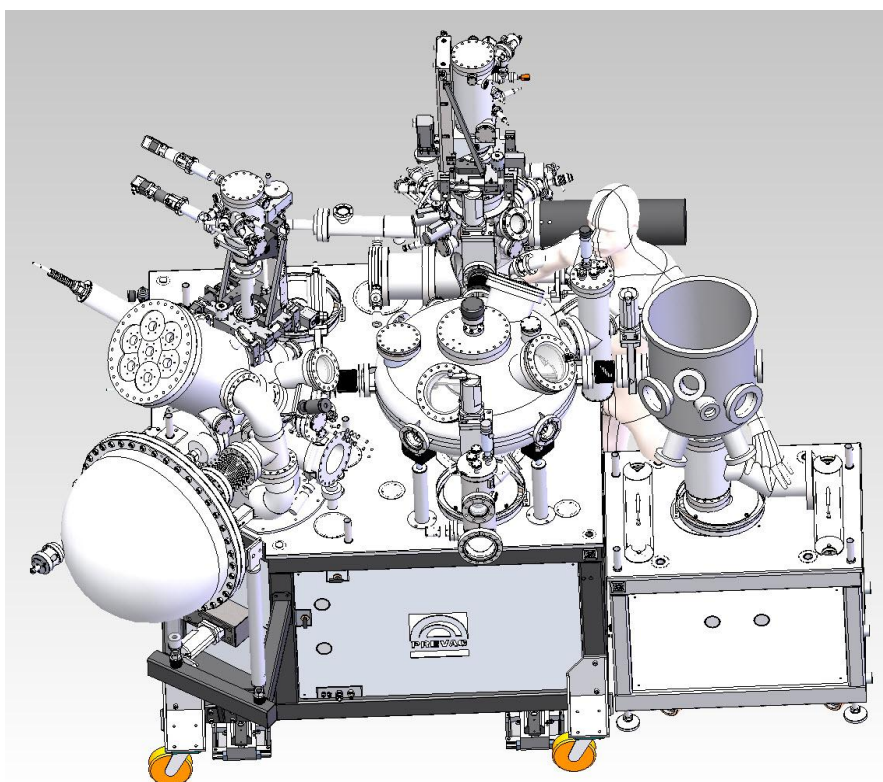


图 1. 新表面物理实验站结构图

3. 改造进展

光束线改造工程目前进展顺利，所有镜箱、单色器、真空管道和机构均已搬运到实验大厅指定位置，已完成了单色器和前置镜箱的外围支撑机构的准直。光束线系统机械和真空也已经顺利验收。

实验站改造已基本完成。目前实验站系统真空、分辨率测试以及机构均已顺利验收，能够正常离线运行。现等待光束线安装完成后，与之对接，进行最后的准直和同步辐射测试。

4. 预期改造后可开展的研究领域

- 1) 纳米催化体系的电子结构和表面催化机理研究。
- 2) 分子电子学器件（包括 OLED、OFET、OPV 等）中异质界面分子取向及电子结构研究。
- 3) 强关联体系电子结构研究，如超导机理研究(超导带隙、条带相、超流态等的测量)。
- 4) 新型低维量子结构(特别是金属量子阱态)和纳米体系的电子结构研究。

（五）ARPES 光束线站改造报告

1. 改造目标及主要技术指标

光束线:

能量范围: 5-40eV (保留扩展至 100eV 的能力)

能量分辨率: 小于 1meV (8eV 处)

光通量: 大于 5×10^{11} Ph/s

实验站:

能量分辨率好于 5 meV。

2. 主要改造内容

2.1 光束线改造内容:

- 1) 设计新光束线, 建设一条基于 SGM 光栅的能量范围为 5-100eV 的单色器束线, 其中优化波段为 5-40eV;
- 2) 通过优化前置镜、后置镜、狭缝、单色器等, 达到 10000 光谱分辨率;
- 3) 设计并制造波荡器, 使光强达到 10^{11} 光子数/秒。

本光束线是一条全新设计的线, 为达到实验要求, 需要提高光子的能量分辨率和光通量, 使用成熟的设计作为参考, 并优化光束线各部件的参数, 可以达到设计要求。

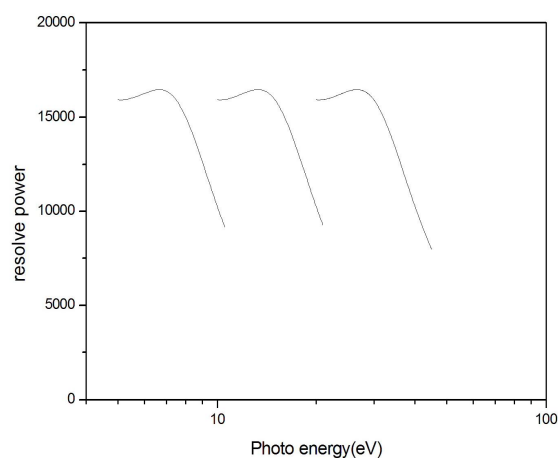


图1. 光束线分辨本领

从图 1 可以看出，在给定的条件下，光束线单色器几乎可以在所覆盖的全部能量范围内实现 10000 的光谱分辨率。在 8eV 能量处可以获得大于 10000 的光谱分辨率。

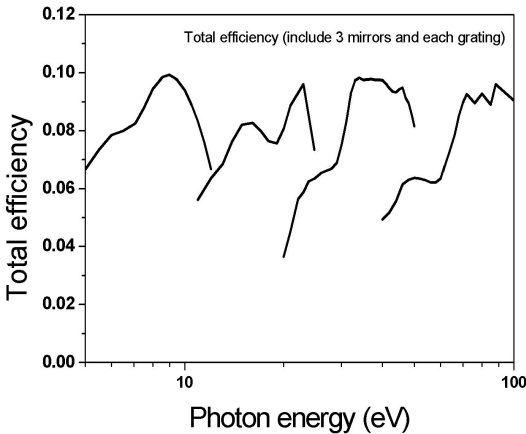


图 2. 光束总效率

图 2 是计算得到光束线总效率，可以看到，在 8eV 光子能量，10000 分辨率（20μm 狭缝），几何效率约 30%，可估算得到样品上光子通量将达到 2×10^{12} 光子/秒，可以满足 ARPES 实验要求。

2.2 实验站设计方案

我们计划建立的角分辨光电子能谱实验平台如图 3。主要部件包括电子能量分析器、真空室、样品转角仪(在 XYZ 样品控制台内)和气体放电光源。

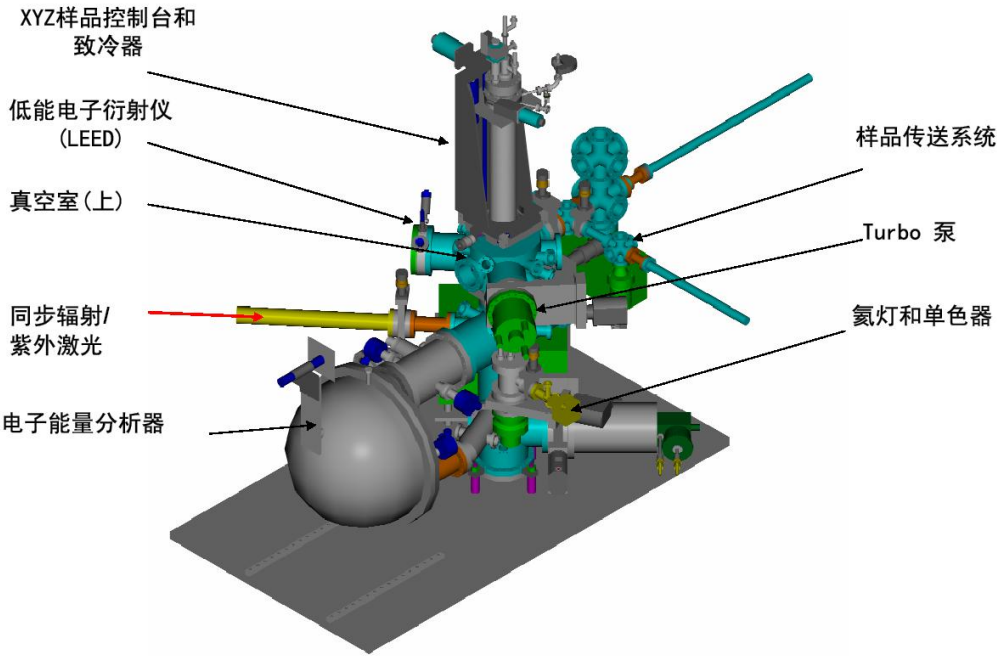


图 3. 实验站设计图

实验站关键设备采用目前国际上公认的最好仪器或元部件，如Gamma Data公司生产的Scienta能量分析器、PREVAC的磁场屏蔽真超高真空测量室及样品传送系统、SPECS的VUV光源及单色仪、OMNIVAC的低温样品转角仪。通过购买成熟的商品仪器实现实验站各种功能。

关键设备简述如下：

1) 电子能量分析仪：目前公认的性能出色、性价比最好的能量分析器是由瑞典Gamma Data公司生产的Scienta能量分析器。其最新型的Scienta R4000，能量分辨率好于1 meV。另外它有独特的角分辨模式，可同时分别测量30、14 和 7度角，最佳角度分辨率为0.3度。

2) 磁场屏蔽真空测量室及样品传送系统

由于使用低能光子能量时,光电子的动能很低,微弱的磁场都可以使光电子改变方向,从而失去原有的角度即电子动量的信息。因此,要保证低能电子的角分辨模式工作正常,真空室样品位置的剩余磁场必须非常小(<10 mGauss)。我们将直接用屏蔽材料 μ 金属加工真空室。

3) 低温样品转角仪

角分辨光电子能谱仪将使用OMNIVAC的具有两个转动自由度、外加三维平移的低温转角仪。该转角仪采用流动液氦冷却，样品的温度10K-300K可控。

4) VUV光源及单色仪

VUV光源及配套单色仪、聚焦毛细管等是同步辐射光源的有益补充，可以拓展实验站的使用范围。本项目将采购SPECS的相关产品。

由于ARPES实验需要极高的真空要求 (10^{-11} Torr)，因此，实验站需要配备了多种必须的真空设备，包括各类真空泵及阀门。

3. 改造进展

目前光束线已经制造完成，测试和实际使用结果都表明光通量达到 10^{11} 光子数/秒，分辨率达到 10000，达成了设计的目标。角分辨光电子能谱实验站也已经建成，真空度达到 6×10^{-11} mbar，样品位置剩余磁场小于 10 mGauss，温度范围为 7K-300K，仪器总分辨率小于 4meV。前期试运行中，已经测量了铁基超导体、拓扑绝缘体、电荷密度波等材料，结果表明光束线和实验站完全可以达到角分辨光电子能谱实验的使用要求。图 3-1 和 3-2 分辨为光束线和实验站的概貌。



图 4. 光束线

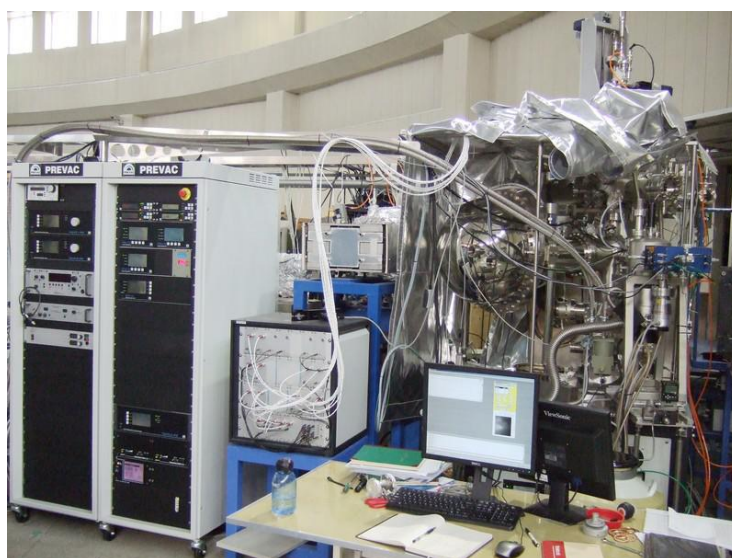


图 5. 角分辨光电子能谱实验站

4. 预期改造后可开展的研究领域

实验站建成后能够在材料和物理领域里发挥重要的作用。可以研究的对象包括高温超导材料、常规超导材料、拓扑绝缘体、电荷密度波材料、单晶薄膜材料等多种体系，可以在关联电子系统和新型量子功能材料等领域展开深入的研究。

六. 重要研究成果

NSRL 瞄准国际前沿和国家需求，凝练科学目标和研究领域，联合高水平用户，在材料、能源、环境等基础研究和应用研究方面取得了一系列重要成果，2012 年共发表论文 225 篇，其中 SCI 一区论文 23 篇。

一. 多铁性异质结的同步辐射高分辨 X-ray 衍射结构研究

随着信息技术的深入发展，器件的小型化、高集成度、多功能化需求使得人们对集电与磁性能等于一身的双铁性(Multiferroics)材料研究进入了一个崭新的阶段。多铁性材料同时具有两种或两种以上的铁性有序（铁电有序、铁磁/反铁磁有序和铁弹有序等），并且不同铁性有序之间具有耦合效应，从而产生一些新颖的物理现象以及多功能性，受到国内外科学家的广泛关注。其中，单相多铁性材料是基础研究的重点对象，丰富了对各种有序起源及其相互作用的认识，但是，其种类有限、磁电效应微弱、可观察到磁电效应的温度较低等缺点阻碍了实际应用。相反，多铁性磁电复合材料可具有室温下的强磁电耦合效应，可以利用电场来调控材料的磁性，这一方案能够结合传统的磁存储和铁电存储的各自优点，同时摒弃各自的缺点，有望实现信息的电场写入磁场读出，对设计低功耗、非挥发性、高密度为特点的下一代新型存储器件有重要意义。

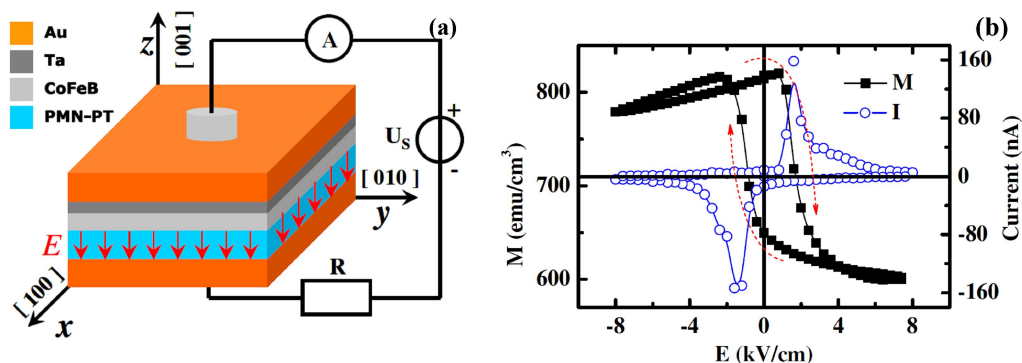


图 1 (a) CFB/PMN-PT 异质结结构示意图。(b) 磁化强度(方块线)以及漏电流(圆圈线)随着电场的变化关系。偏置磁场 5 Oe, 沿着 PMN-PT 面内的[110]方向。

NSRL 与清华大学赵永刚等合作，在非晶磁性薄膜 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ /铁电单晶 (001)- $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ 异质结(CFB/PMN-PT, 如图 1(a)所示)中发现类似于铁电迴线形状的磁化强度-电场曲线，磁化强度具有非挥发性，如图 1(b)所示，与传统的以应变传递为机制的铁磁/铁电多铁性结构中得到的蝴蝶形状的挥发性电场调控磁化强度行为不同，这是多铁性异质结走向实际应用的典型范例。研究认为这一奇异的非挥发性电场调控行为起源于 CFB 特殊的磁各向异性以及 PMN-PT 铁电极化的 109° 翻转。

NSRL 科研人员利用合肥光源 X 射线衍射与散射实验站(U7B),使用同步辐射高分辨 X-ray 衍射倒空间 (Reciprocal Space Mapping, RSM)成像技术研究了 PMN-PT 在原位电场下的结构演化规律,从而确定了铁电极化的翻转路径以及晶格畸变,揭示了非挥发性应变调控的结构根源。

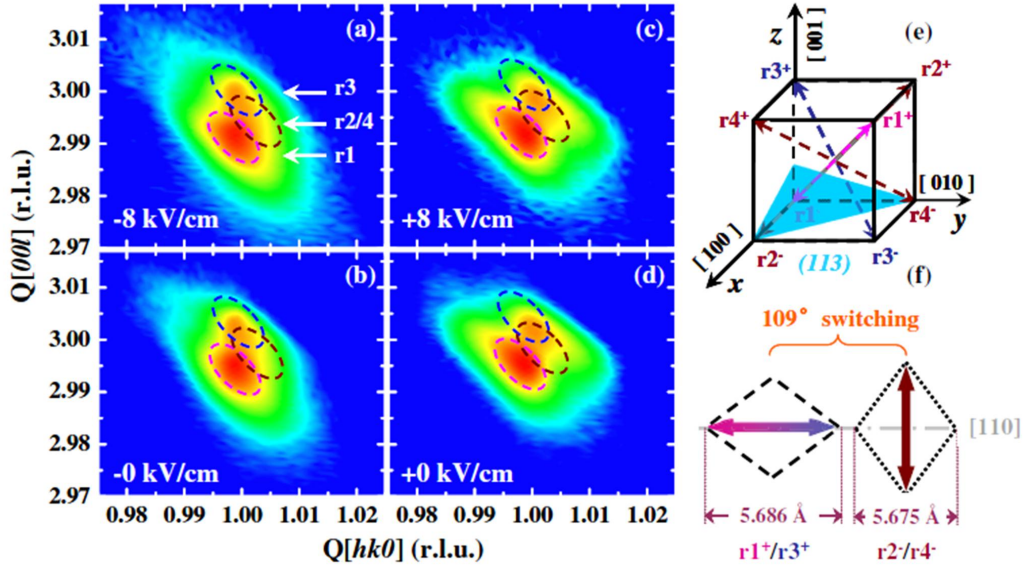


图 2 (a)-(d) PMN-PT (113)峰的倒易空间成像随着原位电场的变化关系。

(e) 铁电极化 $r1^+/r1^-$ 、 $r3^+/r3^-$ 和 $r4^+/r4^-$ 以及(113)晶面示意图。

(f) 109°铁电极化翻转以及对应的晶格畸变示意图。

如图 2 所示, (a)-(d)是 PMN-PT (113)峰的倒易空间图谱, 每幅图对应的三个圆圈分别和图 2(e)中相同颜色的铁电极化 $r1^+/r1^-$ 、 $r3^+/r3^-$ 、 $r2^+/r2^-$ 和 $r4^+/r4^-$ 相对应。首先定义三种三方畸变类型: $r1$ 、 $r3$ 和 $r2/r4$ 。其中, $r1$ 和 $r3$ 分别对应 $r1^+$ 、 $r1^-$ 和 $r3^+$ 、 $r3^-$ 铁电极化状态, 而 $r2/r4$ 对应 $r2^+$ 、 $r2^-/r4^+$ 、 $r4^-$ 铁电极化状态。当在 $r1^+/r3^+$ 极化状态时, 沿着 PMN-PT 面内 $[110]$ 方向是张应变的, 而在 $r2^-/r4^-$ 极化状态时, 沿着 PMN-PT 面内 $[110]$ 方向是压应变的。这种 $r1^+/r3^+$ 和 $r2^-/r4^-$ (或者 $r2^+/r4^+$ 和 $r1^-/r3^-$)之间的翻转, 即代表铁电极化 109° 翻转, 如图 2(f)所示。对图 2(a)-(d)进行定量拟合, 得到三方畸变 $r1$ 、 $r3$ 和 $r2/r4$ 的比例以及在电场下的演化规律, 如表 1 所示。 $r2/r4$ (对应于铁电极化 109° 翻转)比例由 -8 kV/cm 的 4% 增加到 +8 kV/cm 的 30%, 这表明铁电极化 109° 翻转的比例变化了 26%, 这与磁化强度在电场下的相对变化量 25% 符合很好。因此, 可以认为 CFB/PMN-PT 异质结磁化强度的非挥发性电场调控的结构起源是电场诱导的与铁电极化 109° 翻转对应的 $r2/r4$ 型三方畸变。

表 1 三方畸变类型 $r1$ 、 $r2/r4$ 和 $r3$ 随着电场的演化关系

电场	-8 kV/cm	-0 kV/cm	+8 kV/cm	+0 kV/cm
r1 比例	79±1 %	78±1 %	56±1 %	60±1 %
r2/r4 比例	4±1 %	4±1 %	32±1 %	30±1 %
r3 比例	17±1 %	18±1 %	12±1 %	10±1 %
关联系数	0.95	0.96	0.94	0.93

该工作利用同步辐射高分辨 X-ray 衍射倒空间成像技术揭示了 PMN-PT 精细结构在原位电场下演化规律，从而定量解释了 CFB/PMN-PT 多铁性异质结磁化强度对电场的反常依赖关系(磁化强度-电场曲线是迴线而不是传统的“蝴蝶状”曲线)，这种非挥发性的迴滞曲线在结构上起源于 PMN-PT 铁电极化 109° 翻转诱导的 r2/r4 型三方畸变，这一研究成果首次实现了复相多铁性材料室温磁化强度的电场非挥发性调控，是设计低功耗、高速度以及可电写磁读存储器件的有益借鉴，该研究成果以 Letter 形式发表在 Phys. Rev. Lett. 108, 137203 (2012)上。

二. 无机半导体二维原子晶体实现显著增强的光电解水性能

二维原子晶体材料如石墨烯是一种全新的材料，它的出现为制备大面积和高质量的纳米器件带来了希望。这种独特的二维结构能够将微观下优异的电学、磁学和光学性能与宏观下的超薄性、透明性和柔韧性有机地结合在一起，从而能够实现器件的微型化和功能的最大化。除了众所周知的石墨烯，具有高比例表面原子的类石墨烯结构的无机半导体二维原子晶体也引起了全球科学家的高度关注。虽然这类超薄的二维原子晶体材料可能带来一系列革新的性能和广泛的应用，但是它的种类还仅仅局限于层状化合物。也就是说，可控地剥离层状化合物就成为制备原子级厚的二维晶体材料的唯一途径，而非层状化合物内部强的价键作用力使得其原子级厚的二维原子晶体的制备成为一个巨大的挑战。

中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室谢毅教授课题组以非层状闪锌矿型 ZnSe 和 ZnS 为例，首次提出一种普适的层状杂化中间体辅助的方法，实现了干净和自支撑的原子级厚度的非层状化合物的二维晶体材料。首先以闪锌矿 ZnSe 为例，他们利用一种层状杂化(Zn₂Se₂)(pa) (pa 为正丙胺)中间体成功地合成了干净、自支撑和超柔性的 4 个原子层厚的 ZnSe 二维原子晶体。他们与 NSRL 韦世强教授组合作利用同步辐射 X-射线吸收精细结构谱对 ZnSe 二维原子晶体进行了精细结构表征(图 3A-B)，同步辐射 XAFS 结果显示出其表面存在着结构的扭曲：在与 pa 分子杂化时，也就是生成(Zn₂Se₂)(pa)时，由于 pa 分子与 Zn 的配位使得 Zn-Se 键长变长，从而造成 ZnSe 平面的扭曲，这种扭

曲在 pa 除去时得以保留。正是这种表面扭曲的存在才使得 4 个原子层厚的 ZnSe 二维原子晶体能够稳定存在。同时, 根据同步辐射 XAFS 拟合得到的原子结构参数构建了 ZnSe 二维原子晶体的结构模型并且利用第一性原理对其态密度进行了计算(图 3C-D)。计算结果显示 ZnSe 二维原子晶体的态密度在其导带底有非常明显的增强, 这有利于其获得更高的载流子迁移率, 进而使得 ZnSe 类石墨烯的二维原子结构具有更加优异的光电化学性能。

正如石墨烯制备成柔性和透明器件时所表现出来的优异电学性能一样, 4 个原子层厚的 ZnSe 二维原子晶体也带来性能突破。众所周知, 利用太阳能光解水来产生清洁能源氢气可以提供一种绿色和有效的途径来缓解化石燃料的枯竭和环境污染所带来的一系列问题。然而, 低的光解水效率和弱的材料稳定性严重阻碍了太阳能光解水的实际应用。因而, 寻求一种适合的材料来获取高效光解水的性能就成为当务之急。值得注意的是, 直接带隙半导体和高达 $1250 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 载流子迁移率使得环境友好的 ZnSe 二维原子晶体非常适合用来构建光电化学器件, 进而获得高的太阳能光解水效率。在 300 W 氙灯和 0.72 V vs. Ag/AgCl 外加电压的作用下, ZnSe 二维原子晶体组装的光电极产生高达 $2.14 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的光电流, 比块材的光电流提高了 195 倍。同时, 二维原子晶体组装电极的光电转化效率能够达到 42.5%, 远高于块材的 0.25%。据知, 42.5% 的光电转化效率也高于大多数已经报道的结果。其次, 在经过 3600 秒的光辐射之后, 二维原子晶体组装电极的光电流依然不会发生明显的改变, 显示出其光稳定性。这个工作发表在 *Nat. Commun.*(2012,3, 1057)上。同时, 该课题组利用直接液相剥离的方法, 也获得了自支撑的 3 原子层厚的 SnS_2 二维原子晶体材料。利用同步辐射 X-射线吸收谱精细结构解析了该二维原子晶体结构, 并运用第一性原理计算了其电子态密度。结果显示出其表面扭曲不仅能够使其稳定存在, 而且使得它导带边缘的态密度有明显的增强。在可见光照射下(以 300 W 氙灯为光源), SnS_2 二维原子晶体组装光电极的光电流达到 $2.75 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 比块材提高 72 倍。在 420 nm 单色光照射下, SnS_2 二维原子晶体组装电极可以获得高达 38.7% 的光电转化效率, 远远高于块材的 2.33%。这个工作发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.*(2012,51, 8727), 并被选作 VIP 论文和内封面(图 4)。

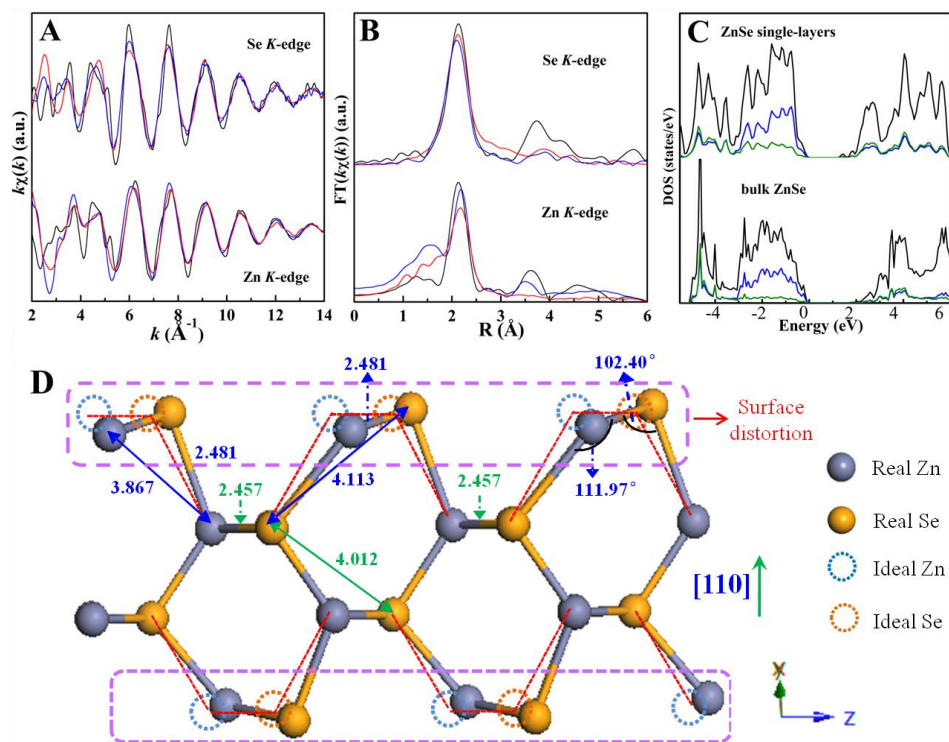


图 3 (A-C) ZnSe 二维原子晶体和块材的同步辐射 XAFS 结果和计算的态密度，
(D) 二维原子晶体的结构模型。

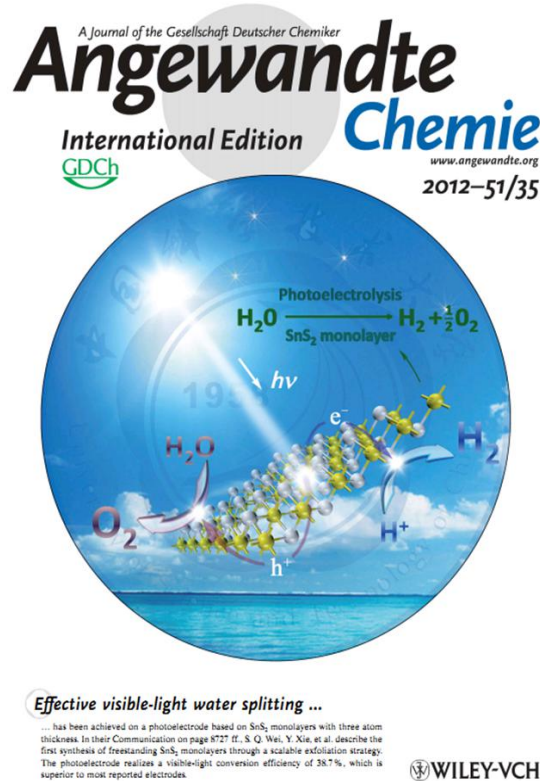
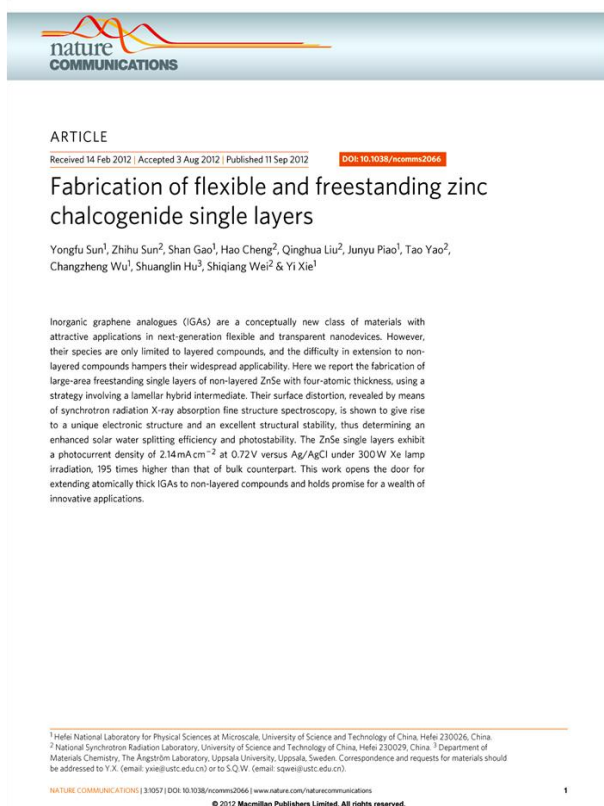


图 4 左图: ZnSe 二维原子晶体的工作发表在 Nature Commun.上; 右图: SnS₂ 二维原子晶体的工作
被选作 Angew. Chem.的内封面。

三. 纳米尺度材料结构与形貌调控过程的原位实时同步辐射研究

纳米尺度材料的形貌与结构的可控制备一直是纳米研究领域的一个核心问题。在纳米物质的形成过程中，一般会经历初期成核和后期生长两个阶段，其中，初期成核（团簇尺寸 $<1\text{nm}$ ）是整个纳米材料生长的关键步骤，对后期生长、乃至生成产物的最终形貌和结构具有极大的导向作用，通过对初期成核路径的调控将成为调控纳米尺度材料的形貌与结构的一种有效途径。因此，对纳米材料的初期成核动力学过程的深入了解将会极大地促进人们对于纳米材料生长机理的认识，由此可以指导发展和完善液相化学法以实现纳米材料性能和结构的更可靠、更精确的设计。然而，由于现有实验技术手段限制等原因，目前人们对于成核阶段所发生的物理和化学过程，以及不同成核路径如何影响最终形貌和结构的机理知之甚少。

具有时间分辨能力的原位 X 射线吸收精细结构（XAFS）技术是研究该动力学过程的一种非常重要的测试手段。这得益于 XAFS 仅对原子局域结构敏感的特性，能够原位实时地跟踪研究化学反应过程，给出物种瞬态的原子和电子结构信息，成为区分液相反应中前驱体、瞬态中间物、微小团簇和最终纳米材料的有效方法。但是，单一的 XAFS 谱学技术难以完全确定反应初期成核的物种状态，如果在原位 XAFS 实验装置上同时引入紫外-可见吸收光谱（UV-Vis）的原位测量，则能将反应物金属原子的局域原子结构和电子结构、光学性质综合起来，相互比较和印证，将能更加全面地确定不同反应阶段的纳米颗粒状态，为研究初期成核动力学过程这一极具挑战性的科学问题提供了契机。

基于以上考虑，国家同步辐射实验室 XAFS 研究组基于合肥国家同步辐射实验室 U7C-XAFS 实验站自行设计了联合在线原位测量的时间分辨 XAFS/UV-Vis 装置（图 5），采用液体间歇式流动的方式，通过一个蠕动泵将反应装置中的反应液体输送到原位样品池中。在垂直 X 射线快速 XAFS 测量的光路方向上引入 UV-Vis 测量，这样可以在获得原子局域结构的同时，得到有关纳米物质的电子结构乃至光谱学性质方面的信息。

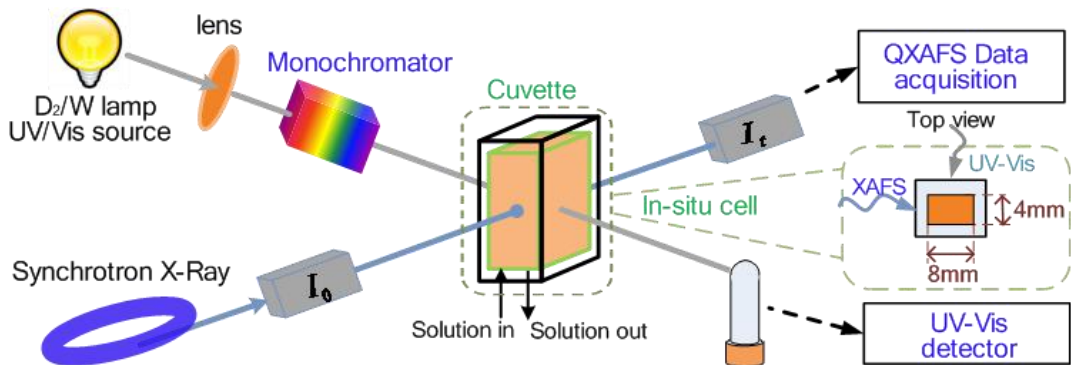


图 5. 原位 XAFS/UV-Vis 联合测量装置

利用该联合原位测量装置，该研究组成功区分了不同形貌的铂纳米颗粒在化学液相合成过程中的初期成核动力学过程。首次发现氯铂酸离子在强弱程度不同的还原剂还原

的条件下，可以生成不同维度（零维和一维）形貌的纳米材料（图 6）。对两种反应条件下的原位 XAFS 谱图的深入分析表明二者的初期成核路径存在着很大的差别。在弱还原剂乙二醇还原的条件下， PtCl_4^{2-} 离子部分还原形成二聚体，再以这种二聚体作为母体聚集生长形成线性“ Pt_nCl_x ”多聚体；而在强还原剂柠檬酸还原的条件下， PtCl_4^{2-} 离子则被全部还原形成零价 Pt 原子，而后聚集形成零维“ Pt_n ”团簇。最终，这两种不同的初期成核路径直接导致了 Pt 纳米晶一维和零维形貌的控制合成。该项研究成果发表在国际权威杂志《美国化学会志》(Journal of the American Chemical Society 134, 9410 (2012))。

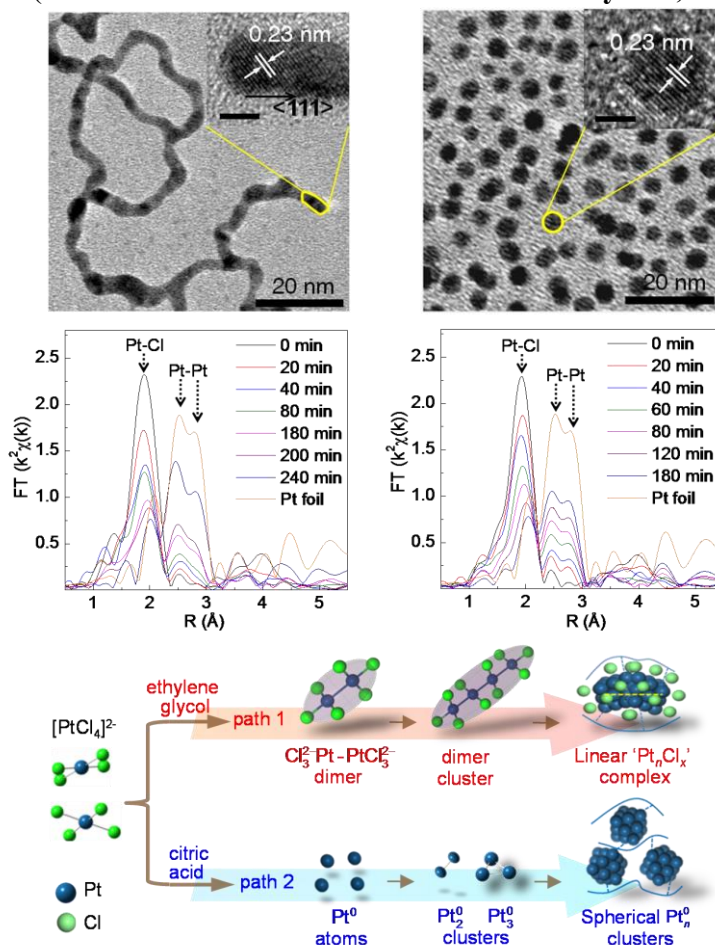


图 6. 操纵 Pt 纳米颗粒还原反应的初期成核及形貌调控

进一步地，该研究组又针对金纳米团簇的可控合成和结构控制这一新兴热点问题，利用发展的原位 XAFS/UV-Vis 联合测量技术开展了研究工作。利用原位 XAFS 谱学技术发现前驱物 $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_3$ 在乙醇溶液中是自供给的，其浓度一直维持在平衡溶解度附近，这延长了初期成核的持续时间，使得 Au 纳米团簇尺寸分布缩小，通过这种“连续供给前驱物”的合成方法，可控制备出了尺寸在 0.9~3.3 nm 的单分散 Au 纳米团簇（图 7a）。在这些 Au 纳米团簇中，通过改变包裹在其表面的稳定剂硫醇的烷基碳链长度，发现可以成功调控硫醇的头基在 Au 纳米团簇的表面占位及相应的界面电子结构（图 7b）。进而，观察到利用正己烷取代乙醇的溶剂交换反应能成功选择性地脱附纳米团簇表面覆盖的硫醇

分子，导致由十三个金原子组成的金团簇原子排列从二十面体转变为立方八面体，相应地团簇整体的电子结构也从类分子的半导体特性转变为金属性，从而使光学性质和电学性质发生突变(图 7c)。该项研究成果又发表在《美国化学会志》(**Journal of the American Chemical Society** 134, 17997 (2012))。

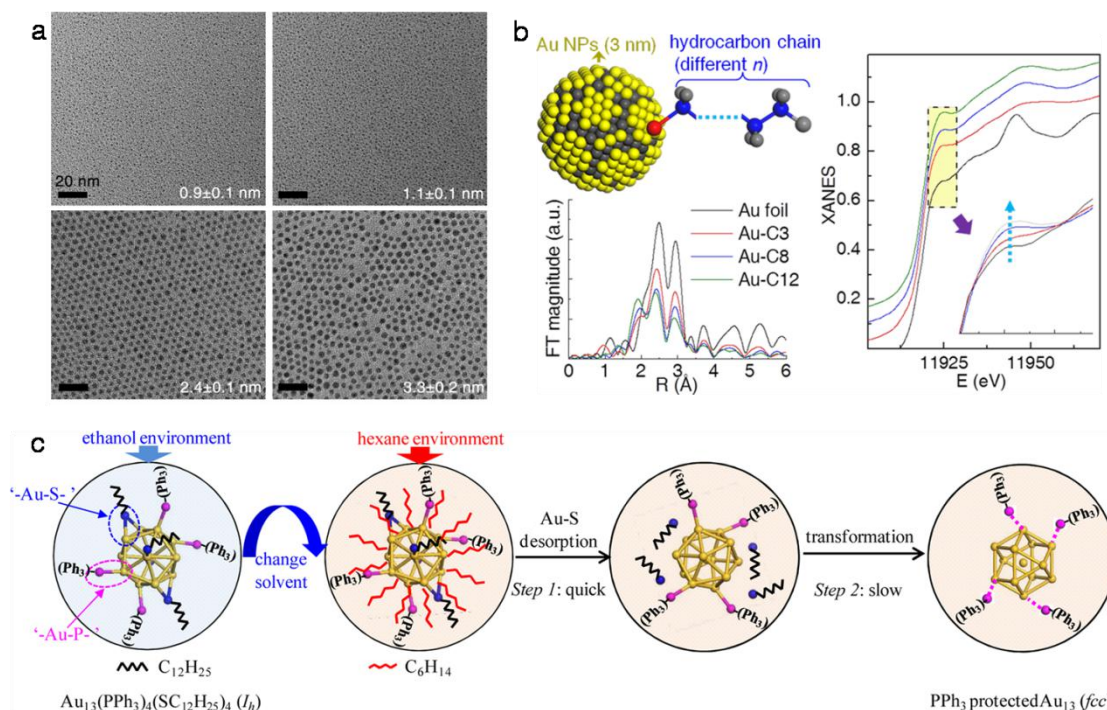


图 7. Au 纳米团簇的尺寸和结构的调控

以上研究工作极大地丰富了人们在金属纳米颗粒和纳米团簇成核、生长以及微观结构、性能转变方面的动力学机理的认识，提供了操控纳米颗粒和团簇初期成核过程直至控制它们最终形貌和结构的新思路，为调控纳米材料体系的合成、结构和性能提供了有益的借鉴。

四. 原子级厚硒化铋二维晶体的合成及其显著增强的热电性能

热电材料能够将废热转化成电能，从而实现高效节能。然而，热电材料的三个关键参数（电导率，热导率和塞贝克系数）之间是相互耦合的，这就限制了热电优值的大幅度提高和实际应用。中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室谢毅教授课题组提出了一种由原子级厚度的二维晶体组成的复合物，实现了 Seebeck 系数、电导和热导三个参数的去耦合同步优化，解决了通常热电 ZT 由于三参数高度关联而难以提高的问题，为获得高 ZT 热电性能提出新的调控规律完全优化热电材料的三个参数(图 8)。首先，通过一种可放大的插层-去插层法制备了 5 个原子层厚的硒化铋的二维晶体材料，然后通过冷压-煅烧的方法将其制成单层基复合物。该课题组和合肥同步辐射国家实验室的韦世

强教授合作,利用同步辐射 X-射线吸收谱精细结构解析出硒化铋二维晶体的精细结构(图 9A-B)。同步辐射 XAFS 结果显示 Bi_2Se_3 二维晶体的局域原子结构相对于块材发生了很明显的变化: 相对于块材, Bi-Se 与 Se-Se 的键长和无序度都有不同程度的增加, 从而造成了其表面扭曲的存在。同时, 根据同步辐射 XAFS 拟合得到的原子结构参数, 构建了 Bi_2Se_3 二维晶体的结构模型并且利用第一性原理对其态密度进行了计算(图 9C-D)。计算的结果显示出表面扭曲的存在不仅有利于其稳定性的存在, 而且使其态密度在其导带底有非常明显的增强, 进而使其获得 2 倍于块材的电导率。同时, 表面无序度的提高和丰富的界面使得 Bi_2Se_3 二维晶体的复合物能够有效地散射声子, 从而降低其热导率; 再者, 二维电子气体的存在和能量过滤效应使得这种复合物具有明显增强的塞贝克系数, 从而最终导致它的热电优值比块材提高了 8 倍。该工作发表在 *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 20294, 发表后即被国际权威评论期刊美国化学会 *Chemical & Engineering News* 做了专题评述。

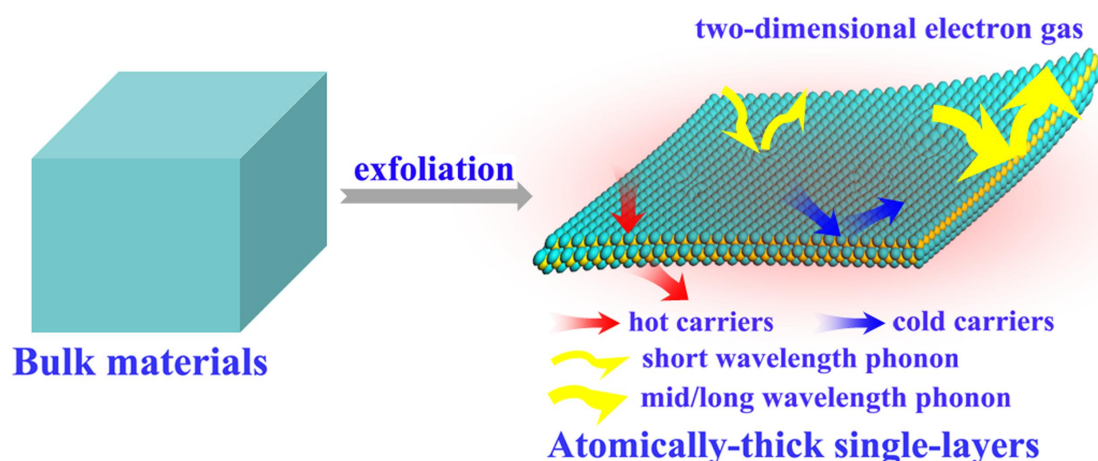


图 8. 二维晶体提高热电优值的示意图

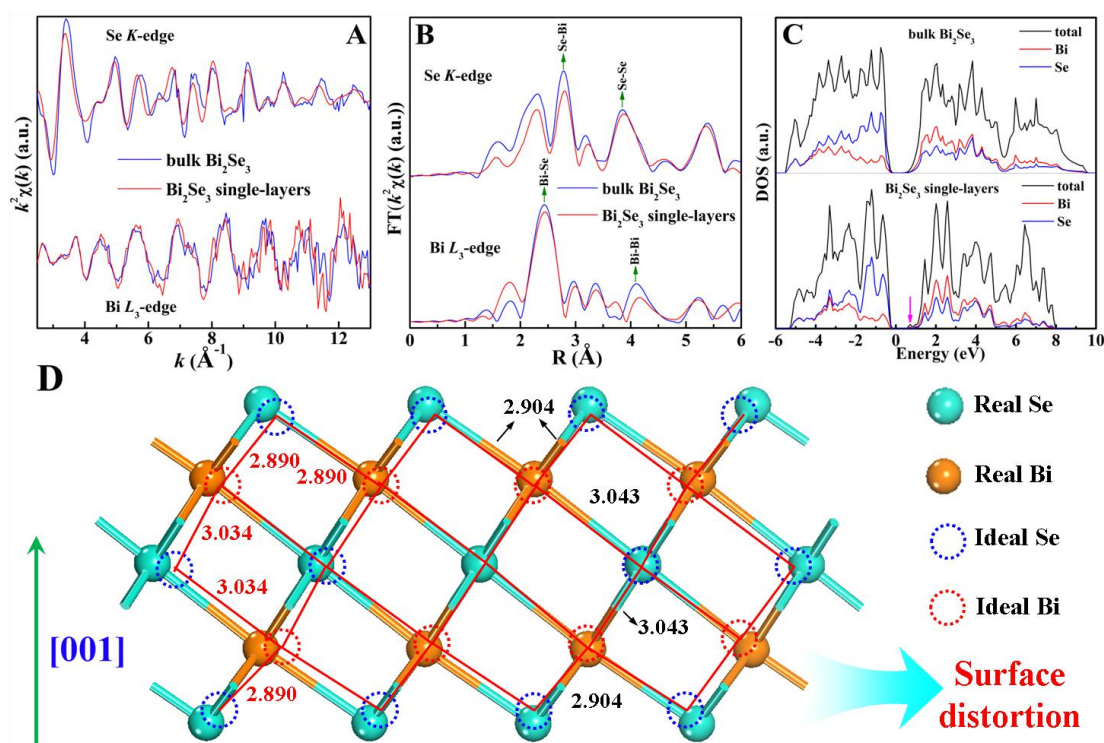


图 9 (A-C) Bi_2Se_3 二维晶体和块材的同步辐射 XAFS 结果和计算的态密度，
(D) Bi_2Se_3 二维晶体的结构模型。

五. 国家同步辐射实验室燃烧研究产生重大国际影响

2012 年度，NSRL 燃烧研究取得重大国际影响。在 2012 年 7 月 29 日至 8 月 3 日于波兰华沙召开的第 34 届国际燃烧会议(The 34th International Symposium on Combustion)上，NSRL 齐飞教授做了时长 1 小时的大会特邀报告(Plenary Lecture)，受到国际燃烧学界的高度评价和广泛关注。这是自 1928 年第一届国际燃烧会议举办以来我国学者首次获邀做大会特邀报告。齐飞教授还在本次会议上当选为国际燃烧学会理事会(Board of Directors)理事，参与国际燃烧学会的管理工作，并担任了本次会议“碳烟、多环芳烃及大分子”分论坛主席，负责该论坛会议论文的评审和最佳论文评选。此外，2012 年的美国物理学会会士(APS Fellow)增选工作中，齐飞教授由于在燃烧诊断新方法以及燃烧反应动力学的前沿领域做出的一系列创新性科研成果获选 APS Fellow。这些殊荣的取得标志着国家同步辐射实验室乃至我国在国际燃烧领域知名度和影响力的极大提升。



图 10. 齐飞教授大会特邀报告现场



图 11. 国际燃烧学会向齐飞教授颁发大会特邀报告荣誉证书

国际燃烧会议是燃烧科学与技术领域内规模最大、影响力最强的学术会议，由国际燃烧学会每两年举办一次。本次会议的主题涵盖了燃烧反应动力学、碳烟形成机理、燃烧诊断学、层流火焰、湍流火焰、异相燃烧、喷雾及液滴燃烧、爆震及超音速燃烧、火灾研究、静止燃烧及环境影响、内燃机及燃气轮机燃烧、燃烧新技术及反应流等目前国际燃烧界重要和热点研究方向。会议共安排 5 个大会特邀报告(每天一位)、4 个专题报告 (Topical Review)、391 篇口头报告和 576 篇墙报，共分 12 个论坛。来自全球 37 个国家和地区的 1200 余名专家学者和青年学生出席了本次会议。会议论文采用极其严格的同行评审制度，被接受的论文将由作者在大会上作口头报告，随后经过二次评审的论文发表于国际燃烧界权威期刊 *Proceedings of the Combustion Institute*，其接受率约为 30%。

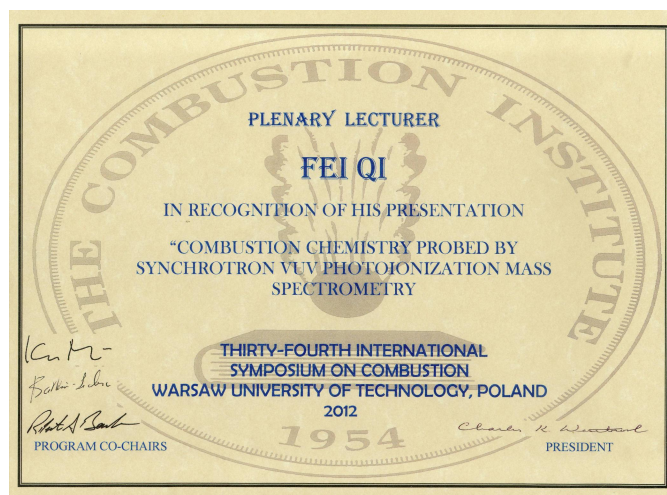


图 12. 国际燃烧会议大会特邀报告荣誉证书

齐飞教授多年来致力于同步辐射的应用研究，发展了同步辐射燃烧诊断新技术，并应用于流动反应器热解、射流搅拌反应器氧化、层流预混火焰、同向流扩散火焰、固体热解等燃烧研究方向，自行设计建设了多套先进实验平台；在国际上首次利用同步辐射单光子电离结合超声分子束取样技术，研究了碳氢燃料、生物质燃料和含氮燃料的燃烧；在原子与分子层面上系统研究了碳氢燃料、生物质燃料和含氮燃料的燃烧反应动力学行为，发展了多种燃料的高精度燃烧化学动力学模型。研究工作已在 Science、Accounts of Chemical Research、Angewandte Chemie Int. Ed.、Trends in Analytical Chemistry、International Reviews in Physical Chemistry、Combustion and Flame、Proceedings of the Combustion Institute 等国际著名刊物上发表学术论文 150 余篇，他引 1300 余次，H 因子 20。

鉴于在燃烧研究领域做出的重要贡献，国际燃烧学会邀请齐飞教授在此次会议上做了题为“同步辐射真空紫外光电离质谱探测技术在燃烧化学中的应用(*Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry*)”的大会特邀报告。该报告详细介绍了近年来同步辐射真空紫外光电离质谱技术的发展及其在多种燃烧研究中的应用情况，并展望了其发展方向。齐飞教授精彩纷呈的演讲立刻受到了国际燃烧界的高度评价和广泛关注。来自美国、法国、德国、意大利、瑞典、丹麦、日本、韩国、澳大利亚等多个国家的研究人员纷纷表达了利用这一先进诊断技术与我校开展合作研究的意向。此外，本届会议齐飞教授课题组共有 7 篇研究论文被接受作口头报告，是国际上接受论文最多的课题组，相关工作得到了国际燃烧界知名学者的高度评价。

美国物理学会成立于 1899 年，是世界第二大物理学组织，致力于通过学术刊物、会议及推广活动，探究并弘扬物理学，是世界上最具声望的物理学专业学会之一。该学会编辑和出版 10 余种科学期刊，包括物理界最著名的期刊之一“物理评论快报”(Physical Review Letters)，每年举办 20 余项科学会议，在全球约有 4 万余名会员。美国物理学会

增选新会士的程序极为严格，每年从全体会员（包括外籍）中推选出不超过 0.5%的具有独创性研究成果、对物理学有突出贡献者授予该项称号，其会士称号被视为物理学界的重要荣誉。美国物理学会向齐飞教授颁发的会士证书上对其学术贡献的评价是：“由于他对基于同步辐射的燃烧诊断研究开创性的发展，特别是将其应用于探索多种燃料的热解、氧化和火焰化学”(For his pioneering development of synchrotron-based combustion diagnostics, particularly used to study pyrolysis, oxidation and flame chemistry of various fuels)。

七. 交流与合作

2012 年，国家同步辐射实验室积极邀请国外相关领域的著名专家来我室开展合作交流，与意大利、法国、德国等国的相关高校或研究机构建立了长期合作关系，逐步提高 NSRL 的国际影响力。本年度，实验室获批共计 6 个境外专家来访项目，其中包括 2 个国家外国专家局外国文教专家项目，3 个国家外国专家局高端外国专家项目，1 个中国科学院特聘研究员项目，邀请了来自美国、意大利、德国、法国、日本、匈牙利、瑞士等多个国家的同步辐射领域专家来我室进行学术交流。其中来自德国的应用化学专家、国际燃烧学会主席、德国科学院院士、德国科学与人文委员会委员凯瑟琳娜·科瑟-赫英郝斯（Katharina Kohse-Höinghaus）教授被邀请在人民大会堂参加外国专家代表座谈会并受到了中共中央总书记习近平的接见。



图 习近平总书记与在华工作的外国专家代表合影（第一排右数第四位是凯瑟琳娜·科瑟-赫英郝斯教授）

2012 年，实验室与欧洲核子研究中心(CERN)签署了“CERN 强子对撞机系统和合肥光源双方准直测量合作研究协议”，这标志着双方关于准直测量工作的合作研究正式开展，双方将在准直测量领域进行多方面多层次的合作。该协议是在中国科学院（CAS）和 CERN 合作框架（1991 年签订）下签署的。双方将根据协议积极开展合作研究，这将对 NSRL 目前的重大升级改造项目和将来新光源的建设具有重要意义。

2012 年，国家同步辐射实验室主办及联合主办的重要会议有：

第 15 届 X 射线吸收精细结构谱学国际会议 (XAFS15)，国家同步辐射实验室和中国科学院高能物理研究所联合主办，于 7 月 22-28 日在北京召开，实验室主任吴自玉研究员担任本届会议主席。来自境外 33 个国家和地区的近 300 位知名专家学者参加了本次盛会，会议以大会报告、口头分会报告、墙报、分组讨论等形式，交流了 XAFS 理论、方法、技术及其应用研究的国际最新成果、未来发展及其新的生长点等。加强了我国与国际同步辐射领域专家的全面交流与合作，催生了一批研究新思路，提高了我国同步辐射技术及应用领域在国际上的影响力。



2012 年国家同步辐射实验室用户年会，于 8 月 11 日-15 日在厦门大学顺利召开，来自国内高等学校、研究院所和企业 37 家单位的 125 位代表参加了会议。北京同步辐射装置、上海光源分别介绍了北京、上海光源一年来的运行开放工作和上海光源二期建设规划。30 余位用户代表做了会议报告，内容涉及材料、物理、化学、环境、能源等多个学科，是已取得研究成果的缩影，表明同步辐射研究领域不断扩大，应用水平不断提高，高水平用户队伍不断壮大。



八. 科技队伍与人才培养

实验室围绕实验室的科研发展布局和需求，积极引进高端人才，着力打造高水平的国际化创新人才队伍，培育若干重点领域创新团队，以应对未来科学发展的重大挑战。积极联系和引进优秀人才，凝聚队伍，牵头形成创新团队，带动实验室整体队伍的建设水平。建立聘期制科研人员引进和管理制度，成立一支高水平的流动科研人员队伍，成为实验室研究力量的有益补充。

2012 年，特聘研究员 1 名，特聘副研究员 9 名，博士后进站 7 人（目前在站博士后 16 人）。

设施 人员 总数	按岗位分			按职称分			学生			在 站 博 士 后	引 进 人 才
	运行 维护 人员	实验 研究 人员	其他	高级 职称 人数	中级 职称 人数	其他	毕业 博士	毕业 硕士	在读 研究生		
179	125	29	25	66	55	58	35	25	260	18	1

九. 运行工作大事记一览表

时间	事记内容
4 月 16 日	中科院重大科技基础设施维修改造项目“HLS 直线加速器脉冲功率源系统改造”项目通过验收
5 月 1 日	合肥光源停机，进行重大维修改造
7 月 7 日	国家重点基础研究发展计划(973 计划)“纳米分辨完整细胞三维成像的新理论和新方法”项目正式启动
7 月 15 日-19 日	2012 年度运行会议在山东日照召开
7 月 22 日-28 日	第 15 届 X 射线吸收精细结构谱学国际会议在北京召开
8 月 11 日-15 日	2012 年度用户会议在厦门召开
9 月 10 日	中科院詹文龙副院长一行莅临指导
11 月 9 日	合肥光源重大维修改造项目磁场测量系统通过专家测试
12 月 5 日	实验室邀请的德国专家凯瑟琳娜·科瑟-赫英郝斯教授受到了习近平总书记接见
12 月 12 日	中科院詹文龙副院长一行莅临指导

十. 2012 年论文列表

(一) 用户发表论文汇总

-
- Linchuan Fang, Yuanyuan Cao, Qiaoyun Huang, Sharon L. Walker, Peng Cai, Reactions between bacterial exopolymers and goethite: A combined macroscopic and spectroscopic investigation, *Water Research*, 2012, **46**:5613-5620
-
- Xuemin Yin, Li Zhang, Xinjun Zhu, Huaping Wang, Yumei Zhang, Phase structure of acrylic fibers processed with ionic liquid as solvent, *Advanced Materials Research Vols*, 2012, **560-561**:41-45
-
- Wei Huang, Shao-Hui Chang, Xue-Chao Liu, Biao Shi, Tian-Yu Zhou, Xi Liu, Cheng-Feng Yan, Yan-Qing Zheng, Jian-Hua Yang, Er-Wei Shi, Wen-Hua Zhang, and Jun-Fa Zhu, Direct observation of nanoscale native oxide on 6H-SiC surface and Its effect on the surface band bending, *Appl. Phys. Express*, 2012, **5**:105802(3pp)
-
- Yuntao Wu, Guohao Ren, Dongzhou Ding, Fan Yang, and Shangke Pan, Effects of scandium on the bandgap and location of Ce^{3+} levels in $Lu_{1-x}Sc_xBO_3:Ce$ scintillators, *Applied Physics Letters*, 2012, **100**:021904
-
- Feng Chen, Xiu Chen, Lacheng Liu, Xin Song, Shuyi Liu, Juan Liu, Hongping Ouyang, Yingxiang Cai, Xiaoqing Liu, Haibing Pan, Junfa Zhu, and Li Wang, Chiral recognition of zinc phthalocyanine on Cu(100) surface, *Applied Physics Letters*, 2012, **100**:081602(4pp)
-
- Y. R. Song, Fang Yang, Meng-Yu Yao, Fengfeng Zhu, Lin Miao, Jin-Peng Xu, Mei-Xiao Wang, H. Li, X. Yao, Fuhao Ji, S. Qiao, Z. Sun, G. B. Zhang, B. Gao, Canhua Liu, Dong Qian, C. L. Gao, and Jin-Feng Jia, Large magnetic moment of gadolinium substituted topological insulator: $Bi_{1.98}Gd_{0.02}Se_3$, *Applied Physics Letters*, 2012, **100**:242403(3pp)
-
- Yue Zhao, Shu-Hong Li, Jian Chu, You-Peng Chen, Wen-Wei Li, Han-Qing Yu, Gang Liu, Yang-Chao Tian, Ying Xiong, A nano-sized Au electrode fabricated using lithographic technology for electrochemical detection of dopamine, *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, **35**:115–122
-
- Yue Zhao, Shu-Hong Li, Jian Chu, You-Peng Chen, Wen-Wei Li, Han-Qing Yu, Gang Liu, Yang-Chao Tian, Ying Xiong, A nano-sized Au electrode fabricated using lithographic technology for electrochemical detection of dopamine, *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, **35**:115–122
-
- Guansen Jiang, Weifeng Huang, Lin Li, Xiao Wang, Fengjian Pang, Yumei Zhang, Huaping Wang, Structure and properties of regenerated cellulose fibers from different technology processes, *Carbohydrate Polymers*, 2012, **87**:2012–2018
-
- Jun Zhong, Jiu-Jun Deng, Bao-Hua Mao, Tian Xie, Xu-Hui Sun, Zhi-Gang Mou, Cai-Hao Hong, Ping Yang, Sui-Dong Wang, Probing solid state N-doping in graphene by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, *Carbon*, 2012, **50**:321-341
-
- Xue-Tao Zhao, Teng Zeng, Xue-Yan Li, Zhang Jun Hu, Hong-Wen Gao, Zhi Xie, Modeling and mechanism of the adsorption of copper ion onto natural bamboo sawdust, *Carbohydrate Polymers*, 2012, **89**:(185–192)
-

- Lin-Juan Zhang, Jian-Qiang Wang, Jiong Li, Jing Zhou, Wu-Peng Cai, Jie Cheng, Wei Xu, Guangzhi Yin, Xiang Wu, Zheng Jiang, Shuo Zhang, and Zi-Yu Wu, High-Tc ferromagnetism in a Co-doped ZnO system dominated by the formation of a zinc-blende type Co-rich ZnCoO phase, *Chem. Commun.*, 2012,**48**:91–93
- Peng Wang, Jing-fu Ni, Liang Meng, Xiao-Bo Wang, Chun-Qi Sheng, Wen-Hua Zhang, Yang Xu, Fa-Qiang Xu, Jun-Fa Zhu, Hong-Nian Li, Valence photoemission intensity oscillations of C84, *Carbon*, 2012,**50**:1762–1768
- Guansen Jiang Ye, Yuan Baochun Wang, Xuemin Yin, Kanukai, Susan Mukuze, Weifeng Huang, Yumei Zhang, Huaping Wang, Analysis of regenerated cellulose fibers with ionic liquids as a solvent as spinning speed is increased, *Cellulose*, 2012,**19**:1075–1083
- Guansen Jiang, Weifeng Huang, Baochun Wang, Yumei Zhang, Huaping Wang, The changes of crystalline structure of cellulose during dissolution in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, *Cellulose*, 2012,**19**:679–685
- Linjuan Zhang, Jian-Qiang Wang, Jiong Li, Shuo Zhang, Zheng Jiang, Jing Zhou, Jie Cheng, Tiandou Hu, Wensheng Yan, Xiangjun Wei, and Ziyu Wu, Regulation of Magnetic Behavior and Electronic Configuration in Mn-Doped ZnO Nanorods through Surface Modifications, *Chem. Mater.*, 2012,**24**:1676–1681
- Shaofeng Wang, Liying Xu, Zhixi Zhao, Shuying Wang, Yongfeng Jia, He Wang, Xin Wang, Arsenic retention and remobilization in muddy sediments with high iron and sulfur contents from a heavily contaminated estuary in China, *Chemical Geology*, 2012,**314-317**:57–65
- Jian Wu, Lingwen Liao, Wensheng Yan, Yan Xue, Yongfu Sun, Xin Yan, Yanxia Chen, and Yi Xie, Polyoxometalates Immobilized in Ordered Mesoporous Carbon Nitride as Highly Efficient Water Oxidation Catalysts, *ChemSusChem*, 2012, **5**: 1207–1212
- Gao Jun-Ning, Jie Wan-Qi, Yuan Yan-Yan, Zha Gang-Qiang, Xu Ling-Yan, Wu Heng, Wang Ya-Bin, Yu Hui, Zhu Jun-Fa, In-situ SRPES Study on Band Alignment of (0001)CdS/CdTe Interface, *Chin. Phys. Lett.*, 2012,**29**:057301(9pp)
- Xi Shi-Bo, Cui Ming-Qi, Qin Xiu-Fang, Xu Xiao-Hong, Xu Wei, Zheng Lei, Zhou Jing, Liu Li-Juan, Yang Dong-Liang, Guo Zhi-Ying, Origin of Ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ Thin Films: Evidences Provided by Hard and Soft X-Ray Absorption Spectroscopy, *Chin. Phys. Lett.*, 2012,**29**(12):127804(5pp)
- Jin-bing Lia, Zhi-quan Jiang, Kun Qian, Wei-xin Huang, Effect of Calcination Temperature on Surface Oxygen Vacancies and Catalytic Performance Towards CO Oxidation of Co_3O_4 Nanoparticles Supported on SiO_2 , *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2012,**25**(1):103-109
- Sheng, C.-Q., Wang, P., Shen, Y., Li, Y.-J., Zhang, W.-H., Xu, F.-Q., Zhu, J.-F., Lai, G.-Q., Li, H.-N., Electronic structure of PCBM, *Chinese Physics B*, 2012,**21**:017102
- Gen Chen, Wu Yu, Jin Fu, Jun Mo, Zuohua Huang, Jiuzhong Yang, Zhandong Wang, Hanfeng Jin, Fei Qi, Experimental and modeling study of the effects of adding oxygenated fuels to premixed n-heptane flames, *Combustion and Flame*, 2012,**159**:2324–2335
- Olivier Herbinet, Benoit Husson, Zeynep Serinye, Maximilien Cord, Valérie Warth, René Fournet, Pierre-Alexandre Glaude, Baptiste Sirjean, Frédérique Battin-Leclerc, Zhandong Wang, Mingfeng Xie, Zhanjun Cheng, Fei Qi, Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of n-heptane, *Combustion and Flame*, 2012,**159**:3455–3471

-
- Zhuo Shi-Yi, Liu Xue-Chao, Xiong Ze, Yan Wen-Sheng, Xin Jun, Yang Jian-Hua, and Shi Er-Wei, Defects mediated ferromagnetism in a V-doped 6H SiC single crystal, *Chinese Physics B*, 2012,**21**(6):067503
-
- Wu Yu, Gen Chen, Zuohua Huang, Zhaoyang Chen, Jing Gong, Jiuzhong Yang, Zhandong Wang, Fei Qi, Experimental and kinetic modeling study of methyl butanoate and methyl butanoate/methanol flames at different equivalence ratios and C/O ratios, *Combustion and Flame*, 2012,**159**:44–54
-
- Junning Gao, Wanqi Jie, Yanyan Yuan, Tao Wang, Yong Xie, Yabin Wang, Yuhong Wang, Junli Tong, Hui Yu, Guoqiang Pan, One-step Fast Growth of Thick Epitaxial CdZnTe Film on (001)GaAs with 14.3% Lattice Misfit by Close-Spaced Sublimation, *CrystEngComm*, 2012,**14**:1790-1794
-
- Le Xin Song, Juan Xia, Zheng Dang, Jun Yang, Liang Bing Wang and Jie Chen, Formation, structure and physical properties of a series of α -MoO₃ nanocrystals: from 3D to 1D and 2D, *CrystEngComm*, 2012, **14**: 2675
-
- Jun Hu, Xiaoli Tan, Xuemei Ren and Xiangke Wang, Effect of humic acid on nickel(II) sorption to Ca-montmorillonite by batch and EXAFS techniques study, *Dalton Trans.*, 2012,**41**:10803–10810
-
- Zheng Dang, Le Xin Song, Jun Yang, Jie Chen and Yue Teng, The physical properties and unusual pyrolysis behaviour of a supramolecular complex of β - cyclodextrin and potassium ferrioxalate, *Dalton Trans.*, 2012,**41**:3006
-
- Si-Rong Li, Si-Yuan Ge, Yu Qiao, Yi-Meng Chen, Xu-Yong Feng, Jun-Fa Zhu, Chun-Hua Chen, Three-dimensional porous Fe_{0.1}V₂O_{5.15} thin film as a cathode material for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 2012, **64**:81– 86
-
- Li, J., Du, Q., Liu, W., Jiang, G., Feng, X., Zhang, W., Zhu, J.F., Zhu, C., The band offset at CdS/Cu₂ZnSnS₄ heterojunction interface, *Electronic Materials Letters*, 2012,**8**(4):365-367
-
- Lixia Wei, Zheming Li, Laihui Tong, Zhandong Wang, Hanfeng Jin, Mingfa Yao, Zunqing Zheng, Chongming Wang, and Hongming Xu, Primary Combustion Intermediates in Lean and Rich Low-Pressure Premixed Laminar 2- Methylfuran/Oxygen/Argon Flames, *Energy & Fuels*, 2012, **26**, 6651–6660
-
- C. F. Cai, B. P. Zhang, R. F. Li, H. Z. Wu, T. N. Xu, W. H. Zhang and J. F. Zhu, Band alignment determination of ZnO/PbSe heterostructure interfaces by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, *Europhysics Letters*, 2012,**99**:37010
-
- Beibei Liu, Zhangbo Liu, Shuang Wang, Changrong Xi, Mingfeng Xie, Zhanjun Cheng, Yuyang Li, Catalytic decomposition of methane on impregnated nickel based anodes with molecular-beam mass spectrometry and tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012,**37**:8354-8359
-
- Hongguang Zhang, Jiangjian Shi, Yongtao Li, Hao Liu, Xueguang Dong, Kai Chen, Qingteng Hou, Yongchao Huang, Xiaopeng Ge, Liang Zhao, Zixing Lu , Qi Li, Local Atomic and Electronic Structure with Magnetism of La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Cu_xO₃ (x = 0, 0.03, 0.06, 0.1), *J Low Temp Phys*, 2012,**169**:77–89
-
- Hongguang Zhang, Yongtao Li, Hao Liu, Xueguang Dong, Kai Chen, Qingteng Hou, Qi Li, Disappearance of Griffiths Phase in Polycrystalline Sample La_{0.75}Ca_{0.15}MnO_{3-Δ} with Controlling Oxygen Vacancy, *J Supercond Nov Magn*, 2012,**25**:2365–2370
-

- Hongguang Zhang, Qi Li, Yongtao Li, Hao Liu, Xueguang Dong, Kai Chen, Qingteng Hou, Yongchao Huang, Griffiths Phase and Reduced Magnetization of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ with Different Annealing Temperature, *J Supercond Nov Magn*, 2012, **25**:1707–1712
- Jing Yang, Le Xin Song, Jun Yang, Zheng Dang and Jie Chen, A Q2 controllable transformation in copper valence states and its applications, *Dalton Trans.*, 2012, **41**:1–6
- Hao Liu, Hongguang Zhang, Yongtao Li, Yuanyuan Chen, Lingshan Chen, Xueguang Dong, Kai Chen, Qi Li, Magnetism and Resistances of Slightly Dy Doped LaMnO_3 Solid Solutions, *J Supercond Nov Magn*, 2012, **25**:1049–1054
- Jing Guo, Di Zhou, Hong Wang, Yuehua Chen, Yi Zeng, Feng Xiang, Ying Wu, and Xi Yao, Microwave and Infrared Dielectric Response of Temperature Stable $(1-x)\text{BaMoO}_{4-x}\text{TiO}_2$ Composite Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(1):232–237
- Yan Xue, Xiaodong Zhang, Jiajia Zhang, Jian Wu, Yongfu Sun, Yangchao Tian and Yi Xie, Sodium vanadium oxide $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nanobelts and nanorings: A new room-temperature ferromagnetic semiconductor, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 2560
- Di Zhou, Li-Xia Pang, Jing Guo, Ze-Ming Qi, Tao Shao, Xi Yao and Clive A. Randall, Phase evolution, phase transition, and microwave dielectric properties of scheelite structured $x\text{Bi}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mo}_{2/3})\text{O}_4-(1-x)\text{BiVO}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) low temperature firing ceramics, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**:21412–21419
- Chang-Yan Cao, Ping Li, Jin Qu, Zhi-Feng Dou, Wen-Sheng Yan, Jun-Fa Zhu, Zi-Yu Wu and Wei-Guo Song, High adsorption capacity and the key role of carbonate groups for heavy metal ion removal by basic aluminum carbonate porous nanospheres†, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**: 19898
- Xiaofeng Tang, Xiaoguo Zhou, Manman Wu, Yu Cai, Shilin Liu, and Liusi Sheng, Direct Experimental Evidence for Dissociative Photoionization of Oxygen Molecule via $^2\Sigma_u^-$ Ionic “Optical Dark” State, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**:9459–9465
- Juan Xia, Le Xin Song, and Zheng Dang, Low-Temperature Carbonization and More Effective Degradation of Carbohydrates Induced by Ferric Trichloride, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**: 7635–7643
- Si-Rong Li, Nulati Yesibolati, Yu Qiao, Si-Yuan Ge, Xu-Yong Feng, Jun-Fa Zhu, Chun-Hua Chen, Electrostatic spray deposition of porous $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ films as electrodes for Li-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **520**:77–82
- Chao Guo, Fang Hui Liu, Xian Wu, Hong Liu, Jie Zhang, Morphological Evolution of HDPE Parts in the Microinjection Molding: Comparison with Conventional Injection Molding, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **126**:452–462
- Xinyuan Qian, Hong Liu, Fanghui Liu, Xueqin Gao, Jie Zhang, The Morphology and Property of HDPE in the Presence of Oscillation Pressure and Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **123**: 682–690
- Baoshan Li, Junqing Xu, Jianjun Liu, Shengli Zuo, Zhiyun Pan, Ziyu Wu, Preparation of mesoporous ferrisilicate with high content of framework iron by pH-modification method and its catalytic performance, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **366**:114–119
- Jiugang Hu, Qiyuan Chen, Xuming Yang, Fengchun Hu, Huiping Hu, Zhoulun Yin, Extraction of zinc from ammoniacal solution with b-diketone: A comparative study of solvents used, *Separation and Purification Technology*, 2012, **87**:15–21

- Gang Pan, Changjin Hu, Mingqiang Huang, Zhenya Wang, Yue Cheng, Zhi Liu, Xuejun Gu, Weixiong Zhao, Weijun Zhang, Jun Chen, Fuyi Liu, Xiaobin Shan, Liusi Sheng, A VUV photoionization mass spectrometric study on the OH-initiated photooxidation of isoprene with synchrotron radiation, *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(12):2075–2082
- Linhong Zhao, Siming Chen, Liangyuan Jia, Shi Shu, Pingping Zhua and Yangzhong Liu, Selectivity of arsenite interaction with zinc finger proteinsw, *Metallomics*, 2012,**4**:988–994
- Yuntao Wu, DongzhouDing, ShangkePan, FanYang, JunyanShi, GuohaoRen, The luminescence and energy transfer in $\text{Pr}^{3+}\text{--Ce}^{3+}$ co-doped $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{BO}_3$ crystals, *Journal of Luminescence*, 2012,**132**:251–255
- LiXun Yang, XinXu, LuYuanHao, XiuFangYang, SimeonAgathopoulos, Synthesis and characterization of fast-decaying bluish greenphosphors of Tb^{3+} -doped CaSi_2O_7 for 2D/3Dplasma disp laypanels, *Journal of Luminescence*, 2012,**32**:1540–1543
- Songwei Li, Guoqiang Zheng, Zhenhua Jia, Zhenfang Zhang, Chuntai Liu, Jingbo Chen, Qian Li, Changyu Shen, And Xiangfang Peng, Effect of Stretching on β -Phase Content of Isotactic Polypropylene Melt Containing β -Nucleating Agent, *Journal of Macromolecular Science R, Part B: Physics*, 2012,**51**:828–838,
- Hong Liu, Lei Zhang, Fanghui Liu, Chao Guo, And Jie Zhang, Morphological Distribution in Micro-Injected Polypropylene Parts in the Presence of β -Nucleating Agent, *Journal of Macromolecular Science R, Part B: Physics*, 2012,**51**:1566–1582
- Lei Zhang, Hong Liu, Xinyuan Qian, Fanghui Liu, And Jie Zhang, Preparation of a Novel Oriented Structure in Carbon Black Filled Isotactic Polypropylene Composites by Microwave Selective Heating, *Journal of Macromolecular Science R, Part B: Physics*, 2012,**51**:1596–1605
- Xianliang Chen, Xingcun Liu, Daping Sheng, Dake Huang, Weizu Li, Xin Wang, Distinction of broken cellular wall Ganoderma lucidum spores and G. lucidum spores using FTIR microspectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012,**97**:667–672
- Chang-Yan Cao, Jin Qu, Wen-Sheng Yan, Jun-Fa Zhu, Zi-Yu Wu, and Wei-Guo Song, Low-Cost Synthesis of Flowerlike $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanostructures for Heavy Metal Ion Removal: Adsorption Property and Mechanism, *Langmuir*, 2012, **28**:4573–4579
- Li Wang, Weixia Gao, Denglu Hou, Yuchan Hu, Qian Zhang, Li Ma, Congmian Zhen,Fengchun Hu, Chao Wang, Structural and magnetic properties of Si semiconductor co-implanted by Fe- and N-ions, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **132**:729– 734
- Junning Gao, Wanqi Jie, Yong Xie, Xin Zheng, Hui Yu, Tao Wang, Guoqiang Pan, Towards the Cost Effective Epitaxy of Hillocks Free CdZnTe Film on (001)GaAs by Close-Spaced Sublimation, *Materials Letters*, 2012,**78**:39-41
- Yongtao Li, HongguangZhang, QiLi, HaoLiu, XueguangDong, WeiweiMao,Chenglin Dong, ShengliLiu, Xing’aoLi, ShiqiangWei, Structural distortion and room-temperature ferromagnetization of Co-doped and (Eu,Co)-codoped BiFeO_3 nanoparticles, *Materials Letters*, 2012,**87**:117–120
- Baoshan Li, Junqing Xu, Jianjun Liu, Zhiyun Pan, Ziyu Wu, Zhiyuan Zhou, Xinmei Pang, Preparation of mesoporous ferrisilicate: Incorporation of iron onto mesoporous silica network by a novel route, *Materials Letters*, 2012, **78**:147–149

- Baoshan Li, Junqing Xu, Xiao Li, Jianjun Liu, Shengli Zuo, Zhiyun Pan, Ziyu Wu, Bimetallic iron and cobalt incorporated MFI/MCM-41 composite and its catalytic properties, *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**:1142–1148
- Wei Hu, Jun Ma, Jianglin Wang, Shengmin Zhang, Fine structure study on low concentration zinc substituted hydroxyapatite nanoparticles, *Materials Science and Engineering C*, 2012, **32**:2404–2410
- Jian Wu, Yan Xue, Xin Yan, Wensheng Yan, Qingmei Cheng, and Yi Xie, Co₃O₄ Nanocrystals on Single-Walled Carbon Nanotubes as a Highly Efficient Oxygen-Evolving Catalyst, *Nano Res.*, 2012, **5**(8): 521–530
- Yongfu Sun, Bingyan Qu, Qin Liu, Shan Gao, Zixian Yan, Wensheng Yan, Bica Pan, Shiqiang Wei and Yi Xie, Highly efficient visible-light-driven photocatalytic activities in synthetic ordered monoclinic BiVO₄ quantum tubes–graphene nanocomposites, *Nanoscale*, 2012, **4**:3761–3767
- Yongfu Sun, Zhihu Sun, Shan Gao, Hao Cheng, Qinghua Liu, Junyu Piao, Tao Yao, Changzheng Wu, Shuanglin Hu, Shiqiang Wei, and Yi Xie, Fabrication of flexible and freestanding zinc chalcogenide single-layers, *Nature Communications*, 2012, **3**:1057
- Chuntai Liua and Changyu Shen, New-phase VO₂ micro/nanostructures: investigation of phase transformation and magnetic propertyw, *New J. Chem.*, 2012, **36**: 619–625
- C. Yang, B. Zhang, J.Z. Wang, L.Q. Shi, H.S. Cheng, T.Y. Yang, W. Wen, F.C. Hu, Microstructure and room temperature ferromagnetism of Cu-doped ZnO films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2012, **283**:24–28
- Yang Chen, Zhang Bin, Wang Jianzhong, Shi Liquan, Cheng Huansheng, Yang Tieying, Wen Wen, Hu Fengchun, EXAFS and SR-XRD study on Cu occupation sites in Zn_{1-x}Cu_xO diluted magnetic semiconductors, *Nuclear Science and Techniques*, 2012, **23**:65–69
- Su Zhang, Hongbin Liang, Yuewei Liu, Yufeng Liu, Dejian Hou, Guobin Zhang, and Junyan Shi, Intensive green emission of ZnAl₂O₄:Mn²⁺ under vacuum ultraviolet and low-voltage cathode ray excitation, *Optics Letters*, 2012, **37**(13):2511–2513
- Changqing Xie, Xiaoli Zhu, Hailiang Li, Lina Shi, Yilei Hua, and Ming Liu, Toward two-dimensional nanometer resolution hard X-ray differential-interferencecontrast imaging using modified photon sieves, *Optics Letters*, 2012, **37**(4):749– 751
- Hongguang Zhang, Yongtao Li, Lingshan Chen, Hao Liu, Yuanyuan Chen, Kai Chen, Xueguang Dong, and Qi Li, Magnetization and electronic structure of polycrystalline La_{1-x}Ca_xMnO₃ (x=0.19, 0.17), *Phys. Status Solidi C*, 2012, **9**(1):109–113
- Xuerui Cheng, Zeming Qi, Tingting Li, Guobin Zhang, Chengxiang Li, Hongjun Zhou, Yuyin Wang, and Min Yin, Infrared phonon modes and dielectric properties of La₂Zr₂O₇: Comparing thin film to bulk material, *Phys. Status Solidi B*, 2012, **249**(4):854–857
- Shan Xi Tian, Photoion-pair dissociation dynamics of polyatomic molecules with synchrotron radiation, *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**:6433–6443
- Yuanyuan Chen, Hao Liu, Hongguang Zhang, Yongtao Li, Lingshan Chen, Kai Chen, Xueguang Dong, and Qi Li, Local structure around Co in (Zn,Co)O nanoparticles, *Phys. Status Solidi c*, 2012, **9**(1):105–108
- H. Wang, G.A. Sun, B. Chen, Y.Q. Fu, X.L. Wang, X.T. Zu, H.H. Shen, Y.P. Liu, L.B. Li, G.Q. Pan, L.S. Sheng, Q. Tian, In-situ synchrotron X-ray diffraction study of stress-induced phase transformation in Ti_{50.1}Ni_{40.8}Cu_{9.1} thin films, *Physica B*, 2012, **407**:3437–3440

- Fang Yang, Lin Miao, Z. F. Wang, Meng-Yu Yao, Fengfeng Zhu, Y. R. Song, Mei-Xiao Wang, Jin-Peng Xu, Alexei V. Fedorov, Z. Sun, G. B. Zhang, Canhua Liu, Feng Liu, Dong Qian, C. L. Gao, and Jin-Feng Jia, Spatial and Energy Distribution of Topological Edge States in Single Bi(111) Bilayer,, *Physical Review Letters*, 2012,**109**:016801(5pp)
- Fanghui Liu, Chao Guo, Xian Wu, Xinyuan Qian, Hong Liu and Jie Zhang, Morphological comparison of isotactic polypropylene parts prepared by micro-injection molding and conventional injection molding, *Polym. Adv. Technol.*, 2012, **23**: 686–694
- Jie Zhang, Hong Liu, Lei Zhang, Qixiong Zhou, Xueqin Gao, Kaizhi Shen, The effects of vibration field on crystal structures and orientation of isotactic polypropylene injection samples, *Polym. Bull.*, 2012, **68**:239–251
- Zhihua Hong, Yuanhua Cong, Zeming Qi, Hailong Li, Weiming Zhou, Wei Chen, Xiao Wang, Yingui Zhou, Liangbin Li, Studying deformation behavior of a single spherulite with in-situ infrared microspectroscopic imaging, *Polymer*, 2012,**53**:640-647
- Yu Zhang, Jie Zhang, Xinyuan Qian, Peng Deng, Kaizhi Shen, Morphology evolution including formation of cylindrolite in isotactic polypropylene derived from periodical shear field, *Polymer*, 2012, **53**:4318-4327
- Jie Zhang, Lei Zhang, Hong Liu, Fanghui Liu, and Chao Guo, Study of Micro-Injection Moulding: Factors Affecting the Content of the b-phase in Isotactic Polypropylene with b-nucleating Agent, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, **51**: 1032–1037
- Gang Pan, Changjin Hu, Zhenya Wang, Yue Cheng, Xiaohong Zheng, Xuejun Gu, Weixiong Zhao, Weijun Zhang, Jun Chen, Fuyi Liu, Xiaobin Shan and Liusi Sheng, Direct detection of isoprene photooxidation products by using synchrotron radiation photoionization mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2012,**26**:189–194
- Yang Shitong, Sheng Guodong, Guo Zhiqiang, Tan Xiaoli, Xu Jinzhang & Wang Xiangke, Investigation of radionuclide ⁶³Ni(II) sequestration mechanisms on mordenite by batch and EXAFS spectroscopy study, *Science China Chemistry*, 2012,**55**(4):632–642
- H.L. Yan, X.L. Zhong, J.B. Wang, J.Q. Xu and B.H. Yu, Evolution of local structure and room temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO nanorods, *Scripta Materialia*, 2012,**66**:304–306
- Jiugang Hu, Qiyuan Chen, Huiping Hu, Xiang Chen, Fengchun Hu, Zhoulun Yin, XAS investigation on the coordination structure and extraction mechanism of zinc(II) in ammoniacal solution, *Separation and Purification Technology*, 2012,**98**:308–314
- Liang Liu, Tao Yao, Xiaogang Tan, Qinghua Liu, Zhiqiang Wang, Dacheng Shen, Zhihu Sun, Shiqiang Wei, and Yi Xie, Room-Temperature Intercalation-Deintercalation Strategy towards VO₂(B) Single Layers with Atomic Thickness, *Small*, 2012,**8**:3752
- Xin Wang, Xianliang Chen, Zeming Qi, Xingcun Liu, Weizu Li, Shengyi Wangb, A study of Ganoderma lucidum spores by FTIR microspectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A*, 2012,**91**:285–289
- Zhu Hongyan, Pei Xiao, Wu Lingyan, Liu Bo, Qi Zeming, and Wang Yuyin, Synchrotron FTIR Microspectroscopy Study of the Striatum in 6-Hydroxydopamine Rat Model of Parkinson's Disease, *Spectroscopy: An International Journal*, 2012,**27**(4):229–238
- Hua-Dong Huang, Peng-Gang Ren, Jun Chen, Wei-Qin Zhang, Xu Ji, Zhong-Ming Li., High barrier graphene oxide nanosheet/Poly(vinyl alcohol) nanocomposite films., *Journal of Membrane Science*, 2012,**409**:156-163

- Jiwen Guan, Yongjun Hu, Hao Zou, Lanlan Cao, Fuyi Liu, Xiaobin Shan, and Liusi Sheng, Competitive fragmentation pathways of acetic acid dimer explored by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry and electronic structure calculations, *The Journal of Chemical Physics*, 2012, **137**:124308
- Xiaofeng Tang, Xiaoguo Zhou, Manman Wu, Shilin Liu, Fuyi Liu, Xiaobin Shan, and Liusi Sheng, Dissociative photoionization of methyl chloride studied with threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging, *The Journal of Chemical Physics*, 2012, **136**:034304
- Tiecheng Li, Liping Guo, Congxiao Liu, Guoliang Peng, Bo He, Zhiyun Pan, Zhongpo Zhou, Shuigang Xu, Zuci Quan, Annealing temperature effects on ferromagnetism and structure of Si_{1-x}Mn_x films prepared by magnetron sputtering, *Vacuum*, 2012, **86**:1358-1362
- Yongfeng Jia, Danni Zhang, Rongrong Pan, Liying Xu, George P. Demopoulos, A novel two-step coprecipitation process using Fe(III) and Al(III) for the removal and immobilization of arsenate from acidic aqueous solution, *Water Research*, 2012, **45**:500-508
- 艾孜提艾力·阿布力克木, 艾尔肯·斯地克, 三价铈离子掺杂氯化钾的光致发光性能, *功能材料*, 2012, **43**(16):2203-2204
- 朱红艳, 吴凌燕, 裴虢, 戚泽明, 王玉银, 刘波, 同步辐射显微红外光谱研究 6-OHDA 诱导帕金森病大鼠海马, *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(1):113-117
- 艾孜提艾力·阿布力克木, 古扎阿艺·居曼, 艾尔肯·斯地克, Ce 激活氯化钠在真空紫外光激发下的发光性质, *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(3):622-624
- 张斌, 李敏, 王建中, 施立群, 承焕生, 杨铁莹, 文闻, 胡凤春, SR-XRD 和 EXAFS 研究 Mn 掺杂 ZnO 薄膜的微观结构, *核技术*, 2012, **35**(5):321-325
- 童来会, 徐佳, 李哲名, 李善举, 王占东, 金汉峰, 尧命发, 卫立夏, 贫燃 2,5-二甲基呋喃火焰中初级燃烧产物的产生和鉴定, *科学通报*, 2012, **57**(1):1-8
- 尧命发, 李哲明, 童来会, 王占东, 金汉峰, 卫立夏, 2-甲基呋喃/氧气/氩气低压预混层流火焰燃烧中间产物的鉴定, *燃烧科学与技术*, 2012, **18**(5): 385-392
- 李婷, 赵世伟, 李晓晓, 马帅, 宁南山区不同年限苜蓿地土壤有机质官能团特征, *应用生态学报*, 2012, **23**(12): 3266-3272
- Huan Xu, Chun-Yan Liu, Chen Chen, Benjamin S. Hsiao, Gan-Ji Zhong, Zhong-Ming Li, Easy alignment and effective nucleation activity of ramie fibers in injection molded poly(lactic acid) biocomposites., *Biopolymers*, 2012, **97** (10): 825-839
- J. S. Tian, G. M. Han, H. Wei, T. Jin and M. S. Dargusch, Local structure of NiAl compounds investigated by extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy, *J. Synchrotron Rad.*, 2012, **19**:503-507
- Xiaogang Tan, Tao Yao, Ran Long, Zhihu Sun, Yajuan Feng, Hao Cheng, Xun Yuan, Wenqing Zhang, Qinghua Liu, Changzheng Wu, Yi Xie & Shiqiang Wei, Unraveling Metal-insulator Transition Mechanism of VO₂ Triggered by Tungsten Doping, *Scientific Reports*, 2012, **2**:466(6pp)
- Hu Tang, Jing-Bin Chen, Yan Wang, Jia-Zhuang Xu, Benjamin S. Hsiao, Gan-Ji Zhong, and Zhong-Ming Li, Shear Flow and Carbon Nanotubes Synergistically Induced Nonisothermal Crystallization of Poly(lactic acid) and Its Application in Injection Molding, *Biomacromolecules*, 2012, **13**(11): 3858-3867

HaoWang, HanbinWang, QiongHe, XinaWang,and JunZhang, Structural, Magnetic Properties, and Hall Carrier Concentrations of (Co,Cu):ZnO Thin Films—the Role of Cu Ions and Annealingin Hydrogen, *J.Am.Ceram.Soc.*, 2012,**95**:2266-2271

Hailong Yan, Evolution of local structure and room temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO nanorods, *Scripta Materialia*, 2012,**66**:304-306

Min-Rui Gao, Zhao-Yang Lin, Jun Jiang, Chun-Hua Cui, Ya-Rong Zheng, and Shu-Hong Yu, Completely Green Synthesis of Colloid Adams Catalyst a-PtO₂ Nanocrystals and Derivative Pt Nanocrystals with High Activity and Stability for Oxygen Reduction, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 8423 – 8429

Min-Rui Gao, Yun-Fei Xu, Jun Jiang, Ya-Rong Zheng, and Shu-Hong Yu, Water Oxidation Electrocatalyzed by an Efficient Mn₃O₄/CoSe₂ Nanocomposite, *J. Am. Chem.Soc.*, 2012, **134**,2930–2933

Caihua Zhang,, Hongbin Liang, Su Zhang, Chunmeng Liu, Dejian Hou, Lei Zhou,Guobin Zhang, and Junyan Shi, Efficient Sensitization of Eu³⁺ Emission by Tb³⁺ in Ba₃La(PO₄)₃ under VUV-UV Excitation: Energy Transfer and Tunable Emission, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 15932–15937

Nan Sun, Bin Yang, Long Wang, Jian-Ming Feng, Bo Yin, Kai Zhang and Ming-Bo Yang, Crystallization behavior and molecular orientation of high density polyethylene parts prepared by gas-assisted injection molding, *Polym Int*, 2012, **61**: 622–630

Long Wang, Bin Yang, Nan Sun, Kai Zhang,Jian-Ming Feng, Ming-Bo Yang, Role of gas delay time on the hierarchical crystalline structure and mechanical property of HDPE molded by gas-assisted injection molding, *Colloid Polym Sci*, 2012, **290**:1133–1144

(二) 国家同步辐射实验室发表论文汇总

- Yuxian Guo, Jie Wang, Pengshou Xu, Wensheng Yan, Thickness Effect on Spin Moment in Amorphous $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ Films, *Advanced Materials Research*, 2012,**415-417**:1888-1894
- Huijun Guo, Lidong Zhang, Liangyuan Jia, Fei Qi, Photon Induced Side-Chain Elimination Of Metronidazole:Photoionization Mass Spectrometric And Theoretical Studies, *Journal of Spectroscopy And Dynamics*, 2012,**2**:1-11
- Yuanjun Yang, Meng Meng Yang, Zhenlin Luo, Haoliang Huang, Haibo Wang, Jun Bao, Chuansheng Hu, Guoqiang Pan, Yiping Yao, Yukuai Liu, X. G. Li, Sen Zhang, Y. G. Zhao, C. Gao, Large Anisotropic Remnant Magnetization Tunability in $(011)\text{-La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ Multiferroic Epitaxial Heterostructures, *Applied Physics Letters*, 2012,**100**:043506/1-3
- Wensheng Yan, Zhihu Sun, Zhongrui Li, Qinghua Liu, Tao Yao, Zhiyun Pan, Chao Wang, Fengchun Hu, Yong Jiang, Zeming Qi, Fei Zeng, Shiqiang Wei, Valence State-Dependent Ferromagnetism in Mn-Doped NiO Thin Films, *Advanced Materials*, 2012,**24**(3):353-357
- Chaoyang Kang, JunTang, LiminLi, HaibinPan, PengshouXu, ShiqiangWei, In Situ Study on the Electronic Structure of Graphene Grown on 6H-SiC(000 $\bar{1}$) with Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy, *Applied Surface Science*, 2012,**258**(6):2187-2191
- 康朝阳, 唐军, 李利民, 闫文盛, 徐彭寿, 韦世强, SiO_2/Si 衬底上石墨烯的制备与结构表征, *物理学报*, 2012,**61**(3):037302/1-7
- 郑志远, 陈铁锌, 曹亮, 韩玉岩, 徐法强, MBE 法生长 ZnO 纳米线阵列的结构和光学性能, *无机材料学报*, 2012,**27**(3):301-304
- 邱克强, 刘正坤, 徐向东, 刘颖, 洪义麟, 付绍军, 全息光刻中的驻波效应, *物理学报*, 2012,**61**(1):014204/1-7
- 韩玉岩, 曹亮, 徐法强, 陈铁锌, 郑志远, 万力, 刘凌云, 茈四甲酸二酐有机单晶纳米结构的制备及形成机理的研究, *物理学报*, 2012,**61**(7):078103/1-8
- Tang Jun, Kang Chao-Yang, Li Li-Min, Liu Zhong-Liang, Yan Wen-Sheng, Wei Shi-Qiang, Xu Peng-Shou, Graphene Lms Grown on Sapphire Substrates Via Solid Source Molecular Beam Epitaxy, *Chinese Physics B*, 2012,**21**(5):057303/1-5
- 闫婧雯, 陈亮, 蒋诗平, 同步辐射红外光谱研究结肠癌细胞的软 X 射线辐射效应, *核技术*, 2012,**35**(4):260-264
- 陈勇, 邱克强, 徐向东, 刘正坤, 刘颖, 付绍军, 1000 线/毫米软 X 射线自支撑闪耀投射光栅的设计与制作, *物理学报*, 2012,**61**(12):120702/1-7
- 徐向东, 刘正坤, 邱克强, 刘颖, 洪义麟, 付绍军, 用于 1m Seya-Namioka 单色仪的 1 200 lp/mm Laminar 光栅, *光学精密工程*, 2012,**20**(1):1-8
- 王海洋, 姚涛, 柳守杰, 陈香存, 康朝阳, 孙治湖, 韦世强, 潘国强, Ag(核)@Au(壳)纳米颗粒的制备及高温原位 XAFS 研究, *核技术*, 2012,**35**(5):331-336
- 耿俊杰, 张军, 张俊, 张义, 丁建军, 孙松, 罗震林, 鲍骏, 高琛, 叠层荧光集光太阳能光伏器件的性能模拟和优化, *物理学报*, 2012,**61**(3):034201/1-6
- Liyun Zhang, Liangyuan Jia, Lidong Zhang, Huijun Guo, Zhongyue Zhou, Junjie Weng, Fei Qi, Synchrotron Vacuum Ultraviolet (VUV) Photo-Induced Fragmentation of Cyclic Dipeptides Radical Cations, *Amino Acids*, 2012,**43**(1):279-287

- 徐松秀, 王寅宁, 丛远华, 蒋诗平, 李良彬, 静电纺丝法制备三维聚二甲基硅氧烷纳米通道, *应用化学*, 2012, **29**(1):23-28
- Zhiyun Pan, Fengchun Hu, Shi He, Qinghua Liu, Zhihu Sun, Tao Yao, Yi Xie, Hiroyuki Oyanagi, Zhi Xie, Yong Jiang, Wensheng Yan, Shiqiang Wei, Co Cluster Formation Induced by Cu Codoping in Co:ZnO Semiconductor Thin Films, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(7):4855-4861
- Suzhen Liang, Jingfu He, Zhihu Sun, Qinghua Liu, Yong Jiang, Hao Cheng, Bo He, Zhi Xie, Shiqiang Wei, Improving Photoelectrochemical Water Splitting Activity of TiO₂ Nanotube Arrays by Tuning Geometrical Parameters, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(16):9049-9053
- Tao Yao, Shoujie Liu, Zhihu Sun, Yuanyuan Li, Shi He, Hao Cheng, Yi Xie, Qinghua Liu, Yong Jiang, Ziyu Wu, Zhiyun Pan, Wensheng Yan, Shiqiang Wei, Probing Nucleation Pathways For Morphological Manipulation of Platinum Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(22):9410-9416
- Song Sun, Jianjun Ding, Jun Bao, Chen Gao, Zeming Qi, Xiaoyan Yang, Bo He, Chengxiang Li, Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene on Fe-TiO₂ Under Visible Light Irradiation: A Study on the Structure, Activity and Deactivation Mechanism, *Applied Surface Science*, 2012, **258**(12):5031-5037
- 韩玉岩, 曹亮, 徐法强, 千坤, 黄伟新, 模板受热失重及发光机理的研究, *无机材料学报*, 2012, **27**(3):305-310
- 陈香存, 陈铁铮, 潘国强, ZnO 薄膜的同质外延生长及其结构表征, *真空科学与技术学报*, 2012, **32**(5):390-393
- 程显超, 赵飞云, 田扬超, 徐朝银, V 型耦合式刀片低能束流位置探测器及其性能检测, *光学精密工程*, 2012, **20**(7):1415-1420
- 葛良进, 王旭迪, 陈火耀, 邱克强, 付绍军, Flexible Subwavelength Gratings Fabricated By Reversal Soft UV Nanoimprint, *Chinese Optics Letters*, 2012, **10**(9):090502/1-4
- Zeming Qi, Xuerui Cheng, Guobin Zhang, Tingting Li, Yuyin Wang, Tao Shao, Chengxiang Li, Bo He, The Local Structure, Infrared Phonon Modes And The Origin of The Dielectric Constant In La₂Hf₂O₇ Thin Film, *Europhysics Letters*, 2012, **97**:57008/1-5
- Qiyue Hou, Zhili Wang, Kun Gao, Zhiyun Pan, Dajiang Wang, Xin Ge, Kai Zhang, Youli Hong, Peiping Zhu, Ziyu Wu, High-speed X-ray Microscopy By Use of High-resolution Zone Plates And Synchrotron Radiation, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, **404**(5):1327-1330
- Wang Zhi-Li, Gao Kun, Chen Jian, Ge Xin, Zhu Pei-Ping, Tian Yang-Chao, Wu Zi-Yu, A New Method For Information Retrieval In Two-dimensional Grating-based X-ray Phase Contrast Imaging, *Chinese Physics B*, 2012, **21**(11):118703/1-7
- 邱克强, 周小为, 刘颖, 徐向东, 刘正坤, 盛斌, 洪义麟, 付绍军, 大尺寸衍射光学元件的扫描离子束刻蚀, *光学精密工程*, 2012, **20**(8):1676-1683
- Chaoyang Kang, Lele Fan, Shi Chen, Zhongliang Liu, Pengshou Xu, Congwen Zou, Few-layer Graphene Growth on 6H-SiC(0001) Surface at Low Temperature Via Ni-silicidation Reactions, *Applied Physics Letters*, 2012, **100**(25):251604/1-5
- L.L. Fan, Y.F. Wu, C. Si, C.W. Zou, Z.M. Qi, L.B. Li, G.Q. Pan, Z.Y. Wu, Oxygen Pressure Dependent VO₂ Crystal Film Preparation And The Interfacial Epitaxial Growth Study, *Thin Solid Films*, 2012, **520**:6124-6129

-
- Yuanyuan Li, Shoujie Liu, Tao Yao, Zhihu Sun, Zheng Jiang, Yuying Huang, Hao Cheng, Yuanyuan Huang, Yong Jiang, Zhi Xie, Guoqiang Pan, Wensheng Yan, Shiqiang Wei, Controllable Synthesis of Gold Nanoparticles With Ultrasmall Size And High Monodispersity Via Continuous Supplement of Precursor, *Dalton Transactions*, 2012,**41**(38):11725-11730
-
- Chongwen Zou, Lele Fan, Ruiqun Chen, Xiaodong Yan, Wensheng Yan, Guoqiang Pan, Ziyu Wu, Wei Gao, Thermally Driven V₂O₅ Nanocrystal Formation And The Temperature-Dependent Electronic Structure Study, *Crystengcomm*, 2012,**14**:626–631
-
- 周小为, 刘颖, 徐向东, 邱克强, 刘正坤, 洪义麟, 付绍军, 大口径多层介质膜光栅衍射效率测量及其在工艺制作中的应用, *物理学报*, 2012,**61**(17):174203/1-9
-
- Yanping Liu, Kunpeng Cui, Nan Tian, Weiqing Zhou, Lingpu Meng, Liangbin Li, Zhe Ma, Xiaolin Wang, Stretch-Induced Crystal–Crystal Transition of Polybutene-1: An in Situ Synchrotron Radiation Wide-Angle X-ray Scattering Study, *Macromolecules*, 2012,**45**:2764–2772
-
- Kunpeng Cui, Lingpu Meng, Nan Tian, Weiqing Zhou, Yanping Liu, Zhen Wang, Jie He, Liangbin Li, Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture, *Macromolecules*, 2012,**45**(13):5477–5486
-
- Hui-jun Guo, Li-li Ye, Liang-yuan Jia, Li-dong Zhang, Fei Qi, VUV Photoionization and Dissociation of Tyramine and Dopamine: the Joint Experimental and Theoretical Studies, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2012,**25**(1):11-18
-
- Jiu-zhong Yang, Feng Zhang, Liang-yuan Jia, Li-dong Zhang, Fei Qi, Hai-yan Fan, Ji-bao Cai, Experimental and Theoretical Study on Pyrolysis of Isopsoralen, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2012,**25**(3):249-253
-
- Lili Ye, Long Zhao, Lidong Zhang, Fei Q, Theoretical Studies on the Unimolecular Decomposition of Ethylene Glycol, *Journal of Physical Chemistry A*, 2012,**116**(1):55-63
-
- Lili Ye, Feng Zhang, Lidong Zhan, Fei Qi, Theoretical Studies on the Unimolecular Decomposition of Propanediols and Glycerol, *Journal of Physical Chemistry A*, 2012,**116**(18):4457–4465
-
- Long Zhao, Lili Ye, Feng Zhang, Lidong Zhang, Thermal Decomposition of 1-Pentanol and Its Isomers: A Theoretical Study, *Journal of Physical Chemistry A*, 2012,**116**(37):9238–9244
-
- Yijun Zhang, Jianghuai Cai, Long Zhao, Jiuzhong Yang, Hanfeng Jin, Zhanjun Cheng, Yuyang Li, Lidong Zhang, Fei Qi, An Experimental And Kinetic Modeling Study of Three Butene Isomers Pyrolysis At Low Pressure, *Combustion and Flame*, 2012,**159**:905–917
-
- Jianghuai Cai, Lidong Zhang, Feng Zhang, Zhandong Wang, Zhanjun Cheng, Wenhao Yuan, Fei Qi, Experimental and Kinetic Modeling Study of n-Butanol Pyrolysis and Combustion, *Energy & Fuels*, 2012,**26**:5550–5568
-
- 蔡江淮, 李玉阳, 齐飞, 乙基苯低压预混火焰动力学模型研究, *工程热物理学报*, 2012,**33**(2):339-343
-
- Xuefei Feng, Wei Zhao, Huanxin Ju, Liang Zhang, Yifan Ye, Wenhua Zhang, Junfa Zhu, Electronic Structures And Chemical Reactions At The Interface Betweenli And Regioregular Poly (3-Hexylthiophene), *Organic Electronics*, 2012,**13**(6):1060-1067
-
- 侯建波, 韩永, 潘永和, 徐倩, 潘海斌, 朱俊发, Cu 在 ZrO₂(111) 薄膜载体上的生长与界面相互作用, *催化学报*, 2012,**10**:1712-1716
-

- Liangyuan Jia, Junjie Weng, Zhongyue Zhou, Fei Qi, Wenyue Guo, Lianming Zhao, Juan Chen, Note: Laser-Induced Acoustic Desorption /Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometry For Analysis of Fragile Compounds And Heavy Oils, *Review of Scientific Instruments*, 2012,**83**(2):026105/1-3
- 张俊, 张军, 耿俊杰, 张义, 丁建军, 孙松, 罗震林, 鲍骏, 高琛, PbS 量子点在荧光集光太阳能光伏器件上的应用, *光学学报*, 2012,**32**(1):0123003/1-4
- Tiexin Chen, Liang Cao, Wenhua Zhang, Wang Zhang, Yuyan Han, Zhiyuan Zheng, Faqiang Xu, Ibrahim Kurash, Haijie Qian, Jia'ou Wang, Correlation Between Electronic Structure And Magnetic Properties of Fe-doped ZnO Films, *Journal of Applied Physics*, 2012,**111**(12):123715/1-8
- Yonghe Pan, Yan Gao, Dandan Kong, Guodong Wang, Jianbo Hou, Shanwei Hu, Haibin Pan, Junfa Zhu, Interaction of Au with Thin ZrO₂ Films: Influence of ZrO₂ Morphology on the Adsorption and Thermal Stability of Au Nanoparticles, *Langmuir*, 2012,**28**(14) : 6045–6051
- Gongdong Wang, Dandan Kong, Yonghe Pan, Haibin Pan, Junfa Zhu, Low Energy Ar-Ion Bombardment Effects On The CeO₂ Surface, *Applied Surface Science*, 2012,**258**:2057-2061
- Qian Xu, Shanwei Hu, Dingling Cheng, Xuefei Feng, Yong Han, Junfa Zhu, Growth And Electronic Structure of Sm on Thin Al₂O₃/Ni₃Al(111) Films, *Journal of Chemical Physics*, 2012,**136**(15):154705/1-10
- Liang Zhang, Elad Pollak, Wei-Cheng Wang, Peng Jiang, Per-Anders Glans, Yuegang Zhang, Jordi Cabana, Robert Kostecki, Chinglin Chang, Miquel Salmeron, Junfa Zhu, Jinghua Guo, Electronic Structure Study of Ordering And Interfacialinteraction In Graphene/Cu Composites, *Carbon*, 2012,**50**(14):5316-5322
- Huanxin Ju, Xuefei Feng, Yifan Ye, Liang Zhang, Haibin Pan, Charles T. Campbell, Junfa Zhu, Ca Carboxylate Formation at the Calcium /Poly(methyl methacrylate)Interface, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012,**116**(38):20465-20471
- Xiaojun Li, Yong Chen, Keqiang Qiu, Xudi Wang, Yangchao Tian, Hui You, Shaojun Fu, Multiple Centimetre-long Fluidic-channels With Smooth And Vertical Sidewall Fabricated By Novel NIL Mould And Thermal Bonding, *Microelectronic Engineering*, 2012,**98**:720-724
- Run-Ning Zhao, Ju-Guang Han, Liu-Si Sheng, Geometries, Electronic And Magnetic Properties of Hafnium Clusters: A Density Functional Calculation, *Thin Solid Films*, 2012,**520**(6):2178-2183
- Dan Li, Ju-Guang Han, Hang Chen, Liang Li, Run-Ning Zhao, Guang Liu, Yuhua Duan, Insights Into The Structural Function Of The Complex of HIV-1 Protease With TMC-126: Molecular Dynamics Simulatio And Free-energy Calculations, *Journal of Molecular Modeling*, 2012,**18**:1841–1854
- Liu Guang, Li Liang, Zhao Run-Ning, Chen Hang, Li Dan, Han Ju-Guang, Insights into Prorein-protein Interaction By Free Energy Calcuation For Human MCL-1 With Its BH₃ α -helix Complex, *中国科学院研究生院学报*, 2012,**29**(5):605-613
- Xin Ge, Zhili Wang, Kun Gao, Dajiang Wang, Zhao Wu, Jian Chen, Zhiyun Pan, Kai Zhang, Youli Hong, Peiping Zhu, Ziyu Wu, Use of Fractal Zone Plates For Transmission X-ray Microscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012,**404**(5):1303-1309

- Hang Chen, Ying Zhang, Liang Li, Ju-Guang Han, Probing Ligand-Binding Modes and Binding Mechanisms of Benzoxazole-Based Amide Inhibitors with Soluble Epoxide Hydrolase by Molecular Docking and Molecular Dynamics Simulation, *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, **116**(34):10219–10233
- 万立, 曹亮, 张文华, 韩玉岩, 陈铁铎, 刘凌云, 郭盼盼, 冯金勇, 徐法强, FePc 与 TiO₂ (110) 及 C₆₀ 界面电子结构研究, *物理学报*, 2012, **61**(18):186801/1-7
- 崔焕焕, 刘刚, 周杰, 熊瑛, 田扬超, 基于辅助结构实时监测大高宽比纳米结构显影过程的方法研究, *传感技术学报*, 2012, **25**(5):599-603
- Huanle Rao, Zhengkun Liu, Ying Liu, Shaojun Fu, Mechanical Polishing to Improve Uniformity of Beam Sampling Grating And Its Effects on Laser-Induced Damage, *Proceedings of SPIE 2012*, 2012, **8206** 820613/1-7
- Zheng Ting, Li Wenjie, Guan Yong, Song Xiangxia, Xiong Ying, Liu Gang, Tian Yangchao, Quantitative 3D Imaging of Yeast by Hard X-ray Tomography, *Microscopy Research and Technique*, 2012, **75**(5):662-666
- 闫婧雯, 蒋诗平, 陈亮, 抑癌基因 p53 的单细胞傅立叶变换显微红外光谱研究, *光学学报*, 2012, **32**(10):1017002/1-5
- Liang Zhang, Liwen Ji, Per-Anders Glans, Yuegang Zhang, Junfa Zhu, Jinghua Guo, Electronic Structure And Chemical Bonding of A Graphene Oxide–sulfur Nanocomposite For Use In Superior Performance Lithium–sulfur Cellsw, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(9):13670-13675
- 储根柏, 陈军, 刘付轶, 盛六四, 气相自由基反应动力学的光电离质谱研究, *化学进展*, 2012, **24**(11):1889-1998
- Dan-dan Kong, Yong-he Pan, Guo-dong Wang, Hai-bin Pan, Jun-fa Zhu, Growth and Electronic Properties of Ag Nanoparticles on Reduced CeO_{2-x}(111) Films, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2012, **25**(06):713-718
- Wenzheng Fang, Lei Gong, Qiang Zhang, Maoqi Cao, Yuquan Li, Liusi Sheng, Measurements of Secondary Organic Aerosol Formed from OH-initiated Photo-oxidation of Isoprene Using Online Photoionization Aerosol Mass Spectrometry, *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(7):3898-3904
- Qiang Zhang, Wenzheng Fang, Yang Xie, Maoqi Cao, Yujie Zhao, Xiaobin Shan, Fuyi Liu, Zhenya Wang, Liusi Sheng, Photoionization And Dissociation Study of P-Nitrotoluene: Experimental And Theoretical Insights, *Journal of Molecular Structure*, 2012, **1020**:105-111
- Yuanyuan Li, Hao Cheng, Tao Yao, Zhihu Sun, Wensheng Yan, Yong Jiang, Yongfu Sun, Yi Xie, Yuanyuan Huang, Shoujie Liu, Jing Zhang, Yaning Xie, Tiandou Hu, Lina Yang, Ziyu Wu, Shiqiang Wei, Hexane-Driven Icosahedral to Cuboctahedral Structure Transformation of Gold Nanoclusters, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(43):17997–18003
- Yang Xie, Lan-lan Cao, Qiang Zhang, Jun Chen, Gen-bai Chu, Yu-jie Zhao, Xiao-bin Shan, Fu-yi Liu, Liu-si Sheng, Photofragmentation of Isoleucine by Vacuum Ultraviolet Photoionization, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2012, **25**(4):379-388
- Jie Zhou, Gang Liu, Huanhuan Cui, Ying Xiong, Yangchao Tian, Reducing Collapse In High Aspect Ratio Structures, *Proc IMechE Part N: J Nanoengineering and Nanosystems*, 2012, **225**(2):49–53

- Weiren Cheng, Jingfu He, Zhihu Sun, Yanhua Peng, Tao Yao, Qinghua Liu, Yong Jiang, Fengchun Hu, Zhi Xie, Bo He, Shiqiang Wei, Ni-Doped Overlayer Hematite Nanotube: A Highly Photoactive Architecture for Utilization of Visible Light, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012,**116**(45):24060–24067
- Yong Jiang, Peidong Yin, Yuanyuan Li, Zhihu Sun, Qinghua Liu, Tao Yao, Hao Cheng, Fengchun Hu, Zhi Xie, Bo He, Guoqiang Pan, Shiqiang Wei, Modifying the Atomic and Electronic Structures of Gold Nanocrystals via Changing the Chain Length of n-Alkanethiol Ligands, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012,**116**(47):24999–25003
- Baijin Zhao, Nan Tian, Yanpin Liu, Tingzi Yan, Weiqing Zhou, Liangbin Li, Yingui Zhou, Gengsheng Weng, Guangsu Huang, Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber with High Strain Rates, *Journal of polymer science part B : polymer physics*, 2012,**50**(23):1630-1637
- Yuanhua Cong, Zhihua Hong, Weiming Zhou, Wei Chen, Fengmei Su, Hailong Li, Xiangyang Li, Ke Yang, Xiaohan Yu, Zeming Qi, Liangbin Li, Conformational Ordering on the Growth Front of Isotactic Polypropylene Spherulite, *Macromolecules*, 2012,**45**:8674–8680
- L. Zhang, N. Schwertfager, T. Cheiwchanchamnangij, X. Lin, P.-A. Glans-Suzuki, L. F. J. Piper, S. Limpijumnong, Y. Luo, J. F. Zhu, W. R. L. Lambrecht, J.-H. Guo, Electronic Band Structure of Graphene From Resonant Soft X-ray Spectroscopy: The Role of Core-hole Effects, *Physical Review B*, 2012,**86**:245430/1-5
- Chen shangbi, Sheng bin, Qiu keqiang, Liu zhengkun, Xu xiangdong, Liu ying, Hong yilin, Fu shaojun, Cheaming Mathod for Improbing Laser Induced Damage Threshold of Multilayer Dielectric Pulse Compressor Gratings, *强激光与粒子束*, 2012,**24**(11):2631-2636
- Yong Chen, Keqiang Qiu, Xiangdong Xu, Yilin Hong, Zhenkun Liu, Ying Liu, Shaojun Fu, Fabrication of a New Type of Transmision Grating With Holography Interferometry and Wet Anisotropic Etching, *Proceedings of SPIE 2012*, 2012,**8418** 84180O/1-5
- 张浩, 李为民, 冯光耀, 王琳, 张善才, 李为, 梁军军, Magnet Design for HLS Storage Ring Upgrade Project, *Chinese Physics C*, 2012,**36**(1):91-95
- Leilei Tang, Baogen Sun, Ping Lu, Jigang Wang, Liming Gu, Yunyun Xiao, Design of Two-Dimension Interferometer for Measuring Electron Beam Transverse Sizes, *Advanced Materials Research*, 2012,**403-408** :2732-2735
- 梁军军, 冯光耀, 裴元吉, 庞健, 外注入式独立调谐微波电子枪的概念设计, *强激光与粒子束*, 2012,**24**(1):197-201
- 王晓辉, 何志刚, 方佳, 孙葆根, 贾启卡, 唐雷雷, 卢平, 罗箐, 狭缝法合肥光源高亮度注入器发射度测量系统, *强激光与粒子束*, 2012,**24**(2):457-462
- 王季刚, 何志刚, 孙葆根, 卢平, 顾黎明, 唐雷雷, 条纹相机系统在激光脉冲整形测量中的应用, *强激光与粒子束*, 2012,**24**(6):1461-1465
- Xiao Yunyun, Sun Baogen, Gu Liming, Lu Ping, Wang Jigang, Tang Leilei, Yang Yongliang, Zhou Zeran, Xu Hongliang, Dewelopment of a PSD-based Photon Beam Position Measurment System, *Nuclear Science and Techniques*, 2012,**23**(2):70-74
- Wu Cong-Feng, Fan Hao, Wang Lin, Liu Guang-Chao, Feng Guang-Yao, Li Wei-Min, R. A. Bosch, Preliminary Study of The Higher-harmonic Cavity For HLS-II, *Chinese Physics C*, 2012, **36**(9): 891-894

- 何晓业, 许少峰, 汪鹏, 初探地球潮汐对静力水准系统的影响, *核技术*, 2012, **35**(6):405-408
- 陈念, 何永周, 任芳林, 钱珍梅, 张继东, 2 维全自动亥姆霍兹线圈磁块测量方法, *强激光与粒子束*, 2012, **24**(8):1941-1946
- 杨光, 白光 LED 在照明应用中的阵列方式及匹配, *中国照明电器*, 2012, (2):24-28
- 张波, 尉伟, 范乐, 王建平, 裴香涛, 洪远志, 张玉方, 李为民, 王勇, TiZrV 吸气剂薄膜吸气性能的研究, *真空科学与技术学报*, 2012, **32**(2):114-117
- Fan Hao, Wu Cong-Feng, Liu Guang-Chao, Calculations of Operating Schemes For A Passive Harmonic Cavity In HLS-II, *Chinese Physics C*, 2012, **36**(9): 895-899
- Fan Hao, Wu Cong-Feng, Wang Lin, Tracking Simulations For The HLS-II With A Passive Harmonic Cavity In The Symmetric And Asymmetric F Ill Patterns, *Chinese Physics C*, 2012, **36**(11): 1111-1115
- Zhao Yu-Ning, Li Wei-Min, Wu Cong-Feng, Wang Lin, Study of Robinson Instabilities With A Higher-Harmonic Cavity For The HLS Phase II Project, *Chinese Physics C*, 2012, **36**(11): 1136-1139
- He Zhi-Gang, Wang Xiao-Hui, Jia Qi-Ka, Photoinjector Beam Quality Improvement By Shaping The Wavefront of A Drive Laser With Oblique Incidence, *Chinese Physics C*, 2012, **36**(6): 561-565
- 顾黎明, 孙葆根, 卢平, 杨永良, 肖云云, 王季刚, 程超才, 合肥光源交错刀片型光位置检测器的研制, *强激光与粒子束*, 2012, **24**(8): 1990-1994
- Tang Leilei, Sun Baogen, Lu Ping, Wang Jigang, Xiao Yunyun, Design of Electron Beam Transverse Sizes Measurement By Synchrotron Radiation Interferometry In HLS II, *Nuclear Science and Techniques*, 2012, **23**(4):193-198
- 王雪涛, 黄贵荣, 林宏祥, 周伟实, 金凯, 贾大春, 刘永涛, HLS 800 MeV 直线加速器相位控制系统的研制, *核技术*, 2012, **35**(8):578-582
- 张波, 王勇, 尉伟, 范乐, 裴香涛, 洪远志, 王建平, 张玉方, 李为民, TiZrV 吸气剂薄膜的性能研究, *真空科学与技术学报*, 2012, **32**(8):674-677
- Jia Qika, Wu Ailin, New Modifiedquasi-Periodicundulator, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2012, **685**:7-10
- 陈园博, 王筠华, 刘祖平, 杨永良, 周泽然, 小波分析方法在合肥光源逐束团测量系统中的应用, *强激光与粒子束*, 2012, **24**(5): 1155-1159
- Ma Tianji, Yang Yongliang, Sun Baogen, Zou Junying, Lu Ping, Zhou Zeran, Xu Hongliang, Development and Application of the New BPM System Data Processing Program at Light Source, *Nuclear Science and Techniques*, 2012, **23**(5):261-266
- 王季刚, 孙葆根, 杨永良, 卢平, 周泽然, 唐雷雷, 栗武斌, 徐宏亮, 合肥光源单束团纵向分布的测量研究, *原子能科学技术*, 2012, **46**(Suppl.):534-538
- 邹俊颖, 方佳, 孙葆根, 杨永良, 卢平, 周泽然, 马天骥, 徐宏亮, 单次通过数字束流位置处理器在合肥光源的测试, *强激光与粒子束*, 2012, **24**(12): 2893-2896
- T.J. Ma, Y.L. Yang, B.G. Sun, J.Y. Zou, P. Lu, Z.R. Zhou, BPM Data Processing Based on EPICS Soft IOC at HLS, *Proceedings of IPAC2012*, 2012, **MOPPR031**: 846-848
- Hongli Wu, Xiangqi Wang, Jingyu Tang, Yuanjie Bi, Weimin Li, Lei Shang, Secondary Particles Produced By 1.5 GeV Proton Beams Incident On Lead-bismuth Eutectic Target of C-ADS, *Proceedings of the 20th International Conference on Nuclear Engineering*, 2012, **55280**/1-5

Y.L. Yang, T.J. Ma, B.G. Sun, P. Lu, J.G. Wang, J.Y. Zou, C.C. Cheng, The Calibration Factor Determined and Analysis for HLS Bunch Current Measurement System, *Proceedings of IBIC2012*, 2012, **TUPA05**:1-3

朱家鹏, 徐宏亮, 冯光耀, 蓝杰钦, 用于太赫兹光源的准等时性储存环的设计, *强激光与粒子束*, 2012, **24**(6):1453-1457

Lan Jie-Qin, Xu Hong-Liang, Numerical Simulation Study On Spin Resonant Depolarization Due To Spin-orbit Coupling, *Chinese Physics B*, 2012, **21**(8):084501/1-7

李波, 吴丛凤, 梁敏强, PBG 加速结构的击穿特性的分析与计算, *核技术*, 2012, **35**(7):495-498

用户报告

目 录

基于微加工技术制备新型多巴胺纳米电极.....	70
直接甲酸燃料电池阳极催化剂的制备.....	74
微波介电陶瓷 $(1-x) \text{AMoO}_4-x\text{TiO}_2$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}$) 的红外、拉曼光谱分析.....	78
双钙钛矿 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ 的局域价态和晶体结构*.....	82
CaAl 金属玻璃中压力诱导的非晶-非晶相变.....	86
$\text{Sb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 共掺杂 YBO_3 能量传递及发光特性研究.....	88
埃洛石对熔体拉伸聚乙烯晶片扭曲行为的影响.....	91
多铁性异质结电磁性能的应变调控研究.....	95
多壁碳纳米管对预剪切注塑成型聚丙烯晶型的影响.....	100
乙醇/正庚烷层流预混火焰试验研究.....	105
Energy-selected Dissociation dynamic of CF_4^+ : application of threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging.....	110
环己烯的同步辐射光电离研究.....	115
Conformation-specific dissociative photoionization of oxalyl chloride in gas phase.....	119
Positive and Negative Photoion Spectroscopy Study of C_2Cl_4	123
锂/聚(3-己基噻吩)界面电子结构和化学结构的光电子能谱研究.....	127
石墨烯与氧化石墨烯电子结构的软 X 射线谱学研究*.....	132
荧光粉 $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ 的格位选择激发与电子-晶格点阵作用.....	136
风云二号 07 星太阳 X 射线探测器能道划分定标.....	139

基于微加工技术制备新型多巴胺纳米电极

赵跃, 李术洪, 褚健, 俞汉青^{1*}, 刘刚, 田扬超

安徽合肥中国科学技术大学化学系环境工程实验室, 同步辐射实验室, 邮编: 230026

摘要

纳米电极由于具有较高的空间分辨率常被用于神经递质多巴胺(DA)的测定, 然而纳米电极的组装和集成已成为当前纳米电极制备过程中需要克服的难点之一。本文用微细加工方法建立了一种可精确控制、重复性制备的纳米电极的制备方法, 并将制得的纳米电极用于DA的测定。负性光刻胶SU-8作为127 nm厚的金传感层的支撑基底和上保护层; 用扫描电镜和白光干涉仪对金传感层截面和厚度进行表征; 此纳米电极对DA测定具有高灵敏度和选择性, 可作为DA测定的重要工具。

关键词: 金纳米电极、多巴胺、抗坏血酸、光刻制备。

简介

在生命系统中, 单胺类神经递质多巴胺(dopamine, DA)广泛存在于哺乳类动物中枢神经系统中。DA在生物体内的含量高低影响着生物体的自主行动能力、精神状态和认知能力等, 同时对于生物体的学习和记忆能力有调节作用。当生物体脑部的DA含量降低时, 会引起许多神经类疾病, 如帕金森综合症和精神分裂症等^[1-2]。因此, 迫切急需研发一种简便、高灵敏的DA测定方法。纳米电极由于其具有响应速度快、电流密度大、信噪比高、双电层充电电容小、 $i \cdot R$ 降小、对样品体系干扰较小、空间分辨率高等优点, 因此被广泛用来测定DA。一些一维的纳米结构, 如金属纳米线、纳米颗粒^[3]和碳纳米管^[4]都用来测定DA。这些一维纳米结构通过单独制备或是组成阵列的形式而被用来在纳米尺度空间分辨率范围内测定DA含量。目前通过水热法、溶胶凝胶法、模板内电化学沉积法或是真空溅射镀膜法可以方便快捷的合成单根纳米传感器或是纳米传感器阵列。但是, 如何将这些单根的纳米线或是纳米阵列组装起来, 并和外界测量设备空间相连接变成当前一大难题。

在本章的工作中, 我们通过将紫外曝光技术、湿法刻蚀技术和真空镀膜技术相结合, 建立一种新的纳米电极制备方法, 并将此纳米电极应用于测定DA。在纳米电极制备过程中, 通过准确地控制溅射镀膜时间, 可精确地、可重复性的制备出尺度为30-500 nm之间的纳米电极。此纳米电极具有高的灵敏度和对抗坏血酸具有很好的抗干扰能力, 有望应用于医疗领域。

1. 实验部分

1.1 纳米电极的制备工艺流程

本文采用玻璃作为电极制作过程中的基底支撑材料, 为便于批量化制备纳米电极, 每块玻璃基底上可一次性制备6个纳米电极, 制作工艺流程包括四个主要流程, 如图1所示, 具体步骤如下所述:

SU-8 底层光刻胶的制备: 制备工艺开始前, 基底玻璃板(6 cm×6 cm×2 cm)依次用去污剂、去离子水、丙酮、乙醇进行清洗, 然后在110 °C的热台上烘干30分钟以完全去除玻

基金: 国家同步辐射实验室“教育部创新计划”同步辐射研究生创新基金资助、上海同济高廷耀环保科技发展基金,

1) .hqyu@ustc.edu.cn

玻璃基底表面吸附的水汽；为增加 SU-8 光刻胶和玻璃基底之间的粘附力，首先在玻璃基底表面旋涂一层 Omnicoat，操作参数为：2000 转，时间 30 s，在 200 °C 热台上烘烤 2 min 并使其自然冷却成膜；接着用 100 μm 厚的 SU8-2100 作为底层光刻胶，将光刻胶 SU-8 2100 旋涂到 Omnicoat 上，在热台上进行前烘去除光刻胶中溶剂（65 °C 和 95 °C 两步升温，前烘工艺共 60 分钟），自然冷却后 SU-8 光刻胶成膜。通过紫外曝光技术和后续的光刻胶后烘工艺将电极的底层支撑结构图形转移到底层光刻胶 SU-8 2100 上（曝光剂量 i-line ：150 mJ/cm^2 ；后烘时间为 65 °C 和 95 °C 两步升温，后烘过程共 30 分钟），涂覆 SU-8 2100 的玻璃基底在烘箱中自然冷却至室温以释放应力。

真空溅射沉积纳米金层：首先通过控制真空溅射镀膜的时间可在底层 SU-8 支撑层上溅射沉积厚度从 30 nm-500 nm 的金层作为传感器敏感层。接着在纳米金层表面旋涂一层正性光刻胶 AZ 1350，无需对 AZ 1350 进行烘胶。然后对光刻胶 AZ 1350 用金电极导电层图形作掩模进行紫外曝光，用 4% NaOH 显影液进行显影后，即可获得金电极的导电层光刻胶 AZ 1350 图形。而后将基底放入 Au 刻蚀液（AU-5: 5% I_2 + 10% KI + 85% H_2O ）中刻蚀掉未被光刻胶 AZ 1350 保护的 Au 层，被光刻胶 AZ 1350 保护的 Au 层将被留下，从而得到设计的金电极导电层图形。最后将残余的光刻胶 AZ 1350 用乙醇浸泡去除，并将玻璃基底用氧气等离子体进行活化，为下面工艺做好准备。

顶层 SU-8 支撑层的制备：在金层表面旋涂一层 25 μm 厚的 SU-8 2025 作为电极顶部支撑结构，并在热台上进行前烘后光刻胶成膜（65 °C 和 95 °C 两步升温，前烘工艺共 30 分钟）。通过紫外曝光技术和后续的光刻胶后烘工艺将电极的顶层支撑结构图形转移到底层光刻胶 SU-8 2025 上（曝光剂量 i-line ：58 mJ/cm^2 ；后烘时间为 65 °C 和 95 °C 两步升温，后烘过程共 30 分钟），涂覆 SU-8 2100 的玻璃基底在烘箱中自然冷却至室温以释放应力。而后用 SU-8 显影液显影，并用异丙醇对纳米电极进行漂洗，最后获得纳米电极。

纳米电极封装工艺：用导电银胶（SPI No. 5002, USA）将铜线焊接到纳米电极接线处，等导电银胶干后用硅橡胶涂覆表面进行电极保护。

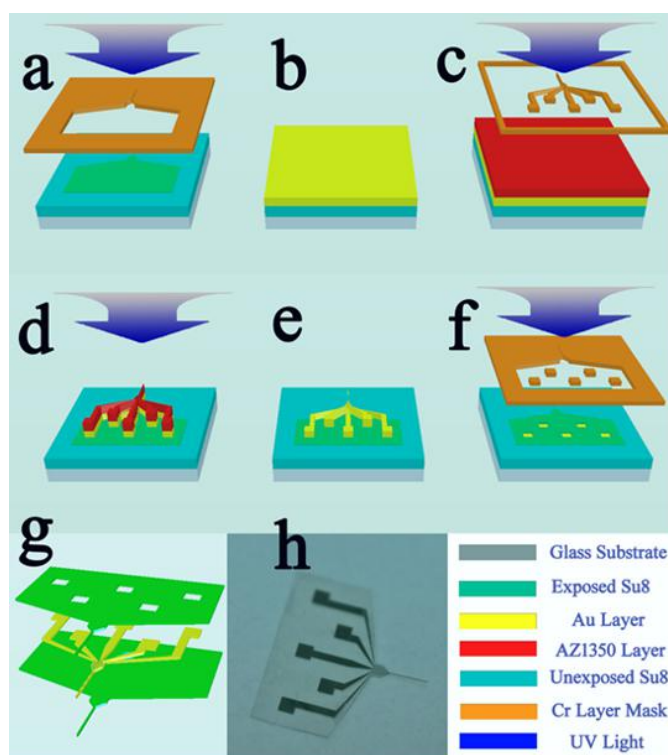


图 1 纳米电极制备工艺流程图

2. 结果和讨论

2.1 纳米电极表面形貌表征

每个纳米电极包含五个单独的纳米电极，用数字 1 到 5 对其进行命名。如图 2 左图所示。五根单独的纳米电极被光刻胶 SU-8 分开，之间间距为 10 μm 。图 2 左图右下角所示为纳米电极截面金层放大图，从图中可以清晰看出金层和上下两层光刻胶 SU-8。人为地将纳米电极横截面划分为三层：25 μm 厚 SU-8 顶层保护层、100 μm 厚 SU-8 底层支撑层、127 nm 厚金膜传感层。通过简单控制真空溅射镀膜时间可制备尺度从 30 nm 到 500 nm 的金纳米电极。为了进一步验证纳米电极尺度，采用相同的工艺将金膜沉积于玻璃表面上，并用白光干涉仪对金膜厚度进行表征，如图 2 右图所示，测定结果与 SEM 表征结果均为 127 nm。

2.2 电化学测定多巴胺

用线性扫描法对 DA 进行测定，电势扫描范围从 -0.2 到 0.8 V，扫描速度为 100 mV/s。从图 3 可以看出，随着阳极扫描过程的进行，由于 DA 在纳米电极表面的氧化，在 0.22 V 附近出现一个氧化峰。随着 DA 浓度的增加，DA 的阳极氧化峰向电位更正的方向移动，同时阳极峰电流也在不断增加。图 3 内插图为阳极峰电流对 DA 浓度作图，可看出阳极峰电流和 DA 浓度从 0.004 mM 到 1.012 mM 之间有很好的线性关系，相关系数为 0.991。其回归方程为：

$$i_{pa} \text{ (nA)} = 0.0008034c \text{ (}\mu\text{M)} + 0.1041$$

随着 DA 浓度增加或是减少，阳极峰电流与 DA 浓度之间的偏离线性关系。

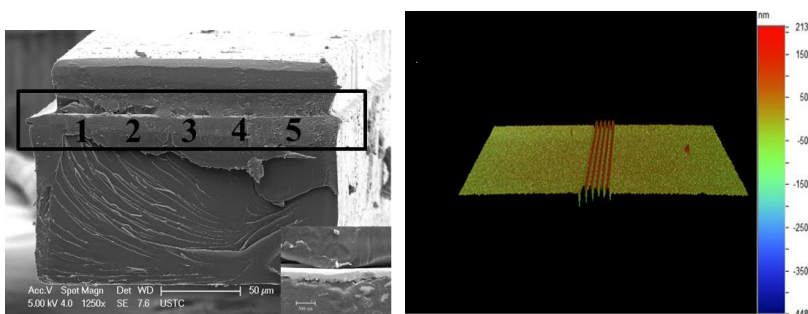


图 2 纳米电极截面 SEM 表征图和白光干涉仪表征金膜厚度

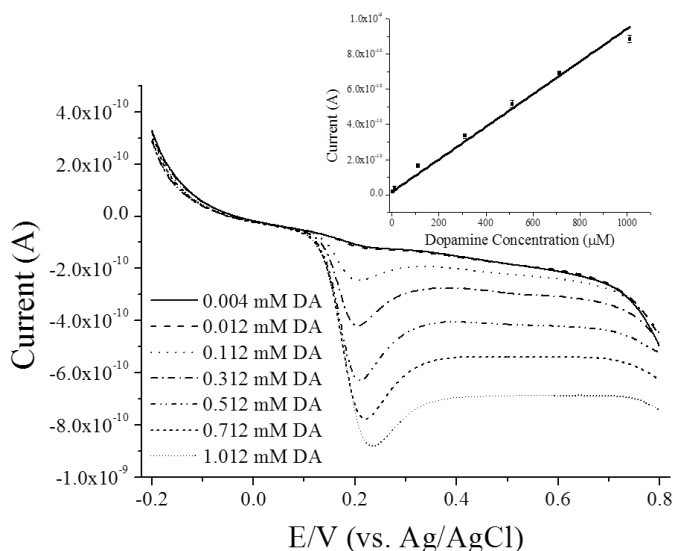


图 3 纳米电极测定不同浓度多巴胺

3. 结论

本文建立了一种纳米电极制备的新方法。此方法通过简单地控制真空溅射镀膜时间可高重复性的制备纳米电极；所得纳米电极具有可更新性和机械强度高特性；纳米电极对于 DA 测定具有很高

的灵敏度，且具有很高的长期稳定性和良好的测定稳定性。

参考文献

1. Swamy, B.E.K. and B.J. Venton, Carbon nanotube-modified microelectrodes for simultaneous detection of dopamine and serotonin in vivo. *Analyst*, 2007. 132(9): p. 876-884.
2. Wightman, R.M., et al., Detection of dopamine dynamics in the brain. *Analytical Chemistry*, 1988. 60(13): p. 769A-779A.
3. Adams, K.L., et al., Highly sensitive detection of exocytotic dopamine release using a gold-nanoparticle-network microelectrode. *Analytical Chemistry*, 2010. 83(3): p. 920-927.
4. Ly, S.Y., Detection of dopamine in the pharmacy with a carbon nanotube paste electrode using voltammetry. *Bioelectrochemistry*, 2006. 68(2): p. 227-231.

A Nano-Sized Au Electrode Fabricated Using Lithographic Technology for Electrochemical Detection of Dopamine

Yue Zhao¹, Shu-Hong Li¹, Jian Chu¹, Han-Qing Yu^{1*}, Gang Liu², Yang-Chao Tian²,

¹Department of Chemistry, University of Science & Technology of China, Hefei, 230026, China

²National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science & Technology of China, Hefei, 230026, China

Abstract

One big challenge of fabricating nano-sensors for spatially resolved electrochemical detection of neurochemicals, such as dopamine (DA), is the difficulty to assembly nanometer-scale patternable and integrated sensors. In this work we develop a novel approach to precisely manufacture nano-Au-electrode (NAE) using lithographic fabrication technique, and characterize the NAE for DA detection. A negative photoresist, SU-8, is used as a substrate and protection layer for the 127-nm Au active sensing layer. The cross surface morphology and thickness of the Au layer are imaged by scanning electron microscopy and an interference microscopy. This NAE could be precisely controlled, repeatedly fabricated and conveniently renewed for several times. The electrochemical sensitivity and selectivity of the NAE towards DA detection are significantly higher than those of a standard Au thin-film electrode. This work demonstrates that the NAE could be used as an attractive means for electrochemically sensing and recording DA.

Key words: Nano-Au-electrode; Dopamine; Ascorbic acid; Lithographic fabrication.

直接甲酸燃料电池阳极催化剂的制备

李术洪, 赵跃, 褚健, 俞汉青^{1*}, 刘刚, 田扬超

安徽合肥中国科学技术大学化学系环境工程实验室, 同步辐射实验室, 邮编: 230026

摘要

直接甲酸燃料电池是一种潜在的便携式产能装置, 研发一种高效的阳极催化剂对其尤为重要。本文介绍了一种利用电化学沉积法在微加工工艺制备的金线表面沉积 Pt-Bi 纳米颗粒的方法, 表征了 Pt-Bi/Au 纳米颗粒的表面形貌和元素组成, 评估了三种不同 Pt/Bi 比例电极的催化活性。实验发现 Pt₄Bi₉/Au 具有比 Pt₁₁Bi₈₉/Au 和 Pt₁₃Bi₈₇/Au 更高的催化活性, 其电流密度是 Pt₁₁Bi₈₉/Au 和 Pt₁₃Bi₈₇/Au 的 27 倍, 达到 2.7 mA·cm⁻²; 且 Pt-Bi/Au 电极的催化活性随着 Bi 含量的增加而增加, 也减少了 Pt 的用量, 降低了成本。因此 Pt-Bi/Au 电极可以作为一种具有较好应用前景的直接甲酸燃料电池催化剂。

关键词: 催化剂、电化学沉积、甲酸氧化、燃料电池、金丝阵列、微加工。

简介

直接甲酸燃料电池(DFAFC)被认为是最有前景的便携式能源, 其具有高的电动势(理论开路电势为 1.48 V)、低的 Nafion 膜流通量、较为可观的能量密度、较低的运行温度等优点^[1-4], 从而得到了广泛的关注和研究。近来对直接甲酸燃料电池的研究主要集中在高效阳极催化剂的制备, 这也是目前制约直接甲酸燃料电池发展的一个瓶颈。提高催化剂的催化活性、增强催化剂的抗 CO 中毒能力以及降低催化剂成本是直接甲酸燃料电池阳极催化剂制备目标。

本论文介绍了一种新型的以网状 Au 微电极基底为支撑的 Pt-Bi 纳米颗粒电极的制备方法, 并将其用于甲酸的电催化氧化。本文利用离子溅射技术、紫外曝光技术、离子刻蚀技术、电化学沉积法等制备了 Pt-Bi/Au 电极, 此种制备方法具有简单可控、可批量制备等优点; 本文并对讨论了支持电解液、电化学沉积方法对甲酸的电催化活性的影响。

1. 实验部分

1.1 网状 Au 微电极基底的制备

网状 Au 微电极制备过程如下: 玻璃分别用清洁剂、离子水、丙酮等清洁干净, 于室温下干燥备用。接着在干净的玻璃上离子溅射上一层 500 nm 厚的金层。玻璃和 Au 之间很薄的一层 Ti 作为 Au 和玻璃基底的联合层, 防止 Au 从玻璃上脱落。然后在 Au 上面均匀的甩一层 600-nm 厚的瑞红(Suzhou Ruihong Co., China)。加温干燥冷却后, 用掩模进行紫外曝光。然后在 4%的 NaOH 溶液中显影大约 1 分钟。接着离子刻蚀去掉没有胶包裹的 Au 以及 Ti 金属层, 留下希望得到的图形。最后, 残留的光刻胶用丙酮去除干净, 把网状 Au 微电极自然晾干备用。制备好的网状 Au 微电极如图 1 所示, 单根 Au 电极的宽度为 4 μm, 相互之间的距离为 6 μm。制备这种电极的目的是一是形成 Au 边缘, 有利于电化学台阶沉积 Pt-Bi 纳米颗粒; 二是网状 Au 微电极的立体结构使其有利于 Pt-Bi 催化剂与甲酸分子的充分接触, 增

基金: 国家同步辐射实验室“教育部创新计划”同步辐射研究生创新基金资助、NSFC (Grant NO. 51129803),
1) hqyu@ustc.edu.cn

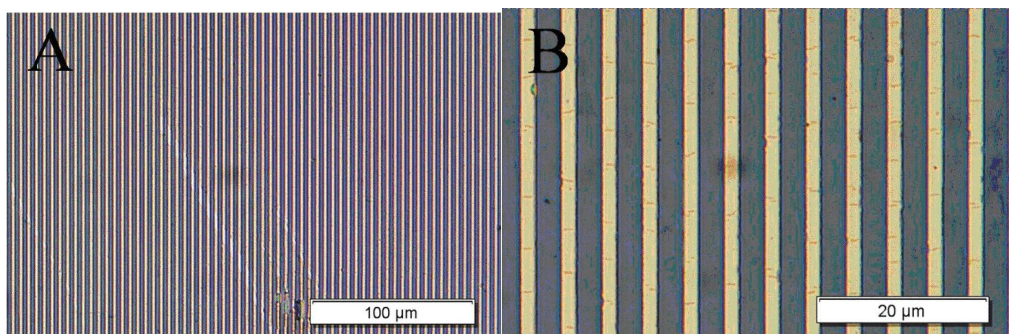


图1 网状 Au 微电极图

强反应活性，同时减少金属离子用量。直接在干净的玻璃上离子溅射一层 Cr 和 Au 得到 Au 膜基底。

1.2 Pt-Bi NPs 的制备方法

Pt-Bi 纳米颗粒采取循环伏安法(CV)电沉积的方法沉积到网状 Au 微电极基底上。电化学沉积液为有机相，包括：2 mM H_2PtCl_6 ，3 种不同浓度的 (20, 10 以及 4 mM) 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ，以及 40 ml/L 三乙醇胺，溶剂为二甲基亚砜。沉积液在使用前通 10 min 高纯 N_2 去除溶液中的 O_2 。在有机相沉积的目点是防止形成 Bi 的氧化物 Bi_2O_3 ，而使催化剂稳定性较差。循环伏安参数为：扫描范围 -0.8~ -1.1 V，30 个循环，扫描速度 50 mV/s。制备好的 Pt-Bi/Au 电极分别用丙酮，去离子水冲洗干净，室温晾干备用。

用作对照实验的 Pt-Bi/Au-film，Pt-Bi/ITO，Pt/Au 也采取电化学沉积的方法制备。Pt-Bi/Au-film，Pt-Bi/ITO 电极沉积方法与 Pt-Bi/Au 电极沉积方法一致，只是沉积液有所不同，沉积液为 2 mM H_2PtCl_6 ，20 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ，以及 40 ml/L 三乙醇胺，溶剂为二甲基亚砜。Pt 纳米颗粒采取循环伏安法。沉积液为：0.5 g/L H_2PtCl_6 和 0.1 M NaCl，扫描电位为 -0.5 ~ 0.3 V，30 圈，扫描速度为 50 mV/s。

2. 实验结果和讨论

2.1 支持电解质对催化活性的影响

为考察支持电解质对 Pt-Bi/Au 电催化氧化甲酸的影响，考察了两种常见支持电解质，高氯酸和硫酸。图 2 为同一条件下制备的 Pt-Bi/Au 电极分别在 0.1 M H_2SO_4 /0.25 M HCOOH ，0.1 M HClO_4 /0.25 M HCOOH 溶液中的循环伏安曲线和电流-时间曲线。从图可以看出，Pt-Bi/Au 电极在硫酸溶液中的电流密度均高于高氯酸。因此，硫酸溶液更有利于 Pt-Bi/Au 电催化氧化甲酸。在后面的实验中，均采用 0.1 M H_2SO_4 作支持电解质。

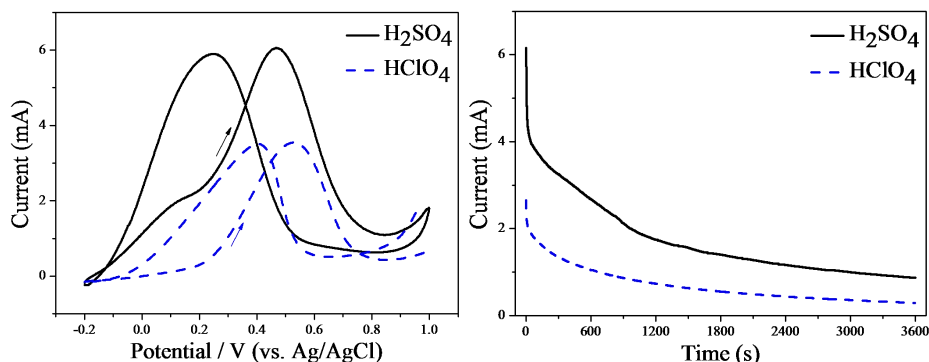


图2 支持电解质对 Pt-Bi/Au 催化活性的影响

2.2 电化学沉积方法对催化活性的影响

同时也考察了不同的电化学沉积方法对制备的 Pt-Bi 纳米颗粒形貌以及电催化活性的影响。选取了 3 种较为成功的电化学沉积方法：A: -1.1~-0.8 V，循环伏安法(CV)，扫描速度 50 mV/s；B: -0.8 V，恒电位沉积(IT)，240 s；C: -1.0~0 V；循环伏安法(CV)，扫描速度 50 mV/s。图 3 为 3 种不同沉积方法得

到的Pt-Bi/Au电极的SEM图片。如图所示，循环伏安法得到的Pt-Bi/Au电极形貌基本一致（图3 A, C），Pt-Bi为分布均匀的小颗粒，分布在Au表面。采用恒电压沉积得到的纳米颗粒则呈不太规则的正八面体（图3B），颗粒直径也较大一些，且颗粒大小不均，形貌也不规整，大的颗粒很可能是Bi的单质，而不是Pt-Bi合金。

为考察3种不同形貌的Pt-Bi/Au电极的催化活性，分别测试了3种电极在0.1 M H₂SO₄/0.25 M HCOOH溶液中的循环伏安曲线以及电流时间衰变曲线。从图4可知，电化学方法A得到的Pt-Bi纳米颗粒（图4A）对甲酸的电催化活性远远高于后两者；且恒电流法得到的Pt-Bi纳米颗粒很不稳定（图4B），得不到稳定的电流衰变曲线，可能原因是得到的颗粒部分是Bi的单质而使催化剂不稳定。因此，在后面的实验中，选择电化学方法A（-1.1~-0.8 V, CV, 50 mV/s）用于制备Pt-Bi/Au电极。

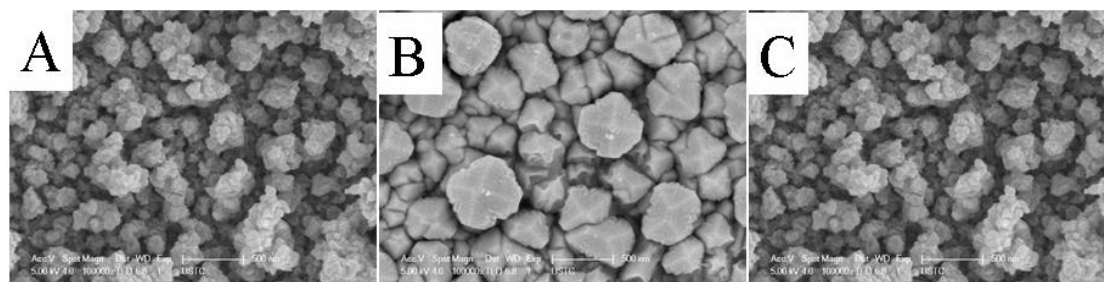


图3 3种不同电化学沉积方法得到的Pt-Bi/Au电极形貌（A: -1.1~-0.8 V, CV; B: -0.8 V, IT; C: -1.0~0 V, CV.）

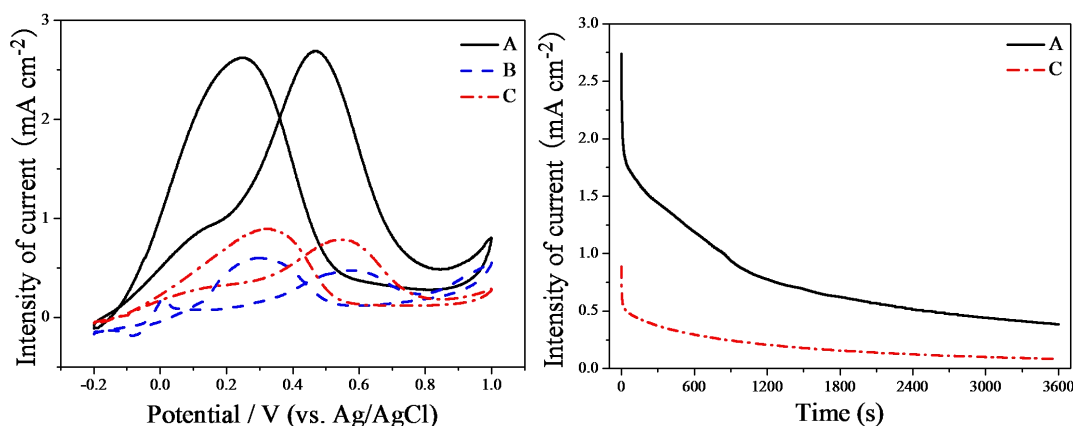


图4 不同电化学沉积方法对Pt-Bi/Au催化活性的影响（A: -1.1~-0.8 V, CV; B: -0.8 V, IT; C: -1.0~0 V, CV.）

3. 结论

本文利用微细加工技术和电化学沉积方法建立了一种简便、可控的 Pt-Bi/Au 催化剂的制备新方法。此方法制备的 Pt-Bi/Au 电极可用于甲酸氧化，其中 Pt₄Bi₉₆/Au 的催化活性最强；Au 基底与 Pt-Bi NPs 之间的交感作用，对甲酸的催化氧化有增强效果，网状 Au 微电极由于其独特的梳妆 Au 丝结构更适合做 Pt-Bi 纳米颗粒沉积的基底；因此 Pt-Bi/Au 可作为一种

参考文献

1. U.B. Demirci. Direct liquid-feed fuel cells: thermodynamic and environmental concerns. J. Power Sources 169 (2007) 239-246.
2. X.W. Yu, P.G. Pickup. Recent advances in direct formic acid cells (DFAFC). J. Power Sources 182 (2008) 124-132.
3. C. Rice, R.I. Ha, R.I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, T. Barnard. Direct formic acid fuel cells. J.

Power Sources 111 (2002) 83-89.

4. Y.W. Rhee, S.Y. Ha, R.I. Masel. Crossover of formic acid through Nafion[®] membranes. J. Power Sources 117 (2003) 35-38.

A Pt-Bi bimetallic nanoparticle catalyst for direct electro-oxidation of formic acid in fuel cells

Shu-Hong Li¹, Yue Zhao¹, Jian Chu¹, Han-Qing Yu^{1*}, Gang Liu², Yang-Chao Tian²

¹Department of Chemistry, University of Science & Technology of China, Hefei, 230026, China

²National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science & Technology of China, Hefei, 230026, China

Abstract

Direct formic acid fuel cells are a promising portable power-generating device, and the development of efficient anodic catalysts is essential for such a fuel cell. In this work Pt-Bi nanoparticles supported on micro-fabricated gold wire array substrate were synthesized using an electrochemical deposition method for formic acid oxidation in fuel cells. The surface morphology and element components of the Pt-Bi/Au nanoparticles were characterized, and the catalytic activities of the three Pt-Bi/Au nanoparticle electrodes with different Pt/Bi ratios for formic acid oxidation were evaluated. It was found that Pt₄Bi₉₆/Au had a much higher catalytic activity than Pt₁₁Bi₈₉/Au and Pt₁₃Bi₈₇/Au, and Pt₄Bi₉₆/Au exhibited a current density of 2.7 mA•cm⁻², which was 27-times greater than that of Pt/Au. The electro-catalytic activity of the Pt-Bi/Au electrode for formic acid oxidation increased with the increasing Bi content, suggesting that it would be possible to achieve an efficient formic acid oxidation on the low Pt-loading. Therefore, the Pt-Bi/Au electrode offers a promising catalyst with a high activity for direct oxidation of formic acid in fuel cells.

Keywords: catalyst, electrochemical deposition, formic acid oxidation, fuel cell, gold wire array, microfabrication

微波介电陶瓷 $(1-x)$ $\text{AMoO}_4\text{-xTiO}_2$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 的红外、拉曼光谱分析

郭靖¹⁾, 周迪, 汪宏²⁾, 邵涛, 戚泽明

(西安交通大学 西安 710049)

摘要

采用固相反应法合成 $(1-x)$ $\text{AMoO}_4\text{-xTiO}_2$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 温度稳定型微波介电陶瓷。利用红外和拉曼光谱研究了陶瓷体系中介电性能与晶体结构的关系。通过谐振模型分析了红外光谱, 推断出 AMoO_4 的外部振动模式对介电常数起重要作用。根据尖锐的拉曼光谱峰可以推断出 $[\text{MoO}_4]$ 四面体中有着强烈的相互作用。

关键词

红外光谱; 拉曼光谱; 微波介电性能; $(1-x)$ $\text{AMoO}_4\text{-xTiO}_2$

1 引言

众所周知, 材料的结构与性能之间有着密切的联系, 研究材料的晶体结构与性能之间的关系, 既有利于认识材料内部的工作机理, 又可以指导人们如何有效的调节材料的某些特殊性能, 以符合应用要求。红外-远红外光谱分析技术能够从晶格振动模式的角度对材料的本征损耗进行分析, 还可以预测材料在微波频段下的理论介电损耗^[1-3]。拉曼光谱分析技术可以提供晶体中短程相互作用力的信息。 $(1-x)$ $\text{AMoO}_4\text{-xTiO}_2$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 是近些年开发出来的新型温度稳定型微波介质陶瓷, 具有优良的微波介电性能, 为了进一步揭示微波介质陶瓷的极化机理和损耗机制, 本文中利用红外光谱和拉曼光谱分析技术对其进行了系统分析研究。

2 实验

利用固相反应法合成 $(1-x)$ $\text{AMoO}_4\text{-xTiO}_2$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}; x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$) 微波介电陶瓷。采用拉曼光谱仪 (HR800, HORIBA Jobin Yvon) 收集试样的拉曼光谱。利用中国科学技术大学国家同步辐射实验室的Fourier变换红外 (FTIR) 光谱仪测试样品的红外 (IR) 反射光谱。

3 结果和讨论

$\text{CaMoO}_4/\text{SrMoO}_4$ 具有四方白钨矿结构, 空间群为 $\text{I}4_1/\text{a}$ 。A位离子与8个氧离子形成十二面

*国家973项目 (2009CB623302)、NSFC项目 (61025002, 109790365, 50835007)、国际科技合作项目 (2009DFA51820)

基金资助

1) E-mail: guojingshareall@163.com 2) E-mail: hwang@mail.xjtu.edu.cn

体 ($[\text{CaO}_8]$ and $[\text{SrO}_8]$), B位离子与4个氧离子形成四面体 ($[\text{MoO}_4]$)。其 Γ 点的晶格振动模式为:

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u$$

其中 A_g 、 B_g 和 E_g 为Raman活性模， $4A_u$ 和 $4E_u$ 为红外活性模， $1A_u$ 和 $1E_u$ 是声学振动模， B_u 是非活性模。

$AMoO_4$ ($A=Ca, Sr$) 的振动模式可以分为内部振动模式和外部振动模式两种。内部振动产生于 $[MoO_4]$ 四面体内部；外部振动则把 $[MoO_4]$ 四面体看成一个整体，其与A位离子、氧离子的振动作用叫做外部模式。所以， Γ 点的晶格振动模式还可以写为 $\Gamma = \nu_1(A_g+B_u) + \nu_2(A_g+B_g+A_u+B_u) + \nu_3(B_g+E_g+A_u+E_u) + \nu_4(B_g+E_g+A_u+E_u) + A_g + 2B_g + 3E_g + 2A_u + B_u + 3E_u$ 。其中 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 代表 $AMoO_4$ 的内部振动模式，其他的来自于外部振动模式。由于 $CaMoO_4$ 和 $SrMoO_4$ 有相同的内部振动来源（ $[MoO_4]$ ），所以其红外图谱中相关的振动频率很相似。而A位离子的不同导致它们拥有不同的外部振动模式，其相应的红外振动频率也有所区别。

金红石 TiO_2 属四方晶系，空间群为 $P42/mnm$ 。Ti离子与6个氧离子形成 $[TiO_6]$ 八面体。其 Γ 点的晶格振动模式为：^[6、7]

$$\Gamma = 1A_{1g} + 1B_{1g} + 1A_{2g} + 1B_{2g} + 2E_g + 2B_{1u} + 1A_{2u} + 6E_u$$

它一共具有15个振动模式，其中 $1A_u$ 和 $3E_u$ （ E_u 是二阶红外振动模）是红外活性模。

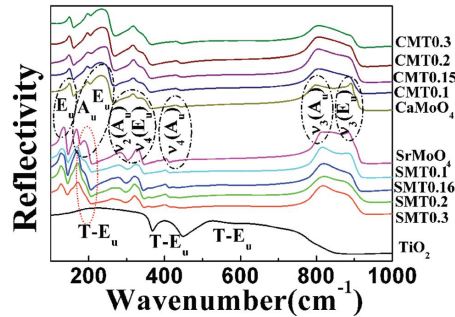


图1 (1-x) $AMoO_4$ -x TiO_2 ($A=Ca, Sr$) 陶瓷的红外-远红外图谱

在 $(1-x)AMoO_4-xTiO_2$ ($A=Ca, Sr$) 的红外光谱中还可以看出8个反射带属于白钨矿 $AMoO_4$ ($A=Ca, Sr$)，3个反射带属于金红石 TiO_2 。随着 x 的增加，属于 TiO_2 的反射峰振幅相应变大，这从侧面反映了 $AMoO_4$ ($A=Ca, Sr$) 能够与 TiO_2 兼容，并且随着 TiO_2 含量的增加， TiO_2 对红外振动的贡献有所增加。根据洛伦兹模型和菲涅尔公式对光谱进行模拟，可以看出拟合曲线与测量的光谱保持一致。结合拟合数据，可以得到以下结论：对于 $(1-x)CaMoO_4-xTiO_2$ (CMT) 陶瓷，模式1(E_u)、模式3(A_u)、模式4(E_u)对介电常数的贡献最大；对于 $(1-x)SrMoO_4-xTiO_2$ (SMT) 陶瓷，模式1(E_u)、模式2(A_u)对介电常数的贡献最大。从而推断出 $AMoO_4$ ($A=Ca, Sr$) 的外部振动模式对介电常数的大小起到了至关重要的作用。

通过Kramers-Kronig计算公式可以得到样品的复介电函数谱，如图2所示。将 ϵ' 从红外频段拓展到微波频段可以发现模拟值（CMT-10.802，SMT-10.466）跟实际测量的微波介电常数（CMT-12.8，SMT-11.5）比较吻合，这说明该陶瓷的微波介电性能主要由极化光学声子产生。本征损耗是构成红外介电损耗的主要因素。从图中可以看出 ϵ'' 的模拟值要小于测量值，这说明一些非本征损耗（尤其是晶粒大小和气孔）增加了 $AMoO_4$ - TiO_2 陶瓷的微波介电损耗。如果通过工艺调整、添加助烧剂等手段减少非本征缺陷，将大幅提升其Qf值。

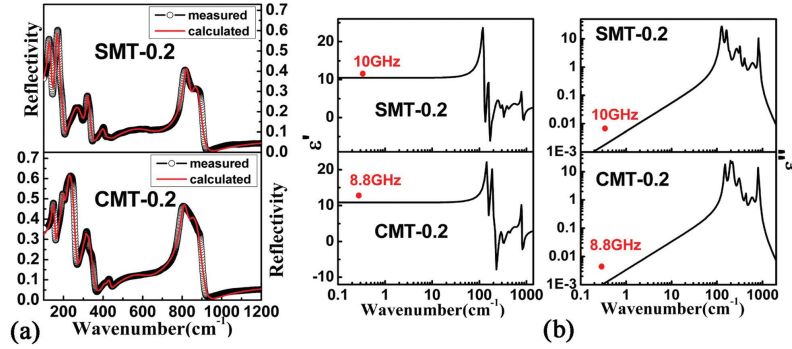


图2 0.8AMoO₄-0.2TiO₂ (A=Ca, Sr) 陶瓷的红外测试曲线、拟合曲线以及复介电相应

拉曼光谱分析技术不仅能够确定相的组成，而且还能深入研究晶体材料中离子之间的短程作用。从图3中可以看出随着x的增加，与TiO₂振动模式相关的反射峰强度明显增强（红线表示），比XRD和红外图谱的变化明显的多，这说明拉曼光谱是确定相组分的有效工具。其次，离子之间强烈的相互作用将产生强烈的拉曼振动。从图3中可以发现，AMoO₄ (A=Ca, Sr) 内部振动峰的强度要远大于外部振动峰的，这说明了[MoO₄]四面体中存在着强烈的相互作用。

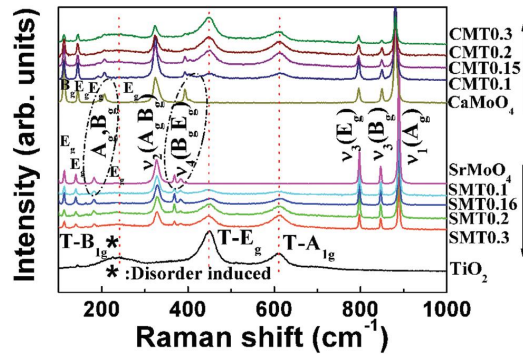


图3 (1-x)AMoO₄-xTiO₂ (A=Ca, Sr)陶瓷的拉曼光谱

4 结论

采用固相反应法得到了新型微波介质陶瓷 (1-x) AMoO₄+xTiO₂ (A=Ca, Sr)。根据拉曼光谱中尖锐的峰值可以推断出[MoO₄]四面体中有着强烈的相互作用。通过红外反射光谱的拟合可以推断出AMoO₄的外部振动模式对介电常数起重要作用。将模拟得到的复介电函数谱拓展到微波频段，还可以发现模拟值与实际测量值基本一致。

参考文献 (References)

- 1 K. Wakino, M. Murata, and H. Tamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, 69, 34-37.
- 2 H. Tamura, D. Sagala, and K. Wakino, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.*, 1986, 25, 787-791.
- 3 A. Dias, L. A. Khalam, M. T. Sebastian, C. W. A. Paschoal and R. L. Moreira, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 214 - 220.
- 4 S. P. S. Porto and J. F. Scott, *Phys. Rev.*, 1967, 157, 716.
- 5 A. S. Barker, *Phys. Rev.*, 1964, 135, A742 - 747.
- 6 W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman and L. E. Howarth, *Phys.*

Rev., 1962, 126, 1710 – 1721.

7 S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, *Phys. Rev.*, 1967, 154, 522 – 526.

Infrared and Raman spectra of temperature stable microwave dielectric ceramics $(1-x)\text{AMoO}_4\text{-}x\text{TiO}_2$ (A = Ca, Sr)

Jing Guo¹⁾, Di Zhou, Hong Wang²⁾, Tao Shao, Zeming Qi

(Xi' an Jiaotong University, Xi' an, 710049)

Abstract: In this work, temperature stable microwave dielectric materials $(1-x)\text{AMoO}_4\text{-}x\text{TiO}_2$ (A = Ca, Sr) were prepared by a solid state reaction method. The correlation between the dielectric properties and the crystal structures were studied using IR and Raman spectroscopy. The infrared spectra were analyzed using the classical harmonic oscillator model, and revealed that the external vibration modes of AMoO_4 (A = Ca, Sr) had the most significant influence on the dielectric constant. The Raman spectra showed that there were strong interactions in the $[\text{MoO}_4]$ tetrahedron due to the sharp and intense Raman modes.

Key words: IR spectra; Raman spectra; Microwave dielectric properties; $(1-x)\text{AMoO}_4\text{-}x\text{TiO}_2$ (A=Ca, Sr)

* Supported by the National 973-project of China (2009CB623302), National Science Foundation of China (61025002, 10979035, and 50835007), and International Science and Technology Collaboration Project of China (2009DFA51820)

1) E-mail: guojingshareall@163.com 2) E-mail: hwang@mail.xjtu.edu.cn

双钙钛矿 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ 的局域价态和晶体结构*

郭宇桥 石磊¹⁾ 周仕明 赵继印

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室 合肥 230026)

摘要:

在本工作中, 我们系统研究了多晶 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 的结构和 Ni/ Mn 的局域价态。晶体结构和 XAS 数据支持 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 块材中的 Ni^{2+} / Mn^{4+} 的价态组合。随着钙掺杂量的增多, 材料的过渡离子价态和晶格参数发生有规律的改变。这些现象可以理解为 Ca 掺杂导致 Ni 价态变化从而调控了 Ni / Mn 的有序度。

关键词: 双钙钛矿, X 射线吸收谱, 反位无序度

引言:

自从在双钙钛矿 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO) 中发现了近室温的磁介电效应和磁阻效应以来, 这类双钙钛矿体系的研究受到了广泛的关注 [1]。磁和输运性能测量研究表明, LNMO 是一种近室温的铁磁半导体, 铁磁性主要起源于有序排列的 Ni 和 Mn 超交换作用 [2,3]。然而, 关于 Ni 和 Mn 的离子价态组合一直存在着两种不同的观点, 一种认为是 Ni^{3+} 和 Mn^{3+} 组合, 另一种则认为是 Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 组合 [4,5]。离子价态的确定对于磁交换作用本质的认识具有重要的意义。另一方面, 在钙钛矿锰氧化物研究中表明, A 位空穴掺杂是有效的本征性质调控手段之一, 可以导致金属-绝缘体转变和巨磁阻效应 [6]。Kang 等研究了 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiMnO}_6$ 化合物的性质, 并预言该体系具有半金属性质 [7]。本文中, 我们系统研究了 Ca 掺杂的 LNMO 体系的结构和局域价态随着掺杂浓度的变化。

实验过程:

采用传统固相反应法合成多晶 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ (LCNMO) 样品。按照化学计量比分别混合 CaCO_3 , NiO , MnO_2 和 La_2O_3 粉末, 在空气中分别以 900°C , 1000°C 和 1200°C 温度各烧结 24h, 并进行多次研磨。然后把得到的粉末压成片状并在 1300°C 下烧结 24h。利用日本理学 TTR III X 射线衍射仪 (铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 波长 $\lambda=1.54187\text{\AA}$) 完成常温 X 射线衍射 (XRD) 测量, 并采用 Rietveld 方法对 XRD 图进行谱图拟合。利用 JYLABRAM-HR 型拉曼光谱仪 (采用背散射技术) 进行拉曼光谱测量。在合肥国家同步辐射实验室 U7C 站 (XAFS) 完成了 Ni 和 Mn K 边的 X 射线吸收近边谱 (XANES) 测试。

*国家 973 项目 (批准号: 2009CB939901), 国家自然科学基金 (批准号: 10874161), 和中国科学技术大学国家同步辐射实验室基金资助课题。

1) 通信作者: 石磊 (e-mail: shil@ustc.edu.cn)

结果及讨论：

图 1 所示为不同钙掺杂量 LCNMO 的 XRD 拟合图谱，所有样品均为单斜晶系（空间群为 $P2_1/n$ ），通过拟合得到的晶格参数列于表 1。可以看出， $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ 的晶胞体积随着 Ca 掺杂量的增加而下降；同时，Ni-O 的平均键长和 Ni-O-Mn 键角减小（相对于 180° ）（见表 2），而 Mn-O 键长基本不变。对于未掺杂的 LNMO 样品（ $x=0$ ），Ni-O 键长为 $2.0403\text{\AA}$ ，Mn-O 为 $1.8959\text{\AA}$ 。我们通过采用简单的原子球堆积模型，利用 Shanon 离子半径数据[8]，对离子键长进行估算，得到 $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}/\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 和 $\text{Ni}^{3+}\text{-O}^{2-}/\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 的键长分别为 $2.04\text{\AA}/1.88\text{\AA}$ 和 $1.95\text{\AA}/1.995\text{\AA}$ 。很显然， $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}$ 和 $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}$ 组合的估算值更接近 XRD 数据拟合得出的键长值。即在 LNMO 块材中 Ni 和 Mn 的价态分别为 +2 价和 +4 价。此外，随着 Ca 掺杂量增加，Ni-O 键长减小，表明部分镍离子随着钙掺杂含量的增加，从 +2 价转变为 +3 价。

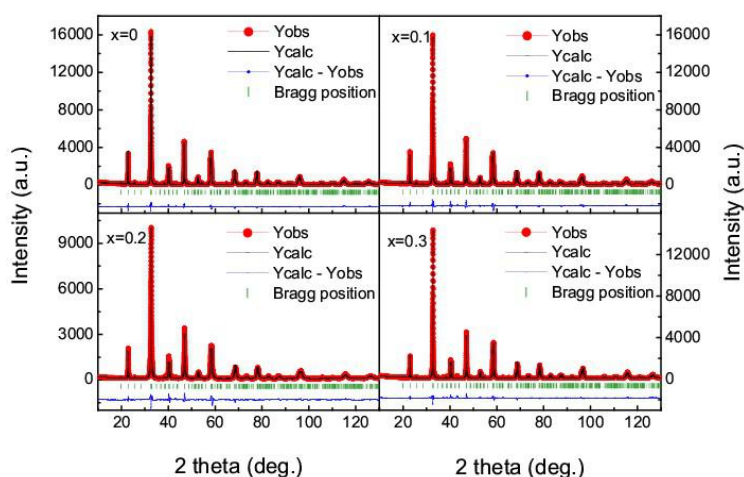


图 1 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ 系列样品的 XRD 全谱拟合图

表 1 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ 晶胞参数和拟合参数随着 Ca 掺杂量变化的数据列表

	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	beta($^\circ$)	V ($\text{\AA}^3$)	Rp	Rwp
x=0	5.518(1)	7.749(2)	5.467(4)	90.07(8)	23592(2)	11.7	15
x=0.1	5.507(1)	7.732(8)	5.452(9)	90.07(5)	232.214(2)	12.7	14.9
x=0.2	5.501(2)	7.723(2)	5.438(1)	90.04(7)	231.072(8)	12.7	14.7
x=0.3	5.491(7)	7.711(1)	5.443(8)	90.07(9)	230.485(5)	11.4	12

表 2 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ 中(Ni/Mn)-O 键长和 Ni-O-Mn 键角随着 Ca 掺杂量变化的数据列表

	Ni - O ($\text{\AA}$)	Mn - O ($\text{\AA}$)	Ni - O - Mn ($^\circ$)
x=0	2.040(3)	1.895(9)	148.93(5)
x=0.1	2.026(3)	1.909(8)	147.75(3)
x=0.2	2.015(4)	1.901(9)	146.32(7)
x=0.3	1.976(3)	1.915(1)	145.05(3)

为了进一步直接确认 Ni 和 Mn 在 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 的价态以及它随着 Ca 掺杂的变化, 我们分别测量了 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ 和参比样品 Ni_2O_3 , NiO , Mn_2O_3 和 MnO_2 中 Ni 和 Mn 的 K 边吸收谱, 如图 2 所示。通过比较发现, 所有 LCNMO 样品的 Mn K 吸收边能量阈值 (6557eV),

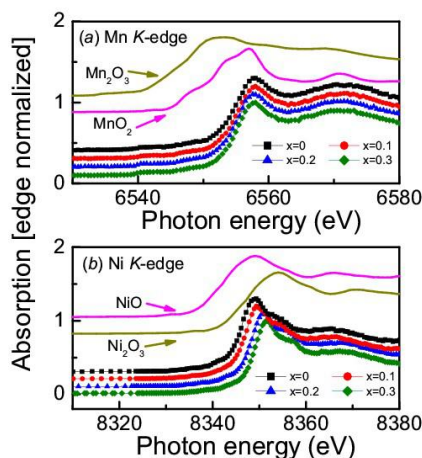


图 2 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ 系列样品以及参比样品 Mn_2O_3 , MnO_2 , Ni_2O_3 , 和 NiO 的归一化 X 射线吸收谱。(a) 为 Mn K 边吸收谱; (b) 为 Ni K 边吸收谱

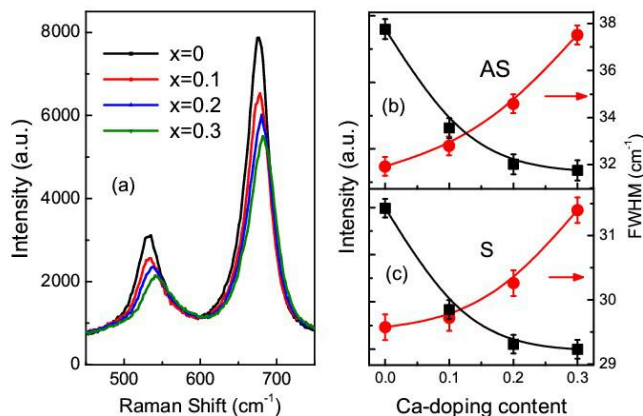


图 3 (a) $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ 系列样品室温 Raman 谱。(b) 反振动拉伸模 (AS) 的强度和半高宽随 Ca 掺杂量的变化。(c) 振动拉伸膜 (S) 的强度和半高宽随着 Ca 掺杂量的变化

与 Mn_2O_3 的 Mn K 边值 (6551.9eV) 不同, 但与 MnO_2 的值较为接近 (6558eV)。Ni K 吸收边能量阈值介于 NiO (8346.3eV) 和 Ni_2O_3 (8347.6eV) 阈值之间, 并且随着 Ca 掺杂含量的增加, Ni 的 K 边向高能方向有规律地移动。结果表明, 镍离子是+2 价, 锰离子是+4 价。且随着 Ca 掺杂含量的增加, 锰离子价态基本保持不变, 而部分镍离子的价态则从+2 价变为+3 价, 以补偿 Ca 掺杂引起的价态变化, 实现化合物整体的电中性。

图 3 (a) 给出了不同 Ca 掺杂 LCNMO 的拉曼光谱图。在约为 680 和 540 cm^{-1} 处有两个明显的振动峰, 分别对应于 Ni (Mn) -O 拉伸 (S) 和反拉伸 (AS) 振动模式[9]。从图中可以看出, 他们均随着 Ca 掺杂量的增加, 出现明显的蓝移, 这是由于 Ca 掺杂使得部分 Ni 离子由+2 价转变为+3 价, 离子半径减小, 导致 (Ni / Mn) -O 平均键长随着 Ca 掺杂量增加而变短所致。这与上述的 XRD 拟合得出的键长变化规律是一致的。此外, 从图 3 (b) 和 (c) 可以看出, 随着 Ca 掺杂量增加, 两个拉曼峰的强度降低, 半高宽 (FWHM, 由高斯拟合得出) 明显增加, 表明 LCNMO 结构的有序度降低。这可以归结为 Ni-O 键长分布的无序度增加和 Ni/Mn 占位有序度下降两个方面因素。

结论:

本论文中, 我们通过对 Ca 掺杂双钙钛矿 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 系列样品的 XRD, Raman 光谱和 Ni 和 Mn 的 K 边 X 射线吸收谱研究发现, 随着 Ca 掺杂量的增加, 晶格常数变小; 为了保持整体电中性, 等量部分的 Ni 元素由二价转变成三价, 而 Mn 元素价态保持不变。

参考文献:

- [1] N.S. Rogado, J. Li, A.W. Sleight, and M.A. Subramanian, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **17**, 2225 (2005).
- [2] R. I. Dass, J.-Q. Yan, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 064415 (2003).
- [3] J. V. L. Joly, P. A. Joy, S. K. Date, C. S. Gopinath, *Phys. Rev. B* **65**, 184416(2002)
- [4] S. Y. Zhao, L. Shi, S. M. Zhou, J. Y. Zhao, H. P. Yang, and Y. Q. Guo, *J. Appl. Phys.* **106**, 123901(2009)
- [5] J. S. Kang, S. M. Lee, D. H. Kim, S. Kolesnik, B. Dabrowski, B. G. Park, J. Y. Kim, J. Lee, B. Kim, B. I. Min, *J. Appl. Phys.* **105**, 07D721(2009)
- [6] Y. Tokura, Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1(1999)
- [7] J. -S. Kang, H. J. Lee, D. H. Kim, S. Kolesnik, B. Dabrowski, K. Świerczek, Jieun Lee, Bongjae Kim, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **80**, 045115 (2009).
- [8] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**,751(1976)
- [9] M. N. Iliev, H. Guo and A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151914(2007)

Local Valence and Crystal Structure in Double Perovskite



Yuqiao Guo, Lei Shi¹⁾, Shiming Zhou and Jiying Zhao

(Hefei National Laboratory for Physical Science at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: The X-ray diffraction and X-ray absorption spectrum of the polycrystalline $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) were measured. It is found that the lattice parameters of decrease with the Ca-doping content increasing. Meanwhile, the absorption edge of Ni K-edge moved to the high energy side, while Mn K-edge keeps almost unchanged. The results suggest that the decrease of A-site average valence state (as La is partly replaced by Ca) is compensated by the increase of Ni valence state from Ni^{2+} to Ni^{3+} . The evolution of Raman shift on Raman spectroscopy data further confirmed the conclusion.

Key words: Double perovskite, X-ray absorption spectrum, valence state.

* Acknowledgement: supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, Grant No.2009CB939901) and the National Science Foundation of China, Grant Nos.10874161 10904135, and the Foundation of NSRL.

1) E-mail:shil@ustc.edu.cn

CaAl 金属玻璃中压力诱导的非晶-非晶相变

浙江大学蒋建中

金属玻璃又称非晶合金，是玻璃家族中的新成员，一般通过快速凝固阻止金属熔体在凝固过程中晶体相的形成，从而使金属熔体原子无序的混乱排列状态就被冻结下来而得到。由于金属玻璃独特的原子结构使它具有很多独特的性质，成为近年来研究的热门。在传统的非晶材料中，如非晶冰、氧化物、硫化物玻璃等，压力诱导的非晶多形态相变往往是由于高压诱导了原子配位数的增加引起了结构和密度的变化。由于金属玻璃中金属键的无方向性和金属原子的密堆结构，使得非晶—非晶相转变看上去变得不太可能。然而近期在多个 Ce 基金属玻璃中发现了非晶体多形态相变的发生，并把此类相变都归结为 4f 电子从局域态到巡游态的非局域化转变的结果。那么在不含 f 电子的金属玻璃体系中是否也存在非晶—非晶相转变就成为了回答压力诱导非晶—非晶相变在金属玻璃中是或否具有普遍性的关键。

浙江大学蒋建中教授研究组在合肥、北京和上海光源采用原位高压同步辐射 X 射线衍射和金刚石对顶压砧对 Ca-Al 金属玻璃 $\text{Ca}_{100-x}\text{Al}_x$ ($x=20, 27.3, 33.6$ and 50 at.%) 合金材料进行了仔细的研究，在硅油等静压环境中，测量获得了高质量的衍射谱数据。发现了在 $\text{Ca}_{100-x}\text{Al}_x$ ($x=20, 27.3$ and 33.6 at.%) 三个成分的金属玻璃中也存在着非晶—非晶相转变。

与吴自玉研究员课题组合作，我们计算了纯 Ca 在压力下相转变时的近边吸收谱的变化、 $\text{Ca}_{13}\text{Al}_{14}$ 和 Ca_8Al_3 近边谱，以及在不同 Al 含量的 CaAl 合金中 d 轨道的占据情况，计算结果与我们的推理一致，为论文作了重要的理论支持。根据计算结果与实验结果比较，我们提出 s 和 p 轨道电子逐渐向 d 轨道转移是发生非晶-非晶相变的原因。这是首次在实验中发现不含 f 电子的金属玻璃体系中也存在非晶—非晶相转变，加深了人们对金属玻璃结构及其行为的理解和认识，将促进在更多的玻璃体系中对非晶多形态相变的研究。另外，由于材料的相变往往伴随着电学，磁学等各种物理化学性能的变化，该研究成果也有望促进性能可调制的新金属玻璃功能材料的研制。此工作发表在 *Scientific Reports* 上 (Lou, H.B. *et al.* Pressure-induced amorphous-to-amorphous configuration change in Ca-Al metallic glasses. *Sci. Rep.* **2**, 376; DOI:10.1038/srep00376 (2012).)。

Pressure-induced amorphous-to-amorphous configuration change in Ca-Al metallic glasses

The unique non-directional and densely packed structure of metallic glass (MG) provides an idea model system for studies of fundamental problems in condensed matter physics, e.g. glass transition, glass structure supercooled liquid behavior etc. The amorphous-to-amorphous configuration change (AACC) induced by pressure has been a topic of considerable research activities in several substances, e.g., ice, silicon, and carbon. Structural polyamorphic transitions from a low-density amorphous state to high-density amorphous state often result in an increase in atomic coordination. Such coordination increase, and thus polyamorphism, was thought to be impossible in non-directional, densely-packed metallic glasses. Very recently, AACCs were observed in Ce-containing MG systems, in which the nature of AACCs is revealed due to 4f electron delocalization in Ce under high pressure. It is interesting to see whether or not can AACC occur in non-f-electron-containing MGs?

The group lead by Prof. Jianzhong Jiang in Zhejiang University conducted systematic investigation on the Ca-Al metallic glasses under pressure by using *in-situ* room-temperature high-pressure x-ray diffraction (XRD) measurements. Changes in compressibility at about 18 GPa, 15.5 GPa and 7.5 GPa during compression have been detected in Ca₈₀Al₂₀, Ca_{72.7}Al_{27.3}, and Ca_{66.4}Al_{33.6} MGs, respectively, whereas no clear change is detected in the Ca₅₀Al₅₀ MG. Possible mechanism for the AACC is presented and discussed. By the support of the magic supercomputer in Shanghai Supercomputer Center (SSC), we calculated the XANES of the pure Ca under pressure, the XANES of Ca₁₃Al₁₄ and Ca₈Al₃ at ambient pressure and also the occupations of d orbital for different Ca_{100-x}Al_x alloys. By comparing the simulated results with the experimental ones, one mechanism, i.e., the charge transfer of s and p orbitals to d orbitals of Ca under pressure, is suggested for the origin of the amorphous-to-amorphous configuration changes induced by pressure in these non-f-electron-containing Ca_{100-x}Al_x (x=20, 27.3 and 33.6 at.%) metallic glasses. These results obtained clearly point out that the amorphous-to-amorphous configuration changes induced by pressure are not limited to f electron-containing metallic glasses. This will open a new vista which will trigger more theoretical and experimental investigations in this and many other MG systems. This work has been published in the *Scientific Reports* (Lou, H.B. *et al.* Pressure-induced amorphous-to-amorphous configuration change in Ca-Al metallic glasses. *Sci. Rep.***2**, 376; DOI:10.1038/srep00376 (2012)).

Sb³⁺/Gd³⁺共掺杂 YBO₃ 能量传递及发光特性研究*

陈雷, 邓晓蓉, 薛少蝉, 刘昊, 吕晟, 王语, 余坤, 朱建洋

(合肥工业大学材料科学与工程学院 安徽合肥 230009)

摘要: 采用固相反应合成法合成(Y,Gd)BO₃:Sb³⁺荧光粉, 利用合肥同步辐射实验室真空紫外装置对其发光能量传递机理进行研究。通过分别改变 Gd³⁺和 Sb³⁺的离子浓度, 揭示了从 Gd³⁺到 Sb³⁺的能量传递, 且能量传递效率显著依赖于 Gd³⁺-Gd³⁺亚晶格点阵的距离。

关键词 (Y,Gd)BO₃:Sb³⁺能量转移 荧光粉

1 引言

空间探测一直方兴未艾, 特别是为了抢夺制空权, 世界各国对空间探测不断向纵深方向发展。目前广泛使用的 GPSC (Gas Proportional Scintillation Counter)探测器是利用广电倍增管直接测量 Xe₂^{*}-172nm 真空紫外光, 但利用光电倍增管(PMT)探测 Xe₂^{*}-172nm 光子难度很大, 因 PTM 截止能量波长必须很高, 由此导致这种探测器十分昂贵。如果用一种光子转换材料, 把 Xe₂^{*}-172nm 真空紫外光转化为紫外或可见光, 则可以利用普通紫外或可见光电倍增管进行探测, 那么将显著降低 GPSC 成本^[1-4]。

找到新的离子之间能量传递路径有助于开发新的高效率荧光材料。能量传递的方式除了离子之间的传递, 还有一种能量迁移是通过晶格来进行的。Gd³⁺在能量传递中可以作为中间介质, 借助 Gd³⁺晶格, 能量在晶体中得以高效传递: 敏化剂对紫外辐射的吸收效率很高, 吸收后将能量传给 Gd³⁺晶格, 通过 Gd³⁺晶格以及周围晶格的传递, 激活剂被激活进而发光^[5]。

Ns²型电子构型吸收截面大, 对激发能捕获能力强。Sb³⁺为 ns²电子构型, 掺入基质的发光源于 ns²-nsnp 的能量跃迁, 对荧光粉来说是很好的敏化剂^[6-9]。Hao 和 Blasse 等研究了敏化剂 (S = Sb³⁺, Bi³⁺, Ce³⁺) 到激活剂(Eu³⁺, Tb³⁺)的能量传递, 并确定了 S → Gd (→ Gd)_n → A 的能量传递过程^[10]。Oomen 等在 GdBO₃:Sb³⁺体系中发现了从 Gd³⁺到 Sb³⁺的能量转移,^[11]这与 Hao 等发表的 Sb³⁺到 Gd³⁺的能量转移过程完全相反。虽然 Sb³⁺和 Bi³⁺有相同的电子构型, 但在 LnBO₃的所有成分中, Sb³⁺发光都会存在一个很大的 Stokes 位移, 而 LnBO₃:Bi³⁺中的 Stokes 位移确很小^[11]。Oomen 等认为此差异是由半径不同引起的^[11]。

为了揭示(Y,Gd)BO₃:Sb³⁺荧光粉中的能量传递是从 Gd³⁺到 Sb³⁺还是从 Sb³⁺到 Gd³⁺, 传递效率跟什么有关, 我们对(Y,Gd)BO₃:Sb³⁺体系进行了详细研究。

2 实验部分

采用固相反应法合成样品, 加入 5%的 H₃BO₃作为高温下的蒸发补偿。采用 X 射线衍射分析对其结构进行表征, 在合肥同步辐射实验室真空紫外光谱实验站采集样品的激发与发射光谱。

3 结果与讨论

*国家 863 计划(2013AA03A114)、国家自然科学基金(51002043)、安徽省科技攻关项目(12010202004)和中国博士后科学基金(2012T50568)和中央高校基本业务费(2012HGQC0033)资助。
E-mail: Shanggan2009@qq.com

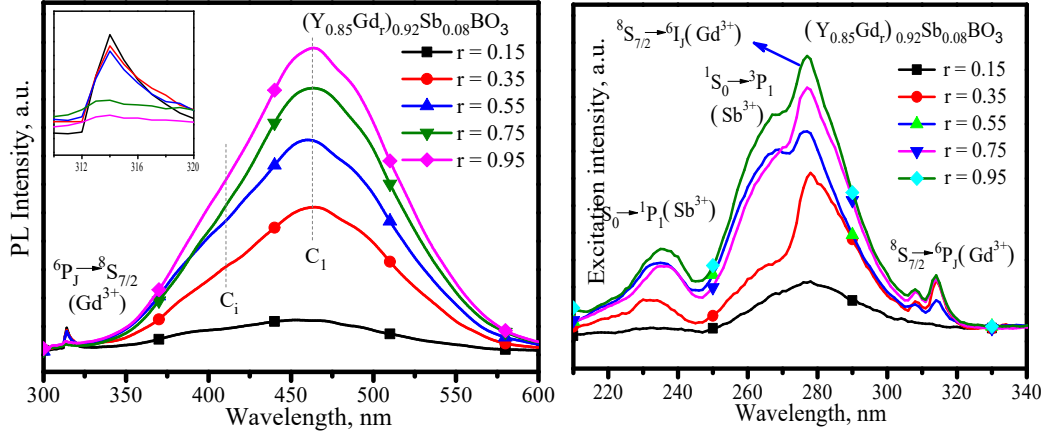


图 1. 室温下利用 278nm 激发 $(Y_{1-r}Gd_r)Sb_{0.08}BO_3$ ($r=0.15, 0.35, 0.55, 0.75$ 和 0.95)样品测得的发射光谱(左图)以及监测其 460nm 发射测得的激发光谱(右图).

利用 278nm 分别激发 Sb^{3+} 的 3P_1 能级和 Gd^{3+} 的 6I_J 能级, 样品 $(Y_{1-r}Gd_r)Sb_{0.08}BO_3$ ($r=0.15, 0.35, 0.55, 0.75$ 和 0.95)的发射光谱如图 1(左)所示。不仅观测到 Sb^{3+} 的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 发射, 而且出现 Gd^{3+} 的 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 发射^[2]。随着 Gd^{3+} 浓度从 0.15M 经 0.35M 增大至 0.55M, $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 发射不断减弱, 当 Gd^{3+} 浓度达到 0.75M 时 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 发射消失。这种现象表明, 激发能有可能从 Gd^{3+} 传递到 Sb^{3+} , 而且 Gd^{3+} 浓度越大传递效率越高, 当 Gd^{3+} 增大至 0.75M 时 Gd^{3+} 捕获的激发能几乎完全传递给 Sb^{3+} 。为了证明这一点, 我们进而测试了 $(Y,Gd)BO_3:Sb^{3+}$ 激发光谱。

图 1(右)是监测 $(Y_{1-r}Gd_r)Sb_{0.08}BO_3:Sb^{3+}$ 在 460nm 发射的激发光谱, 图中 277nm 吸收峰为 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ 电子跃迁, 而峰值为 308nm 和 314nm 吸收对应 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ 跃迁^[2]。在监测 Sb^{3+} 发射的激发光谱中观测到 Gd^{3+} 的吸收, 这是 $Gd^{3+} \rightarrow Sb^{3+}$ 能量传递的直接证据。

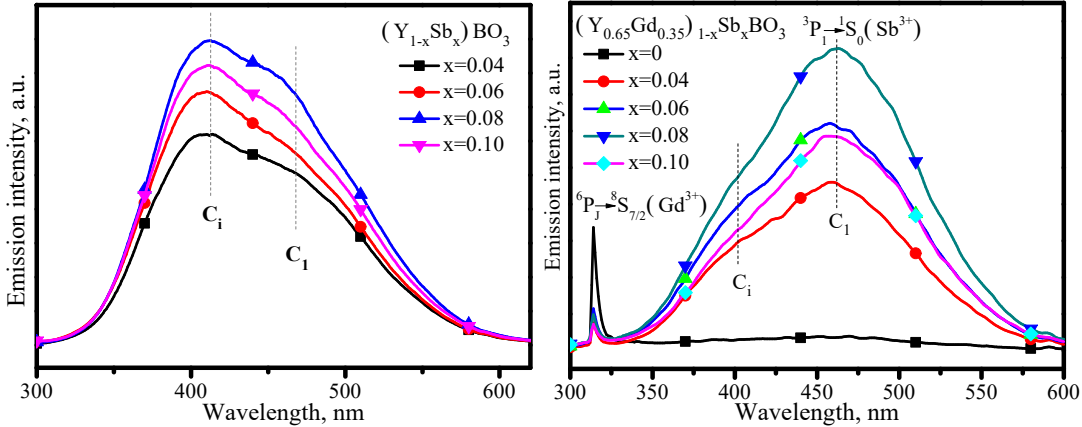


图 2. 样品 $(Y_{1-x}Sb_x)BO_3$ (左图)和 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})_{1-x}Sb_xBO_3$ ($x=0.04, 0.06, 0.08$ and 0.10) (右图)在室温 278nm 激发下的发射光谱

为揭示能量传递机理, 我们研究了能量传递效率对离子间距的依赖。图 2(左)中的 $(Y_{1-x}Sb_x)BO_3$ 发射光谱表明 Sb^{3+} 的临界浓度为 0.08M。进而固定 Gd^{3+} 浓度, 通过改变 Sb^{3+} 浓度调节 Gd^{3+} 和 Sb^{3+} 离子之间的距离。如图 2(右)所示, 当不含 Sb^{3+} 时, 能够观测到 Gd^{3+} 位于 313nm 的 $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ 电子跃迁发射峰; 当 Sb^{3+} 掺入晶格后, 313nm 发射峰剧烈减弱, 这些现象进一步表明存在 $Gd^{3+} \rightarrow Sb^{3+}$ 能量传。样品 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})_{1-x}Sb_xBO_3$ 在 278nm 激发下的发射强度随 Sb^{3+} 浓度从 0 增大至 0.08M 时不断增强, 然后随 Sb^{3+} 浓度进一步增大而下降。因此, 在 $(Y_{0.65}Gd_{0.35})_{1-x}Sb_xBO_3$ 中 Sb^{3+} 的临界浓度也为 0.08M。因此, 结合图 1 可以得知, $Gd^{3+} \rightarrow Sb^{3+}$ 能量传递效率并不显著依赖于 Gd^{3+} 与 Sb^{3+} 离子之间的距离, 而是显著依赖于 Gd^{3+} 与 Gd^{3+} 离子之间的距离。而 Gd^{3+} 为基质构成组分, 且掺杂浓度很大, 由此可以确定, 这种能量传递主要依赖于亚晶格点阵。

4 结论

利用同步辐射真空紫外装置对(Y,Gd)BO₃:Sb³⁺发光性能研究表明,在此体系中的存在Gd³⁺→Sb³⁺能量传递路径。此发现不同于以前观测到的Bi³⁺→Sb³⁺能量传递,尽管Bi³⁺和Sb³⁺具有相同ns²电子构型。利用不同浓度Sb³⁺和Gd³⁺改变离子之间的距离发现,这种能量传递显著依赖于Gd³⁺与Gd³⁺离子之间的距离,而对于Gd³⁺与Sb³⁺离子之间的距离以来不显著,其能量传递机理应通过亚晶格点阵的能量迁移机制(emigration)。

参考文献

- [1] L. Wang, and Y. Wang. *Journal of Luminescence*, 2007, 921, 122-123.
- [2] X. Zeng, S.-J. Im, S.-H. Jang, Y.-M. Kim, H.-B. Park, S.-H. Son, H. Hatanaka, G.-Y. Kim, and S.-G. Kim. *Journal of Luminescence*, 2006, 1, 121.
- [3] L. Chen, Y. Jiang, S. F. Chen, G. B. Zhang, C. Wang, and G. H. Li. *Journal of Luminescence*, 2008, 2048, 128.
- [4] L. Chen, G. Yang, J. Q. Liu, X. Shu, Y. Jiang, and G. B. Zhang, *Journal of Applied Physics*, 2009, 013513, 105.
- [5] G. Blasse, and B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials*, 1994, Springer press, Berlin, pp. 55, 91 and 100.
- [6] H. Guo, R. F. Wei, Y. L. Wei, X. Y. Liu, J. Y. Gao, and C. G. *Optics Letters*, 2012, 4275, 37.
- [7] E. W. J. L. Oomen, G. J. Dirksen, W. M. A. Smit, and G. Blasse. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1987, 1161, 20.
- [8] L. I. V. Steensel, and G. Blasse. *Journal of Alloys Compounds*, 1996, 60, 232.
- [9] S. Shionoya, and W. M. Yen. *Phosphor Handbook*, 1998, CRC Press, Boca Raton, 393.
- [10] Z. Hao, and G. Blasse. *Journal of Luminescence*, 1984, 817, 31-32.
- [11] E. W. J. L. Oomen, L. C. G. van Gorkom, W. M. A. Smit, and G. Blasse. *Journal of Solid State Chemistry*, 1986, 156, 65.

Luminescence and energy transfer in the Sb³⁺ and Gd³⁺ doped YBO₃*

Chen Lei, Deng Xiaorong, Xue Shaochan, Liu Hao, Lv Sheng, Wang Yu, Yu Kun,
Zhu Jianyang

(School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009)

Abstract: The phosphor of (Y,Gd)BO₃:Sb³⁺ was synthesized by solid state reaction. The properties of luminescence were investigated on the vacuum ultraviolet workstation of National Synchrotron Radiation Laboratory. The energy transfer from Gd³⁺ to Sb³⁺ was revealed through emission and excitation spectra. Moreover, the efficiency of the energy transfer strongly depends on the distance between Gd³⁺ and Gd³⁺ ions, rather the distance between Gd³⁺ and Sb³⁺ ions. So, the mechanism of energy transfer must be happened through energy emigration among the sublattice of Gd³⁺.

* Supported by the National High-Tech R&D Program of China (863 program) (2013AA03A114), the National Natural Science Foundation of China (51002043), the Science and Technology Program of Anhui Province (12010202004), the China Postdoctoral Science Foundation (2012T50568), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2012HGQC0033).

Email: shanggan2009@qq.com

埃洛石对熔体拉伸聚乙烯晶片扭曲行为的影响*

陆 波；郑国强¹⁾；刘春太

(郑州大学材料科学与工程学院，材料成型及模具教育部重点实验室，河南 郑州，450001)

摘要

采用熔体拉伸法制备了高密度聚乙烯/埃洛石 (HDPE/HNTs) 复合纤维。通过同步辐射广角 X 射线衍射研究了拉伸速率和 HNTs 的加入对 HDPE/HNTs 复合纤维中片晶扭曲行为的影响。结果表明：随着拉伸速率的升高，片晶扭曲程度逐渐降低，此外 HNTs 的加入也能够限制片晶的扭曲。

关键词

熔融纺丝；熔体拉伸；高密度聚乙烯；埃洛石；片晶扭曲

1 前言

埃洛石纳米管 (Halloysite nanotubes, HNTs) 是一种天然的具有一定长径比的多壁纳米管状材料，俗称埃洛石。HNTs 现已广泛应用于陶瓷、医药、催化、复合材料等多个领域^[1]。与碳纳米管、蒙脱土等纳米粒子相比，HNTs 管表面的羟基密度较低，相互作用力不强，氢键作用较弱，表面电荷分布较特殊，因而不容易发生团聚，较容易实现结构单元的解离与分散。因此，近年来 HNTs 作为一种新型的纳米无机填料，在聚烯烃、环氧树脂、聚氯乙烯、聚酰胺¹等塑料以及橡胶中得到了广泛应用。许多研究都发现，在聚合物中添加 HNTs 后所得复合材料的力学性能、热稳定性等都有较大提高。

聚合物复合材料的强度和韧性不仅与加入其中的分散相粒子的状态和相互作用有关，同时也强烈依赖于由于加工过程中剪切力场和纳米粒子的引入而造成的结构与取向变化。复合体系中片晶的横向生长行为是影响复合材料强度的重要因素。而聚合物在结晶过程中，由于内应力的产生，片晶通常偏离横向生长平面，而发生扭曲生长。一般来说，片晶扭曲程度越低，则片晶的取向度越大，有利于材料沿取向方向拉伸强度的提高。基于这种认识，本研究通过熔体拉伸法制备聚乙烯/埃洛石复合纤维，即利用熔体拉伸成纤而对复合材料施加较强的剪切应力场，初步探索 HNTs 和剪切外场的引入对复合材料片晶扭曲行为的影响。

2 实验部分

2.1 实验材料

高密度聚乙烯 (HDPE): 5000S, 提供, 熔体流动指数为 0.9 g/10 min (190 °C, 2.16 kg), $M_n = 5.88 \times 10^4$ g/mol, 中国兰州石化公司；埃洛石纳米管 (HNTs)。

2.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机：SJSZ-10A，武汉瑞鸣塑料机械制造有限公司；熔体流动速率仪：RL-5，上海思尔达科学仪器有限公司；自制的纤维卷取系统。

2.3 试样制备

* 国家自然科学基金资助

¹⁾ E-mail: gqzheng@zzu.edu.cn

首先对 HDPE/HNTs 共混物进行熔融共混、挤出造粒，螺杆转速约为 30 r/min。HDPE 和 HNTs 的含量配比见表 1。共混物母料经挤出造粒烘干后，粒料由熔融指数仪料筒熔融后，经口模挤出，然后经口模下方的卷取系统收集。制备了埃洛石含量分别为 0，0.1%，1.0%，不同卷取速率下熔纺的 HDPE/HNTs 复合材料纤维。拉伸速率分别为：0，30，50，80，100，200，300，400，500，600 cm/min。

2.4 测试与表征

二维广角 X 射线衍射（2D-WAXD）：采用国家同步辐射实验室的二维广角 X 射线衍射仪来分析熔纺纤维试样中聚乙烯分子链取向和晶体结构。X 射线波长为 0.154 nm，检测器距样品距离为 120.8 mm。样品放置方式为纤维轴向或取向方向垂直于 X 射线光束。所有实验结果均通过减去背景散射而对强度进行校正。

3 结果与讨论

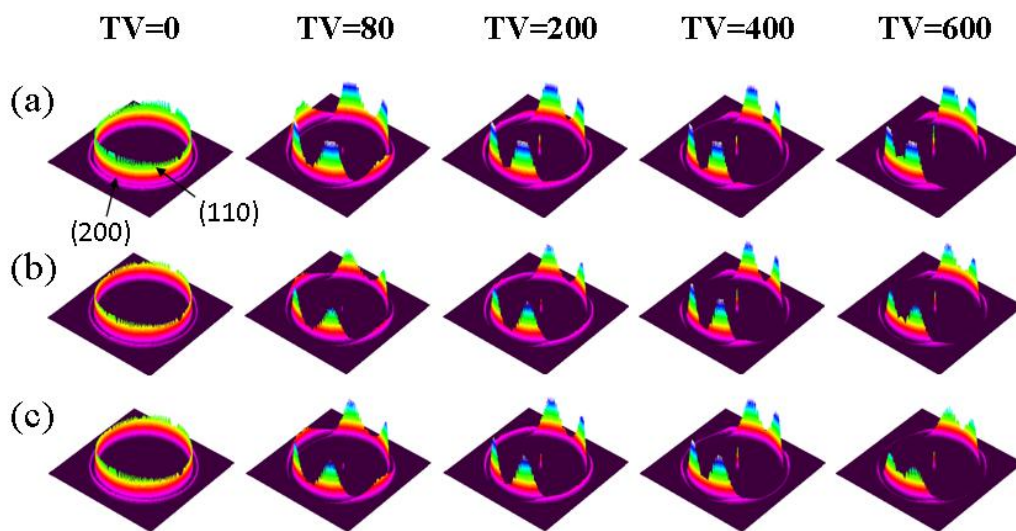


图 1 熔纺 HDPE/HNTs 复合纤维的 2D-WAXD 图样：(a) 0； (b) 0.1%； (c) 1.0%

图 1 为不同拉伸速率、不同 HNTs 含量下熔纺 HDPE/HNTs 复合纤维的 2D-WAXD 图样，图 2 为相应的 HDPE（110）晶面方位角扫描曲线。三类静态样品的所有衍射面基本为各向同性圆环，说明复合材料中 HDPE 近似为无规取向结晶。而当拉伸速率在 30~100 cm/min 时，聚乙烯（200）晶面位于赤道线上（流动方向）；而当拉伸速率高于 200 cm/min 时，聚乙烯（200）晶面在赤道线上不出现衍射，而是在偏离赤道线方向一定角度呈现四点衍射。对于所有在拉伸作用下所得纤维试样，聚乙烯（110）晶面既不在赤道线上出现衍射，也不在子午线上出现衍射，而是偏离赤道一定角度呈现四点衍射，且随着拉伸速率的增加，最强衍射斑点偏离赤道线方向的角度越来越大；同时偏离角度随着加入的 HNTs 含量增加而一定程度的增大。聚乙烯熔融纺丝过程中（110）和（200）晶面衍射斑的偏移与分子链的取向行为有关^[2,3]。

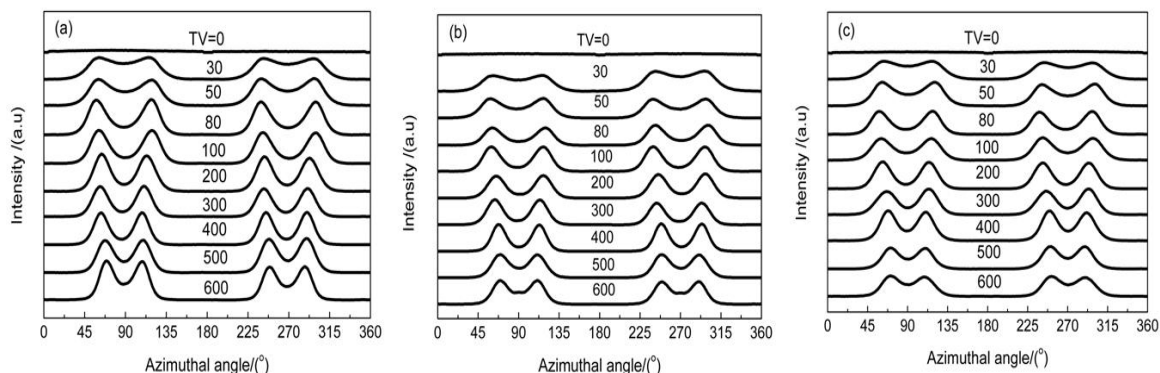


图2 熔纺 HDPE/HNTs 复合纤维 (110) 晶面的 2D-WAXD 方位角分布图: (a) 0; (b) 0.1%; (c) 1.0%

采用 Wilchinsky 法^[4]对 HDPE 晶体 a、b、c 三轴的取向度 (f_a , f_b , f_c) 分别进行计算, 结果如图 3 所示。从图 3 可见, 随着拉伸速率的增大, 聚乙烯分子链由 a 轴取向逐渐转变成成为 c 轴取向 (分子链轴方向) 占主导。不同的取向模式与片晶生长过程中的扭曲有关^[5,6]。聚乙烯片晶生长方向为 b 轴, 从而导致 a、c 轴绕 b 轴转动, 形成 a、c 轴无规取向, 在衍射图样上表现为各向同性的衍射环。但在应力诱导结晶过程中, 由于相邻预取向体的限制作用, 横向生长的片晶只能发生一定程度的扭曲, 且小于 a、c 轴转动的重复周期, 从而在衍射上形成 a、c 轴取向。

熔融纺丝过程中, 熔体受到剪切应力, 体系中产生较多的预取向体 (如线性核), 随着拉伸速率的增加, 这些预取向体数量增加、间距减小, 对片晶生长的限制作用增大, 因此片晶扭曲程度减小, 使得 HDPE 分子链取向度增大; 而低的拉伸速率对应较少的预取向体, 对片晶的限制程度较弱, 片晶发生扭曲的程度较大, 导致分子链沿拉伸方向取向较小, 拉伸速率越低, 各向同性程度越大, 表现出无规取向。

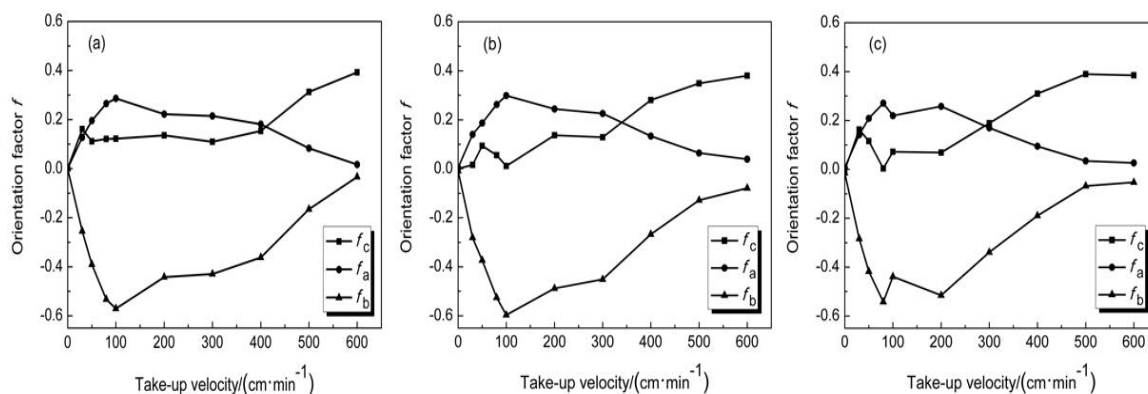


图3 HDPE/HNTs 复合纤维 a、b、c 三轴的取向度。 (a) 0; (b) 0.1%; (c) 1.0%。

此外, 从图 3 也可以看出, 拉伸速率较低时, c 轴表现为无规取向, 随着拉伸速率的增加, c 轴取向度逐渐增大, 同时 HNTs 的加入使得复合纤维的 c 轴取向度较纯 HDPE 有所增大, 即 HNTs 促进了分子链的取向。HNTs 对 HDPE 结晶有一定的异相成核作用 (由广角结晶度计算结果得到), 可为 HDPE 结晶提供成核位点, 甚至诱导 HDPE 附生结晶, 在一定程度上限制了晶片的扭曲, 同时拉伸流场作用可以促进 HNTs 这种一维纳米填料沿流场方向的取向, 并且可以与基体分子链相互作用, 进而促进了 HDPE 分子链在其表面解缠和取向, 使得复合纤维的分子链取向度较纯 HDPE 有一定程度的

增大。

4 结 论

(1) 随着拉伸速率的升高, HDPE/HNTs 复合纤维的分子链由最初的 a 轴取向转变为 c 轴取向为主, 并且取向度逐渐增大, 同时分子链的取向度随着 HNTs 含量的增加有所增大。

(2) 随拉伸速率的升高, 片晶扭曲程度逐渐降低, 同时 HNTs 的加入能够限制片晶的扭曲。

参考文献:

- [1] Du M, Guo B, Jia D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review[J]. Polymer International, 2010, 59(5): 574-582.
- [2] Dees J, Spruiell J. Structure development during melt spinning of linear polyethylene fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18(4): 1053-1078.
- [3] Schultz J, Hsiao B, Samon J. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron X-ray techniques[J]. Polymer, 2000, 41(25): 8887-8895.
- [4] Wilchinsky ZW. Measurement of orientation in polypropylene film[J]. Journal of Applied physics, 1960, 31(11): 1969-1972.
- [5] Keller A, Machin M. Oriented crystallization in polymers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 1967, 1(1): 41-91.
- [6] Nadkarni VM, Schultz J. Extensional flow-induced crystallization in polyethylene melt spinning[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1977, 15(12): 2151-2183.

Effects of HNTs on the Lamellar Twisting Behavior of Melt-stretched Polyethylene

Bo Lu; Guoqiang ZHENG; Chuntai Liu

(School of Material Science and Engineering, the Key Laboratory of Advanced Materials Processing and Mold of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: HDPE/HNTs composite fibers were fabricated by melt-stretch method. The effects of take-up velocity (TV) and HNTs on the lamellar twisting of HDPE/HNTs composite fibers were investigated by synchrotron radiation small angle X-ray scattering. The results showed that the twisting of lamellar was reduced with the increasing of TV. Lamellar twisting was further declined with the incorporation of HNTs.

Key words: melt stretch; HDPE; HNTs; lamellar twisting

多铁性异质结电磁性能的应变调控研究

杨远俊, 罗震林, 鲍骏, 高琛¹⁾

中国科学技术大学国家同步辐射实验室&核科学技术学院, 合肥, 230029

摘 要

本文介绍以典型铁磁性功能薄膜(LSMO 和 CFB)以及铁电衬底组成的多铁性异质结的结构及其电磁性能的应变调控。给铁电衬底 PMN-PT 施加外电场, 由其逆压电效应把应变传递到 LSMO 和 CFB 薄膜中, 实现 LSMO 薄膜的剩余磁化强度和电阻态的电场(应变)调控, 以及 CFB 薄膜磁化强度的非挥发性电场(应变)调控。利用同步辐射高分辨 X-ray 衍射技术定量表征 LSMO 薄膜的应变状态; 表征了 PMN-PT 的精细晶畴结构, 揭示了 CFB 薄膜磁化强度非挥发性电场调控的结构根源。

关键词: 应变调控, 多铁性材料, 电场调控磁性, 非挥发性电阻态, 同步辐射高分辨 X-ray 衍射

1 研究背景

随着信息技术的深入发展, 器件的小型化、高集成度、多功能化需求使得人们对集电与磁性能于一身的多铁性(Multiferroics)材料研究进入了一个崭新的阶段[1,2]。多铁性材料同时具有两种或两种以上的铁性有序(铁电有序、铁磁/反铁磁有序和铁弹有序等)[2], 并且不同铁性有序之间具有耦合效应, 从而产生一些新颖的物理现象以及多功能性, 受到国内外科学家的广泛关注[3]。其中, 单相多铁性材料是基础研究的重点对象, 丰富了人们对晶格、电荷、自旋以及轨道有序的起源及其相互作用的认识, 但是, 其种类有限、磁电效应微弱、可观察到磁电效应的温度较低等缺点阻碍了其实际应用[3]。相反, 多铁性磁电复合材料可具有室温下的强磁电耦合效应, 可以利用电场来调控材料的电磁性能, 这一方案能够结合传统的磁存储和铁电存储的各自优点, 同时摒弃各自的缺点, 有望实现信息的电场写入磁场读出, 对设计低功耗、非挥发性、高密度为特点的下一代新型存储器件有重要意义[4]。我们通过对 $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)压电衬底施加电场, 利用衬底的逆

压电效应诱导原位应变调控其上薄膜的电磁性能。在本文中, 我们将介绍 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MO}_3$ (LSMO)/PMN-PT 和 $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (CFB)/PMN-PT 两种多铁性异质结电磁性能的应变调控研究, 揭示这两类典型功能材料电磁性能的应变调控规律。

2 LSMO/PMN-PT 异质结磁化强度和电阻的应变调控

基于面内各向同性应变调控力度较小的缺点, 为了增大应变电子学器件的灵敏度, 我们

* 基金项目: 本文涉及到的工作受到国家重大研究计划“973”(2012CB922004/3, 2010CB934501)和国家自然科学基金委重点项目(11179008)的支持。

1) E-mail: cgao@ustc.edu.cn.

提出利用面内各向异性应变, 也即面内一个方向压缩、另一个方向拉伸, 来提高应变调控的电磁性能

可调度。我们在[011]取向的 PMN-PT 衬底上外延生长了 LSMO 半金属铁磁氧化物薄膜，通过面内各向异性的晶体结构引入面内各向异性应变，从而很好地调控 LSMO 的剩余磁化强度。

因为薄膜在生长过程中留下的残余应变对其电磁性能影响较大，所以我们利用合肥光源 X-ray 衍射与散射实验站(U7B)和上海光源衍射实验站(BL14B1)高分辨 X-ray 衍射研究了薄膜面内和面外晶格常数的大小，典型实验数据如图 1(a)所示。由倒空间波矢 Q_x 和 Q_z 的大小计算得到面内和面外晶格常数均约 0.388 nm，和文献中块材晶格常数一致[5]，这表明：经

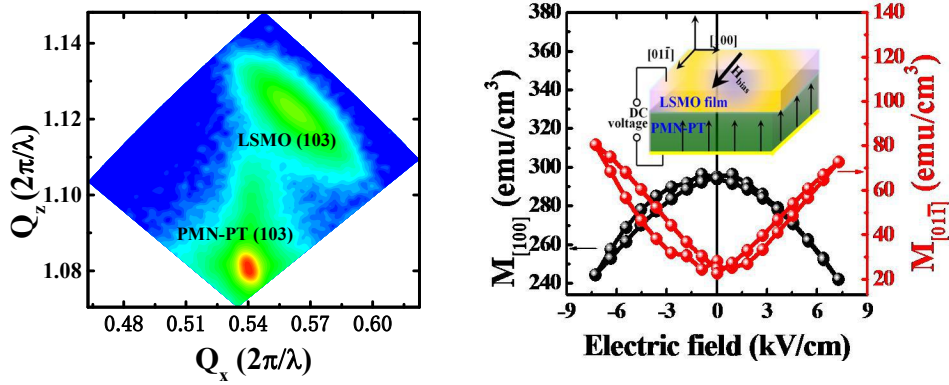


图 1 (a) LSMO/PMN-PT 异质结的高分辨 X-ray 衍射倒易空间图谱。(b) $[100]$ 和 $[01\bar{1}]$ 方向剩余磁化强度随着电场变化关系。插图是样品测试示意图。

过退火后的 LSMO 薄膜初始应变几乎完全释放。采用图 1(b)插图所示的施加原位电压的方法，测量了剩余磁化强度随着电场的变化关系，如图 1(b)所示。沿着 $[100]$ 方向，剩余磁化强度随着电场增大而减小，最高调控率可达-17%；沿着 $[01\bar{1}]$ 方向，剩余磁化强度随着电场增大而增大，最高调控率可达+157%。这一结果起源于面内各向异性应变使得易磁化轴从 $[100]$ 转向 $[01\bar{1}]$ 方向所致[6]。该材料体系的巨磁电耦合效应，对开发新型的应变调控器件有指导意义。

紧接着，利用此多铁性异质结，我们研究了来自压电衬底 PMN-PT 的原位应变对 LSMO 外延薄膜输运性质的调控。如图 2(a)所示为输运性质测量示意图，我们发现 LSMO 薄膜的电阻在如图 2(b)外加电场作用下具有非挥发性：图中的“0”标记的电阻态为零电场偏置下的电阻值，即剩余电阻态；通过正向电场扫描后，可以获得“1”非挥发性电阻态；通过负向电场扫描后，可以获得“2”非挥发性电阻态。这表明：利用合适的电场扫描方法可以实现非挥发性电阻态之间的翻转[7]。当外加电场从饱和场扫描到 PMN-PT 矫顽场附近时，铁电畴发生部分翻转；此时，电场减小到零时，铁电畴仍然

保持部分翻转状态，从而使得剩余应变维持一定的水平[7]，因此，利用该方法可以实现多值电阻态。基于此实验，可以发展电场写入且可电阻读出的多态、非易失性的新一代存储技术。

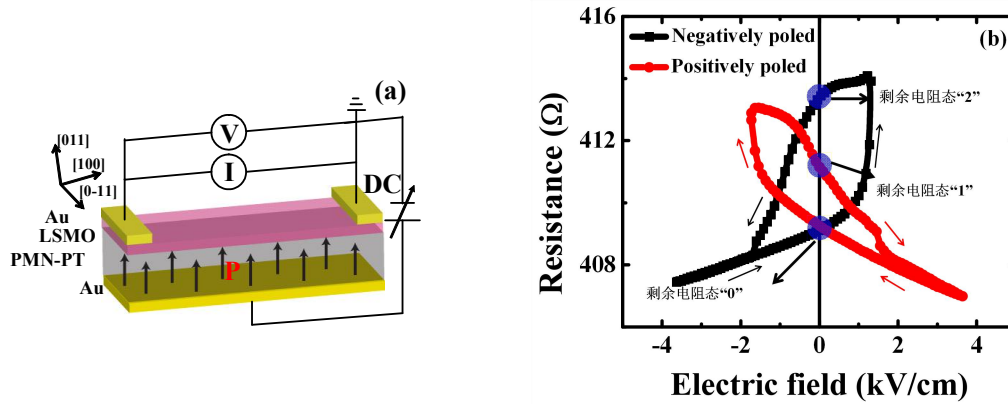


图 2 (a)基于场效应管结构的电场写入、电阻读出的存储器件。(b)经负向和正向电场扫描后获得的 LSMO 剩余电阻态“0”、“1”和“2”。

3 CoFeB/PMN-PT 异质结磁化强度的非挥发性电场调控

我们与清华大学赵永刚等人合作，在 CFB/(001)-PMN-PT 异质结发现了具有类似于铁电迴线形状的磁化强度-电场曲线，如图 3(a)的方块曲线所示。这表明 CFB 磁化强度的电场调控具有非挥发性，是多铁性异质结走向实际应用的典型范例。这与传统的以应变传递为机制

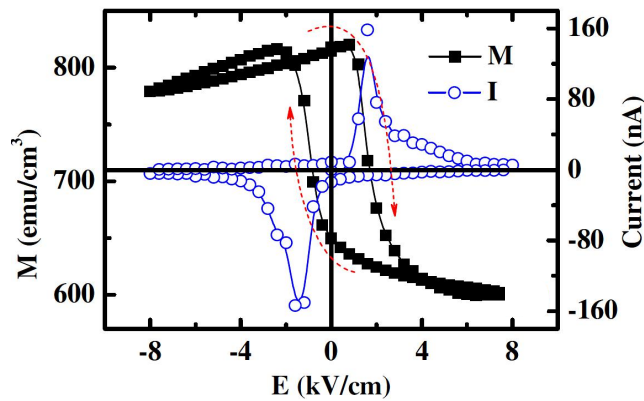


图 3 磁化强度(方块线)以及漏电流(圆圈线)随着电场的变化关系。偏置磁场 5 Oe，沿着 PMN-PT 面内的[110]方向。

的铁磁/铁电多铁性异质结中得到的蝴蝶形状、挥发性电场调控的磁化强度行为不同。这一非挥发性电场调控行为起源于 CFB 特殊的磁各向异性以及 PMN-PT 铁电极化的 109° 翻转[8]。

我们在合肥光源 X 射线衍射与散射实验站(U7B)，利用同步辐射高分辨 X-ray 衍射倒空间成像技术研究了 PMN-PT 在原位电场下的结构演化规律，从而确定了铁电极化的翻转路径以及应变对电场的定量依赖关系。如图 4 所示，(a)-(d)是 PMN-PT (113)峰的倒易空间图谱，

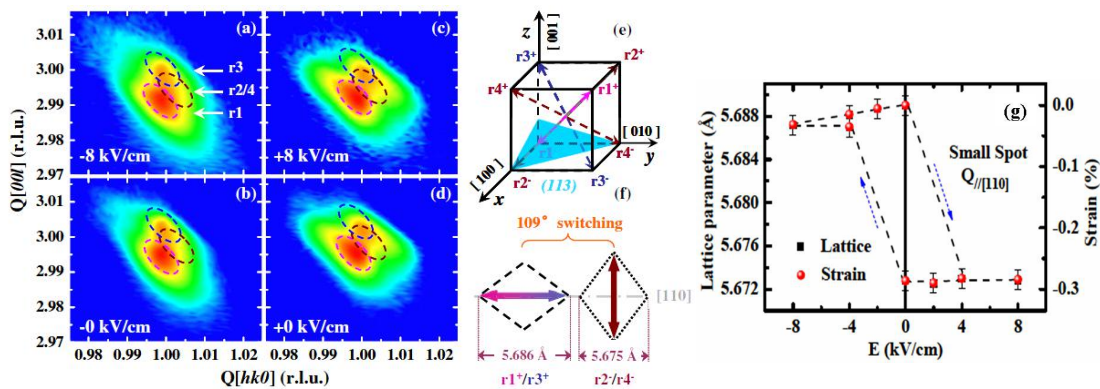


图 4 (a)-(d) PMN-PT (113) 峰的倒易空间扫描随着原位电场的变化关系。(e) 铁电极化 $r1^+/r1^-$ 、 $r2^+/r2^-$ 、 $r3^+/r3^-$ 和 $r4^+/r4^-$ 以及 (113) 晶面示意图。(f) 109° 铁电极化翻转以及对应的晶格畸变示意图。

每幅图对应的三个圆圈分别和图 4(e) 中相同颜色的铁电极化 $r1^+/r1^-$ 、 $r2^+/r2^-$ 、 $r3^+/r3^-$ 和 $r4^+/r4^-$ 相对应。根据前人研究结果[9]，定义三种三方畸变类型： $r1$ 、 $r3$ 和 $r2/4$ 。其中， $r1$ 和 $r3$ 分别代表 $r1^+$ 、 $r1^-$ 和 $r3^+$ 、 $r3^-$ 铁电极化状态，而 $r2/4$ 对应 $r2^+$ 、 $r2^-/r4^+$ 、 $r4^-$ 铁电极化状态。如图 4(f) 表示晶格畸变 $r2/4$ ，当在 $r1^+/r3^+$ 极化状态时，沿着 PMN-PT 面内 $[110]$ 方向是张应变的，而在 $r2^-/r4^-$ 极化状态时，沿着 PMN-PT 面内 $[110]$ 方向是压应变的。这种 $r1^+/r3^+$ 和 $r2^-/r4^-$ (或者 $r2^+/r4^+$ 和 $r1^-/r3^-$) 之间的翻转，即代表铁电极化 109° 翻转。我们对图 4(a)-(d) 进行定量拟合， $r2/4$ (对应于铁电极化 109° 翻转) 比例由 -8 kV/cm 的 4% 增加到 +8 kV/cm 的 30%，这表明铁电极化 109° 翻转比例变化了 26%，这与磁化强度在电场下的相对变化量 25% 符合很好。而且，根据图 4(g) 定量结果，沿着面内 $[110]$ 方向的应变分量-电场曲线也表现出回滞行为，这与回滞形状的磁化强度-电场曲线一致，因此，CFB/PMN-PT 异质结磁化强度的非挥发性电场调控的结构起源是电场诱导的与铁电极化 109° 翻转对应的 $r2/4$ 型三方畸变以及面内回滞型应变[8]。

4 结论

我们研究了 LSMO/PMN-PT 和 CFB/PMN-PT 两种多铁性异质结电磁性能在电场(应变)下的调控规律，发现 LSMO 剩余磁化强度调控率可达 157%，而且，LSMO 在特定电场扫描下可以产生非挥发性应变，从而实现非挥发性电阻态及其翻转。利用同步辐射高分辨 XRD 技术揭示了 LSMO 的初始应变状态，排除初始应变对电磁性能的影响。同时又利用同步辐射高分辨 X 射线衍射倒空间扫描技术揭示了 PMN-PT 晶畴结构在原位电场下演化规律，从而定量解释了 CFB/PMN-PT 多铁性异质结磁化强度对电场的反常依赖关系(磁化强度-电场曲线是回线而不是传统的“蝴蝶状”曲线)，探讨了这一效应的结构起源。上述研究成果是设计多态、非挥发性以及可电写磁读存储器件的有益借鉴。

参考文献

- 1 N. A. Spaldin and M. Fiebig, *Science* **309**, 391 (2005).
- 2 W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature (London)* **442**, 759 (2006).
- 3 R. Ramesh & Nicola A. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**, 21 (2007).
- 4 W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Nat. Mater.* **6**, 348 (2007).
- 5 F. Yang, N. Kemik, M. D. Biegalski, H. M. Christen, E. Arenholz, and Y. Takamura, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 092503 (2010).
- 6 Yuanjun. Yang, M. M. Yang, Z. L. Luo, H. Huang, H. Wang, J. Bao, C. Hu, G. Pan, Y. Yao, Y. Liu, X. G. Li, S. Zhang, Y. G. Zhao, and C. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 043506 (2012).
- 7 Yuanjun Yang, Z. L. Luo, Meng Meng Yang, Haoliang Huang, Haibo Wang, J. Bao, Guoqiang Pan, C. Gao, Qiang Hao, Shutong Wang, et. al., *Applied Physics Letters* **102**, 033501 (2013).
- 8 S. Zhang, Y. G. Zhao, P. S. Li, J. J. Yang, S. Rizwan, J. X. Zhang, J. Seidel, T. L. Qu, Y. J. Yang, Z. L. Luo, C. Gao, X. F. Han, and R. Ramesh, et al, *Physics Review Letters* **108**, 137203 (2012).
- 9 S. H. Baek, H. W. Jang, C. M. Folkman, Y. L. Li, B. Winchester, J. X. Zhang, Q. He, Y. H. Chu, C. T. Nelson, M. S. Rzchowski, X. Q. Pan, R. Ramesh, L. Q. Chen & C. B. Eom, *Nature Mater.* **9**, 309 (2010).

多壁碳纳米管对预剪切注塑成型聚丙烯晶型的影响*

常宝宝, 郑国强¹⁾, 刘春太

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州, 450001)

摘要

大量的研究表明,对于结晶性聚合物来说,当在高温下对聚合物熔体施加一定的剪切时,熔体中会形成结晶前驱体。这些前驱体在接下来的结晶过程中能够起到自成核的作加快基体结晶速率,改变基体晶型。本课题组通过对注塑机进行改装,从而能够在料筒中对已经熔融塑化的熔体施加可控的剪切,借此希望能够在实际加工过程中通过高温预剪切来控制聚合物最终的微观结构与性能。实验结果表明,在料筒中对等规聚丙烯(iPP)熔体施加预剪切,可以形成结晶前驱体,该结构随着熔体被注入模腔中之后会在制品芯层诱导形成较高含量的 β 球晶。此外,对iPP来说,多壁碳纳米管(MWCNTs)被证明是具有一定的 α 晶诱导能力。我们通过往iPP基体中引入MWCNTs,利用其与前驱体的竞争作用对芯层 β 晶的含量进行了调控。

关键词

预剪切; 多壁碳纳米管; 注塑成型; β 晶

1 前言

聚丙烯 (polypropylene) 是一种质优价廉的通用塑料,具有无毒、相对密度小、易加工等多种较为优良的性能。目前,绝大部分商用聚丙烯为等规聚丙烯(isotactic-polypropylene, iPP),属于半结晶性聚合物,现在已经被发现的有四种晶型: α , β , γ 和近晶型¹。当制品中晶型不同时,其制品表现出来的力学性能也不同。由于碳纳米管(CNTs)具有优异的物理力学性能以及纳米尺度效应、长径比大密度低等结构特点,自其1991年被Iijima发现以来,已经获得了广泛的应用。在聚合物/CNTs复合材料体系中,人们尤为关注CNTs对聚合物基体结晶行为的影响。对iPP来说,MWCNTs是一种 α 晶成核剂²,MWCNTs的加入可以提高其结晶温度³,增大结晶度⁴。

已有的研究表明,在高温下(熔点附近或者高于熔点)对iPP熔体施加预剪切,可以改变其结晶过程,包括结晶动力学与晶体形貌。Eder⁵等在260 °C对iPP熔体施加预剪切,发现除了 α 晶,还有少量无规分布的 β 球晶出现。但是,在实际加工过程中(比如说注塑成型),预剪切对制品的微观结构以及宏观力学性能的影响几乎没有被研究过。

我们课题组与北京KST公司联合研发了预剪切注塑机(见图1),其显著特点如下:在物料熔融塑化的过程中,螺杆可以同时轴向旋转运动和周向上下运动,这样的话螺杆就可以对熔体施加可控的高温预剪切。通过利用国家同步辐射实验室二维广角X射线衍射(2D-WAXD),我们研究了高温预剪切以及MWCNTs的相互竞争作用在实际加工过程中对iPP芯层晶型的影响。

*国家自然科学基金资助

¹⁾ E-mail: gqzheng@zzu.edu.cn

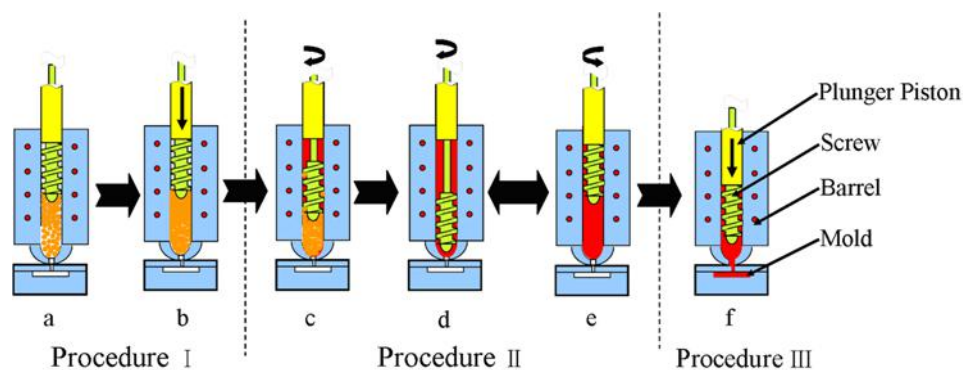


图1 预剪切注塑成型加工工艺示意图。

2 实验过程

2.1 材料

等规聚丙烯(T30S)，中国石化新疆独山子分公司。其质均分子量 M_w 为 3.99×10^5 g/mol，分子量分布宽度为4.6，熔体流动指数为3.0 g/10 min (230 °C, 2.16 kg)。多壁碳纳米管(MWCNTs)，中国科学院成都有机化学有限公司，外径30~50 nm，长度10~20 μm 。

2.2 试样制备

首先利用单螺杆挤出机制备MWCNTs质量分数分别为0%、0.05%、0.1%以及0.5%的复合材料粒料。挤出机各段温度设置为180°C，195°C，200°C，200°C，195°C。然后进行预剪切注塑成型。型腔尺寸为 $80 \times 10 \times 2.7 \text{ mm}^3$ 。模腔温度为50 °C，注射压力与保压压力均为75 MPa。

2.3 表征

利用国家同步辐射实验室二维广角X射线衍射(2D-WAXD)对注塑制品沿着厚度方向进行逐层扫描。2D-WAXD实验是在中国科技大学国家同步辐射实验室进行的测试，X射线波长为0.154 nm，探测器到样品的距离与375 mm，接收装置为MAR345影像板。

3 结果与讨论

3.1 预剪切对注塑成型iPP芯层晶型的影响

图2给出了样条中不同深度的2D-WAXD图像。在2D-WAXD图像中，从内到外可以看到一系列的衍射环或衍射斑，分别对应于 α 晶的(110)，(040)，(130)，(111)和(-131)晶面。在100~300 μm 的范围内，(040)晶面衍射在子午线方向表现出非常尖锐的弧状衍射斑，然而，随着深度的逐渐增加，弧状衍射斑逐渐转变为各项同性的圆环。这说明 α 晶中c轴沿着FD方向的取向随着深度的增加逐渐减弱。同时， β 晶的特征衍射——介于(110)和(040)衍射环(斑)之间——(300)晶面衍射环(斑)出现在300~1300 μm 的深度范围内。这说明在预剪切注塑成型样条中， β 晶在中间层和芯层广泛存在。为了对结晶度 X_c 以及 β 晶含量 X_β 随着深度的变化做定量计算，利用Fit2D对图2中2D-WAXD图像进行积分，得到结果见图3。

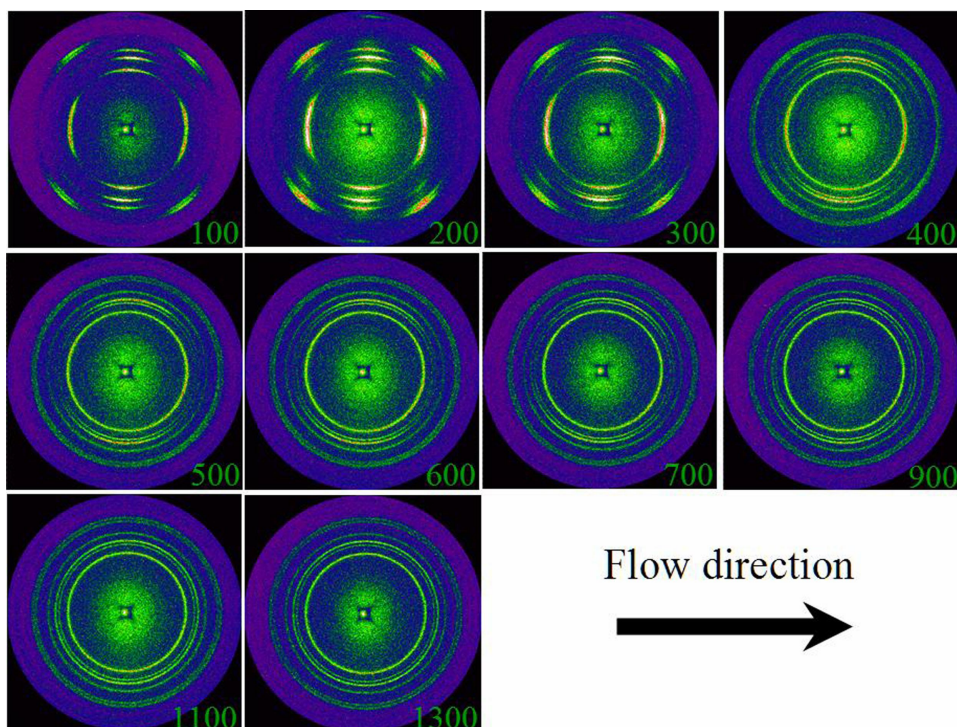


图 2 距离皮层不同深度处 2D-WAXD 图像

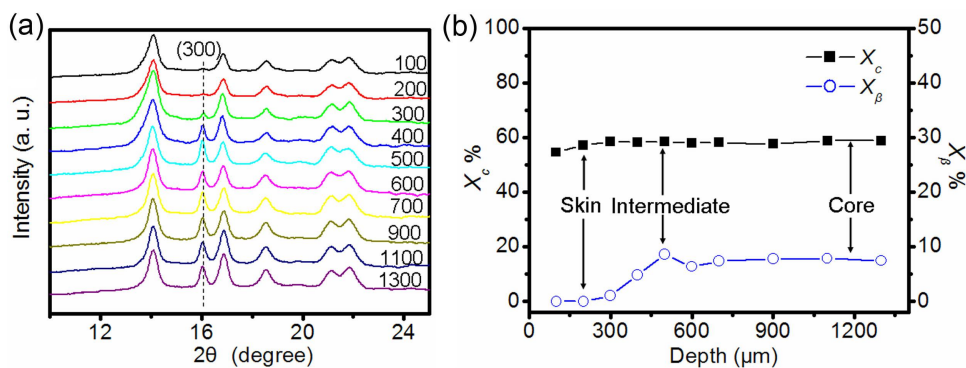


图 3 预剪切注塑成型制品距离皮层不同距离处 1D-WAXD 曲线(a)；预剪切注塑成型制品距离皮层不同距离处 X_c 和

$$X_b$$

从图 3 中，我们可以看到，不论深度如何， X_c 基本上维持在一个恒定的值，这说明 X_c 基本不受深度的影响。然而， X_b 在深度小于 300 μm 时，基本为 0，此后，随着深度的增加， X_b 逐渐增加至 7%，最后维持在这个值。 X_b 的这种分布趋势与 CIM 样条中非常不同⁶。

根据预剪切注塑成型的特点，我们推测： β 晶的奇特分布主要是由料筒中螺杆对 iPP 熔体的高温预剪切引起的。当熔体受到高温预剪切时，一些前驱体(precursors)可能会出现。当这些前驱体随着熔体被注入到型腔中之后，可以起到 β 晶成核点的作用诱导 β 球晶的生成。

3.1 MWCNTs以及预剪切的竞争作用对注塑成型iPP芯层晶型的影响

从图 4 中，我们可以看出，MWCNTs 的加入对预剪切注塑成型 iPP 制品的 X_c 基本上没有影响。这与前人的研究结果是一致的，这可能是由于 MWCNTs 的含量太低（最高也只有 0.5 %）造成的。

然而， β 晶的分布非常有意思。我们发现，随着 MWCNTs 含量的逐渐增加， X_β 逐渐减少。此外， X_β 被抑制的程度从皮层到芯层随着 MWCNTs 含量的增加逐渐增强。这个现象以前并没有被发现过，非常值得深入研究。

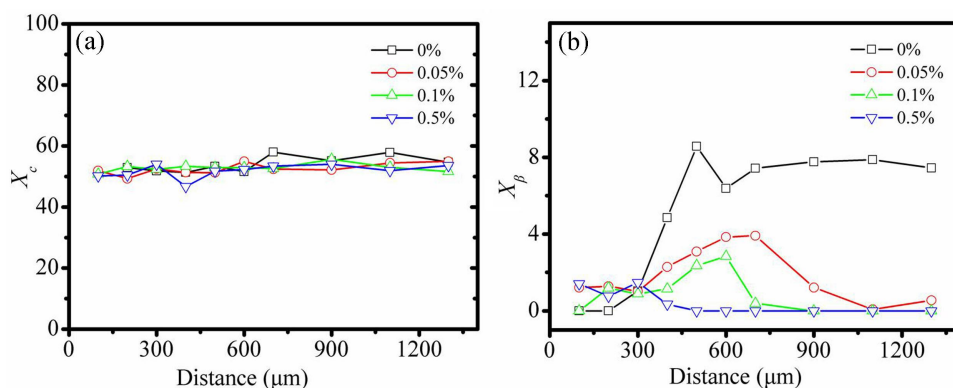


图 4 不同 MWCNTs 含量的 iPP/MWCNTs 复合材料距离皮层各个位置结晶度以及 β 晶含量

我们知道，在注塑成型过程中，当熔体被充填到模腔中之后，从模壁到模腔中心存在一个温度梯度，越靠近模壁的地方温度越低，因此该位置结晶时间就越短。随着 MWCNTs 含量的逐渐增多，MWCNTs 对 iPP 基体的 α 晶成核能力逐渐增强。因此，即使结晶时间较短，MWCNTs 的成核能力也能够得到体现。所以，由于 MWCNTs 与预剪切前驱体之间的相互竞争作用，随着 MWCNTs 的含量逐渐增加， X_β 从芯层到皮层逐渐被抑制。

4 结论

通过对注塑机进行改进，我们可以在料筒中对熔融塑化了的物料进行高温预剪切，形成前驱体。这些前驱体随着熔体被注入到模腔中之后可以起到成核点的作用诱导形成 β 球晶。因此在注塑成型 iPP 制品芯层，我们仍然可以观察到大量 β 晶的存在。此外，我们通过在 iPP 基体中加入 MWCNTs，通过利用其 α 晶成核剂的特性，成功的对注塑成型 iPP 制品芯层 β 晶的含量及其分布趋势进行了调控。

参考文献

- Brückner, S.; Meille, S. V.; Petraccone, V.; Pirozzi, B. *Progress in Polymer Science* **1991**, 16, (2-3), 361-404.
- Liu, P.; White, K. L.; Sugiyama, H.; Xi, J.; Higuchi, T.; Hoshino, T.; Ishige, R.; Jinnai, H.; Takahara, A.; Sue, H.-J. *Macromolecules* **2013**, 46, (2), 463-473.
- Seo, M.-K.; Lee, J.-R.; Park, S.-J. *Materials Science and Engineering: A* **2005**, 404, (1-2), 79-84.
- Yang, B.-X.; Shi, J.-H.; Pramoda, K. P.; Goh, S. H. *Composites Science and Technology* **2008**, 68, (12), 2490-2497.
- Eder, G.; Janeschitz-Kriegl, H.; Liedauer, S. *Progress in Polymer Science* **1990**, 15, (4), 629-714.
- Zhu, P.-W.; Edward, G. *Macromolecular Materials and Engineering* **2003**, 288, (4), 301-311.

The competition effect between pre-shear and MWCNTs on the crystal form of injection molded iPP*

Baobao Chang, Guoqiang Zheng¹⁾, Chuntai Liu

School of Materials Science and technology, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001

Abstract: In laboratory scale, pre-shear induced orientation at high temperature can considerably influence the subsequent crystallization, which has been intensively investigated by various sophisticated methods. Motivated by the studies on pre-shear induced crystallization, a Pre-shear Injection Molding machine was designed and built in our group to study pre-shear induced crystallization under practical processing conditions. In the present study, an unusual distribution of β -form isotactic polypropylene (iPP) prepared by MIM is discovered. That is, in core region, crystallinity of β -form (X_b) is unexpectedly equal to that in intermediate region, while β -form is almost absent in core region of conventional injection molded counterpart. Taking into account of the main features of MIM and the evidence of supplementary experiments, this interesting result should be attributed to the fact that precursors can be induced by pre-shear. Additionally, iPP/MWCNTs nanocomposites were pre-shear injection molded. Because of the competition effect between pre-shear and MWCNTs on the crystal form of injection molded iPP, X_b decreased with the increase of MWCNTs. Our study is a good example for shear-induced crystallization applying to factual polymer processing.

Keywords: pre-shear; MWCNTs; injection molding; β -form

* Supported by

¹⁾ E-mail: gqzheng@zzu.edu.cn

乙醇/正庚烷层流预混火焰试验研究

王 忠¹，李铭迪¹，赵 洋¹，李立琳¹，王占东²，金汉锋²

(1. 江苏大学 汽车与交通工程学院, 江苏 镇江 212013 2. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

摘要: 利用同步辐射光电离质谱和分子束取样技术, 研究了当量比为 1.0 时, 正庚烷、15% 和 30%乙醇掺混比的乙醇/正庚烷预混层流火焰, 探讨乙醇/正庚烷的主要燃烧产物及小分子中间燃烧产物的摩尔分数随乙醇掺混比的变化规律。结果表明, 正庚烷的火焰温度在低温燃烧和高温速燃区域内不断上升, 随后在高温缓燃区域有所降低, 主要燃烧产物的摩尔分数在高温速燃区域达到峰值。与正庚烷相比, 掺混 15%和 30%乙醇后, 最高火焰温度变化不大; 燃烧生成 H_2 和 CO 的摩尔分数降低, H_2O 的摩尔分数有所增加; 小分子中间燃烧产物 C_2H_2 、 C_2H_4 和 C_3H_3 的摩尔分数峰值均有所降低。乙醇分子中的氧原子在燃烧过程中替代了部分 O_2 中的氧原子, 掺混乙醇使得 O_2 的最终摩尔分数升高。

关键词: 乙醇; 正庚烷; 同步辐射

1 引言

随着石油资源的日益紧缺及排放法规的日益严格, 国内外学者对清洁代用燃料的研究越来越深入。乙醇含有 34.8%的氧, 柴油机掺烧乙醇有利于改善燃烧, 降低碳烟排放。正庚烷的十六烷值为 56, C/H 比为 0.44, 性质与柴油相似, 是研究柴油燃烧过程的重要替代物质。研究乙醇对正庚烷燃烧过程及中间燃烧产物的影响, 有助于理解乙醇降低柴油机碳烟排放的作用过程。

围绕正庚烷及含氧燃料的燃烧过程, 国内外学者进行了大量的研究。法国CNRS的Caroline Marchal等人构建了正庚烷的PAHs和碳烟形成机理, 测量了正庚烷燃烧过程中的乙烯、乙炔、芳香烃等中间产物。结果表明, 炔丙基的相互聚合反应是形成苯的重要途径^[1]。俄罗斯化学动力学和燃烧研究所的O.P. Korobeinichev等人采用同步辐射光电离质谱, 测量了掺混乙醇前后, 乙烯火焰中的PAH前驱体(CH_3 、 C_2H_2 、 H_2CO 、 C_3H_3 等)的变化规律^[2]。天津大学的姚春德教授等人利用同步辐射研究了正庚烷的燃烧特性。结果表明, 主要中间燃烧产物有酮醚类物质及碳氢化合物^[3]。西安交通大学的黄佐华教授等人针对甲醇、碳酸二甲酯等含氧燃料, 采用同步辐射光电离质谱研究含氧燃料对正庚烷预混火焰的影响。结果表明, 添加含氧燃料后, 苯的浓度明显下降^[4]。可以看出, 与烃类燃料燃烧相比, 掺混含氧燃料影响了小分子中间燃烧产物、前驱体PAH形成过程。采用同步辐射光电离质谱和分子束取样是分析燃烧过程, 特别是小分子中间燃烧产物的有效方法。

本文利用国家同步辐射实验室燃烧与火焰实验站的光电离质谱和分子束取样技术, 研究理论当量比情况下, 正庚烷及15%、30%乙醇掺混比的乙醇/正庚烷低压预混层流火焰, 探讨乙醇掺混比对

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50776042); 江苏省高校自然科学基金重点项目 (10KJA470009); 江苏省 2012 年研究生科研创新计划项目 (CXZZ12_0676); PAPD 项目 (2011 年)

主要燃烧产物及小分子中间燃烧产物的影响。

2 试验装置及方案

2.1 试验装置

燃料在实际气缸中的燃烧过程极为复杂，现有的技术还无法准确测量，为了得到相对稳定的燃烧温度和产物的变化，试验采用低压预混层流火焰。试验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室燃烧与火焰实验站上完成。试验装置主要由燃烧室、差分抽气室和光电离室组成，详细介绍参见文献^[5]。试验分为两种模式：（1）固定燃烧炉位置扫描光电离效率谱（PIE）。固定燃烧炉位置，扫描光子能量，测量不同光子能量下的光电离质谱，对质谱峰面积积分得到燃烧产物的PIE曲线，通过PIE得到燃烧产物的电离能，区分同分异构体。（2）确定光子能量扫描燃烧炉位置。确定光子能量，扫描燃烧炉位置，测量各个位置的光电离质谱，将每个质谱面积积分得到燃烧产物的信号强度随燃烧炉位置变化的曲线。

2.2 试验方案

试验采用美国ISCO公司微进样注射器泵控制燃料流量，正庚烷和乙醇通过汽化装置汽化后与氧气、氩气混合，一同进入燃烧炉燃烧。气体流量通过美国MKS公司的质量流量控制器控制。选取理论当量比为1.0，乙醇掺混比分别为0%、15%和30%的三个乙醇/正庚烷/氧气/氩气火焰进行了试验研究。对于不同乙醇掺混比的火焰，保持气体总流量为2.133L/min，氩气的流量固定为0.427L/min（占气体总流量的20%），保持燃烧室压力为4.0kPa。试验火焰的气体流量和C/O比见表1。Ar在燃烧过程中不参与反应，采用Ar作为基准，确定主要燃烧产物的摩尔分数分布曲线^[6]。

表1 试验条件

乙醇掺混比/%	气体流量 (L/min)			C/O
	nC ₇ H ₁₆	C ₂ H ₅ OH	O ₂	
0	0.142	0	1.564	0.3182
15	0.134	0.024	1.548	0.3165
30	0.124	0.053	1.529	0.3143

3 试验结果与分析

3.1 光电离质谱和光电离效率

光电离质谱与光电离效率（PIE）曲线相结合，可以判断乙醇/正庚烷的主要燃烧产物及中间燃烧产物。试验得到光子能量为16.64eV时，正庚烷/氧气/氩气火焰的光电离质谱图。获得了质荷比（m/z）分别为2、18、26、28、39、44的信号，根据PIE曲线，判断它们分别对应于H₂、H₂O、C₂H₂、C₂H₄、C₃H₃、CO₂等。得到了正庚烷（质荷比：m/z=100）的PIE曲线，试验测得的电离阈值为9.91（IE=9.95±0.1^[7]），其它燃烧产物的光电离数据参考文献7。

3.2 乙醇掺混比对火焰温度的影响

乙醇/正庚烷的火焰温度采用Pt-6%/Rh/Pt-30%Rh热电偶测量，结果如图1所示。根据火焰温度的变化范围，分别定义低温燃烧、高温速燃、高温缓燃和物质平衡四个区域。（1）低温燃烧区域：火焰温度低于1800K（对应探针位置0~2mm），该区域属于火焰预热区，化学反应的作用较小。（2）高温

速燃区域：火焰温度从1800K至最高火焰温度（对应探针位置2~6mm），在该区域内发生剧烈的化学反应，主要燃烧产物摩尔分数曲线到达峰值，同时生成了部分中间燃烧产物。（3）高温缓燃区域：从最高火焰温度至火焰温度降为最高火焰温度的95%（对应探针位置6~8mm），中间燃烧产物在该反应区域内被氧化。（4）物质平衡区域（对应探针位置8~30mm）：该区域的放热较少，燃烧产物的浓度基本不变。乙醇/正庚烷火焰在热扩散和反应放热作用下，火焰温度在低温燃烧和高温速燃区域内不断上升，随后受壁面和喷嘴热损失的影响，火焰温度在高温缓燃区域有所降低。与正庚烷火焰温度相比，掺混15%和30%乙醇后，最高火焰温度变化不大。

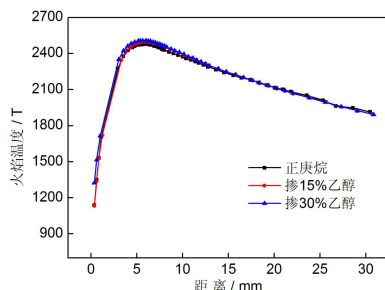


图1 乙醇掺混比对火焰温度的影响

3.3 主要燃烧产物的摩尔分数

正庚烷、掺混15%和30%乙醇的乙醇/正庚烷燃烧火焰，燃料（ O_2 、 $n-C_7H_{16}$ 、 C_2H_5OH ）及主要燃烧产物（ H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 ）的摩尔分数曲线如图2所示。可以看出，不同乙醇掺混比的乙醇/正庚烷燃烧火焰主要燃烧产物摩尔分数的变化趋势相似，但在数值上略有差别。

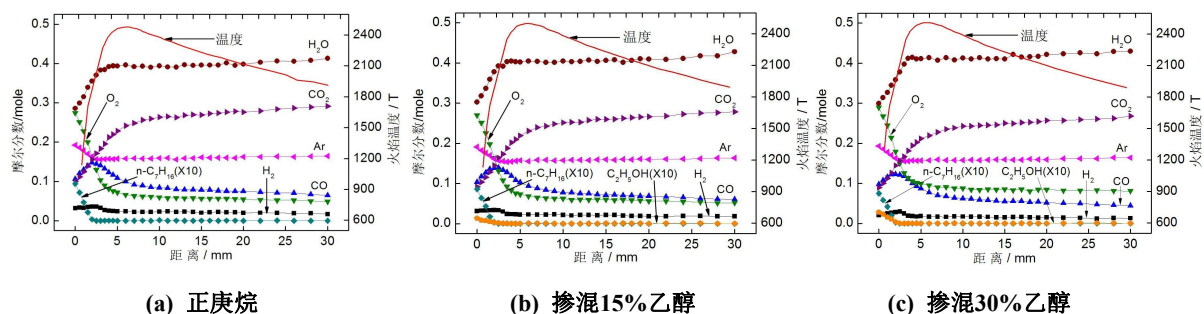


图2 乙醇掺混比对正庚烷主要燃烧产物的影响

在低温燃烧区域和高温速燃前期，随着燃烧温度的升高，正庚烷和乙醇的摩尔分数逐渐降低，大约在2.5mm处，燃料的摩尔分数接近于0。在低温燃烧区域（2.5mm之前）， CO 和 CO_2 摩尔分数不断增加， O_2 摩尔分数不断减小；在高温速燃区域（2.5mm之后），过量的 O_2 将 CO 氧化为 CO_2 ，因此， CO 和 O_2 摩尔分数减小， CO_2 摩尔分数继续增加。燃烧产物 H_2 主要是活性H夺取烃类物质的氢原子形成， H_2O 主要由活性OH自由基夺取烃类物质的氢原子形成， H_2 和 H_2O 的摩尔分数在高温速燃区域达到峰值。掺混0%、15%和30%乙醇后， O_2 的最终摩尔分数分别为0.052mole、0.054mole、0.083mole，与不掺混乙醇相比，掺混30%乙醇后， O_2 的最终摩尔分数明显升高，这主要由于掺混乙醇替代了部分正庚烷，乙醇分子中的氧原子在燃烧过程中替代了部分 O_2 中的氧原子，使得实际消耗的 O_2 减少。

乙醇掺混比对主要燃烧产物（ H_2 、 CO 、 H_2O ）的影响如图3所示。掺混0%、15%和30%乙醇的 H_2 最大摩尔分数对应的火焰位置分别为1.5mm、2.0mm、2.5mm， CO 的摩尔分数在2mm左右达到最大值。

与正庚烷相比, 掺混15%和30%乙醇的 H_2 最大摩尔分数分别下降了2.6%和14.7%, CO 的最大摩尔分数分别下降了6.4%和16.5%。 H_2O 的摩尔分数在0~3.5mm内快速升高, 随后基本保持不变; 可以看出, 理论当量比条件下, 随着乙醇掺混比的增加, 乙醇/正庚烷燃烧生成的 H_2 和 CO 明显降低, H_2O 略有增加。

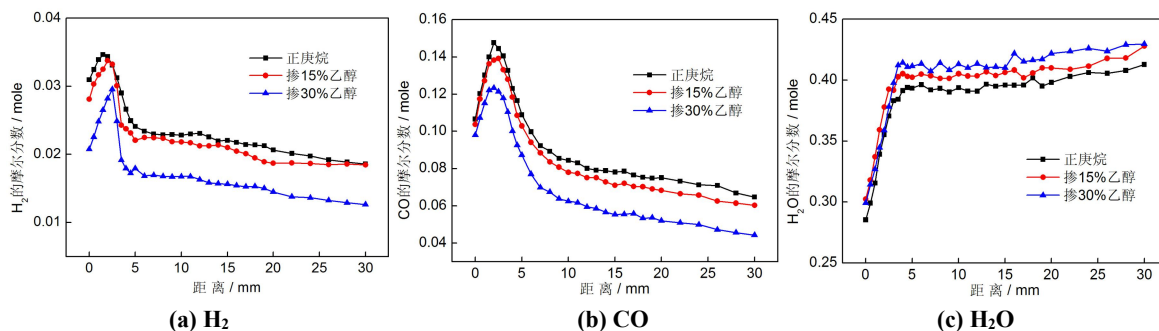


图3 乙醇掺混比对主要燃烧产物的影响

3.4 中间燃烧产物的摩尔分数

对火焰扫描得到一些小分子中间燃烧产物, 如: 乙炔 (C_2H_2)、乙烯 (C_2H_4) 和丙炔基 (C_3H_3)。如图4所示为乙醇掺混比对这些中间燃烧产物摩尔分数的影响, 可以看出, C_2H_2 、 C_2H_4 和 C_3H_3 摩尔分数的峰值都出现在高温速燃区域, 随着乙醇掺混比的增加, C_2H_2 、 C_2H_4 和 C_3H_3 的摩尔分数峰值降低。与正庚烷相比, 掺混15%和30%乙醇后, C_2H_2 摩尔分数峰值的降幅分别为39.8%和69.6%; C_2H_4 摩尔分数峰值的降幅分别为33.3%和67.3%; C_3H_3 摩尔分数峰值的降幅分别为44.1%和79.2%。

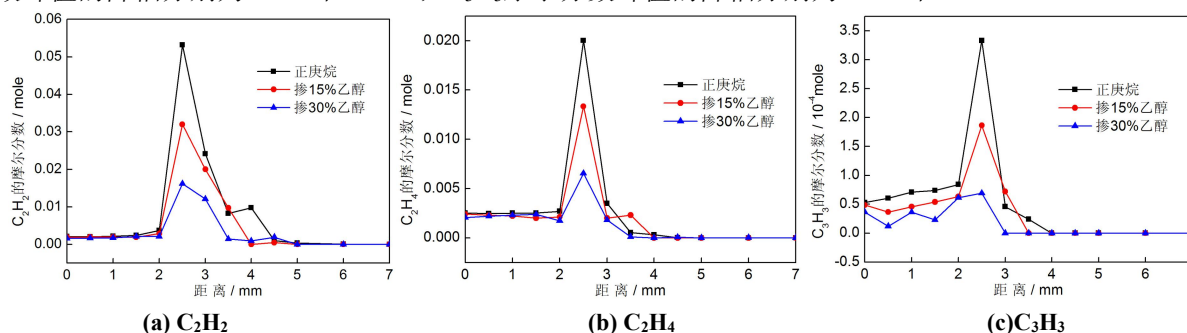


图4 乙醇掺混比对中间燃烧产物的影响

4 结论

(1) 正庚烷的火焰温度在低温燃烧和高温速燃区域内不断上升, 在高温缓燃区域有所降低。随着乙醇掺混比的增加, 乙醇/正庚烷的最高火焰温度有所升高。

(2) 主要燃烧产物的摩尔分数在高温速燃区域达到峰值, 随着乙醇掺混比的增加, 乙醇/正庚烷燃烧生成 H_2 、 CO 和 CO_2 的摩尔分数降低, H_2O 的摩尔分数有所增加。掺混乙醇替代了部分正庚烷, 实际消耗的 O_2 减少, O_2 的最终摩尔分数升高。

(3) 掺混15%和30%乙醇后, 乙醇/正庚烷燃烧生成的小分子中间燃烧产物摩尔分数峰值的降幅分别在30%和60%以上。

致 谢

实验是在中国科学技术大学同步辐射国家实验室的燃烧与火焰试验站上完成的。实验得到了李玉阳博士、王占东、金汉锋等人的帮助, 在此表示感谢! 同时也感谢齐飞教授对实验的指导和支持!

参考文献

- [1] Caroline Marchal, Jean-Louis Delfau, Christian Vovelle, et al. Modelling of aromatics and soot formation from large fuel molecules[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(1):753-759.
- [2] O.P. Korobeinichev, S.A. Yakimov, D.A. Knyazkov, et al. A study of low-pressure premixed ethylene flame with and without ethanol using photoionization mass spectrometry and modeling[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33:569-576.
- [3] 刘士钰,姚春德,宋金瓯,等.利用同步辐射研究正庚烷火焰燃烧特性[J].工程热物理学报,2008,29(9): 1595-1598.
- [4] Gen Chen, Wu Yu, Jin Fu, et al. Experimental and modeling study of the effects of adding oxygenated fuels to premixed n-heptane flames[J]. Combustion and Flame, 2012, 159:2324-2335.
- [5] Qi Fei, Yang Rui, Yang Bin, et al. Isomeric identification of polycyclic aromatic hydrocarbons formed in combustion with tunable vacuum ultraviolet photoionization[J]. Review of Scientific Instruments, 2006, 77: 084101.
- [6] Terrill A. Cool, Koichi Nakajima, Craig A. Taatjes, et al. Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30:1681-1688.
- [7] Linstrom PJ, Mallard WG. 2008. NIST Chemistry Webbook[EB/OL]. Number 69, Gaithersburg, MD. <http://webbook.nist.gov>

Experiment study of ethanol/n-heptane premixed flame

LI Mingdi¹, WANG Zhong¹, ZHAO Yang¹, LI Ruina¹, WANG Zhandong², JIN Hanfeng²

1. School of Automobile and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

2. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230029, China

Abstract: An experimental study was reported on premixed ethanol/n-heptane/oxygen/argon flames at low pressure (4.655 kPa) with ethanol ratios of 0, 15% and 30%. The equivalence ratio remained 1.0. Flame species were identified using molecular beam mass spectrometry with tunable synchrotron photoionization. The variation of main and intermediate combustion products concentration with ethanol ratios were analyzed in this paper. Study results showed that the temperature of n-heptane flame increased rapidly (flame height from 0 to 6mm) and then dropped slightly (flame height from 6 to 8mm). The peak mole fraction of the main combustion products occurred from the flame height 2 to 6mm. Compared with n-heptane flame, the maximum flame temperature of ethanol/n-heptane flames with 15% and 30% ethanol ratios rose by 20 K and 28 K respectively. With the increase of ethanol ratios, the mole fraction of H₂, CO and CO₂ decreased, the mole fraction of H₂O increased, and the mole fraction of intermediate combustion products (C₂H₂, C₂H₄, HCHO, C₃H₃) decreased. During the combustion process, the oxygen atom of ethanol partly replaces the O₂, thus the final mole fraction of O₂ increased with the increase of ethanol ratios.

Keywords: Ethanol/n-heptane flame; Combustion intermediates; Molecular beam mass spectrometry

National Natural Science Foundation of China (50776042), Natural Science Foundation of Jiangsu Higher Education Institutions Project (10KJA470009), Postgraduate Research and Innovation Projects of Jiangsu Province (CXZZ12_0676), and Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD2011).

Energy-selected Dissociation dynamic of CF_4^+ : application of threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging

Xiaofeng Tang,^{1,2} Xiaoguo Zhou,^{1,a)} Manman Wu,¹ Shilin Liu,¹

Fuyi Liu,² Xiaobin Shan² and Liusi Sheng²

¹ Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

² National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230029, China

Abstract: Dissociation of internal energy selected CF_4^+ ions in an excitation energy range of 15.40-19.60 eV has been investigated using threshold photoelectron-photoion coincidence (TPEPICO) velocity imaging. Both kinetic energy released distribution and angular distribution in dissociation of CF_4^+ ions have been derived from TPEPICO time-sliced images. A parallel distribution of CF_3^+ fragments along the polarization vector of photon is observed for dissociation of CF_4^+ ions in all low-lying electronic states. In addition, with the aid of F-loss potential energy curves, dissociation mechanisms of CF_4^+ ions in these electronic states have been proposed.

Key words: threshold photoelectron-photoion coincidence, velocity imaging, tetrafluoromethane, synchrotron radiation

I. Introduction

As a benchmark molecule with high symmetry, ionization and dissociation of tetrafluoromethane (CF_4) have attracted extensive investigations for a long history. It is well known that its valence-shell electronic configuration in ground state is $(3a_1)^2(2t_2)^6(4a_1)^2(3t_2)^6(1e)^4(4t_2)^6(1t_1)^6$ with T_d symmetrical structure¹. Once removing one $1t_1$, $4t_2$, or $1e$ electron from the outer orbitals, CF_4^+ ions in various ionic states, e.g. X^2T_1 , A^2T_2 and B^2E , are produced respectively. Presently an experimental investigation on dissociative photoionization of CF_4 in the excitation energy range of 15.40-19.60 eV is performed using TPEPICO velocity imaging. For CF_4^+ ions in X^2T_1 , A^2T_2 and B^2E states, KERD and angular distributions of CF_3^+ fragment ions are measured respectively, and more importantly the dissociation mechanisms of specific ionic states are proposed with the aid of potential energy curves.

II. Experiments

Present experiments were performed at the U14-A beamline of National Synchrotron Radiation Laboratory (Hefei, China). The configurations of the beamline and TPEPICO velocity imaging

spectrometer have been introduced in details previously². In experiments commercial CF₄/Ne (1:9) mixture gas with a stagnation pressure of 2.0 atm was injected into the spectrometer. The typical backing pressure in the photoionization chamber was better than 1×10^{-4} Pa with the MB on.

III. Results and Discussion

A. Threshold photoelectron spectrum of CF₄

Threshold photoelectron spectrum of CF₄ in an excitation energy range of 15.40-19.60 eV has been measured and presented in FIG. 1. Three observed bands are assigned to the lowest-lying three electronic states of CF₄⁺ ions, X²T₁, A²T₂ and B²E, respectively. X²T₁ and A²T₂ bands are broadened and structureless in the spectrum. For B²E band, a few weak peaks superimposed over a broadened background in the previous high-resolution TPES^{3,4} are indistinct in FIG. 1.

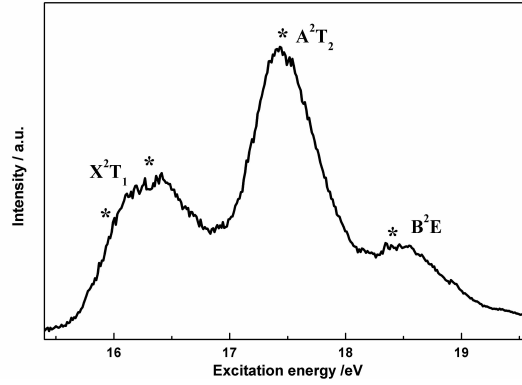


FIG. 1. Threshold photoelectron spectrum of CF₄ in the excitation energy range of 15.40-19.60 eV.

B. TPEPICO velocity images of CF₃⁺ fragment ion

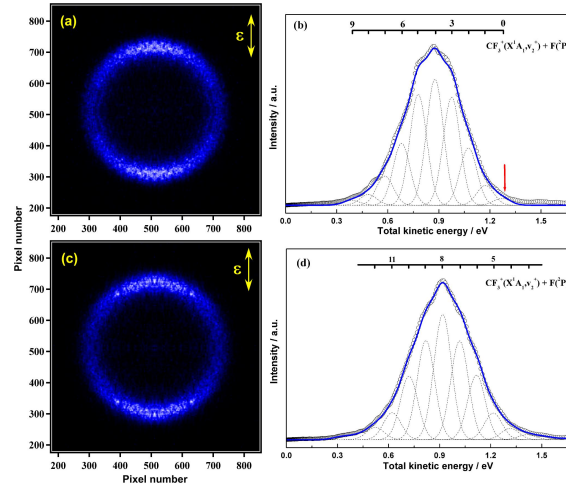


FIG. 2. TPEPICO time-sliced velocity images of CF₃⁺ fragments and the corresponding total kinetic energies released distributions in dissociation of CF₄⁺(X²T₁) ions. (a) and (b) at 15.98 eV; (c) and (d) at 16.38 eV.

Thus CF₄⁺ ions in all the X²T₁, A²T₂ and B²E states fully dissociate to produce CF₃⁺ fragment ions^{3, 5-7}. FIG. 2(a) and 2(c) show TPEPICO time-sliced velocity images of CF₃⁺ dissociated from the CF₄⁺(X²T₁) ions at 15.98 eV and 16.38 eV, respectively. From conservation of linear momentum, total

KERD in dissociation of $\text{CF}_4^+(\text{X}^2\text{T}_1)$ ions at 15.98 and 16.38 eV can be obtained and shown in FIG. 2(b) and 2(d). Obviously, the diameter of ring in the images of FIG. 2(a) and 2(c) just slightly increases with excitation energy, and the maximal total kinetic energy of fragments only increases a little bit from 1.28 eV (at 15.98 eV) to 1.40 eV (at 16.38 eV). That means, more fraction of available energy in dissociation has been distributed to internal energy of fragments with excitation energy increasing. A unique explanation of the phenomenon is existence of a shallow well on F-loss potential energy surface of X^2T_1 state.

The recorded TPEPICO time-sliced velocity image of CF_3^+ fragments dissociated from $\text{CF}_4^+(\text{A}^2\text{T}_2)$ ions at 17.54 eV is presented in FIG. 3(a). The total KERD in dissociation of $\text{CF}_4^+(\text{A}^2\text{T}_2)$ ions can be obtained and presented in FIG. 3(b). Through fitting angular distributions of CF_3^+ as shown in FIG. 3(c), the corresponding anisotropic parameter β is determined to be 0.95.

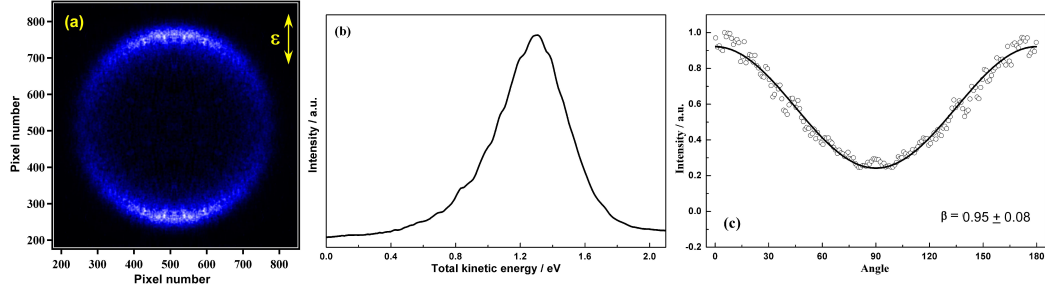


FIG. 3. TPEPICO time-sliced velocity images (a) of CF_3^+ fragment ions, the corresponding total KERD (b) and angular distributions (c) in dissociation of $\text{CF}_4^+(\text{A}^2\text{T}_2)$ ions at 17.54 eV.

FIG. 4(a) shows the TPEPICO time-sliced velocity image of CF_3^+ fragments dissociated from $\text{CF}_4^+(\text{B}^2\text{E})$ ions at 18.48 eV. There is still only one rough ring observed whose width looks much wider than those from both X^2T_1 and A^2T_2 states, and hence the whole image becomes more diffusive. Moreover, the anisotropic parameter β is decreased from 0.95 in A^2T_2 state to 0.51 in B^2E state, indicating that the lifetime of B^2E state is longer than those of the lower electronic states, X^2T_1 and A^2T_2 .

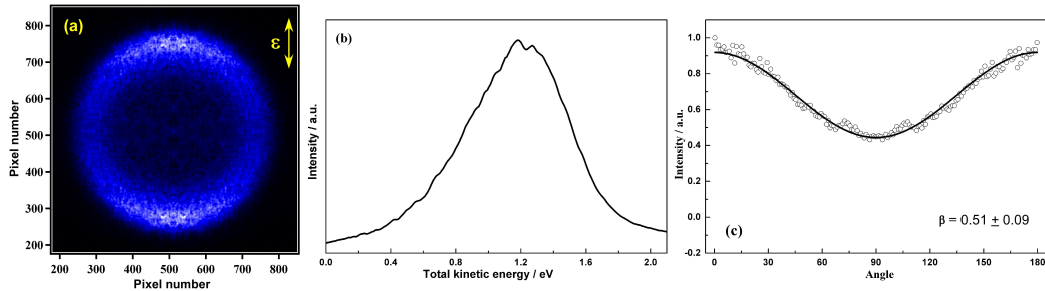


FIG. 4. TPEPICO time-sliced velocity images (a) of CF_3^+ fragment ions, the corresponding total KERD (b) and angular distributions (c) in dissociation of $\text{CF}_4^+(\text{B}^2\text{E})$ ions at 18.48 eV.

C. Dissociation mechanism of CF_4^+

As shown in the schematic F-loss potential energy curves of CF_4^+ (FIG. 5), a shallow minimum ($\text{CF}_3^+ \dots \text{F}$ complex) on potential energy surface of X^2T_1 ionic state along the C-F bond coordinate was suggested.⁸⁻¹¹ Therefore $\text{CF}_4^+(\text{X}^2\text{T}_1)$ ions will probably survive a few vibrational periods prior to complete dissociation. Especially in the Franck-Condon allowed lower energy region of X^2T_1 state, e.g. 15.98 eV or even less, the more notable binding interaction of the shallow well cause dissociation more adiabatically, in which the C-F bonds of CF_3^+ fragment are assumed to be infinitely rigid and hence much more excess energy is distributed in translation motion.

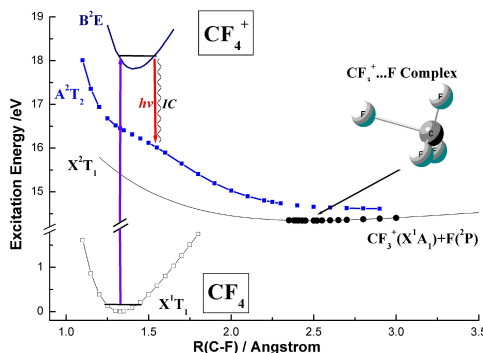


FIG. 5. Schematic F-loss potential energy curves of the low-lying electronic states of CF_4^+ . The molecular structure of $\text{CF}_3^+ \dots \text{F}$ complex is calculated at B3LYP/6-311G* level and shown as well.

For the A^2T_2 ionic state, the potential energy surface is very steep in the Franck-Condon region and no complex is found along the C-F bond rupture, so that nuclear force drives CF_4^+ ion to dissociate impulsively. Moreover, the measured anisotropic parameter β is 0.95 and larger than that of X^2T_1 state, indicating that dissociation of A^2T_2 state is faster indeed.

As the B^2E ionic state is adiabatically bound, its dissociation must occur following internal conversion to a lower unbound electronic state. Taking into account the Franck-Condon factor, the more favorable unbound lower electronic state is the A^2T_2 state.⁷

IV. Conclusion

Dissociative photoionization of CF_4 via the low-lying ionic electronic states, X^2T_1 , A^2T_2 and B^2E , has been investigated using TPEPICO velocity imaging. In the excitation energy range of 15.40-19.60 eV, three electronic states are observed in TPES. Only CF_3^+ fragment ions are observed and TPEPICO time-sliced velocity images of CF_3^+ fragment ions dissociated from specific internal energy selected CF_4^+ ions are recorded at 15.98, 16.38, 17.54 and 18.48 eV respectively. Both kinetic energy released distribution and angular distribution in dissociation of CF_4^+ ions have been obtained subsequently. For all the electronic states, X^2T_1 , A^2T_2 and B^2E , the images of CF_3^+ fragments exhibit a parallel distribution along the polarization vector of photon. With the aid of F-loss potential energy curves, dissociation mechanisms of CF_4^+ ions in these electronic states have been proposed.

References

- [1] C. R. Brundle, M. B. Robin, and H. Basch, *Journal of Chemical Physics*, 53, 2196-2213, (1970).
- [2] X. F. Tang, X. G. Zhou, M. L. Niu, S. L. Liu, et al., *Review of Scientific Instruments*, 80, 113101, (2009).
- [3] J. C. Creasey, H. M. Jones, D. M. Smith, R. P. Tuckett, et al., *Chemical Physics*, 174, 441-452, (1993).
- [4] A. J. Yench, A. Hopkirk, A. Hiraya, G. Dujardin, et al., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 70, 29-37, (1994).
- [5] B. Brehm, R. Frey, A. Kustler, and J. H. D. Eland, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 13, 251-260, (1974).
- [6] I. G. Simm, C. J. Danby, J. H. D. Eland, and P. I. Mansell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 72, 426-434, (1976).
- [7] I. Powis, *Mol. Phys.*, 39, 311-327, (1980).
- [8] R. A. Bearda, and J. J. C. Mulder, *Chemical Physics*, 128, 479-487, (1988).
- [9] R. A. Bearda, H. R. R. Wiersinga, J. F. M. Aarts, and J. J. C. Mulder, *Chemical Physics*, 137, 157-164, (1989).
- [10] H. Tachikawa, *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, 33, 2367-2376, (2000).
- [11] J. M. G. de la Vega, and E. San Fabian, *Chemical Physics*, 151, 335-342, (1991).
- [12] H. A. Van Sprang, and H. H. Brongersma, *Chemical Physics*, 35, 51-61, (1978).

环己烯的同步辐射光电离研究

陈军, 储根柏, 曹茂启, 李玉全, 宋艳林, 单晓斌, 刘付轶*, 盛六四*

(国家同步辐射实验室 安徽 合肥 230029)

摘要: 利用同步辐射光电离质谱在 8.0-15.5 eV 能量范围内, 在超声冷却条件下研究了环己烯的光电离, 通过测量各离子的光电离效率曲线, 得到了环己烯的电离能为 8.96 ± 0.02 eV, 解离主要碎片离子 $C_6H_9^+$, $C_6H_7^+$, $C_5H_7^+$, $C_5H_5^+$, $C_4H_6^+$, $C_4H_5^+$, $C_3H_5^+$ 和 $C_3H_3^+$ 等的出现势分别为 10.65, 11.25, 10.28, 12.65, 10.95, 13.25, 12.83 和 13.42 eV。同时利用 DFT 理论和 6-31g(d) 基组优化了产物离子构型, 并使用 G3B3 方法计算了母体离子及碎片离子的能量, 根据实验和理论的结果, 分析了可能的解离通道。

关键词: 环己烯, 光电离, 离子出现势, 电离能

引言:

烯烃化合物是由人类生产和生活以及自然界排放产生的一类重要烃类化合物, 由于具有不饱和的双键, 所以化学性质活泼。在大气中烯烃可以和 OH 自由基, NO_3 自由基以及 O_3 发生化学反应^[1], 其中部分饱和蒸气压低的氧化产物可以发生凝聚, 或者吸附在大气中已存在的颗粒中, 经过一系列的演变过程产生二次有机气溶胶, 进而对环境, 气候及人类健康等产生诸多影响^[2-3]。因此, 近年来, 国际上有关气溶胶的形成机理研究备受关注。但是气溶胶的成分复杂, 现有的分析技术很难全面鉴定出单萜类等复杂气溶胶前体物的氧化产物, 从而阻碍了人们对气溶胶产生机理的认识。近年来, 鉴于环己烯在结构上与一些单萜类化合物较为相似, 而且产生气溶胶的成分相对容易鉴别, 因此, 提出使用环己烯作为单萜类化合物的替代物来研究气溶胶的产生机理^[4-6]。

另外, 环己烯是研究狄尔斯-阿尔德反应的经典体系, 环己烯离子的解离及其逆过程 1,3-丁二烯离子和乙烯的加成均有报道。但是, 已有的研究主要针对环己烯的脱 CH_3 和脱 C_2H_4 过程, 对环己烯解离产生的其它离子的出现势和离子的结构尚有争议, 具体的解离路径也尚不清楚^[7-8]。本研究采用同步辐射光电离结合理论计算, 测定了环己烯的电离能和碎片离子的出现势, 优化了碎片离子的结构, 分析了可能的解离通道, 为利用同步辐射在线检测环己烯产生气溶胶产物提供了依据。

实验:

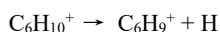
该实验是在国家同步辐射实验室原子分子物理实验线站下完成的, 具体的实验装置已有描述。实验过程中采用氦气作为载气, 利用氩气作为滤波气体, 除去高次谐波的影响。环己烯利用鼓泡法通入直径为 70 μm 的喷嘴形成超声分子束, 再经过 skimmer 进入到电离室。实验过程中电离室的真空度保持在 10^{-3} pa 左右。经过同步辐射光电离产生的离子, 采用飞行时间质谱采集信号。

样品: 环己烯 (99.0%) 购自 TCI 公司, 使用之前未做进一步纯化处理。

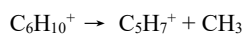
结果与讨论:

图 1 为 15.5 eV 下环己烯的光电离质谱, 离子强度较大的分别是 $C_6H_{10}^+$, $C_6H_9^+$, $C_6H_7^+$, $C_5H_7^+$, $C_5H_5^+$, $C_4H_6^+$, $C_4H_5^+$, $C_3H_5^+$ 和 $C_3H_3^+$, 其中 $C_5H_7^+$ 的强度最大。图中未见质量数比环己烯同位素 m/z 83 更大的离子, 因此, 所有观测到的离子均来自于环己烯母体离子 $C_6H_{10}^+$ 的解离。母体离子由 G3B3 计算的电离能为 8.99 eV, 与实验值 8.96 eV 符合得较好。 $C_6H_9^+$, $C_5H_7^+$, $C_4H_6^+$, $C_3H_5^+$ 和 $C_3H_3^+$ 等离子的产生通道简要讨论如下。

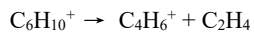
$C_6H_9^+$ 是由环己烯脱氢形成的, 理论上的脱氢位置有三种, 经过计算, 脱去双键邻位氢的能量, 双键间位氢的能量和双键氢的能量分别为 10.70, 11.47 eV 和 11.97 eV, 而实验测得的值为 10.65 eV, 因此, 可以确定, C_6H_9 是脱去邻位氢而形成的。



研究表明 $C_5H_7^+$ 离子主要是经六元环内的一系列氢转移, 然后脱去甲基形成的, 直接开环再经过 H 转移的路径经过计算能量过大, 可以确定是不可能的。



计算及实验表明 C_4H_6^+ 结构为顺式的 1, 3-丁二烯离子, 经由逆狄尔斯-阿尔德反应或环己烯的开环重排脱去乙烯产生。



C_3H_3^+ 的产生是由环己烯脱去 C_2H_4 之后, C_4H_6^+ 离子经过 H 转移重排, 然后脱去甲基形成的。

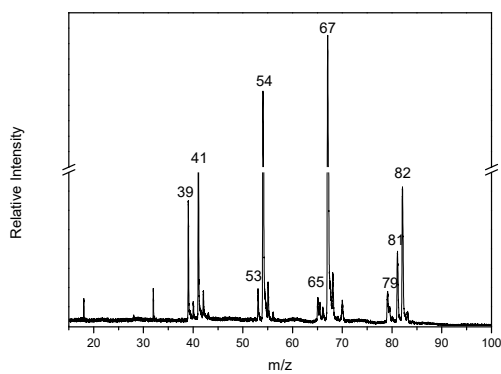
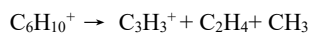


图 1. 环己烯的光电离质谱

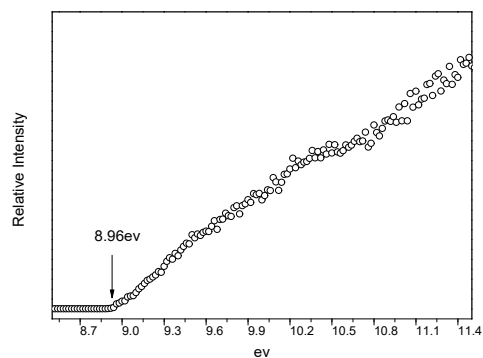


图 2. $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$ 光电离效率曲线

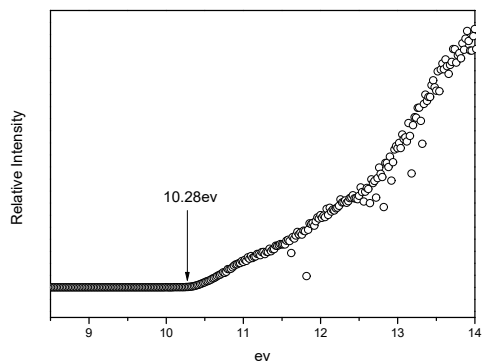


图 3. C_5H_7^+ 光电离效率曲线

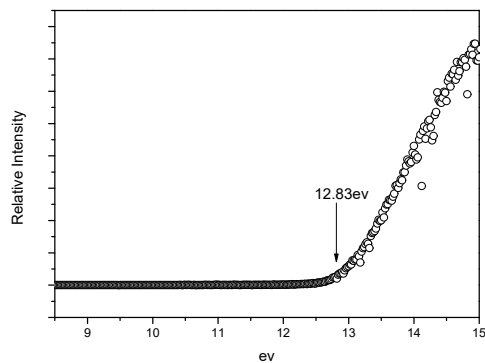


图 4. C_3H_5^+ 光电离效率曲线

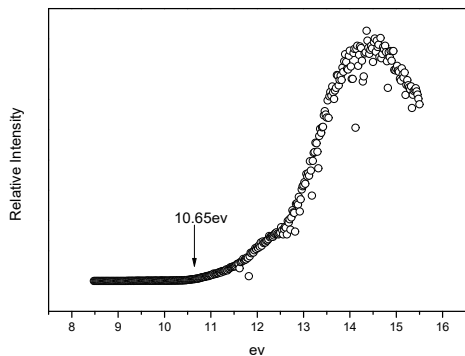


图 5. C_6H_9^+ 光电离效率曲线

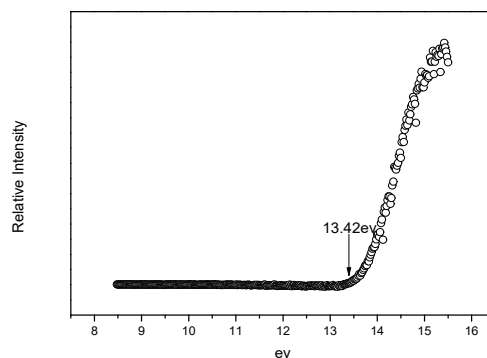
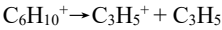


图 6. C_3H_3^+ 光电离效率曲线

早先的研究推测 $C_3H_5^+$ 可能为烯丙基正离子或是脱去一个氢的环丙烷正离子, 利用 b3lyp/6-31g(d) 优化发现环丙烷正离子是一种不稳定的结构, 具有一个虚频, 可以无势垒的转化为烯丙基正离子。同时, 实验测定的离子出现势 12.83eV 与 G3B3 理论计算的实验值 12.90eV 很好地符合, 因此, 可以确定该离子确实是具有共轭结构的烯丙基正离子, 产生通道包括科普重排和一系列的氢转移。



其它离子的结构和可能得解离通道详见图 7。

Possible Ions	IE or AE	IE or AE		IE or AE	Dissociation	
	(experimental)	(theory)	(literature)	energy	energy	dissociation
	(eV)	(eV)	(eV)	(experimental) (eV)	(theory) (eV)	channels
$C_6H_{10}^+$	8.96±0.02	8.99	8.94±0.02	—	—	$C_6H_{10}^+$
$C_6H_9^+$	10.65±0.02	10.70	10.62±0.07	1.69±0.04	1.71	$C_6H_9^+ + H$
$C_6H_7^+$	11.25±0.02	11.16	12.13±0.10	2.29±0.04	2.17	$C_6H_7^+ + H + H_2$
$C_5H_7^+$	10.28±0.02	10.20	10.18±0.12	1.32±0.04	1.21	$C_5H_7^+ + CH_3$
$C_5H_5^+$	12.65±0.02	12.78	13.57±0.11	3.69±0.04	3.79	$C_5H_5^+ + CH_3 + H_2$
$C_4H_6^+$	10.95±0.02	10.89	10.67±0.11	1.99±0.04	1.90	$C_4H_6^+ + C_2H_4$
$C_4H_5^+$	13.25±0.02		13.37	13.31±0.15	1.32±0.04	4.38
$C_4H_5^+ + C_2H_4 + H$						
$C_3H_5^+$	12.83±0.02	12.90	12.12±0.12	3.87±0.04	3.91	$C_3H_5^+ + C_3H_5$
$C_3H_3^+$	13.42±0.02		13.54	13.45±0.18	4.46±0.04	4.55
$C_3H_3^+ + C_2H_4 + CH_3$						

图 7. 环己烯的电离能, 碎片离子出现势和解离能的实验值, 理论值及文献值

结论:

利用同步辐射光电离技术精确测定了环己烯的电离能及碎片离子的出现势, 采用密度泛函理论优化了主要产物离子的构型, 利用 G3B3 方法精确计算了各离子的能量, 讨论了产物离子的形成通道, 确定了相应的中间体和过渡态的结构和能量。为利用同步辐射光电离方法鉴定类似环己烯结构的萜类前体物生成二次有机气溶胶产物和分析生成机理提供了重要的依据。

参考文献

[1] S.M. Aschmann, E.C. Tuazon, J. Arey, R. Atkinson, The Journal of physical Chemistry A, 107 (2003) 2247-2255.

[2] M. Kalberer, J. Yu, D.R. Cocker, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Environmental science & technology, 34 (2000) 4894-4901.

[3] M.D. Keywood, J.H. Kroll, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Environmental science & technology, 38 (2004) 3343-3350.

[4] P.J. Derrick, A.M. Falick, A.L. Burlingame, Journal of the American Chemical Society, 94 (1972) 6794-6802.

[5] G. Bouchoux, J.-Y. Salpin, M. Yáñez, The Journal of physical Chemistry A, 108 (2004) 9853-9862.

[6] J.F. Hamilton, A.C. Lewis, J.C. Reynolds, L.J. Carpenter, A. Lubben, Atmospheric Chemistry and Physics, 6 (2006) 4973-4984.

- [7] B.D. Michael, E.J. Hart, The Journal of Chemical Physics, 74 (1970) 2878-2884.
- [8] G.Y. Stokes, A.M. Buchbinder, J.M. Gibbs-Davis, K.A. Scheidt, F.M. Geiger, The journal of physical chemistry. A, 112 (2008) 11688-11698.

Vacuum-Ultraviolet (VUV) photoionization of cyclohexene

Jun Chen, Genbai Chu, Xiaobin Shan, Maoqi Cao, Yuquan, Li, Fuyi Liu*, Liusi Sheng*
(National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei, 230029)

Abstract

The photoionization and photodissociation of cyclohexene were investigated under supersonic molecular beam conditions by using vacuum ultraviolet radiation coupled with a reflectron time-of-flight mass spectrometer. The adiabatic ionization energy of cyclohexene and appearance energies of its fragment ions $C_6H_9^+$, $C_6H_7^+$, $C_5H_7^+$, $C_5H_5^+$, $C_4H_6^+$, $C_4H_5^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_3^+$ were determined to be 8.96, 10.65, 11.25, 10.28, 12.65, 10.95, 13.25, 12.83 and 13.42 eV, respectively. By using Gaussian 09 program and G3B3 method, the ionization energy (IE) of C_6H_{10} , the appearance energies (AEs) of the fragment ions and the dissociation energies were calculated and compared to the experimental results. Several possible dissociation channels were proposed, transition states and intermediates were also determined.

Key words: photoionization, cyclohexene, photoionization energy, appearance potential of ions

Email: Lssheng@ustc.edu.cn Fyliu@ustc.edu.cn

Conformation-specific dissociative photoionization of oxalyl chloride in gas phase

Genbai Chu, Jun Chen, Fuyi Liu, Xiaobin Shan, Juguang Han, Liusi Sheng

National Synchrotron Radiation Laboratory, School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230029, People's of Republic of China

Abstract: The photoionization and photodissociation of oxalyl chloride have been studied by synchrotron vacuum ultraviolet (VUV) photoionization mass spectrometry. Ionization energy of $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ (10.91 ± 0.05 eV) and appearance energies (AEs) for fragment ions CCl_2O^+ , C_2ClO_2^+ , CClO^+ , C_2O_2^+ , CO_2^+ , and Cl^+ from $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ have been measured from the photoionization efficiency (PIE) spectra. In addition, three conformers of $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+$ ion, namely *trans*-, *gauche*- and *cis*-conformer are investigated by using CBS-QB3 and W1u methods, which suggest that the existence of the *cis*-conformation parent ion $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+$ is consistent with the second onset at 11.6 eV in the experimental PIE curve and the associated calculations. The formation channels of fragment ions near the ionization thresholds are discussed by aids of CBS-QB3 and W1u calculated results. The dominant fragment ion CClO^+ is mainly originated from direct cleavage of the elongated C–C bond in the *trans*-conformer parent ion after ionization.

Introduction : Oxalyl chloride's most stable structure is a *trans*-planar geometry that can be converted to *gauche* or *cis* form by torsion of the C–C single bond [1]. The conformational study of oxalyl chloride has been the subject of extensive experimental [2] and theoretical investigations [3], and we can expect a considerable presence of the *gauche*- and *cis*-conformer species on the basis of the vibrational spectroscopy work and electron diffraction results. Even though there are large barriers for *gauche-trans* (0.048 eV) and *cis-trans* (0.101 eV) inter-conversion [4], the conformer population may be frozen in a non-equilibrium proportion due to the rapid collisional relaxation processes in the supersonic jet expansion [10], leading to more than one conformer in the neutral ground state. Therefore, one might anticipate conformation-specific pathways in the photoionization of the oxalyl chloride [5].

Experimental section and theoretical calculation: The gas phase oxalyl chloride was carried by bubbling Ne under the pressure around 1.5 atm and was introduced from the molecular beam chamber into the ionization chamber using a nozzle with 70 μm orifice and through a skimmer (1 mm ID). The skimmed molecular beam, interrogated in the ionization region, was photoionized by monochromatized VUV synchrotron radiation from the undulator and then detected by a homemade reflected time-of-flight (RTOF) mass spectrometer. The typical step size for the PIE scans was 20 meV

and the data collection time was 20 s. Ionization energy (IE) and appearance energies were determined by linear extrapolation of the photoionization efficiency curves near the threshold. The high level *ab initio* methods employed in this work were the CBS-QB3 and W1u procedures. All the computations involved in this work by using Gaussian09 [29] suite of programs were carried out on the supercomputing center of USTC, Hefei, China.

Results and discussion: The photoionization mass spectra of oxalyl chloride at the photon energies of 11.4, 16, and 21 eV are displayed. The mass peaks at $m/e = 126$, 128, and 130 are the parent ion $C_2Cl_2O_2^+$, the other peaks correspond to the fragment ions CCl_2O^+ , $C_2ClO_2^+$, $CClO^+$, $C_2O_2^+$, CO_2^+ , Cl^+ , and CO^+ , respectively. The IE of the neutral $C_2Cl_2O_2$ and appearance energies of fragment ions CCl_2O^+ , $C_2ClO_2^+$, $CClO^+$, $C_2O_2^+$, CO_2^+ and Cl^+ are determined to be 10.91 ± 0.05 , 11.26 ± 0.05 , 11.21 ± 0.05 , 11.15 ± 0.05 , 15.40 ± 0.10 , 14.80 ± 0.20 , and 16.65 ± 0.10 eV, respectively. The AE value of ion CO_2^+ is measured to be 14.80 ± 0.20 eV from the PIE spectrum.

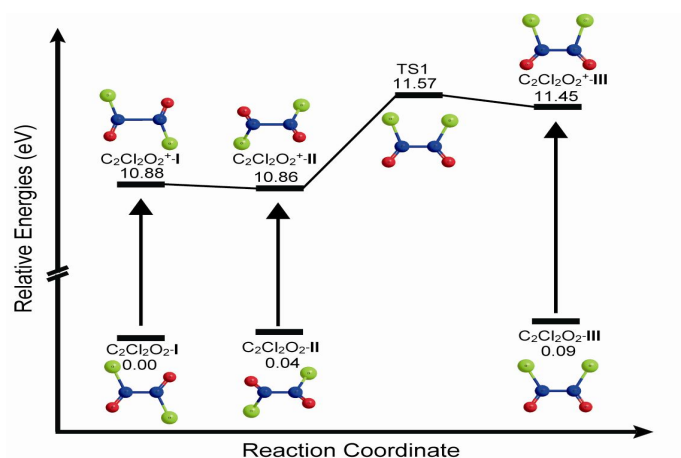
Table 1: The Exp. and Theo. IEs/AEs (eV), $\Delta_f H^0_{\text{gas}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) of three conformers of $C_2Cl_2O_2$

Species	Exp. Values (eV)	AE	IE/AE (eV)		Ref. values (eV)	$\Delta_f H^0_{\text{gas}}$ (kJ/mol)	Note
$C_2Cl_2O_2$			0.00	0.00		-335.8	-I
			0.03	0.04			-II
			0.09	0.09			-III
$C_2Cl_2O_2^+$	10.91 ± 0.05		10.79	10.88	10.91	716.9	-I
			10.76	10.85	10.82		-II
			11.45	11.48			-III
CCl_2O^+	11.26 ± 0.05		11.53	11.57			CO
$C_2ClO_2^+$	11.21 ± 0.05		11.86	11.81		624.5	Cl
$CClO^+$	11.15 ± 0.05		11.28	11.29	11.5	761.8	CClO
			11.61	11.59			Cl + CO
$C_2O_2^+$	15.40 ± 0.10		15.50	15.35	15.70	916.5	2Cl
CO_2^+	14.80 ± 0.20		15.43	15.50			CCl_2
Cl^+	16.65 ± 0.10		16.25	16.21		1373	CClO +
							CO
CO^+			17.38	17.26		1238	CClO + Cl
CClO						-21.8	

The calculated IE values of $C_2Cl_2O_2$ -**I**, **-II**, and **-III** correspond to respective 10.79/10.88, 10.76/10.86, and 11.45/11.48 eV by using CBS-QB3/W1u methods. The $C_2Cl_2O_2$ -**I** and **-II** are slightly lower than the experimental value. Indeed, both the CBS-QB3 and W1u calculated results reveal obviously that $C_2Cl_2O_2^+$ -**I** and $C_2Cl_2O_2^+$ -**II** have nearly the same ionization energy while $C_2Cl_2O_2^+$ -**III** is relatively higher ionization energy, implying that both isomers **I** and **II** should appear indiscriminately at the first onset in the PIE spectrum of the parent ion. Specifically, the second onset at 11.6 ± 0.2 eV in Fig. 2(a), different from the photoelectron spectral work [2] at this range, is well related to the ionization energy of 11.48 eV for $C_2Cl_2O_2^+$ -**III** by W1u method. Notwithstanding, the inter-conversion between

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{-I}$ and $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{-II}$ proceeds via rotating along C-C bond with a little energy. Furthermore, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{-II}$ can transform to $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{-III}$ via transition state TS1, which has an energy barrier of 0.71 eV above the $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{-II}$, as shown in Scheme 1. On the basis of the above argument, it seems that the appearance of $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{-III}$ does not arise from direct ionization of $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{-III}$ but is formed via the conformational transition from $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{-II}$ with the AE of 11.53 eV. These findings agree well with the second onset of 11.6 eV in the PIE spectrum of the parent ion in this work.

Scheme 1: CBS-QB3 potential energy surface for the transformation of conformers of parent ions **I**, **II** and **III**



The $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+$ ion probably undergoes direct cleavage of a C–C single bond to form $\text{CClO}^+ + \text{CClO}$, eq (1).



The main channel $\text{CClO}^+ + \text{CClO}$ proceeds via direct cleavage of the C–C single bond, where the single C–C bond elongated from 1.56 Å in both $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{-I}$ and -II to 2.14 and 1.84 Å after ionization in $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{-I}$ and -II , respectively, in favor of this argument. The HOMO of neutral $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{-I}$ had significant bonding interaction between the orbitals of the two carbon atoms, and that the C–C bond had been elongated considerably upon ionization.

The C_2ClO_2^+ formed through the loss of one chlorine atom, eq (3), and the ion C_2O_2^+ is established from dissociation of C_2ClO_2^+ .



The CO_2^+ from the dissociation of parent ion proceeds via O atom migration from parent ion-**II**, with products of CCl_2 or $\text{CCl} + \text{Cl}$, through either eq (5)



The fragment ion CCl_2O^+ is mainly from *gauche*-conformer the transformation since a lengthened C–C bond ruptures more easily after ionization.



Despite of the shortest distance in *cis*-conformer, *gauche*-conformer should be responsible for the transformation since a lengthened C–C bond ruptures more easily after ionization.

Conclusion: We have carried out a study on the photoionization and photo-dissociation of oxalyl chloride by VUV synchrotron radiation. The photoionization mass spectra and the PIE spectra of parent ion $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2^+$ and fragment ions Cl_2CO^+ , C_2ClO_2^+ , CClO^+ , C_2O_2^+ , and Cl^+ are reported, corresponding to 10.91 ± 0.05 , 11.26 ± 0.05 , 11.21 ± 0.05 , 11.15 ± 0.05 , 15.40 ± 0.10 , and 16.65 ± 0.10 eV, respectively. Three different structures of ionized parent molecules have been established to explain the ionization of oxalyl chloride. In addition, the dissociative photoionization channels have been revealed that the dominant channel of $\text{CClO}^+ + \text{CClO}$ originates from the dissociation of the *trans* conformer of the parent ion. Other channels, including $\text{C}_2\text{ClO}_2^+ + \text{Cl}$, $\text{C}_2\text{O}_2^+ + 2\text{Cl}$, $\text{CO}_2^+ + \text{CCl}_2$ and $\text{CCl}_2\text{O}^+ + \text{CO}$ are also established near the threshold energies and a good agreement with experimental measurements is reached.

References

- [1] M. L. Senent, J. Mol. Struct. 406 (1997) 51.
- [2] S. G. Oliva and A. T. Labbe, Chem. Phys. Lett. 383 (2004) 435.
- [3] D. D. Danielson, L. Hedberg, K. Hedberg, K. Hagen and M. Traetteberg, J. Phys. Chem. 99 (1995) 9374.
- [4] J. Koperski and E. S. Fry, J. Phys. B. -at Mol. Opt. 39 (2006) s1125.
- [5] S. T. Park, S. K. Kim and M. S. Kim. Nature. 415 (2002) 306.

Positive and Negative Photoion Spectroscopy Study of C_2Cl_4

Genbai Chu, Jun Chen, Fuyi Liu, Xiaobin Shan, Liusi Sheng, Shanxi Tian

National Synchrotron Radiation Laboratory, School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, People's Republic of China

Abstract Photoionization and photodissociation of tetrachloroethylene are investigated with the positive and negative photoion mass spectrometry in the photon energy range of 8 – 22 eV. Ionization energy (9.33 ± 0.05 eV) of tetrachloroethylene and appearance energies of fragment ions $C_2Cl_3^+$, $C_2Cl_2^+$, CCl_2^+ , C_2Cl^+ and CCl^+ have been determined from the photoionization efficiency (PIE) curves. In addition, the spectral structure assigned as a vibrational progression (ν_2) at 13.48 eV is observed in the PIE curve of the parent cation. The preferred dissociation pathways near the threshold energies are proposed according to the present theoretical calculations (W1u) and the relative branch ratio computation. On the other hand, the negative ions $^{35}Cl^-$ and $^{37}Cl^-$ produced in the minor ion-pair dissociation channel are observed within the energy range. The dissociation pathways potentially related to the multi-body ion-pair dissociations are discussed with the help of the thermochemistry data obtained from the PIE spectra.

Introduction On the basis of tunable synchrotron radiation vacuum ultraviolet (SR VUV), ion-pair decay dynamic is an effective method to investigate the structures of various molecules, especially halogen-containing ones [1]. The ion-pair anion efficiency spectrum (IPAES) exhibits discrete structures that can be assigned with valence-valence or valence-Rydberg transition coupled strongly with ion-pair continua. Chloethylenes, primarily C_2Cl_4 and C_2HCl_3 , are emitted worldwide in extremely large quantities into the environment and then photodecomposed to highly toxic species such as phosgene and chloroacetyl chlorides [2]. C_2Cl_4 is used extensively as a dry-cleaning solvent and a degreasing agent, which has many adverse effects on public and human health [3]. Up to now, little effort has been made to study the photoionization or photodissociation behaviour of the unimolecular dissociation on negative or positive ions of tetrachloroethylene.

Experimental techniques and theoretical calculations Briefly, in positive-ion mode, the tetrachloroethylene sample was carried by bubbling Ne under the pressure around 1.5 atm and was introduced into the ionization chamber using a nozzle with 70 μm orifice and a skimmer (1 mm ID). In the negative-ion mode, a diffuse molecular beam was introduced with a stainless steel tube (0.5 mm diameter) using vapour pressure without carrying gas. The molecular beam was photoionized by tunable monochromatized synchrotron undulator VUV radiation after interrogating in the ionization region. The typical step size and the accumulation time for the positive ions scans was 20 meV and 50 s, respectively, while 30 meV and 50 s for the negative ions. The high level composite method employed in this work was

the Wlu procedure [4]. All the computations involved in this work were carried on the supercomputer centre of USTC, Hefei, China, using Gaussian09 suite of programs. To access the ion-pair dissociation channel, for example the molecule AB [$AB + h\nu \rightarrow A^+ + B^-$], its energetic threshold E_t for anion B was determined by

$$E_t(B^-) = D_0(A^+-B) + IP_a(AB) - EA(B) \quad (1)$$

where $D_0(A^+-B)$ was the dissociation energy, $IP_a(AB)$ was the molecular ionization threshold and $EA(B)$ was the EA value of atomic B. The experimental $EA(Cl)$ value of 3.6144 eV [28] was used to estimate the E_t values in eq. (1).

Results and discussion The major peaks at $m/z = 164, 129, 94, 82, 59$ and 47 series correspond to $C_2Cl_4^+$, $C_2Cl_3^+$, $C_2Cl_2^+$, CCl_2^+ , C_2Cl^+ and CCl^+ ions, respectively. The ionization energy (IE) of tetrachloroethylene and appearance energies (AEs) of fragment ions are determined to be 9.33 ± 0.05 , 12.62 ± 0.05 , 14.97 ± 0.05 , 14.51 ± 0.10 , 20.48 ± 0.10 and 17.90 ± 0.10 eV measured from the onset in the photoionization efficiency curves.

Table 1. Dissociation channels, experimental AEs, total energies E_0 and ionization energies

Species	Dissociation channels	AE_{exp} (eV)	Cal. Values (Wlu)	
			E_0 (hartree)	IE/AE (eV)
C_2Cl_4			-1922.167117	
$C_2Cl_4^+$	$C_2Cl_4^+$	9.33 ± 0.05	-1921.825021	9.31
$C_2Cl_3^+$	$C_2Cl_3^+ + Cl$	12.62 ± 0.05	-1460.264238	12.80
$C_2Cl_2^+$	$C_2Cl_2^+ + Cl_2$	14.97 ± 0.05	-998.662944	14.93
ClC_2Cl^+	$ClC_2Cl^+ + 2Cl$		-998.742731	15.23
C_2Cl^+	$C_2Cl^+ + 3Cl$	20.48 ± 0.10	-537.115569	20.54
CCl_2^+	$CCl_2^+ + CCl_2$	14.51 ± 0.10	-960.650741	14.27
CCl^+	$CCl^+ + CCl_2 + Cl$	17.90 ± 0.10	-499.110902	17.21
CCl_2			-960.991808	
CCl			-499.436107	
Cl_2			-922.955566	
Cl			-461.431905	

The Y-shaped structure of $C_2Cl_3^+$ ion is formed by abstracting one chlorine atom from the parent $C_2Cl_4^+$ ion. Both dissociation channels $C_2Cl_2^+ + Cl_2$ and $ClC_2Cl^+ + 2Cl$ with theoretical AE values close to the experimental result need to be further confirmed. The branch ratio of $C_2Cl_2^+$ ion as well as $C_2Cl_3^+$ ion increases slowly in the energy range of 15.0 - 16.5 eV, indicating the possible dissociation channel ($C_2Cl_2^+ + Cl_2$) from the parent ions in this range. However, the decrease of $C_2Cl_3^+$ ion in the range of 16.5 - 18.0 eV, comparing to the rapid increase of $C_2Cl_2^+$ ion, suggests that $C_2Cl_2^+$ ion is mainly generated from the Cl loss of $C_2Cl_3^+$ ion at this range. It is clear that C-Cl bond of $1.56 \text{ \AA}$ in C_2Cl^+ is more possible to originate from ClC_2Cl^+ with shorter C-Cl bond than $1.66 \text{ \AA}$ in $C_2Cl_2^+$.

Ionic states $\tilde{X}$ (9.65 eV), $\tilde{A}$ (11.51 eV), $\tilde{B}$ (11.98 eV), $\tilde{G}$ (13.46 eV) and $\tilde{I}$ (15.09 eV) are visible in the PIE spectrum, in close agreement with the TPES [19] results. However, ionic states $\tilde{C} \sim$

$\tilde{F}$ couldn't be discernible at present condition while OVGF calculations give out the adjacent results of 12.18, 12.34, 12.48 and 12.62 eV, respectively. The ionic state $\tilde{H}$ is concealed by the rapid increase of dissociation to $C_2Cl_3^+$ ion, that could be validated in Fig. 4. The photoelectron bands between 11 and 14 eV have been assigned to electron emission from essentially non-bonding Cl atomic orbitals [31], while only the highest energy $n(Cl)$ band (13.46 eV) showed the experimental evidence for vibrational excitation (symmetric C-Cl stretching, ν_2).

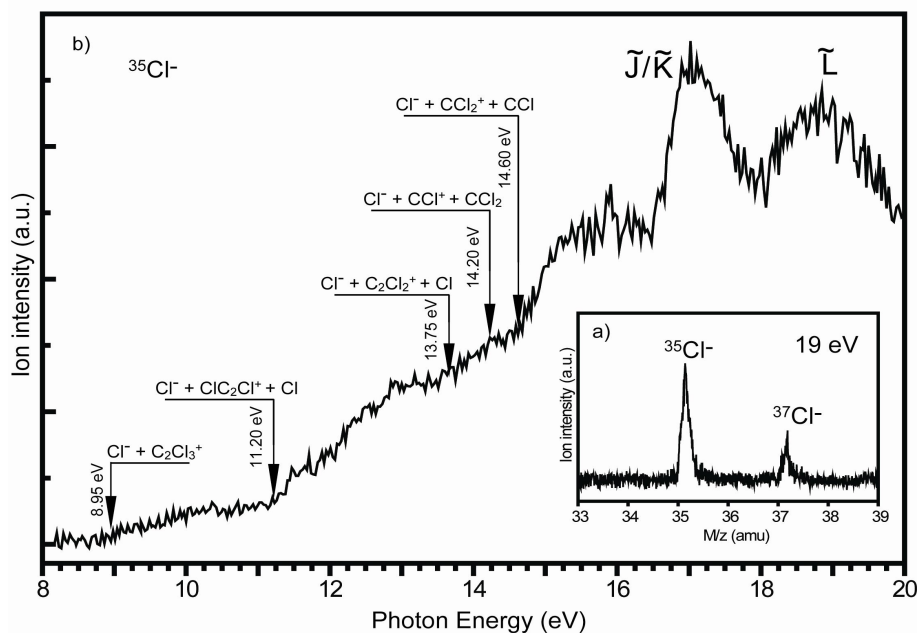


Figure 1. The ion-pair anion efficiency spectra of Cl^- from tetrachloroethylene at the photon energy range of 8 - 20 eV with negative ion mass spectrum at photon energy of 19 eV.

The energetic threshold to produce Cl^- is estimated to be as low as 9.01 eV [$C_2Cl_4 + h\nu \rightarrow Cl^- + C_2Cl_3^+$]. Meanwhile, the second prominent onset of the IPAES located at the energy of 11.20 eV, is in excellent agreement with the threshold of ion-pair dissociation channel $C_2Cl_4 + h\nu \rightarrow Cl^- + ClC_2Cl^+ + Cl$ (11.21 eV). With the increase of photon energy, more multi-body fragmentation channels may be involved in the ion-pair dissociations shown in Table 2. $C_2Cl_4 + h\nu \rightarrow Cl^- + C_2Cl_2^+ + Cl$ (13.90 eV), $C_2Cl_4 + h\nu \rightarrow Cl^- + CCl^+ + CCl_2$ (14.18 eV), $C_2Cl_4 + h\nu \rightarrow Cl^- + CCl_2^+ + CCl$ (14.72 eV), are also well corresponded to the onset of curve. The values of 16.90 and 18.80 eV for respective ionic states $\tilde{J}/\tilde{K}$ and $\tilde{L}$ from the IPAES are slightly high shift from the vertical ionization potential values of 16.68 and 18.23 eV, which may resonantly couple with the valence-to-high Rydberg state transition converging to the respective ionic states. The dissociation channels are $C_2Cl_4 + h\nu \rightarrow Cl^- + C_2Cl^+ + 2Cl$ (16.87 eV) and $C_2Cl_4 + h\nu \rightarrow Cl^- + CCl^+ + CCl + Cl$ (18.34 eV).

The distinct band around 15.80 eV is resulted from the multi-body fragmentations and novel cascade dissociations. The ion-pair excited state Cl_2 ($D'2^3\Pi_g$), access through ion-pair dissociation Cl_2 ($D'2^3\Pi_g$)

→ $\text{Cl}^+ + \text{Cl}^-$, induced by the strong pulsed field used in the present TOF mass spectrometer [1]. The possible channels $\text{C}_2\text{Cl}_4 + h\nu \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{D}'2^3\Pi_g) + \text{C}_2\text{Cl}_2$ (11.75 eV), $\text{C}_2\text{Cl}_4 + h\nu \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{D}'2^3\Pi_g) + \text{C}_2\text{Cl} + \text{Cl}$ (13.69 eV), and $\text{C}_2\text{Cl}_4 + h\nu \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{D}'2^3\Pi_g) + \text{C}_2 + \text{Cl}_2$ (15.86 eV) can be accessed, where the threshold of the latter is extremely close to the band.

Conclusion Studies on the photodissociation of tetrachloroethylene in the photon energy range of 8 – 22 eV have acquired ionization energy (9.33 ± 0.05 eV) of tetrachloroethylene and appearance energies of fragment ions C_2Cl_3^+ , C_2Cl_2^+ , CCl_2^+ , C_2Cl^+ and CCl^+ , respectively. The preferred dissociation pathways of fragment ions near the threshold energies are also discussed. In addition, the PIE spectrum of the relatively stable parent cation shows that ionic states structure, with a vibrational progression (ν_2) at 13.48 eV related with the Cl lone-pair electron. The obtained ion-pair anion efficiency spectrum exhibits high-lying ionic states resonantly coupled with multi-body ion-pair dissociation. With the aid of the thermochemistry data from the references and the experimental results in this paper, detailed ion-pair pathways are discussed, indicating various formation channels of negative ion.

References

- [1] L. L. Chen, Y. F. Xu, Q. Feng, S. X. Tian, F. Y. Liu, X. B. Shan, and L. S. Sheng, *J. Phys. Chem. A.* **115**, 4248 (2011).
- [2] K. Chen, J. C. Mackie, E. M. Kennedy and B. Z. Dlugogorski, *Environ. Sci. Technol.* **45**, 554 (2011).
- [3] B. Conant, J. A. Cherry and R. W. Gillham, *J. Contam. Hydrol.* **73**, 249 (2004).
- [4] J. M. L. Martin and S. Parthiban, *Understanding Chemical Reactivity.* **22**, 32 (2005).

锂/聚(3-己基噻吩)界面电子结构和化学结构的光电子能谱研究

冯雪飞, 赵伟, 鞠焕鑫, 张亮, 张文华, 朱俊发*
中国科学技术大学国家同步辐射实验室

前言:

有机电致发光材料由于其轻、薄、柔性、带隙可调等优势而被广泛应用于大面积显示领域。共轭聚合物相对有机小分子具有稳定性较好的特点, 采用其作为发光层可进一步提高器件使用寿命。而对于聚合物发光二极管, 共轭聚合物本身电子结构和器件各功能层之间的界面相互作用是影响器件性能的主要因素。金属阴极的费米能级和聚合物最低未占有轨道(LUMO)之间的能级差决定了电子的注入势垒, 而电子注入势垒的高低是决定器件开启电压的关键因素, 直接影响效率。为了获得较高的器件效率, 通常采用低功函金属作为阴极, 但由于低功函金属化学活性较强, 界面较为复杂, 存在扩散、电荷传递、化学反应等多种效应。此外由于界面形成过程中电荷的重新分布而形成的界面偶极也是影响器件性能的重要因素之一。因此, 如何构建合理的金属/聚合物界面化学和电子结构模型是理解此界面对器件性能影响的关键。

由于界面电子结构和化学相互作用对器件性能有着重要的影响, 为得到较好的器件性能, 目前制备聚合物发光二极管器件广泛采用的是 Al/Ca, Al/LiF 复合电极等作为阴极。采用 Ca 电极是因为 Ca 具有较低的功函, 可以有效降低界面电子注入势垒。采用 Al/LiF 电极的原因尚无定论, 根据已有的研究主要为以下三个: (1) 界面化学反应导致 LiF 分解产生锂原子, 而锂为低功函金属; (2) 由于 LiF 的介电常数较大, 在界面处的偶极距较强, 从而降低了铝电极的表面势; (3) LiF 薄膜提高了电子从电极到发光层的隧穿效率。目前多数认同的为第一个原因, 但解离出的锂原子提高器件性能的原因尚不清楚。同时, 由于金属锂由于有着与 Ca 接近的低功函 (2.9 eV), 在有机光电器件如聚合物太阳能电池、聚合物发光二极管等方面有着较大的应用潜力。综上所述, 通过研究锂与共轭聚合物形成界面的过程来指导器件制备, 从而进一步提高器件性能是本研究的意义所在。

为了研究锂电极对器件性能的影响, 我们选取在聚合物发光二极管制备中常用的 P3HT 作为研究对象, 通过 X 射线光电子能谱(XPS)、真空紫外光电子能谱(UPS)、同步辐射光电子能谱(SRPES)对 Li/P3HT 的界面电子结构与化学相互作用进行了系统的研究。本工作成果发表在 *Organic Electronics* (*Organic Electronics*, 2012. **13**: p. 1060-1067)。

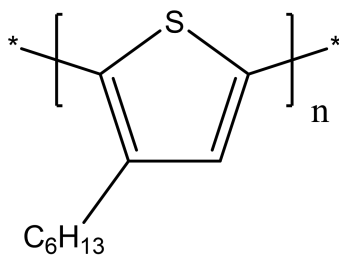


图 1. 共轭聚合物 (a) 聚(3-己基噻吩) (P3HT) 的化学结构式

结果与讨论:

如图 2 所示, 利用同步辐射光电子能谱能量可调的特点, 我们选择高于探测能级 100 eV 以内的光子能量来观测 P3HT 最表面 S 2p 和 Li 1s 随 Li 沉积量的变化。结果发现, 随着 Li 含量的逐渐增加, S 2p 逐渐向高结合能位移, 同时在低结合能端产生新峰。在反应过程中, Li 1s 保持在 Li^+ 离子的结合能位置, 表明 Li 与 P3HT 中噻吩环上的 S 原子发生反应, 生成 Li_2S 。这一结果与 Ca/P3HT 的界面形成过程相似, 说明 Li 与 P3HT 界面形成过程中, Li 的电子转移到 P3HT, 同时 Li 与 P3HT 之间存在较强的化学相互作用。

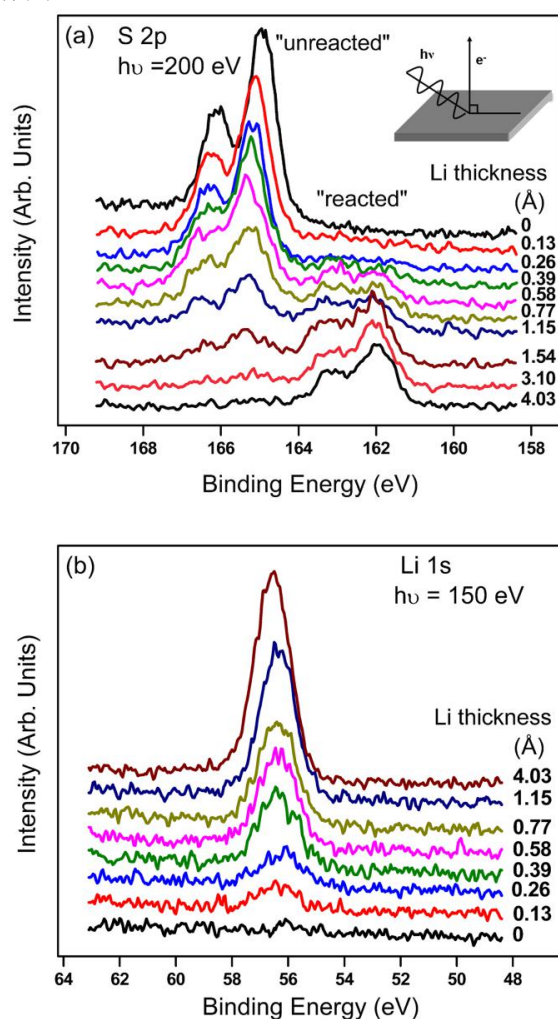


图 2. 分别利用 200 eV 和 150 eV 获得的 P3HT 中的 (a) S 2p 和 (b) Li 1s 随 Li 沉积量的变化的 SRPES 谱图。

利用 26 eV 光子能量获得的 Li/P3HT 界面价带变化展示在图 3 中。可以看出，随着 Li 的沉积，P3HT 的最高占有轨道 (HOMO) 向高结合能位移，同时不断展宽，说明 Li 的掺杂使得 P3HT 的价带电子态密度发生变化。此外，界面功函随着 Li 的增多也逐渐减小，最终达到近似体相 Li 的功函。值得注意的是，Li/P3HT 界面形成过程中没有发现在低功函金属/聚合物界面中常常出现的带隙态，因此利用 Li 作为电极有利于器件性能的提高。

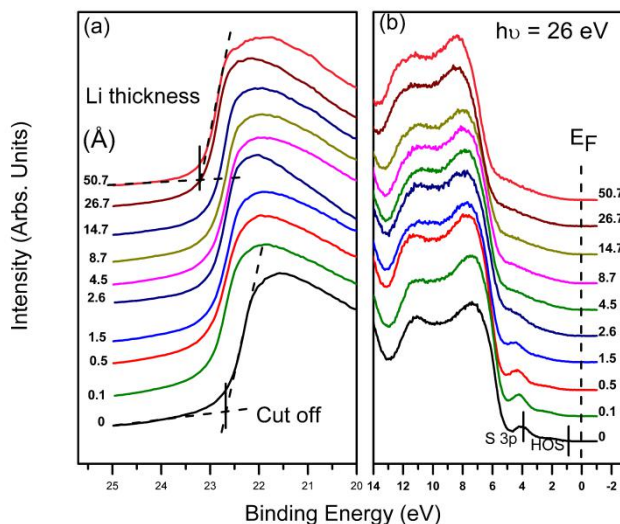


图 3. 随着 Li 沉积量的逐渐增加的 Li/P3HT 价带变化谱图。

随后，我们采用常规 XPS 对 Li/P3HT 界面的形成过程进行了研究。图 3 中 S 2p 的变化过程与 SRPES 的结果相似，再次验证了 Li 和 S 原子之间的强相互作用。同时，我们发现，与 Ca/P3HT 的界面形成过程不同，随着 Li 沉积量的增多，C 1s 在低结合能处出现新峰，说明 Li 与 C 原子之间的相互作用强于 Ca。此外，通过 S 2p 和 C 1s 向高结合能的位移量的计算，我们得出在 Li/P3HT 界面处，能带向下弯曲 0.52 eV，降低了界面电子注入势垒。

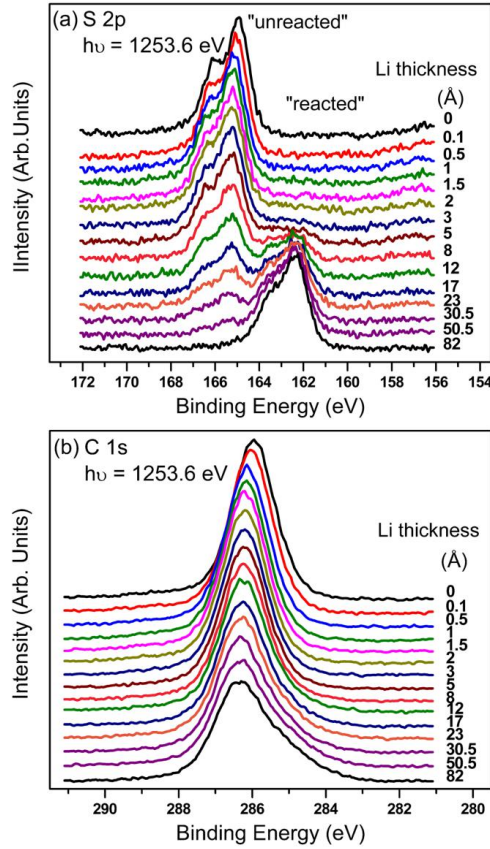


图 4. 利用 Mg K α 作为激发光源获得的 P3HT 中 (a) S 2p 和 (b) C 1s 随 Li 沉积量的 XPS 变化谱图。

通过 XPS 和 SRPES 的研究，我们得出以下结论：1. Li 不仅与 P3HT 中的 S 原子反应，也与共轭结构中的 C 原子有较强的相互作用；2. 由于能带弯曲，使用 Li 作为阴极可以使界面电子注入势垒降低 0.52 eV。3. 在 Li/P3HT 界面形成过程中没有发现带隙态的产生。综上所述，我们获得了 Li/P3HT 界面能级图（图 5）。

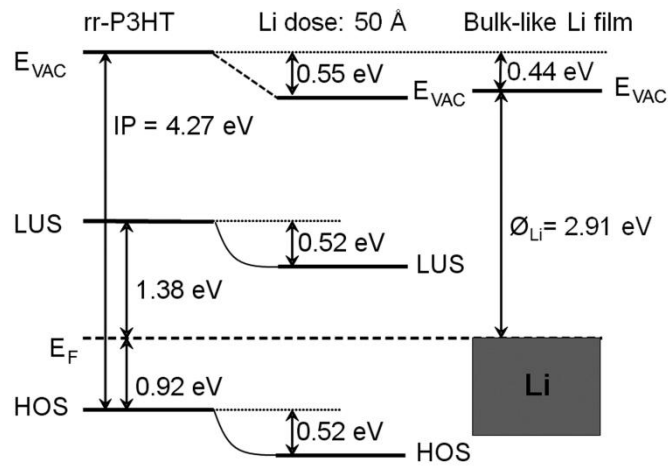


图 5. 综合 XPS 和 SRPES 数据获得的 Li/P3HT 界面能级示意图。

结论:

与过去 Ca/P3HT 的界面相比, 利用 Li 作为阴极可以与用 Ca 作为阴极降低相近的电子注入势垒。因此, 采用 Li 作为阴极也可以达到提高电子注入效率的作用。另一方面, 利用 Al/LiF 作为电极, 解离出的 Li 原子可以进一步降低界面电子注入势垒, 这为器件效率的提高做出了进一步的解释。

石墨烯与氧化石墨烯电子结构的软 X 射线谱学研究*

张亮 朱俊发¹⁾

中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

摘要

石墨烯 (graphene) 是一种由碳原子 sp^2 杂化轨道组成的二维周期性材料。自从 2004 年英国曼彻斯特大学的 Geim 教授等人通过微机械剥离方法发现非支撑单层石墨烯的存在以后, 这种新型的碳材料立刻引起了大家的广泛关注, 因而成为各个领域的研究热点。为了实现石墨烯的应用, 如何制备大面积高质量的石墨烯是当前面临的一个重要挑战。通过 CVD 方法在过渡金属表面生长石墨烯是制备大面积、高质量石墨烯的方法之一。但是对于石墨烯与金属衬底之间的相互作用却还没有深刻的理解。通过化学方法制备氧化石墨烯 (graphene oxide) 并将其热还原或者化学还原同样也可以高效地制备大面积的石墨烯。此外, 以氧化石墨烯为模板还可以合成各种纳米复合物。这些纳米复合材料在锂电池、催化、燃料电池等方面有着广泛的潜在应用。尽管基于氧化石墨烯的纳米复合物在制备以及应用方面取得了很大的进步, 但是对于这些材料本身的电子结构研究却相对较少, 而这对新型纳米材料的设计和应用起着至关重要的作用。我们利用基于同步辐射的软 X 射线谱学详细研究了石墨烯与金属衬底之间的界面相互作用以及氧化石墨烯纳米复合物的基本电子结构。

关键词: 石墨烯、氧化石墨烯、电子结构、同步辐射

1. Graphene/Cu 的电子结构及界面相互作用的软 X 射线谱学研究

我们通过化学气相沉积方法在 Cu 箔表面制备了单层高质量的石墨烯薄膜并利用 NEXAFS、XES 和 RIXS 等软 X 射线谱学方法详细研究了石墨烯与 Cu 之间的相互作用以及这种相互作用对石墨烯电子结构的影响。结果表明, 由于 Cu 箔的多晶特性, 石墨烯与 Cu 之间存在一定的应力作用。虽然石墨烯在 Cu 表面取向性很好, 但是其表面仍存在少量的褶皱。尽管石墨烯与 Cu 之间的相互作用很弱, 其仍会对石墨烯导带和价带电子态密度分布产生一定的影响。此外, Cu 负载的石墨烯的共振 XES 谱表现出与石墨类似的能带色散特性, 说明石墨烯的本征电子结构没有被破坏。我们的研究结果为石墨烯生长条件的优化及实际应用提供了重要信息。其相应成果发表在国际著名碳杂志 Carbon (Carbon, 2012, 50, 5316)

*基金来源: 国家自然科学基金 (21173200); 教育部博士点基金 (20113402110029); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2010CB923302)

1) E-mail: jfzhu@ustc.edu.cn

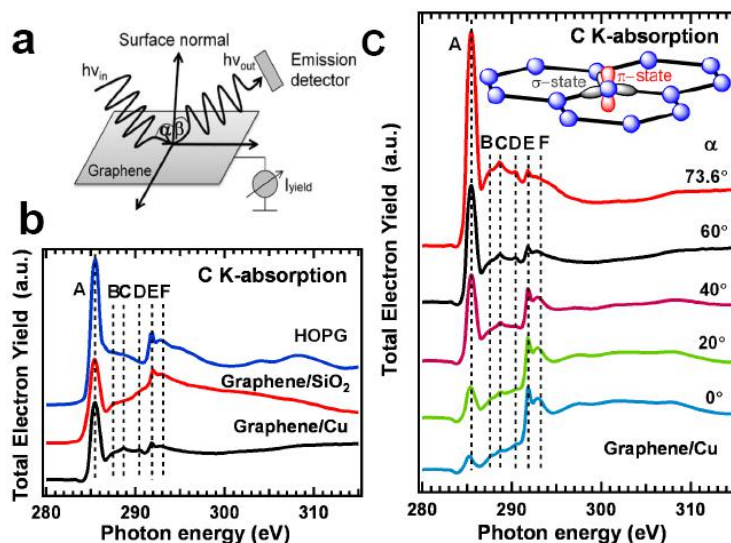


图 1. NEXAFS 和 XES 实验示意图。(b) Graphene/Cu、graphene/SiO₂ 以及 HOPG 的 NEXAFS 谱。(c) Graphene/Cu 的变角度 NEXAFS 谱

2. Graphene/SiO₂ 的软 X 射线谱学及第一性原理研究

我们利用软 X 射线谱学方法结合第一性原理计算详细研究了 graphene/SiO₂ 的电子能带结构以及 core-hole 效应对石墨烯 XAS 和 XES 过程的影响。研究表明，由于石墨烯与 SiO₂ 之间相互作用很弱，石墨烯的 RIXS 谱表现出很强的能带色散；另一方面也说明石墨烯的 k 动量在 RIXS 过程中守恒的。此外，我们的实验和理论计算结果表明 core-hole 效应对 XAS 过程有很大的影响，但是对 XES 影响却很小。同时我们发现，在计算 RIXS 谱时，必须考虑 core-hole 效应对 XAS-XES 能级对齐方面的影响，而这在之前很多的文献报道中被忽略掉。其相应成果发表在国际著名杂志 Phys. Rev. B (Phys. Rev. B, 2012. 86, 5316)。

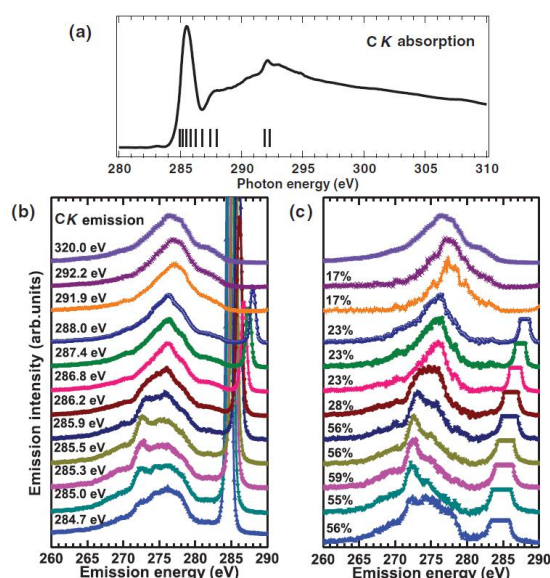
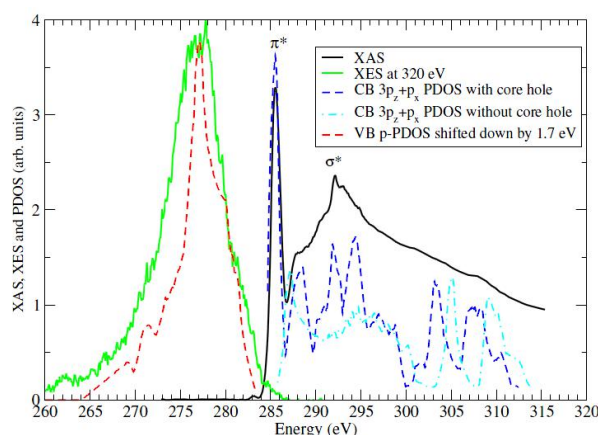


图 2. (a) Graphene/SiO₂ 的 C K 边 XAS 谱，(b) 共振和非共振 XES 谱，激发光能量如图所示。



(c) 共振 XES 谱中相干部分的贡献，图中左边数字表示相干部分在整个共振 XES 谱中的贡献

图 3. XAS 和 XES 谱与不同理论模式计算值的比较

3. GO-S 纳米复合物的制备、电子结构及应用

我们利用一种简单的化学合成法制备了一种新型的 GO-S 纳米复合物来作为 Li/S 电池的阴极材料。这种纳米复合物表现出优异的电化学性能：其初始比容量可以达到 1550 mAh/g；在充放电 50 个循环之后，其比容量仍可达到 900 mAh/g。我们通过 XPS、NEXAFS 和 XES 详细研究了 GO-S 的电子结构和化学成键信息。研究表明 GO-S 中的 GO 部分在化学合成过程中被部分还原，并且 S 与 GO 之间存在着一定的相互作用，此外，S 对 GO 的价带电子结构影响很小。总体说来，GO-S 优异的电化学性能主要是由两个原因引起的：(1) 在 GO-S 的化学合成过程中 GO 被部分还原，因此 GO-S 的导电性能被提高；(2) GO 与 S 之间的相互作用一方面可以减小 S 在 GO 表面的移动性，另一方面也可以降低充放电产物 LiSx 在电解液中的溶解度。因此，软 X 射线谱学是研究新型纳米材料结构的重要手段，这对理解和设计新型功能纳米材料有着重要的指导意义。其相应成果发表在国际著名物理化学杂志 *Phys. Chem. Chem. Phys.* (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 13670)。

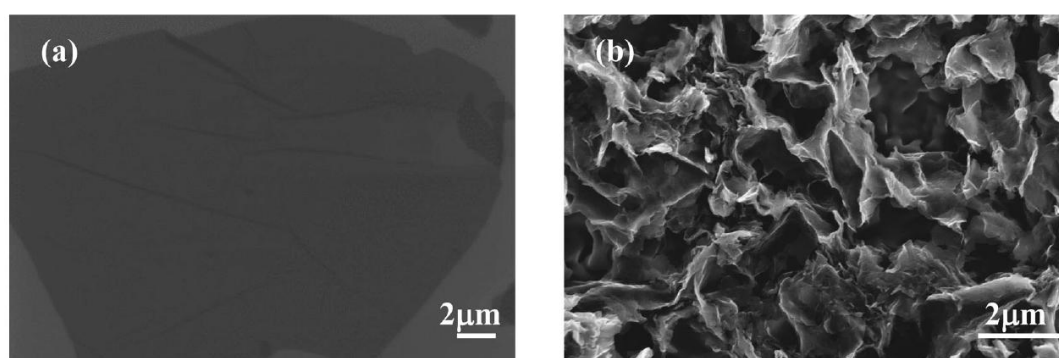


图 4. GO 和退火后 GO-S 的 SEM 图片。从图中我们可以看出，退火后的 GO-S 纳米复合物具有纳米层状多孔结构。此外，我们没有观测到明显的 S 团簇，表明 S 在 GO 内部分布比较均匀

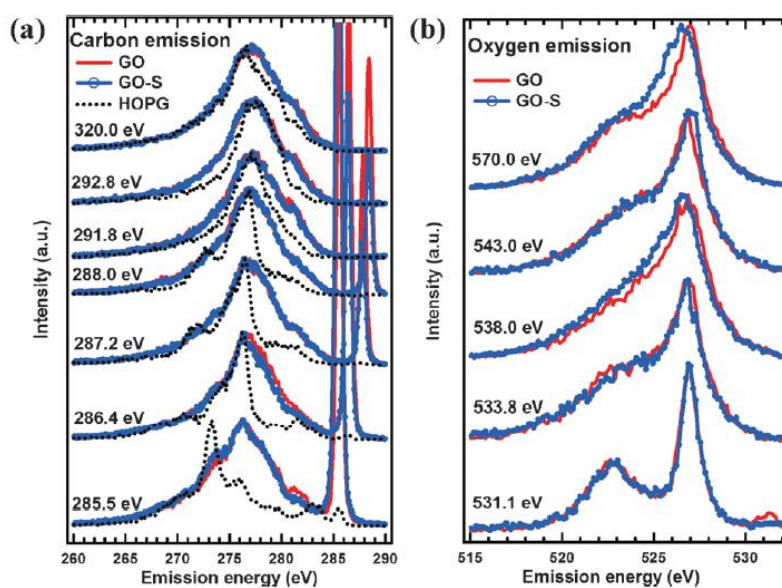


图 5. GO 与 GO-S 的 C K 边 (a) 和 O K 边 (b) 的共振 XES 谱

参考文献

1. Zhang, L., et al., Electronic structure study of ordering and interfacial interaction in graphene/Cu composites. *Carbon*, 2012. 50, 5316.
2. Zhang, L., et al., Electronic band structure of graphene from resonant soft x-ray spectroscopy: The role of core-hole effects. *Phys. Rev. B*, 2012. 86, 5316.
3. Zhang, L., et al., Electronic structure and chemical bonding of a graphene oxide-sulfur nanocomposite for use in superior performance lithium-sulfur cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012. 14, 13670.

荧光粉 $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ 的格位选择激发与电子-晶格点阵作用*

陈雷, 薛少婵, 邓晓蓉, 罗安琪, 赵二龙, 刘法湧, 张耀

(合肥工业大学材料科学与工程学院 安徽合肥 230009)

摘要 采用固相反应法合成 $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉, 利用同步辐射真空紫外装置表征其在不同温度下的发射光谱。由于 Sb^{3+} 占据 YBO_3 晶体中 Y^{3+} 的不同格位, 其发光具有波长选择激发特征, 在低温下观测到明显的电子-晶格点阵(Jahn-Teller效应)。

关键词: 荧光粉, 真空紫外, 波长选择激发, $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$

1 引言

Sb^{3+} 属于 ns^2 构型离子, 激发与发射对应 $\text{ns}^2\text{-nsnp}$ 电子跃迁, 荧光寿命短, 受晶体场影响较大。此外, Sb^{3+} 吸收截面大, 具有较宽的带隙用以捕获和传递能量, 因此非常适合作为激活剂或敏化剂^[1-3]。虽然目前已有更多关于 Sb^{3+} 发光机理和实验的报导, 但是在 Sb^{3+} 激发态以及电子跃迁方面依然存在很多争议^[4,5]。

YBO_3 对真空紫外光吸收强, 对紫外光损伤阈值高, 化学稳定性好, 易于合成和保存, 是一种优异的发光材料基质^[6]。早在1986年, Oomen等^[7]人报导了 $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ 的发光性能, 其研究表明, $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ 发射光谱呈非对称结构, 通过高斯拟合表明该非对称光谱有两个峰值构成, 每个发射峰有各自激发波段。在已报导 Sb^{3+} 激活 YPO_4 ^[5]、 $\text{Ca}(\text{S}, \text{Se})$ ^[8]、 $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)^[4] 等荧光材料中, 在真空紫外激发下观测到 Sb^{3+} 离子与基质之间的电子-晶格点阵作用, 然而在 Oomen 等人^[7] 的研究中却没有观测到 Sb^{3+} 离子与 YBO_3 基质之间的电子-晶格点阵作用。Oomen 等人^[7] 的研究是在室温下利用紫外激发进行, 而紫外激发尚不足以揭示其在真空紫外激发下的发光性能。此外, Jahn-Teller 对温度敏感。为全面揭示 $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ 发光特性, 论文进一步利用同步辐射装置在变温条件下对 $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ 发光性能进行深入研究。

2 实验部分

采用固相反应法合成 $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉, 利用国家同步辐射实验室(NSRL)合肥光源真空紫外光谱实验站(U24)以及北京同步辐射装置(BSRF)真空紫外实验站(4B8-)对粉末样品进行不同温度下真空紫外波段的荧光测试。

3 结果与讨论

图1和图2分别为室温下使用合肥光源同步辐射装置和低温14K条件下利用北京同步辐射装置测得样品 $\text{Y}_{0.92}\text{BO}_3:\text{Sb}^{3+}_{0.08}$ 在不同波长激发下发射光谱。在室温下, 虽然每个发射光谱都呈现非对称结构, 但并不明显。而在14K低温下, Sb^{3+} 的双峰发射在262nm激发下清晰可见, 两个发射峰分别位于410nm和470nm。 YBO_3 中存在两个 Y^{3+} 格位, Sb^{3+} 取代 Y^{3+} 可能产生两个能级中心。410nm和470nm两个发射峰可认为是占据两个不同格位 Sb^{3+} 所致。

*国家 863 计划(2013AA03A114)、国家自然科学基金(51002043)、安徽省科技攻关项目(12010202 004)和中国博士后科学基金(No.2012T50568)和中央高校基本业务费(2012HGQC0033)资助。
E-mail: Shanggan2009@qq.com

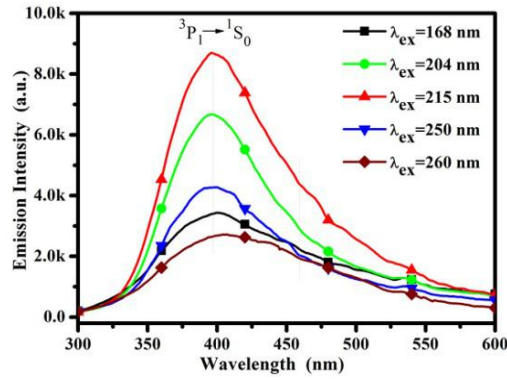


图 1 同步辐射室温条件测试 $Y_{0.92}BO_3:Sb^{3+}_{0.08}$ 样品的真空紫外的发射光谱

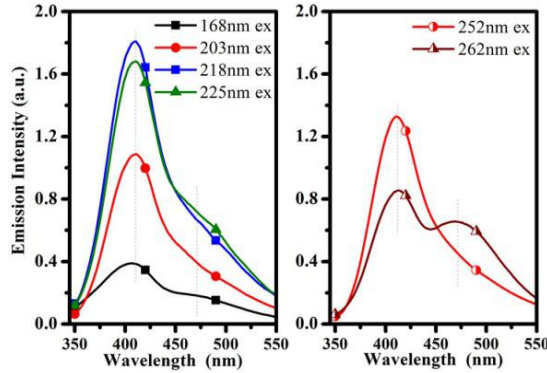


图2 同步辐射低温14K条件测试 $Y_{0.92}BO_3:Sb^{3+}_{0.08}$ 样品的真空紫外的发射光谱

图 3 给出样品 $Y_{0.92}BO_3:Sb^{3+}_{0.08}$ 分别在室温(左图)和低温(右图)下监测 407 和 460nm 发射测得激发光谱。140-180nm 激发带为硼酸盐基质吸收带, 在 180-240nm 吸收带为 Sb^{3+} 的 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 电子跃迁, 而在 240-280nm 范围内的吸收带为 $\rightarrow Sb^{3+}$ 的 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 电子跃迁。当监测 407nm 发射时, 在 240-280nm 范围内观测到两个吸收峰, 可以归结为 Sb^{3+} 占据不同格位造成, 但是在 240-280nm 范围内观测到四个吸收峰。此外, 利用不同格位占据不能进一步解释的监测 460nm 发射时在 240-280nm 范围内观测到四个吸收峰。我们认为, 这些多重峰的产生是由于不同格位占据和电子-晶格点阵共同作用造成。在 Jahn-Teller 效应作用下, 由于绝缘势能的不同, 3P_1 能级分裂为两个势能底部, 而 1P_1 能级分裂为三个势能底部。如图 3 所示, 多重峰在低温下的分裂(如右图)比其在室温下分裂(如左图)严重, 进一步表明存在 Jahn-Teller 效应作用, 因为 J-T 效应造成的光谱能级劈裂与温度有关。据 Jacobs 方程:

$$\delta(T) = \delta(0) \sqrt{\coth \frac{\hbar \omega_{eff}}{2KT}} \quad (1)$$

式中 $\delta(0)$ 表示温度为 $T=0$ 时的 J-T 能级劈裂, ω_{eff} 表示包含所有晶格热振动模式的平均频率。

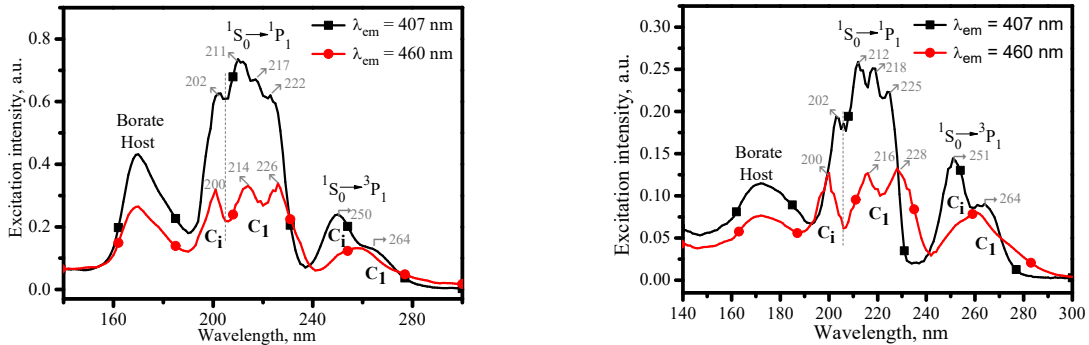


图 3 在室温(左)和低温(右)分别监测 $YBO_3:Sb^{3+}$ 样品 407 和 460nm 发射激发光谱

4 结论

利用同步辐射装置在不同温度条件下对 $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉发光特性进行研究, 利用不同波长激发观测到不同发射光谱构型, 这是由于格位选择激发所致。此外, 在低温下观测到电子-晶格点阵作用。 Sb^{3+} 与 YBO_3 基质之间的电子-点阵作用将影响激发能传递。由此可以预测, 在 YBO_3 基质中 Sb^{3+} 不适合作为发光中心敏化剂。

参考文献

- 1 S. Nigam, V. Sudarsan, and R. K. Vatsa. *Optical Materials*, 2011, 33 558-562.
- 2 F. Wen, W. Li, Z. Liu, T. Kim, K. Yoo, S. Shin, J. H. Moon, and J. H. Kim. *Solid State Communications*, 2005, 133, 417-420.
- 3 H. C. Jung, J. Y. Park, G. S. R. Raju, B. C. Choi, J. H. Jeong, and B. K. Moon. *Journal of American Ceramic Society*, 2011, 94, 551-555
- 4 E. W. J. L. Oomen, W. M. A. Smit, and G. Blasse. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1986, 19, 3263.
- 5 J. Grafmeyer, J. C. Bourcet, J. Janin, J. P. Denis, and J. Lories. *Journal of Luminescence*, 1976, 11, 369-380.
- 6 L. Chen, Y. Yang, Y. G. Yang, J. Huang, J. Y. Shi, and S. F. Chen. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42: 215104-3
- 7 E. W. J. L. Oomen, L. C. G. van Gorkom, W. M. A. Smit, and G. Blasse. *Journal of Solid State Chemistry*, 1986, 65, 156-167.
- 8 Yamashita, N., *Journal of the Physical Society of Japan* 1973, 35, 1089-1097.

The wavelength-selective excitation and the electron-lattice interaction in the phosphor of $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$

Chen Lei, Luo Anqi, Deng Xiaorong, Xue Shaochan, Zhao Erlong, Liu Fayong, Zhang Yao

(School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009)

Abstract The phosphor of $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$ was synthesized by solid state reaction. The properties of luminescence were characterized by synchrotron radiation instruments. The wavelength-selective excitation which attributed to different occupations of Sb^{3+} site in the YBO_3 crystal was discriminated by comparing low temperature and room temperature. Moreover, the Jahn-Teller effect was revealed.

Key words Phosphor; VUV; Wavelength-selective excitation; $\text{YBO}_3:\text{Sb}^{3+}$; the Jahn-Teller effect

*Supported by the National High-Tech R&D Program of China (863 program) (2013AA03A114), the National Natural Science Foundation of China (51002043), the Science and Technology Program of Anhui Province (12010202004), the China Postdoctoral Science Foundation (2012T50568), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2012HGQC0033).

Email: shanggan2009@qq.com

风云二号 07 星太阳 X 射线探测器能道划分定标

韦 飞¹⁾ 张斌全¹⁾ 冷 双¹⁾

(中国科学院空间科学与应用研究中心 北京 100190)

摘要 风云二号07星新研制的太阳X射线探测器采用了硅漂移传感器(SDD), [单机能量分辨率可达到185eV@5.9keV](#), 主要探测能量从1.5keV到24.8keV的太阳X射线流量。本文详细地对单机在国家同步辐射实验室和上海光源所做的关于能道划分的定标试验进行了分析和讨论。定标结果表明, 太阳X射线探测器具有很好的探测性能, 能够有效地监测太阳X射线的流量变化, 为空间环境监测提供良好的服务。

关键词

风云二号 太阳X射线 定标 能道划分

1 引言

风云二号卫星是我国地球同步轨道气象卫星, 主要为我国天气预报业务服务。卫星在运行过程中会时刻受到空间环境的影响, 太阳活动引起的空间环境剧烈扰动通常会导致卫星发生强烈的充放电效应、过量辐照损伤、发生单粒子事件、科学数据污染等严重问题, 致使卫星及星上设备出现故障甚至整体失效。风云二号太阳X射线探测器是空间环境监测分系统的重要组成部分, 通过实时监测太阳活动变化及空间环境的扰动及时有效地掌握卫星轨道空间环境状态, 为卫星安全运行提供数据服务, 减小空间环境剧烈扰动对卫星安全运行造成的影响。

2 科学目标

2.1 探测目标

风云二号07星太阳X射线探测器的科学目标是监测太阳耀斑X射线流量变化, 确定太阳耀斑级别, 实时预警太阳质子事件。

2.2 性能指标

风云二号07星太阳X射线探测器的性能指标如表1所列。

表1 太阳X射线探测器性能指标

项目	探测功能
探测能段	1.5~12.5keV (波长8~1 Å)
	3.1~24.8keV (波长4~0.5 Å)
测量动态范围	耀斑级别C5~X30
探测视场	南北方向±26°
时间分辨率	2.05S
重量	3.16Kg
功耗	6.8W

* 风云二号空间环境监测器研制工程项目基金资助。

1) E-mail: weifei@263.net

3 太阳X射线探测器设计简介

风云二号07星太阳X射线探测器采用了硅漂移传感器（SDD）代替气体正比计数器，[整机状态下对于X射线的探测能量分辨率可达185eV@5.9keV](#)，实物图如图1所示。



图1 太阳X射线探测器实物图（左）、SDD传感器实物图（右）

太阳X射线探测器探测功能的实现是由传感器、前置放大器、脉冲成形电路、主放大电路、脉冲分析电路、FPGA控制电路及编码遥测接口电路构成的主要工作电路，其原理框图如图2所示。

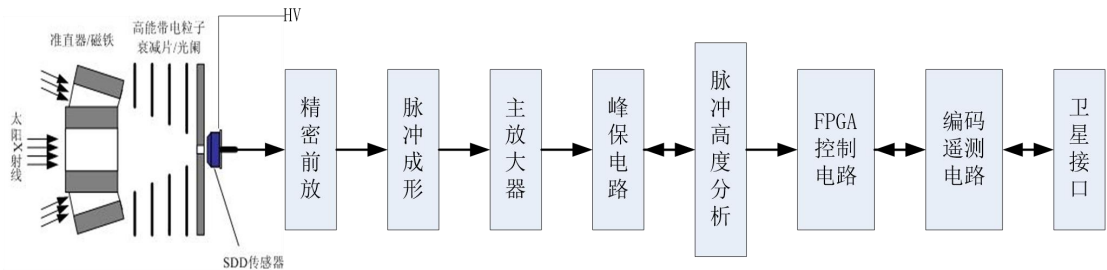


图2 太阳X射线探测器原理框图

首先，通过SDD传感器将X射线光子转换为微弱的电荷信号，经前置放大器将微弱的电荷信号转换成与电荷量成正比的微弱电压信号；然后，由脉冲成形电路和主放大器将该微弱电压信号正比放大为可分析的电压脉冲；最后，通过峰保电路、ADC和FPGA及其外围电路构成的脉冲高度分析器，实现X射线光子流量计数及其能谱分布分析。

4 能道划分定标试验

能道划分定标试验是为了验证整机能道划分结果的准确性。太阳X射线按任务书要求划分为两个有重叠区域的能道，两个能道的能量边界点分别是1.5keV、3.1keV、12.5keV和24.8keV。此外，还有六道辅助精细能道的能量边界点需要标定。

能道划分定标的关键是X射线源，既要覆盖探测器的探测能量范围，又要各能量X射线单能性较好。同步辐射所产生的X射线光子具有流量大、能量可连续调节的特点，其中，国家同步辐射实验室可提供能量范围为4keV~14keV 的X射线光束；上海光源可提供7keV~30keV的X射线光束，以上两种光源均可作为太阳X射线探测器能道划分定标试验的重要光源。

4.1 国家同步辐射实验室试验情况

在国家同步辐射实验室使用X射线衍射与散射束线站（XRDS）进行能道边界定标试验。X射

线衍射与散射光束线由压弯聚焦镜系统和双晶单色器组成,通过调整晶体的角度来获得所需能量的 X 射线。束线站出射的 X 射线指标见表 2 所列。X 射线的能量范围为 4~13keV,可用来确定 12.5keV 能量边界点。

表2 XRDS光束线性能指标

参数	设计指标	测试结果
能量范围 (keV)	4.1~12.4	4~13
接受角 (H×V; mrad ²)	3. ×0. 1	3. ×0. 1
光子通量(phs / s · 1 A)	2×10 ⁸	>5×10 ⁸
光斑 (V×H; mm ²)	0. 5×4	0. 5×4
分辨率 (ΔE / E)	5×10 ⁻⁴	优于 5×10 ⁻⁴

试验现场设备安装示意图如图 3 所示。

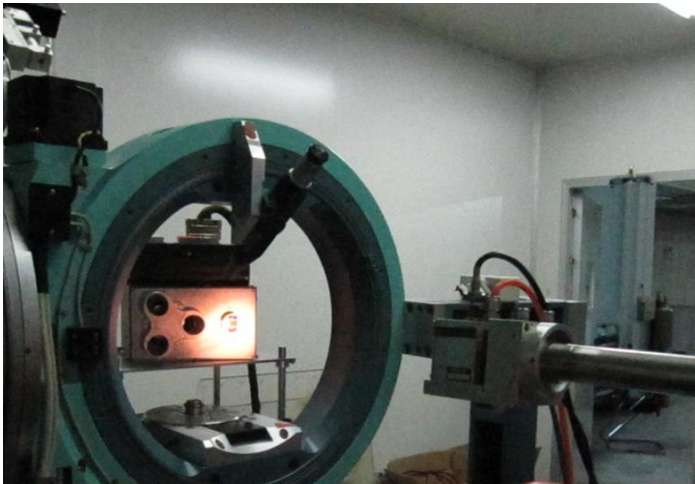


图 3 太阳 X 射线探测器在国家同步辐射实验室定标试验现场

试验结果：利用同步辐射进行 X 射线光子能量扫描试验，太阳 X 射线探测器能道一上阈计数分别占峰总计数的百分比如图 4 所示。试验测量得到的第四、五道两个能道的能量分界点为 12.9keV，而设计值为 12.5keV，设计值与实测值的误差为 3.1%。

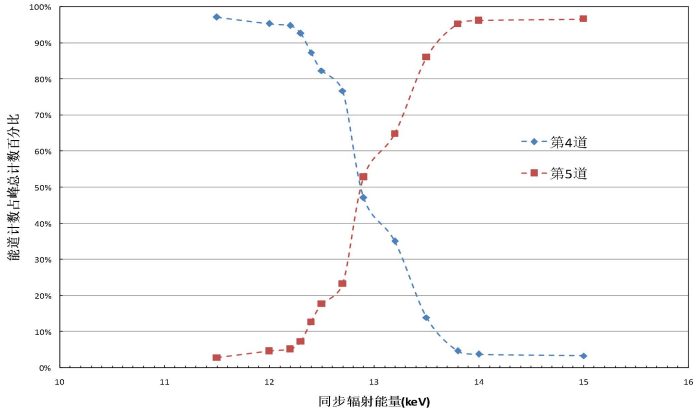


图 4 同步辐射试验结果

4.2 上海光源试验情况

上海光源的 XAFS 光束线站是一个基于多级 wiggler 光源（MPW）的通用、高性能 X 射线吸收光谱实验装置。该光束线站主要用于高能量分辨、高光谱纯度和高信噪比的 X 射线吸收精细结构谱学研究。X 射线的能量范围为 7~30keV，可用来确定 8keV、12.5keV、18keV 能量边界点。由于束线的光强度较大，达到 10^{12} 个/秒量级，在定标试验时首先需要用衰减片将其强度降低至 10^4 个/秒以下，以降低试验对 SDD 传感器寿命的影响。

试验现场安装示意图如图 5 所示。

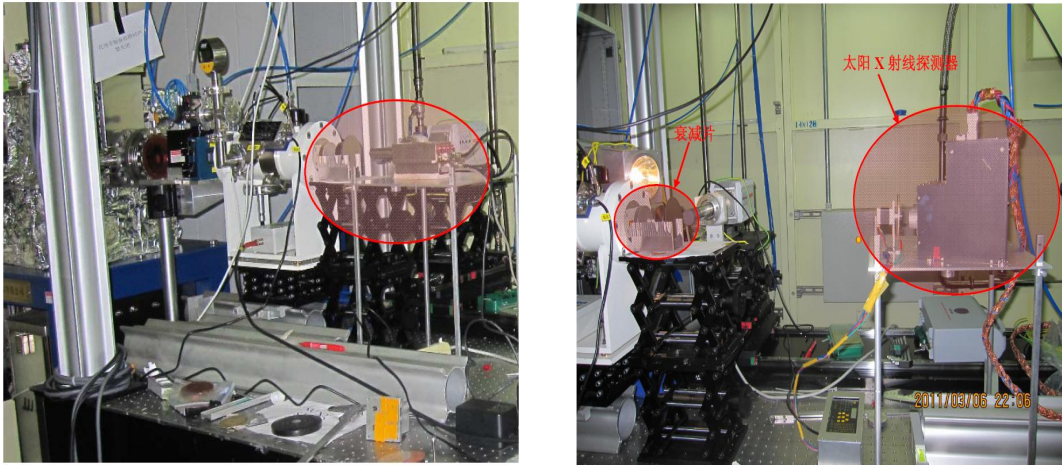


图 5 上海光源定标现场太阳 X 射线探测器安装图

（左：X 射线光谱仪测试；右：太阳 X 射线探测器测试）

试验结果：利用上海光源进行 X 射线光子能量扫描试验，太阳 X 射线探测器能道计数分别占峰总计数的百分比如图 6 所示。

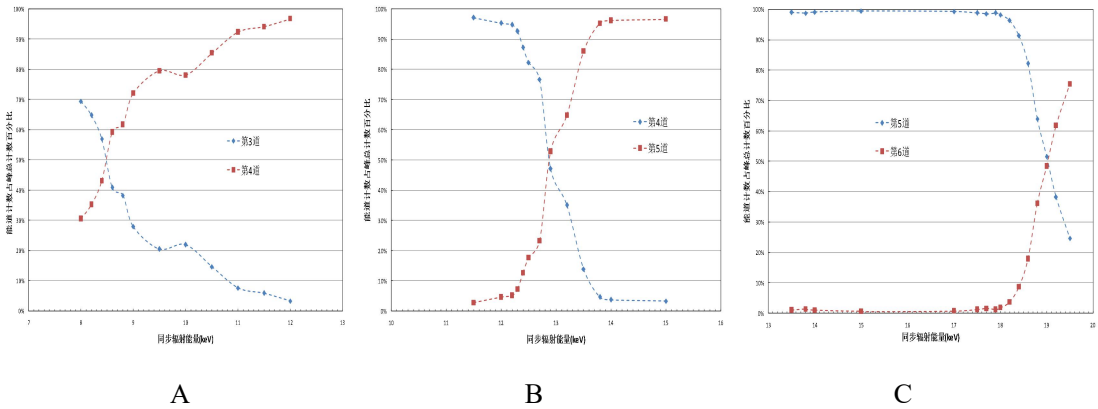


图 6 上海光源试验结果

其中 A 表示试验测量得到的第 3、4 道两个能道的能量分界点为 8.5keV，设计值为 8.0keV，设计值与试验值的误差为 6.3%；B 表示试验测量得到的第 4、5 道两个能道的能量分界点为 12.9keV，设计值为 12.5keV，设计值与试验值的误差为 3.1%；C 表示试验测量得到的第 5、6 道两个能道的能量分界点为 19.0keV，设计值为 18.0keV，设计值与试验值的误差为 5.3%。测试结果均符合单机地面定标要求的能道定标精度优于 20%的指标要求。

5 结论

通过具体的试验对风云二号07星太阳X射线探测器的能道划分进行了详细的定标, 试验数据表明探测器的能道划分与设计值一致性良好, 可以满足空间环境监测业务的需要, 定标结果可为太阳X射线探测器的数据处理和科学分析提供重要依据。

致 谢 感谢中国科学技术大学国家同步辐射实验室潘国强老师、中国科学院上海应用物理研究所上海光源同步辐射吸收谱学组姜政博士提供的试验支持。

参考文献 (References)

- 1 朱光武 李保全 王世金等. 风云二号卫星空间环境监测器. 中国科学 (G辑: 物理学、力学、天文学), 2004, 34 (3): 354-360.
- 2 林华安 王世金. 太阳质子耀斑X射线辐射特征及质子事件警报. 空间科学学报, 1993, 13 (2): 122-128.
- 3 Garcia H A. Temperature and emission measure from GOES soft X-ray measurements. Sol. Phys., 1994, 154 (2): 275-308.
- 4 Geant 4 Collaboration Team. Geant4-a simulation toolkit. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2003, 506 (3): 250-303.
- 5 叶宗海. 空间粒子辐射探测技术, 北京: 科学出版社, 1986.

Calibration of Solar X-ray Detector Aboard on FY-2F*

WEI Fei¹⁾ ZHANG Binqun¹⁾ LENG Shuang¹⁾

(National Space Science Center, Chinese Academy of Sciences Beijing 100190)

Abstract The silicon drift detector (SDD) is used in the new solar X-ray detector which aboard on FY-2F. The solar X-ray detector can monitor the sun's X-ray flux from 1.5keV to 24.8keV in two channels. The best energy resolution is [185eV@5.9keV](#). This paper particularly presents the calibrating results of solar X-ray detector at National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL) and Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF). The experiments results show that the detector has good performance, so it works well to monitor the X-ray flux of the sun and contribute much to the space environment monitoring.

Key words FY-2 satellite Solar X-ray Calibration Determining of energetic channels

* Supported by FY-2 SEM Develop Project Fund Assistance

1) E-mail: weifei@263.net