

上海光源在材料与能源科学中的应用

陆燕玲 文 闻 罗仕海 何 庆 柳 义 周兴泰

材料在日常生活中无处不在，一般包括金属、陶瓷、高分子材料（比如塑料）、半导体以及复合材料等，是人类赖以生存和发展的物质基础。材料往往由于其独特的微观结构，而导致外在宏观性能的大幅度提高。比如说，使电灯发光的钨丝、人类信息化技术的核心——电脑 Si 芯片、新型高温超导材料、新型环保型电池电源材料—— LiFePO_4 以及宇宙飞船能量供给时所需的太阳能电池电极材料等，都是由于新材料的发展而带动科技重大突破，进而极大地提高了我们适应世界以及改造世界的能力。

相比于材料科学，能源问题已经成为关乎国计民生的一件头等大事。在当前世界新的能源格局下，自主研发新型、高效的能源材料，对于确保我国的健康发展以及谋求更大的自由度，有着时代赋予的内涵。鉴于此，为了积极面对能源问题，我们必须在可持续能源发展上下大力气，比如说包括开发氢能、先进电池电源技术、太阳能存储技术、核能、风能及先进催化技术等。国家于 2010 年 1 月 27 日成立了以温家宝总理为主任的国家能源委员会，就是为了加强能源战略决策和统筹协调。十一届全国人大常委会第十三次会议明确提出，将采取四项措施大力发展绿色经济及低碳经济，并在低碳能源上实施多项措施。

事实上，材料与能源科学的发展在很大程度上依赖于先进的分析测试手段及制备技术，而每一种新仪器和测试手段的发明创造，都会带来上述科学领域的进一步开拓和深化，同步辐射光源的出现就是其中的一例。因此，作为先进的第三代同步辐射光源，上海光源（SSRF）由于具有独特的优势自然受到材料及能源科学家们的重视，成为科学研究的理想光源。

上海光源的特点

上海光源的建立，为我国材料及能源科学家探索微观世界提供了独特的武器，并逐渐成为大家合作、交流的平台。在上海光源的首期对外开放的七条线站中，除生物大分子晶体学光束线站外，其余六条均可用于材料及能源学科的研究。就拿笔者所在的衍射线站（BL14B1）来说吧，自 2009 年 5 月

试运行以来，当年接收来自全国各大高校、科研院所、工业界课题申请共计 73 份，内容涉及太阳能电池、锂离子电池、聚合物电解质燃料电池、超导材料、铁磁电材料、半导体薄膜材料、储氢材料等，并已经取得了一批有价值的科研成果。

材料的宏观性能，例如光、电、磁等性能，与其微观结构密不可分。同步辐射方法最重要的一个优势，就是能为研究材料的构效关系提供一个独特的支持，进而在微观尺度上对其掺杂改性，以期提高其性能。同步辐射衍射因为具有比常规衍射更大的光通量（100 倍以上），因此更适用于这方面的研究，尤其是原位、实时地研究。利用上海同步辐射光源发出的高亮度、短波长的同步辐射光在空间分辨上的优势，将可以进行许多前沿学科的探索。

相对于常规 X 射线衍射方法而言，基于同步辐射的 X 射线衍射，具有很多优势：

(1) 分辨率高。同步辐射具有分辨率高的特点，衍射线站的平行光束可达到 $\sim 0.02\text{mrad}$ 的角分辨率，比实验室中常用的衍射仪高一到两个数量级，可以解决常规粉末衍射在材料结构测定中由于低通量或低的角分辨率带来的衍射峰重叠或不可分辨等方面的限制，提高粉末衍射数据精修和解析晶体结构的能力。图 1 为 Co/C 燃料电池催化剂粉末衍射谱图对比，相对于常规 X 光衍射而言，同步辐射 X 射线衍射得到的衍射峰展宽更窄，峰形更好，更有利于晶体结构包括晶格常数、空间群等数的精确测量。

(2) 能量可调。同步辐射产生的光为连续的波谱，在相当宽的能量范围内都能保持较大的光通量。衍射线站采用弯铁光源，其特点是能谱广，光子通量从能量为 100eV 处的 $10^{12}\text{phs/s}/0.1\text{BW}$ 可变化到 100keV 处的 $10^{10}\text{phs/s}/0.1\text{BW}$ ，其中在 10keV 附近的光子通量最强，如图 2 所示。利用弧矢聚焦双晶单色器，衍射光束线站可以实现 X 射线能量范围在 4~22keV 之间选择，覆盖了常用元素从钙（Ca）到钌（Ru）的 K 吸收边，能够满足绝大多数的实验需求。用户可以根据需要选择合适的 X 光波长，避开特定元素对 X 光的吸收。复旦大学乔明华教授课题

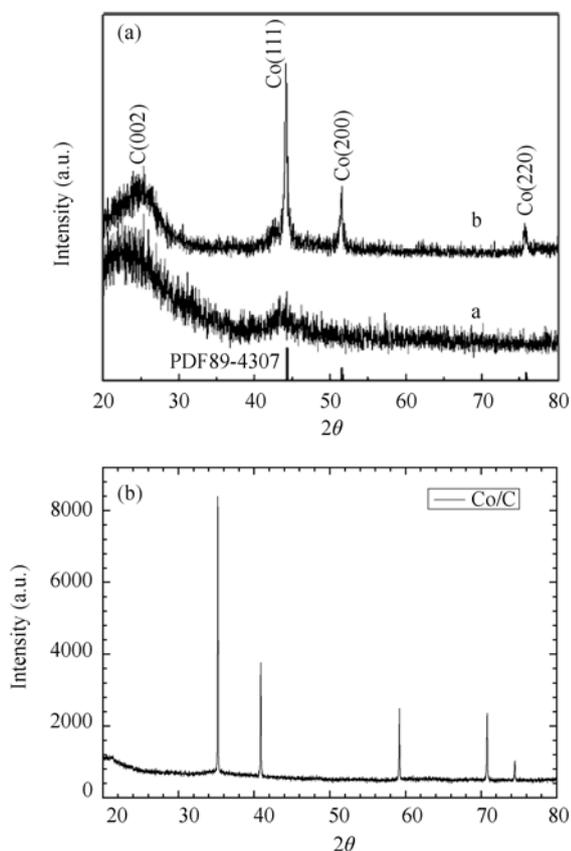


图1 Co/C 燃料电池催化剂粉末衍射谱图对比
(a) 常规衍射仪; (b) 上海光源 BL14B1

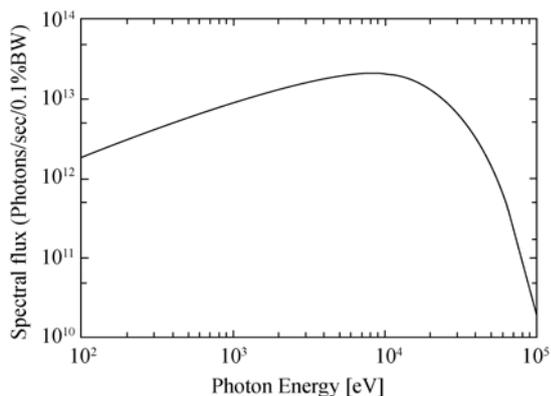


图2 上海光源衍射线站光通量与能量关系曲线

组在研究一系列含 Co/Ni 合金催化剂的过程时发现,用常规 X 射线衍射仪得到的谱图中,Co 与 CoO 的衍射信号很弱,影响了数据的分析。在 BL14B1 则可以通过 Si (1 1 1) 双晶单色器对于同步光进行有效的选择,使其波长远离 Cu 的吸收边,而使得 Co/CoO 的衍射信号大为增强,大大提高了数据质量。

(3) 单色性好。借助同步辐射和光束线上的单

色器可以精确选择所需能量的 X 射线,精确测定材料的衍射峰位置,这将更有利于材料结构的准确分析。束线上的单色器设计为弧矢聚焦结构,由两块完整的 Si(111)晶体和联动机构组成,依据布拉格定律进行工作。通过 Si (111)晶体表面相对于入射 X 光的转动可以改变 Si(111)的入射角,不同的入射角对应于满足衍射条件的不同能量的 X 光,可以实现不同能量单色 X 射线的选择。中国科学院上海硅酸盐研究所赵景泰研究员在上海光源衍射线站对于生长在 Pt 表面的 BiFeO₃ 薄膜材料进行了前期的表征工作,并成功地发现了 BiFeO₃ 的衍射信号。进一步调节入射角发现,在较低角度时,BiFeO₃ 薄膜信号得到了很大的提高。如果应用实验室 X 光机,由于是通过 Cu 靶发射 X 光,其发射波长中含有 K_{α1}、K_{α2} 及 K_β 几种 X 光,因此在衍射中会出现干扰衍射峰,在数据分析时需要将该部分衍射峰剥离,这有赖于经验并会花费很多时间,甚至会造成数据的错误解读,影响实验结果和材料结构的正确分析。上海光源衍射光束线站的 X 光,通过两块 Si (1 1 1) 单晶对光源发出的白光进行能量选光,可以实现很好的单色性。

(4) 高亮度、高光通量的特点为原位实验提供了强有力的保障。上海光源衍射光束线站的样品处光子通量比目前最强的 X 光机的通量高出一到两个数量级。所谓原位实验,就是能在反应过程中对其机理进行实时监控的实验。我们知道大部分反应都是在加有外部环境,例如气氛、电场或者磁场的的环境下进行的,而材料的结构在脱离了反应气氛以后,很可能发生一些其他的变化。因此原位反应,也就是对于反应过程进行实时监控就变得很有必要。但在实际反应过程中,反应物都是在密闭容器中进行的,往往需要经过一系列的窗口材料,如气氛、溶液、隔膜等,所以对于光的强度有很高的要求。同步辐射产生的 X 光,因其亮度比常规衍射仪高 100 倍以上,为原位、实时地研究材料的构效关系提供了独特的保障。上海光源衍射线站,已经有不少用户尝试应用其高亮度、高通量的特点,研究材料反应过程中实时相的变化情况,如国防科技大学斯永敏教授、厦门大学杨勇教授以及山西大学吉向飞老师等。

(5) 允许对探测器进行升级,可以完成更高要求的实验。目前上海光源衍射实验站内具备很大的

空间,可以根据需要安装各种探测设备,而常规衍射仪往往受到尺寸的限制。例如目前有同步光源(ESRF)使用一种带状的 Si 探测器,可以允许同时收集覆盖 90° 的 2θ 探测范围,能够对衍射数据进行时间分辨的收集(秒级)。因此,对于一些反应较快的实验是非常有帮助的,但这种探测器的安装往往需要很大的空间,而常规衍射仪则无法安装如此复杂的探测装置。

(6)应用高能 X 射线衍射,辅以同步辐射高光通量的特点,能在大角度仍取得信噪比很高的数据,实现 PDF (Pair Distribution Function Analysis, 原子对径向分布函数)分析,可以实现材料中原子之间距离的精准测量。即使当材料为纳米尺度,其衍射峰展宽十分明显,乃至于为无定形态时,也可以进行研究,而常规衍射仪在这方面实在是无能为力。图 3(a)是无定形的 SiO_2 (石英)的衍射谱图,所知道的信息非常有限,但一旦转换为 r 空间,就能准确地知道 Si-O 键以及 Si-Si 键等的长度(图 3(b))。

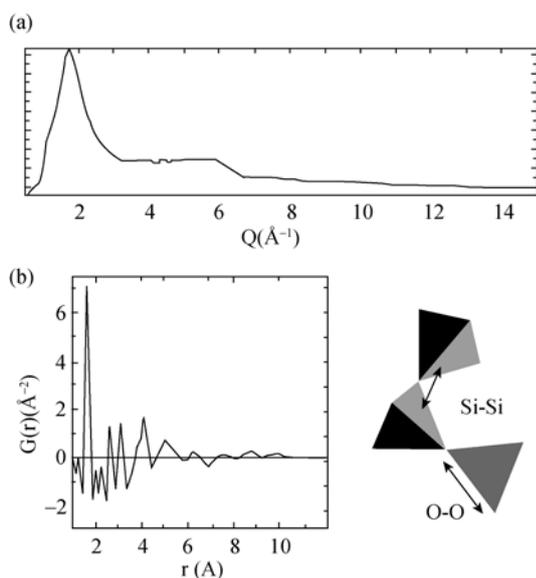


图 3 (a) SiO_2 (石英)的衍射谱图; (b) PDF 分布函数及结构

上海光源在材料及能源科学领域中的应用

由于具有以上种种优点,上海光源的应用已涉及生命科学、材料科学、环境科学、信息科学、凝聚态物理、原子分子物理、团簇物理、化学、医学、药学、地质学等多学科的研究。同步辐射在材料科学中的应用主要体现在以下几个方面:(1) X 光结构分析,利用同步辐射能够快速而高精度地进行物质结构的衍射实验。(2) X 光吸收光谱,可广泛应

用于催化反应、半导体表面、界面和超晶格研究,也可用于高温超导体方面研究。(3) X 光荧光分析,利用吸收端附近的准单色 X 光能有效地激发荧光 X 射线,可实现检测极限高达 10^{-12} 的超微量分析。

(4) 光电子能谱,可用来研究高温超导体的电子状态,也可用于研究表面能级和吸附电子引起的表面状态变化等。(5) X 光衍射场观察,能连续地跟踪研究物质结构的变化过程,研究结晶的生长、相变及其各种场观察以及化学反应等。(6) 形貌学研究,利用 X 光平面波测定时能得到理想的完全结晶的衍射强度曲线,可以测定晶格常数的微小变化。(7) 薄膜、表面、界面的结构分析等。

以下结合上海光源衍射线站几个典型用户实验结果,进一步探究同步辐射在材料及能源科学中的应用。

水汽漂移反应催化剂 聚合物电解质燃料电池是当前非常热门的一个研究方向,工作时,在阴、阳两极分别发生氧化/还原反应而在外电路产生电流。在加州组建的燃料电池联盟,已逐渐成为世界各国燃料电池车展示、合作及竞争的平台。现在加州已经计划在 2017 年以前增设 50~100 座加氢站,以方便燃料电池用车的加氢需求。在国内,上海世博会期间将有 196 辆燃料电池车参与示范运行,为游客提供服务。但燃料电池用车,一般都需要用到非常纯的氢气。水汽漂移反应能够很好地将 H_2 中的其他杂质气体(例如 CO)除去($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$),而保证催化剂的高效运行,因而成为当前研究的一大热点。

水汽漂移一般均在一定的温度下进行(而且在还原气氛下),因此,研究水汽漂移催化剂反应条件下的构效关系,对于了解其活性中心以及今后的进一步掺杂改性有着非常重要的意义。而基于同步辐射的衍射光谱,对于原位、实时地探索催化剂在反应中的结构特点,提供了独特的支持。

采用 H_2 还原 NiMoO_4 得到的 Ni、NiO 以及无定形 Mo 的氧化物前驱体,在水汽漂移反应中的构效关系,如图 4(a)所示。整个反应在 350°C 、 400°C 以及 500°C 下分别保温三个小时。可以看出,在 350°C 及 400°C 时,已经有一定的氢气生成,但是产量很低,这说明 Ni、NiO 及无定形态 Mo 的氧化物已经具有一定的水汽漂移催化活性。 500°C 时,其水汽漂移的活性有了很大的提高。

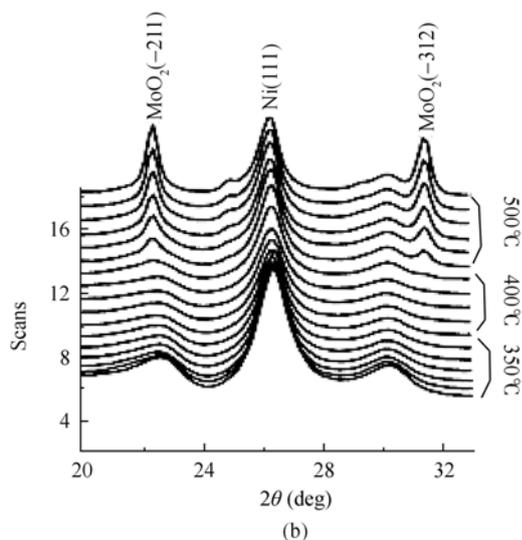
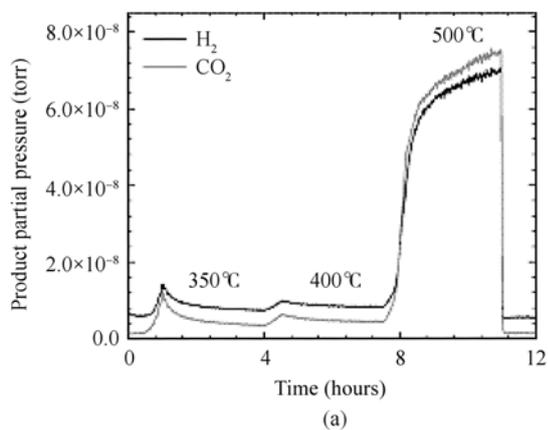


图4 (a) H₂还原NiMoO₄水汽漂移反应构效关系曲线；
(b) 原位X射线衍射谱图

结合原位的X射线衍射图谱(图4(b))可以看出,在350℃以及450℃时,材料的结构并没有变化,仍然是Ni、NiO及Mo的氧化物。但当温度升高到500℃时,晶态MoO₂的衍射峰逐渐出现,与此同时水汽漂移活性迅速增加,表明Ni-MoO₂催化剂已成为水汽漂移催化反应的活性中心。

储氢材料 储氢是“氢能经济”实现实用化、规模化的关键技术之一。事实上高效的固态储氢材料,其储存氢气的本领甚至要大大地超过气体钢瓶的能力(综合考虑质量、体积及储氢量),当前和今后储氢研究的重点是开发研制新型储氢材料。中国科学院大连化物所陈萍课题组应用衍射光束线站,成功地解析了一种新的储氢化合物(轻质金属硼氨烷)结构(如图5所示)。该材料属于单斜晶系,其空间群为P2₁/C,晶格常数为 $a=7.0536\text{Å}$,

$b=14.8127\text{Å}$, $c=5.1315\text{Å}$, $\beta=97.491^\circ$, 相关研究结果已发表在国际著名杂志 *Chemistry of Materials* 上。这种材料是通过球磨的方法制备的,有非常好的储氢性能,可实现低温下的快速放氢。

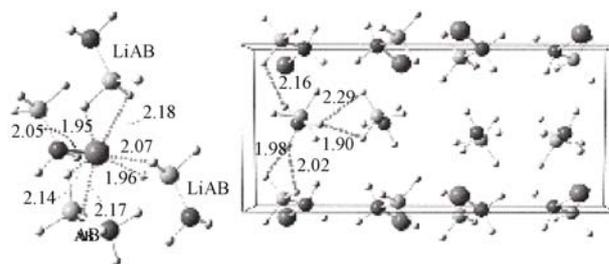


图5 含Li轻质金属硼氨烷结构图

太阳能电池半导体薄膜材料 太阳能电池广泛地应用在卫星飞船的能量获取上,法国前不久刚刚试飞了世界第一个100%太阳能驱动飞机,其4个发动机能源由几千个光伏电池提供。现在,上海世博园区已经建成4.6兆瓦的太阳能发电项目。由此可以看出,太阳能电池的应用前景非常看好,有必要进一步开发新型电极材料,以期进一步提升其性能。

掺Ga的SnO₂半导体薄膜可以有效地改变SnO₂的带宽,在太阳能电池电极材料上具有重要的应用前景。中科院高能物理研究所的姜晓明课题组在上海光源BL14B1研究了新型掺Ga SnO₂在Si(001)表面的生长情况。结果发现随着掺Ga量的增加,晶体SnO₂的衍射峰逐渐减弱,没有观测到新相的形成(图6)。与此同时发现Ga掺杂SnO₂(101)衍射峰向高角移动,表明Ga离子成功地掺杂到了SnO₂晶格中,而且Ga的掺入降低了SnO₂的结晶性能。该研究成果已经发表在 *Thin Solid Films* 上。

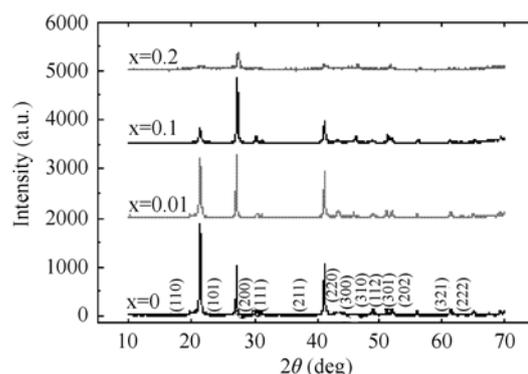


图6 在Si单晶衬底上制备的Sn_{1-x}Ga_xO₂薄膜XRD谱

有机半导体也可以应用到太阳能电池之中。中国科学院长春应用化学研究所的阎东航课题组应用掠入射 X 射线衍射（面内及面外两种模式）在上海光源测试了 BP2T 和 6P 两种有机半导体从一个分子层到几个分子层厚的薄膜三维微结构，证实了表面自由能与体相自由能竞争对薄膜微结构的影响。

锂离子电池电极材料 奥运会期间，我国建成了世界上最大的充电站—北京奥运会电动公交车充电站，并为 50 辆电动公交车提供能源补给服务，而上海世博会期间将有 321 辆纯电动汽车参与示范运行，为游客提供服务。现在国家电网公司正在布局筹划力推电动汽车充电站建设。从此可见在低碳以及零排放要求下，电动汽车的进一步推出已经呼之欲出。

开发高性能锂离子电池电极材料是当今动力汽车研究的一个重点方向，鉴于电池电极材料的性能与其结构有着密不可分的关系，因此对电池电极材料在充放电过程中结构变化的研究有着重要意义。

磷酸铁锂聚阴离子电极材料自 1997 年被古迪纳夫 (J.B.Goodenough) 报导之后，因其无毒、价廉等特点，迅速地引起了广泛的关注。开始时，该材料的导电性能不是很好，但此后研究发现，可以通过(1)合成磷酸铁锂/C 的复合型阴极材料；(2)将磷酸铁锂稍微掺杂一些金属元素，比如说 Zr、Mg 及 Mn 等可大大提高其充放电性能。近年来，该材料的进一步研发突飞猛进，颇有大规模商业化之势。

上海交通大学化工学院的马紫峰课题组与 BL14B1 衍射线站展开合作，应用 BL14B1 研制的原位反应池夹具，成功地实现了对于磷酸铁锂正极材料在电池充电过程中的原位研究，并观测到了很好的信号（图 7）。根据衍射谱数据分析得知，该材

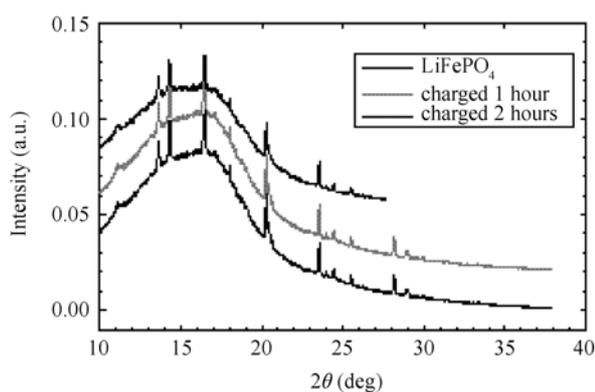


图 7 LiFePO₄ 充电过程中的原位衍射谱

料属于正交晶系，其空间群为 Pmnb，晶格常数为 $a = 10.348 \text{ \AA}$ ， $b = 6.021 \text{ \AA}$ ， $c = 4.706 \text{ \AA}$ 。不得不提的是，该系列的衍射谱图是通过透射的方式（Laue 衍射）得到的，X 光将穿过两层 Mylar 聚合物膜材料、Li 片、Celgard 2400 薄膜以及正极材料，因此需要很大的亮度，在常规衍射仪上无法保证其信噪比。而上海光源的高亮度的特点，为相关原位实验提供了有力、独特的支持。

稀土发光材料 同步辐射的能量（波长）连续可调，可实现 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 谱学测试，这是一种研究局域结构的有力工具。每种物质对 X 射线都是有吸收的，吸收系数 μ 随着能量的变化而变化，但 μ 不是在整个波段范围单调改变的，在某些个能量点会出现吸收突跃，称为吸收边，不同的元素具有不同的吸收边。同种元素有一系列吸收边，如 K、L、……等，根源于电子在原子内部不同轨道间的跃迁。但人们发现实际上吸收光谱不像图 8 (a) 那样简单，而在其吸收边附近及其高能广延段存在着一些分裂的峰或波状起伏，称为精细结构。精细结构分成两段，一部分为近边结构 (XANES)，另一部分为广延结构 (EXAFS)，如图 8 (b) 所示。精细结构是由中心原子周边环境原子引起的，反映的是周边原子结构信息。XANES 适用于研究氧化态、配位化学等方面，而在 EXAFS 段，通过对 EXAFS 函数的傅立叶变换，可以得出中心原子的最邻近配位原子状况（如配位原子种类、数量和位置等）的结构参数。因此，除上述应用外，同步辐射光也是研究稀土发光材料的理想光源。通过 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 可研究稀土发光材料的晶体结构与成分，特别是微结构。利用同步辐射快脉冲光研究选择激发下的发光衰减规律、荧光寿命、时间分辨光谱，了解能量传递过程。除各种光谱特性（激发、反射、发射、透射以及时间分辨光谱）外，可用高强度的同步辐射 X 射线研究材料的晶体结构、化学成分，特别是稀土离子周围的微结构，深化对发光特性与微结构关系的认识。

以上不难看出，同步辐射因为其高亮度、单色性好以及能量可调等特点，为材料微观结构解析，尤其是利用原位、实时的研究方法探索其反应机理，提供了独特的平台与保障。

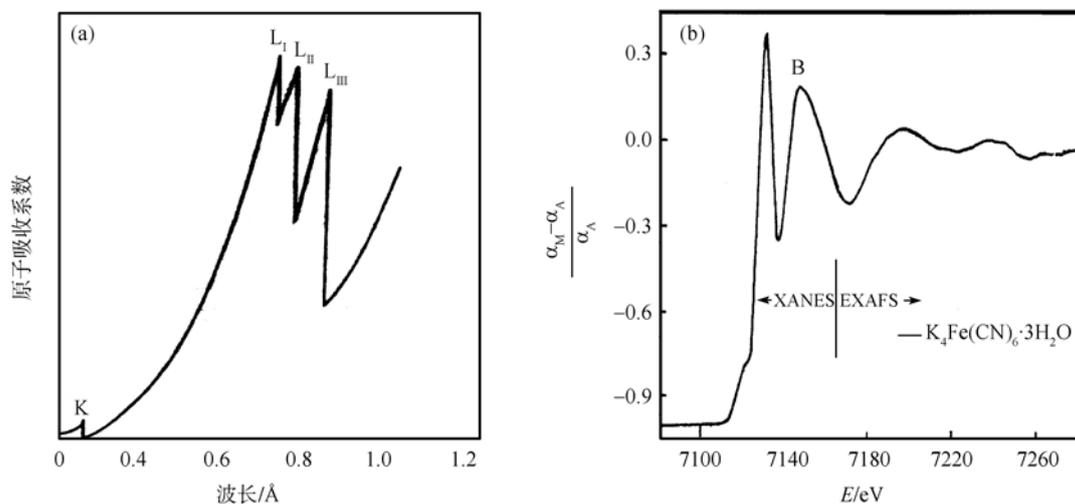


图8 (a) 吸收系数随波长的变化; (b) Fe 的 K 边的 XAFS

结束语

从上大致可以看出同步辐射在材料与能源科学中的应用是十分广泛的, 它给材料科学研究带来了新的发展机遇和手段。上海光源产生的高亮度同步光, 能清楚地描述原子的精确结构, 得到有价值的电子结构和磁性结构参数等信息, 在材料科学研究中, 这既是理解材料性能的钥匙, 也是新材料设计的源泉。因此, 同步辐射光打开了探索物质微观世界的大门, 可以让从内部了解各种物质的结构, 从而更好的利用各种自然资源, 让人和自然更加和谐相处, 让现代社会更好的持续发展。

以上介绍了同步辐射几种主要方法在一些材料结构表征上的应用, 但实际上, 同步辐射作为一种实验平台, 提供的实验技术远不止这些, 如 X 射线散射技术派生出来的小角散射可研究材料中纳米尺度范围的回转半径、颗粒分布等; 漫散射研究材料中的缺陷等; 掠入射散射可研究材料表面的结构。X 射线荧光分析可测试材料样品中微量元素的种类及含量等。微聚焦技术可对材料的微米尺度微区结构进行分析等。

这里, 我们仅仅是非常简单地介绍了上海光源在材料与能源科学研究中的一些应用。上海光源作为第三代同步辐射光源, 必将极大地推动和开拓各类材料领域研究的深入和发展, 进一步促

进我国材料领域的研究水平向世界先进水平迈进。上海同步辐射装置已经具备开展材料科学研究的条件并拥有良好的研究基础, 我们还将进一步创造条件, 为材料与能源科学研究提供更好的服务。我们热忱地欢迎广大材料与能源科学研究工作者前来上海同步辐射装置开展广泛地研究。

本文得到了中国科学院上海应用物理研究所所内前沿创新项目资助 (批准号: O95501E061), 特此致谢。同时, 本文也得到了上海光源衍射线站其他各位同事的支持, 在此对他们一并表示感谢。

(中国科学院上海应用物理研究所 201204)

