上海光源在材料科学上的应用

文 闻 张立娟 付亚楠 缪夏然 张兴民 卢兰露 赵 俊 马静远 张丽丽 何建华

(中国科学院上海高等研究院 201204)

1. 引言

材料是人类生存及发展的物质基础，是经济建设和国防安全的重要基石。材料科学对于现代生活、军事、航空航天以及各方面都具有重要的作用。“十三五”时期是我国材料工业由大变强的关键时期，对于引领材料工业升级换代、支撑战略性新兴产业发展、保障国家重大工程建设、促进传统产业转型升级、构建国际竞争新优势具有重要的战略意义。比如当今世界进入信息时代，其基础物质正是以硅材料为代表的功能材料，而实现我国超越传统汽车产业的电动汽车中的核心组件就是锂离子电池电极材料(图1)。其他比如用于农作物生产的高端农膜以及地膜材料、核反应堆中使用的石墨材料、空间探测器能源供给需要的热电材料、航母上飞机起飞的特种甲板用钢以及应用于华为5G技术的高频电路材料等。如果一种材料性能实现世界领先，在当今世界局势下，对于抢占国际国内市场、改善人民生活以及提振国家影响力等诸多方面都具有革命性的意义。比如上海交通大学马紫峰教

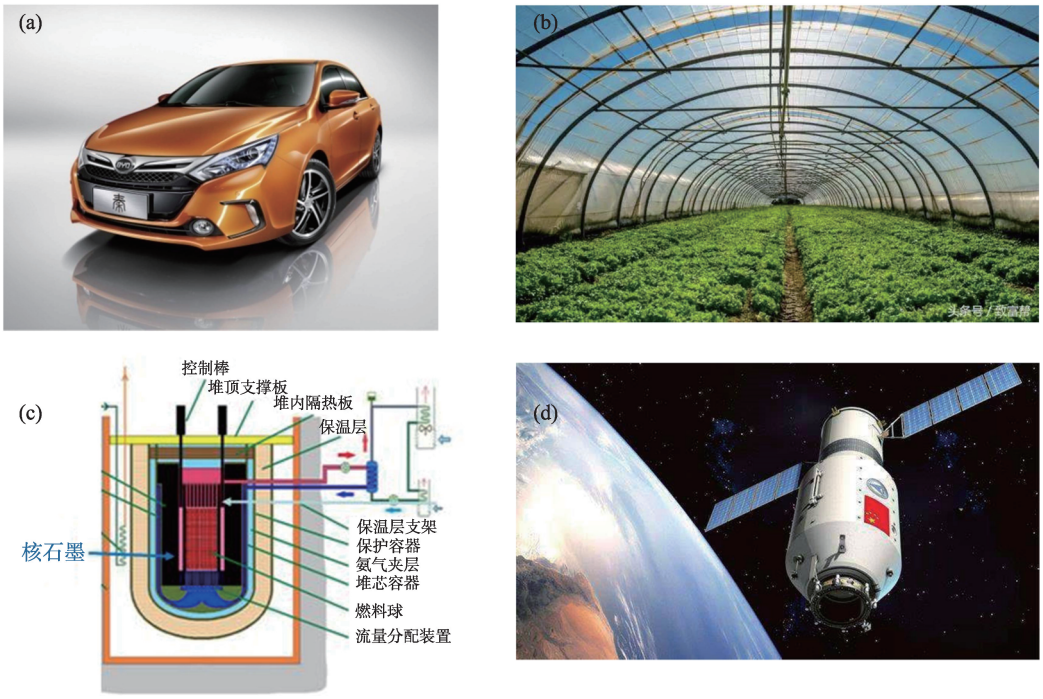


图1 材料科学与技术的发展是经济建设和国防安全的重要基石：(a) 以电池材料为核心的电动汽车；(b) 高分子材料为核心的农膜；(c) 核反应堆中的石墨材料；(d) 热电材料/核素电池为主要能源供给的空间探测器

授团队与比亚迪合作，在上海光源进行的$LiFePO_4$等锂电池正极材料的相关研究，其技术突破了低导电性的缺陷，助力比亚迪磷酸铁锂电池在新能源汽车和大规模储能推广与应用上抢占先机，在国际上占据领先地位，该研究成果于2018年获得了国家科学技术进步奖二等奖。最近，马紫峰研究团队又开发了铁酸钠基过渡金属氧化物正极材料①，利用上海光源对该材料充放电过程中结构演变规律进行深入研究，为钠离子电池工程化奠定理论基础。在此基础上，他们与上海电化学能源器件工程技术研究中心、浙江医药集团合作创办了浙江钠创新能源有限公司，建成国际首套10吨/年铁酸钠基三元材料生产线，为中国中车等提供新一代的动力与储能系统做出贡献。

2. 上海光源在材料科学研究上的主要技术以及用户典型成果

2.1 上海光源在材料科学研究上的主要技术介绍

材料宏观的声、光、电、磁以及力学等性能往往与其微观结构密切相关。上海光源是世界顶级的同步辐射光源，是研究微观结构的科研利器。自2009年正式向用户开放以来，上海光源一直将实验方法学研究作为运行工作的重中之重，为高效率、高水平用户开放提供了重要的方法学支撑。现已发展了涵盖红外、软X射线、硬X射线波段的衍射、散射、谱学、成像等系列实验方法，形成了一个达到国际先进水平的同步辐射实验方法体系。比如依托BL13W线站发展的动态显微CT、衍射CT、小角散射CT等前沿实验方法，为材料科学领域研究提供了一系列前所未有的研究手段；基于BL08U线站，软X射线组发展了高性能扫描相干衍射成像(PCDI)方法，将上海光源空间分辨能力由30 nm提升至8.5 nm，剂量降低至传统STXM技术的1/12，而数据获取时间仅为STXM的1/3；谱学研究方面，建立了原位低温、磁场环境下的磁圆二色/磁线二色实验方法，将我国的同步辐射应用领域拓展到磁学和自旋电子学研究；X射线衍射是应用最广泛的同步辐射实验方法之一，上海光源基于第三代同步辐射光源的高亮度特性，瞄准粉末、微晶、薄膜等学科前沿研究需求，发展了高分辨粉末衍射、微晶衍射、掠入射衍射等实验方法，为材料科学用户开放高水平成果产出提供了重要的方法学支撑；X射线衍射组解决了标准Huber衍射仪兼容二维探测器掠入射衍射测量的难题，实验效率达到国际同类专用线站的先进水平，现已广泛应用于无机薄膜和有机光电材料等领域研究；X射线小角散射(SAXS)是原位研究材料介观(纳米-微米之间)尺度结构统计特性的唯一手段，在高分子材料、高性能碳纤维、纳米材料、纳米薄膜等的原位研究中具有不可替代的优势。X射线小角散射组发展的掠入射小角X射线散射(GISAXS)方法，解决了纳米薄膜材料含衬底时小角散射信号微弱的难题等。与此同时，因为材料的性能往往需要一定的使役条件方能有效地展现，常规实验室相关手段往往受限于入射光的能量以及亮度，无法针对样品服役状态下的结构与性能关系进行有效地研究。上海光源研究团队针对不同的用户需求，发展了一系列使役状态下材料的研究方法，并包括了比如高温、高压、动态成像、原位生长、低温、电化学充放电等使役条件，能够实现材料样品在各种不同工作状态下的原位、动态研究。

2.2 材料科学用户典型成果介绍

上海光源运行开放10年以来，汇聚了国内顶级的材料科学用户，对于国内材料科学研究带来了巨大的推动作用，下面是一些典型的用户成果。

2.2.1 钙钛矿太阳能电池研究

太阳能电池将太阳光能直接转化为电能，是利用太阳能最为有效的手段之一。然而，这类电池稳定性欠佳，严重阻碍其商业化应用。周欢萍和严纯华课题组合作，提出了一种新的机制，即通过在钙钛矿活性层中引入Eu^{3+}/Eu^{2+}的氧化还原离子对。该离子对可同时消除Pb^0和I^0缺陷，并在器件的使用寿命期间内循环发挥作用。基于此氧化还原离子对

表1　目前上海光源在材料科学上的主要研究方法

实验方法	线站	主要指标
软X射线吸收谱	谱学显微光束线站	能量范围 250~2000 eV 能量分辨率($\Delta E/E$):5.59×10^{-5} @244 eV 4.07×10^{-4}@1840 eV 样品处光子通量:2.2×10^{8} phs/s@200 mA 2.7×10^{8} phs/s@200 mA 空间分辨率 50 nm
	近常压软X光谱学线站	能量范围:27~2012 eV; 能量分辨率: ≤6.47×10^{-5}@244 eV; 光子通量:1.33×10^{11}phs/s @300 mA@ 244 eV
STXM	谱学显微光束线站	能量范围 250~2000 eV 能量分辨率($\Delta E/E$):5.59×10^{-5}@244 eV 4.07×10^{-4}@1840 eV 样品处光子通量:2.2×10^{8} phs/s@200 mA 2.7×10^{8} phs/s@200 mA 空间分辨率 50 nm
硬X射线吸收谱	X射线吸收精细结构(XAFS)谱学线站	能量范围:4.5~20 keV,S;(111)聚焦模式;8~40 keV,S;(311)非聚焦模式; 光斑尺寸:0.3×0.3 mm^2(H ×V) 能量分辨率(ΔE/E):2×10^{-4} @10 keV @ Si(111) 样品处光子通量:>5×10^{12} phs/s @10 keV
	硬X射线微聚焦及应用光束线站	能量范围:5~20 keV 光斑尺寸:1.8×1.6 μm^2 (FWHM)KB 镜聚焦;100 nm (高空间分辨) 能量分辨率($\Delta E/E$):1.37×10^{-4} 样品处光子通量:1.1×10^{11} phs/s/μm^2 (KB 镜)
干涉光刻	软X射线干涉光刻线站	能量范围:85~150 eV 光斑尺寸:>3.0 mm×3.0 mm 样品处光子通量:>1.0×10^{15} phs/s/cm^2/0.3 A@92 eV
掠入射X射线衍射	通用衍射光束线站	能量范围:4~22 keV 光斑尺寸:0.21×0.3 mm^2(H×V) 能量分辨率($\Delta E/E$):3×10^{-4} 样品处光子通量:2.0×10^{11}(phs/s) @10 keV
高分辨X射线粉末衍射	通用衍射光束线站	LaB_6角度分辨率 < 0.02 度@18 keV@9.5度; 探测器像素点尺寸50 微米
X射线荧光Mapping	硬X射线微聚焦及应用光束线站	能量范围:5~20 keV 光斑尺寸:1.8×1.6 μm^2 (FWHM)KB 镜聚焦;100 nm (高空间分辨) 能量分辨率($\Delta E/E$):1.37×10^{-4} 样品处光子通量:1.1×10^{11} phs/s/μm^2 (KB 镜)
X射线微束衍射	硬X射线微聚焦及应用光束线站	能量范围:5~20 keV 光斑尺寸:1.8×1.6 μm^2 (FWHM) KB 镜聚焦;100 nm (高空间分辨) 能量分辨率($\Delta E/E$):1.37×10^{-4} 样品处光子通量:1.1×10^{11}phs/s/μm^2 (KB 镜)
单晶衍射	高通量晶体结构光束线站	能量范围:5~20 keV 光斑尺寸:123×200 μm^2 能量分辨率($\Delta E/E$):2.4×10^{-4}@12 keV 样品处光子通量:>3×10^{11} phs/s (12 keV,300 mA)
X射线反射率	通用衍射光束线站	能量范围:4~22 keV 光斑尺寸:0.21×0.3 mm^2(H×V) 能量分辨率($\Delta E/E$):3×10^{-4} 样品处光子通量:2.0×10^{11} (phs/s) @10 keV
X射线小角散射	X射线小角散射光束线站	能量范围:5~20 keV 光斑尺寸:0.39×0.48 mm^2 @10 keV(H×V) 能量分辨率($\Delta E/E$):5.3×10^{-4}@10 keV 样品处光子通量: 3.9×10^{11} phs/s@10 keV@190 mA
软X射线相干衍射成像	谱学显微光束线站	能量范围:200~2000 eV, 空间分辨率10 nm (700 eV)

续表1

实验方法	线站	主要指标
X射线相衬成像	X射线成像及生物医学应用线站	能量范围:9~65 keV 光斑尺寸:49.8×5.04 mm^2 @34 m@20 keV(H×V) 能量分辨率($\Delta E/E$) < 1.6×10^{-3} 样品处光子通量: 1.6×10^{10} phs/s/mm^2@195 mA
近常压X光电子能谱	近常压软X光谱学线站	能量范围:27~2012 eV; 能量分辨率($\Delta E/E$): ≤6.47×10^{-5}@244 eV; 光子通量:1.33 × 10^{11}phs/s @300 mA@ 244 eV
角分辨光电子能谱	原位高分辨电子结构表征线站	能量范围:7~70 eV; 能量分辨率($\Delta E/E$): ≤2.28×10^{-5}@21.6 eV; 光子通量: 8.7× 10^{11} phs/s @21.6 eV
	超高分辨宽能段光电子实验系统	能量范围:20−200 eV(LEID), 200~2000 eV(HEID) 光斑尺寸:> 20×30 μm^2 能量分辨率($\Delta E/E$) 2.86×10^{-5}@ 867 eV 样品处光子通量:> 3.5×10^{11}phs/s/0.01% BW @ 800 eV
红外光谱分析	时间分辨与谱学显微红外光束线站	能量范围:600 cm^{-1}~10000 cm^{-1} 光斑尺寸:18 mm @ 1000 cm^{-1} 能量分辨率:0.1 cm^{-1} 样品处光子通量:1.9×10^{13} phs/s/0.1% BW @ 1 mm @300 mA

的引入,电池的初始效率得到提升,特别是其长期稳定性得到显著提升(图2)。该方法解决了铅卤钙钛矿太阳能电池中限制其稳定性的一个重要的本质性因素,可推广至其他的钙钛矿光电器件,并对于其他面临类似问题的无机半导体器件也具有重要参考意义。该课题组利用上海光源BL14B1同步辐射掠入射广角X射线衍射实验证明了氧化还原离子对的引入对钙钛矿薄膜生长取向的影响,为理解薄膜生长、结晶过程提供了有效的表征手段,为机理研究奠定了重要的基础(图3)。

相关研究于2019年1月18日在国际顶级学术期刊*Science*上发表②。

在无机钙钛矿半导体材料合成中,钙钛矿α和γ相容易在常温下合成,然而这两个相的湿度和热稳定性比较差,直接制约了钙钛矿半导体器件的发展,理论研究表明钙钛矿β相具有优异的光电特性和湿度、热稳定性,但由于工艺问题很难在常温环境下合成。上海交大赵一新教授、瑞士Michael Grätzel及日本Yabing Qi课题组通过和上海光源BL14B1衍射线站合作,在室温下获得了迄今最高光电转换效率(PCE>18%)的高效热稳定无机钙钛矿β-$CsPbI_3$相,利用上海光源同步辐射高分辨衍射和原位成膜及热稳定一系列原位实验确定了无机钙钛矿β相的成功合成、相关成膜机理及相的高温热稳定性等(图4),并揭示了制约器件发展的一系列关键机理,相关工作已于2019年7月10日被*Science*接收③。

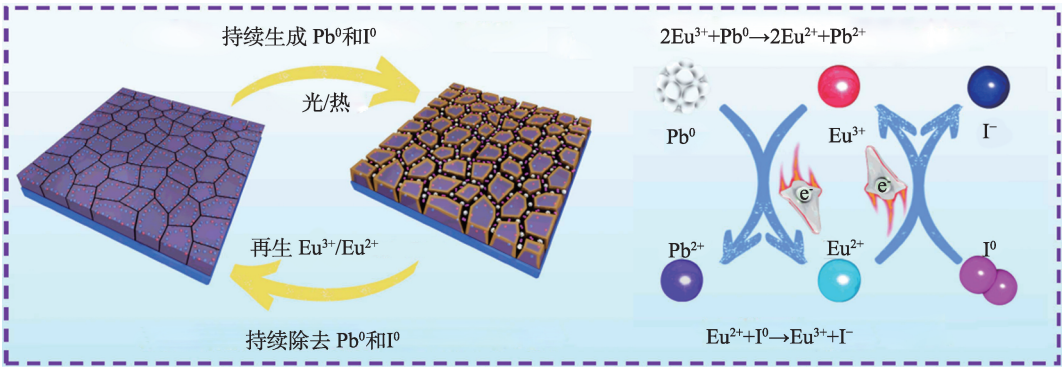


图2 氧化还原离子对Eu^{3+}/Eu^{2+}循环消除Pb^0和I^0缺陷和Pb^{2+}/I^-离子对再生机理图

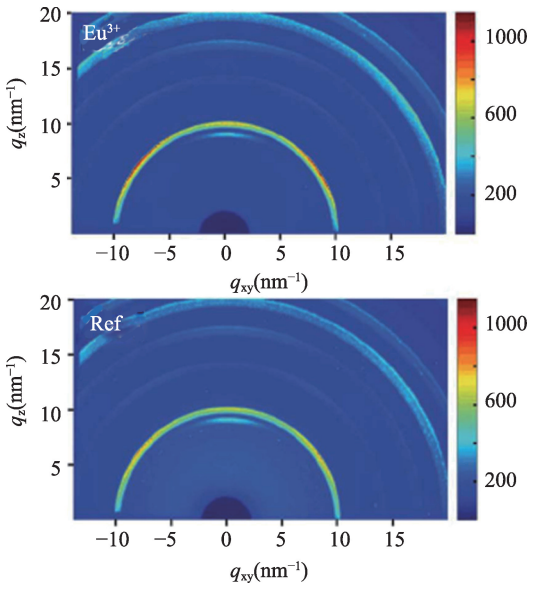


图3　同步辐射GIWAXS证明氧化还原离子对的引入对钙钛矿薄膜取向的影响

2.2.2　有机框架结构材料研究

共价有机框架材料(Covalent Organic Frameworks,COFs)是有机单体通过共价键的连接、在二维或三维方向上形成的一类新型的有机多孔高分子材料。由于其精确结构、多孔特征以及限域空间等特点,COFs在气体吸附、催化、传感、储能等领域表现出广泛的应用前景。COFs领域中的一个重大挑战是:如何采用精准的共价组装策略大幅度提升COFs材料的结晶度、获得大尺寸和高质量的单晶,从而通过单晶X射线衍射技术在原子尺度层面获得其精确的结构信息。兰州大学王为教授课题组建立了控制生长大尺寸单晶COFs的方法,并首次合成出COF-300、COF-303、LZU-79、LZU-111四种三维亚胺型COFs大尺寸单晶。采用同步辐射单晶X射线衍射等技术手段,王为教授、北京大学孙俊

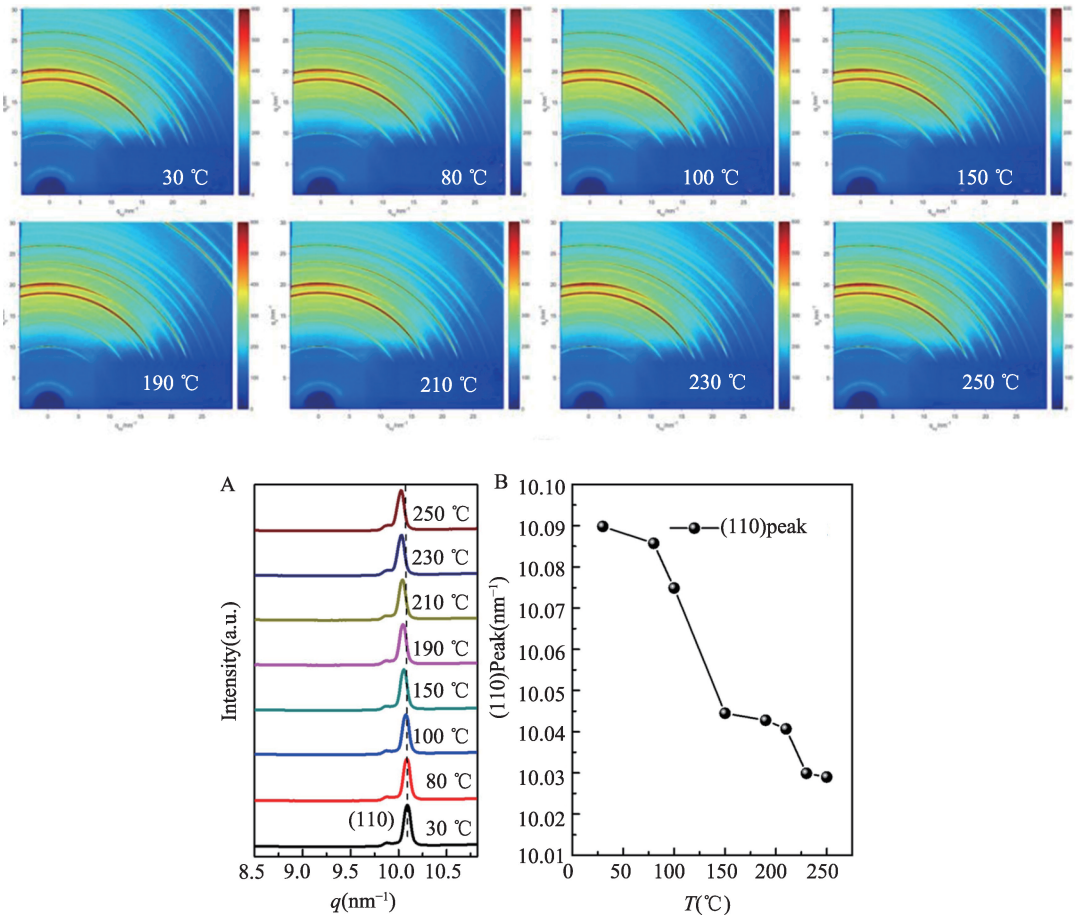


图4　β-$CsPbI_3$相钙钛矿热稳定性及机理研究

良教授以及加州大学伯克利分校Omar M. Yaghi教授合作团队对上述单晶COFs的结构进行了测试和共同解析。得益于单晶的高度有序性，其单晶X-射线衍射数据达到了0.83 Å的高分辨率。上述单晶的获得与解析，使得研究者首次观察到COFs孔道中水分子客体的有序排列、COFs框架中有机链的构象旋转以及亚胺键的连接方向等核心信息。此外，单晶结构解析还确认了LZU-111单晶具有罕见的lon-b-c3手性拓扑结构(图5)。此项研究成果发表在*Science*上，不仅突破了共价有机框架材料领域发展的长期瓶颈，也为动态共价化学的理论和应用研究提供了全新的实例[4]。

2.2.3 手性单壁碳纳米管可控生长研究

2014年6月26日，北京大学化学与分子工程学院李彦教授课题组在单壁碳纳米管手性可控生长研究上取得重要突破，该项成果发表在*Nature*上[5]。该研究为解决单壁碳纳米管的结构可控生长这一困扰学界已久的难题提供了一种可能的方案，为碳纳米管的应用，尤其是碳基电子学的发展奠定了基础。

李彦教授课题组经过多年潜心研究，逐步深化

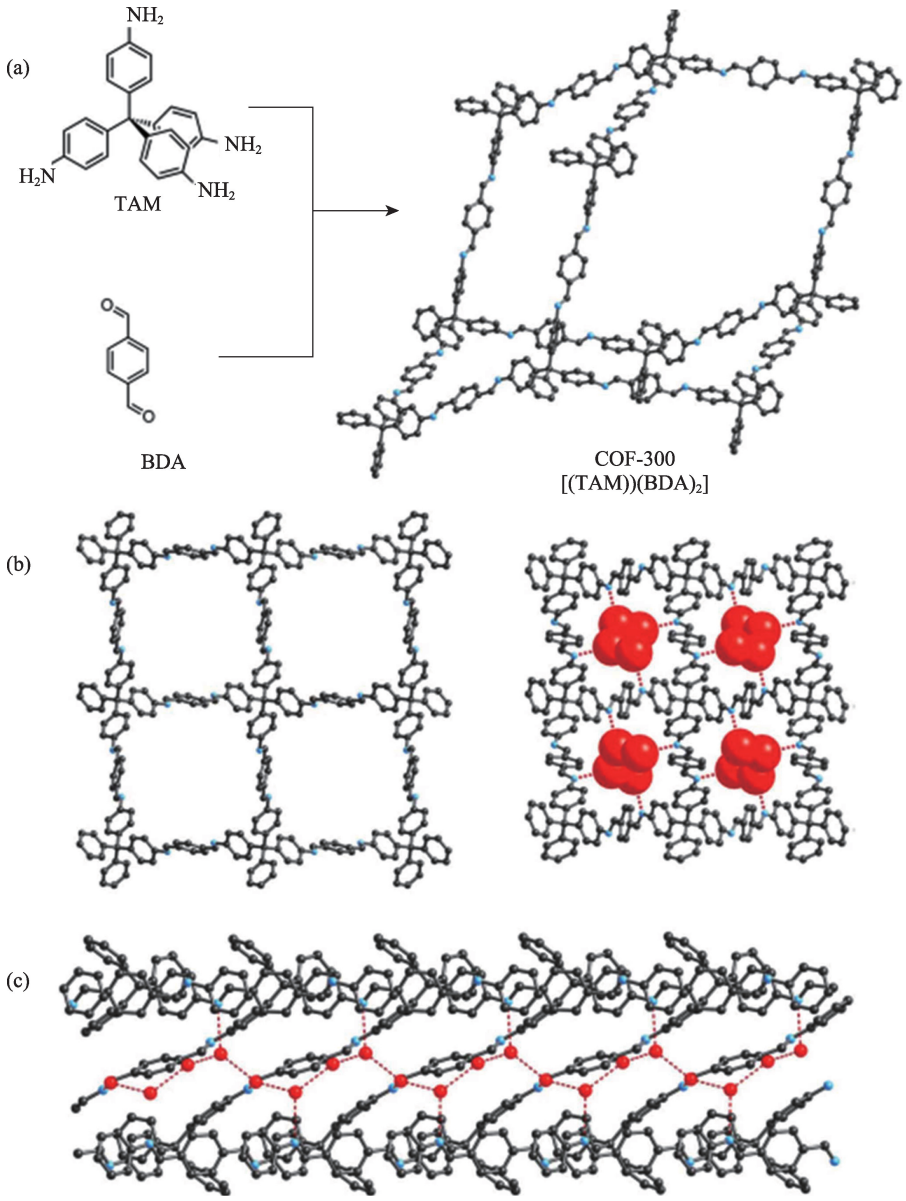


图5 COF-300及含有客体水分子的COF-300的单晶结构

了对碳纳米管的生长机制和催化剂作用的认识，在此基础上提出了一种实现单壁碳纳米管结构/手性可控生长的方案。他们发展了一类钨基合金催化剂，其高熔点的特性确保了单壁碳纳米管在高温环境下的生长过程中保持晶态结构，其独特的原子排布方式可用来调控生长的碳纳米管结构，从而实现了单壁碳纳米管结构/手性可控生长。他们利用这种方法生长出含量高于92%的(12,6)型碳纳米管(图6)。通过调控催化剂结构，他们还实现了(16,0)和(14,4)碳纳米管的选择性生长。更多的实验结果表明该方法具有普适性。

李彦课题组在上海同步辐射光源XAFS光束线站获取了Co元素K边和W元素L_3边的X射线吸收谱精细解构(XAFS)，高质量的实验数据保证了W-Co双金属结构的确定，证实了W和Co元素在1030 ℃下形成了W-Co合金(图7)，这为剖析单壁碳纳米管的手性选择性生长机制提供了重要的实验证据。

2.2.4 石墨烯材料在离子筛分应用中取得重大进展

精确控制(氧化)石墨烯膜的层间距，达到十分之一纳米精度，是其在水处理、离子/分子分离以及电池/电容等应用的关键。中国科学院上海应用物理研究所方海平团队、上海大学吴明红团队、南京工业大学金万勤团队和浙江农林大学学者多方合作，提出并实现了用水合离子自身精确控制石墨烯膜层间距，展示了其出色的离子筛分和海水淡化性能(图8)，并用理论计算、上海光源X射线小角散射(BL16B1)和精细吸收谱(BL14W1)实验阐明了机理，该项成果发表在*Nature*上[6]。

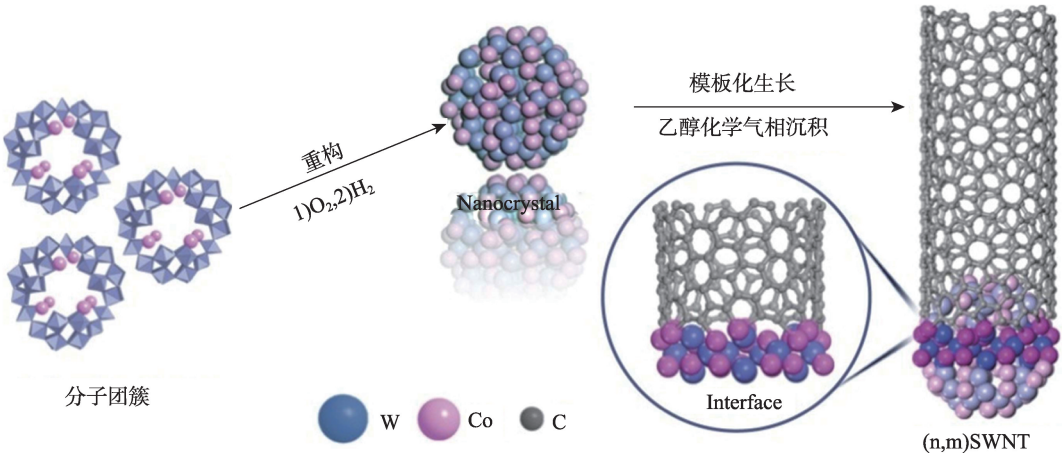


图6 以钨基双金属合金纳米晶为催化剂生长单一手性的单壁碳纳米管

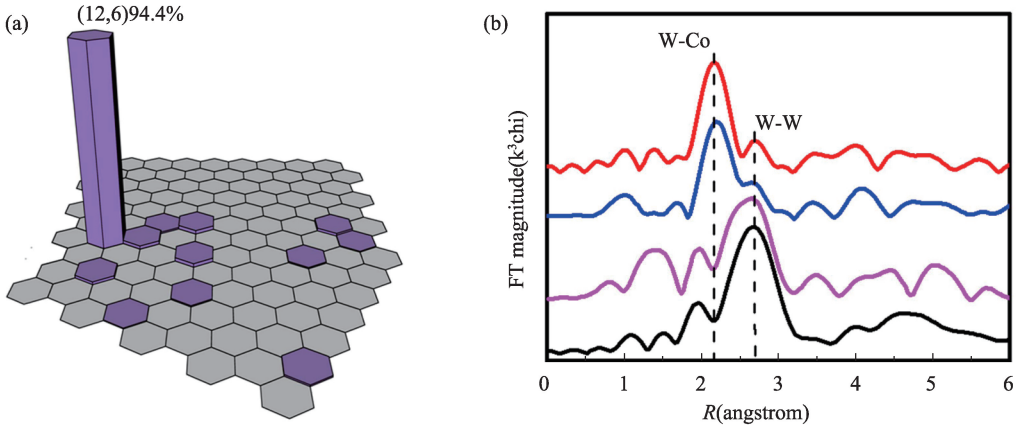


图7 (a)拉曼光谱测得的(12,6)碳管含量；(b)WCo催化剂结构的EXAFS表征

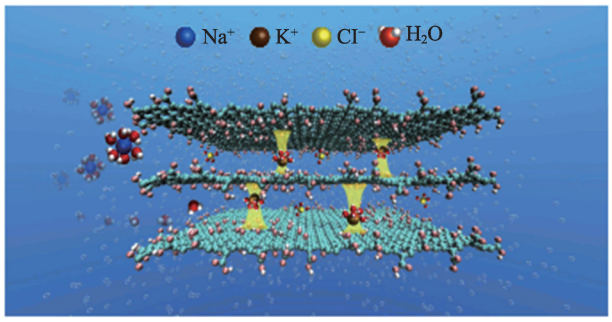


图8 通过精确控制(氧化)石墨烯膜层间距进行不同尺寸水合离子分离

对像纸一样的石墨烯纳米片,要精确“装订”成石墨烯膜,保证其层间距固定并精确到十分之一纳米这么小的尺度,其困难可想而知。方海平团队在水合离子与芳香环结构上π电子相互作用的系列工作基础上,提出了溶液中离子本身可以有效控制(氧化)石墨烯膜的层间距,并进行了相应的理论模拟计算加以验证。他们还利用上海光源的X射线小角散射(BL16B1)、精细吸收谱(BL14W1)以及紫外等表征手段证明了离子与石墨烯片层内芳香环结构之间存在水合离子-π相互作用。这样的作用像“桥墩”一样支撑石墨烯片层,精确控制了石墨烯膜的层间距,而不同大小的水合离子相当于不同大小的“桥墩”,进而对应于不同的层间距。吴明红团队在方海平等协助下,通过实验成功实现并观测到石墨烯膜与不同的离子溶液作用后确有特定的层间距,这样的间距可以小到一纳米左右,而不同离子对应的间距差异小于十分之一纳米;当石墨烯膜与水合直径小的离子溶液结合后,具有更大水合直径的离子就难以进入石墨烯膜。因此,通过离子选择可以实现对石墨烯膜的层间距达十分之一纳米的精确控制。金万勤团队在方海平团队理论模型的基础上,设计制备了一系列水合离子控制的多孔陶瓷支撑的石墨烯复合膜,从实验上实现了不同离子间的精确筛分;对于具有最小水合直径的钾离子,由于钾离子的水合层较弱,进入石墨烯膜后水合层发生形变,导致特别小的层间距。这样,经过钾离子溶液浸泡的石墨烯膜能阻止水合钾离子自身的进入,有效截留盐溶液中包括钾离子本身在内的所有离子,同时还能维持水分子通过,实现一边是离子溶液一边是纯水的水处理效果。研究团队还申请了相应的国内和PCT专利。

2.2.5 上海光源成为我国石墨烯产业自主创新的科技引擎

石墨烯是国家重点支持的战略前沿和新兴材料产业,其具有极为优异的光学、电学、力学特性。但高品质单层石墨烯粉体类原料一直以来无法量产,使得石墨烯诸多优异性能无法充分发挥出来,导致其产业化之路困难重重。国际国内对单层石墨烯原料能否量产也充满争议。在通往高性能多功能石墨烯宏观材料的道路上,浙江大学高超教授研究团队从科学基础研究出发,发现了氧化石墨烯液晶相[7],提出了“液晶湿法组装”方法,首次提出并实现了石墨烯纤维的制备,推进了石墨烯纤维的高性能化与多功能化。在这一过程中,上海光源的小角X射线散射线站起到了极为关键的作用。

团队于2011年首次发现了氧化石墨烯的液晶行为,这一发现奠定了石墨烯宏观组装的基础原理[7]。氧化石墨烯液晶是胶体液晶,其有序结构的尺度最长可达100纳米级别,测量范围的选择不当往往会带来完全错误的结构信息。上海光源小角散射线站多年的支持下,同步辐射SAXS的测试结果表明氧化石墨烯液晶中的有序距离可达到80 nm,这一结果从X射线光谱学上确认了氧化石墨烯液晶。更进一步,同步辐射SAXS结果作为主要表征手段,确认了氧化石墨烯的向列相、层状相以及新型的手性液晶相(图9),为液晶相态的研究与新发现起到了火眼金睛的作用[8]。

由石墨烯液晶制备石墨烯纤维及膜材料是一个多级多尺度结构演变与形成的过程。同步辐射SAXS与WAXS提供了多尺度的观测工具,可以实时精确地了解多级结构与缺陷的形成,从而达到对结构的精确控制与性能的提升。利用上海光源,揭示了石墨烯纤维中的“越细越强”效应的结构因素,发现了石墨烯纤维中的有序多级结构,理清了石墨烯纤维成型过程中晶格、排列取向的演变规律[9]。

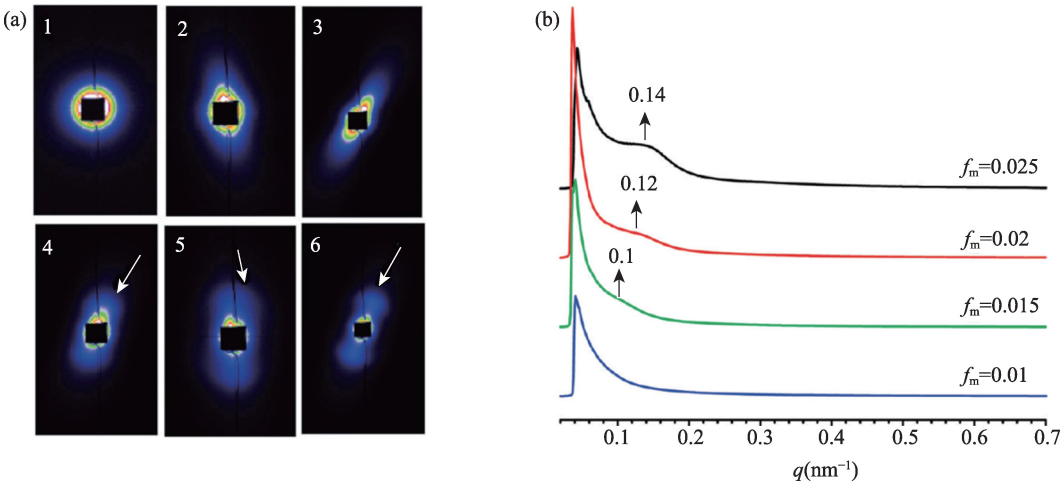


图9 不同浓度氧化石墨烯溶液的SAXS图

在这些基础研究结果的基础上，石墨烯纤维的性能取得了飞速的进步，极有希望成为新型的结构功能一体化的碳质纤维材料。

坚实的基础研究是新材料工业化的基础。正因为这一系列基础研究成果[7-9]，从本质上解决了石墨烯产业化的核心问题，团队才有信心逐步推进石墨烯的产业化进程。2019年6月6日，杭州高烯科技有限公司建成全球首条纺丝级单层氧化石墨烯十吨生产线并试车成功(图10)，这是全球首条单层氧化石墨烯生产线[10]，产品达到纺丝精度级，单层率大于99%，质量及单层率为全球最高级别。已有全球客户百余家，满意度达100%。所产单层氧化石

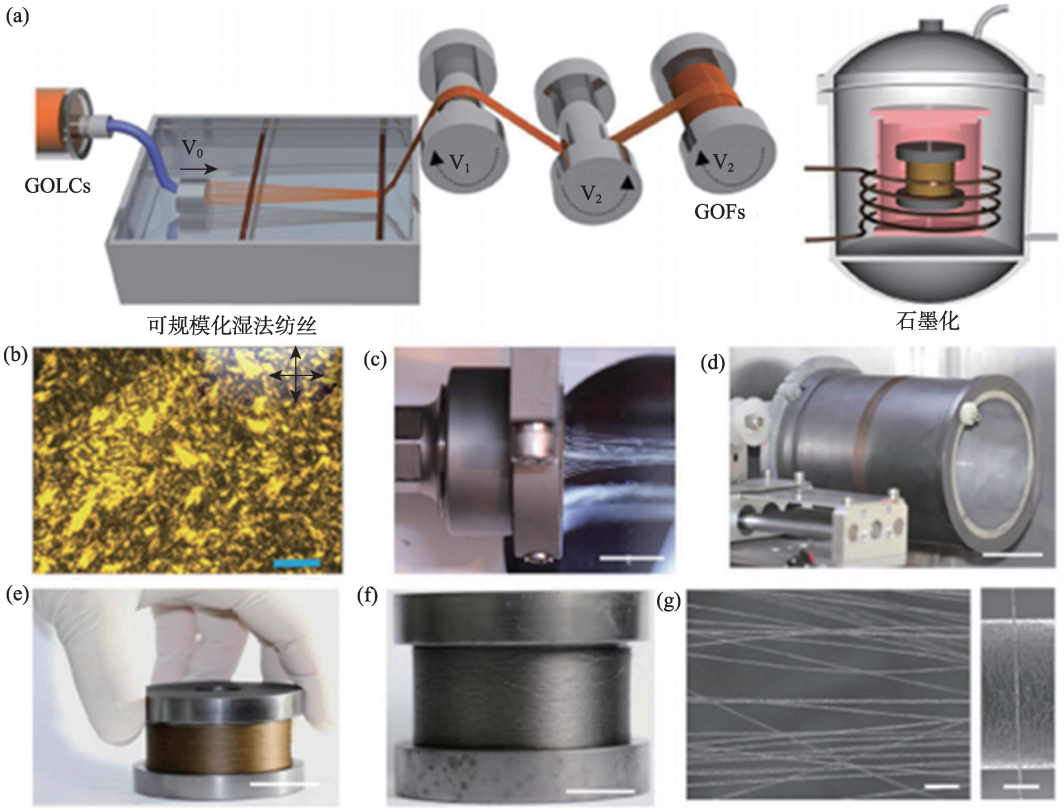


图10 石墨烯纤维的工程化

墨烯及其应用产品——多功能石墨烯复合纤维通过国际石墨烯产品认证中心(IGCC)产品认证。这是IGCC所颁发的全球首个单层氧化石墨烯产品认证证书及全球首个多功能石墨烯复合纤维认证证书，标志着粉体石墨烯产品及其应用进入单层时代，石墨烯产学研用全生态链迈入健康有序发展的新时代，中国石墨烯原创产业技术走向国际引领时代！这是全球石墨烯产业创新发展的一大步。

同时，高烯研发团队基于高品质单层氧化石墨烯，开发出多功能石墨烯复合纤维，获得国家发明专利授权，产品已成功推向市场。石墨烯/PET原位复合纤维、石墨烯/尼龙6原位复合纤维被认定为浙江省省级工业新产品，并通过欧盟纺织品信心100(OEKO-TEX 100)检测，认证结果为适用于婴儿纺织品的健康纱线。

2.2.6 衍射线站助力中石化成为首个获得国际分子筛结构代码的国内企业

分子筛材料广泛应用于离子交换、吸附分离及催化等领域。新结构分子筛的创制及工业应用往往带来石化技术的跨越式发展，所以历来被视为石化科技制高点。分子筛的合成研究，是在纳米级的尺度上开展研究，其结构复杂，尺寸较小，结构解析是一项极其复杂、费力费时的工作，需要同步辐射光源进行高分辨率结构解析。

日前，国际分子筛协会网站公布，利用上海光源高分辨率粉末衍射(图11)，中国石化上海石油化工研究院杨为民院长与北京大学孙俊良教授合作，先后成功解析出全新结构分子筛材料SCM-14 (SINOPEC Composite Material 14)以及SCM-15精确结构[11][12]。SCM-14、SCM-15分别具有独特的12×8×8元环以及12×12×10元环三维孔道体系，在催化与吸附等方面具有潜在应用前景。2018年5月15日，中石化SCM-14获得国际分子筛协会认证代码，在其工业应用上拥有了科技制高点。2019年5月6日，SCM-15再次获得国际分子筛协会认证代码。专家认为，这意味着中国石化成为我国首个获得分子筛结构代码的企业，实现了国内工业企业在新结构分子筛合成领域零的突破，对于推动石油化工关键核心技术自主创新突破具有重大意义。

此前International Zeolite Association (国际分子筛协会)已经授予了235种分子筛结构代码，其中Exxon Mobile (埃克森美孚)获得21种，Chevron(雪佛龙)获得18种，处于遥遥领先地位，而国内企业此前尚未开发出原创性的新结构分子筛材料，也未获得结构代码。

2.2.7 超级钢研究

香港大学机械工程系黄明欣教授课题组与北京科技大学罗海文教授团队成功研制了一种低成本便于规模化生产的超级钢(D&P钢)，该超级钢具有前所未有的最优屈服强度(2.2 GPa)和延展率(16%)的结合，实现了力学性能上的巨大跃升，在*Science*杂志上发表了题为“High dislocation density-induced

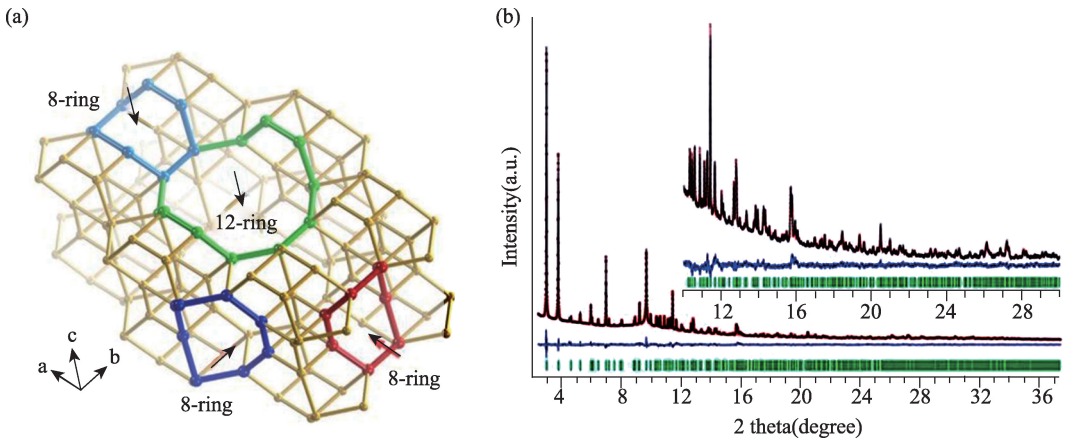


图11 (a) SCM-14高分辨粉末衍射数据精修得到的精确结构；(b) 14B线站收集的SCM-14高分辨粉末衍射数据

large ductility in deformed and partitioned steels”的研究论文[13]。

超高强度和韧性的材料一直是汽车、航空及国防工业用结构材料所追求的目标，不但要有能适应极高载荷条件的能力，还要具有良好的韧性，实现零部件的精准成型，防止出现材料和部件的意外失效。然而材料的强度和韧性很难同时获得大幅提升，尤其是对于屈服强度超过2 GPa的结构材料，其延展性能的提升难度几乎成倍增长。陶瓷和金属玻璃等非晶材料，虽然具有很高的强度(可达到3个GPa以上)，但几乎没什么延展性。钢铁材料是人类社会使用量最大、使用历史悠久的一种金属材料，其工业生产效率和自动化程度都要远超其他金属材料。传统的方法在获得强度提高的同时都是以牺牲韧性为代价，如同鱼和熊掌，很难兼得。

香港大学黄明欣教授在本研究中前瞻性地提出在通过提高位错密度获得强度提升时，通过大量可移动位错的滑移和对由此引发的马氏体相变的控制来提高材料的延展性，取得强度和韧性的同时跃升，可称之为“形变和分区”策略(the D & P strategy)。北京科技大学罗海文教授利用多年在钢铁领域的加工经验，尤其是中锰钢体系研发方面的设计和加工工艺经验，成功的在钢材料中引入大量的可移动位错，实现了超高强度和良好韧性的D&P钢的制备(图12)。课题组利用上海光源BL14B1同步辐射衍射实验证明了该钢在大塑性变形后产生马氏体相变，这为“形变和分区”策略机理研究奠定了基础(图13)。

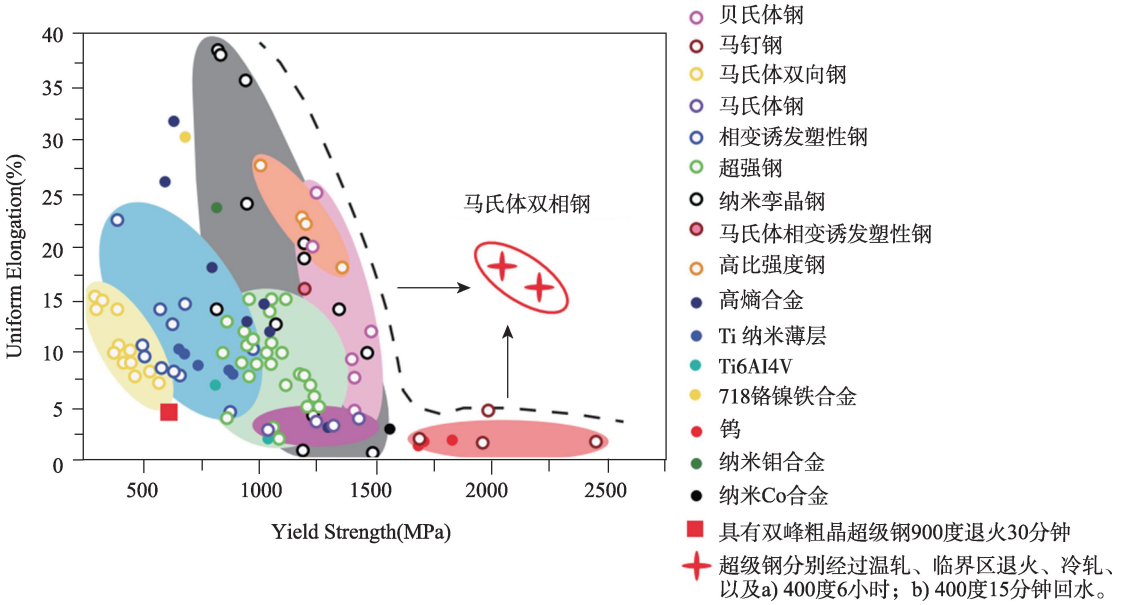


图12　D&P钢和其他高强度金属材料的力学拉伸行为对比

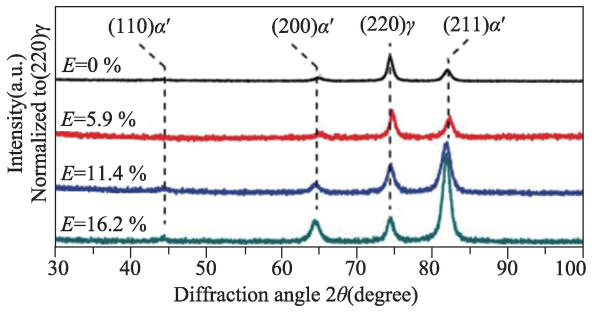


图13　同步辐射XRD证明大变形样品中马氏体相变的发生

3. 以用户需求为依据，线站积极发展动态、实时研究能力，解决用户在常规实验室不能解决的问题

随着用户研究不断深入，对于能在材料样品各种服役状态下的研究需求越来越高，针对这样一些非常规的材料样品测试，上海光源线站工作人员不断提升自身实验技能，发展相关的实时、动态方法

学，提升线站在材料科学上实时、动态研究能力，并能解决用户关注的一些真实实验状态下的结构与性能研究，解决了很多关乎国计民生的问题。

3.1 电子材料

电子材料是指在电子技术和微电子技术中使用的材料，包括介电材料、半导体材料、压电与铁电材料、导电金属及其合金材料、磁性材料、光电子材料、电磁波屏蔽材料以及其他相关材料。国家已经列入“十三五”材料领域科技创新专项重点研发材料，主要集中于新型高性能微纳光电器件、自旋器件、隧穿晶体管和存储的研究。

上海光源BL08U1A线站考虑到大量用户对原位实验条件的要求，例如磁场、低温等的需求，于2015年开始搭建专门提供原位条件的、用于测试样品的近边吸收谱的谱学腔。目前已经可以开展多种测量方法，如全电子产额(TEY)、软X射线激发光学发光(XEOL)方法、X射线磁圆二色和线性二色(XMCD或XMLD)实验方法。可以实现磁场、电压和低温控制的原位实验条件(图14)。低温系统可以实现温度控制范围为14 K-350 K(图14(c))。经过15分钟稳定后，使用高纯度氦气的低温系统实现14 K的低温。实验站可以通过特殊的样品托施加电流和偏置电压。通过电磁线圈装置实现高达±0.53特斯拉的磁场。结合线站的原位条件和椭圆极化波荡器可以实现X射线的磁圆二色性(XMCD)和线二色性(XMLD)实验。

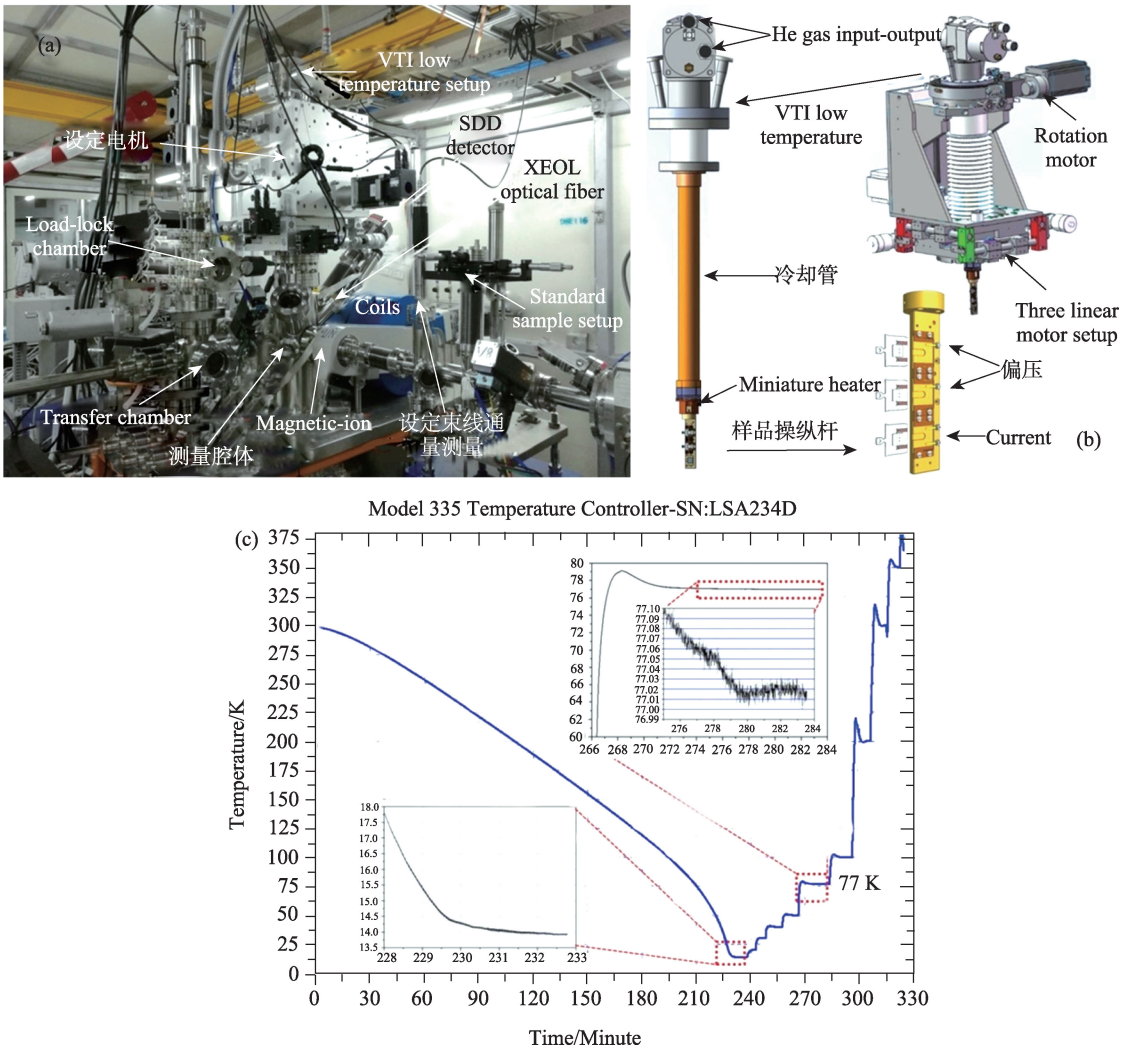


图14 (a)谱学实验站实物图；(b)低温装置示意图；(c)降温和升温测量曲线

清华大学宋成/潘峰团队利用上海光源软X射线谱学显微线站(BL08U1A线站)的软X射线XMCD/XMLD方法自2012年以来取得了多项重要进展：率先实现了电调控电子轨道效应的测量，揭示了基于轨道重构的电控磁效应的新机制(图15)，提出并实现了电场对反铁磁金属磁矩的调控等。例如，他们团队通过电场效应调控了(La,Sr)MnO_3薄膜的轨道占据状态，并使用X-射线线二色谱技术对其进行了验证和表征。不论薄膜处于拉应变还是压应变，正电压都会增加应变决定的低能量轨道的占据和相应的磁各向异性，负电压则会减少低能轨道上电子的占据数目和对应的磁各向异性(图16)。这一工作不但对于增强人们对于轨道物理的认识具有重要意义，更有望推动轨道自由度在氧化物电子学中的应用[14]。

3.2 热电材料

热电转换技术是一种利用半导体材料直接将热能与电能进行相互转换的技术。随着环境保护形势的日益严峻，研究和开发清洁能源已成为全球科学研究的重点领域。其中，热电转换技术凭借其系统体积小、可靠性高、无污染物排放、适用温度范围广等特点被广泛关注。同时，由于热电转换系统是航天探测器上不可取代的可靠电源，重点发展航空航天战略的大国无不在这一领域全力投入。

2018年5月18日，北京航空航天大学材料科学与工程学院赵立东教授课题组在*Science*杂志上在线发表了SnSe热电材料研究新进展[15]："3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane *ZT* in *n*-type SnSe crystals"。为了研究SnSe优异三维热电性能的根源，研究团队利用球差校正透射电镜(图17)发现SnSe在加热过程中原子局域存在一定的移动，高温时Se-Se层内与层间间距的比值出现大幅增加，可能导致热电性能提升，但对SnSe材料整体结构变化急需同步辐射高温衍射实验测试。

SnSe材料极为不稳定，加热过程一般都要在无氧环境下完成。研究团队与上海光源团队多次商讨实验方案，利用线站自行研制的纳米生长专利设备，进行同步辐射高温衍射研究。如图18所示发现从600 K开始，初始Pnma相持续转变为高对称性的Cmcm结构，而对称性的提升是热电性能提升的根源。系列高温同步辐射衍射数据精修结果，进一步得到晶格中SnSe精确的原子占位，从而可以直接得出Se-Se层内与层间间距的比值，结果显示于图17b，与*n*型SnSe高温热电性能完全一致[15]。

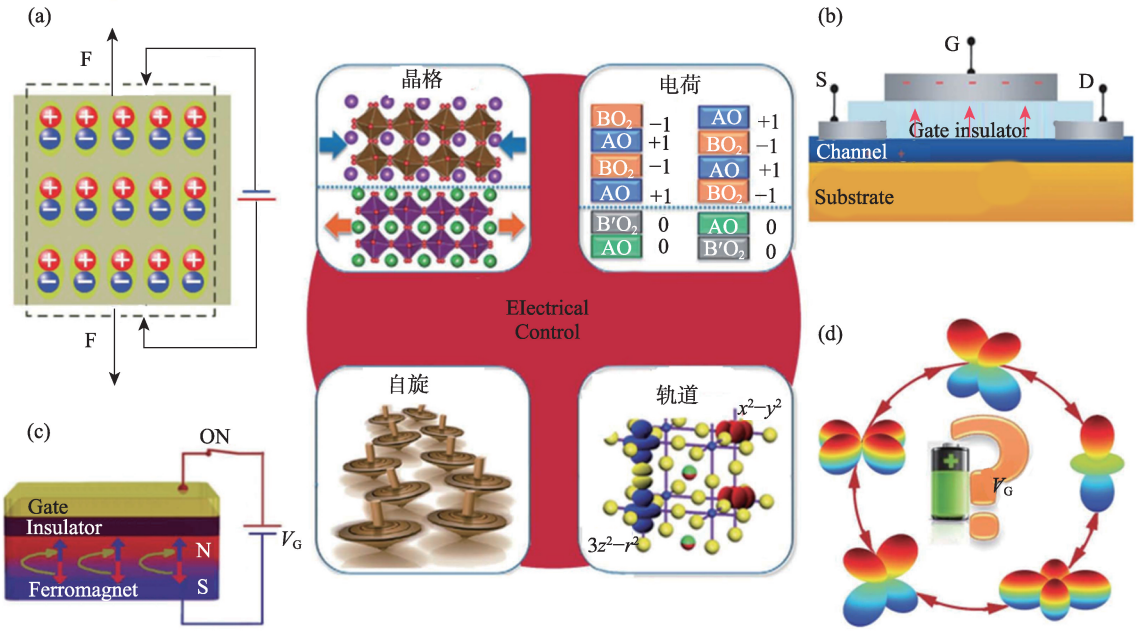


图15 电子调控轨道示意图

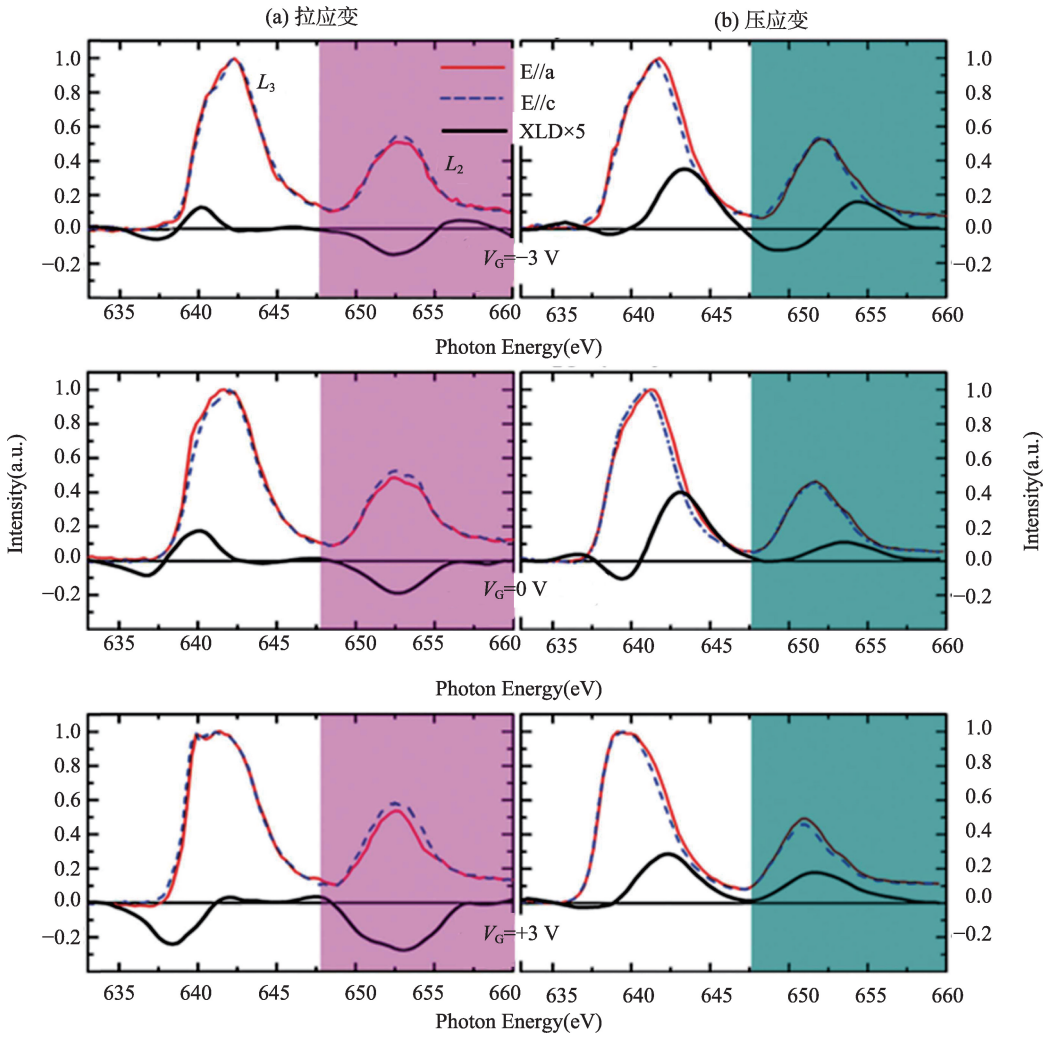


图16 拉应变(a)和压应变(b)下的LSMO的XAS吸收谱和XMLD数据

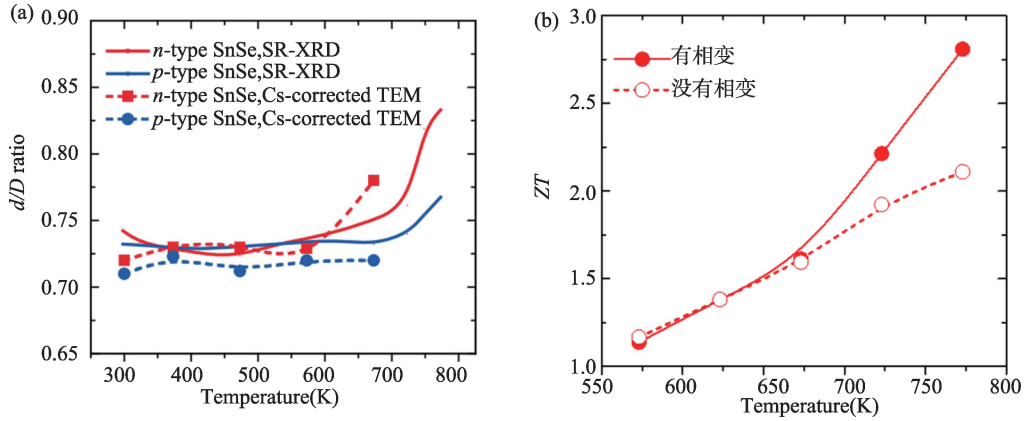


图17 (a) 同步辐射XRD和Ce校准TEM证明SnSe高温下Se-Se层内与层间间距比值出现大幅增加；(b) *n*型SnSe相变前后*ZT*值随温度变化关系

3.3 高强高导铜导线

铜合金具有优异的导电、导热、耐蚀等性能，是高铁接触线、集成电路引线框架、高压开关电触头等的必用关键材料。我国虽然是铜业大国，铜加

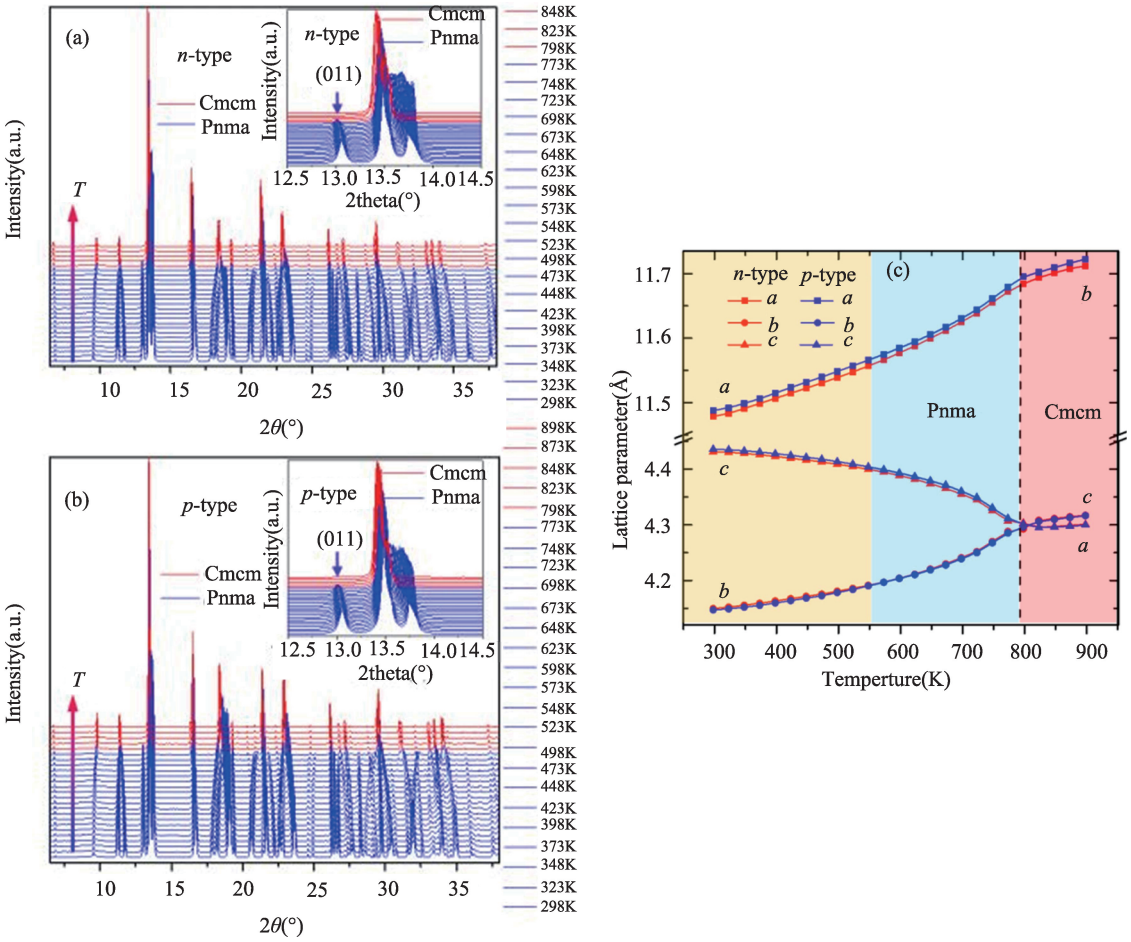
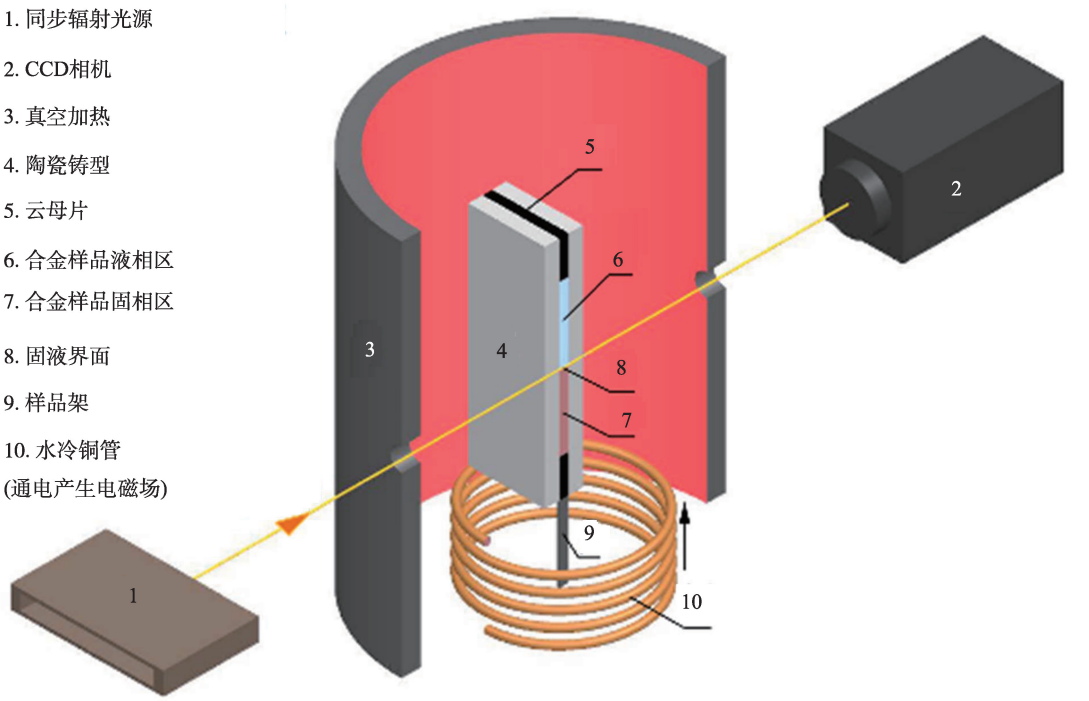


图18　利用上海光源衍射线站收集到的原位X射线衍射数据 (a) *n*型SnSe; (b)*p* 型SnSe; (c) 衍射数据精修晶格常数变化清楚揭示Pnma到Cmcm相转变过程。X射线使用能量为18 keV

工材料年产1500万吨，占世界总产量40%，但高品质铜合金存在制备瓶颈。我国建设时速超350千米的京沪高铁时，急需新一代高性能铜铬锆合金接触线，但是全球采购不到满足要求的产品，独立研发和自主生产是我国面临的唯一选择。铸造是制备高性能铜合金的必需环节也是控制质量的关键环节，铸造凝固过程中产生的成分偏析、组织缺陷和表面裂纹是铸造届公认的世界难题，电磁场调控合金凝固过程因其非接触传递动能热能和调控方式选择性多的优势，被认为是解决这一难题的可行途径，但存在着调控动力学机理不明确的理论瓶颈，其本质原因是合金凝固过程不透明，即黑箱问题。

大连理工大学王同敏教授研究团队与上海光源肖体乔研究团队共同合作，基于同步辐射实时X射线成像技术，揭示了电磁调控下凝固行为的动力学机理[16]，在理论研究取得突破的基础上，发明了凝固过程铜合金组织与成分的电磁调控系列专利技术(图19)，与北赛电工合作建立了世界第一条铜铬锆合金水平电磁连铸生产线，连铸出直径87 mm长度50 m的无缺陷铜铬锆棒坯(图20)，实现了非真空下铜铬锆合金圆坯的高质高效制备，经后续加工制成的接触线成品性能国内外报道最高。

2010年京沪高铁先导段列车时速达到486.1千米，打破了世界铁路运营试验最高速度记录，被评为2010年中国十大科技进展之一。京沪高铁的接触线即是采用此专利技术生产的。上述研究成果继2014年获得教育部技术发明一等奖后，又获得了



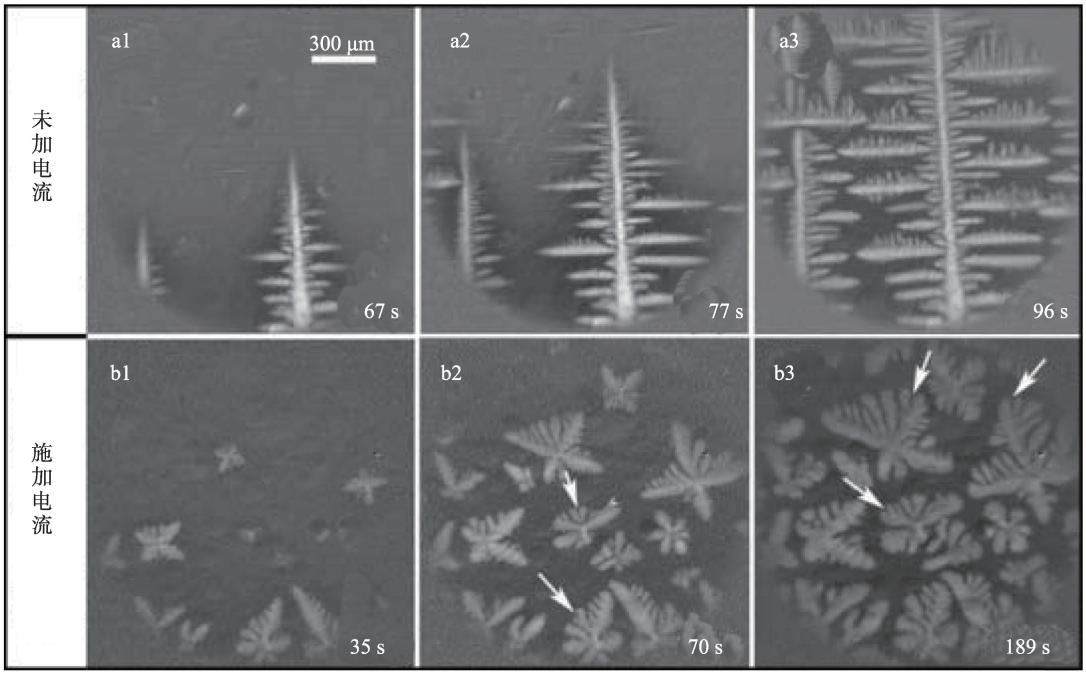


图19 电磁场调控下合金晶体生长同步辐射实时成像

2015年度国家技术发明二等奖。

研究过程中，王同敏教授团队与肖体乔研究员团队开展了深入合作，在进行原位动态过程成像时发现了样品中有物质传输现象，但是原始图片衬度很差，且边界不清，很难分辨，经过一系列有针对性的图像处理以后，数据质量明显提高。

图20　非真空下水平电磁连铸铜铬锆合金棒坯(a) 水平电磁连铸现场;(b) 50 m长的铜铬锆棒坯;(c) 京沪高铁接触线网

表2　上海光源后续建设线站概述

线站名称	光源	能区	主要科学目标
能源材料研究线站(E-line)	IVU+EPU	130eV~10keV	高效能源转换的机理研究;定向控制催化过程研究
动力学研究线站(D-line)	IVU+BM	5 ~ 25 keV 10cm^{-1} ~10000 cm^{-1}	复杂体系非平衡态物质结构的动力学研究
硬X通用谱学线站	BM	5~30 keV	解决用户机时需求;发展原位动态研究方法
P2生物防护蛋白质晶体学线站	IVU	7~18 keV	活体病毒颗粒晶体结构与功能研究
表面衍射线站	CPMU	4.8~28 keV	以薄膜衍射为主,进行表面界面微结构表征
纳米自旋与磁学线站(S^2-line)	双EPU	50~2000 eV	研究凝聚态物质的磁性和电子特性
膜蛋白晶体结构线站	IVU	7~15 keV	高难度膜蛋白晶体结构与功能研究
稀有元素分析线站	W	5~50 keV	核燃料及后处理;反应堆结构材料;核废料处置
中能谱学线站	IVU	2.1~16 keV	超高灵敏度原位研究;微观尺度环境污染物的影响及脱除机制
时间分辨超小角散射线站	IVU	8~15 keV	原位实时研究软凝聚态自组装及高性能纤维结构
快速X光成像线站	CPMU	8.7~30 keV	提供多种时间尺度上的快速X光成像
软X射线共振非弹性散射(RIXS)实验站	EPU	250~1700 eV	探测超精细电子结构
激光伽马线站	ID	0.4~20 MeV	建设高质量MeV光源;开展光核物理及其应用研究
硬X射线纳米探针线站	IVU	5~25 keV	纳米科技;细胞、环境纳米界面的前沿研究
超硬多功能线站	SCW	30~150 keV	类服役环境下的工程材料、地质环境下的岩石性质等原位研究
微束白光衍射线站	SB	7~30 keV	研究材料局域微结构和单晶缺陷形成机制
纳米三维成像线站	BM	5~14 keV	纳米材料及纳米尺度三维结构的成像研究

4. 总结与展望

上海光源是我国目前用户最多的大科学装置,开放以来紧紧围绕“三个面向”遴选课题,产生了一批具有世界影响力的科学研究成果,同时在支持产业发展也不遗余力,加强科技供给,为相关产业的发展及升级转型注入了科学的原动力,使科技创新成果更多走进生产、生活。作为第三代同步辐射光源,上海光源是材料研究的“国之重器”,其重要作用贯穿材料的制备、结构、性能研究以及最终产品的开发,推进了我国新材料的研究与开发。

上海光源二期将建设新的16条线站,在材料样品应用方面将进一步提供从软X射线到硬X射线连续宽能谱研究、时间分辨率达到覆盖100皮秒到1000秒的多层次动态分析能力、空间分辨率从十纳米到厘米跨度的多尺度结构分析能力、1 ppb级别的超高灵敏度元素分析能力、全方位包括元素多跨能区原位分析能力以及多方位用户实验支撑、海量数据存储以及分析能力等等,将进一步提升上海光源在材料科学研究上研究能力,为我国材料科学研究抢占世界制高点提供强有力的支持。

参考文献

① Yang, Y.; Liu, E. S.; Yan, X. M. *et al. Influence of Structural Imperfection on Electrochemical Behavior of Prussian Blue Cathode Materials for Sodium Ion Batteries*[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(9): A2117-A2123.

② Wang, L. G.; Zhou, H. P.; Hu, J. N. *et al. A Eu^{3+}-Eu^{2+} ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells*[J]. Science, 2019, 363(6424):265-270.

③ Wang, Y.; Ibrahim, M.; Ono, K. *et al. Thermodynamically stabilized β-$CsPbI_3$-based perovskite solar cells with efficiencies >18%* [J]. Science, 2019, 365(6453):591-595.

④ Ma, T. Q.; Kapustin, E. A.; Yin, S. X. *et al. Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks*[J]. Science, 2018, 361:6397, 48-52.

⑤ Yang, F.; Wang, X.; Zhang, D. Q. *et al. Chirality-specific growth of single- walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts*[J]. Nature, 2014, 510: 522-524.

⑥ Chen, L.; Shi, G. S.; Shen, J. *et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing*[J]. Nature, 550(7676): 415-418.

⑦ Xu, Z.; Gao, C. *Aqueous liquid crystals of graphene oxide*[J]. Acs Nano, 2011, 5(4): 2908-2915.

⑧ Xu, Z.; Gao, C. *Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres*[J]. Nature communications, 2011, 2: 571.

⑨ Xu. Z.; Liu, Y.; Zhao, X. *et al. Ultrastiff and strong graphene fibers via full - scale synergetic defect engineering*[J]. Advanced materials, 2016, 28(30): 6449-6456.

⑩ http://news.cctv.com/2019/06/14/ARTILxXPR34omLpilDFR1gBL190614.shtml?spm=C94212.P4wBUp7E2r8M.S19347.1

⑪ Luo, Y.; Smeets, S; Peng, F. et al. Synthesis and Structure Determination of Large-Pore Zeolite SCM-14[J]. Chemistry-A European Journal, 2017, 23(66): 16829-16834.

⑫ Luo, Y.; Smeets, S.; Wang, Z. D. et al. Synthe*sis and Structure Determination of SCM - 15: A 3D Large Pore Zeolite with Interconnected Straight 12×12×10 - Ring Channels*[J]. Chem. Eur. J. 2019, 25: 2184-2188.

⑬ He, B. B.; Hu, B.; Yen, H. W. *et al. High dislocation density-induced large ductility in deformed and partitioned steels*[J]. Science, 2017, 357: 1029-1032.

⑭ Cui, B.; Song, C.; Gehring, G. A. *et al. Electrical manipulation of orbital occupancy and magnetic anisotropy in manganites*[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(6): 864-870.

⑮ Chang, C.; Wu, M. H.; He, D. S. *et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals* [J]. Science, 2018,360(6390): 778-782.

⑯ Wang, T. M.; Xu, J. J.; Xiao, T. Q. *et al. Evolution of dendrite morphology of a binary alloy under an applied electric current: An in situ observation*[J]. Physical Review E, 2010, 81(4): 1-4.

欢迎投稿，欢迎订阅

《现代物理知识》杂志隶属于中国物理学会，由中国科学院高能物理研究所主办，是我国物理学领域的中、高级科普性期刊。

为进一步提高《现代物理知识》的学术水平，欢迎物理学界的各位专家、学者以及研究生为本刊撰写更多优秀的科普文章。投稿时请将稿件的Word文档发送至本刊电子信箱mp@mail.ihep.ac.cn，并请将联系人姓名、详细地址、邮政编码，以及电话、电子信箱等联系方式附于文章末尾。

所投稿件一经本刊录用，作者须将该篇论文各种介质、媒体的版权转让给编辑部所有，并签署《现代物理知识》版权转让协议书（全部作者签名），如不接受此协议，请在投稿时予以声明。来稿一经发表，将一次性酌情付酬，以后不再支付其他报酬。

《现代物理知识》设有物理知识、物理前沿、科技经纬、教学参考、中学园地、科学源流、科学随笔和科苑快讯等栏目。

2019年《现代物理知识》每期定价10元，全年6期60元，欢迎新老读者订阅。

邮局订阅 邮发代号：2-824。

编辑部订阅（请通过银行转账到以下账号，并在附言中说明“现代物理知识**年**期”）

银行账号信息

名称：中国科学院高能物理研究所

开户行：工商银行北京永定路支行

账号：0200004909014451557

需要过去杂志的读者，请按下列价格转账。

2010～2018年单行本每期10元；2010～2015年合订本每本60元。