

上海光源装置年报

2016

ANNUAL REPORT

SHANGHAI SYNCHROTRON RADIATION FACILITY



上海光源国家科学中心（筹）



张江园区: 上海市浦东新区张衡路239号 / 邮编: 201204
Zhangjiang campus: 239 Zhang Heng Road, Pudong New District, Shanghai 201204, China
嘉定园区: 上海市嘉定区嘉罗公路2019号 / 邮编: 201800
Jiading campus: 2019 Jia Luo Road, Jiading District, Shanghai 201800, China
网址(Website): <http://ssrf.sinap.ac.cn> 电话(Tel): +86-21-59553998

自主创新 追求卓越 文明团结

上海光源国家科学中心（筹）



SHANGHAI SYNCHROTRON RADIATION FACILITY

ANNUAL REPORT

上海光源装置年报

2016

一、综述及基本情况

上海光源（Shanghai Synchrotron Radiation Facility, 简称SSRF）是第三代中能同步辐射光源，坐落在浦东张江高科技园区，包括一台150MeV电子直线加速器、一台全能量增强器，一台3.5GeV电子储存环和首批建造的7条光束线站和1条分时运行的分支线站，于2009年5月6日开始对国内用户开放试运行。

上海光源优先支持原创性基础研究、有重要应用前景的应用研究和对提高国家技术创新能力相关的高新技术开发研究，鼓励承担国家和各部门重大研究项目以及产业界的用户使用上海光源。运行开放工作充分发挥了用户的主导作用，凝练具有上海光源特色的科学目标，确定重点领域，给予重点支持，产生了亮点成果。

上海光源全天时运行，除去集中维护检修期，全年运行约7000小时，其中向用户供光4000~5000小时，光源的主要运行技术指标达到国际同类装置先进水平，跻身世界性能最好的第三代中能同步辐射装置之列。上海光源围绕国家重大需求、行业核心问题和科学前沿布局研究课题，支持用户在结构生物学、凝聚态物理、催化、材料科学、地球与环境科学、流行病毒等相关领域的研究中取得了重要突破。通过分级和矩阵管理建立了一套高效的组织管理机制，运行管理制度健全，用户管理规范。截止2016年底，首批7条线站累计为用户提供实验机时超过229286小时，已执行通过专家评审的课题8638个，用户遍布全国422家单位（其中高校211、研究所132、医院28、公司51），实验人员达32166人次，共计15245人。用户已发表期刊论文3400余篇，包括Science、Nature、Cell三种国际顶级刊物61篇，

SCI-1区约870篇，取得了一批有世界影响力的重大研究成果。上海光源在国家863和02专项等国家重大关键技术攻关以及传染病防控等方面也发挥了关键作用。此外还有40多家企业利用上海光源进行技术开发，取得了良好的效果和效益。上海光源已对我国科学研究与技术发展显示出很强的支撑作用，成为多个学科领域前沿研究和高技术发展不可或缺的实验平台。

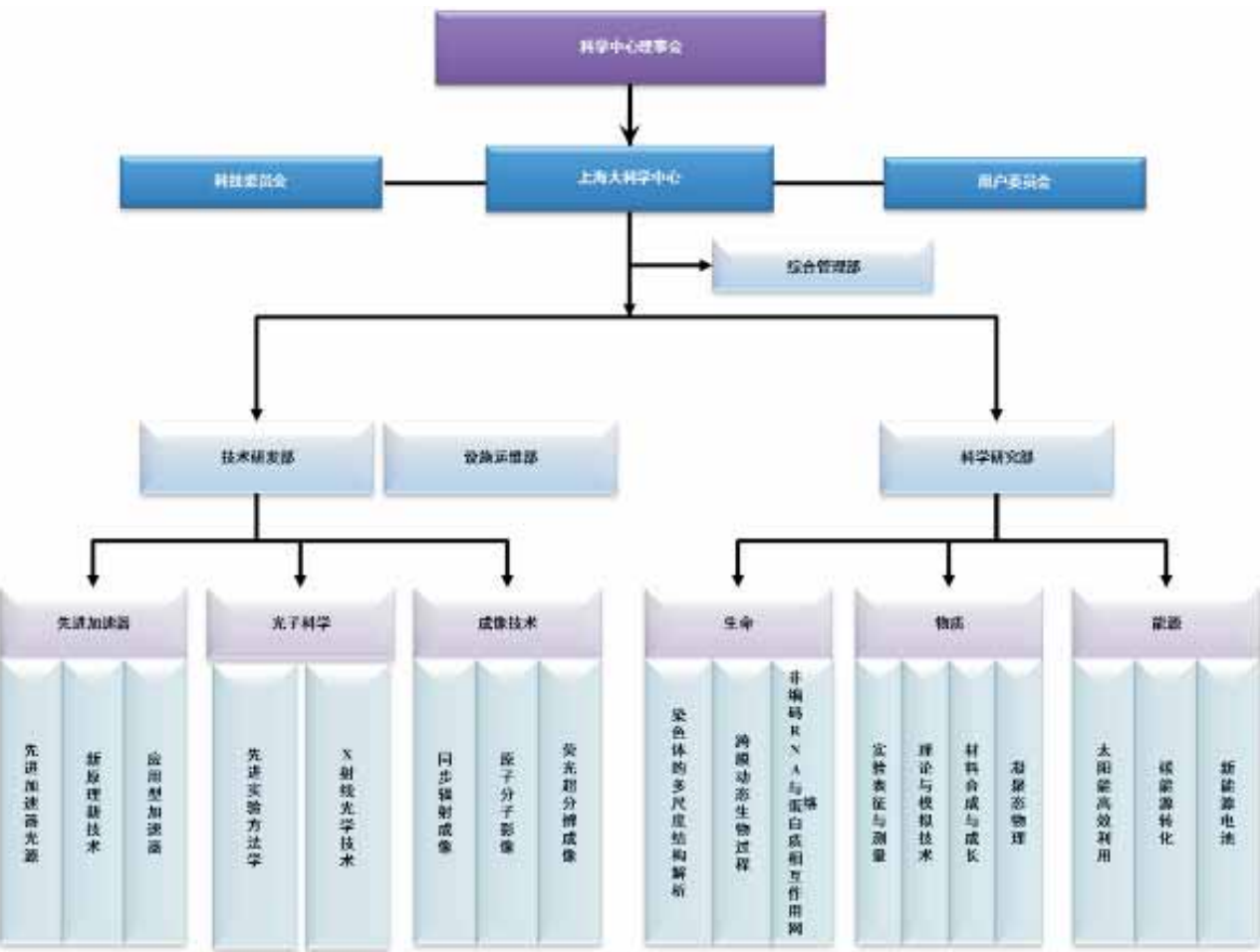
上海光源后续工程取得突破性进展。其中，新建的蛋白设施5线6站和梦之线2015年验收后已正式投入运行；X射线自由电子激光试验装置（简称SXFEL）2016年完成了设备安装和调试，启动调束工作，并于12月30日实现首次出光；上海光源线站工程（上海光源二期）、上海软X射线自由电子激光用户装置相继完成了项目建议书、可行性研究报告和初步设计专家评审并获得国家发改委批复，于2016年11月20日正式开工建设；基于上海同步辐射光源的能源环境新材料原位电子结构综合研究平台（SIPME2）项目中的BL02B完成了调试工作，9月达到验收指标；BL03U完成了设备安装，2016年12月调束通光。预计到2020年，上海光源将有近40条线站建成并投入运行，届时每年将有近万名科研工作者在装置上开展基础、应用和开发研究。未来，将形成基于SSRF的先进光子科学研究中心，不断产出重大成果，有力支撑我国多学科跨越发展和创新突破，不断满足我国国防和产业发展的相关需求，为提高我国科技核心竞争力做出新的贡献。

组织框架

中国科学院上海大科学中心（以下简称上海大科学中心）2014年正式成立，为院设非法人单元，依托单位为中国科学院上海应用物理研究所。

上海大科学中心旨在依托上海光源和蛋白质科学研究设施等大科学装置，建设开放共享的公共大型科技创新平台，

规划和布局大科学装置和设施的长远发展，聚焦国内外相关科研力量，支撑生命、物质、能源等前沿交叉领域科学研究，产出重大原创性成果，开展高水平国际合作，推进产学研深度融合，成为具有全球影响力和世界一流水平的大科学中心。

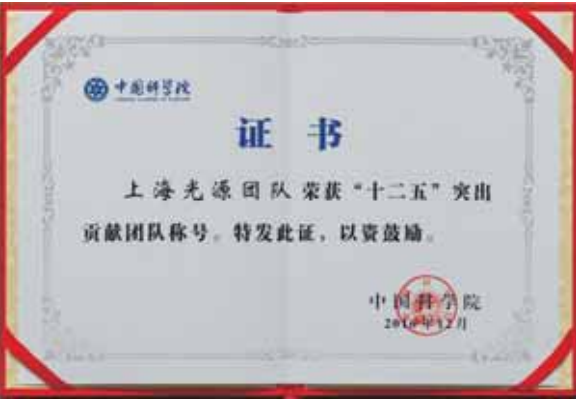


中国科学院上海大科学中心组织框架图

重要奖项

上海光源团队荣获中国科学院十二五突出贡献团队

“十二五”期间，上海光源团队负责上海光源的运行、开放及后续工程建设，保证了装置运行、技术研发、工程建设和科学研究四位一体协调发展。2017年1月5日，上海光源团队荣获中国科学院“十二五”突出贡献团队表彰。



用户成果获奖情况

国家自然科学奖二等奖

用户成果“生物分子界面作用过程的机制、调控及生物分析应用研究”项目荣获2016年度国家自然科学奖二等奖。

美国化学会C&EN2016年“十大科研成果”

美国化学会化学工程新闻（Chemical & Engineering News, C&EN）评选出了2016年度化学化工领域“十大科研成果”。中科院大连化物所张涛院士团队在国际上首次提出的“单原子催化”入选其中，这也是当年唯一入选该榜单的中国科学家的研究成果。（<http://yearinreview.cenmag.org/top-research-of-2016/>）

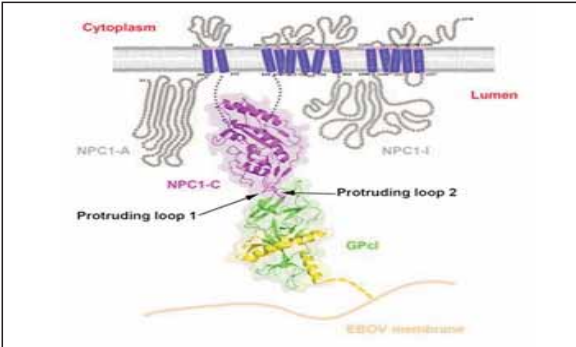


2016年度“十大医学科技新闻”&“中国生命科学领域十大进展”

中国微生物研究所高福团队的“埃博拉病毒入侵人体机制被破解”入选由国家卫生计生委指导，健康报社与相关医学科研机构评选的2016年度“中国十大医学科技新闻”和由中国科协生命科学学会联合体公布的2016年度“中国生命科学领域十大进展”。



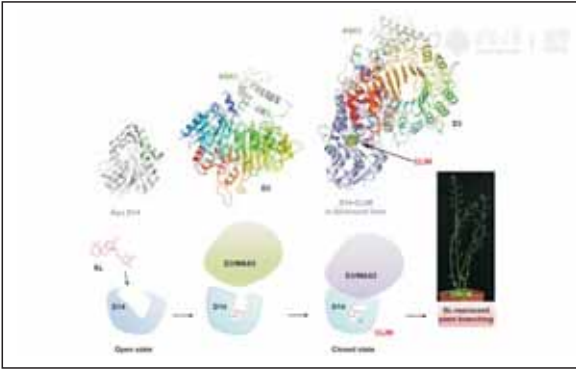
埃博拉病毒入侵模式图



病毒与受体相互作用细节

2016年度“中国高校十大科技进展”

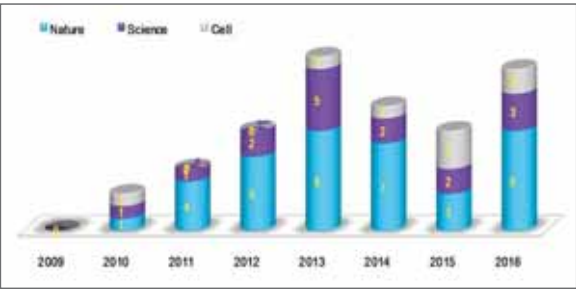
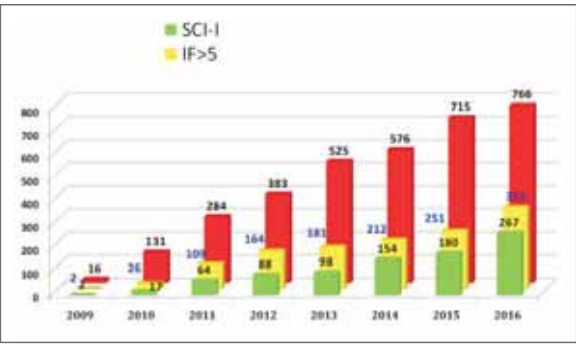
清华大学谢道昕、饶子和、娄智勇团队完成的研究成果“植物分枝激素独脚金内酯的感知机制”入选由教育部科技委员会组织评选的2016年度“中国高校十大科技进展”。



植物激素独脚金内酯(Strigolactone, SL)受体识别的分子机制

二、上海光源用户成果

2016年上海光源用户利用上海光源进行科学研究，共发表SCI文章738篇，其中SCI一区论文267篇，Science、Nature、Cell上发表的论文13篇，主要成果包括：中科院微生物所高福研究组在埃博拉病毒机理研究中取得重大突破；清华大学谢道昕教授与娄智勇教授、饶子和院士合作，在植物激素受体识别机制上取得重要突破；哈尔滨工业大学黄志伟课题组在细菌免疫系统研究上取得重要进展；清华大学向烨课题组在细菌病毒突破宿主细胞膜新机制研究上取得重要进展；大连化物所张涛团队在单原子催化研究领域获重大突破；北京高压科学研究中心毛河光院士领导的团队在揭示地球氧循环过程方面取得重大突破；中国地质大学（北京）、中科院动物所、中科院古脊椎所和加拿大萨斯喀彻温省皇家博物馆的研究者们在古鸟类研究领域获重大突破等。



上海光源用户成果发表情况统计

2016年上海光源重点支持了生命科学、能源与材料、环境与催化、凝聚态物理等领域的研究工作，用户利用上海光源开展研究取得的代表性成果摘选如下：

结构生物学

在埃博拉病毒机理研究中取得重大突破

2016年1月15日，国际权威学术期刊《Cell》在线发表中国科学院微生物研究所、中国疾病预防控制中心高福院士研究团队的文章“Ebola Viral Glycoprotein Bound to Its Endosomal Receptor Niemann-Pick C1（埃博拉病毒糖蛋白结合内吞体受体NPC1的分子机制）”，从分子水平阐释了一种新的病毒膜融合激发机制（第五种机制），这种新型机制与之前病毒学家们熟知的四种病毒膜融合激发机制都大为不同，成为近年来国际病毒学领域的一大突破。该研究为抗病毒药物设计提供了新靶点，加深了人们对埃博拉病毒入侵机制的认识，为应对埃博拉病毒疫情及防控提供了重要的理论基础。

埃博拉病毒是引起人和灵长类动物发病且致死率很高的生物安全四级（Biosafety Level 4）烈性病毒。2014年，埃博拉疫情在西非爆发，中国政府派出首批62名工作人员组成首批移动实验室检测队出征塞拉利昂，高福院士受命任中国CDC实验室检测队前方工作组副组长，主要负责与国际组织的沟通、外联等工作，工作期间在《Science》杂志上发表了题为“On the ground in Sierra Leone”（行走在塞拉利昂大地上）的现场工作纪实文章，并随后在《Nature》杂志上发表埃博拉病毒基因进化重大研究成果。

埃博拉病毒是一类囊膜病毒，其对宿主的入侵可以分成两个重要步骤，首先是病毒粘附到宿主细胞膜表面，然后是病毒通过细胞内吞进入细胞内部，形成内吞体，在内吞体内，病毒发生膜融合过程，释放自身遗传物质。

人的TIM分子是一类广泛分布于免疫细胞上的免疫分子，在过敏反应、哮喘、移植耐受以及自身免疫等免疫应答调节中发挥着重要作用。高福院士团队的研究发现，人TIM分子不与埃博拉病毒囊膜表面糖蛋白直接相互作用，而是通过结合病毒囊膜上的磷脂酰丝氨酸分子来促进病毒感染。该成果以“埃博拉病毒入侵：人TIM分子的结构与结合PS的分子基础”为题发表在我国顶级期刊《科学通报》上，同时被该杂志收录为2015年第35期的封面文章。

在此基础上，高福院士团队进一步探索埃博拉病毒进入细胞后在内吞体里发生的入侵机制。前人研究发现内吞体膜上的NPC1分子是埃博拉病毒入侵所必须的，但是NPC1分子如何介导病毒入侵却一直是个未解之谜。NPC1分子是负责胆固醇转运的多次跨膜蛋白，具有三个大的腔内结构域（A，C和I）。埃博拉病毒囊膜表面糖蛋白在内吞体里经过宿主蛋白酶Cathepsin的酶切处理，变成激活态糖蛋白，暴露出受体结合位点来与NPC1分子的腔内结构域C发生相互作用。



用，从而启动后续的病毒膜融合过程，实现病毒的感染生活史。该研究团队利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）率先解析了NPC1分子的腔内结构域C的三维结构，发现其具有一个由 α 螺旋和 β 折叠组成的球状核心结构域和两个突出来的环状结构。随后，研究人员又利用上海光源生物大分子线站（BL17U1）和蛋白复合物线站（BL19U1）解析出激活态糖蛋白与腔内结构域C的复合物三维结构，发现结构域C主要利用两个突出来的环状结构插入激活态糖蛋白头部的疏水凹槽里，从而发生相互作用。这一重大发现预示着人们能够针对激活态糖蛋白头部的疏水凹槽设计小分子或多肽抑制剂，来阻断埃博拉病毒的入侵过程。进一步的分析发现，激活态糖蛋白与腔内结构域C结合后，会发生构象变化，使得糖蛋白的融合肽更容易暴露出来，插入内吞体膜上，从而启动膜融合过程。

这是高福研究组继揭示2009甲型H1N1流感病毒囊膜蛋白结构、高致病性H5N1禽流感病毒种间传播机制、2013年H7N9流感病毒感染人传播机制、中东呼吸系统综合征冠状病毒侵入宿主细胞机制之后又一次利用上海光源在公共卫生领域取得的重大突破。上海光源对这一系列重大突破提供了及时、有力的支持，为我国重大疾病防控和公共卫生事业做出了积极贡献。该研究成果发表在Cell 164, 258-268。



埃博拉病毒入侵模式图

植物激素受体识别机制研究

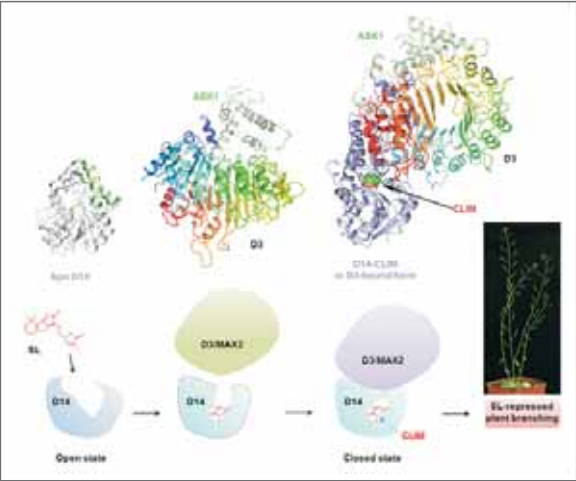
2016年8月1日，清华大学生命科学学院谢道昕教授与医学院娄智勇教授、饶子和院士等合作在《Nature》在线发表了题为《DWARF14蛋白是植物激素独脚金内酯的受体》（DWARF14 is a non-canonical hormone receptor for

strigolactone）的研究论文，阐明了植物激素独脚金内酯的受体D14，发现了新型的激素活性分子CLIM，并揭示了一种全新的“底物-酶-活性分子-受体”激素识别机制。《自然》同期的News & Views专文评述了该工作的重大科学意义。

激素对于生物的生长发育、新陈代谢和繁衍生息等各种生命活动起重要调节作用；阐明激素的受体识别机制，对于揭示生命现象的本质、提高生物的生存和发展能力具有重要意义。生物学领域历经一个世纪的科学探索、建立了受体可逆地结合和释放配体分子的“受体-活性分子”识别规律；迄今发现的所有经典动植物激素的受体都是可逆地结合激素活性分子、调控生物的各种生命活动。

植物科学领域至今已经阐明了生长素、赤霉素、乙烯、细胞分裂素、脱落酸、油菜素内酯、茉莉素、水杨酸和独脚金内酯九类经典激素的受体，谢道昕教授及其合作者阐明了其中茉莉素和独脚金内酯两类重要激素的受体。2009年发现的茉莉素的受体COI1蛋白，遵循生物学领域经典的“受体-活性分子”识别规律、可逆地识别激素活性分子JA-Ile，调控植物的防御反应和生长发育。2016年8月1日最新发表的工作则阐明了独脚金内酯的受体D14，并揭示了一种新型的“底物-酶-活性分子-受体”识别机制：受体D14既生成激素活性分子、又不可逆地结合激素活性分子，调控植物分枝等重要生长发育过程。植物分枝是农业生产中的一个重要农艺性状，对于作物的产量有重要影响；独脚金内酯作为新型植物激素，不仅调控植物分枝等重要生长发育过程，还作为根际信号调节“植物与共生真菌”及“植物与寄生杂草”的互作。

在该项研究中，研究人员利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）解析了独脚金内酯诱导形成的D14-D3-ASK1复合物晶体结构，综合采用生物化学、结构生物学、分子遗传学、生物质谱、化学合成等多方面的研究手段，通过对D14、突变蛋白D14(G158E)和突变植物d14-5的生物化学和分子遗传学鉴定，以及对独脚金内酯诱导形成的D14-D3-ASK1复合物的生物质谱、生物化学和晶体结构的分析，发现受体D14蛋白水解各种不同结构式的独脚金内酯分子，生成同来源于独角金内酯D-环的活性分子CLIM、将CLIM完全包裹在其催化中心并以共价键方式不可逆地结合CLIM、招募F-box蛋白D3、触发激素信号传导链；该研究还发现，受体D14蛋白在生成激素活性分子、感知活性分子和招募F-box蛋白的过程中发生了巨大的构象变化，揭示了D14-D3的精细互作面及其在独脚金内酯信号通路中不可或缺的作用，并在植物体内鉴定了与受体D14通过共价键结合的独脚金内酯活性分子CLIM。该研究成果发表在Nature 536, 469-473。



植物激素独脚金内酯（Strigolactone, SL）受体识别的分子机制

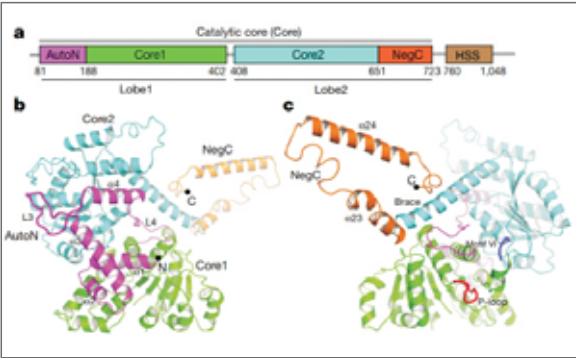
染色质重塑蛋白研究

2016年12月6日，清华大学生命学院、结构生物学高精尖创新中心陈柱成研究组在《Nature》发表题为“Structure and regulation of the chromatin remodeller ISWI”的研究论文。该工作利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）解析了嗜热酵母的ISWI蛋白以及ISWI蛋白与组蛋白H4复合物的原子分辨率结构；结合相应的生化实验，揭示了ISWI蛋白的自抑制、被底物识别与激活以及感知接头DNA的长度，发挥染色质组装功能的分子机理。

染色质是真核生物的生命蓝图。染色质重塑蛋白利用ATP水解的能量，改变染色质结构，参与生命蓝图的绘制和重绘。ISWI是多个染色质重塑复合物的催化亚基。ISWI驱动核小体在基因组DNA上滑动，调控基因转录、异染色质形成、X-染色体失活以及其它重要的染色质活动。ISWI蛋白的催化核心是一个自主的染色质重塑分子机器，其运作受严格的调控。ISWI活性受到AutoN结构域和NegC结构域的抑制作用，确保ISWI分子机器在没有结合底物时不会消耗ATP的能量。这些抑制作用分别被底物核小体的组蛋白H4尾巴和接头DNA拮抗。然而，组蛋白H4的乙酰化修饰削弱其对ISWI激活。这些多层次的调控作用确保细胞形成正确的高级染色质结构，保证正常的生命活动。

该研究揭示了ISWI的AutoN包含两个抑制元件，均与core2结合，使得ISWI处于抑制状态。组蛋白H4尾巴与core2的一个负电荷表面结合，与其中一个AutoN抑制元件有竞争关系，从而解析了H4激活ISWI以及乙酰化作用细调ISWI活性的分子机理。进一步生化研究表明ISWI蛋白的NegC与core2存在相互作用，这种相互作用是ISWI蛋白通

过HSS结构域感知接头DNA长度、发挥染色质组装功能的分子基础。该研究成果发表在Nature 540, 466-469。



嗜热酵母ISWI蛋白的晶体结构

寨卡病毒蛋白结构与致病机制研究

2016年4月18日，中国科学院微生物研究所施一研究员和高福院士团队通力合作在揭示寨卡病毒致病机制方面取得重要进展，研究结果以“Zika virus NS1 structure reveals diversity of electrostatic surfaces among flaviviruses（寨卡病毒NS1结构揭示不同黄病毒NS1存在不同的表面电荷分布）”为题在线发表在国际权威学术期刊Nature Structural & Molecular Biology上。

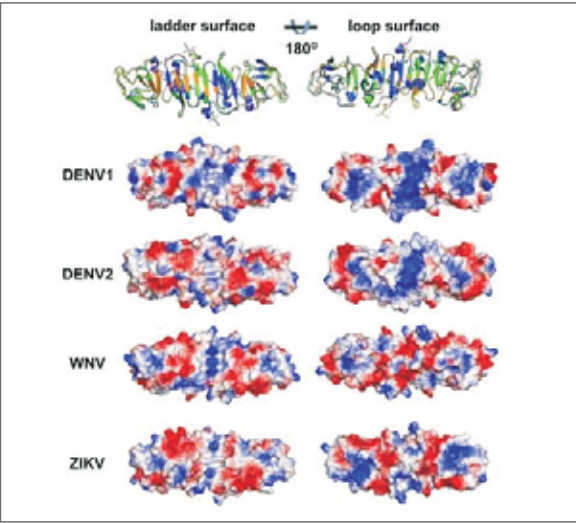
寨卡病毒属黄病毒科黄病毒属，通过伊蚊传播，于1947年首次在非洲分离，后来常在亚洲和非洲部分热带地区暴发和传播，但是由于人感染后症状很轻一直被科学界忽略。2013年在法国玻里尼西亚暴发后，病毒迅速蔓延到美洲，已波及南美、加勒比海地区25个国家和地区。与此同时越来越多的证据表明寨卡病毒与胎儿和新生儿的小头畸形症及严重的神经系统并发症如格林巴利综合症有关。寨卡病毒可以在怀有小头畸形症胎儿的孕妇的羊水以及小头畸形症新生儿的脑组织中检测到。此外，寨卡病毒可以感染人神经祖细胞并导致细胞死亡。目前临床上还没有可用的疫苗和特效治疗药物来预防和控制寨卡病毒感染。

寨卡病毒与其它黄病毒属成员一样，基因组为单股正链RNA，由单一的开放读码框编码3个结构蛋白（C、prM/M和E），及7个非结构蛋白（NS1、NS2A、NS2B、NS3、NS4A、NS4B和NS5）。其中NS1是病毒唯一分泌并与宿主相互作用的重要蛋白，在病毒感染、复制、病理及免疫逃逸过程中起着重要作用。NS1在细胞内形成同源二聚体，与胞内膜系统的脂类结合，参与病毒复制，同时NS1还可形成由3个二聚体组成的同源六聚体，以可溶性形式分泌

于胞外，通过与宿主免疫系统及其它宿主因子的相互作用帮助病毒免疫逃逸及加强致病性，同时NS1可诱导机体产生抗体，是病毒感染的主要抗原，也是病毒早期诊断的重要标志物。

研究团队利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）率先解析了寨卡病毒非结构蛋白NS1的C端三维结构，发现其形成棒状的同源二聚体结构，一面由20个反平行的 β 折叠形成梯形结构，另一面由复杂的环状结构组成。与同属的西尼罗病毒（WNV）和登革病毒（DENV）的NS1蛋白结构相比，寨卡病毒NS1的整体结构很相似，但是在环状结构表面却存在不同的表面电荷分布特征。DENV I型和II型的NS1在环状结构表面的中心区域呈现正电荷分布，WNV的NS1则呈现负电荷分布，而寨卡病毒的NS1则既有正电荷又有负电荷。此区域正是位于NS1六聚体桶状结构的外侧，完全暴露在外面，为NS1与宿主相互作用的主要界面，也是抗体靶向的关键区域。此区域不同的表面电荷分布特征极有可能与不同黄病毒的致病模式不同有关，提示我们应该从NS1着手去研究其与小头畸形症、神经系统并发症的关系。

这些研究极大丰富了人们对寨卡病毒的认识，为应对寨卡病毒疫情及防控提供了重要的理论基础。该研究成果发表在Nature Structural & Molecular Biology 23, 456-458。



寨卡病毒NS1与其它黄病毒NS1结构比较

CRISPR-Cpf1细菌免疫系统研究

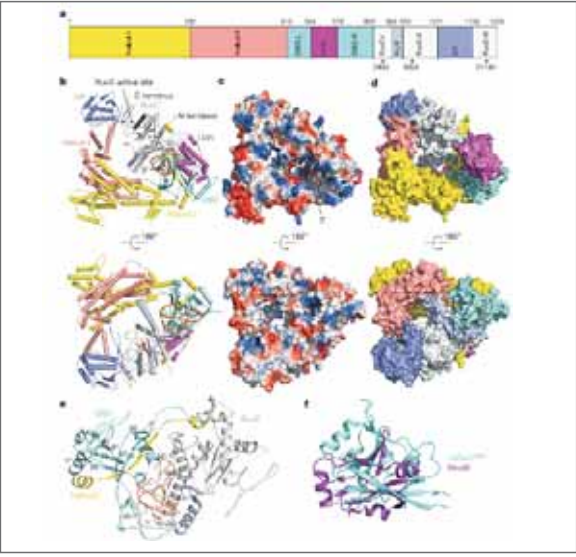
2016年4月20日，国际权威学术期刊《Nature》在线发表哈尔滨工业大学黄志伟教授团队的文章：“The crystal structure of Cpf1 in complex with CRISPR RNA

（CRISPR-Cpf1结合crRNA的复合物晶体结构）”。该项研究通过结构生物学和生化研究手段揭示了CRISPR-Cpf1识别CRISPR RNA（crRNA）以及Cpf1剪切pre-crRNA成熟的分子机制，这对认识细菌如何通过CRISPR系统抵抗病毒入侵的分子机理具有十分重要的科学意义，而且为成功改造Cpf1系统，使之成为特异的、高效的全新基因编辑系统提供了结构基础，让人们可以更加高效地对目的基因进行“关闭”、“恢复”和“切换”等精准“手术”，使战胜癌症和艾滋病等疾病成为可能。

CRISPR-Cas系统是细菌编码的适应性免疫系统，该系统通过RNA引导的效应蛋白剪切病毒的DNA或者RNA从而抵抗病毒的感染。该系统之一的CRISPR-Cas9系统被用来作为可编程的基因编辑工具用于细胞内目的DNA的剪切、激活表达、修饰、突变等。由于CRISPR-Cas9系统能够在活细胞中高效地、便捷地“编辑”任何基因，作为科研、医疗等领域的强有力工具，已被广泛地应用于全世界的生物和医学实验室。

刚刚发现的CRISPR-Cpf1系统是一类新型的CRISPR-Cas系统，能够在crRNA引导下在人类细胞内剪切目的DNA底物。而且Cpf1本身也是一个具有序列特异性的RNase，这也是目前发现的唯一一个具有核酸序列特异性且同时具有DNase和RNase活性的核酸酶。Cpf1和Cas9很大的不同还在于：Cpf1仅需要一个拷贝的crRNA，而Cas9需要序列更长的tracrRNA和crRNA去识别、剪切底物DNA，较短的crRNA在转染细胞过程中将更高效；Cpf1和Cas9识别DNA底物上的模块（PAM）也不同；Cpf1剪切底物是通过粘性末端剪切，而Cas9是末端剪切，粘性末端剪切将更有利于基因编辑后的修复。

在该项研究中，黄志伟教授团队利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）首次解析了结合了crRNA的Cpf1复合物的晶体结构。非常意外的是，Cpf1并不是之前人们推测的二聚体状态，而是一个呈三角形的单体，位于该结构中间是一个带有正电荷的凹槽。crRNA通过发卡结构形成高度扭曲的构象紧密结合在Cpf1的核酸结合结构域，和底物DNA配对的crRNA 3'末端位于Cpf1凹槽的一端。和Cas9结合的sgRNA显著不同的是，Cpf1结合的crRNA的引导序列部分（guide sequence）并没有电子密度，这说明在没有底物结合的状态下这部分序列和Cpf1的结合比较松散。据黄志伟教授介绍，结构观察发现一个紧密结合crRNA的六水合镁离子对稳定crRNA构象激活Cpf1的催化活性非常关键。通过比较Cpf1和Cas9复合物的结构发现，LHD区域推测可能是双



CRISPR-Cpf1结合crRNA的复合物晶体结构

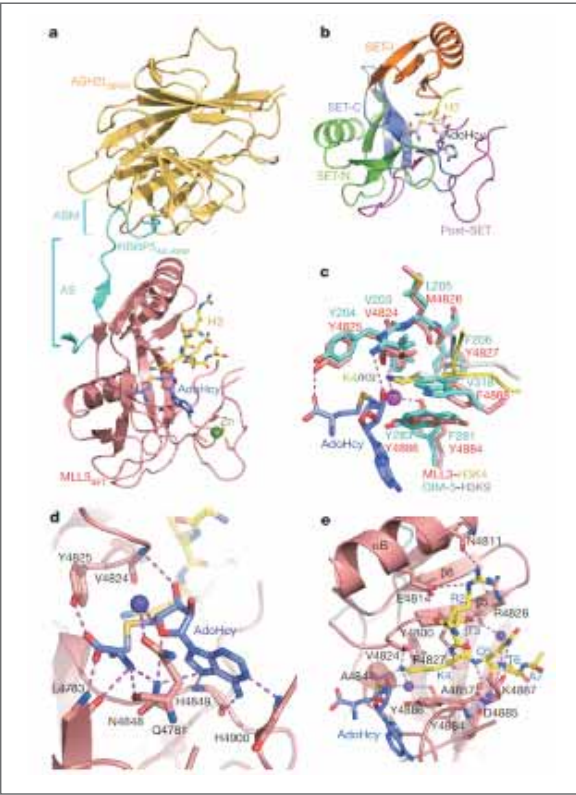
揭示甲基转移酶活性调节的分子机制

2016年2月18日，中科院上海生科院生化与细胞所国家蛋白质科学中心（上海）雷鸣、陈勇研究组和大连化学物理研究所李国辉研究组的最新合作研究成果“Structural basis for activity regulation of MLL family methyltransferases”以长文的形式在线发表在《Nature》上，揭示了组蛋白甲基转移酶MLL家族蛋白活性调控的结构基础。

以基因组DNA和组蛋白的共价修饰为主要标志的表观遗传调控研究已成为生命科学前沿快速发展的热点领域，其中组蛋白甲基化对于基因的转录表达，细胞增殖分化等起着至关重要的调控作用，相关甲基化酶基因的突变会异常会导致多种遗传疾病和癌症。组蛋白H3第4位赖氨酸的甲基转移酶MLL1就因为其基因易位重排所引起的混合系白血病(Mixed Lineage Leukemia)而得名，与造血功能密切相关。MLL家族蛋白（MLL1/2/3/4，SET1A/B）是一类特异性针对H3K4的甲基转移酶，其甲基转移酶活性依赖于C末端的一个保守的SET结构域。前人实验发现，MLL家族蛋白与其他具有SET结构域的甲基转移酶不同，它行使功能需要多个辅助蛋白WDR5，RBBP5，ASH2L组成复合体才能有效的完成甲基化修饰过程。由于缺乏原子分辨率的结构，整个复合物如何有效的实现甲基化修饰一直处于争论之中，MLL家族蛋白是否采用了相同或者不同的活性调控机制也是不得而知。

在本研究中，陈勇研究员和雷鸣研究员利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）和蛋白质复合物晶体结构线站（BL19U1）成功解析了MLL家族蛋白中一系列蛋白单

体及蛋白复合物的结构，包括两种MLL家族蛋白（MLL1突变体和MLL3）的SET结构域在apo状态下，与RBBP5-ASH2L形成三元复合物状态下，以及与底物结合形成活性复合物状态下的晶体结构。他们发现除了MLL1以外，其他MLL家族蛋白的激活并不依赖于WDR5，RBBP5-ASH2L的异源二聚复合物就能完全激活MLL2/3/4和SET1A/B蛋白。进一步研究揭示了RBBP5-ASH2L异源二聚体是结合和激活MLL家族蛋白的最小结构单元，并且所有的MLL家族蛋白通过一个保守的结合模式和RBBP5-ASH2L相互作用。结构比对发现，RBBP5-ASH2L并没有引起显著的MLL SET结构域晶体结构变化，而是限制了MLL中一个相对柔性的SET-I模块的运动。NMR和分子动力学计算模拟也证实了MLL蛋白溶液结构是高度动态变化的，加入RBBP5-ASH2L能够显著的使其结构固定在一中活性构象，这种活性构象有利于底物和辅因子的结合，从而增强了MLL的甲基转移酶活性。在此基础上，进一步和底物H3的结合引起了一段loop的构象变化从而诱导MLL形成一个完全的活性构象。上述成果为深入了解MLL家族组蛋白甲基转移酶在复合物正确组装、活性精确调控等方面提供了坚实的结构基础。该研究成果发表在Nature 530, 447-452。



M3RA复合物晶体结构

解析人源大麻素受体三维精细结构

2016年10月20日，上海科技大学iHuman研究所的科研团队在人体细胞信号转导研究领域取得重大突破，成功解析了人源大麻素受体（human Cannabinoid Receptor 1, CB1）的三维精细结构，为高特异性、低副作用的药物设计开启新篇章。该项成果以“Crystal Structure of the Human Cannabinoid Receptor CB1”为题，在国际顶尖学术期刊《Cell》上发表。该课题的主要工作——结构生物学研究在上科大完成，iHuman研究所副所长、教授刘志杰，创始所长、特聘教授Raymond Stevens是论文的共同通讯作者。

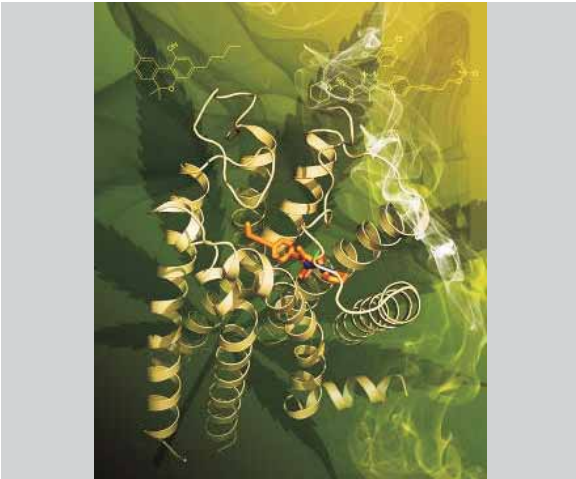
人源大麻素受体（CB1）是人类中枢神经系统中表达量最高的G蛋白偶联受体（G protein-coupled receptor, GPCR）之一。大麻作为药物使用已有几千年的历史，前人研究结果显示，CB1是大麻主要有效成分——四氢大麻酚（ Δ^9 -tetrahydrocannabinol, THC）的主要作用靶点，是治疗疼痛、炎症、肥胖症以及药物滥用的潜在药物靶点。然而，由于长期以来缺乏CB1的结构信息，基于CB1的药物研发并不顺利，在过去几年中多个国际药企以CB1为靶点的新药研发项目均因严重的副作用终止，造成巨大的经济损失。

人体中80%的细胞跨膜信号转导以及40%的上市药物均与GPCR相关。“GPCR与其配体复合物的精细三维结构十分有助于了解药物分子如何影响细胞信号转导，并且可以有效提高药物设计的针对性”。刘志杰教授说。

与CB1特异性结合的小分子拮抗剂在治疗肥胖及相关并发症、精神性疾病、多发性硬化症和尼古丁成瘾等方面显示了不俗的效果。2006年，首个CB1特异性拮抗剂利莫那班（Rimonabant）获得了欧洲医学委员会（EMA）的上市批准，用于肥胖症的治疗。然而，在美国，该药物却因为可能引发焦虑、抑郁、自杀倾向等精神方面的副作用，而被美国食品药品监督管理局（FDA）禁止使用。由于缺乏对利莫那班与CB1相互作用的分子层面了解，至今人们对减轻CB1药物副作用的努力收效甚微。因此，获得CB1-拮抗剂复合物的三维精细结构，分析其作用机制，可以对CB1拮抗剂类药物的研发提供新的突破方向及解决方案。“CB1的结构信息对于内源性大麻素系统的功能机制研究极其重要，是长期以来困扰该领域的难题，我们很高兴取得了这一历史性突破”，Raymond Stevens特聘教授说。

刘志杰课题组利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）和日本SPRING-8的BL41XU线站成功解析了CB1与小分子拮抗剂AM6538复合物的精细晶体结构，分辨率达到2.8埃（1埃= 10⁻¹⁰米）。特别重要的是，该晶体结构揭示了CB1结合AM6538的复杂疏水结合口袋（binding pocket）。AM6538非共价的紧密结合模式使其具备了成为

长效缓释药物分子的巨大潜力，该特性也是治疗成瘾障碍药物的基本要求。此外，通过基于CB1三维结构的分子对接及动力学模拟分析，该团队还获得了不同类型的小分子激动剂与CB1的结合方式，揭示了配体小分子与CB1相互作用的新模式。总之，该研究获得的CB1三维精细结构对设计更加特异、副作用更小的拮抗剂类药物具有极大的促进作用。该研究成果发表在Cell 167, 750-762。



人源大麻素受体（CB1）与拮抗剂AM6538复合物的结构展示图

新型阳离子通道结构与门控机制研究

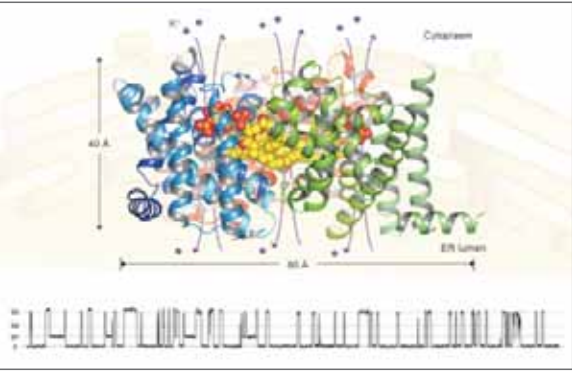
2016年10月3日，《Nature》期刊在线发表了中国科学院生物物理研究所柳振峰课题组题为“Pore architecture of TRIC channels and insights into their gating mechanism”关于三聚态胞内阳离子通道（TRimeric Intracellular Cation channel, TRIC channel）的结构与门控机制研究成果。

钙离子在生物体和细胞的生理活动过程中发挥重要的作用，作为信使参与细胞信号传递过程，也是骨质的重要组成部分。细胞内钙离子信号及其浓度的调控对肌肉收缩、神经递质释放、细胞生长和凋亡等生理过程至关重要。肌质网或内质网（SR/ER）腔内所贮存的钙离子主要通过兰尼碱受体（ryanodine receptor, RyR）或三磷酸肌醇受体（IP3R）通道来释放，该过程的调控需要得到SR/ER膜上的一系列其它离子通道的支持。快速释放的钙离子会在SR/ER管腔内产生局部负电位，导致跨膜电位的失衡，进而阻碍钙离子的有效释放。因此，对于细胞内钙信号的调控不仅需要RyR和IP3R通道来释放钙离子，还需要其它SR/ER离子通道来为其提供反向电流以恢复SR/ER膜电位的平衡和维持腔内离子的

稳态。近年来，TRIC通道被发现是一种位于SR/ER膜上的单价阳离子通道，它们主要通过通透钾离子或钠离子来促进SR/ER腔内的钙离子向胞浆释放。编码TRIC通道蛋白的基因遗传缺失或突变会导致高血压、心脏病、呼吸缺陷和脆骨病。脆骨病也称成骨不全症，患者先天骨质脆弱易折，统计数据显示该病在人群中的发生率约为1/20,000。TRIC通道家族包含A型和B型两个亚型，其中B亚型的TRIC-B与呼吸缺陷和脆骨病的发生有关。

近年来，科学家们围绕TRIC通道的生理功能、分子遗传学和电生理特征等方面开展了一系列的研究，而其分子水平的三维结构与门控机制多年来一直是谜。柳振峰课题组利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）和日本光子工厂（PF）率先解析了秀丽线虫（Caenorhabditis elegans）来源的TRIC-B（CeTRIC-B）通道的两个不同构象态的晶体结构，首次发现了TRIC-B通道蛋白能够特异性地结合内源性的磷脂酰肌醇4,5-二磷酸（PIP2）脂类分子，并形成了稳定的同源三聚体复合物（如下图所示）。每个单体中各含有一个可通透K⁺离子等单价阳离子的不对称孔道，其结构特征与经典的四聚态K⁺离子通道截然不同。内源性的PIP2分子介导了TRIC通道的三聚化，同时直接参与孔道结构的形成，并与推测的电压感应基序以及钙离子结合区有相互作用。这一发现揭示了PIP2分子在胞内离子通道中所起的关键作用，也拓展了人们对于PIP2与离子通道相互作用关系的认识。胞质侧的钙离子对于TRIC通道的活化有促进作用，研究结果发现TRIC-B通道在结合钙离子前后发生了局部结构的变化，并基于此提出了该通道活化过程的机理模型，对其开放时的门控机制做出了预测。

新型胞内离子通道是潜在的药物作用靶点，相关研究有望促进新药的开发，该领域的研究工作近年来开始引人关注。此次所完成的TRIC通道结构机理方面的研究结果，将为深入开展关于胞内钙信号动态调控，有关的生理过程、病理以及药理的基础研究提供全新的视角。该研究成果发表在Nature 538, 537-541。



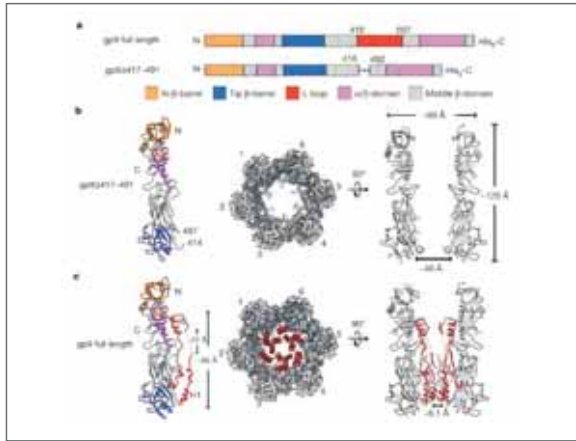
三聚态TRIC-B1-PIP2复合物的整体结构和单通道电生理行为

细菌病毒突破宿主细胞膜新机制研究

2016年6月23日，国际权威学术期刊《Nature》发表清华大学医学院向烨教授课题组的文章：“The bacteriophage ϕ 29 tail knob protein possesses a pore-forming loop for cell membrane penetration（噬菌体 ϕ 29尾部蛋白含有一段用于穿透细胞膜的孔道形成环绊）”，论文通过对细菌病毒 ϕ 29尾部蛋白gp9（gene protein 9）结构及生化研究，发现病毒利用gp9的一段疏水性肽段在宿主细胞膜上形成孔道，并通过其注射基因组DNA入宿主细胞内，揭示细菌病毒突破宿主细胞内膜新机制。

细菌病毒（又名噬菌体） ϕ 29属于双链DNA病毒，其通过自身的非收缩性短尾特异性侵染宿主枯草芽孢杆菌（Bacillus subtilis）。属于革兰氏阳性菌的枯草芽孢杆菌由细胞壁和细胞质膜包裹，帮助自身抵御外界干扰及病毒入侵。噬菌体首先需要克服细胞壁和细胞膜的阻碍，才能将遗传物质注入宿主进行复制和重新组装。 ϕ 29及其它大多数噬菌体通过尾部蛋白肽聚糖水解酶对细胞壁进行局部水解而突破细胞壁。然而，科学界对于噬菌体突破细菌细胞质膜并释放其遗传物质到宿主体内的机制知之甚少。

在该项研究中，向烨教授团队利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）获得了gp9全长和突变体gp9 Δ 417-491的晶体结构，发现gp9蛋白能够形成六聚体通道结构，相对于gp9 Δ 417-491，全长gp9通道内部被一段疏水性肽段（L loop）所填充。在 ϕ 29感染过程中，这段疏水性肽段必须从gp9通道中释放出来，病毒DNA才能通过通道注入宿主细胞。对该肽段氨基酸同源序列搜索发现，该肽段与HIV病毒及流感病毒的融合肽段（fusion peptide）氨基酸序列性质相似。这说明 ϕ 29的这段疏水性肽段很可能与细胞膜作用。比较噬菌体 ϕ 29在DNA释放前后的尾部通道结构的冷冻电镜三维重构结果，发现DNA释放后，该疏水性肽段能够从gp9形成的通道内部翻转，在尾末端形成一个独立的新的孔道。当与脂质体混合并经过酸处理诱导DNA释放后，通过冷冻电镜观察到噬菌体 ϕ 29整齐排列在脂质体周围，且脂质体内部有噬菌体DNA。电镜重构结构显示尾部新暴露出的疏水肽段插入脂质体上形成跨膜孔道供DNA通过。这一以形成跨膜孔道突破细胞膜的机制与一些真核病毒如腺病毒类似，表明虽然真核病毒和原核病毒在形态结构及入侵机制上有着较大区别，针对同一障碍的趋同进化过程使得它们形成类似的机制克服宿主细胞膜障碍。该研究成果发表在Nature 534, 544-547。



gp9的晶体结构

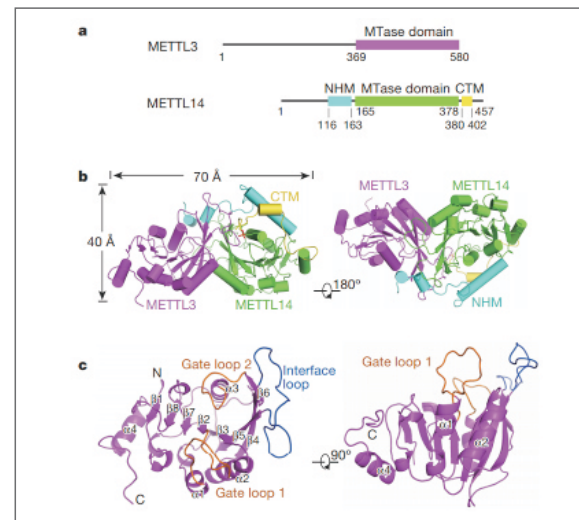
RNA表观遗传学研究

2016年6月23日，国际权威学术期刊《Nature》还发表了华中农业大学殷平教授课题组关于N6腺嘌呤甲基转移酶METTL3-METTL14蛋白复合体晶体结构的最新科研进展。论文以“Structural basis of N6-adenosine methylation by the METTL3-METTL14 complex”为题，首次报道了METTL3-METTL14蛋白复合体晶体结构，该结构揭示了RNA N6腺嘌呤甲基化修饰过程中的结构基础，并为进一步研究m6A功能和药物筛选提供了思路，此研究是表观遗传学领域的一项突破。

众所周知，RNA（核糖核酸）是生命遗传信息有效翻译的基本载体。近年来，RNA化学修饰一直是研究的热点。其中许多生物的mRNA中存在一种至关重要的化学修饰，即N6腺嘌呤甲基化修饰。该修饰非常保守，在病毒、细菌、酵母、拟南芥、水稻和人中普遍存在。越来越多证据表明，RNA N6腺嘌呤甲基化修饰与生物的生长发育息息相关。它起到一个开关的作用，决定特定基因的表达或失活。信使RNA甲基化水平在胚胎发育过程中也发挥着重要作用，甲基化模式的紊乱与许多发育失调综合症有密切关系。在人体内，该修饰主要由甲基转移酶复合体完成，其中METTL3和METTL14为该复合体的核心成员。

约在20年前，有研究就已经鉴定出甲基转移酶METTL3。另一个甲基转移酶METTL14 最近才鉴定出来。为什么该修饰中会同时存在两个甲基转移酶，该甲基转移酶的作用方式究竟是怎么样的？这些问题一直没有合理的分子机制解释。从2014年开始，殷平教授课题组同时针对水稻和人源N6甲基转移酶的作用机制展开研究。其中，关于人源N6甲基转移酶复合物率先取得了突破。最终，综合利用结构生物学，生物化学等研究方法，揭开了这一谜底。

殷平教授课题组利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）和蛋白复合物线站（BL19U1），首次解析了METTL3-METTL14蛋白复合体晶体结构。通过结构研究发现，尽管METTL3-METTL14蛋白复合体中存在两个甲基转移酶，但只有METTL3的催化中心结合了反应底物SAM（S-腺苷甲硫氨酸）而METTL14中没有SAM，生化实验也表明一分子的METTL3-METTL14复合体只结合一分子SAM。进一步研究表明METTL3和METTL14这两个甲基转移酶在复合体中存在着功能分化，METTL3主要起到催化作用，而METTL14主要提供了结合底物的平台。这一发现为全面了解N6腺嘌呤RNA甲基化修饰奠定了基础。该研究成果发表在Nature 534, 575-578。



N6腺嘌呤甲基转移酶METTL3-METTL14蛋白复合物晶体结构

揭示一种神经系统突触蛋白组织的新机制

2016年8月26日, 国际权威学术期刊《Cell》在线发表了香港科技大学张明杰院士团队的研究论文“Phase Transition in Postsynaptic Densities Underlies Formation of Synaptic Complexes and Synaptic Plasticity”, 揭示了一种神经系统突触蛋白组织的新机制。

人类的大脑拥有一个庞大的神经网络。突触 (synapse) 作为这个网络的节点, 是所有神经细胞之间相互连接和通讯的结构及功能单元。位于突触后膜下方, 存在着一个高度致密却又高度动态的蛋白质复合物结构——突触后致密区 (postsynaptic density, PSD) ——它负责接收由突触前端释放的神经递质, 参与调控突触信号的传递和突触的可塑性。近年来, 遗传学研究表明突触后致密区蛋白的基因突变会导致一系列严重的神经发育性疾病。比如, 突触后致密区

2016 上海光源装置年报 / 上海光源用户成果

化学与催化

高负载量非贵金属单原子催化剂的研究

中国科学院大连化学物理研究所张涛院士的团队，在高负载量非贵金属单原子催化剂的设计制备、表征及应用上取得了重要突破。他们成功制备了具有高载量的Co-N-C单原子催化剂，并在上海光源XAFS光束线站（BL14W1）的支持下，结合理论计算，确定其结构。课题组将Co-N-C催化剂应用于硝基苯加氢偶联制备偶氮苯的反应中，在温和的条件下，该催化剂展现出优异的催化活性。该项成果入选美国化学会化学工程新闻（Chemical & Engineering News, C&EN）评选出的2016年度化学化工领域“十大科研成果”，这是今年唯一入选该榜单的中国科学家的研究成果。

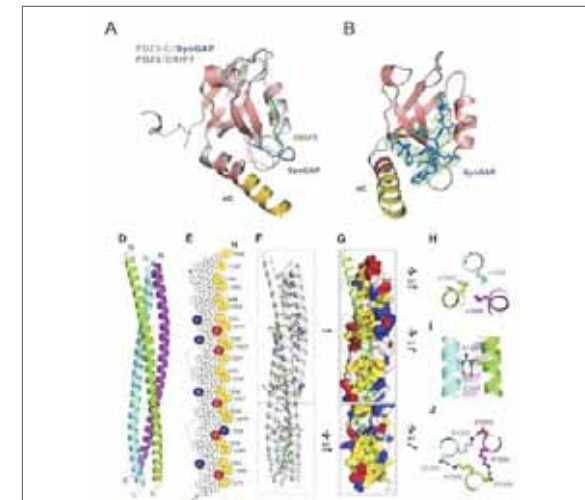
张涛院士的团队于2011年首次合成了单原子铂催化剂Pt1/FeOx (Nat.Chem.,2011,3(8),634-641),发现单原子催化剂在CO氧化反应中表现出优异的催化性能,并在此基础上提出了“单原子催化”概念(Acc.Chem.Res.,2013,46(8),1740-1748)。之后的几年中,该团队进一步拓展了单原子催化剂的种类及催化反应,包括将Ir单原子催化剂用于水煤气变换反应(J.Am.Chem.Soc.,2013,135(41),15314-15317),开拓了Pt单原子/准单原子催化剂在芳香硝基化合物选择加氢反应中的应用(Nat.Comm.,2014,5,5634; Chem.Sci.,2016,7,5758-5764),实现了Pd合金单原子在乙炔选择加氢制乙烯反应中的应用(ACS Catal.,2015,5(6),3717-3725),以及Rh单原子在烯烃氢甲酰化反应中的应用(Angew. Chem. Int. Ed.,2016,55,16054-16058)。与此同时,国际上关于单原子的研究纷纷跟进,单原子催化研究得到迅速发展,在短短几年内便迅速成为多相催化领域的研究热点。2016年夏天,该研究组与清华大学、美国亚利桑那州立大学共同主办了国际上首届“单原子催化国际研讨会”,该会议也是第十六届“国际催化大会”的会前会之一,吸引了近十个国家300余位专家学者参会,充分显示了单原子催化的受关注程度,也进一步推动了“单原子催化”概念的发展。在该系列工作中,上海光源XAFS光束线站给予大力支持,为催化剂的单原子分散提供了有力的证据。

随着金属粒子粒径的减小，其表面能增大，极易发生团聚。因此，制备稳定的单原子催化剂面临巨大的挑战。目前，实现单原子分散最重要的途径之一是降低金属的负载量（通常小于0.2wt%，甚至达ppm级别）。从基础研究的角度讲，因金属的浓度低，给催化剂的表征带来困难。从应用角度讲，尽管金属原子的利用效率大大提高，但是要达到同等转化率所需要的催化剂的量也随之大大增加，这成为限制工业推广应用的一个瓶颈。在提高金属负载量的条件下，

的两个主要组成蛋白——PSD-95和SynGAP的突变会导致自闭症、精神分裂症和智力发育障碍等疾病。自从60年前突触后致密区被发现以来，科学家们就对它进行了大量研究。然而，突触后致密区如何形成？其组成蛋白如何特异性地富集在指定的区域？如何响应大脑活动？其突变如何导致大脑疾病？对此，我们所知甚少。

在此项研究中，张明杰院士团队利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）解析了PSD-95和SynGAP的复合物晶体结构，发现PSD-95通过C端延伸的PDZ结构域特异性地识别SynGAP。研究团队还在SynGAP的C端鉴定出一个coiled-coil结构域。通过这个结构域，SynGAP形成同源三聚体，并能结合多个PSD-95分子。有意思的是，通过这种多价态的相互作用（multivalent interaction），PSD-95和SynGAP能自发组装成一种蛋白质网络结构。随着浓度的提升，该结构经由液相-液相的相变过程（liquid-liquid phase separation, LLPS），在试管中和细胞内均能形成一种致密而动态的“油滴状”无膜包被结构。PSD-95和SynGAP均自发地富集在该“油滴状”结构中，同时还能与周围水相环境进行快速的分子交换。这一现象暗示着蛋白的相变也许是突触后致密区的形成机制。基于PSD-95/SynGAP复合物结构以及SynGAP三聚体结构设计的点突变实验进一步确认多价态的相互作用是“油滴状”结构形成的分子基础。海马体神经元的细胞学实验证实，该类点突变会影响SynGAP在突触后致密区的定位、富集和对神经活动的响应，并因此改变神经细胞突触的兴奋性，或可解释自闭症的发病原理。

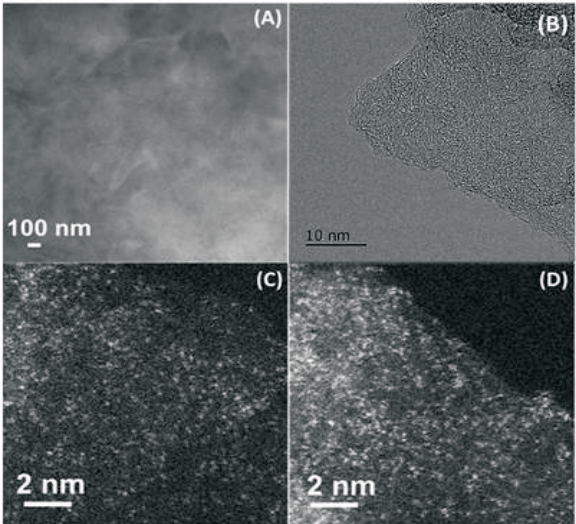
该研究发现了一种突触蛋白组织的新机制——神经细胞通过一项基本的物理变化‘相变’将不同的功能原件组织在特定的位置，完成特定的功能。这将有助于理解为什么这些突触蛋白上的遗传缺陷会导致一系列严重且常见的中枢神经系统疾病，为这些疾病治疗方法的研发注入了新的灵感。该研究成果发表在Cell 166, 1163-1175。



PSD-95 PDZ3-C/SynGAP PBM复合物晶体结构和SynGAP coiled-coil 三聚体晶体结构

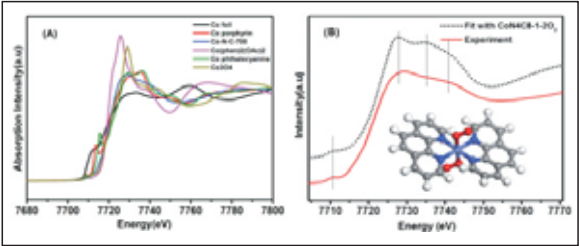
如何保持其单原子分散，是目前催化领域中的一个重要的科学问题。

鉴于M-N-C催化剂主要是应用于电化学领域，材料的导电性是研究者考虑的一个关键因素，因此人们在载体/模板剂的选择上一般局限于炭材料，如乙炔黑、CMK-3、石墨烯等，炭载体在高温焙烧过程中并不能有效地抑制金属的迁移聚集，因此制得的催化剂也就不可避免的会尺寸不均一，组分复杂，这给催化活性位的确定带来很大困难。鉴于此，张涛院士的团队选用金属氢氧化物 $Mg(OH)_2$ 为载体/模板剂，以邻菲罗啉为N源/C源，经高温焙烧(600-1000 °C)，酸洗移除模板剂，制得自支撑的高负载量Co-N-C单原子催化剂，其中Co的负载量高达3.6 wt%。



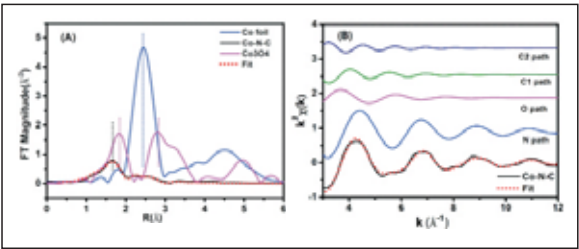
Co-N-C单原子催化剂的电镜照片。

XANES谱在鉴定化合物配位结构方面具有独到优势，被研究者称为指纹谱图(fingerprint)。如图所示，研究组对比了Co-N-C-700与Co的标准物，如Co foil、卟啉钴、酞菁钴、四氧化三钴等的XANES谱图。其中，卟啉钴和酞菁钴在7714-7716 eV附近有一个较强的边前峰(pre-edge peak)，它是由中心原子Co的1s轨道向3pz轨道跃迁引起，与Co配位结构的对称性有关，被认为是具有平面结构Co-N4基团的指纹特征。而Co-N-C-700单原子催化剂边前峰的缺失表明中心Co原子并非是一个平面结构，它的结构更类似于四面体的前驱体 $Co(phen)_2(OAc)_2$ 。为了进一步确认Co-N-C-700催化剂的活性位结构，研究组利用DFT建立27种模型，通过软件FEFF8.2 code计算得出25种模型的理论XANES谱线(如图3-B虚线)，其中 $CoN_4C_8-1-2O_2$ 模型与Co-N-C-700的XANES实验值相吻合。在这种模型中，Co中心在径向方向与4个N配位，轴向有2个弱吸附的氧气分子吸附在Co原子上。



Co-N-C催化剂的XANES谱图与标准物的对比以及论计算结果。

此外，通过傅里叶变换得到的EXAFS(r-space, k-space)进一步印证了Co的配位环境信息，如下图所示，从r-space中可推断出Co-N-C-700催化剂中并未出现Co-Co金属键和Co-O键(对比Co foil中的Co-Co键， Co_3O_4 中的Co-O键)，这也与Co-N-C-700单原子催化剂中不含有Co NPs结论相一致。而k-space中，Co-N-C-700催化剂中的EXAFS谱图振荡波形主要是由N path的振荡波动贡献，据此表明Co-N键是Co配位环境第一壳层中最接近中心原子的，该结论也符合 $CoN_4C_8-1-2O_2$ 模型中的键长参数。综上所述，通过XAFS这一强有力的结构解析工具，可认为单原子Co-N-C催化剂中Co的局域配位环境为 $CoN_4C_8-1-2O_2$ 。该研究成果发表在Chem.Sci. 7, 5758-5764。



Co-N-C催化剂的EXAFS谱图

单原子分散贵金属催化剂研究

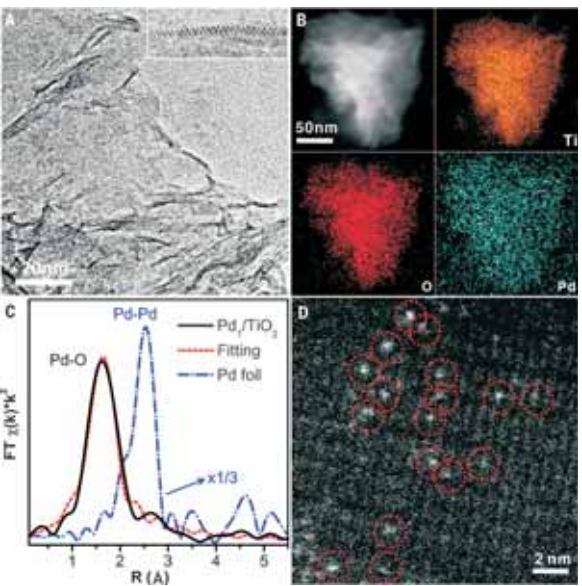
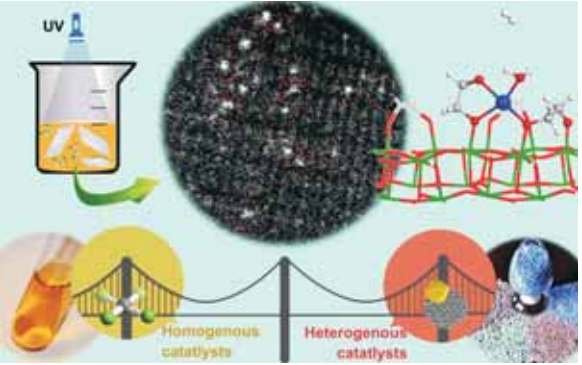
厦门大学化学化工学院郑南峰和傅钢课题组在单原子分散催化剂的制备和催化机理研究方面取得重要进展，相关研究成果以“Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts”在《Science》上发表。

贵金属催化剂广泛应用于环境保护、能源转换、食品加工、石油化工和精细化工等领域。贵金属资源稀缺、价格高昂，如何提高贵金属催化剂的原子利用率和反应活性一直是贵金属催化领域的核心问题。贵金属在高比表面积载体上的

单原子分散是非均相催化领域提高贵金属原子利用率的新策略，可使贵金属原子利用率高达100%。为了避免团聚，目前报道的单原子分散催化剂中金属的负载量一般都较低(多低于0.5wt%)。低的金属负载量不仅限制了单原子分散催化剂的工业应用前景，也导致了金属活性中心的精细结构很难被解析，反应的构效关系难以建立。因此，发展高负载、高活性、高稳定性单原子分散贵金属催化剂是当前催化研究急需突破的瓶颈。

郑南峰、傅钢等课题组与国内外多个课题组密切合作，采用乙二醇修饰的超薄二氧化钛纳米片作为载体，应用光化学辅助的方法，成功地制备了钯负载量高达1.5wt%的单原子分散钯催化剂。他们发现在温和条件下实现前驱体氯钯酸上氯离子的高效脱除是制备高负载量、高稳定性单原子分散催化剂的关键。结合球差矫正高分辨透射电镜，上海光源XAFS光束线站(BL14W1)同步辐射X射线吸收光谱等先进表征手段和密度泛函理论计算，他们证实了紫外光照的作用在于将表面乙二醇基激发生成乙二醇自由基，后者不仅有利于钯上氯离子的脱除，还可通过Pd-O键将钯原子锚定在载体上，形成了独特的“钯-乙二醇-二氧化钛”的界面。令人惊异的是，所合成的钯催化剂在碳碳双键的催化加氢反应中不仅展示出高稳定性，而且活性是钯纳米颗粒的9倍以上(以单位表面原子计算)。理论计算表明，氢气在单原子分散钯催化剂上采用了界面异裂活化方式，同时生成了Pd-H和O-H物种。这种氢气异裂活化路径通常发生在金属有机配合物等均相加氢催化体系中，在非均相贵金属催化剂上鲜有报道。理论预测O-H上的氢转移是加氢过程的速控步骤，并得到了同位素动力学实验和谱学实验的证实。氢气在单原子分散钯催化剂上的异裂活化也极大地提高了催化剂在极性不饱和键(如碳氧双键)加氢反应中的催化活性(>55倍)。该研究工作很好地展示了单原子分散催化剂在基础研究中的重要作用，不仅为亚纳米尺度上研究复杂界面化学过程提供了理想模型体系，还架起了均相和非均相催化之间的桥梁。同时，高的钯负载量也为单原子分散金属催化剂的工业应用奠定了基础。

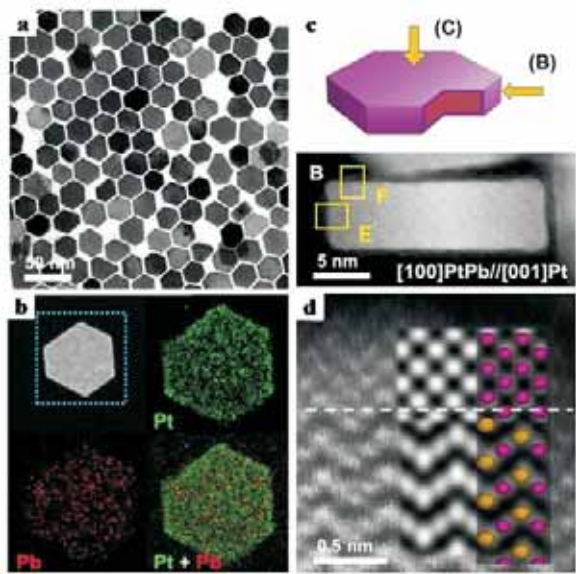
该研究工作由国内外多个课题组共同努力，历时三年多完成。厦门大学郑南峰、傅钢等课题组紧密协作负责催化剂的合成、表征、性能测试以及催化机理研究；中国科学院物理研究所谷林研究员主要负责单原子分散催化剂的亚埃级球差校正高分辨透射电子显微研究；加拿大达尔豪斯大学化学系的张鹏教授课题组参与催化剂的同步辐射X-射线吸收光谱研究。该研究成果发表在Science 352, 797-801。



原子级分散Pd1/TiO2催化剂的形貌与结构表征

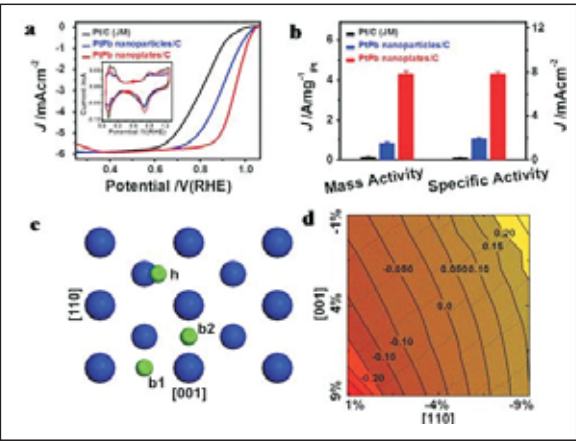
燃料电池阴极高效氧还原催化剂

北京大学和苏州大学、美国Brookhaven国家实验室相关研究人员的联合团队在燃料电池阴极高效氧还原催化剂的研究方面取得重大突破。该工作首先通过化学油相合成并精细表征了具有特殊结构的六方PtPb合金纳米片，并评价了该材料的氧还原和醇氧化催化性能，最后基于量化计算结果证明膨胀晶格应力对Pt(110)面的催化性能有大的促进作用。这一全新活性位点的提出突破了过去人们对晶格应力作用的传统理解，为高性能电催化材料的设计和开发指出了新方向。该合作成果发表在《Science》上，并被同期Science杂志评为Highlight。



新型PtPb电催化剂微观精细结构分析

为避免温室效应所带来的气候转变危机，减少二氧化碳的排放已势在必行。据统计，全球约有23%的CO₂排放来源于交通运输，而其中大部分为汽车尾气排放。因此，寻找基于清洁能源的汽车动力技术替代传统内燃机可有效解决二氧化碳过量排放所带来的诸多环境问题。由于其高能量密度、高能源转换效率、低温启动快等优势，氢能燃料电池被认为是替代内燃机的最理想汽车动力。目前，世界诸多汽车巨头都已开发出各自品牌的燃料电池汽车，尤其以日本丰田公司的Mirai最为引人注目。然而，为保证输出功率，目前的燃料电池仍需搭载较高的贵金属Pt作为电催化剂，极大地制约了燃料电池汽车的商业化进程。因此，如何提高目前Pt催化剂的活性同时降低电极中的Pt用量已成为燃料电池技术研究领域的核心课题。



电催化性能评价及DFT计算各反应位点的氧结合能

通过实验和量化计算结果证明，适当地调节催化剂Pt表面的晶格应力可极大地提高其催化活性。过去研究发现，给Pt表面施加一个压缩应力，使Pt原子的间距缩小，可优化Pt的电子结构，使其d带中心下移，从而降低反应中间体对Pt表面的毒化，提高反应整体速率。国际上诸多研究团队也基于压缩晶格应力设计了诸多高性能的电催化材料，而膨胀的晶格应力则往往被认为对Pt的催化性能有制约作用。为深入理解电催化中的应力效应，北京大学工学院郭少军团队与苏州大学黄小清课题组、美国Brookhaven国家实验室Dong Su博士设计开发了一种基于膨胀晶格应力的新型催化剂。实验结果发现，该催化剂的比质量和面积活性分别达到了7.8 mA/cm²和4.3 A/mgPt,比商业Pt/C分别高出27和34倍。结合球差矫正高分辨透射电镜、上海光源XAFS光束线站（BL14W1）同步辐射X射线吸收光谱等先进表征手段和密度泛函理论计算，他们发现4-6个Pt层能够非常完美地覆盖在PtPb纳米片表面，形成独特的PtPb/Pt核壳结构。进一步研究发现，膨胀性应力能减弱含氧中间体对Pt（110）面上“桥式位点”的吸附强度，进而提高氧还原催化性能。

这项工作将对基础电催化理论研究和新型高效燃料电池电催化剂的开发产生重大影响，使研究人员得以认识膨胀性应力对电催化的潜在影响规律，也为下一代高性能低成本燃料电池电催化剂的结构设计提供了新思路。该研究成果发表在Science 354, 1410-1414。

电催化分解水研究

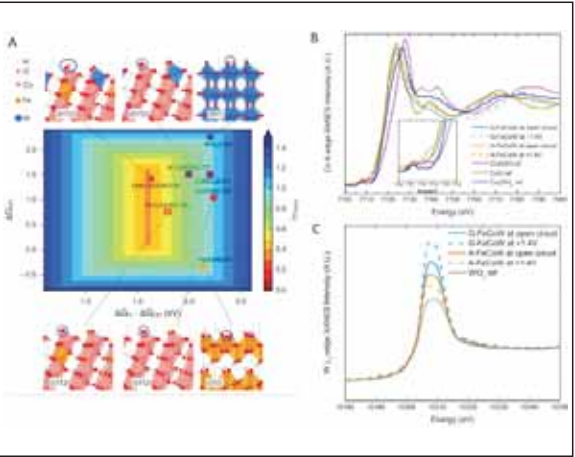
华东理工大学理学院物理系张波课题组，利用上海光源BL14W1线站原位XAFS技术，在电催化分解水领域取得重大突破，相关研究成果，以Report研究论文的形式，发表在《Science》杂志上。

电解水技术被认为是存储太阳能发电和风力发电等间歇式电能的关键技术，包括阴极析氢（Hydrogen evolution, HER）和阳极产氧（Oxygen evolution, OER）两个半反应。其中产氧反应由于存在多种高能态的中间态，在无外加能量或无外加明显过电位的情况下，这一复杂的多步多电子反应将很难发生，因此，即使采用高活性的贵金属催化剂，仍需很高的电压驱动电解水反应，能源转换效率偏低。以多金属协同催化机制为导向，研究人员发展了一种室温下溶胶-凝胶合成方法，得益于溶胶状态下各金属原子的均相混合，和无后续加热处理的保护，突破了由于不同金属氧化物晶格不匹配导致相分离的障碍，最终催化剂材料保持了Fe、Co和W多金属氧化物/氢氧化物的原子尺度上的均相分散性，极大地提升了不同金属原子间的相互作用。实

现了产氧电催化剂性能的大幅提升，本征质量比活性和TOFs(turnover frequency)是目前已报道最优催化剂材料的三倍有余，电能向化学能的转化效率由70%提高到80%以上。

为了建立多元过渡金属间相互影响的局部配位环境、成键方式以及电子结构等，与催化剂活性的关系，进而阐明多元金属的协同催化机制，研究小组在上海光源XAFS光束线站（BL14W1）对无定型的FeCoW金属氧化物/氢氧化物和一系列对比样品进行了电化学原位XAFS实验。结果表明，在施加氧化电位过程中，最优催化剂相较其他样品，第一壳层Co-O键和Fe-O键明显变短趋势，高价态Co比例明显增加，呈现MO₆八面体配位构型，这些信息为DFT建立模型研究催化机理奠定了精确的实验基础，同时W L-edge XANES 结果分析表明，相较相分离的对比样，均分散体系中，W的电子结构亦受Fe和Co的影响。这些结果表明，均相分布的多金属氧化物/氢氧化物中，通过氧桥连的金属原子间电子结构的相互影响和协同作用更为明显、有效。

该工作得到了该领域全球多位权威专家的认可，加州大学伯克利分校化学系的表面催化专家Gabor A. Somorjai教授，耶鲁大学能源研究中心主任Gary Brudvig教授，和MIT的环境与能源领域专家JeffreyC.Grossman教授均对该工作给予了很高的评价，认为该工作所发展的材料制备技术解决了多元金属氧化物相分离的技术难题，开辟了一条推动能源转换与存储领域快速发展的新通道，精彩展现了理论预测与实验验证结合的魅力。同时，Phys.org, Newswise, NanotechWeb, The Globe and Mail、多伦多大学新闻网、华东理工大学新闻网和中国科学报等媒体抢先报道该研究成果。该研究成果发表在Science 352, 333-337。



A：通过添加钨调控析氧反应中间体的能量学

B、C：XAFS对Co和W局域结构的原位表征

界面调控贵金属催化剂研究

贵金属催化剂广泛应用于能源、环保、精细化工等重要领域。如何提高贵金属催化剂的选择性是催化剂研制的重要核心问题。最近，厦门大学化学化工学院郑南峰和傅钢课题组巧妙地运用了配位化学的概念，利用表面配位来修饰调控铂纳米催化剂的界面电子结构，显著提高了部分氢化产物的选择性。这一重要发现拓宽了多相金属催化剂优化调控的实践途径，相关研究成果（“Interfacial Electronic Effects Control the Reaction Selectivity of Platinum Catalysts”）在《Nature Materials》上发表。

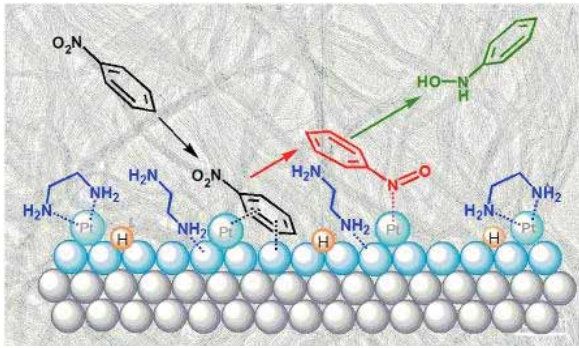
众所周知，表界面电子结构是影响贵金属纳米催化剂催化性能的重要因素。通过调变催化剂表界面的电子结构，可影响反应底物、中间产物以及最终产物在催化剂上的吸脱附行为，进而控制催化活性和选择性。常规的电子结构调控多通过引入异金属或使用特殊载体实现。而在该项研究成果中，郑南峰、傅钢等课题组密切合作，提出了利用有机配体调控贵金属纳米催化剂表界面电子结构的新策略。他们首先运用湿化学方法制备了乙二胺覆盖的超细铂纳米线，结合先进表征手段和理论模拟深入研究了乙二胺修饰对界面电子结构的影响，完美地阐明了该催化剂高选择性氢化硝基苯制胺基苯胺的化学本质。这种新颖的界面电子效应被成功应用于商用铂催化剂的优化改性。

表界面精细结构的表征是目前多相催化研究中的瓶颈问题，近年来郑南峰课题组将贵金属纳米晶可控合成与先进表征技术紧密结合，以期在构筑纳米模型体系的基础上深入理解纳米体系中的复杂表界面构效关系。2014年，该课题组制备了方便研究金属-氧化物界面效应的模型纳米催化剂，深入认识了铂-氢氧化铁镍界面协同促进一氧化碳催化氧化的机理（Science, 2014, 344, 495-499）。在该发表于Nature Materials的工作中，结构均一、表面仅有乙二胺吸附的超细（~1nm）铂纳米线的合成是一个至关重要的环节。超细结构的表面原子比例很高（>40%），而结构均一又方便实验表征和理论研究。通过与中科院物理所、大连化学物理研究所等单位密切合作，结合亚埃级球差校正高分辨透射电子显微镜、上海光源XAFS光束线站（BL14W1）同步辐射X-射线吸收光谱以及程序升温脱附-质谱等先进表征手段解析出铂纳米线的精细结构。对于硝基苯氢化反应，铂线得到的主要是部分氢化产物苯基羟胺，与商用铂黑催化剂主要得到深度加氢产物苯胺的情况完全不同。傅钢课题组通过密度泛函计算揭示了乙二胺修饰对反应选择性调变的重要作用，发现了乙二胺上氮上的孤对电子可以填充到纳米线的未占轨道上，使得铂纳米线的表面原子带有显著的负电荷。有趣的是，这些负电荷主要定域在铂-氮键周围的表面原子上，而内层铂原子仍维持电中性，故可认为是金属-有机配体作用诱导的界面电

子效应。值得一提的是，这种界面电子效应得到了光谱和能谱实验的证实。

通常认为，硝基苯加氢经历亚硝基苯和羟基苯胺等活泼中间体，最后生成热力学稳定的硝基苯。传统铂催化剂很难将反应停留在中间状态，不利于高选择性得到热力学上不稳定、但却是重要化工中间体的羟基苯胺。理论计算表明，乙二胺修饰铂纳米线表面的Pt对硝基苯和亚硝基苯等缺电子底物的吸附有利，但显著抑制了富电子苯基羟胺的吸附。当硝基苯被氢化至苯基羟胺时，会由于静电排斥作用而离开催化剂表面，避免了深度氢化。在深入理解界面电子效应的基础上，他们发现通过在商业铂黑催化剂表面原位沉积铂-乙二胺配合物修饰层，可以极大改善了催化剂对芳香羟胺的催化选择性。该策略简单易行，而且灵活可控，充分展示了配位化学在发展新催化材料中的重要性。

该研究工作由多个课题组共同努力完成。厦门大学郑南峰、傅钢等课题组紧密协作负责催化剂的合成、表征、性能测试以及催化机理研究；中国科学院物理研究所谷林研究员主要负责纳米颗粒的亚埃级球差校正高分辨透射电子显微研究。该工作由陈光需（共同一作、能源协同创新中心博士后）、许潮发（共同一作）、黄小青等共同完成。该研究成果发表在Nature Materials 15, 564-569。

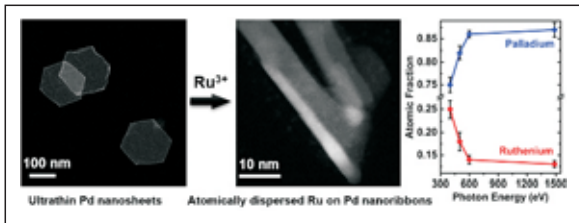


合成新颖原子级负载的双金属催化剂

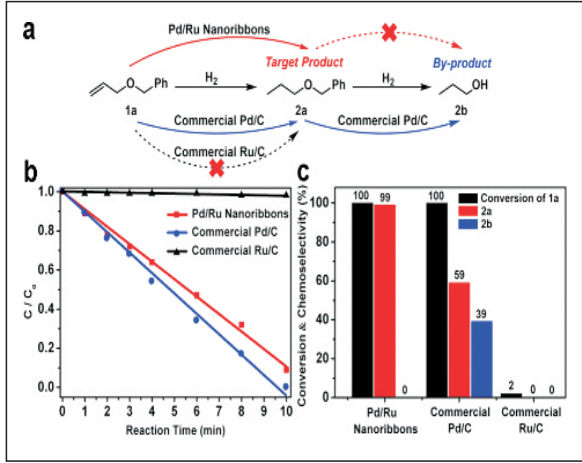
清华大学李亚栋院士、中国科学技术大学洪勋副研究员与上海光源XAFS光束线站（BL14W1）合作报道了一种利用表面非原子级平整的超薄钯纳米片，制备了原子级分散的钌负载的超薄钯纳米带双金属纳米催化剂，实现了高达5.9 wt%单原子负载量，拓展了原子级精度可控合成双金属催化剂的合成方法。该项成果于2016年10月14日在《JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY》上发表，题为《超薄钯纳米带上负载的原子级分散的钌》（Atomically dispersed Ru on ultrathin Pd nanoribbons）。

贵金属纳米材料在催化、光学器件、电子器件、信息存储等领域有着广泛的应用。贵金属纳米材料的光学、电学及催化性能依赖与其尺寸、形状和结构。过去二十多年来，贵金属纳米材料的可控合成及表征技术取得了长足的发展，为研究其性能及应用提供了基础。特别重要的是，当贵金属纳米材料的尺寸降低至亚纳米甚至是原子级别时所展现出的催化等性能不同于块体材料。此外，当原子级分散的贵金属负载在另一种贵金属上时，两种贵金属间存在的协同作用会显著提高催化性能。尽管此种催化剂与传统的双金属催化剂相比表现出更优异的催化性能，但是受限于其合成方法、负载量等技术方面的难题，单原子分散的双金属催化剂的制备与应用研究仍是非常具有挑战的课题。目前对于原子级负载的贵金属催化剂合成方法主要包括两种：一是利用高真空电子束蒸发技术，其优点在于可控性好，能够得到高负载量的催化剂，但这种合成方法成本高，在应用程度上比较受限。二是利用溶液法制备，通过这种方法可实现低成本、规模化生产，但是此合成方法可控性差，制备出的单原子负载量低。因此如何将两种制备方法结合起来，实现可控性好、负载量高、制备成本低的原子级精度可控的双金属催化剂是我们亟待研究的问题。

该联合小组紧紧围绕以上关键科学问题，通过利用表面非原子级平整的超薄钯纳米片，开发了一种简单、高效的水热合成法，制备了原子级分散的钌负载的超薄钯纳米带双金属纳米催化剂，并且实现了高达5.9 wt%单原子负载量。结合球差校正高分辨电子显微镜及同步辐射X-射线吸收谱等技术证实了钌元素以单原子分散的形式存在。利用同步辐射光电能谱证明了这些原子级分散的钌分布在钯纳米带的表面，最大化的实现了原子利用率。同时，结合这种单原子分散的超薄纳米带双金属催化剂具有的高比表面积及双金属间的催化协同作用的性质，在选择性氢化烯烃官能团反应中实现了高活性。此外，与商业的钯碳催化剂及钌碳催化剂相比，这种单原子分散的超薄纳米带双金属催化剂能够选择性的抑制氧苄基保护基氢解作用的发生，实现选择性氢化反应的高效生产。这项研究成果为单原子分散的双金属纳米催化剂的研究提供了有力的支持，对进一步在原子级别上制备新颖的双金属纳米催化剂具有重要意义。

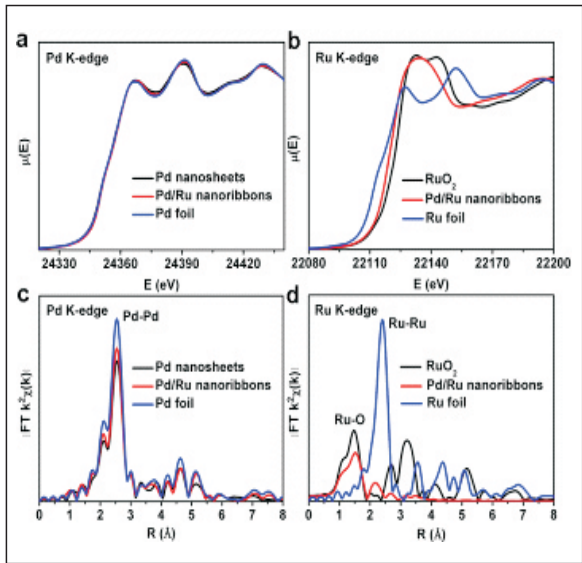


超薄钯纳米带上负载的原子级分散的钌



超薄钯/钌纳米带的催化性能表征

上海光源为该研究提供了重要的技术支撑，尤其是利用XANES及EXAFS技术在原子尺度上对钌的局域结构进行了精确表征。课题组在XAFS光束线站获取了Pd、Ru元素K边的X射线吸收谱精细结构谱（XAFS），高质量的实验数据证明了Ru元素以单原子形式分散在超薄钯纳米带上，为通过此种简便易行的水热合成法实现原子级分散的双金属纳米催化剂的制备及普适性推广提供了重要的实验依据。在该工作中，BL14W1线站科技人员积极参与，在实验和数据处理两个方面提供了相应的专业技术支持，为成果的发表做出了积极贡献。该研究成果发表在J. Am. Chem. Soc. 138, 13850–13853。

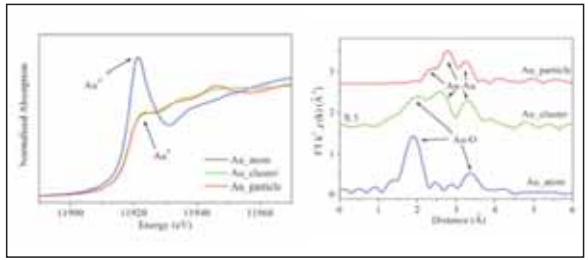
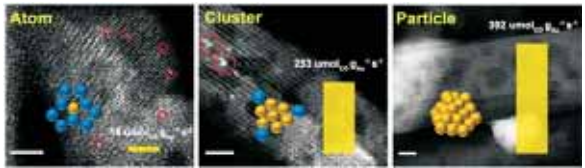


超薄钯/钌纳米带的XANES和EXAFS表征

利用X射线吸收精细结构谱学研究氧化物负载的金属纳米催化材料

氧化物负载的过渡金属（Fe、Co）和贵金属（Au、Pt）催化剂对能源利用中的关键反应，包括一氧化碳氧化、费托合成、氨分解以及电催化，具有无可比拟的高活性与高稳定性。长期以来，如何发展化学合成方法，以获得形貌、尺寸均一的单原子、原子簇(< 2 nm)以及纳米颗粒(> 2 nm)金属催化剂，在此基础上测试其对上述反应的催化性能，并利用各种结构表征方法揭示氧化物负载的金属催化剂的构效关系，是催化研究的热点问题之一。另一方面，原位结构探测技术对于指认催化剂活性中心、确定催化反应机理至关重要。而同步辐射光源产生的X射线具有高通量、小光斑、宽能区、波长连续可调等特点，非常适合用于原位表征测试。其中，X射线吸收精细结构(XAFS)谱学技术是确定多相催化剂活性中心的关键实验证据。本课题组依托上海光源XAFS光束线站（BL14W1），利用XAFS实验探索了一系列氧化物负载的过渡金属和贵金属催化剂在各类氧化还原反应中的“构效关系”。具体如下：

金钼催化剂的原位XAFS研究

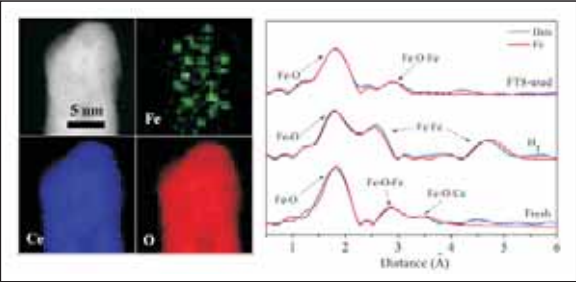


金原子、金团簇和金颗粒的球差高分辨电镜照片（上）及XAFS谱图（下）

一氧化碳氧化($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)是理想的催化模型反应，已被广泛用于研究氧化物负载的金属催化剂的活性物种及其催化“构效关系”。早期的结果表明：氧化钼负载的小尺寸（< 5 nm）金催化剂对于一氧化碳氧化反应具有显著活性，然而关于金活性物种的争论却长期存在。其中，实现真正意义上的原位检测各类金物种在反应过程中的结构演变是指认活性物种的关键。基于以上问题，上海应用物理所的司锐研

究员与山东大学的贾春江教授、中科大的马超博士等三个课题组通力合作，在同一种氧化铈纳米棒上可控的负载了三种不同结构的金物种，通过球差校正高分辨透射电子显微镜 (Cs-corrected HRETM)和X射线吸收精细结构谱(XAFS)表征，验证了其分别是单分散的金原子(Au_atom)、小于2 nm的金团簇 (Au_cluster)以及 34 nm的金颗粒 (Au_particle)。并通过原位XAFS、原位X射线衍射(XRD)和原位漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)等技术，清晰地观察到在催化室温一氧化碳氧化反应过程中，金颗粒及金团簇中存在的还原态金(Au0)，对活性的贡献要远大于金原子中存在的氧化态金(Au+)。该研究工作在阐述模型催化(一氧化碳氧化)反应的机理方面具有重要的指导意义。相关研究成果已发表在《自然通讯》(Nature Communication, 7, 13481)上。

铁铈催化剂的XAFS研究

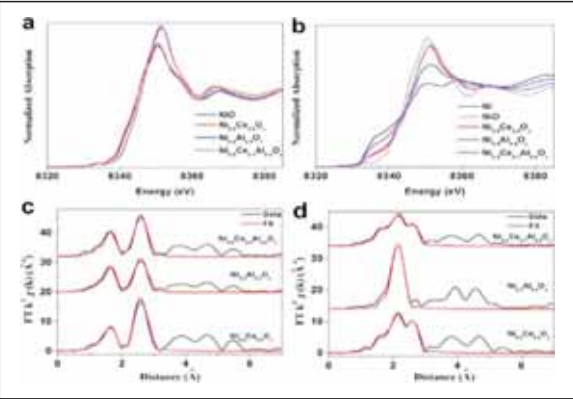


亚纳米铁氧团簇的球差高分辨电镜照片（左）和XAFS谱图（右）

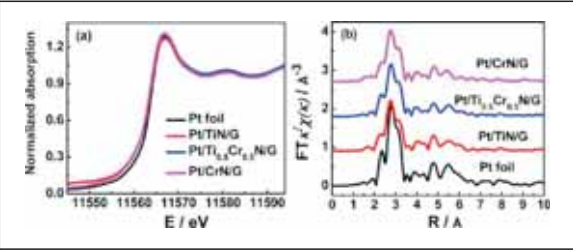
由于高比例的暴露的界面活性位点，亚纳米团簇催化剂往往表现出较普通纳米尺寸的催化剂更为优越的催化活性。以往有关亚纳米催化剂的研究涉及的大多为贵金属相关的原子或团簇级催化剂的构建，而对于活性较高且更为经济适用的过渡金属催化剂的研究相对空白。此外，在能源催化领域中至关重要的费托合成反应($\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow (\text{CH})_x + \text{H}_2\text{O}$)中，由于催化剂结构的复杂和反应条件的苛刻，费托合成催化剂的构效关系一直是研究的难点。针对以上问题，上海应用物理所的司锐研究员于山东大学的贾春江教授、中科大的马超博士等三个课题组紧密合作，充分利用二氧化铈负载的亚纳米级铁氧团簇的结构单一性，使用同步辐射X射线吸收精细结构谱(XAFS)和球差矫正的高分辨透射电子显微镜(Cs-corrected HRETM)结合电子能量损失谱(EELS)深入系统考察了Fe-O₂-Fe团簇和Fe-O₂-Ce团簇催化剂在费托合成反应的结构演变的过程。结合对不同反应时间下Fe原子的电子结构及短程配位信息(Fe-O、Fe-Fe及Fe-Ce)的考察，推测并验证出，有弱相互作用力的Fe-O₂-Fe团簇在催化费托合成的反应中具有更为优越的性能。该工作发展了对于在原子

层次考察负载型催化剂的结构变化及构效关系提供重要的实验方法，对于其他类似催化剂体系的精细结构表征也具有指导意义。三位评审者对本工作给予了充分肯定，其中两位审稿专家给予领域内Top10%的高度评价。其研究结果以全文的形式已发表在《美国化学会催化》(ACS Catalysis, 6, 30723082)。

金属纳米催化剂的XAFS研究



镍基氨分解催化剂的XAFS谱图：(a,c)反应前；(b,d)反应后



过渡金属氮化物载体上铂基催化剂的XAFS谱图

氨分解($\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$)是氢燃料电池中产生氢的一种有效途径，由于该反应条件苛刻，获取具有高活性与高稳定性的催化剂十分困难。山东大学的贾春江课题组发展了介孔多元金属氧化物(Ni-Ce-Al-O)，同时提高了镍基催化剂氨分解反应的活性与稳定性；上海应用物理所的司锐课题组通过XAFS测试及相关谱图解析，发现了铈的掺杂有助于活性金属镍组分的稳定。铂基电极材料是直接甲醇燃料电池中的关键部分，而如何在长时间工作条件下保持其较高的催化活性，已成为该研究领域的关键科学问题。内蒙古大学的张军课题组制备了过渡金属氮化物与石墨烯复合的层状介孔材料，将金属铂负载于该基底上，并观察到其电催化活性显著增加；上海应用物理所的司锐课题组通过XAFS测试及相关谱图解析，发现了小尺寸铂纳米颗粒的形成与稳定是铂基催化材料性能提升的关键因素。上述工作结果对于新型镍基和铂基催

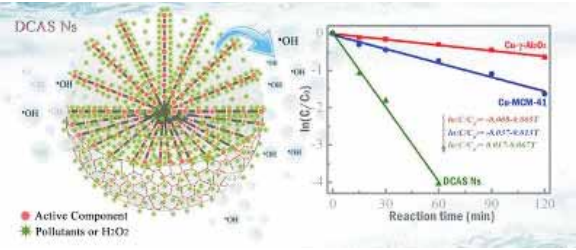
化剂的设计合成以及相关催化反应机理的探索均具有重要指导意义。相关论文已发表在美国化学会的《物理化学C》和《应用材料与界面》杂志上(J. Phys. Chem. C 120, 7685-7696; ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 18770-18787)。

铜系多相芬顿催化剂的表面电子密度调控和构效关系研究

中国科学院生态环境研究中心胡春研究组在多相芬顿催化剂的构效关系和表面电子密度调控提升污染物的催化降解效率方面取得重要进展，相关成果分别于2016年5月和10月发表在国际著名期刊《Journal of Materials Chemistry A》和《Environmental Science: Nano》上。

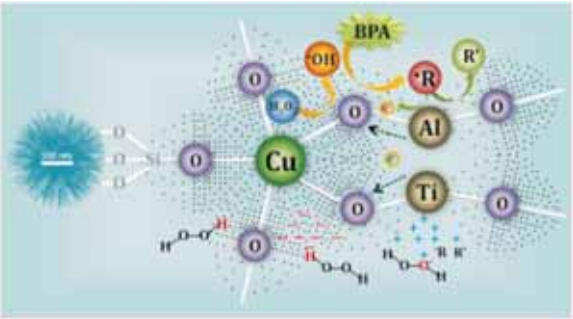
芬顿反应利用还原态过渡金属还原过氧化氢(H_2O_2)产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)，成为去除水中难降解有机物的有效技术。然而经典的芬顿反应在实际应用中存在瓶颈问题：反应中产生铁泥造成二次污染，反应需在pH=2~3的酸性环境中进行，因此需先加酸再中和处理增加成本消耗。多相芬顿催化剂的发展一定程度上克服了上述问题，但由于催化剂中活性组分与 H_2O_2 和污染物的非充分接触、高价态金属还原的速率限制步骤以及 H_2O_2 无效分解等问题的存在，常常导致芬顿催化剂的活性低，稳定性差以及 H_2O_2 的有效利用率低。据此，该研究组分别从催化剂的结构形貌设计和表面电子密度调控两个方面有效地解决了以上问题。

在催化剂的结构形貌设计方面，该研究组通过水热法合成出了一种铜铝双金属原位掺杂二氧化硅的呈蒲公英辐射形式的纳米球状芬顿催化剂(DCAS Ns)，并通过EXAFS和XPS等表征手段发现催化剂中活性组分Cu与硅基载体和掺杂的铝形成Cu-O-Si和Cu-O-Al键，使催化剂表现出很好的稳定性。同时，由于其独特的蒲公英似的纤维结构，催化剂的活性组分被极大地暴露在纤维触角表面，很容易与溶液中的污染物以及 H_2O_2 充分接触，在中性环境中显示出很高的催化活性和效率。其对双酚A的降解活性是常规多孔催化剂的5.2~13.4倍。此外，芬顿反应中催化剂表面Cu物种与芳环类物质的络合作用也极大提升了DCAS Ns对于 H_2O_2 的有效利用率。此项工作得到了评审人极高的评价，被选为2016 JMCA HOT Paper。



DCAS Ns结构示意图及其用作芬顿催化剂降解双酚A的动力学曲线

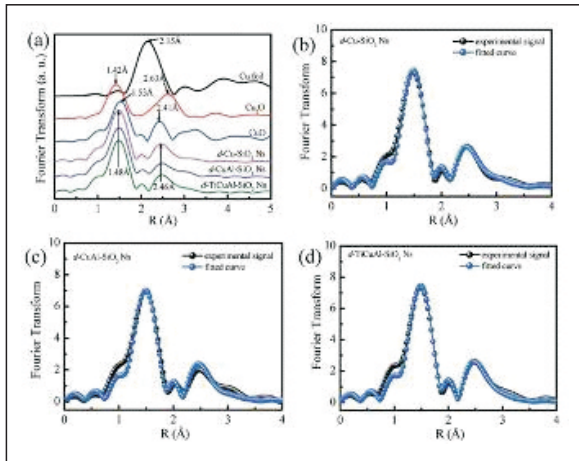
在表面电子密度调控方面，该研究组在结构最优的催化剂DCAS Ns的基础上，引入调控电子云密度分布的Ti组分，成功开发了一种新型高效芬顿型催化剂——钛、铜和铝三金属共晶格掺杂蒲公英状二氧化硅纳米纤维球(d-TiCuAl-SiO₂ Ns)，并成功构建了高电子密度铜中心。研究组利用上海光源XAFS光束线站(BL14W1)通过EXAFS发现，在此芬顿催化剂中，钛、铜和铝被共掺入到纳米二氧化硅的晶格之中，并取代硅的位置。由于金属的电负性的不同，这种晶格取代导致晶格氧的电子云呈非均匀分布。从晶格氧到掺杂的金属原子的微环境中，电子密度相对较高和较低的区域分别在靠近铜的区域和靠近钛和铝的区域形成。这种负电荷非均匀性分布使催化剂表面形成无数类原电池。在芬顿反应， H_2O_2 在电子密集的区域(Cu中心)被还原，而反应过程中由污染物降解产生的有机自由基中间体($\cdot\text{R}$)代替 H_2O_2 被吸附到电子稀疏的区域并作为电子供体释放电子而自身被持续氧化降解，由于铜的高电负性，其释放的电子被迅速转移到铜中心。整个过程避免了 H_2O_2 的氧化而促进了 H_2O_2 的还原，使得 H_2O_2 被最大限度地用于降解有机污染物。因此，d-TiCuAl-SiO₂ Ns在芬顿反应中表现出极高的催化降解污染物活性和 H_2O_2 利用效率。其对于双酚A的降解速率是常规 Fe_3O_4 纳米颗粒的10倍。反应结束后，在d-TiCuAl-SiO₂ Ns的悬浮液中没有检测到Ti和Al，仅有微量Cu被检测到。循环运行8次，d-TiCuAl-SiO₂ Ns活性没有明显下降。双酚A消失前 H_2O_2 的利用率保持在80%~90%，而当芳环类物质被不断降解后， $\cdot\text{R}$ 代替 H_2O_2 作为电子供体， H_2O_2 的利用率并没有急剧下降。这些证据表明d-TiCuAl-SiO₂ Ns是一种稳定高效的芬顿催化剂。这一工作作为通过表面电子密度调控来提升催化剂的催化活性和效率提供了一个全新的策略，弥补了经典芬顿催化体系的缺陷，具有很强的现实意义。



d-TiCuAl-SiO₂ Ns结构示意图及其与污染物和H₂O₂的作用过程

上海光源为该研究提供了重要的技术支撑，尤其是利用EXAFS表征精确地在原子周围环境的精度表征了掺杂原子的配位环境。课题组在BL14W1-XAFS光束线站获取了Cu元素K边X射线吸收谱精细结构，高质量的实验数据证明了Cu、

Al或Ti在DCAS Ns和d-TiCuAl-SiO₂ Ns中取代Si的晶格性掺杂和Cu-O-Si的形成,为催化剂结构的稳定性和后续负电荷的非均匀分布研究提供了重要的依据。在该工作中, BL14W1线站科技人员积极参与,提供了相应的专业技术支持,为成果的发表做出了积极贡献。该研究成果发表在J. Mater. Chem. A, 4, 8610-8619和 Environ. Sci.: Nano 3, 1483-1492。



催化剂中掺杂原子Cu的K边EXAFS表征及数据拟合

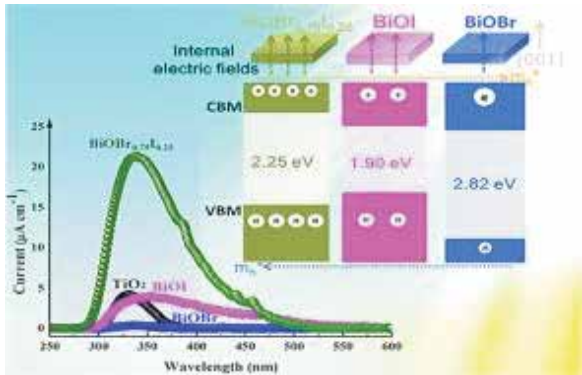
氧空位提升卤氧铋材料光催化活性的机制研究

中国科学院生态环境研究中心曲久辉院士课题组、清华大学李景虹教授课题组与上海光源XAFS线站等多个课题组联合攻关,解析出了氧空位的存在提升卤氧铋材料光催化活性的机制研究,该项成果在《ACS Applied Materials & Interfaces》杂志上发表。

半导体光催化技术通过太阳光驱动一系列重要的化学反应,将低密度的太阳能转化为高密度的化学能或直接降解和矿化有机污染物,在解决能源短缺和环境污染等问题方面具有重要的应用前景。铋系光催化剂具有良好的光催化性能,由于其Bi6s和O2p的轨道杂化,提高了价带的位置,使得铋系光催化剂在可见光范围内具有明显的吸收。但其仍面临如下问题:量子效率不高;光生电子-空穴容易结合;对可见光的吸收有限,使其离实际应用仍存在较大的距离。因此,必须采取合适的措施来提高铋系催化剂的光生载流子速率,抑制光生电子-空穴复合,增强对可见光的吸收。带隙调控被认为是发展高效、实现可见催化响应材料的一种有效途径,然而传统的调控手段通常伴随着催化剂催化活性的降低。

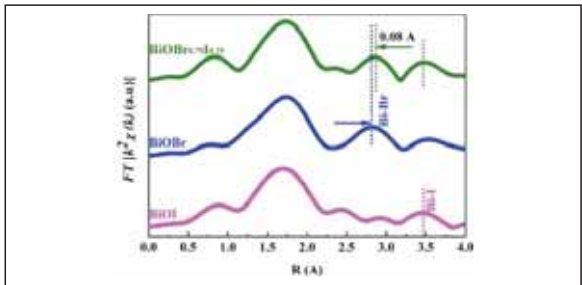
鉴于这一难题,课题组基于卤氧铋材料,设计了一种通

过取代实现带隙缩短与光生载流子分离效率提升的光催化材料,并通过光电化学试验以及理论计算探索了其提升机制。碘取代溴氧铋(BiOBr_{0.75}I_{0.25})光催化材料展现出优异的催化活性,在紫外区,其光电转化效率是P25二氧化钛的6倍左右;在可见区域,光电转化效率为BiOBr及BiOI的10倍以上。研究发现,碘取代不仅能降低溴氧铋光催化材料的禁带宽度;另外,随着碘原子引入,[Bi₂O₂]²⁺层与卤素层之间从范德华作用力向共价作用发生转化,金属原子与卤素原子之间共价作用的增强,影响了Bi-O共价键,造成氧原子的缺失。根据其能带结构发现,氧空位的存在首先可进一步缩短了光催化剂的禁带宽度;其次,氧空位作为电子供体可以大大增加催化剂内部载流子的浓度,同时提升光生电子-空穴的有效分离。本研究揭示的取代、缺陷与催化活性增强的机制,可作为借鉴开发制备其它高效的催化材料。



碘取代溴氧铋材料的光催化的带隙及光生载流子分离效率的影响

上海光源为该研究提供了重要的技术支撑,尤其是利用XANES和EXAFS表征精确地在原子周围环境的精度表征了原子配位环境。课题组在XAFS光束线站(BL14W1)获取了Bi元素L3边的X射线吸收谱精细解构(XAFS),高质量的实验数据证明了碘取代Bi元素周围配位形式的变化,为揭示氧空位形成机制提供了重要的实验证据。在该工作中, BL14W1线站科技人员积极参与,在实验和数据处理两个方面提供了相应的专业技术支持,为成果的发表做出了积极贡献。该研究成果发表在ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 26783-26793。

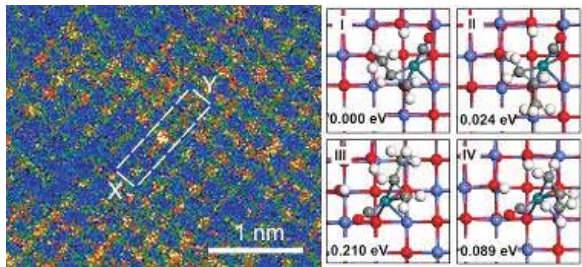


卤氧铋元素材料的XANES和EXAFS表征

碳链增长反应中异构化调控研究

近日,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室的曾杰教授课题组基于单原子催化剂研究了C₃向C₄分子演化过程中的异构化现象。该成果以“Atomic-level Insights in Optimizing Reaction Paths for Hydroformylation Reaction over Rh/CoO Single-atom Catalyst”为题发表在《Nature Communications》杂志上。

研究人员成功构筑了负载在氧化钴衬底上的铑单原子催化剂,借助同步辐射技术对单原子催化剂进行表征,并研究了其在C₃向C₄分子演化过程中的催化性能。实验结果表明,一氧化碳在催化剂表面形成的化学场诱导铑单原子在氧化钴表面再构,进而耦合C₃分子和中间产物形成的化学场,调控C₃向C₄分子演化过程中的异构化。



氧化钴负载的铑单原子催化剂的结构及其催化反应机理

在当今社会的能源格局中,人类生存赖以需求的液体燃料主要来自石油裂解。近年来,随着石油资源的逐渐耗竭及世界范围内对新能源需求的不断攀升,以碳基小分子为原料,通过费托反应增长碳链进而制备优质液体燃料有望成为解决石油资源短缺的重要途径之一。在费托反应中,碳基小分子向长链分子转化时存在着碳链异构化问题。

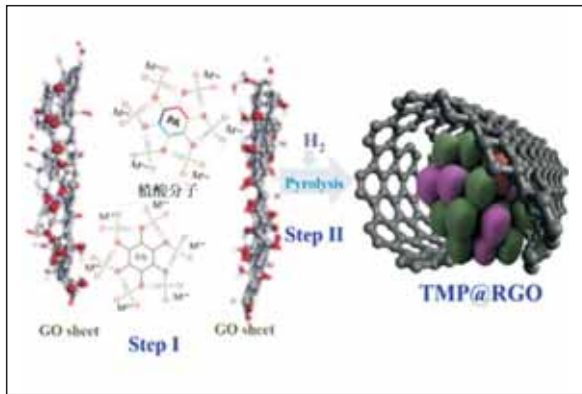
碳链的异构化起始于C₃分子向C₄分子的演化过程。为此,项目组研究人员构筑了氧化钴负载的铑单原子催化剂,并基于该催化剂研究了C₃分子向C₄分子演化过程中的异构化问题。该催化剂在碳链增长反应中不仅具有卓越的催化活性,对直链产物也具有高的选择性。当铑的负载量从0.2%增加到1.0%和4.8%,孤立的铑原子会团聚成团簇结构。研究人员借助上海光源衍射光束线站(BL14B1)的X射线吸收精细结构对所得样品的电子和配位结构进行表征。在所得各种铑基催化剂中,铑单原子催化剂的转化频率最高,达到2065每小时,并且对直链产物丁醛的选择性也高达94.4%。研究人员发现,一氧化碳在催化剂表面形成的化学场诱导铑单原子在氧化钴表面再构,进而与C₃分子和中间产物形成的化学场进行耦合,在动力学上更有利于直链产物的形成,从而影响了C₃向C₄分子演化过程中的异构化。该研究成果发表在Nature Commun 7, 14036。

高效金属磷化物的合成及其应用于电催化全解水研究

中国科学院生态环境研究中心曲久辉院士课题组、清华大学李景虹教授课题组与南开大学、上海光源XAFS光束线站(BL14W1)等多个课题组联合攻关,开发了高效过渡金属磷化物制备新方法、以及其作为电催化材料全解水的应用研究,该项成果在《JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY》杂志上发表。

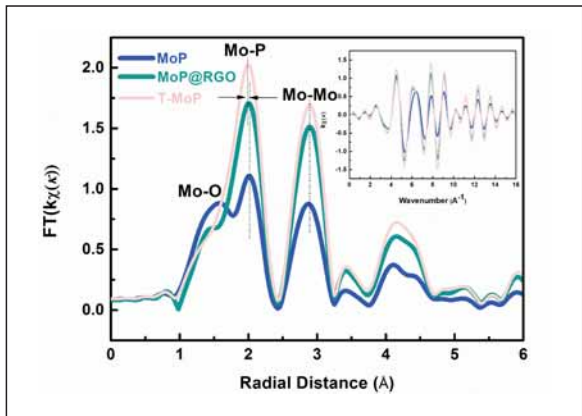
随着传统化石燃料的消耗殆尽及其所带来的环境问题,作为高效而且清洁的氢能受到了广泛的关注。因此,大量的研究集中在如何高效而可持续的产生氢气用作能源载体。近年来,基于电催化剂的产氢反应因其高效能受到了越来越多的研究。传统的以贵金属尤其是铂为基础的电催化剂具有很好的催化活性,但是其昂贵的价格和稀有性限制了他们的实际应用。最近几年,过渡金属磷化物的非铂产氢电催化剂因其廉价和较高的性能引起了广泛的关注。然而传统的合成金属磷化物方法繁琐、制备过程涉及有机磷为磷源,限制其大规模生产应用。

基于此本研究发明了一种制备金属磷化物的新方法,以生物质衍生物作为磷源实现过渡金属磷化物的制备。选用植酸作磷源,可实现氧元素成功掺入;氧化石墨烯作为分散剂,以其表面富含的羟基等官能团可使磷化物在其表面结晶成核,均匀分散纳米尺度磷化物颗粒,最大程度暴露催化活性位。氧元的掺入不仅能提升金属磷化物的导电性,还影响金属元素与磷的配位方式,有效降低了气体分子在催化剂表面脱附的能量,提升其电催化析氢、析氧活性。该文最后提出,鉴于植酸分子的亲油特性,还可一步法制备磷化物负载商业碳布的柔性电极。经过灼烧后,植酸与石墨烯在碳纤维的表面极易构建一层碳包覆层,通过其桥联使得金属磷化物牢固镶嵌于碳纤维表面,增强催化剂对电子直接利用率。利用柔性电极作电解池阴极与阳极,可高效的电解水。



全新的利用植酸作为磷源合成高效金属磷化物

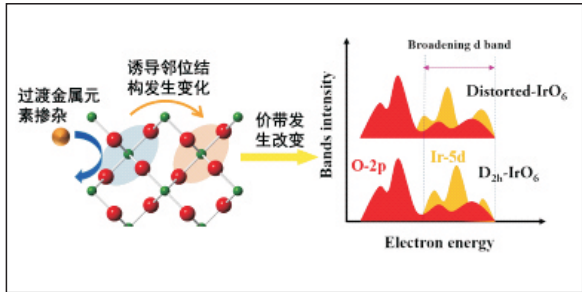
上海光源为该研究提供了重要的技术支撑，尤其是利用XANES和EXAFS表征精确地在原子周围环境的精度表征了掺杂原子的配位环境。课题组在BL14W1-XAFS光束线站获取了Mo、Co元素K边的X射线吸收谱精细解构(XAFS)，高质量的实验数据证明了O元素的成功掺杂，为研究其高效电催化机制提供了重要的实验证据。在该工作中，BL14W1线站科技人员积极参与，在实验和数据处理两个方面提供了相应的专业技术支持，为成果的发表做出了积极贡献。该研究成果发表在J. Am. Chem. Soc. 138, 14686。



金属磷化物 (MoP) 的XANES和EXAFS表征

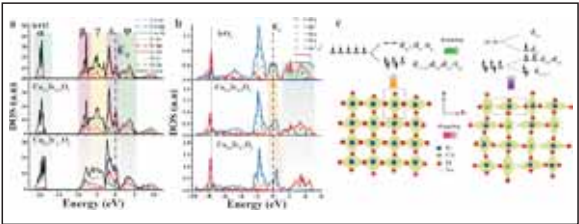
Ir氧化物析氧 (oxygen evolution reaction, OER) 特性的研究

华东理工大学资源与环境工程学院杨骥课题组与上海光源XAFS线站研究组密切合作，展开了基于Ir氧化物改性对其本征OER特性调控的研究，前后多次进行了对不同结构及改性手段制备的Ir基催化剂的X-射线吸收谱的研究，获得了详细的相关元素电子结构及其配位结构信息，为解析其OER活性变化的内在机制提供了直接的表征信息。该项研究在Ir基氧化物的结构设计及OER活性调控方面取得了重要的成果。

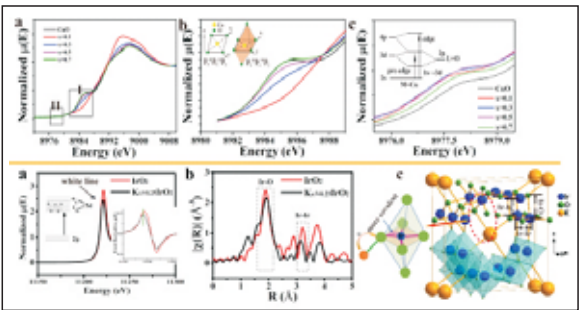


改性Ir氧化物结构诱导其IrO6配体发生变化的思路示意图。

阳极OER是目前电解制氢技术和CO₂还原技术等多种新能源技术中研究最多和最广泛的半反应之一，因为其整个过程共涉及到四步质子耦合电子转移反应，反应机理非常复杂，往往需要较高的过电位 ($\eta > 0.35$ V)。而克服这一瓶颈的最关键的一点即找到高效和稳健的OER催化剂。杨骥课题组长期从事电催化剂的研究，主要包括基于IrO₂及其相关Ir氧化物的OER活性调控研究。为了探究影响Ir氧化物OER活性的因素，该组循序渐进的制备了一系列结构不同的Ir氧化物。包括利用碱金属K元素来修饰IrO₂电极，制备出具有钒锰矿结构K_{x=0.25}IrO₂，而该物质具有特殊的晶体结构和IrO₆配位特征；利用过渡金属元素Cu掺杂IrO₂，考虑到CuO₆具有天然的Jahn-Teller畸变效应，将会极大的影响邻位IrO₆配体的性质；课题组发现掺杂或者改性手段主要是调控了IrO₆配体性质，使其发生不同程度的畸变，而畸变效应进一步改变了Ir的电子结构，特别是其d带宽度变宽，甚至会发生Ir-5d轨道简并消除现象，使其与OOH*之间的相互作用可以得到不同程度的优化，降低了OER过程中的决速步骤能量，提高了其OER活性。此外，课题组也创新性的将Ir掺入到隐钾锰矿 (cryptomelane) 中，制备出低Ir质量分数的催化剂 (Cry-Ir)，通过表征发现Ir⁴⁺取代了原结构中Mn³⁺位置，而Mn³⁺位置本征具有Jahn-Teller效应，故使得Ir位点具有较高的OER活性，使得整个催化剂的OER质量活性是IrO₂的10倍左右。



(a)和(b)是Cu掺杂IrO₂的DOS变化图及其(c)5d轨道变化电子占据变化示意图



上图: (a)–(c)分别是Cu–K边的XANES，边结构吸收峰和前边结构吸收峰

下图: (a) K_{x=0.25}IrO₂和IrO₂的Ir–LIII边的“white line”峰特征; (b)是二者的EXAFS峰; (c)是K_{x=0.25}IrO₂的单胞示意图

在所有的研究工作中，包括Cu掺杂IrO₂，K_{x=0.25}IrO₂及Ir掺杂的隐钾锰矿 (Cry-Ir) 等，常规的表征手段都无法直接给予Ir电子结构及晶体结构的配位信息，而这些对于解释其OER变化具有重要的作用。课题组从2014年开始与上海光源进行合作，利用上海光源XAFS光束线站 (BL14W1) 提供的先进实验条件，成功的获得了Cu-XANES及其EXAFS信息，证实了Cu进入到IrO₂晶格中并改变了其晶胞参数大小，与XRD结果相辅相成。同时获得了相关材料的Ir电子结构和配位结构信息，包括Cu_xIr_{1-x}O₆，K_{x=0.25}IrO₂和Cry-Ir等样品的Ir–LIII边的“white line”信息，根据2p→5d的跃迁强度，确认了相关样品的Ir-5d轨道的电子占据状态，为验证DFT理论计算提供了直观的证据。同时根据Ir-EXAFS谱，我们确认Ir-Ir配位层不同于IrO₂，从而确认Ir进入到Cry-Mn晶格中。而借助于EXAFS的反Fourier变换获得了IrO₆八面体的配位信息，即Ir-O键配位状态，为理论解释提供丰富的电子结构和配位结构信息。多项实验均在上海光源的帮助下取得了可喜的成果。该研究成果发表在ACS Applied Materials & Interfaces 8, 820-826和Journal of Materials Chemistry A 4, 12561-12570。

凝聚态物理

在原子级别轨道开关对电场效应的调控方面的研究

当今半导体工业的重要发展趋势之一便是器件的小型化，原子乃至亚原子尺寸的电子元器件对于电路小型化具有重要的意义，得到了广泛而又深入的研究。开关是一种重要的电子元器件，常被用于宏观电路的开-关控制。随着半导体与微电子领域的发展，开关的概念也得以延伸。例如尺度在数百纳米的p-n结对电路的控制是实现信息处理与逻辑运算的基础；分子开关可以在分子尺度实现数字电路的基本功能—整流、放大和存储。然而，随着原子级别导电行为的不断涌现（如LaAlO₃/SrTiO₃界面和石墨烯），对这种新型导电行为的控制变得愈发重要，开关器件向原子尺度的进一步小型化也愈发得到了研究者的关注。已有的工作已经证明了电场作用下铁电/铁磁界面存在原子级别的轨道重构行为，将其与离子液体电场调控相结合有望发展出一种原子级别的轨道开关，实现对场效应晶体管中的电场效应的原子级别调控。

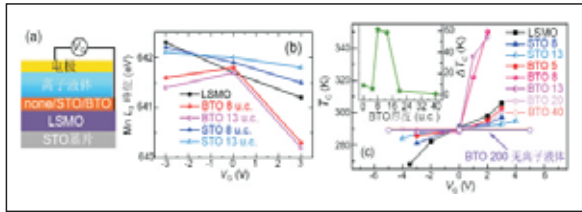
为了实现上述目标，清华大学潘峰和宋成研究组选用对电场效应敏感的La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃(LSMO)作为被调控的铁磁层，在LSMO上表面生长不同厚度的铁电BaTiO₃(BTO)构筑界面Ti-O-Mn轨道开关，在异质结上方采用具有显著电场效应的离子液体[N,N-diethyl-N-(2-methoxyethyl)-N-ethyl-ammonium bis-(trifluoromethylsulfonylethyl)-imide (DEME-TFSI)]作为电场施加媒介。样品结构示意图如图1(a)所示。不同门电压下Mn元素的XAS结果表明[图1(b)]，正负电压分别会对LSMO薄膜进行电子的注入和抽取，导致Mn的价态降低和升高。对于有BTO插入的样品，正电压对Mn价态降低的效果大大提高，但是负电压的调控效果几乎被完全抑制。门电压作用下的电子注入和抽取在改变样品中Mn价态的同时会调控样品的电子相组成，将样品的磁电相向低和高掺杂浓度方向移动。不同样品在不同的电压下的居里温度如图所示。对于处在铁磁-反铁磁相界上的单层LSMO(x=0.5)样品而言，正负电压(VG=±3V)分别会提高和降低了样品的居里温度。相比单层样品，有BTO插入的情况下，很小的正电压 (VG=+2V) 便可以将样品的居里温度提高63K。这比同样电压下的单层LSMO的298K高了54K。而样品在负电压下的居里温度变化都非常不明显。综合价态和居里温度的变化规律，BTO的插入如同电路中的开关一样，起到了对离子液体电场效应的控制作用。这一开关效应对BTO的厚度有一定要求，在保证BTO良好铁电性的前提下，尽量降低铁电层厚度(8~13u.c.)。

为了揭示BTO插入层的开关工作原理，清华研究组利用透射电子显微镜与XAS/XLD对样品在不同电压下的晶体和电子结构进行了解析。不同电压作用后的HADDFF图像[图2(a)]直接证实了正负电压分别会导致BTO中的Ti离子向靠近和原理界面方向发生约12pm的空间位移，成为界面Ti-O-Mn共价键强度变化的基础。Ti-XAS的结果表明[图2(b)]，BTO样品中的正电压和负电压分别降低和提高了Ti的价态，这是由于正电压时铁电极化向下，Ti和Mn轨道的重叠程度更高，轨道杂化和相应的Mn向Ti的电荷转移更加强烈，负电压反之。门电压除了调控异质结中的电荷转移，还会对样品的轨道占据状态起到影响。对于生长在STO上的面内拉应变的LSMO，面内x²-y²轨道择优占据，Mn的XLD在L2峰附近的积分面积AXLD为负[图2(a)]。正负电压分别增加和降低了LSMO单层膜的XLD谱线积分面积，说明面内x²-y²轨道择优占据分别被增强和削弱。BTO/LSMO异质结体系的轨道占据状态同时会受到离子液体门电压和铁电效应控制的界面轨道重构的控制。当施加负电压时，由于没有离子液体的有效电场进行电子的抽取，轨道占据状态完全由铁电极化控制。BTO极化向上，Ti离子与O和Mn的空间距离增加，Ti-O-Mn共价键的强度减弱，导致了Mn上的面外成键电子回流到面内轨道，增加了x²-y²轨道择优占据和AXLD的绝对值。当

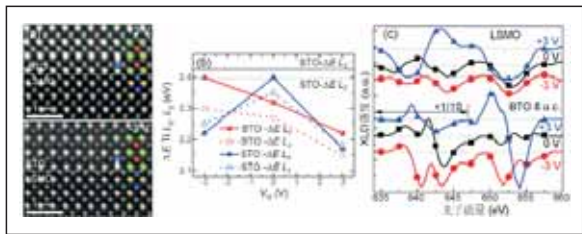
施加正电压时，Ti离子与O和Mn的空间距离降低，Ti-O-Mn共价键的增强，强大的离子液体电场注入电子到 x^2-y^2 轨道，AXLD继续为负且绝对值增强。正负电压下的轨道重构和Ti-O-Mn共价键的增强/减弱，形成了界面上原子级别的轨道开关。

图3更加形象地解释了界面轨道开关对离子液体电场效应调控的工作原理。BTO由于具有铁电性，电场作用下内部存在正负电荷中心分离，在离子液体/BTO和BTO/LSMO的界面上存在两个类双电层，二者在异质结界面叠加后的强度约为之前的1.9倍，可以促进电子注入与抽取过程[图3(a)]。界面上Ti-O-Mn共价键是门电压作用下的电荷注入和抽取的通道，其强弱将会决定电场的效应能否真正实现，发挥着“开关”的作用[图3(b)]。样品在正电压条件下，Ti-O-Mn共价键的强度提高，为离子液体门电压作用下的电子注入提供更好的保障。与之相反的是，样品在负电压条件下，Ti-O-Mn共价键的强度减弱，将会抑制离子液体门电压的电子抽取效果。这样的一种基于界面轨道占据状态变化控制共价键强度进而调节整体相性能的界面功能层称为“轨道开关”，它有望对原子级别的材料磁电性能实现调控。从原理上讲，这一结果可以在铁电材料和其他3d过渡金属氧化物组成的异质结界面上进行推广。

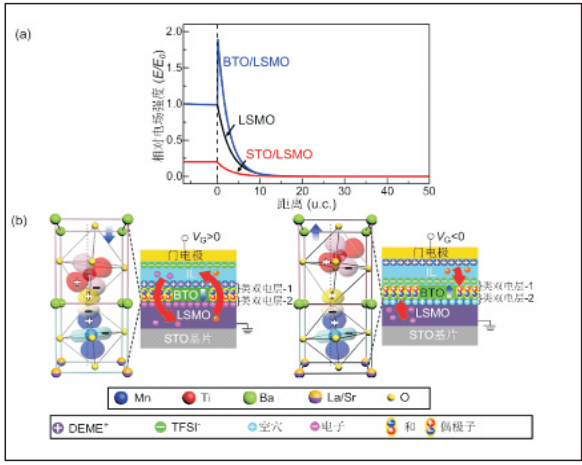
该工作由清华大学材料学院潘峰教授和宋成副教授团队与上海光源软X射线谱学显微光束线站（BL08U1-A）合作完成，相关成果的研究论文Manipulation of Electric Field Effect by Orbital Switch在Adv. Funct. Mater. 26, 753–759上发表。这是继该团队前期工作Magnetoelectric coupling induced by interfacial orbital reconstruction (Advanced Materials, 27, 6651 (2015)) 之后的又一重要进展。



(a)样品示意图,不同门电压下(b)Mn-L峰位和(c)居里温度



不同门电压下(a)Ti-XAS的 $L_{2,3}$ 和 $L_{2,3}'$ 和(b)Mn-XLD

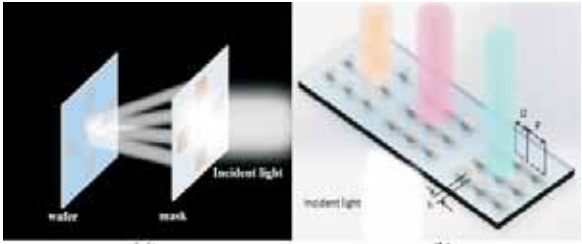


(a)不同样品的电场强度分布图, (b) BTO/LSMO的电场调控机理示意图

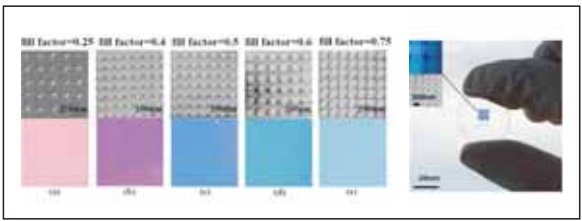
大面积高效制备等离子激元滤波器方面的研究

金属纳米结构具有独特的光、电和磁特性，一直以来都是人们的研究热点。为了将这种结构推广应用到工业生产中，人们一直寻求探索一种高效大面积制备方法，同时考虑到纳米结构尺寸，这种方法还应兼具高分辨制备精度。传统具有高分辨精度的方法例如反应离子刻蚀和电子束曝光法，制备效率太低。其他像化学自组装，纳米压印，紫外干涉光刻和泰伯效应等方法虽然制备效率高，但也存在各自明显的缺点。例如自组装的结构周期不可控；纳米压印图案不能太密集；泰伯效应曝光距离太短，仅有微纳米级别，实际操作困难；而紫外光刻受波长限制也只是针对微米亚微米结构比较高效，并且由于掩模版和曝光图案的一对一关系使得掩模版利用效率低。

为了解决上述问题，上海光源软X射线干涉光刻分支线站（BL08U1-B），改良设计了四光栅干涉拼接技术，可以单次实现 $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ 曝光面积，并且耗时仅为传统技术的几百分之一。同时为了提高掩模版的利用效率，浙大张冬仙教授课题组利用FDTD软件仿真及实际制备实验证明在不更换掩模版的情况下，仅仅通过改变曝光时间就可以完成周期相同但占空比不同的样品制备，实现不同的颜色调控。但实际应用中，单次曝光面积无法满足大范围尺寸要求，需要应用拼接技术完成大面积制备。但四光栅衍射图案周围受零级光影响无法直接进行拼接，通过与上海光源软X射线干涉光刻（XIL）分支光束线站（BL08U1-B）紧密合作，利用在曝光样品前阻挡零级光干扰，最终顺利实现了高效大面积拼接制备等离子激元滤波器。



四光栅工作原理及颜色调控示意图



不同曝光时间制备占空比不同的微结构实现颜色调控 实际制备的大面积高分辨率颜色滤

该工作由浙江大学光电信息工程学系张冬仙教授与上海光源 BL08U1B合作完成，相关成果的研究论文High throughput fabrication of large-area plasmonic color filters by soft-X-ray interference lithography发表在光学领域著名期刊Optics Express 24, 19112–19121。

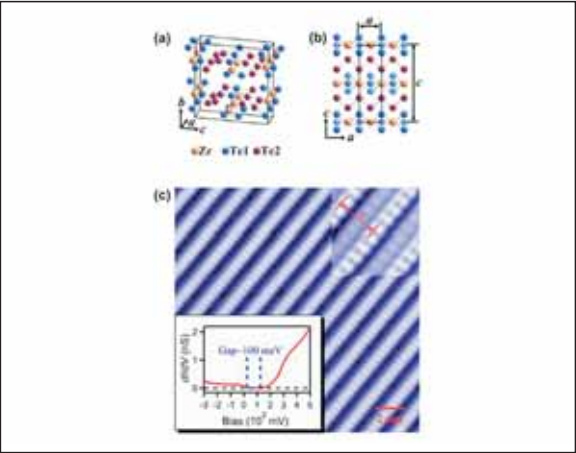
首次在大能隙二维拓扑绝缘体ZrTe5中观测到拓扑边界态

二维拓扑绝缘体以其绝缘性体态和金属性的边界态著称，同时，由于这种金属态中存在自旋-动量的锁定关系，即相反自旋的电子向相反的方向运动，和时间反演不变性的保护，使得不同自旋间的散射是禁止的，因此成为自旋输运无损耗的理想“双向车道”高速公路，可用于新型低能耗高性能自旋电子器件。然而目前确定的具有量子自旋霍尔效应的二维拓扑绝缘体由于种种因素，都不利于其实际应用，比如HgTe/CdTe和InAs/GaSb量子阱，除了由于其样品制备对精准性的要求高不利于规模化生产外，其体能隙小导致只有在极低温下才能显示出量子自旋霍尔效应。一个理想的二维拓扑绝缘体需要满足：1）具有层状结构，易于得到化学稳定的二维系统；2）体能隙大，在室温下就能应用于日常电子器件。寻找理想的大能隙二维拓扑绝缘体近年来一直是该研究领域的重要研究方向。

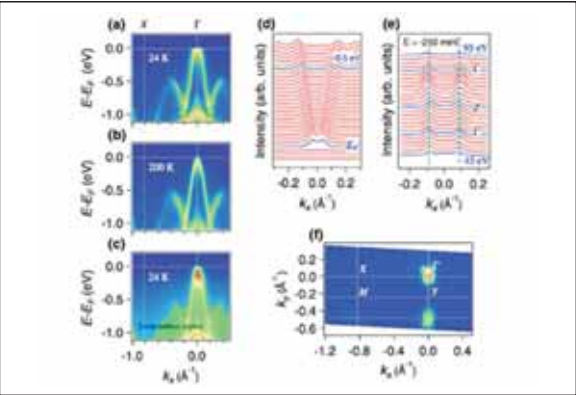
人们已经理论预言了多种大能隙二维拓扑绝缘体，比如双层Bi（111）薄膜，并通过扫描隧道显微镜观测到其一维拓扑边界态，但在远离边界的地方没有观测到态密度为零的能隙，内部不是完全绝缘。除薄膜之外，在二维拓扑绝缘体堆积的单晶表面台阶处也可以获得一维拓扑边界态，这种情况可以看成将二维单层膜放在相同成分的衬底上。目前实验也已在Bi和 $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_3$ 观察到二维拓扑绝缘体单晶表面台阶处的边界态，但同样也因为晶体内部不是绝缘态不满足应用的条件。根据目前的实验和理论研究，在单晶表面台阶处实现拓扑边界态需要满足如下必要条件：1）单层是二维拓扑绝缘体；2）层间耦合较弱，否则会失去原有的拓扑边界态的性质；3）堆积成的单晶必须是弱拓扑绝缘体，否则台阶处拓扑边界态和强拓扑绝缘体拓扑表面态杂化，也会失去原有的拓扑边界态性质。

在本研究中，中国科学院物理研究所通过理论计算、材料合成和谱学测量，首次在大能隙二维拓扑绝缘体 ZrTe_5 中观测到拓扑边界态。早在2014年，中国科学院物理研究所的理论研究组预言了单层 ZrTe_5 和 HfTe_5 是大能隙的二维拓扑绝缘体【PRX 4, 011002 (2014)】，随后，中国科学院物理研究所潘庶亨和丁洪研究组通过扫描隧道显微镜（STM）和角分辨光电子能谱（ARPES）手段，对 ZrTe_5 单晶解理表面电子态进行测量，证实了 ZrTe_5 单晶满足上述三个条件，找到表面台阶处具有拓扑边界态的证据。其中丁洪研究组利用上海光源梦之线（BL09U）的宽能款超高分辨率ARPES，发现 ZrTe_5 垂直表面的电子结构只有很弱的色散，表明其层间耦合很弱；同时ARPES观测到价带和能带在布里渊区中心Gamma点费米能级处形成一个100meV的能隙，并且在能隙中没有表面态。另外低温扫描隧道显微谱测量确定了在 ZrTe_5 单晶表面远离台阶处，能隙中态密度为零。这些实验确定了 ZrTe_5 是弱拓扑绝缘体，具有绝缘的体态，这对于进一步的量子自旋霍尔效应的观测和实际应用非常重要。扫描隧道显微谱进一步观测到在台阶处的能隙内有几乎为常数的有限态密度。中科院物理所的方忠、戴希研究组进行了第一性原理计算，结果与实验结果非常吻合，并证实了表面台阶处边界态的拓扑非平庸性质。

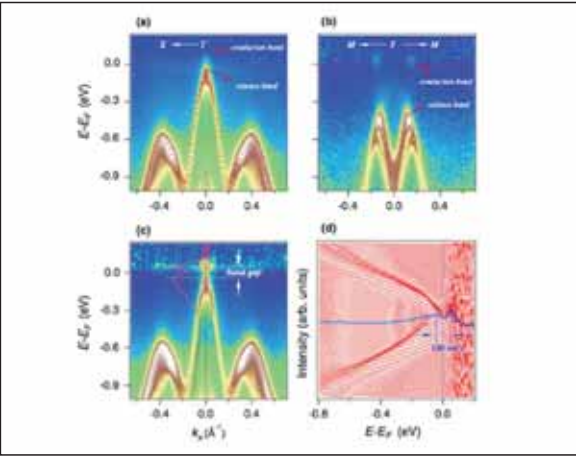
这个工作是首次观测到具有大能隙的绝缘体态，即能隙中态密度为零，材料的边界观测到一维拓扑边界态，为高温量子自旋霍尔效应的研究和实际应用提供了理想的平台。该研究成果发表在Physical Review X 6, 021017。



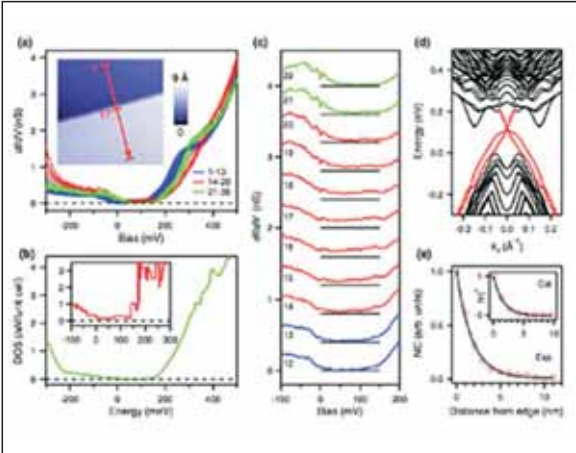
ZrTe₅晶体结构和STM表面形貌图。STM在表面远离台阶处观测到100meV的态密度为零的能隙



ZrTe₅单晶电子结构的ARPES测量结果。图2e中垂直表面的轻微能带色散标志ZrTe₅单晶非常弱的层间耦合



轻微电子掺杂的ZrTe₅单晶电子结构的ARPES测量结果，证实了费米能级处100meV的能隙，并且能隙中没有表面态，确定了ZrTe₅单晶是弱拓扑绝缘体。



STS测量揭示表面台阶处能隙中几乎常数的有限态密度，表明台阶处存在边界态。计算结果与实验结果吻合，并且证实了边界态的拓扑性质。

X光傅里叶变换关联成像

X光晶体衍射打开了X光显微技术的大门，但它只能对具有周期性结构的晶体实现原子级的显微结构分析，而大量的蛋白质（如膜蛋白）以及多种纳米材料是难以结晶的。对于非晶态样品，传统的X光显微技术都是基于光场的一阶关联效应，在现有的技术水平下难以达到原子级分辨。

关联成像，又称“鬼”成像(ghost imaging)，是一种基于光场涨落的量子或者经典关联特性，通过测量参考光场与目标探测光场之间的强度关联（二阶关联）函数从而非局域地获取目标图像信息的新型成像技术。关联成像首先是利用具有纠缠特性的光子对完成的，所以早期人们认为只有具有量子纠缠特性才能实现鬼成像，认为这是一种量子效应。随后，人们发现量子纠缠不是实现鬼成像的必要条件，基于经典光场的强度（即光强）时空涨落和关联同样可以实现鬼成像，很快，科学家对经典热光源实现关联成像给出了理论解释。此后，大家对鬼成像的实现光源有了比较一致的观点，认为量子纠缠光源和经典的热光源都可以用来实现鬼成像。

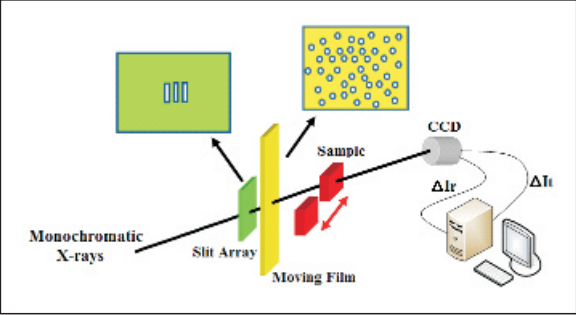
近年来，利用经典非相干热光场的高阶关联获取物体图像信息的关联成像技术开始在遥感、超分辨等多领域得到广泛应用。不过相关研究目前尚局限于可见光波段，波长的限制导致其在结构解析方面难以发挥其优势。若能在X光波段实现关联成像技术突破，将对实现非晶态样品原子级显微具有重要意义。2004年，中科院上海光机所韩申生课题组从统计光学出发，在Phys.Rev.Lett.92,093903上发表了经典热光源可以实现关联成像的理论证明，并且提出了关联成像技

术在X光衍射成像方面的应用。但是，由于X光相干时间极短（皮秒量级），X光波段关联成像长期未能在实验上实现。

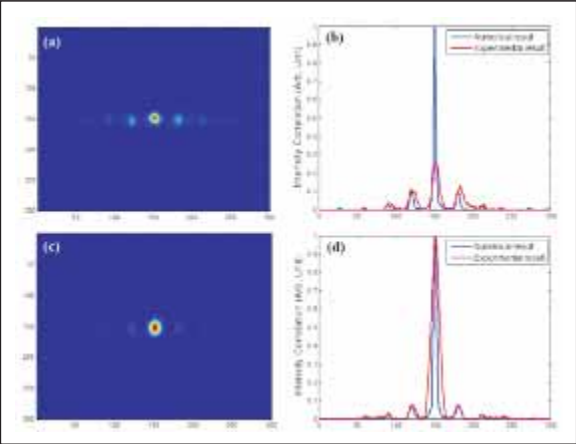
2016年，中科院上海光机所韩申生课题组与上海光源X射线成像及生物医学应用光束线站（BL13W1）合作，突破传统X光成像光学理论框架，利用波长0.1 nm的非相干X光，通过测量光场的二阶强度关联函数，在非涅尔区获得了非晶态复振幅样品的傅里叶变换衍射谱，并且在实空间成功重建了样品的振幅和相位分布，在国际上首次实验实现了X光傅里叶变换关联成像。

X光傅里叶变换关联成像技术是通过测量光场的涨落及其二阶关联来获取样品的傅里叶变换衍射谱信息。成像样品无需结晶，其成像分辨率仅受限于X光波长，理论上这一技术可实现原子级分辨。并且，它不要求光源的高空间相干性，可以采用非相干X光源实现细胞组织以及功能材料内部结构显微，因而具有广泛的应用前景。

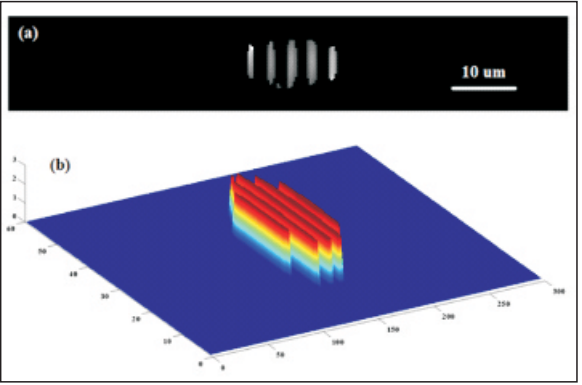
此外，在X光波段实现傅里叶变换关联成像，不仅可以应用于生物医学等显微领域，还有利于解决X光衍射成像领域中长期存在的相位问题。同时，也为原则上不可能获得高亮度相干源的费米子（如中子、电子等）衍射成像提供了可能的技术思路。该研究成果发表在Phys.Rev.Lett. 117, 113901。



X光傅里叶变换关联成像实验方案



实验样品X光傅里叶变换关联成像衍射谱



实验样品实空间分布重构结果（上图振幅，下图相位）

铁基金属玻璃原子排列结构的研究

金属玻璃由于其无序的原子排列而具有很多独特的性能。和晶态材料相比，Fe基金属玻璃具有优异的力学、磁学和耐腐蚀性能并且价格相对低廉，一直备受人们关注。从八十年代以后，人们已经着手从原子结构的角度分析金属玻璃的形成能力，由于较高的玻璃形成能力往往对应较多的组元，所以结构的复杂性使得研究限制于简单的二元体系。Fe-B基的非晶合金一直是Fe基金属玻璃的研究重点，已知二元Fe-B合金只能得到20微米的非晶合金薄带，而三元Fe-Y-B却能制备临界尺寸达到2毫米的大块金属玻璃，随着微量Nb元素继续添加，使得金属玻璃Fe-Nb-Y-B临界尺寸超过了5毫米。玻璃形成能力（GFA）差别如此之大促使我们从原子排列结构的角度去探讨Y和Nb的添加对该合金体系玻璃形成能力的影响。

新结构材料国际研究中心蒋建中教授课题组与上海光源和北京同步辐射光源合作，利用同步辐射X射线衍射（XRD）和扩展X射线吸收精细结构（EXAFS）技术测量Fe₇₈B₂₂、Fe₇₂Y₆B₂₂和Fe₆₈Nb₄Y₆B₂₂三种非晶合金薄带的衍射数据和Fe、Y以及Nb边的吸收谱，同时结合反蒙特卡罗（RMC）模拟以及从头算分子动力学（AIMD），构建出了三种Fe基金属玻璃的三维原子构型。采用Voronoi分形、键角分布（BAD）、团簇连接相关性和成分团聚等结构分析方法，细致而全面地研究了原子在近程、中程范围内的堆垛规律，从原子堆积排列的角度解释了微量元素Y和Nb的添加对三种非晶合金玻璃形成能力差异的影响。研究发现Y和Nb通过替代Fe-B中的Fe元素稳定了体系中大配位的原子团簇，提高了二十面体团簇的含量并促进了二十面体团簇之间以及二十面体与大配位团簇的穿插连接。而且，二元金属玻璃Fe₇₈B₂₂中Fe的短程局部结构明显更接近四方Fe₃B晶体相，制备过程中

容易晶化；而Y和Nb的局域短程结构类似复杂的 Fe_{23}B_6 晶体相，但由于体系短/中程范围内的成分不均匀性增加，使得晶体相析出困难，从而大大提高了三元和四元合金的玻璃形成能力。此外，Fe、B、Y和Nb原子尺寸的差异提高了原子堆积率也是其玻璃形成能力大大提高的关键因素。这项工作将实验和理论计算相结合，从简单二组元到复杂四组元，详细地分析其结构的差异，进一步加深了我们对无序非晶合金原子排列结构的理解，也促使更多的研究者开展多组元复杂非晶合金体系的科学研究，为设计优异性能的新型铁基合金材料提供理论指导。该研究成果发表在Acta Materialia 102, 116-124。

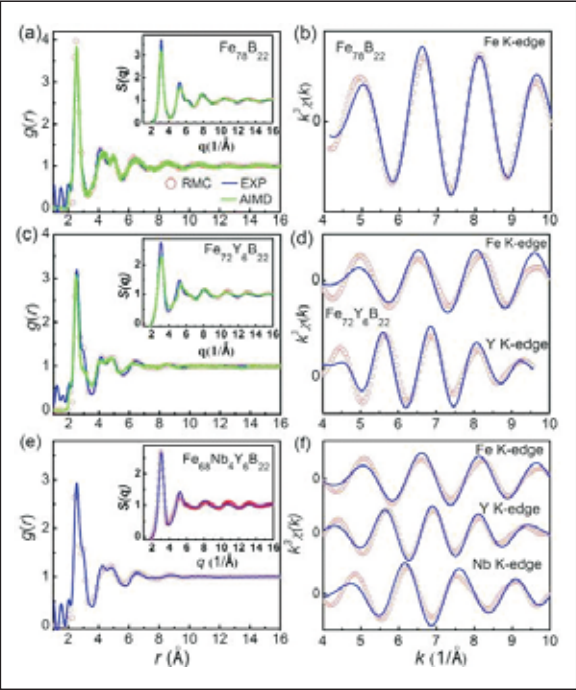


图1 $\text{Fe}_{76}\text{B}_{22}$ 、 $\text{Fe}_{72}\text{Y}_6\text{B}_{22}$ 和 $\text{Fe}_{68}\text{Nb}_4\text{Y}_6\text{B}_{22}$ 非晶合金同步辐射实验数据和理论计算

具有高电子迁移率的强电子—缺陷聚合物薄膜及其形貌相关的输运行为

有机薄膜晶体管具有低成本、轻便、柔性和可用于大面积溶液加工等特点，在逻辑电路，显示器件和射频电子标签等领域具有巨大的潜在应用。获得高性能的p型和n型半导体是构筑高抗扰度和低耗能的逻辑电路的前提。然而，有机半导体发展30余年来，最具挑战的问题之一便是n型有机半导体的载流子迁移率远远落后于p型有机半导体材料，尽管聚合物材料已能展现出空气中超过 $10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的空穴迁移

率，然而在空气下超过 $1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的电子迁移率却鲜有报道，严重阻碍了聚合物材料在高速逻辑电路中的实际应用。

获得空气中稳定的高电子迁移率需要同时满足低于-4.0 eV的LUMO能级以及结晶性强的固相排列。北京大学化学与分子工程学院裴坚教授课题组开发并合成了新型PPV衍生物，BDOPV，其作为缺电子片段与联二噻吩（给电子片段）共聚形成的聚合物BDOPV-2T在空气中展现出双极性传输。基于此，为获得空气中稳定的纯电子传输性质，氟原子作为吸电子取代基被引入BDOPV骨架中以进一步降低LUMO能级。四个氟原子取代的BDOPV结构与联二噻吩与联二硒吩共聚，合成了两类聚合物F4BDOPV-2T和F4BDOPV-2Se。F4BDOPV具有极低的LUMO能级，达到-4.44 eV，是目前报道的最缺电子的片段之一。

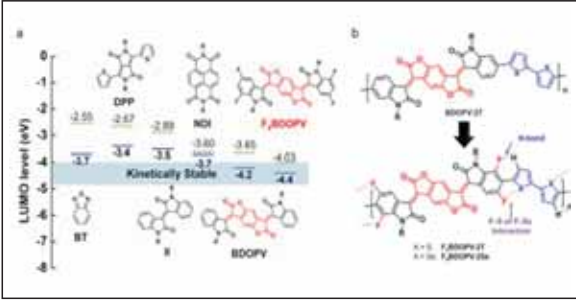


图2 (a) 目前报道的高性能的缺电子片段能级图，其中F₄BDOPV展现出目前报道最低的LUMO能级；(b) F₄BDOPV聚合物的设计策略。

基于聚合物F₄BDOPV-2T的场效应晶体管器件在空气下表现出 $14.9\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的电子迁移率。同时，这类高迁移率材料与许多已报道的高迁移率材料一样，表现出了非线性的转移曲线，而目前出现非线性曲线的机理还不十分明确。

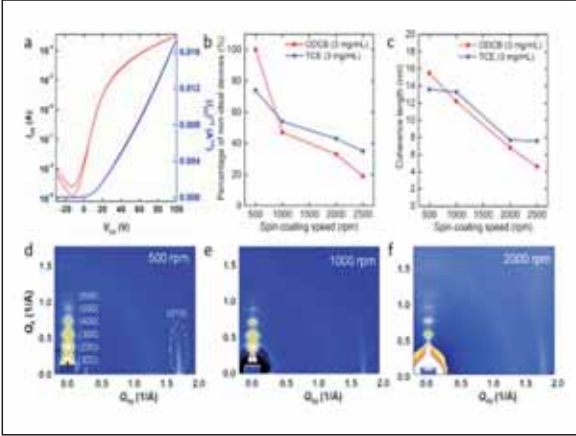


图3 (a) F₄BDOPV-2T薄膜制成的透明场效应晶体管器件；(b) 基于F₄BDOPV-2T器件的转移曲线，其表现出非线性的形状；(c) 场效应晶体管器件输出曲线。

裴坚课题组通过深入研究发现随着旋涂速度的增加，非线性的转移曲线出现概率大幅度降低。与此同时，GIWAXS数据显示旋涂速度的增加，带来了相干长度的降低，即结晶性的下降。证明这一体系中非线性转移曲线的出现与聚合物薄膜内的排列结构有关，并且可以通过改变器件加工条件进行调节，为深入理解非线性转移曲线的产生机理奠定了基础。该研究成果发表在Adv. Mater. 28, 7213-7219。

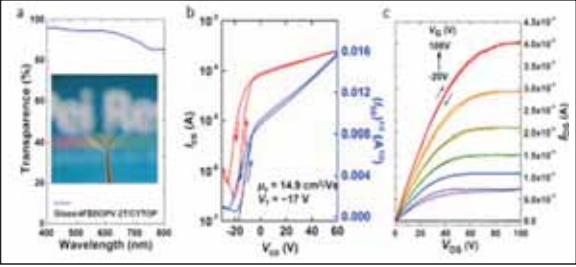


图4 (a) F₄BDOPV-2T器件展现出的线性的转移曲线；(b) 非线性曲线出现的概率随旋涂速度的变化趋势；(c) 相干长度随旋涂速度的变化趋势；以 (d) 500 rpm, (e) 1000 rpm, (f) 2000 rpm为转速旋涂获得的聚合物薄膜的二维GIWAXS图像。

大磁阻材料LaSb的电子结构和磁阻机理研究

磁阻就是材料的电阻在外加磁场下的改变。磁阻不仅是凝聚态物理中的重要研究对象，而且有广泛的应用价值。很多的磁性材料会表现出显著的负磁阻效应，比如在磁性多层薄膜中的巨磁阻（GMR）和钙钛矿锰氧化物中的庞磁阻（CMR）。2007年的诺贝尔物理学奖颁给了Albert Fert和Peter Grunberg，以表彰他们对发现GMR的卓越贡献。早在1930年，在非磁性材料Bi中也发现了非常巨大的正磁阻（XMR）。

2014年，在非磁性金属WTe₂中观察到在高达60T的磁场下仍旧没有出现饱和XMR，迅速引起了人们的广泛关注。WTe₂的磁阻表现出典型的接近二次方的磁场依赖关系，并且在高场下电阻在低温迅速增大然后达到饱和。这些行为最近也在许多非磁性金属TmPn₂（Tm = Ta/Nb，Pn = As/Sb）、LnX（Ln = La/Y，X = Sb/Bi）和ZrSiS系列中被观测到。多种机理被提出来解释这类XMR。但由于许多非磁性金属的电子结构非常复杂，很难基于这些电子结构进行深入定量的分析讨论。

最近，中国科学院物理研究所的丁洪研究组和中国人民大学物理系的王善才研究组，利用上海光源梦之线（BL09U）的角分辨光电子能谱（ARPES）和量子振荡测量

对大磁阻材料LaSb的电子结构进行了细致的研究，并基于实验结果对XMR的机理进行了分析。

这些研究结果包括：1）基于ARPES和量子振荡实验数据，解析出LaSb所有费米面的形状和大小，证明了LaSb的空穴和电子型载流子在低温和高温都是完全补偿的，排除了磁阻在高温明显减小起源于载流子非补偿的解释；2）通过对实验能带的分析，结合能带计算，证明LaSb是拓扑平庸的，排除了XMR起源于拓扑非平庸能带的解释；3）对LaSb进行脉冲场输运测量，在高达40T的磁场下没有观察到磁阻饱和的迹象，通过对磁阻数据的分析揭示了磁阻对磁场的依赖关系不能被传统的两带模型所解释；4）最后，基于LaSb的电子结构，构建了三带模型定量地拟合了磁阻数据。

对实验结果的分析表明非磁性金属中的XMR及相关的磁输运行为与多能带的电子结构有密切联系。这些实验揭示了LaSb是所有已知的同类XMR金属中电子结构最简单的材料，是研究非磁性金属XMR的理想材料，并且给出了费米面和能带色散的详细结果，为建立理论模型全面定量地理解非磁性金属中的XMR提供了关键的实验数据。该研究成果发表在Physical Review Letters 117, 127204。

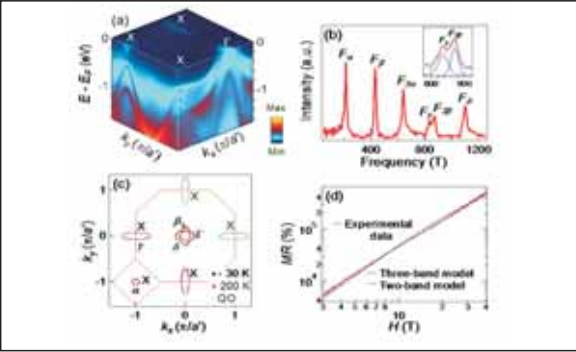
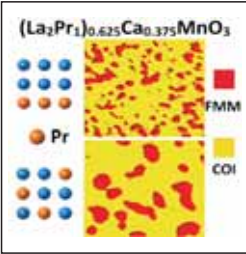


图5 (a) ARPES测量的LaSb电子结构。(b) 量子振荡实验数据。(c) ARPES和量子振荡数据解析出的二维费米面，经过对称化可进一步构建出三维费米面，解出载流子的浓度。(d) 两带和三带模型对磁阻数据的拟合。

化学有序掺杂对锰氧化物体系电子相分离及物性的影响

由于电子间的强关联作用，复杂氧化物具有诸如高温超导、庞磁阻效应、多铁性等新奇物性。在实际体系中，这些物性往往需要依赖化学掺杂。通常情况下，掺杂元素在材料中的空间分布是随机的，



给体系引入了一定的无序性。这种无序性对强关联体系的物理性质的影响迄今还没有被深入研究。尤其对于庞磁阻锰氧化物，由于其宏观物性与电子相分离紧密关联，而电子相分离如何受掺杂元素的空间分布所影响，还没有被过去的研究所涉及。人工微结构科学与技术协同创新中心成员，复旦大学沈健教授研究组选择具有大尺度电子相分离的 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LPCMO)单晶薄膜作为模型体系，利用上海光源衍射光束线站 (BL14B1) 研究化学掺杂有序性对电子相分离和宏观物性的影响。利用超晶格生长技术，在样品制备中对掺杂元素Pr的空间排列进行调控，制备了Pr有序排列的LPCMO体系，并与常规Pr随机分布的LPCMO薄膜直接进行比较。实验结果显示，Pr的有序排列可以大大减小LPCMO体系的电子相分离尺度，提高体系的铁磁金属性，其中金属-绝缘体相变温度被提高了近100K。相关工作近日以标题为“Chemical Ordering Suppresses Large-scale Electronic Phase Separation in Doped Manganites”发表于《自然通讯》。

在电子相分离体系中，LPCMO由于其电子畴被发现尺度接近亚微米大小而特别有名。过去的研究表明，Pr的掺杂对LPCMO体系的物理性质具有显著的影响。为了研究LPCMO体系的大尺度电子相分离是否由Pr的无序掺杂引起，沈健研究组用 $\text{La}_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ 和 $\text{Pr}_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ 相互交替生长形成 $[(\text{LCMO})_2]/(\text{PCMO})_1$ 超晶格结构，在不改变有效化学掺杂比例的情况下，使La和Pr形成二维层状有序分布，即Pr有序的LPCMO样品(简称为O-LPCMO)。作为对比，也研究了相同掺杂比的无序的 $(\text{La}_2\text{Pr})_{0.625}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ 薄膜(简称为R-LPCMO)。

通过测量O-LPCMO样品和R-LPCMO样品的电输运性质，发现O-LPCMO的低温电阻率比R-LPCMO下降170倍，而金属-绝缘体相变温度提高了近100K(图1a)。初始磁化曲线显示，O-LPCMO的饱和磁矩增大了13%，铁磁体积分量占比从25.3%增加到75.4%(图1b)。

用磁力显微镜(MFM)测试了O-LPCMO和R-LPCMO两种体系样品在各自金属-绝缘体相变温度附近的铁磁畴大小。从统计结果看出，O-LPCMO样品和R-LPCMO样品的磁畴平均面积分别为 $\sim 0.031\mu\text{m}^2$ 和 $\sim 0.392\mu\text{m}^2$ 。直观的数据显示，化学有序掺杂可以大大的减小LPCMO体系的电子相分离尺度。通过基于随机场Ising模型的蒙特卡洛模拟，数值模拟了化学掺杂对电子相分离的影响。研究表明，Pr的无序掺杂才是诱导大尺度电子相分离的主要原因。利用超晶格结构形成Pr层状有序分布，这种纳米尺度的有序调制，最终会对大尺度的电子相分离产生影响，在某种程度上阻止磁畴的长大。

沈健研究组的这项工作表明，化学掺杂的空间分布对锰氧化物体系的电子相分离和宏观物性具有重要影响。此外，

用超晶格生长技术来研究掺杂有序度对物性影响的方法，也可以推广到其他强关联电子体系。该研究成果发表在Nature Communications 7, 11260。

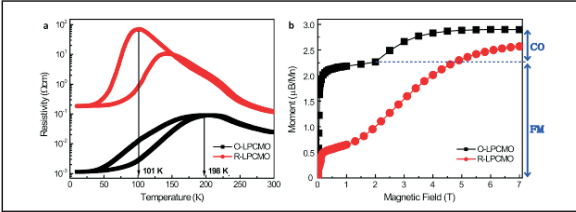


图1 O-LPCMO和R-LPCMO的电输运和磁性性质

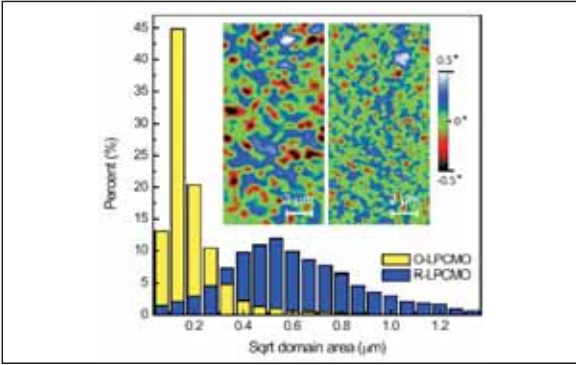


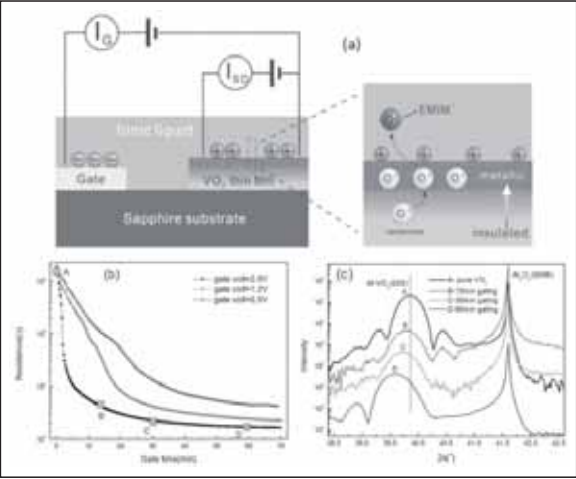
图2 O-LPCMO和R-LPCMO的在T/TP温度处的磁畴大小对比

晶格氧空位与二氧化钒相变薄膜的相变调控内在机理研究

二氧化钒(VO_2)相变薄膜材料在非制冷红外探测器，高敏温度传感器，超快相变存储，红外激光防护以及“智能窗”等方面有着潜在的应用前景。对其相变过程的调控一直是材料物理领域的研究热点之一。在 VO_2 材料上利用离子液作为gating电极来构筑场效应晶体管结构，通过偏压来调控 VO_2 相变是一个非常有效的方法。但是对于这种相变调控的内在机理一直都存在两种完全不同的观点：纯电场作用和晶格氧空位的形成。

针对这一长期争论的问题，中国科学技术大学国家同步辐射实验室邹崇文博士课题组利用分子束外延制备了高质量的 VO_2 单晶薄膜，然后利用离子液体在单晶薄膜表面构筑场效应FET结构，通过控制外加偏压的大小和时间来调控其相变过程。依托上海光源衍射光束线站(BL14B1)所拥有的高精度X射线衍射实验手段，他们在实验上直接观测到了氧空位在形成过程中所引起的超薄 VO_2 薄膜中的晶格应变。结合其它电输运测试等实验结果，他们认为这种相变过程的调控在宏观尺寸 VO_2 薄膜样品中具有薄膜厚度上的依赖特征，利用离子液施加偏压gating调控的过程本质上源于电场作用下

的固/液界面电化学反应。这种电场作用下的电化学反应进一步诱导了 VO_2 晶格中氧空位的形成和扩散。这些实验结果以及相应的理论计算，为离子液电场作用产生晶格氧空位，从而调控二氧化钒相变的内在机理提供了确定性的证据。相关研究结果以《The Dynamic Phase Transition Modulation of Ion-Liquid Gating VO_2 Thin Film: Formation, Diffusion, and Recovery of Oxygen Vacancies》为题发表在Adv.Funct. Mater. 26, 3532-3541。



a)离子液体作为gating电极的薄膜器件示意图
b) 二氧化钒薄膜电阻随gating电压及时间的变化
c) 几个薄膜在gating过程前后薄膜的XRD曲线

材料科学

探索高性能有机热电材料结构与性能调控研究

中科院化学所朱道本课题组与中科院工程热物理研究所唐大伟课题组、中科院纳米中心王汉夫课题组、上海光源XAFS光束线站(BL14W1)等多个课题组联合攻关，在探索高性能的有机热电材料、结构与性能调控研究上取得了重要突破，该项成果发表在《Advanced Materials》杂志上。

众所周知，随着人类社会的进步，能源和环境问题日益成为人类可持续发展所必须解决的两个最为迫切的问题，人类社会要实现可持续的发展，必须要寻求可再生的替代能源。热电转换材料是一类利用半导体材料的塞贝克效应和帕尔贴效应，实现热能和电能直接相互转换的材料，热电材料

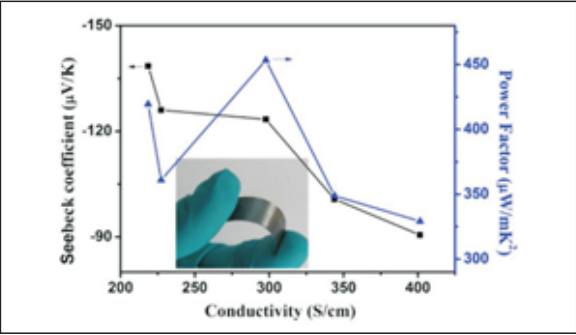
在利用废热发电和电制冷方面有着巨大的应用潜力。当前，废热发电所利用的多是温度低于 250°C 的低品质热源。虽然无机热电材料经过多年研究，高性能材料种类很多，但在此低温区域性能较高的主要是基于 Bi_2Te_3 的材料。因此，要实现废热发电的广泛应用，仍需寻找在此温区具有高热电性质，同时来源更广泛、廉价的材料。正是基于此考虑，近年来有机热电材料因其来源广泛、易大量合成、成本低、可溶液加工等特点渐渐引起学术界的注意。相比于无机热电材料，有机热电材料更适合应用于便携式电源、可穿戴电子器件和传感器等的制备，通过体温和环境之间的温度梯度而产生电能，成为可以自行供电的电子设备。但是，受现有材料的性能制约，有机热电材料走向实际应用还需要不断的探索。

近十几年来，有机热电材料的研究方兴未艾，尤其是最近几年针对有机热电材料的研究异军突起、成果显著，就材料的品质因子而言已经接近室温下无机热电材料的水平。有机热电以有机电子学的蓬勃发展为依托，后者从化学合成、测试、表征到器件加工都为有机热电器件的加工提供了强有力的支撑。考虑到有机材料的原料来源丰富、结构易于剪裁和调控，因此，有机功能分子有望成为轻便、柔性、廉价、高效的热电材料。深入理解分子材料中的结构与热电性能之间的构效关系，将有效的推进高性能有机热电材料的研究，最终实现有机热电器件的广泛应用。当其付诸生产应用，人们的日常生活也将为之改变。总之，有机热电材料及其器件应用的研究是亟待解决、充满机遇的前沿领域。

该联合小组紧紧围绕以上关键科学问题，提出设想，是否可以通过找到一种类似于高性能无机热电材料的窄带隙简并半导体导电聚合物，从而实现同时具有高的电导率和高的Seebeck系数。基于这一设想，朱道本课题组前期对这一类聚合物的热电性能进行了研究，发现基于乙烯四硫醇镍的配位聚合物 $\text{poly}[\text{Kx}(\text{Ni-ett})]$ 在440 K，其ZT值可达0.2，是当时性质最高的N型热电材料，并基于其构筑了完全基于有机材料的热电器件，展现了在热电转换方面的应用潜能。但是该类材料的难溶性严重影响了其后续的加工应用。

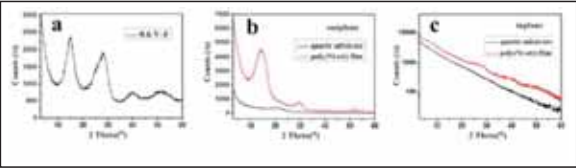
为解决这一问题，该联合小组通过电化学沉积成膜的方法，一步成膜，成功制备了柔性 $\text{poly}(\text{Ni-ett})$ 薄膜材料；相比之前报道的 $\text{poly}[\text{Kx}(\text{Ni-ett})]$ 粉末材料，选区电子衍射和电子衍射数据表明 $\text{poly}(\text{Ni-ett})$ 薄膜结构有序性明显提高，使其电导率相比之前的结果提高了4~6倍，室温下电导率最高可达 400 S/cm ，同时，Seebeck系数并未发生明显的变化，致使对应的功率因子最高可达 $453\text{ }\mu\text{W/mK}^2$ ，结合自加热 3ω 方法测得的薄膜面向热导率 $0.4\sim 0.5\text{ W/mK}$ ，成功测得其水平方向室温热电优值为 0.30 ± 0.03 ，是目前N型有机热电材料的最高值；同时，结合薄膜材料电导率、Seebeck系数与温度的依赖关系、光谱数据及理论计算，研究表明 $\text{poly}(\text{Ni-ett})$

ett)薄膜是一类窄带隙的简并半导体材料，带隙为0.22 V，与理想热电材料的电子结构相符。以上研究结果表明一维梯状结构的配位聚合物是一类非常具有潜力的有机热电材料，可以通过简单的改变配体单元和金属离子来调控其能带结构。另外，由于poly(Ni-ett)薄膜可以直接沉积在不同的柔性衬底上，如PET、PI和Teflon等，也可以形成自支撑薄膜，这大大增强了该材料在可穿戴电子器件上的应用前景。

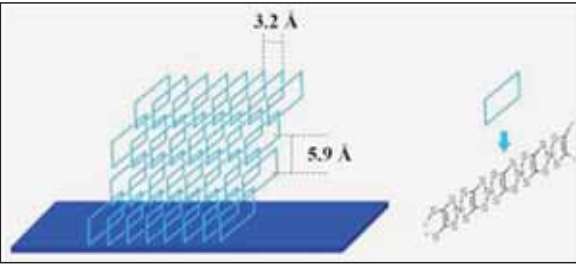


不同批次制备的poly(Ni-ett)薄膜室温下的热电性能。

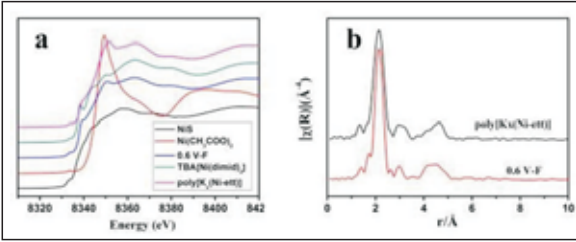
上海光源为该研究提供了重要的技术支撑，尤其是利用GIXRD和XANES、EXAFS精确的表征了聚合物链的堆积方式以及聚合物链中心Ni原子的周围配位环境。课题组在BL14B和BL14W1光束线站获取了聚合物材料的GIXRD信息以及Ni元素K边的X射线吸收谱精细解析(XAFS)，为精确了解聚合物链的结构信息提供了重要的实验证据。在该工作中，BL14B和BL14W1线站在实验和数据处理两个方面提供了相应的专业技术支持。该研究成果发表在Adv. Mater. 28, 3351-3358。



(a) poly(Ni-ett)薄膜研磨成粉末后所得粉末XRD谱图，(b) poly(Ni-ett)薄膜面外的GIXRD谱图和(c) poly(Ni-ett)薄膜面内GIXRD谱图。



Poly(Ni-ett)薄膜中聚合物链的堆积方式示意图。



(a) poly(Ni-ett)薄膜(0.6 V-F)与参比样品的XANES K边吸收谱图，(b) poly(Ni-ett)薄膜和之前对应的粉末样品的EXAFS谱经过傅里叶变换得到的空间分布曲线。

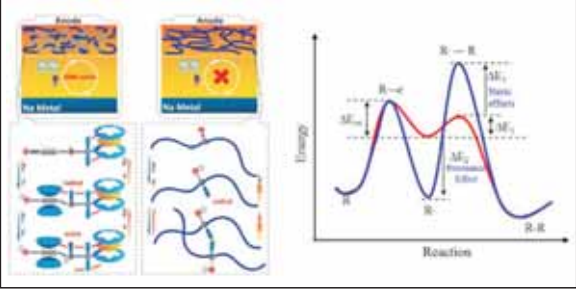
在自由基稳定化钠离子电池电极材料方面的研究

南方科技大学材料科学与工程系周广课题组在英国自然出版集团旗下期刊《Nature Communications》在线发表了题为“Highly durable organic electrode for sodium-ion batteries via a stabilized α -C radical intermediate”的学术论文，提出了通过自由基稳定化提升钠离子电池有机电极材料的新概念。

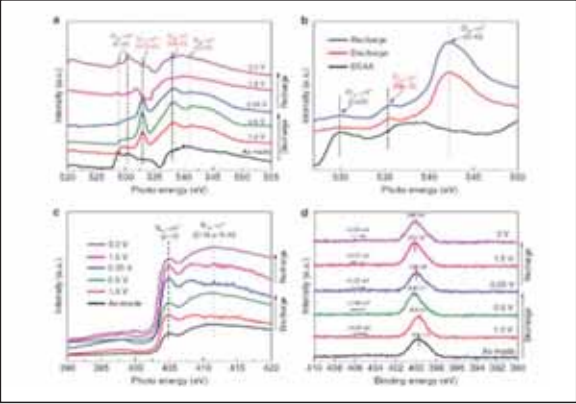
有机钠离子电池电极材料由于其具有透明、柔性、资源丰富及易于功能化等特点而成为当前商业锂离子电池电极材料的潜在替代品，应用于可穿戴电子器件和大规模储能等领域。目前通常研究的芳香醌、聚酰亚胺、希夫碱和羧酸盐化合物等有机电极材料不仅容量较低，而且存在循环寿命短等关键问题。因此，开发高容量和高稳定性钠离子电池有机电极材料具有重要的研究价值及应用前景。研究表明有机电极中C=O, C=N, 和C-S-S-C等不饱和基团被还原后生成 $\cdot$ C-O, C-N, C-S自由基中间体。该中间体具有超高的耦合反应活性，易生成无氧化还原活性的二聚体，导致有机电极材料迅速衰减，这是有机电极材料循环寿命差的根本原因。

该课题组从提高反应势垒出发，抑制自由基副反应活性，从而开发高稳定性的有机钠离子电池电极材料。利用上海光源软X射线谱学显微光束线站(BL08U1-A)的X射线吸收近边结构谱学和衍射光束线站(BL14B1)的原位XRD方法，结合电子顺磁共振和充放电测试等方法详细研究了自由基的稳定化机制，证明了 α -C自由基的生成、转移、稳定及其电化学行为机制。研究发现，对于大部分的有机电极自由基中间体来说，势垒 ΔE_1 值较电极可逆反应势垒 ΔE_{ox} 小，副反应活性高。提高聚合反应方向反应势垒将有效降低这种副反应的活性。 π 体系与自由基电子的共轭效应能有效降低自由基R $\cdot$ 能量(ΔE_2)，位阻效应将增大中间态相互靠近时的排斥作用进而提高R $\cdot$ ---R的中间态能量(E_3)。三- β -酮胺还原后的中间体在 π - π 电子共轭效应及自由基两侧的芳香基团

位阻效应的协同作用下，形成了稳定的 α -C苄基自由基。这一过程不仅提高了电极容量，而且大大增强了电极的充放电循环稳定性。该研究提出了一种设计长循环稳定性有机电极材料的通用策略，具有重要的理论指导意义和产业化应用前景。该研究成果发表在Nature Communication7, 13318。



左图：有机钠离子电池原理图。右图：能态图



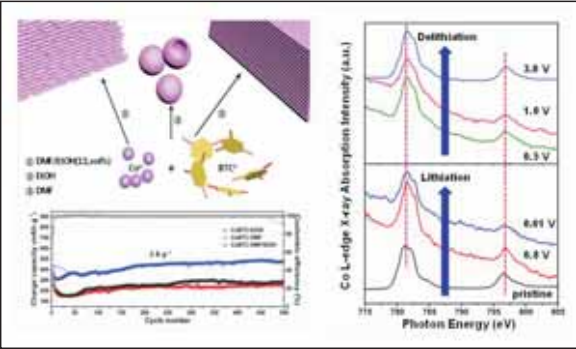
左图：有机钠离子电池原理图。右图：能态图

MOF型电极材料的Li⁺嵌入/脱出机制

华东师范大学物理与材料科学学院胡炳文研究员和陈群教授课题组报道了钴基金属有机框架(MOF)的可控合成及其在锂离子电池负极中的应用，并对该类MOF型负极材料的Li⁺嵌入/脱出机制进行了深入解读。随着电动汽车、便携电子设备、电网储能的高速发展，对能量供给的需求越来越大，当前锂离子电池的能量密度已经不再满足需求。因此，开发新型高效的储能器件显得迫在眉睫。储能器件，包括锂离子电池、超级电容器、锂硫电池、锂空电池等，其性能表现很大程度上依赖于电极材料的结构。MOF材料因其丰富的表面化学、可调节的孔大小、多反应活性位点和结构的多功能性等特点，近年来开始成为新型储能材料的研究热点。但是MOF材料在锂电池中的应用前景因其转换反应型的Li⁺储存机制而受到极大的限制。本课题组报道了一种钴基MOF材料的可控形貌合成，当用于锂离子电池的负极时，表现出前极

高的可逆容量和前所未有的循环稳定性，具备很好的商业化前景。另外报道了一种钴基MOF材料的非转换反应型Li⁺储存机制(organic-moiety-dominated, 有机基团主导)，这种更有效的储Li⁺机制使得该材料用于锂电池的负极时，表现出前极高的可逆容量和前所未有的循环稳定性，具备很好的商业化前景。

课题组与上海光源软X射线谱学显微光束线站(BL08U1-A)合作，利用线站的软X射线吸收谱技术，发现并证实钴离子在Li⁺嵌入后的配位环境发生了变化；同时，非原位的O K-edge吸收谱结果表明，在深度嵌Li⁺的条件下，Li⁺会与羧基上的O结合。结合固体核磁共振和XPS的表征，该课题组证明在该体系中，Li⁺是插入到配体的羧基官能团和芳香性的苯环上，钴离子并没有直接参与，因此在充放电过程中，原始MOF的配位网络能够保留下来，使其表现出优异的储Li⁺性能。利用线站的软X射线吸收谱技术，发现并证实钴离子在充放电的过程中电子态始终没有发生变化，即一直维持在二价。因此，区别于传统的转换反应型的Li⁺嵌入/脱出机理，在该体系中，Li⁺是插入到配体的羧基官能团和芳香性的苯环上，钴离子并没有直接参与。该Li⁺嵌入/脱出机理让这一材料具备816 mAh g⁻¹的理论容量，因为比转换反应型的Li⁺嵌入/脱出机理更高效，因此采用这一机理的钴基MOF负极材料表现出前所未有的循环稳定性，即便是在2 A g⁻¹的电流密度下循环500次之后，也能维持473 mAh g⁻¹的可逆容量，以及将近100%的库伦效率。



原理和X射线吸收谱

以上研究成果《High Anodic Performance of Co 1,3,5-Benzenetricarboxylate Coordination Polymers for Li-Ion Battery》和《The organic-moiety-dominated Li⁺ intercalation/deintercalation mechanism of a cobalt-based metal-organic framework》分别发表在材料科学领域著名期刊ACS Applied Materials & Interfaces 8, 15352-15360和 Journal of Materials Chemistry A 4, 16245-16251上。

电解质溶液提高含芳香环氨基酸和多肽的溶解度的研究

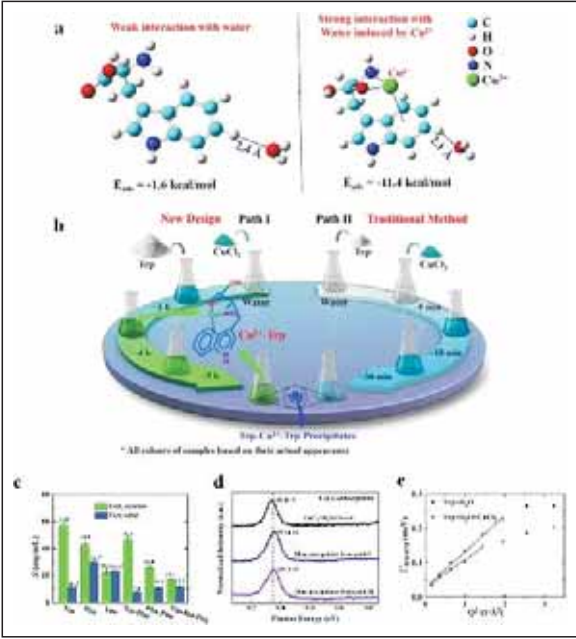
根据大量的有机化学教科书的描述“某些氨基酸金属盐中的金属可以和分子中的氨基络合，形成很好的结晶，因此可以用来沉淀和鉴别氨基酸”，普遍认为这些氨基酸是不溶于氯化铜等溶液的，其中包括含芳香环氨基酸[Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 5908 (2008); Spectrochim. Acta Part A 75, 789 (2010)]。上海应用物理所石国升博士、赵红卫博士、方海平研究员和澳大利亚ANSTO的Dehong Yu博士等研究发现，色氨酸、色氨酸-苯丙氨酸和苯丙氨酸-苯丙氨酸等芳环氨基酸和多肽在氯化铜溶液中的溶解度可以达到是其纯水中的2~5倍。

这个工作的最重要贡献在于改变了人们对芳香环氨基酸不溶于金属电解质溶液的传统认识，提出了水环境下金属阳离子与芳香环之间离子- π 作用的新机制。金属阳离子与芳香环之间的离子- π 作用发现于上世纪八十年代[J. Phys. Chem., 85, 1814 (1981)]，而一般认为在水环境中金属阳离子与芳香环之间的作用会明显减小[Science, 261, 1708 (1993)]，这样芳香环氨基酸和金属离子的主要作用是侧链上羧基和氨基与金属离子之间的作用，两个氨基酸中间夹一个金属离子导致络合沉淀；而芳香环通常被认为是疏水基团，所以芳香环氨基酸不溶于水。近年来，方海平研究团队通过理论计算已经说明 [Sci. Rep., 3, 034036 (2013); Phys. Rev. Lett., 115, 164502 (2015)]，水合金属阳离子与芳香环之间的离子- π 作用依然足够强，这导致芳香环氨基酸容易吸附水合离子，显著增加芳香环结构的亲水性，从而增加其溶解度。基于以上基础，本研究团队设计了系列实验，观测到了含芳香环氨基酸和多肽在氯化铜等二价离子溶液中的显著增加。他们进一步用中子散射证实含芳香环氨基酸在氯化铜溶液中水分子亲和力增强，用同步辐射软X射线吸收谱、太赫兹以及红外证实含芳香环氨基酸没有变性，用荧光和紫外证实了其中离子- π 作用的存在。

需要提到的是，传统教科书中络合结晶导致的沉淀中氨基酸和金属离子配比通常是2:1，而我们的理论计算表明，当一个芳香环氨基酸与一个离子发生非共价键的离子- π 作用时，氨基酸表现出亲水特性。基于此，本研究团队设计与常规路径不一样的实验方案，将氨基酸加入到离子溶液中，使氨基酸周围一般都是金属离子，从而看到芳香环氨基酸在氯化铜等电解质溶液中有明显溶解度的现象。

该发现将唤起人们对电解质溶液中疏水相互作用的重新认识，提供了理解金属离子生理功能和毒性的新观点，有望在理论模拟蛋白折叠、分析蛋白生理条件下的功能、药物分子设计等方面有重要的启迪作用。该工作由中国科学院上海应用物理研究所水科学与技术研究室、上海光源软X射线谱

学显微线站和澳大利亚ANSTO等单位合作完成，该研究成果发表在Phys. Rev. Lett. 117, 238102。



芳香环氨基酸和多肽在电解质溶液中溶解度意想不到的显著增加

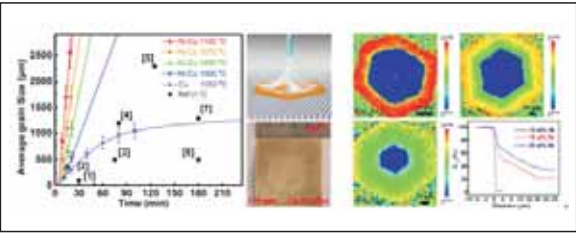
研制1.5英寸石墨烯单晶晶圆和实现AB堆垛双层石墨烯的快速生长

石墨烯即单原子层石墨，是一种由碳原子形成的蜂窝状平面薄膜，是一种只有一个原子层厚度的准二维材料，由于其优异的导电导热、透光、高强度性能，具有广泛的应用前景，用来替代目前广泛应用于制造晶体管的硅、生产透明电子产品等，具有及其重要的应用价值。目前，制备石墨烯有多种方法，其中铜表面催化生长是制备石墨烯薄膜的主要技术途径之一，但由于无法实现单核控制，因而制备的薄膜一般为多晶，且生长速度随着时间的推移逐渐变慢。由于上述原因，此前铜衬底上制备的最大石墨烯单晶尺寸约为1厘米，且需要较长的生长时间。中科院上海微系统所谢晓明领导的石墨烯团队通过向具有一定溶碳能力的Cu85Ni15合金局域提供碳源，产生局部碳浓度过饱和，成功解决了石墨烯单个核心控制形核这一技术难题，在国际上首次实现石墨烯单核控制形核和快速生长，成功研制~1.5英寸石墨烯单晶。

研究发现，Cu85Ni15衬底上石墨烯的生长机理为等温析出，既不同于铜衬底上的表面催化，也不同于Ni衬底的冷

却析出。由于溶解在合金衬底内的碳原子参与了表面的石墨烯反应，导致石墨烯单晶近乎线性生长，速度高达180微米/分钟；快速生长的石墨烯利用上海光源梦之线（BL09U）的XPEEM实验站对其表面形貌和结构进行了标定，表明了其单晶性【成果论文1】；合作团队美国德州州立大学的于庆凯团队利用同位素方法验证了等温析出这一石墨烯生长新机理，香港理工大学教授丁峰和华东师范大学博士袁清红联合开展了第一性原理计算，进一步解释了Cu85Ni15合金衬底上石墨烯高速生长的原因，同时对更高Ni含量合金衬底上石墨烯生长速度下降的原因进行了分析。

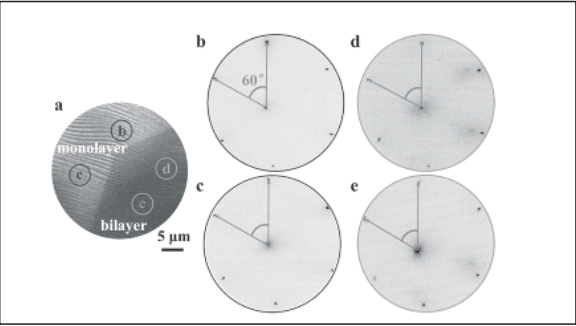
单晶硅是微电子技术发展的基石，而单晶石墨烯则是其在电子学领域规模化应用的前提。通过单核控制制备晶圆级石墨烯可以视为是三维硅单晶技术在二维材料中的再现，对于推动石墨烯在电子学领域的应用具有重要意义。该研究发展的控制形核技术也为探索其它二维材料单晶晶圆的制备提供了全新的思路。



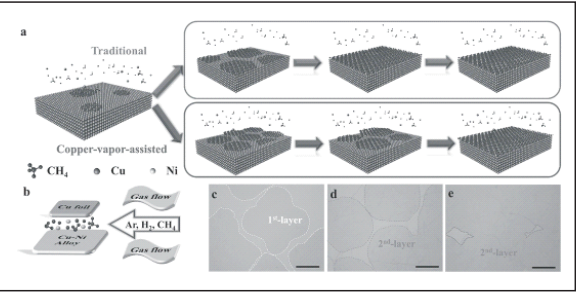
Ni-Cu合金表面快速生长晶圆级石墨烯单晶（左）和同位素技术对合金衬底上石墨烯生长机理的分析（右）

紧随其后，谢晓明研究组又采用铜蒸气辅助，在Cu-Ni合金衬底上实现AB堆垛双层石墨烯（ABBG）的快速生长，典型单晶尺寸约300微米，生长时间约10分钟，速度比现有报道提高约一个数量级。

ABBG可以通过电场产生可调带隙，对于石墨烯在逻辑器件及光电子器件等方向的应用具有重要价值，但如何快速生长大晶畴ABBG仍然是一个亟待解决的技术难题。传统Cu衬底上的表面催化机理由于自限制效应严重阻碍了第二层石墨烯的生长，而Ni衬底上的溶解析出机制存在层数不均、晶核大小难以控制等难题。铜蒸气的参与降低了Cu-Ni合金衬底表面第一层石墨烯的生长速度，提高了融入衬底的活性碳原子浓度，通过上海光源梦之线的XPEEM实验站的LEEM和LEED,确认了融入衬底的碳原子通过等温析出形成了和第一层石墨烯具有严格取向关系的大晶畴ABBG。与现有文献相比，Cu蒸汽和Cu-Ni合金的协同效应将ABBG的生长速度提高约一个数量级。该研究为ABBG的规模制备打通了一条重要的技术路径，为探索AB堆垛双层石墨烯在微电子和光电子器件方向的应用奠定了基础。该研究成果发表在Nature Materials 15, 43-47、Small 15, 2009-2013。



在Cu-Ni合金衬底上实现AB堆垛双层石墨烯（ABBG）的快速生长方法示意图



生长的石墨烯的LEEM a)， b-e) 石墨烯表面低能电子衍射图

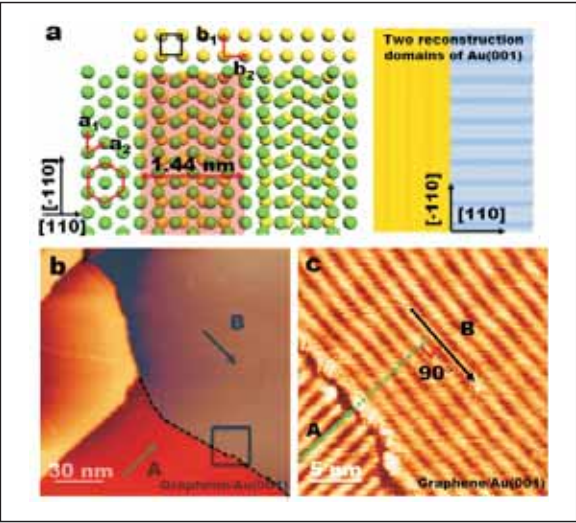
利用Au(001)六方重构所产生的周期性准一维电势调制石墨烯电学性能

石墨烯由于由于其优异的电子、热血、光学性质，在高频晶体管、透明导电薄膜、触摸屏和光电探测器等方面存在巨大的潜在应用价值。目前国际上有多组使用不同的方法进行石墨烯的制备,包括从石墨机械剥离、由碳化硅热相沉积、碳氧化物化学还原和化学气相沉积（CVD）等。这些方法中，实验表明化学气相沉积法在铜和镍金属表面生长大面积均匀石墨烯方面具有独特的优势。

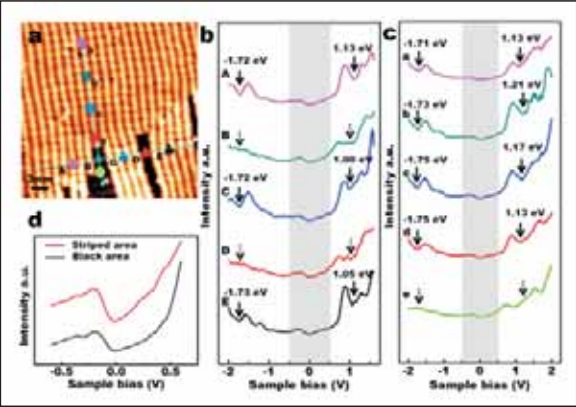
当前对于石墨烯的研究中，实现对石墨能带的调控是研究者关心的核心问题，这对于石墨烯的实际应用和物性研究都有着十分重要的意义。为了实现能带的调控，之前多个研究组尝试了不同的方法，包括把石墨烯加工成纳米带、化学掺杂等方式。加州伯克利分校的Louie研究组从理论上预言了一维或二维的周期性重构的引入会引起载流子群速的改变从而产生石墨烯产生新的狄拉克点，这种周期性重构的基底上生长的单层石墨烯的结构和电子性可以通过产生超结构来调制，从而产生磁性、超导等有趣的物理性质。然而，目前在纳米量级尺度上直接制造周期性势对于实际应用还是极大的

挑战，作为替代法，石墨烯与其他材料的异质结构已有研究，但一维周期势调制鲜有报道。

北京大学的张艳锋和吴孝松研究组使用化学气相沉积方法，在低晶面指数的Au（001）金属表面上合成了厚度均匀的单层石墨烯。他们利用Au（001）表层原子的1×1方形晶格在一定温度下转变为准六边晶格，即进行六方重构的原理，在STM下发现了石墨烯呈准一维条纹的超晶格点阵。而扫描隧道谱发现的两个新狄拉克点受超晶格点阵产生的一维周期势影响。

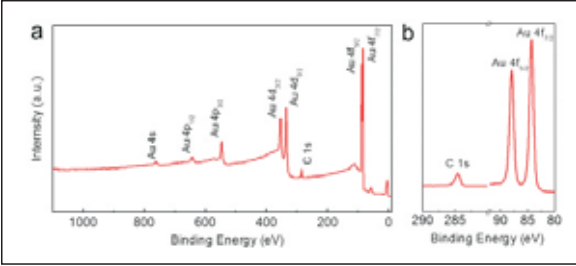


（a）左图为Au层表面进行六方重构的原子模型，表现为宽约1.44nm的周期性条纹。右图为Au（001）的俩相邻重构示意图；（b）化学气相沉积石墨烯后，两重构Au（001）区域的扫描透射显微镜图；（c）图（b）中的矩形区域放大图，两条纹区域呈90°交叉。

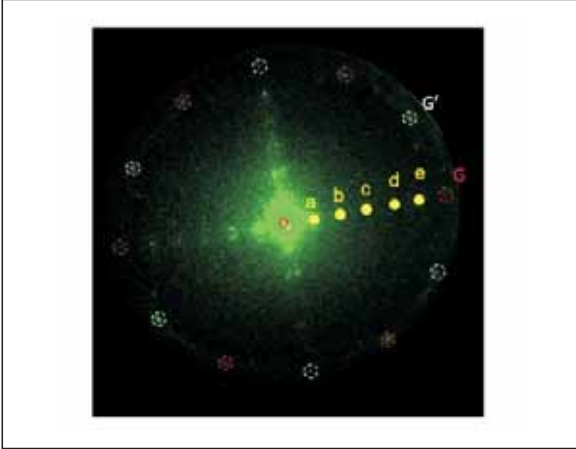


用扫描隧道显微镜测到的准一维石墨烯超晶格电子谱。a)六角重构的Au(001)面石墨烯表面的扫描隧道谱;b)具有条纹相周期势和没有条纹周期势处dI/dV 曲线的对比，显示了二者电子谱的差异。数据采集点对应a)中相应字母标定的地方；d)dI/dV曲线差异局部放大图。

实验中，研究组利用上海光源梦之线（BL09U）的ARPES和XPEEM实验站对Au(001)超晶格上生长的石墨烯的电子结构和表面形貌进行了标定和研究，其中样品的X射线光电子谱(XPS)上尖锐的金原子特征峰和石墨烯1s峰显示了其成分的准确性和薄膜的高质量。利用XPEEM对超高真空退火的样品进行了低能电子衍射测量，证明了石墨烯衬底Au(001)的六重周期性。该研究表明石墨烯的电学性能能够为一维周期势所调制，并导致能带中狄拉克点的演变，该研究对理论研究与应用都具有重大意义。该研究成果发表在ACS Nano 10, 7550-7557。



通过ARPES测得的金衬底上的石墨烯在结合能0~1000 eV范围的X射线光电子谱（a）和局部的放大（b）。图上显示了尖锐的金原子的系列特征峰和石墨烯1s的特征峰，表明了石墨烯成分的准确。



金（001）重构衬底上的石墨烯的LEED图与其六重对称性一直

全高分子太阳能电池—含硼氮配位键的高分子电子受体材料

随着全球对能源需求的日益增加，石油、煤炭、天然气等化石能源日益枯竭。作为可再生环保的绿色能源，太阳能

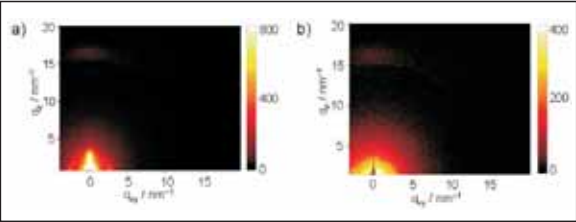
的充分利用是解决目前人类所面临的能源短缺和环境污染等问题的根本途径。相对比无机太阳能电池，有机/高分子太阳能电池具有低成本、重量轻、柔韧性好，可制备成大面积柔性器件等优点，成为国际学术界和产业界的研究热点。

最近三年，非富勒烯电子受体材料发展迅速，主要包括两类，一类是有机小分子，另一类是高分子。有机小分子类电子受体材料具有化学结构易修饰、能级结构易调节、共混形貌易调控的突出优点。和有机小分子类电子受体材料相比，高分子电子受体材料具有共混形貌稳定性好、机械性能好的优点，可大幅提高器件的稳定性。然而高分子电子受体材料的分子设计方法有限，主要是使用基于酰胺基团的萘二酰亚胺（NDI）单元和茱萸酰亚胺（PDI）单元，限制了高性能高分子受体材料的开发。

面向高分子电子受体材料种类少、数量少的难题，长春应化所刘俊研究员课题组在国际上首创用硼氮配位键（B—N）构建高分子电子受体材料，发展了基于B—N键的新型拉电子单元，双B—N桥联的联吡啶（BNBP）单元，用于构建高分子电子受体材料。将该材料和常用高分子给体材料PTB7-Th共混，器件效率达到6.26%，与经典全高分子太阳能电池的器件性能相当。

课题组还在上海光源衍射光束线站（BL14B1）用同步辐射掠入射X射线衍射方法表征该材料薄膜及其与PTB7-Th共混物薄膜的微结构，结果表明这种材料在薄膜中容易形成有利于载流子传输的face-on取向，也是相应器件性能比较高的原因之一。

如前所述，已有的高效高分子电子受体材料都是基于酰亚胺结构的，而高分子受体材料是基于B—N键的，因此该类高分子电子受体材料为有机/高分子太阳能电池提供了全新的受体材料体系，展现出该类新型高分子电子受体材料的光明前景。该研究成果发表在Adv. Mater. 28, 6504–6508。



提高晶格氧的活性改善锂离子电池富锂锰基正极材料

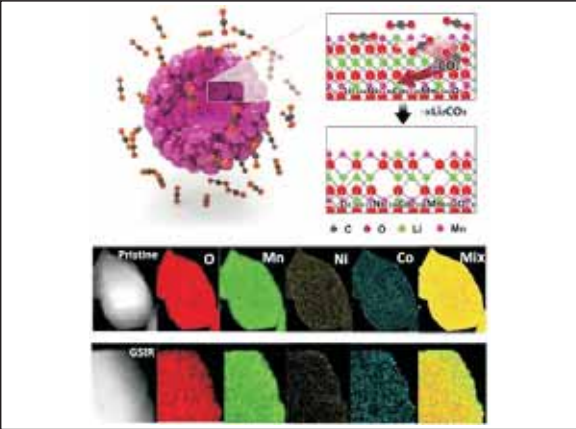
目前，电动汽车面临续航里程短和安全性不足等问题，制约了其大规模推广。如果电动汽车拥有与燃油车相当的续

航里程（~500公里），消费者驾驶电动汽车时将不再有里程焦虑，有利于实现电动汽车的大规模推广。目前商业化的动力锂电池能量密度一般在150Wh/kg上下，要实现续航里程翻倍，动力锂离子电池的能量密度必须翻倍至300-400Wh/kg。从技术层面看，采用更高比容量的正负极材料是提高电池能量密度最为直接有效的途径。

传统正极材料中（如LiMn₂O₄，LiCoO₂及其衍生化合物）利用3d过渡金属可逆的氧化还原，从而来实现充放电过程中电荷的补偿，导致这些正极材料的放电比容量通常小于200mAh/g。而富锂锰基正极材料一方面利用过渡金属可逆氧化还原的同时，同时还利用晶格氧的可逆地参与氧化还原，导致更多的Li离子脱嵌，从而实现富锂锰基正极材料放电比容量高达300 mAh/g，是当前商业化应用磷酸铁锂和三元材料等正极材料放电比容量的一倍左右，因而被视为新一代高能量密度动力锂电池正极材料的理想之选。

虽然富锂锰基正极材料具有放电比容量的绝对优势，但要将其实际应用于动力锂电池，必须解决以下几个关键科学和技术问题：一是降低首次不可逆容量损失；二是提高倍率性能和循环寿命；三是抑制循环过程的电压衰减。而这些问题与晶格氧的电化学活性具有最为直接的关系。因此，如何提高富锂锰基正极材料中晶格氧的电化学活性成为当前该领域的研究热点和难点。

最近，宁波材料所刘兆平和夏永高领衔的研究团队发展了一种新颖的气固界面改性方法，让富锂锰基正极材料颗粒表面形成均匀氧空位，从而大大提高了该材料的首次充放电效率、放电比容量和循环稳定性。他们利用上海光源的X射线衍射/吸收光谱证明了氧空位并不改变材料的晶体结构，同时与国外多个研究团队合作，研究了氧空位存在时锂离子的脱嵌机制。该工作首次提出了通过提高晶格氧的活性来改善富锂锰基正极材料的这些关键科学和技术问题，为该材料改性研究提供了新思路。该研究成果发表在Nature Communications 7, 12108。



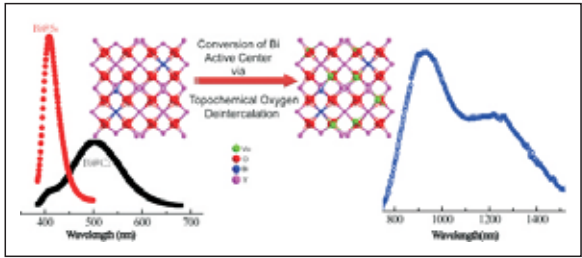
气固界面反应原理图和反应前后相应元素分布图

局域规整反应定向调控含铋发光材料研究

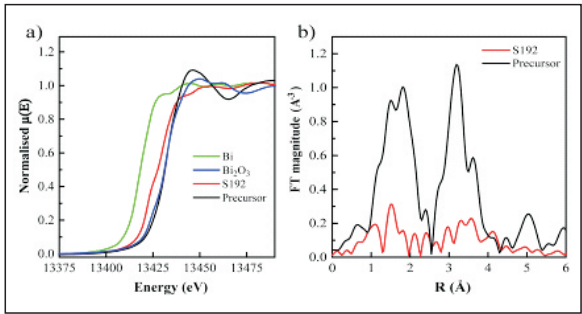
苏州大学材料与化学化工学部孙洪涛课题组在调控铋激活光功能材料发光性质方面取得突破，课题组与中科院高能物理所、日本 National Institute for Material Sciences (NIMS)、上海光源XAFS光束线站（BL14W1）等多家单位合作，通过局域规整反应实现了含铋发光材料可见发光向近红外发光的转变，其研究结果“Unconventional Luminescent Centers in Metastable Phases Created by Topochemical Reduction Reactions”发表在《Angew. Chem. Int. Ed.》上。此外，该课题组进一步探究了Bi掺杂红光发射晶体材料BaBPO5的结构与性质，阐述了传统Bi2+ 掺杂材料的占位问题，同时也在该类材料中实现了可见发光向近红外发光的转变，其研究结果“Creation of near-infrared luminescent phosphors enabled by topotactic reduction of bismuth-activated red-emitting crystals”发表在《J. Mater. Chem. C》上。

铋掺杂光学材料展现出丰富多彩的发光特性，尤其在近红外波段，铋掺杂发光材料和器件可以实现整个光通讯波段的激光输出及光学放大，因而成为当今新材料领域的一个研究热点。作为一种具有广泛应用前景的光功能材料，铋掺杂发光材料发光特性调控及发光机理研究备受瞩目，但该领域存在以下突出的科学问题：1) 缺乏明确的、具有一定指引性的研究思想作为指导，缺少具有广泛普适性的铋活性中心调控技术；2) 缺乏对铋相关的多类型活性中心的系统认识，认知过度局限于铋的价态和团簇，极大地忽视了铋在材料中的局域配位环境。

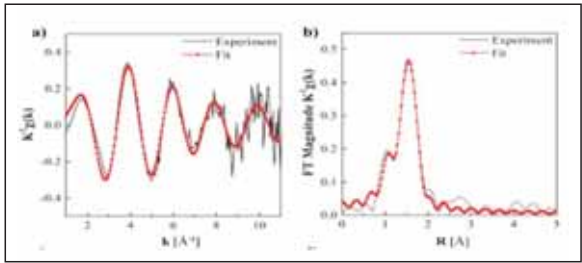
该联合小组紧密围绕以上科学问题，借助于局域规整反应缓慢的改变Bi发光中心的局域环境，具体实验中通过CaH2低温还原Bi掺杂的可见发光材料，成功的将其转化至近红外波段的发光，实现了从可见发光到近红外发光的定向调制。在缓慢还原过程中，基体材料逐渐失去部分氧原子，形成少量氧空位，但是样品仍然保持了完整的晶体结构，与此同时，处理后的材料在近红外区域出现了新的发射带，这一奇特的光学现象在Bi掺杂Y2O3、BaBPO5、La2O3、LaGaO3、LaAlO3等材料中均有发现，基于这一普适性的制备手段达成的普遍现象，提出并证实了Bi的近红外发光源于欠配位环境中的Bi所形成的发光中心。本工作首次报道了一种便于实现的普适性技术，明确了含Bi材料的近红外发光来源，为开发新型铋发光材料提供了思想上的指引，使该领域研究由盲目的随机尝试上升为理性设计，所开发的新调控技术将为该类材料在光电器件方面的应用提供了多种可能，并有望应用于调控其他类型光电材料的性能。



局域规整反应产生少量氧空位后实现了Y2O3:Bi可见发光转变为近红外发光



局域规整反应前后Bi在Y2O3基质中的XANES和EXAFS表征



Bi在BaBPO5基质中的EXAFS实验与拟合图谱
BaBPO5:Bi在不同处理程度下Bi中心原子的EXAFS拟合数据表

sample	Vector	N	R(Å)	C3	σ^2
BBPO precursor	Bi ₁ -O	0.7(8)	2.07(4)	2.13	0.40(2)
	Bi ₂ -O	2.9(5)	2.27(6)		
BBPO@450-24	Bi ₁ -O	0.3(2)	2.06(7)	2.00	0.83(2)
	Bi ₂ -O	3.2(9)	2.27(6)		
BBPO@510-24	Bi ₁ -O	0.2(4)	1.98(7)	2.51	0.95(5)
	Bi ₂ -O	2.2(6)	2.27(6)		

在钠离子储能电池新型高性能电极材料及其储能机理的研究

厦门大学杨勇教授课题组与上海光源XAFS光束线站（BL14W1）和衍射光束线站（BL14B1）合作，在钠离子储能电池新型高性能电极材料及其储能机理研究上取得了重要进展。

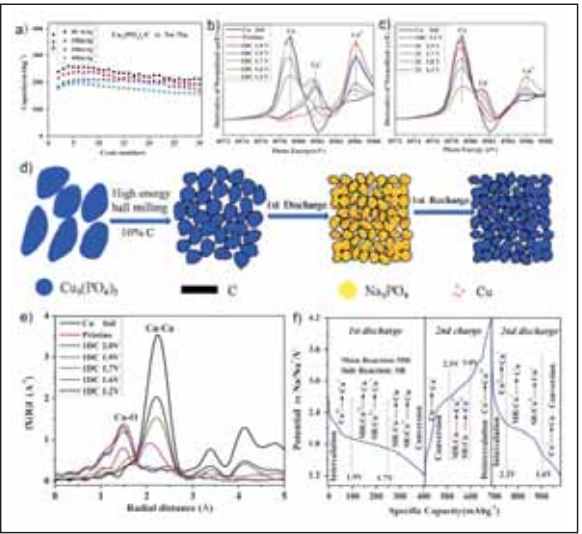
进入21世纪，全球能源与环境危机及全球气候变化问题日益严峻，给人类的可持续发展带来了多重挑战。“可再生清洁能源的利用+智能电网技术”的发展是解决以上问题的重要途径。太阳能、风能等可再生能源由于其间歇性特点，需要开发和建设配套的电能储存（储能）系统来保证发电、供电的连续性和稳定性。由于锂资源储量问题，锂离子电池在电网储能领域的规模化应用可能会受到制约。与锂离子电池相比，钠离子电池具有资源丰富、成本较低的优势，在低成本大规模储能（如可再生能源储能、智能电网削峰填谷等）领域有着巨大的应用前景。然而，目前钠离子电池技术仍不够成熟，对其储能机理的认识也远不如锂离子电池深刻；因此，高性能钠离子电池的开发需要对其新型电极中储钠机理进行深入研究。

厦门大学杨勇研究小组通过固相法合成了Cu3(PO4)2材料，将其用作钠离子电池正极材料，显示出良好电化学活性。20 mA/g电流密度下，可逆储钠容量高达290 mAh/g，同时具有较好的性能稳定性。利用X-射线吸收谱（XAS）技术结合固体核磁共振（SS-NMR）等多种先进表征手段，对高比容量聚阴离子型磷酸铜材料储钠机理进行了深入研究。研究表明，作为钠离子电池正极材料，Cu3(PO4)2充放电反应机理十分复杂，包括嵌脱反应和转化反应过程。首次放电过程中Cu3(PO4)2基本上完全转化为Na3PO4和Cu，对应于高的首次放电容量（410 mAh/g）；非常有趣的是在随后的充电过程中，Na3PO4和Cu可以被可逆的转化为Cu3(PO4)2；但是首次充电过程中对应于不可逆容量损失，仍有部分Cu不能完全转化为Cu2+；另外原位吸收谱证明：充放电过程中形成NaxCu(II)yPO4和NaxCu(I)yPO4等中间相产物。

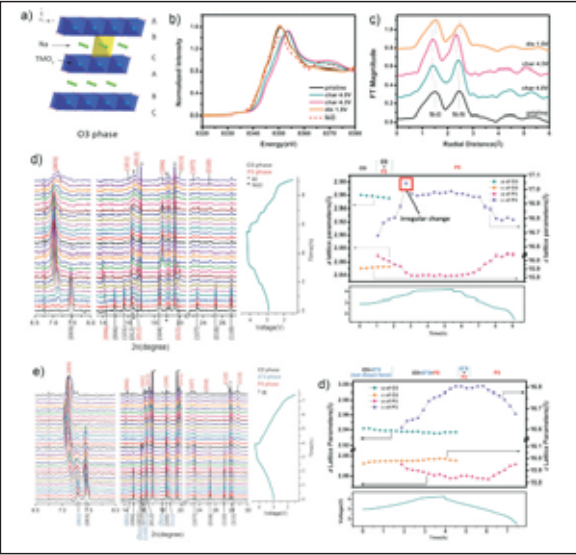
针对镍锰体系层状氧化物嵌脱钠过程中较大的结构变化导致循环容量的快速衰退的问题，该研究小组提出了Li和Mn共取代以缓冲结构相变，提高循环稳定性的解决发案。在O3型NaNi0.5Mn0.5O2材料中，通过Li和Mn部分取代Ni得到NaLi0.1Ni0.35Mn0.55O2材料，在提高材料可逆比容量的同时显著改善了材料的循环稳定性。在0.1 C电流密度、2.0-4.2 V的电压区间下，NaLi0.1Ni0.35Mn0.55O2材料的可逆比容量达到128 mAh/g；经过100个充放电循环后，容量保持率由未取代的50%提高至为85%。并利用电化学原位XRD结合XAS等技术对其改善机理进行了深入研究（图2）。结果表明，

NaNi0.5Mn0.5O2和NaLi0.1Ni0.35Mn0.55O2在首次充电过程中都会发生O3-P3的相变过程。与NaNi0.5Mn0.5O2相比，NaLi0.1Ni0.35Mn0.55O2首次充电过程中存在着O'3中间相，O'3相晶胞参数介于O3和P3之间，由于从O3-P3的相变过程经历了O'3中间相过渡，从而有效缓解了相变过程所带来的晶格畸变和结构破坏，显著提高了材料的循环稳定性。

以上研究工作得到了上海光源BL14W1和BL14B1线站研究人员的大力支持和帮助。上海光源先进的XAFS和XRD表征技术为以上研究工作的开展提供了重要的技术支撑。利用XAFS和电化学XRD，获得了材料充放电过程晶体结构与局域结构演化过程、过渡金属元素氧化态变化等详细信息，为深入剖析了材料结构-性能间构效关系及储钠机理提供了关键的实验证据。以上研究成果发表在Nano Energy 27, 420-429和J. Mater. Chem. A 4, 9054-9062（入选2016年J. Mater. Chem. A热点论文）。



高比容量磷酸铜钠离子电池正极材料a)不同电流密度下的循环性能，b)首次充电过程Cu-K边XANES一阶微分谱，c)第二圈充电过程Cu-K边XANES一阶微分谱，d)反应过程示意图，e)首次充电过程不同状态Cu-K边EXAFS（R空间）谱图，f)充放电过程电化学反应机理



a) O3相NaLi_{0.1}Ni_{0.35}Mn_{0.55}O₂晶体结构示意图, b) NaLi_{0.1}Ni_{0.35}Mn_{0.55}O₂首次充电过程Ni-K边XANES谱图, c) 首次充电过程不同状态Ni-K边EXAFS (R空间) 谱图, d) NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂和e) NaLi_{0.1}Ni_{0.35}Mn_{0.55}O₂首圈充放电过程原位XRD谱图和晶胞参数演变随钠脱嵌量变化图, 充放电电压范围: 1.5–4.3 V, 电流密度: 36 mA/g, ($\lambda = 0.6887 \text{ \AA}$)。

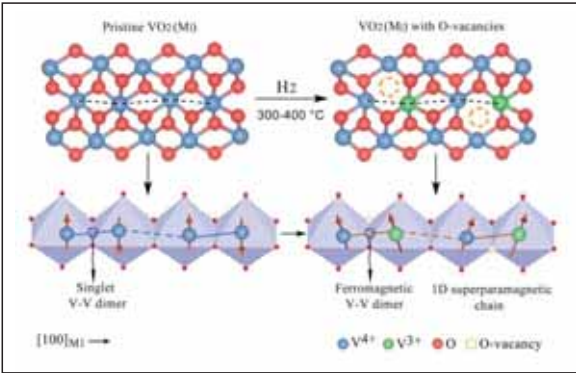
一维自旋电子器件研究

2016年7月4日, 中国科学技术大学吴长征课题组在室温负磁阻效应研究中取得了重要进展以VIP文章在《Angewandte Chemie International Edition》杂志上发表。

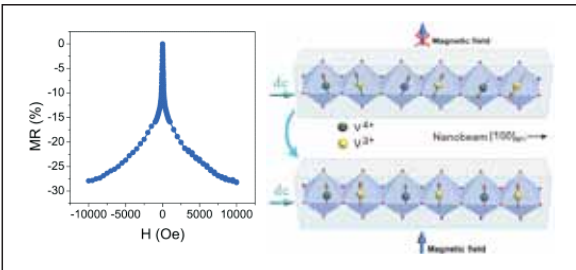
磁阻器件, 其通道材料的电阻可以受到外部磁场的控制, 是一种通过对自旋自由度的操纵实现信息处理的新型逻辑器件。考虑器件的实际应用, 其在小型化、室温、低磁场的响应操作是非常必要的。一维纳米结构材料, 由于其在空间两个维度受限, 具有很强的自旋-电荷相互作用, 有望产生灵敏的磁电响应。而3d过渡金属氧化物材料通常表现出电荷载流子与磁之间强的相互作用, 使它们具有更有效的自旋输运。因此, 一维过渡金属氧化物体系在低维自旋电子器件领域具有巨大的应用潜力。但是, 由于缺少自旋可调的一维磁有序链, 使得在一维过渡金属氧化物材料体系寻找大的磁阻效应还是一个很大的挑战。VO₂是一个经典的强关联过渡金属氧化物, 其内部由很多一维 V-V 原子链组成, 提供了一个理想的长程有序链结构调节自旋, 实现大的磁阻效应。但是, 由于其zigzag型V原子链的非磁性单线态自旋排列缘故, 基于VO₂材料的大磁电响应迄今未被实现。

针对上述挑战, 该课题组通过氢气处理的策略成功调节了VO₂纳米线一维钒钒原子链的自旋结构, 在单斜VO₂ (M1) 纳米线里实现了大的室温负磁阻效应。通过氢气氛围中加热退火引入了氧空位诱导形成铁磁耦合的V³⁺-V⁴⁺二聚体, 获得了超顺磁性一维V原子链结构。铁磁V-V二聚体间的电子自旋极化跃迁输运导致了室温下的大的低场负磁阻现象, 在0.5 T的磁场下磁阻值高达-23.9%。此外, 研究团队还观察到在金属-绝缘体相变的区间发生了一个正负磁阻转变的现象, 说明了一维电输运体系里结构、自旋和电荷间强耦合的新型输运模式。一维原子链结构有望为研究低维过渡金属氧化物系统中的磁阻效应背后的物理本源提供了一个有效的材料平台。文章发表后被学术媒体Chemistry Views以研究亮点报道。

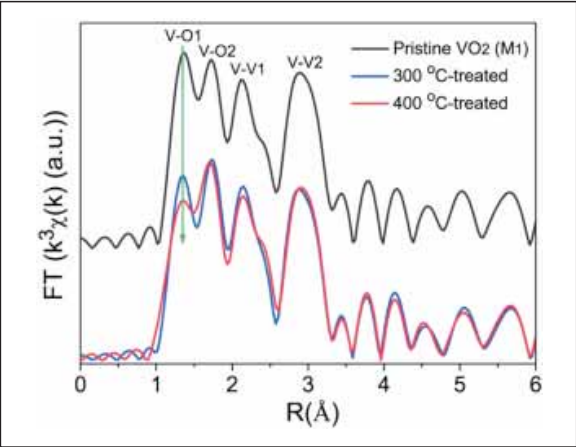
上海光源为该研究提供了重要的技术支撑, 尤其是利用EXAFS表征成功解析了氢气处理后VO₂(M₁)纳米线形成了氧空位, 但同时还保持了原来的晶体结构。课题组在BL14W1-XAFS光束线站获取了V元素K边的X射线吸收谱精细结构 (XAFS), 所得结果说明了氢气退火处理后VO₂纳米线仍然保持着单斜相的晶体结构。但是, 可以看出氢气处理后V-O1峰的强度减小了, 表明了V周围最邻近的O减少了, 进一步为氧空位的形成提供了重要的实验证据。在该工作中, BL14W1线站科技人员积极参与, 在实验和数据处理两个方面提供了专业的技术支持, 为成果的发表做出了积极贡献。该研究成果发表在Angew. Chem. Int. Ed. 55, 8018-8022。



氢气退火处理在VO₂纳米线里诱导一维超顺磁链结构



氢气退火处理在VO₂纳米线室温负磁阻效应和机理



氢气退火处理的VO₂纳米线的EXAFS表征

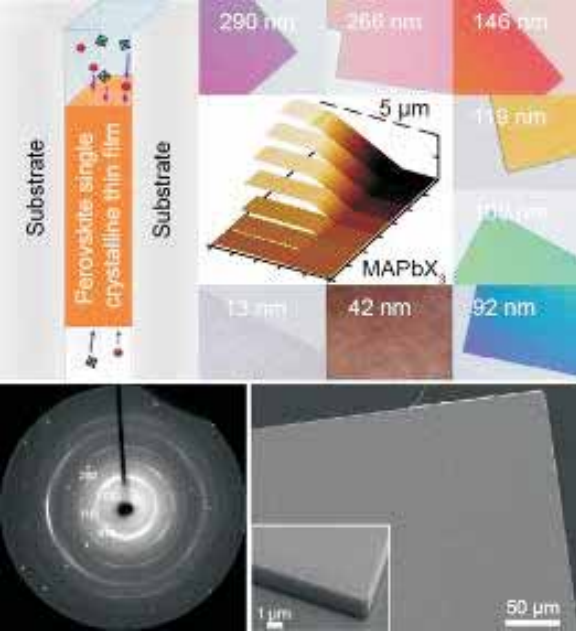
有机无机杂化钙钛矿单晶薄膜

2016年11月27日, 中国科学院化学研究所万立骏院士和胡劲松研究员课题组在《Journal of the American Chemical Society》在线发表题为《空间限域法原位生长厚度可调的有机无机杂化钙钛矿单晶薄膜》(General Space-Confined On-Substrate Fabrication of Thickness-Adjustable Hybrid Perovskite Single-Crystalline Thin Films)的论文, 报道了一种利用空间限域作用在基底上原位制备大面积高质量的有机无机杂化MAPbX₃ (X=Cl, Br and I)钙钛矿单晶薄膜的溶液法。

太阳能作为一种“取之不尽、用之不竭”的新型清洁能源在人类未来的能源结构中占据着举足轻重的地位, 而直接将光能转换为电能的太阳能电池则是我们利用太阳能的有效手段。近年来有机无机杂化MAPbX₃ (X=Cl, Br and I)钙钛矿材料由于其卓越的光电性能而受到广泛关注, 基于此类材料的薄膜太阳能电池短短几年间在效率上频频突破, 由2009年的不到4%迅速提升到了22.1%。除此之外, 钙钛矿材料在激光, 发光二极管, 光电传感器方面也有很大的应用前景。到目前为止, 通过各种工艺方法制备的钙钛矿太阳能电池光吸收层大多是多晶薄膜, 而多晶薄膜不可避免的会有大量的晶粒边界和表面缺陷导致载流子迁移率、寿命和扩散长度等重要参数下降。上述钙钛矿材料的单晶已被证明具有相比于多晶薄膜更低的缺陷态密度、更高的载流子迁移率和更长的载流子复合寿命等优势, 但是由于材料本身具有较高的光吸收系数, 常规方法制备的钙钛矿单晶厚度远远超过最优吸光厚度会导致载流子复合概率增加, 不适合用于直接制备太阳能电池等器件。

为了寻找解决方案, 中国科学院化学研究所胡劲松研究员和万立骏院士课题组发展了一种利用空间限域作用制备大面积高质量的有机无机杂化MAPbX₃ (X=Cl, Br and I)钙钛矿单晶薄膜的溶液法。该方法制备的单晶薄膜表面平整光滑无晶粒结构, 具有较高的晶体质量, 并且因为单晶薄膜的表面缺陷相比于多晶薄膜大大降低, 所以薄膜的空气稳定性也有极大提高。单晶薄膜厚度在几十纳米到几微米范围内可调, 同时对基底无选择性, 可在柔性基底及表面粗糙度较高的材料等多种基底上原位生长, 适宜于柔性器件等各种器件的制备, 而且单晶薄膜与基底接触良好。

此外, 利用上海光源硬X射线微聚焦光束线站 (BL15U1) 的晶体衍射进一步证明了该方法制备的单晶薄膜具有很高的晶体质量和与体相单晶相似的光电性能, 为进一步制备和研究钙钛矿单晶太阳能电池及其他单晶器件开辟了新的途径。该研究成果发表在Journal of the American Chemical Society 138, 16196-16199。



空间限域法制备不同厚度大面积钙钛矿单晶薄膜

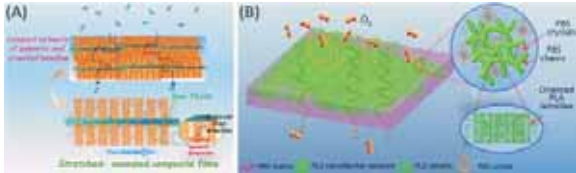
环保可降解聚合物的加工改性

随着可持续发展观念的深入, 食品药品包装等领域的关注焦点已经从传统的石油基塑料转向了环保可降解聚合物上, 聚乳酸 (PLA), 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT), 聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 等可降解聚合物凭借其良好的性能和可加工性近年来受到了广泛关注。但其气体阻隔性能并不能满足包装领域的要求; 同时力学强度不足也

同样限制了其在更大领域的应用。因此，需要找到一种可行的加工改性方法，使得其在气体阻隔和力学性能两个方面达到平衡。

实际上，聚合物气体阻隔性能和分子链的排列有很大关系，一般认为，结晶区由于分子链排列密集，气体分子难以透过；分子链取向可以通过减少有效自由体积减少气体分子的溶解和渗透。对于半结晶的可降解聚合物来说，结晶区的分子链堆砌密集，气体分子一般难以透过，因此优异的气体阻隔性能可以通过调节其结晶的形态来实现。但是，对于普通的球晶来说，无规和松散排列的片晶形态难以使得气体阻隔难以提高。文献报道，气阻隔性能主要与分子链间的自由体积有关，气体渗透系数的降低往往来自于聚合物体系内自由体积的大幅度减少。而分子链的取向可以使得其链间自由体积有效减少。因此，上述结论提供了一个全新的思路，可以通过取向来调控聚乳酸的晶体形态和结晶度来调控其分子链的堆砌状态，使其自由体积减少，进而有效降低气体分子的扩散和渗透。

四川大学李忠明教授带领的聚合物高性能化加工与装备课题组采用“受限口模热拉伸-淬冷-二次热处理”的方法对PLA/PBAT体系和PBS/PLA的结构与性能关系进行了系统的研究。并在上海光源的硬X射线微聚焦及应用光束线站（BL15U1）和X射线小角散射光束线站（BL16B1）对其复合体系的一系列结构进行了系统地表征，发现分散相PBAT原位形成纳米纤维，这种现象归因于两相之间极小的界面张力和部分相容性的存在。同时在这个过程中，纳纤和流动场诱导形成和排核在二次热处理的过程中会进一步生长，形成互穿的取向晶体网络。通过力学拉伸测试和氧气渗透测试，课题组发现通过合理的两相配比，氧气渗透系数会下降一个数量级，力学强度增加将近40MPa，同时断裂伸长率大幅度提高。这充分说明了这种取向晶体网络和纳纤互穿结构的优越性。另外对于PBS/PLA体系，课题组采用反相的加工手段，利用强拉伸流动场使得分散相PLA原位形成纤维相，其次利用两相之间的熔点差，合理选取中间温度进行二次模压，使得基体相可以重新塑化成均匀体系，但是分散相的取向纤维形态可以保留下来充当阻隔单元。通过测试发现，得到的复合薄膜气体阻隔性能大幅度下降，而且力学性能，尤其是屈服强度明显得到改善，这种独特的含大量取向晶体的纳米纤维网络可以有效地提高复合薄膜的气体阻隔和力学性能。相关工作发表在ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4, 2887-2897; ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 8096-8109。



图(A)为PLA/PBAT体系的取向晶体网络气体阻隔原理示意图；(B)为含有大量取向晶体的原位纳米纤维网络复合结构气体阻隔原理示意图；

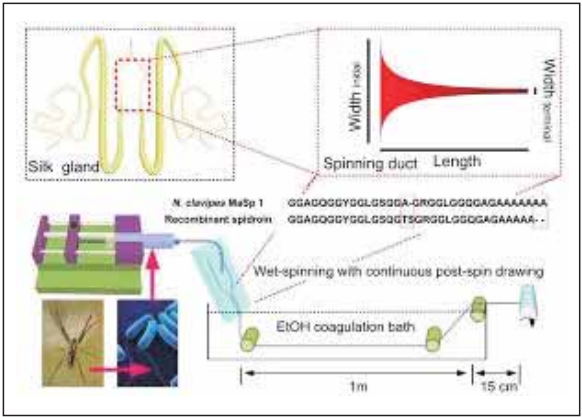
高性能人造动物丝的仿生制备

2016年11月，东华大学张耀鹏、邵惠丽教授领衔的生物材料成型与加工课题组在《Scientific Reports》发表题为《利用重组蜘蛛丝蛋白水溶液微流体芯片纺丝制备重组蜘蛛丝蛋白纤维》（Recombinant spider silk from aqueous solutions via a bio-inspired microfluidic chip）的研究论文，报道了一种利用仿生微芯片制备高性能人造蜘蛛丝的新方法。

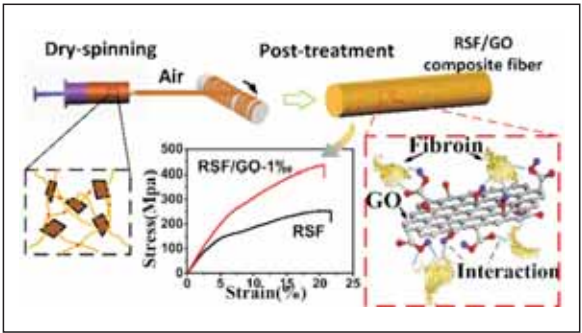
蜘蛛网是所有飞虫的噩梦，一旦闯入，休想逃脱。这主要是因为超细、超轻的蜘蛛牵引丝的强度和韧性比钢还要高，其韧性更是远超制备防弹衣的凯夫拉纤维等高性能纤维。由于蜘蛛相互捕食，无法大规模人工养殖，因而人造蜘蛛丝的研究受到广泛关注。东华大学张耀鹏教授团队与上海交通大学生命科学技术学院的夏小霞教授团队合作，通过基因工程技术，利用大肠杆菌重组表达出具有天然蜘蛛丝蛋白序列的重组蜘蛛丝蛋白。在此基础上，研究团队从水溶性纺丝液制备、纺丝芯片设计，以及纤维的空气段牵伸工艺设计等方面系统仿生天然蜘蛛丝的形成过程，利用上海光源硬X射线微聚焦及应用光束线站（BL15U1）成功解析了重组蜘蛛丝蛋白纤维的聚集态结构，阐明了其力学性能和结构之间的关系。该研究从蜘蛛丝蛋白分子的组成和纺丝过程两方面着手，用环保仿生的方法构建重组蜘蛛丝蛋白纤维的多级结构，制备了最大断裂强度和断裂伸长率分别为510 MPa和15%的人造蜘蛛丝，采用较小分子量蛋白构筑了强韧人造蜘蛛丝。这种纤维在生物医学、军事、光学等领域有潜在的应用前景。该研究成果发表在Sci. Rep. 2016, 6, 36473。

在此之前，张耀鹏教授团队还以家蚕丝素蛋白为原料，以氧化石墨烯二维纳米材料作为增强剂，对两者的混合水溶液进行仿生纺丝，制备了力学性能优异的氧化石墨烯增强蚕丝。众所周知，蜘蛛和蚕的纺丝是一种以水为溶剂，常温常压下进行的干法纺丝。相比其它纺丝工艺，该团队发明的毛细管仿生纺丝方法更接近于蜘蛛和蚕的干法纺丝工艺，利用该方法得到的纤维其力学性能已能达到、甚至超过天然蚕丝。利用上海光源硬X射线微聚焦及应用光束线站

（BL15U1）和X射线小角散射光束线站（BL16B1）成功解析了人造动物丝和纺丝液的聚集结构，阐明了杂化纤维力学性能和结构之间的关系。所制备的氧化石墨烯增强蚕丝生物相容性良好，未来有望应用于组织修复和再生材料、储能和传感材料以及生物电子器件材料等。该研究成果不仅对高性能人造动物丝的制备有指导意义，还对其它合成纤维的高性能化有一定的借鉴意义。该工作以《利用再生丝素蛋白/氧化石墨烯水溶液干法纺丝制备杂化蚕丝纤维》（Hybrid silk fibers dry-spun from regenerated silk fibroin/graphene oxide aqueous solutions）为题，该研究成果发表在《美国化学会应用材料与界面》（ACS Appl. Mater. Inter. 8, 3349-3358）。



模仿生物腺体制备的重组蜘蛛丝纺丝芯片及纺丝过程



丝素蛋白/氧化石墨烯杂化纤维的制备

钽基熔盐堆用合金结构材料在熔盐堆环境下的腐蚀机制方面的研究

中国科学院上海应用物理研究所先进核能创新研究院李志军研究员团队，与上海光源XAFS光束线站（BL14W1）及软X射线谱学显微光束线站（BL08U1-A）合作，研究报道了熔盐堆用Hastelloy N合金在有杂质元素的高温熔盐腐蚀下的

腐蚀损伤行为，为合金材料的熔盐腐蚀机理提供了理论依据，进而为合金材料在熔盐堆环境中的腐蚀防护奠定了理论基础。相关研究成果以“The high-temperature corrosion of Hastelloy N alloy (UNS N10003) in molten fluoride salts analysed by STXM, XAS, XRD, SEM, EPMA, TEM/EDS”和“Local structure study of tellurium corrosion of nickel alloy by X-ray absorption spectroscopy”为题，连续发表于国际材料腐蚀顶级期刊《Corrosion Science》上。

熔盐堆是第四代反应堆系统的重要堆型之一，具有固有安全性高、灵活的燃料循环特性、可采用布雷顿循环，发电效率高达45%~50%，可应用于大规模制氢等先进能源产业。但是熔盐堆的冷却剂氟化盐中不可避免的会含有杂质，会加速合金结构材料在熔盐环境下的腐蚀失效。其中主要杂质为溶解于氟化盐中的金属离子以及裂变产物Te，目前对于这些杂质元素与合金的交互作用机制尚不清楚。研究团队报道了在高温FLiNaK熔盐中铁离子以及Te蒸汽与熔盐堆用Hastelloy N合金间的反应过程及作用机制，研究成果极大地促进了对于熔盐堆环境对合金材料腐蚀行为的认识，对于熔盐堆用合金材料的优化及腐蚀防护技术等方面具有重要科学与工程意义。

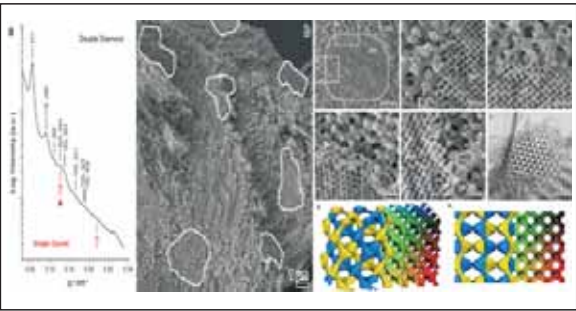
该研究团队成员叶祥照等人在研究过程中与上海光源BL08U1A线站和14W线站紧密合作，（1）利用同步辐射扫描透射X射线成像（STXM）与X射线近边吸收精细能谱（XANES）方法对被含有高浓度铁离子的850℃高温FLiNaK熔盐腐蚀400小时后的Hastelloy N合金的腐蚀层进行了元素含量以及化学价态的分析，阐明了熔盐中的二价铁离子与合金中铬元素的腐蚀反应过程，获取了合金中Cr、Fe等元素在熔盐环境下的腐蚀扩散速率，并且从纳米尺度首次揭示了基体以及碳化物中Cr、Mo的扩散流失路径，这得益于STXM方法对于元素含量和化学价的高精度表征，这是通过常规TEM+EDS方法无法得到的结论。（2）利用同步辐射X射线扩展边吸收谱方法（EXAFS）和第一性原理计算（DFT）方法首次对被Te扩散腐蚀的镍基合金进行研究，发现了Te在Ni基体中呈现出随机分布的配位规律，没有出现明显的团簇结构，这是由于在高温下两个Te原子之间的吸引键很弱，在高温环境中极易被打破，Te扩散至晶内和晶界处形成Ni-Te固溶体。该研究成果发表在Corrosion Science 106, 249-259、108, 169-172）。

三重周期极小曲面结构——从双套Diamond结构到单套Gyroid结构研究

三重周期极小曲面结构广泛存在于生物体及自组装体系中，其中，单套Gyroid结构凭借着其独特的几何构型，内在的手性以及与之相关的独特光学活性而备受人们的关注。然而迄今为止，与Gyroid结构相关的理论及实验研究硕果累累，但针对于单套Gyroid结构自身的形成，这种结构与其他热力学稳定的双套结构之间的关系的理解仍然浅尝辄止。

上海交通大学车顺爱教授课题组在上海光源X射线小角散射光束线站（BL16B1）的支持下，在Chem. Mater.杂志上发表了题为“Interconversion of Triply Periodic Constant Mean Curvature Surface Structures: From Double Diamond to Single Gyroid”的论文。

通过以双亲性的ABC三嵌段共聚物为模板，在四氢呋喃和水的混合溶剂体系中，通过挥发自组装（EISA）方法得到了大孔的二氧化硅无机材料。并利用电子显微技术对单套Gyroid结构和双套Diamond结构之间的相互转化进行了观察及分析，发现上述两种结构通过各自结构单元的重新调节，采用“肩并肩”的外延式的生长方式进行生长。并且，在这种外延式的受限生长中，整个体系中形成了一种新型的交替式单套Gyroid结构，其中亲水性的嵌段（PEO）和硅源以及四氢呋喃溶剂形成了两套化学性质各异，相互交叉并具有相反手性的单套Gyroid结构。通过小角X射线数据可以确定，焙烧过二氧化硅材料的最终结构为I4₁/amd（No.141）空间群立方晶系的偏移双套Diamond（SDD）结构。其晶胞参数沿a轴方向为140nm，沿c轴方向为198nm，即cSDD = 198 nm $\approx \sqrt{2}a_{SDD}$ 。该成果发表后，作为首次在化学合成结构体系中，对单套Gyroid结构和双套Diamond结构的本身及两者的相互转换关系有了全新的理解。该研究成果发表在Chem. Mater. 28, 3691-3702。

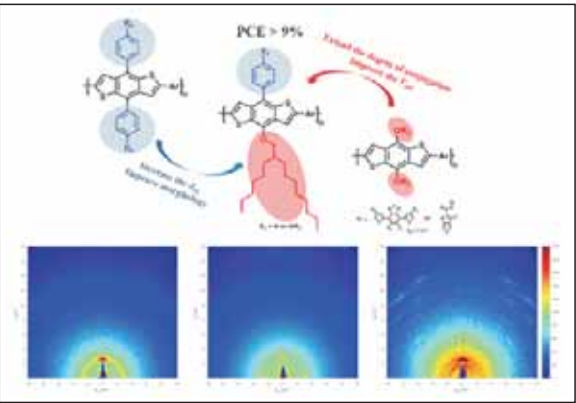


左图：拥有双套Diamond结构与单套Gyroid结构共生结构的二氧化硅材料的小角X射线表征及整体扫描电镜结果；右图：关于两种结构共生关系的扫描电镜、透射电镜以及表明二者共生关系的模拟结果。

在高效聚合物电池材料方面取得系列进展

聚合物太阳能电池因其质轻，材料结构易于“裁剪”和能够实现“卷对卷”印刷制备大面积低成本柔性器件而备受国内外科学界和产业界的关注，是重要的前沿研究领域。近年来，器件的光-电转换效率不断攀升，主要得益于光活性层材料的设计和开发。但聚合物太阳能电池技术的产业化进程的核心瓶颈问题是如何制备高性能高稳定性的聚合物薄膜。

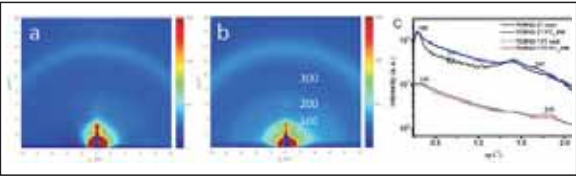
同步辐射掠入射X射线散射是研究有机/无机薄膜材料微观结构的重要方法。中科院青岛能源所阳仁强课题组在上海光源X射线小角散射光束线站（BL16B1），应用掠入射散射技术系统地开展了侧链调控对聚合电池性能的影响机制。获得了电池器件的微观结果形貌，特别是有关活性层结晶特性的清晰图片，有力解释了材料光伏性能提高的内在机理。一是基于苯并二噻吩（BDT）的给体-富勒烯受体的作用机制，开发了不对称BDT聚合物体系，通过引入不同的侧链基团，在保证材料低HOMO能级的情况下，研究发现此类设计的体系更有效的增强分子链间的堆积，加快载流子的迁移，因此，相应器件的开路电压和短路电流以及填充因子实现了大幅度提高。在主链不变的情况下，不对称BDT的材料实现了效率的进一步提升，获得了同类体系中的最高光电转换效率。相关成果发表于Adv. Mater.（2016, 28, 8490–8498）。更为重要的是该不对称设计理念具有较好的普适性，为进一步开发新型高效的聚合物给体材料提供了新思路。二是通过研究二维BDT侧链苯环F原子的位置取代，和上海应用物理研究所的杨春明副研究员合作，发现对侧链的精细调控能大幅改善薄膜的聚集状态，从而有效的提高了器件的光伏性能(J. Mater. Chem. A2016, 4, 10212)。



不对称BDT聚合物体系的二维GIWAXS图

此外，在设计合成宽带隙材料方面也取得了重要进展。一般认为吸收边小于600nm，或带隙超过2.0 eV的材料为宽带系材料，其在叠层或者多元有机太阳能电池中起着至关重要的作用，而目前有机宽带系材料种类稀少，其中具有高效

率的更是凤毛麟角。针对此现象，阳仁强课题组和万晓波课题组通过采用异构化的方法，将异靛蓝分子转化为一种全新的共轭结构：二苯并萘啶二酮（DBND）。该分子具有弱的拉电子效应、很高的取向性和结晶性。基于此单体，我们合成了一类新型D-A型聚合物材料，具有非常宽的带系（>2.2 eV），然而罕见的是，其光电转换效率却创纪录的达到6.32%，远高于同等带隙的材料。该类材料以其独特的光学吸收以及优异的性能，有望取代P3HT制备高性能的有机叠层或者多元太阳能电池，相关结果发表在Chem. Mater.（2016, 28, 6196-6206）上。



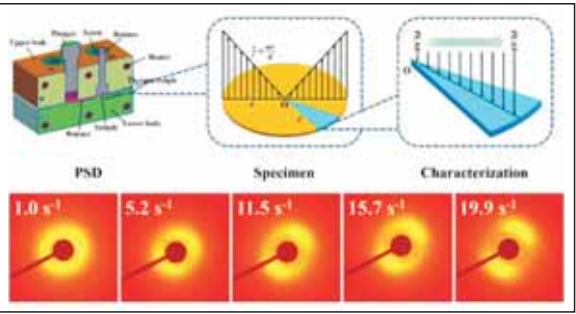
新型有机太阳能电池宽带隙材料GIWAXS结果

环境友好高分子加工研究

高分子材料加工是高分子材料工业链不可或缺的重要环节，高分子材料只有通过加工才能获得有使用价值的制品。伴随高分子化学，高分子物理的不断发展，高分子加工的发展趋势逐渐从对常规加工的“形态控制”过渡到特殊结构的“加工定构”技术（structuring process）。“加工定构”技术提出了以生成特定微观结构为目的，通过非常规加工强外场（强流动场、高压电场、复合外场等），使高分子在结构形态及含量与空间分布上发生强烈变化，有目的地获得具有特殊性能的高分子制品，从高分子加工领域提出高分子材料高性能化新思路。

四川大学李忠明课题组在上海光源X射线小角散射光束线站（BL16B1）的支持下，近期在高分领域顶级期刊Macromolecules上发表了题为“Dominant β -Form of Poly(L-lactic acid) Obtained Directly from Melt under Shear and Pressure Fields”的论文。为了通过控制加工条件获得高性能高分子制品，他们利用自制的压力-剪切设备（PSD）探究了环境友好高分子材料聚乳酸（PLA）在压力场与流动场作用下的结晶行为。结果表明在一定结晶条件下（100 MPa，160 °C），施加较大流动场可以从聚乳酸熔体直接获得大量具有一定取向程度的 β 晶，相关报道显示 β 晶可以有效改善聚乳酸韧性。小角X射线研究表明，在该结晶条件下（100 Mpa，160 °C），当剪切速率较小时（<11.5 s⁻¹），二维小角图表现为各项同性的散射弧，此时PLA β 晶含量较少；当剪切速率增大时（ ≥ 11.5 s⁻¹），二维小角图开始

展现取向结构信号，此时PLA β 晶含量开始增加。此结果与宽角X射线结果对应。此研究结果有助于理解结晶条件和晶体结构的关系，从而为实际加工中通过调控晶体结构而获得高性能的PLA制品提供理论指导。该研究成果发表在MACROMOLECULES 49, 3826-3837。



上图：分别为自制的PSD设备结构示意图；样品的形状图以及样品的表征示意图

下图：不同剪切速率处（不同径向位置处）小角X射线表征结果，证明了PLA晶体结构随剪切速率的变化情况。

同步辐射X-射线成像技术助力金属电沉积界面原位研究

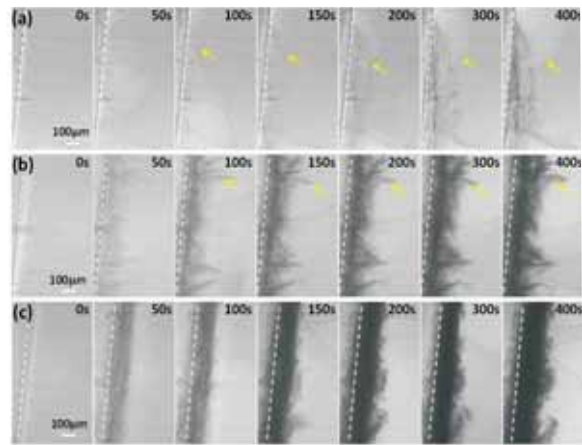
金属电沉积是金属回收、防腐镀层及可充电能源等应用中的重要过程。然而，镍、锌等金属在电沉积过程中极易形成枝晶等形貌，极大地影响产品的性能。在实际应用过程中，虽然可采用加入有机添加剂改善金属的沉积过程及产品质量，但至今对金属电沉积的微观过程及添加剂的作用规律仍缺乏认识。虽然一些研究者采用原子力显微镜或扫描电镜等方法离线研究了沉积物的形貌，但离线分析方法难以如实反映电极界面的反应过程。

随着同步辐射光源的飞速发展，X-射线成像具有高的时间分辨和空间分辨、空间相干性好，可调谐等优点，基于同步辐射X-射线的成像技术正广泛应用于生物、医学、能源和环境等科学研究领域。在金属电沉积过程中，由于电极/电解液存在明显的密度差，而且电极过程产生的沉积物和气体与电解液也存在明显的相位衬度，为利用X-射线成像技术原位研究电沉积过程界面演变为并解决金属电解过程的相关难题提供了可能。

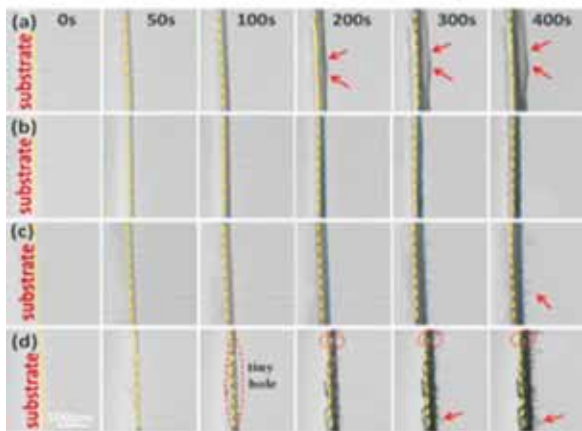
在国家自然科学基金重点项目、国家973项目的共同资助下，中南大学胡久刚博士与上海光源X射线成像及生物医学应用光束线站（BL13W1）合作，围绕氨配位冶金处理非传统矿物资源过程中的关键问题，利用同步辐射X-射线成像平台，积极开展氨性溶液体系镍、锌金属电沉积过程的界面原位研究，获得了不同溶液条件下金属电沉积过程固液界面

的实时动态相衬成像图；通过分析金属沉积物的演变规律，并结合电化学方法及X-射线吸收光谱等分析手段，揭示了电解液中被还原物种的内配位层组分及沉积电位对镍、锌沉积物界面演变的影响规律，发现含有水和氨分子混合配位层的溶液组分还原生成更致密的沉积物，为调节溶液组分控制沉积物质量提供了理论基础；同时，以咪唑型离子液体作为添加剂，进一步改善氨性溶液体系锌沉积物的质量，通过X-射线动态成像阐明了离子液体添加剂的阴离子结构影响锌沉积物的作用机制，发现与锌难配位的阴离子能更好地抑制锌枝晶的形成与生长，研究结果对推动新型电解体系在金属资源回收、可充电电源等领域的广泛应用提供重要支撑。

该研究成果发表在ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 32031-32040和Electrochim.Acta 210, 812-820。



镍在pH=10条件下的同步辐射原位实时形貌演变：(a) -1.2V，(b) -1.4V，(c) -1.6V

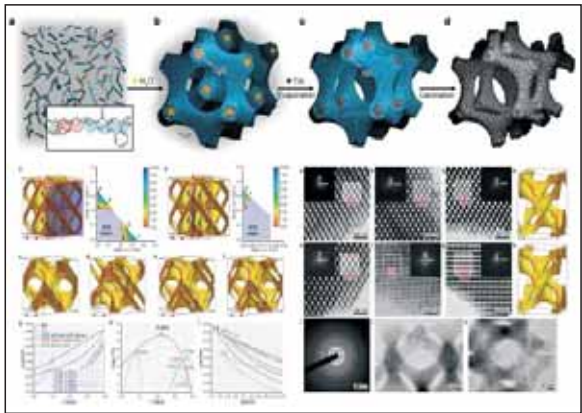


锌在-1.45V电位下不同添加剂时的实时沉积形貌演变：(a) EMI-Cl; (b) EMI-PF6; (c) EMI-TFSA; (d) EMI-DCA

一种具有错位位移的双套Diamond二氧化钛框架结构的研究

光子晶体可以通过线性和非线性机制从而实现对光线传播的可控，因此，其在超材料领域一直是人们的研究热点。而生物类单套三重周期极小曲面结构，凭借着其所拥有的巨大全带隙，成为光子晶体众多候选者中的佼佼者。尽管如此，局限于这些相关结构的化学组成过于单一且能否通过热力学稳定的双套结构的自组装体系来演化出新的结构始终充满了挑战。

上海交通大学车顺爱教授课题组在上海光源X射线小角散射光束线站 (BL16B1) 的支持下，近期在Angew. Chem. Int. Ed.杂志上发表了题为“A Shifted Double-Diamond Titania Scaffold”的论文。通过以双亲性两嵌段高分子聚合物为模板，钛源及四氢呋喃、水的混合溶液中，以反向核-壳结构的微相分离-模板机理，合成了一种双套结构，单套间偏移0.332c且介电常数对比值为6.25，理论上最大带隙7.71% (实际带隙2.05-3.78%)的错位偏移双套Diamond框架结构。通过小角X射线数据分析可以确定，在双套Diamond结构中，新生成的单套结构 (new) 沿着原始单套结构 (cub) 的c轴呈45°旋转，且两者晶胞参数关系为 $a_{new}=b_{new}=\sqrt{2}/2c_{cub}$; $c_{new}=c_{cub}$ 该成果实现了，利用高分子嵌段聚合物和无机源首次合成出拥有三重周期极小曲面结构的全带隙无机物。这对今后光子晶体，新材料、下一代光学材料、信息处理及能源材料的研究都提供了基础。该研究成果发表在Angew. Chem. Int. Ed. (2016年Online) 56, 2017, 806-811。



上图：合成双套Diamond结构 (SDD) 二氧化钛材料的过程；

下图左侧：拥有不同错位位移角度的SDD结构所呈现出的全带隙变化；下图右侧：SDD结构二氧化钛材料的透射电镜、衍射结果及相关结构的三维重构。

生物医学

纳米载体协助药物渗透肿瘤内部的病理屏障及可视化检测方面取得新进展

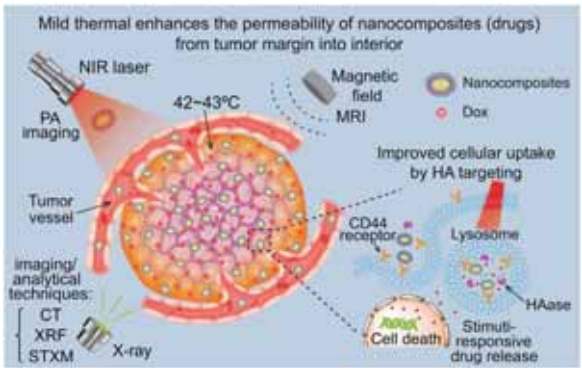
化疗是癌症治疗最常用手段之一；但在临床治疗中，化疗效果并不理想。主要原因之一是化疗药物 (包括纳米载药系统) 难以突破肿瘤内部病理屏障，导致在肿瘤内蓄积和分布有限、化疗疗效低。针对这一问题，国家纳米科学中心陈春英课题组、赵宇亮课题组的研究人员合成了一种复合纳米载体，其核心为金纳米棒、外壳为二氧化硅；壳层载带化疗药物与造影剂柠檬酸钆，在外层修饰靶向肿瘤细胞的透明质酸分子。借助于上海光源同步辐射X射线荧光 (SR-XRF) 的高灵敏元素成像、软X射线扫描透射成像 (STXM) 高分辨单细胞成像，发现在低功率近红外激光照射下，金-钆复合纳米载体能产生温和热刺激，实现纳米载体在肿瘤组织内部的病理学渗透和滞留 (Enhanced Pathological Permeability and Retention, EPPR) 效应，有助于药物渗透并蓄积于肿瘤，显著提高化疗疗效。相关工作以封面文章 (Gd-Hybridized Plasmonic Au-Nanocomposites Enhanced Tumor-Interior Drug Permeability in Multimodal Imaging-Guided Therapy) 发表于材料科学权威期刊Advanced Materials上。

研究发现，该复合纳米载体既能载带大量化疗药物及钆造影剂，又能实现良好的核磁成像效果。成像方面，其弛豫率r1比商用造影剂Gd-DTPA提高了3.6倍，具有更好的T1成像效果。经尾静脉注射到小鼠体内后，计算机断层扫描 (CT) 和核磁共振成像 (MRI)，可清晰地观察到在肿瘤内部纳米载体蓄积、位置、轮廓及血管。治疗方面，经低功率近红外激光照射后，载体具有光热转换性能，产生局域、温和热效应 (42-43℃)，从而增强载药材料对肿瘤内部的病理屏障的渗透及其在肿瘤内部蓄积。此外，载体表面经透明质酸修饰，能实现载药材料对三阴性乳腺癌的靶向性，也显著提高癌细胞对药物载体的摄入能力。在体内，纳米载体表面的透明质酸可被肿瘤微环境和肿瘤细胞溶酶体中透明质酸酶降解，产生了酶响应的药物释放行为。由于该载药材料在肿瘤组织内部的渗透性明显提高，并且能在肿瘤位点特异性释放药物，因此，该载药显示出更好的化疗疗效、并显著降低药物毒副作用。

上海光源同步辐射先进成像技术实现了肿瘤、细胞等生物样品中纳米载体的高灵敏、高分辨成像，为纳米载体的光热效应增强药物在肿瘤内渗透提供了关键证据。其中，SR-XRF作为一种高灵敏、元素特异的分析技术，可以对整个肿瘤组织二维切面进行原位、半定量、多元素成像。通过高灵

敏的成像观察到在有、无激光照射的情况下，肿瘤组织中Au、Gd元素的含量与分布变化，发现在肿瘤组织内部Au和Gd有很好的共定位；经激光照射显著提高了载药材料在肿瘤组织内部的病理学渗透和滞留：从肿瘤内部 (4.8 mm) 到边缘 (0 mm)，载药材料的蓄积量提高到2.8~3.9倍。同时，他们借助于SR-STXM的高分辨成像本领，观察到肿瘤细胞识别和摄入纳米载体的行为。STXM能实现Gd元素的高分辨成像 (30 nm)，清晰揭示透明质酸修饰的纳米载体，能靶向肿瘤细胞，并显著增加细胞内药物蓄积量。通过在不同时间点观察纳米载体与细胞作用，发现处理细胞30 min，纳米载体主要分布在细胞膜；3 h后，大量载体在细胞膜上或进入细胞；12 h载体主要集中在细胞核周围。两种成像方法，为研究纳米载体突破肿瘤的病理屏障提供了非常重要与直接的证据，同时拓展了同步辐射先进成像方法在纳米生物医学领域的应用。

该工作通过理性设计金-钆复合纳米载体结构，为获得高疗效、高灵敏、多模态成像指导的同步治疗，提供了新的思路。该研究成果发表在Advanced Materials 28, 8950-8958。



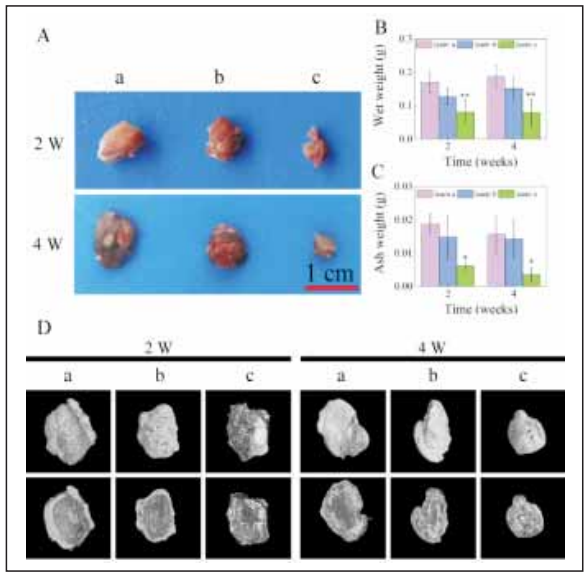
在癌症治疗的多模式引导的成像过程中钆杂化的等离激元金纳米复合物增强内部肿瘤渗透性示意图

骨形态发生蛋白活性及多级结构支架成骨性能研究

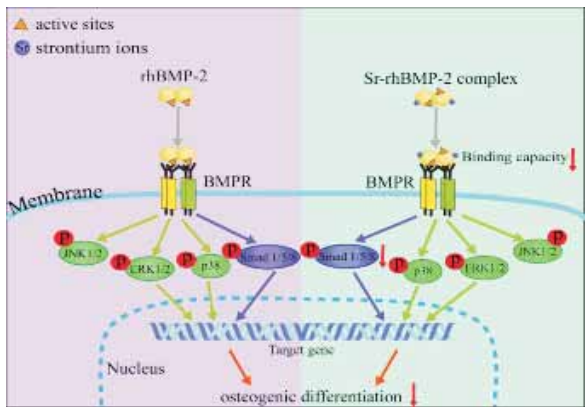
骨组织缺损与损伤已成为影响人们健康和生活的一种重要疾病，实现其损伤部位的修复与重建是现代医学力求解决的重大难题。目前临床用骨修复材料普遍存在着生物活性低、骨再生速度慢、修复效果差等突出问题。为此，华东理工大学刘昌胜课题组以高活性骨修复材料的设计构建为目标，在X射线成像及生物医学应用光束线站 (BL13W1) 开展了一系列研究工作。相关研究成果发表在Acta Biomaterialia 33, 290-300和Acta Biomaterialia 32, 309-323上。

游离镧离子对骨形态发生蛋白结构和活性影响

在最近的研究中发现Sr离子具有促进成骨的作用，因此在负载BMP-2过程中，掺入Sr离子的生物活性支架被广泛使用。但是基体材料中溶出的Sr离子与BMP-2之间的相互作用尚未明确。本课题组在国家自然科学基金重点项目等项目的资助下，开展Sr离子对rhBMP-2活性的影响及其相关作用机理的研究。体内外研究结果均表明：游离镧离子对BMP-2的成骨活性有抑制作用；进一步研究发现可能是由于镧离子与rhBMP-2结合形成Sr-rhBMP-2的络合物并促进了蛋白的β折叠，这种蛋白结构变化使rhBMP-2中色氨酸和缬氨酸残基内埋，而蛋白与其受体结合的活性位点与色氨酸、缬氨酸残基位置较近，因此可以假设这种结构变化可使蛋白的活性位点内埋，降低蛋白与细胞表面受体结合的效率，从而阻碍了胞内Smad信号通道的传导，最终有效抑制BMP-2成骨活性。



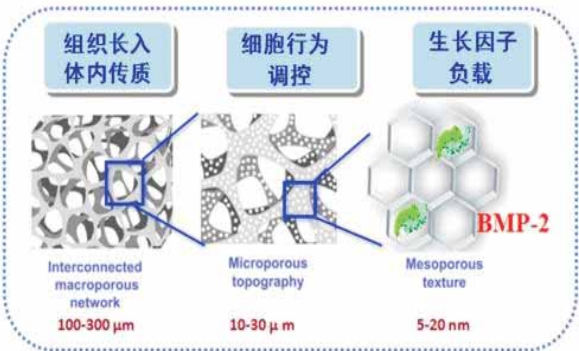
不同浓度镧离子作用下rhBMP-2诱导的小鼠体内异位成骨照片



镧离子对rhBMP-2结构以及活性影响的示意图

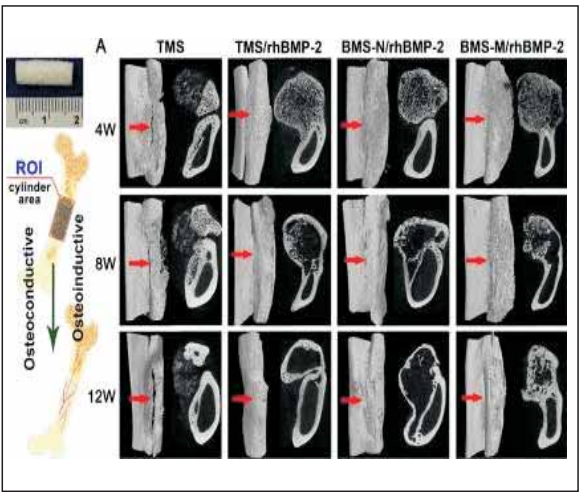
“大孔/微孔/介孔”三级结构生物活性玻璃支架固载rhBMP-2的体内成骨研究

模拟天然骨组织的结构，设计制备了具有优良力学强度的大孔-微孔-介孔骨组织修复材料，进一步装载骨形态发生蛋白-2（rhBMP-2）。据此，满足骨组织再生过程中细胞快速响应、组织长入和营养输送的需要，实现骨组织的高质快速再生。



多级微纳结构与生长因子协同促进骨组织再生材料的设计

为探索多级结构支架固载生长因子的体内成骨规律，对兔桡骨原位缺损进行了修复，结果表明三级结构复合rhBMP-2能够明显加速新骨的生成和损伤部位的缺损愈合，在快速成骨的同时，材料逐渐被机体降解吸收，并最终完全被新生骨组织替代(图4)。本研究表明，多级结构具有促进骨组织快速修复的能力，纳米级介孔为生长因子的高活性装载提供了空间，保证了支架的骨诱导活性；微米尺度表/界面为细胞的快速粘附和材料与骨组织之间的有效整合提供了理想的微环境，提高了缺损部位的修复质量；高连通大孔网络结构为组织、血管的长入和营养物质的传输提供了基本保障。



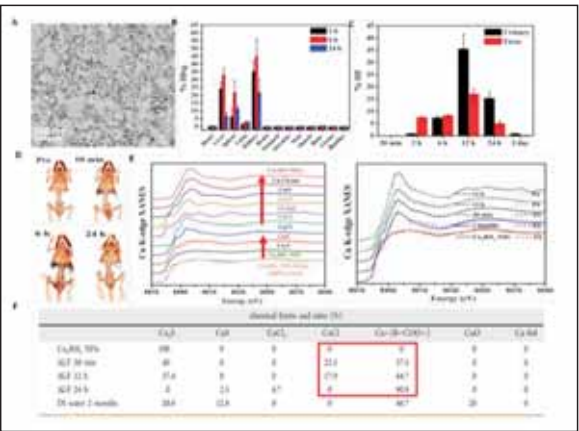
(A) micro-CT截面分析和髓腔再造过程

用X射线吸收谱阐明多功能纳米诊疗载体在生物体内快速代谢机制

金属及金属硫化物纳米颗粒具有优异的光学性质，在生物医学诊断与治疗领域有着深远的应用前景。在生物医学应用中，金属及金属硫化物医用纳米颗粒被输送到体内，通常会长期蓄积在肝脏等脏器，难以被代谢和清除，可能导致毒性和免疫应答等健康风险。为实现更安全的医学应用，要求所设计的多功能纳米颗粒既具有良好的生物相容性，也能在体内被代谢和清除；而体内代谢与清除能力常取决于颗粒粒径、表面化学、颗粒密度、化学组分。硫化铋纳米颗粒是一类新型金属硫化物纳米颗粒，不仅生物相容性好，而且在近红外区有良好的光吸收及光热转化效率，对X射线也有优异的吸收效率，从而适合于光热疗、光声成像、CT成像等应用。但是，应用面临的问题是硫化铋纳米颗粒在体内的降解和代谢。针对这一问题，国家纳米科学中心陈春英课题组通过在硫化铋纳米颗粒中掺杂Cu元素，合成了一种小粒径硫铋铜纳米点（Cu₃BiS₃ Nanodots），使之成为一种新型、体内可降解和代谢、具多模态成像指导的热疗抗肿瘤纳米材料。研究发现，Cu₃BiS₃ NDs由于Cu的掺杂，不仅将吸收峰移至近红外二区，增加了组织穿透深度；结合小动物CT成像和光声成像，观察小鼠体内纳米颗粒的组织分布和转运过程，发现Cu₃BiS₃ NDs的体内非侵袭成像与热疗性能优异。通过CT和光声成像，观察到肝脏、肾脏是主要靶器官，随着时间推移，24小时内，大部分Cu₃BiS₃ NDs可被肾脏清除，尿液和粪便中检测到大量Bi的存在。同时，Cu₃BiS₃ NDs尺寸较小（10 nm），可在酸性环境下迅速降解而能在短时间内代谢出体外，从而避免了脏器积累引起的长期毒性和免疫反应，大大提高了Cu₃BiS₃ NDs的生物安全性。但是，体内环境中Cu₃BiS₃ NDs如何降解和转化并不清楚。该课题组借助于上海光源XAFS光束线站（BL14W1）硬X射线吸收谱，研究了Cu₃BiS₃ NDs在细胞内及溶酶体模拟液中化学形态，通过线性拟合计算出铜元素的不同化学形态比例，定量分析了纳米颗粒在酸性体液环境中的降解行为和转化产物。相关成果发表于纳米科学权威期刊ACS Nano (Rapid Degradation and High Renal Clearance of Cu₃BiS₃ Nanodots for Efficient Cancer Diagnosis and Photothermal Therapy in Vivo)。

值得一提的是，Cu₃BiS₃ NDs在酸性环境下的降解形态艰难检测，因此，为研究其具体的降解过程带来挑战。研究人员结合X射线吸收精细结构（XANES），以一系列Cu的化合物作为标准品，在不同时间点的溶酶体模拟液中取样，对Cu在其中的化学形态进行分析，得到了一系列不同化学形态的Cu所占的不同比例。首次定量检测到Cu₃BiS₃ NDs在酸性环境下的降解形态。这一结果为证明Cu₃BiS₃ NDs在体内快速降解排出体外提供了直接的证据，同时拓展了同步辐射

X射线吸收谱在纳米生物学与纳米医学研究中的应用。该研究成果发表在ACS Nano 10, 4587-4598。



Cu₃BiS₃纳米颗粒的组织分布与化学转化

POM团簇环境自适应行为及其抗肿瘤应用研究

中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林课题组首次报道了一种肿瘤微环境自适应的Keggin型POM团簇光热制剂，借助上海光源XAFS技术（BL14W1线站），成功揭示这种POM团簇分子的酸激活自组装行为及还原增强光热转化效应的微观机制，为肿瘤特异性诊疗剂的设计与开发提供重要理论依据和实践参考。

由于治疗周期短、疗效显著以及毒副作用小的特点，基于近红外激光的光热转化技术成为了一种极具临床前景的恶性肿瘤治疗手段。光热治疗的高效实施本质上取决于所使用的光热制剂，而传统光热材料通过静脉注射给药后，在生物体内循环缺乏特异性，难以在肿瘤目标区实现高浓度富集。进一步的激光照射无法保证高精度的瘤区覆盖，造成不可避免的正常组织光热损伤，这个致命缺陷也从根本上限制了光热肿瘤消融技术向临床的转化。理论上，良好的体循环和有效的滞留效应是提高材料在瘤区富集量的关键，但这两者不可得兼：分子基的光热剂有利于长效体循环，但难以保证在瘤区的有效滞留；而纳米级的光热剂性质却恰恰相反，虽然能够通过实体瘤的高通透性和滞留（EPR）效应实现瘤区滞留，但其较大尺寸却无法满长效体循环。因此，一种能够有效解决上述矛盾并能实现肿瘤高特异性光热治疗的策略仍面临重大挑战，也是亟待解决的科学难题。

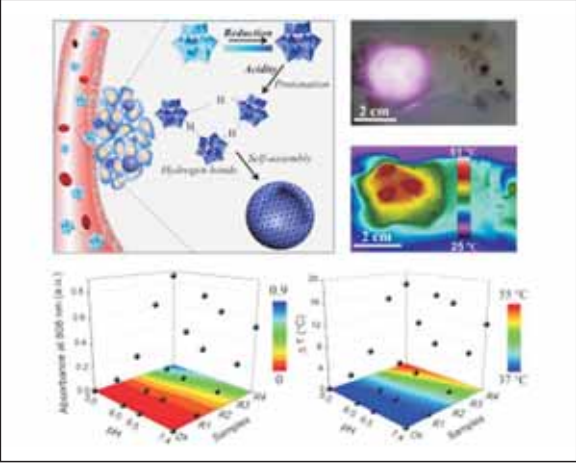
该研究小组针对上述科学问题，开发了一种Keggin结构的Mo基POM团簇光热转化材料，这种特殊的团簇分子可在肿瘤微酸性条件下自组装为纳米级团聚体，有机结合了小分子和纳米尺度材料各自优势，在保证长效体循环的同时兼具高效EPR效应，实现其在肿瘤内的高效富集。更为重要地，



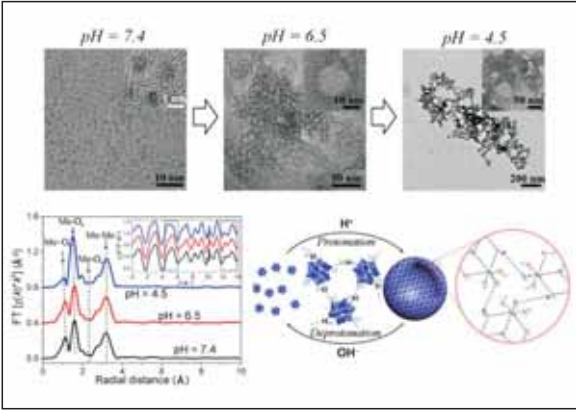
这种POM团簇可根据周围环境自我调节光热效率，能在肿瘤微环境的还原氛围中特异性激活为高效光热剂，而在正常组织中将保持无光热性质的氧化态，保证了对肿瘤高效热疗的同时最大程度地保护周围正常组织，实现了对恶性肿瘤的高特异性治疗。

上海光源为该研究提供了重要的技术支撑，利用EXAFS表征从微观层面揭示了POM团簇的酸激活自组装行为及还原增强光热转化效应的理化机制。图中可以看到，POM团簇随着pH降低而发生自组装而长大，在pH从7.4降低到4.5过程中，其尺寸由最初的1 nm团簇状态逐步转变为数十纳米的囊泡结构，最终演化为数百纳米的无规则聚集体。进一步地，课题组在BL14W1- XAFS光束线站获取了分散于不同pH值溶液的POM团簇中Mo元素K边X射线吸收谱精细解构（XAFS），Mo的径向分布函数解析表明：在该过程中，随着环境酸性的提高，团簇分子内的端氧将发生迅速质子化，形成的羟基氢将进一步与桥连氧发生氢键缔合作用，最终导致数个邻近POM分子间发生酸激活的自组装现象。如图3所示，随着环境还原性的增加，POM团簇将发生多电子还原，Mo的径向分布函数分析表明在该过程中Mo与桥联氧间距显著变短，导致分子HOMO-LUMO能隙的变窄，相应增强了溶液的近红外吸收，最终强化了电子弛豫引起的光热转化效应。

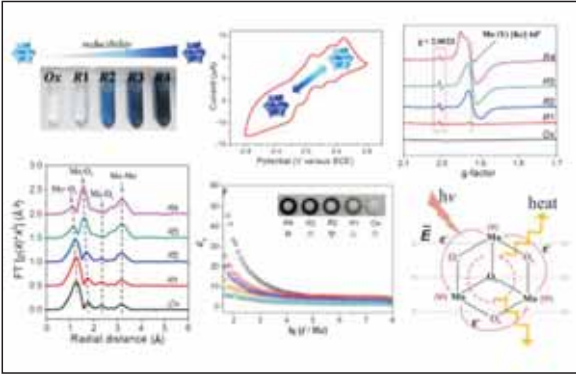
本课题首次从根本上揭示了POM团簇的酸激活自组装行为及还原增强光热转化效应的物理化学机制，并展现了这些特殊效应在肿瘤高特异性光热治疗中的应用，这种具有肿瘤微环境响应的高特异性光热治疗剂将具有重要实际的意义和临床价值。在该工作中，BL14W1线站在高质量的实验数据采集和处理两个方面提供了专业技术支持，该研究成果发表在J. Am. Chem. Soc. 138, 8156-8164。



肿瘤内POM团簇的酸激活自组装行为及还原增强光热转化效应的微观机制及肿瘤特异性光热治疗。



POM团簇酸激活自组装机理的TEM和EXAFS表征。



POM团簇还原增强光热转化效应的机理研究

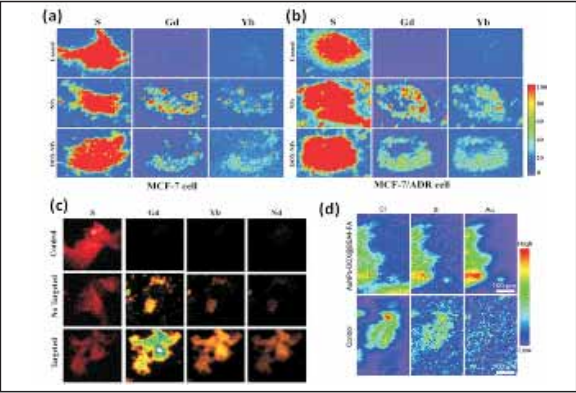
纳米探针的构建及其乳腺癌诊疗应用研究

乳腺癌已经成为我国女性恶性肿瘤中发病率最高的疾病。其发病呈快速增长、年轻化的趋势。“早发现，早治疗”是公认的乳腺癌黄金治疗法则。磁共振成像(MRI)具有极高的软组织分辨力，对微小病灶敏感，无放射性损伤等优点，已成为临床乳腺癌诊断的常用影像学方法。然而，处于早期状态的乳腺癌，临床查体不能触及，传统MRI影像学很难做到准确诊断，常需借助MRI对比剂来增强病灶与正常组织的对比度，以提高检出率。但是，目前即使借助影像学方法成功诊断出早期乳腺癌，也需要借助侵入式方法，如手术等将癌变组织清除，给患者带来了生理痛苦和心理负担。随着纳米科技的发展，研发一种即具有磁共振对比剂功能，同时兼具可控的非侵入式治疗功能的乳腺癌诊疗纳米探针，已成为纳米生物医学领域的发展热点。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所吴爱国课题组长期致力于肿瘤诊疗纳米探针的设计与构建，近期在乳腺癌早

期诊疗以及有效治疗纳米探针研究方面取得了一系列进展。如构建了介孔SiO₂包覆的Gd基上转换纳米粒子，将光动力治疗的光敏剂Ce6装载于介孔中，并在纳米粒子表面偶联了靶向HER2阳性乳腺癌细胞的多肽分子，成功构建出纳米探针T-UCNPs@Ce6@mSiO₂。结果显示，该纳米探针具有优异的MRI增强性能，体内、外实验显示，在808nm近红外光激发下，该纳米探针能够高效地杀伤HER2阳性乳腺癌细胞及其实体瘤，是一种潜在的乳腺癌早期诊疗分子探针。多药耐药性是临床乳腺癌化疗失败的主要原因，为了克服乳腺癌的多药耐药性，课题组设计了具有yolk-shell核壳结构的Gd基上转换纳米载体，并将抗癌药物阿霉素装载于纳米载体中。结果显示该药物载体具有荧光-MRI成像功能，利用该药物载体在实现乳腺癌诊断的同时，可成功克服乳腺癌的耐药性。此外，课题组还将具有光热治疗功能的金纳米粒子与化疗药物阿霉素同时装载于牛血清白蛋白纳米球，构建了一种具有光热-化疗协同治疗功能的纳米探针，并将其成功用于乳腺癌荷瘤小鼠的有效治疗。

在这三篇研究工作中，课题组通过上海光源硬X射线微聚焦及应用光束线站（BL15U1）的硬X射线荧光成像方法定量分析了yolk-shell核壳结构Gd基上转换纳米载体在药物敏感乳腺癌以及耐药乳腺癌细胞内的分布，结果表明，纳米载体能够成功被两种乳腺癌细胞摄取，因此可以有效地克服乳腺癌的多药耐药性。他们在乳腺癌细胞水平原位分析了不同纳米探针在细胞内的分布及其生物学效应。结果显示不同的纳米探针在乳腺癌细胞内的分布具有显著差异。表面偶联靶向多肽分子的纳米探针在HER2阳性乳腺癌细胞内的分布与积累明显高于没有靶向多肽分子修饰的纳米探针，说明靶分子可显著提高纳米探针对于乳腺癌的特异性识别与摄入。此外，X射线荧光成像结果表明，负载纳米金的BSA纳米球也能够被乳腺癌细胞大量摄取，说明该药物载体具有良好的乳腺癌细胞特异性。系列研究成果发表在Biomaterials 103, 116-127、Nanoscale 8, 878-888、Nanoscale 8, 18682-18692。



纳米探针在乳腺癌细胞中的分布

环境科学与地球科学

在揭示地球氧循环过程方面取得重大突破

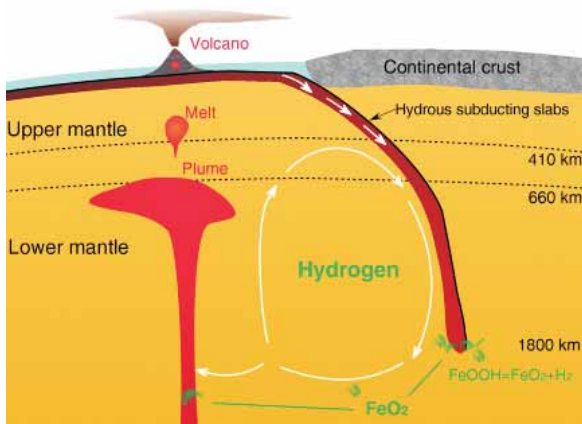
2016年6月，北京高压科学研究中心毛河光研究组在《自然》发表题为《下地幔环境下的二氧化铁和FeOOH的分解，以及地球的氢-氧循环》(FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles)的研究论文，报道了一种新的铁氧化物-二氧化铁，这种新的化合物可以用于解答一系列下地幔区域的地球科学谜团。

板块运动，如地幔对流、大洋板块下沉和大洋底部延伸；以及地球的演化，如说地核-地幔的分离和大气层的生成，都是矿物在温度-压强-时间三重作用下的结果。因此，对矿物的成分和演变进行表征是地球科学研究地球内部环境的一种常用方法。来自北京高压科学研究中心和美国卡内基研究所的联合研究小组首先通过计算机模拟，搜索到在1百万到3百万大气压区间内，存在一种新的二氧化铁化合物。计算模型认为这种化合物在高压下比任何已知的铁氧化物都要稳定。

为了在实验中合成二氧化铁，小组将赤铁矿和氧气封装在金刚石对顶压砧里，然后缓慢加压到78万和大气压。通过上海光源硬X射线微聚焦及应用光束线站（BL15U1）的高能硬X射线衍射发现此时样品未出现显著变化。此后用激光加热至1500摄氏度，发现样品渐渐变为半透明。此时X射线衍射出现新的衍射花样，小组排除了初始样品，而是可以解为一种新的黄铁矿结构的晶体。通过运用晶体学方法，确定合成的新相和之前计算预测的二氧化铁相符。这种新的铁氧化物在高温高压下十分稳定。其中的铁原子，如同二硫化铁中的铁，处于正二价，而氧原子平均为负一价。

由于地球中不存在自由的氧气，二氧化铁到底从何而来？研究小组认为羟基氧化铁(FeOOH)，这种铁锈的主要成分，在高温高压下同样会分解生成二氧化铁和氢气。配图是地幔环境中产生二氧化铁的路径示意图。研究认为二氧化铁会在下地幔中逐渐聚集，是地幔中地震波速异常这一谜团的原因之一。地幔喷发会使得二氧化铁上升进入地幔中部，进而分解为其他铁氧化物并释放氧气。这表明了经由板块运动下沉的铁氧化物在地球内部都有可能转变为二氧化铁，将大气中的氧气保存在地下。而二氧化铁的上升分解会释放大量氧气，这有可能是20亿年前“大氧化事件”(the Great Oxidation Event)中的一种突发性的氧气来源。与此同时，现在主流思潮认为“大氧化事件”主要是通过厌氧微生物的大规模繁殖而兴起的。

二氧化铁的存在为解答下地幔环境中的众多未知问题提供了一种新的选择。为了解答这些问题，还需要对二氧化铁及其相关体系进行更为深入的分析和研究。该研究成果发表在Nature 534, 241-244。



地球内部的氢-氧元素循环

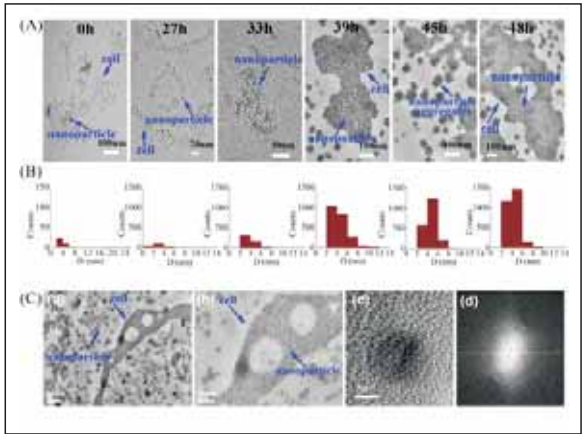
真菌生物矿化蒙脱石和针铁矿生成纳米矿物的生物化学合成途径及机制

南京农业大学资源与环境科学学院余光辉教授研究小组报道了一种真菌生物矿化蒙脱石和针铁矿形成纳米矿物的生物化学合成途径及机制，为土壤中纳米矿物的形成机制提供了理论依据，进而也为土壤有机质提升奠定了理论基础。高肥力土壤是作物生长的前提，土壤有机质是土壤肥力的核心。然而，到目前为止，土壤培肥和土壤地力提升的机制还不清楚。近年来，土壤中纳米矿物（如水铁矿、水铝英石、）因其粒径小、比表面积大等特点，开始成为土壤固碳、土壤肥力提升和全球变化等研究领域的热点。由于土壤中纳米矿物的粒径非常小、传统的研究方法难以有效的对其进行研究，致使土壤中纳米矿物的形成机制还不清楚。

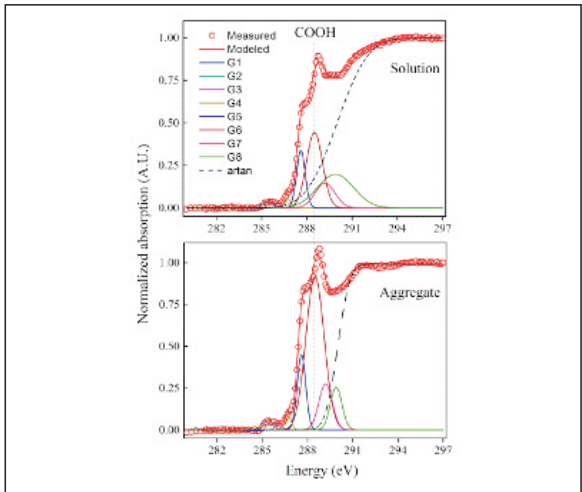
余光辉教授研究组报道了一种真菌（烟曲霉）生物矿化土壤中普通矿物（蒙脱石和针铁矿）形成纳米矿物的生物化学合成途径及机制，研究成果增加了对土壤肥力提升和固体有机废弃物肥料化利用的认识，对于寻找合适的土壤培肥途径和制定土壤固碳及温室气体减排决策等具有重要意义。

研究组与上海光源软X射线谱学显微光束线站（BL08U1-A）合作，利用高分辨透射电子显微镜（HRTEM）技术，观察到培养24h、48h后的培养液和烟曲霉（Asperillus fumigatus Z5）菌丝体中均出现大量纳米矿物（2-5 nm）；同时，利用C 1s NEXAFS技术发现培养过程中产生大量的有机酸、导致溶液pH值显著降低是土壤纳米矿

物形成的关键因素；进一步，利用²⁷Al, ²⁹Si NMR和基于同步辐射的X射线精细结构谱（XAFS）技术，矿质元素Al/Si/Fe的局部配位环境发生了改变；结合二维相关光谱（2D COS）分析，建立了不同光谱技术（NMR和EXAFS）的异质谱，检测到不同矿质元素间的同步和异步变化信息，发现了矿质元素Al/Si/Fe的局部配位环境发生改变的次序，建立了纳米矿物形成的生物化学合成途径；同时，证实了蒙脱石、针铁矿是新形成纳米矿物的伊毛缟石和纤铁矿的前驱物。



TEM 图像



C的边吸收谱

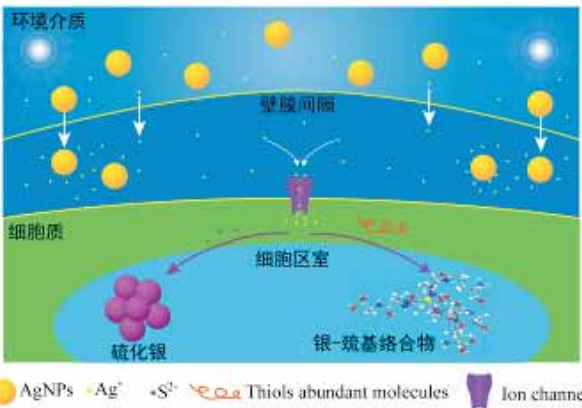
该成果的研究论文《Fungal biomineralization of montmorillonite and goethite to short-range-ordered minerals》发表在国际地球化学领域的顶级期刊Geochimica et Cosmochimica Acta 191, 17-31。

纳米银的生物吸收与转化研究

中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室张淑贞课题组与上海光源XAFS光束线站（BL14W1）合作，在纳米银颗粒进入生物细胞的方式及其在细胞内的生物转化研究取得重要进展，该项成果于2016年5月16日在《Nanotoxicology》杂志上发表。

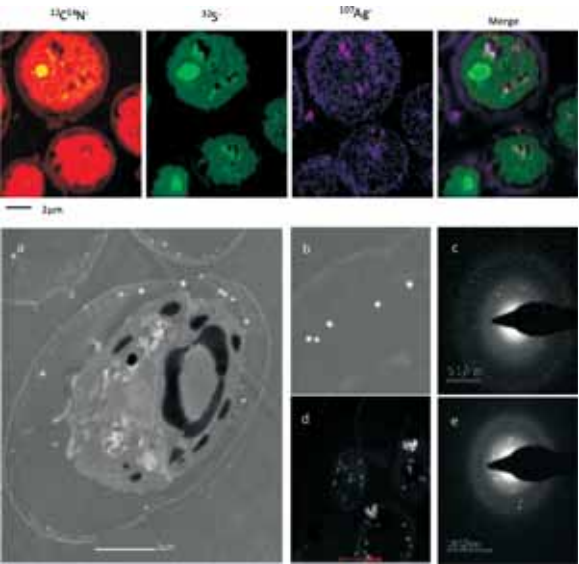
纳米银生物安全性和潜在毒性效应是纳米毒理学研究的前沿科学问题。纳米银的生物吸收和赋存形态决定其生物毒性，但是纳米银能否以颗粒态进入生物细胞仍存在争议，纳米银在细胞内发生怎样的形态转化仍不清楚。细胞内纳米银颗粒准确定位以及原位形态表征是当前研究中面临的难题，现有分析技术在空间分辨率、灵敏度以及对颗粒性质鉴定等存在局限性，特别是利用单一技术手段获得的信息有限，无法充分肯定或排除纳米银颗粒细胞吸收的可能性。因此非常有必要联合应用多种高分辨分析技术以阐述纳米银颗粒的生物吸收与转化。

基于同步辐射先进光源发展起来的原位形态分析技术近年来已开始应用于环境介质中纳米颗粒环境过程的研究，然而应用于活体细胞内纳米颗粒生物过程的原位研究还鲜有报道。本研究小组围绕上述关键科学问题，创新性地将X射线吸收光谱分析与高角暗场扫描透射电镜和纳米级二次离子质谱技术结合，阐述了纳米银进入衣藻细胞的途径及其在胞内的转化与区室化机制。纳米银以颗粒方式穿过衣藻细胞壁进入壁膜间隙，并以溶解释放出银离子的方式进入细胞质，然后发生区室化隔离，最终转化为硫化银和银-巯基络合物。本研究阐明了纳米银进入衣藻细胞的途径和胞内生物转化行为，为评价纳米银的生物安全性提供了重要的实验证据，同时也为纳米颗粒与细胞或生物大分子相互作用的研究提供了有意义的技术参考。

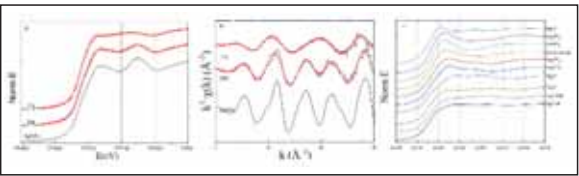


莱茵衣藻对纳米银的生物吸收和形态转化

本研究中纳米级二次离子质谱和高角暗场扫描透射电镜可以获得细胞内银分布位置和物理形貌结构等信息，但无法确定其化学形态。课题组在上海光源BL14W1线站获得了Ag元素K边的X射线吸收谱精细解构（XAFS），高质量的实验数据实现了衣藻细胞内Ag原子周围配位环境的精确解析，研究结果充分证明进入衣藻细胞的纳米银转化为β-Ag₂S晶体和无定型态银-巯基络合物，为纳米银的生物转化提供了重要的实验证据。在该工作中BL14W1线站科技人员积极参与，在实验和数据处理两个方面提供了相应的专业技术支持，为成果的发表做出了重要贡献。该研究成果发表在Nanotoxicology 10, 1129-1135。



纳米级二次离子质谱图（上），高角暗场扫描透射电镜图（下）：衣藻细胞（a）、壁膜间隙（b）和细胞区室（c）及相应选区电子衍射分析（d和e）



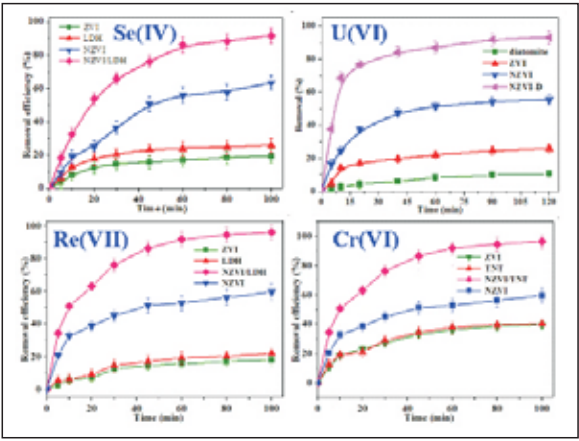
催化剂中掺杂原子Cu的K边EXAFS表征及数据拟合

纳米铁复合材料锁定放射性核素的研究

上海光源XAFS光束线站（BL14W1）用户、绍兴文理学院盛国栋博士等研究人员，利用上海光源X射线吸收精细结构谱学（XAFS）技术，对放射性核素在土壤、水体等自然环境中的迁移转化行为及纳米铁复合材料对放射性核素的锁定作用和分子机制等方面开展了系统深入的研究，取得了一系列重要成果，已在重要国际学术期刊上发表系列研究论文，受到国内外同行的广泛关注。

随着核能的快速发展，大量放射性核素被释放到地表水和地下水中，对环境造成了极大的污染，因此有效去除水体环境中的放射性核素，已经得到越来越多地关注。研究表明，零价铁具有原料廉价易得、操作简单、二次污染少等优点，用零价铁将流动性强、毒性大的高价态U(VI)，Re(VII)，Se(IV)/(VI)，Tc(VII)还原固定为流动性小，毒性低的低价态U(IV)，Re(IV)，Se(0)/(-II)，Tc(IV)等难溶性物质，是放射性废水处理的一个重要方法。由于零价铁和放射性核素之间是个表面反应，所以采用比表面积更大的纳米铁，可以明显提高纳米铁与放射性核素的反应活性及使用效率。但纳米铁颗粒小、易团聚、易氧化，影响了它与放射性核素的反应能力及使用寿命，限制了其实际使用价值。

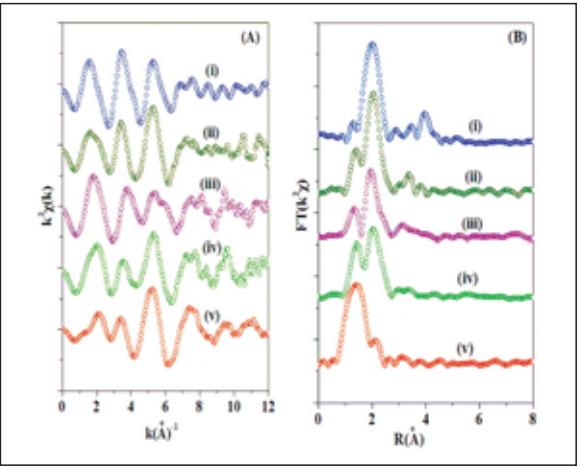
该课题组为了克服纳米铁的这些缺陷，根据处理放射性核素的性质，通过离子交换，等离子体表面接枝等手段，将碳纳米管、粘土矿物等材料进行修饰，使其微界面性质与目标放射性核素匹配，得到表面zeta电位不同的改性材料作为纳米铁的载体，并利用负载化技术，制备出各种纳米铁复合材料，用于处理不同类型的放射性核素。充分提高了纳米铁的利用率，增强了纳米铁的反应活性和使用效率，加速了纳米铁对放射性核素的还原固定能力。即：用中性环境中带正电的水滑石、羟基铝柱撑蒙脱石协同纳米铁处理荷负电的Se(IV)/Se(VI)、Cr(VI)、Re(VII)、Tc(VII)等阴离子物质；用中性环境中带负电的硅藻土、钠基膨润土协同纳米铁处理荷正电的放射性核素UO₂²⁺、Ni²⁺、Co²⁺等阳离子物质。盛国栋等发现纳米铁复合材料去除放射性核素的能力与相应载体对放射性核素的吸附性能成正相关。此外，在纳米铁去除放射性核素的反应体系中，载体的存在可以有效的抑制纳米铁的团聚和氧化现象，明显提高纳米铁对放射性核素的去除效率，有助于增强纳米铁的反应活性并延长其使用寿命。



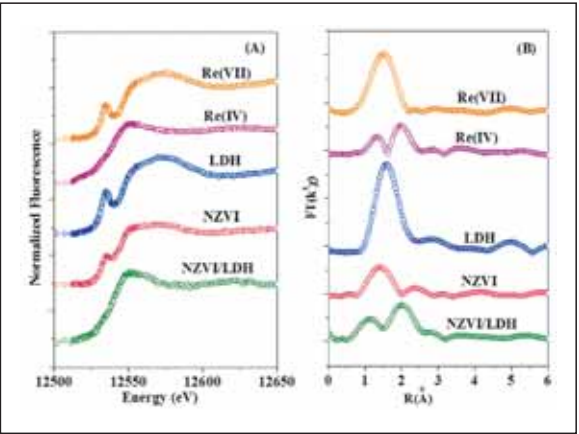
硅藻土/纳米铁处理U(VI)的EXAFS光谱表征结果

为了深入研究各种载体对纳米铁去除放射性核素的强化效应和协同作用机制，盛国栋等运用同步辐射XAFS技术研究了反应的微界面作用机制。通过对EXAFS谱的拟合分析，研究了放射性核素在反应前后在固体表面的赋存形态、配位环境变化，进而从微观上揭示了界面反应规律。研究发现载体协同纳米铁可以将以毒性大、易溶于水且迁移性强的低价态Re(VII)，U(VI)和Se(IV)/Se(VI)几乎完全转化为毒性小的低价态Re(IV)，U(IV)和Se(0)/Se(-II)沉淀物质。此外，反应过程中生成的难溶性腐蚀产物可以覆盖在载体表面，从而使纳米铁表面更多的活性位可以用于放射性核素的还原反应，从而有助于提高纳米铁与放射性核素的反应活性和寿命。另外，盛国栋等发现反应中生成的Fe(II)可以吸附在铁的腐蚀产物及载体上，与游离态Fe(II)相比，这些表面吸附态Fe(II)还原电位更低，还原活性更高，可以进一步促进Re(VII)，U(VI)和Se(IV)/Se(VI)等的还原转化。通过这些先进的光谱表征技术，从分子水平上揭示了载体等在纳米铁锁定放射性核素中的强化作用和载体效应。与传统的方法相比，分子原子水平的光谱研究可更准确的剖析放射性核素在界面反应中的微观结构变化，为有效治理放射性污染土壤和地下水提供新的理论指导。

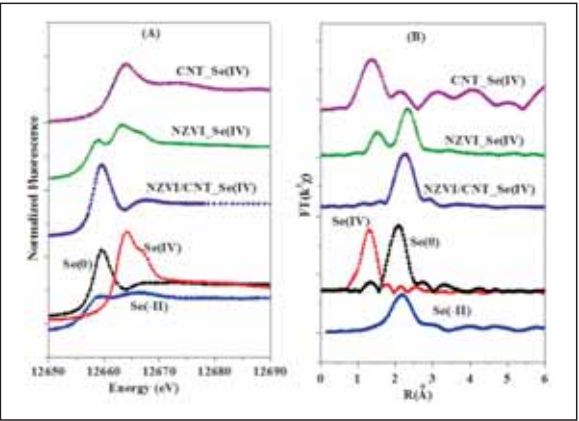
目前，该课题组已在环境与化学工程领域Applied Catalysis B: Environmental (192 (2016), 268–276.; 193 (2016), 189–197); Environmental Science Nano (2016, 3, 1460–1472); Chemosphere (2016, 148, 227–232); Carbon (99 (2016), 123–130); Journal of Hazardous Materials (304 (2016), 306–312)等国际著名SCI刊物上发表了一系列研究成果。该课题得到了国家自然科学基金（No. 21577093, 21207092）的资助，中科院上海光源BL14W1线站提供了重要的技术支撑。



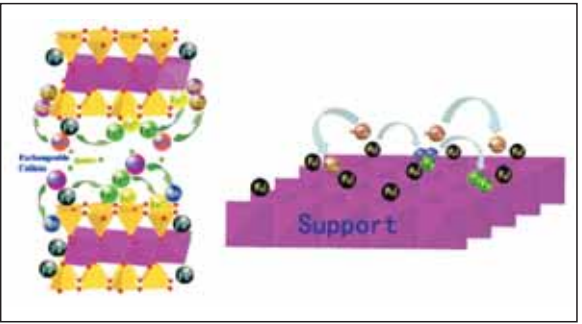
硅藻土/纳米铁处理U(VI)的EXAFS光谱表征结果



水滑石/纳米铁处理Re(VII)的XANES谱(A)和EXAFS谱(B)



碳纳米管/纳米铁处理Se(IV)的XANES谱(A)和EXAFS谱(B)



纳米铁复合材料锁定放射性核素的载体效应

在恐龙和古鸟类研究领域获重大突破

2016年6月28日，中加英美等国的古生物学家和昆虫学家宣称，他们发现了有史以来第一批琥珀中的鸟标本，这是人类首次有缘一睹恐龙时代古鸟类的真实面目，对古生物学界带来强烈的震动。相关研究成果以“Mummified precocial bird wings in mid-Cretaceous Burmese amber”为题，在《自然通讯》上发表。同年12月9日，该团队在北京宣布，他们发现了有史以来第一件琥珀中的恐龙标本。论文发表于《细胞》出版集团旗下的生物学著名刊物《当代生物学》（Current Biology）。

在此之前，人们对白垩纪鸟类和恐龙的了解仅限于化石记录。此次的标本发现于缅甸北部克钦邦胡康河谷，来自白垩纪中期诺曼阶，距今约9900万年，包括了两个鸟类的翅膀和1个恐龙尾巴。科学家将其分别称之为“天使之翼”、“罗斯”标本和“伊娃”标本。由于外部羽毛的遮挡，无法获得骨骼的形态学信息。中国科学院动物所副研究员白明博士和中国科学院高能物理研究所副研究员黎刚博士通过中科院动物所的显微CT、北京同步辐射装置（BSRF）的硬X射线相衬CT、X射线荧光成像和X射线近边吸收谱、上海同步辐射装置的硬X射线相衬CT等检测，获得了大量相关数据。通过对CT数据（主要依据上海光源数据，并整合了部分其他来源的CT数据）的重建、分割和融合，无损得到了隐藏在羽毛内部的高清3D形态，最终重建出了鸟翅膀和恐龙尾巴的外部皮肤（含羽干）和鸟翅膀内部骨骼的三维形态图。一致的荧光色证实三个标本的各个部分都是原始材料，未经切割和改造。而琥珀中同时存在的已经灭绝的昆虫，则是更为直接的证据。

古脊椎所所的邹晶梅研究员和王敏副研究员指出，基于重建的骨骼三维形态图，可以确定两件鸟翅膀标本都属于典型的反鸟类。标本极小的尺寸、骨骼的发育情况、各指的比例

等，都表明二者是早熟性的幼鸟。所谓反鸟类，是出现于白垩纪的，一类相对原始且十分特化的鸟类。它们肩带骨骼的关节组合与现生鸟类——今鸟类相反，并且因此而得名。在鸟类演化史上，反鸟类和今鸟类是两个主要的谱系。不过到了白垩纪末期，反鸟类就完全灭绝了。目前，科学家们暂时把“天使之翼”和“罗斯”归于同一个物种，但它们发育后的成体，可能会有很大的不同。

“标本虽小，但极为难得，从某种角度上，它们是世界上最小的恐龙。”中国科学院古脊椎所的徐星研究员如此评价，“这是我们首次在如此大规模的细节上去了解反鸟类。”

恐龙尾巴标本非常小，尾巴展开后长度约为6厘米，推测全身长度为18.5厘米。虽然这件标本乍一看接近黑色，但在适宜的光照条件下，可以发现标本的背面有着栗棕色的羽毛，而腹面则是苍白或几乎白色的羽毛。这种上深下浅的保护色在很多现生动物身上都存在。

论文作者之一，中国科学院古脊椎动物与古人类研究所的徐星研究员手举着标本介绍说，这段毛茸茸的尾巴包括了至少9个尾椎，我们给这件标本起了一个昵称叫“伊娃”。从伊娃标本的尾巴骨骼形态上，它与典型的非鸟虚骨龙类恐龙（coelurosaur）类似，而区别于典型的古鸟类；从羽毛上看，标本可归属于基干手盗龙类（maniraptorans）。手盗龙类是虚骨龙类的一个演化支，主要包括了阿瓦拉慈龙类、窃蛋龙类、镰刀龙类、恐爪龙类、鸟类等，这些恐龙的一个共同特征为能够折叠的手掌。手盗龙类中不乏一些非常小的个体，比如生活在1.6亿前的中国华北的近鸟龙，近鸟龙的体长仅34厘米，重约110克，是一种拥有飞羽的小型恐龙。伊娃标本的尺寸与近鸟龙较为接近。此外，伊娃标本尾椎腹侧明显的沟槽结构和许多虚骨龙类相似，但还没有在长尾鸟类中报道过。

“羽毛形态是本次研究的重点之一。”瑞安·麦凯勒教授说道。伊娃标本保存了非常精致的羽毛形态学细节，包括其尾部上羽毛与羽囊的排列方式，微米级的羽衣特征。最重要的是，这些羽毛都具有纤细的羽干，长有交替的羽枝和连续且均匀的羽小枝，这些特征为羽枝融合形成羽轴时已具有羽小枝这一羽毛发育模型提供了依据。徐星研究员补充道：“从羽毛演化角度，伊娃标本要更原始一些，介于似鸟龙类与尾羽龙类之间。”

研究团队还获得了化石断面的微量元素分布图，其中钛、锆、锰、铁等元素的分布与化石的形态吻合度很高，蕴含着丰富的埋藏学信息。“伊娃标本的断面出现了高度富集的铁元素，近边吸收谱分析表明，其中80%以上的铁样本为二价铁，这些是血红蛋白和铁蛋白的痕迹。”黎刚博士解释道。但由于缅甸琥珀标本的年龄近1亿年，远远超过了DNA的半衰期，所以这些标本在目前的技术条件下，尚无可

能获得有价值的DNA片段，因此电影《侏罗纪公园》中恐龙复活场景目前依旧只能留在科幻里。

“基于目前骨骼形态，我们还无法判断伊娃标本是幼年个体或成年个体，”台北市立大学运动能力分析实验室的曾国维教授告诉记者，“伊娃标本没有挣扎的迹象，也无明显的皂化外观，这表明标本很可能在被树脂包裹时已经死去，但标本并没有明显的腐败特征，说明它可能刚刚死亡，是一具相对新鲜的遗骸。至于伊娃标本的死因，目前我们还没法断定，自然死亡或被掠食者捕杀都不能排除，还需要进一步的详细研究。”

该研究项目得到了中国国家重点基础研究发展计划(973计划)、中国国家自然科学基金、中国科学院、加拿大自然科学和工程研究理事会、美国国家地理学会、德国洪堡基金等十余个项目的资助。该研究成果发表在Nature Communications 7, 12089。



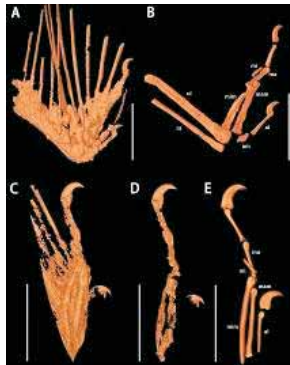
恐龙尾巴琥珀标本照



恐龙尾巴三维重建图



鸟翅琥珀标本照



琥珀中鸟翅三维重建图

在有爪动物门古生物地理学领域的研究

中国科学院动物研究所杨星科研究组白明博士与德国科学家合作，通过研究产自缅甸白垩纪（约一亿年前）的有爪动物门琥珀，对冈瓦纳古陆起源的生物类群如何扩散到劳亚古陆这一古生物地理学问题进行了详尽诠释，成果已在线发表在《Current Biology》杂志。

在古生物地理学领域，冈瓦纳古陆起源的生物类群如何扩散到劳亚古陆，并形成当前的分布格局是一个有趣和引人入胜的科学难题。同时，这个问题的解读和理论上的突破，还能够与历史语言地理学、古人类学等学科的相关结论互相印证。

栉蚕是一类非常罕见的无脊椎动物，亦可称天鹅绒虫、黏液虫等，隶属有爪动物门。现生栉蚕包括2科（栉蚕科Peripatidae和南栉蚕科Peripatopsidae）54属186种，主要分布于热带地区，包括非洲中部、马来半岛、美洲中部、澳洲等地，中国尚未发现。栉蚕主要在南半球间断性分布，是典型的冈瓦纳古陆起源类群，同时在东南亚和印度次大陆也有少量种类分布。这样的全球分布格局无疑是解读上述科学问题最理想的研究材料之一。

除此之外，栉蚕还具有重要的系统学研究价值。它通常被认为属于泛节肢动物，与缓步动物和节肢动物近缘。其形态自寒武纪以来，在近5.4亿年的时间里大致维持不变。其所保留的大量祖征，对于理解泛节肢动物系统发生和昆虫早期类群的演化具有重要意义。栉蚕还具有独特的生物学特性，如陆栖、夜行、肉食性，靠喷出粘液捕食小动物生活。

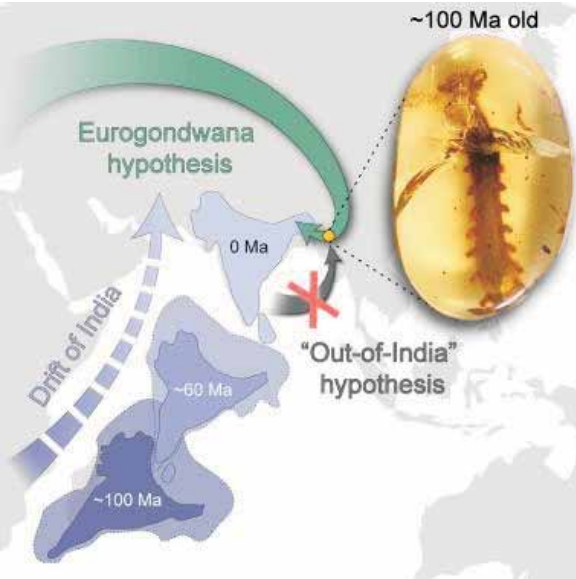
有爪动物门现代分布格局解读中争议最大的问题就是分布于印度(从冈瓦纳古陆分裂而来)的梯栉蚕属(Typhloperipatus, 隶属栉蚕科)究竟是从劳亚古陆扩散而来，还是印度次大陆的土著种类?这分别对应“欧洲-冈瓦纳扩散”(Eurogondwana)和“走出印度”(out-of-India)两个假说。这两个假说之前都有各自的证据支持，但无法获得压倒性的结论。通过对获得的三块缅甸栉蚕琥珀进行详细研究，最终完美的解释了栉蚕当今分布格局的成因，并支持“欧洲-冈瓦纳扩散”假说。

首先，利用中科院动物所显微CT和北京光源、上海光源和德国汉堡光源等同步辐射装置对三块栉蚕琥珀进行了扫描和计算机三维重建，确认其属于栉蚕科。已经知道栉蚕科与南栉蚕科至少在晚泥盆纪（3.74亿年前）就分离了，而后者目前主要分布在澳洲、南美和南非的南部。印度板块在1.2到1.4亿年前才从冈瓦纳古陆分离，若有栉蚕土著种类，则应该是南栉蚕科，而非栉蚕科。

其次，印度板块漂移过程中经历了极端的环境变化（火山、干旱等），喜湿热的栉蚕存活几率非常低。其中一个例证就是马达加斯加板块与印度板块一起脱离冈瓦纳古陆后，

共同漂移了约3300到5300万年，直到晚白垩纪（约8700万年前）才逐渐分开的。而马达加斯加尚未发现栉蚕，据推测其栉蚕土著种类已经灭绝。即使未来能够发现，也极有可能是南栉蚕科种类。

最后，印度分布的梯栉蚕属与缅甸栉蚕琥珀†Cretoperipatus形态上较为接近。确定印度分布的栉蚕应该是在印度板块与亚欧板块碰撞后的第二阶段（2500万年前），才从亚欧板块扩散而来。该研究成果发表在Current Biology 26, 3352-3360、26, 2594-2601。



缅甸琥珀栉蚕的发现支持“欧洲-冈瓦纳扩散假说”



三、设施建设、运行与改造

装置运行与开放

上海光源用户均通过上海光源用户办公室提交课题申请。上海光源每年分两次组织专家对用户申请课题进行评审，上海光源国家科学中心（筹）负责落实机时分配计划，为用户开展研究工作提供机时和实验条件，并对用户课题执行过程及后续成果反馈进行动态跟踪。

2016年，上海光源计划运行7000小时，实际运行7272小时，其中向线站供电5544.16小时，用户供电期间开机率97%，两次故障间平均间隔时间（MTBF）47.19小时，平均故障时间（MDT）1.49小时。首批8条光束线站累计提供用户机时33463.5小时，执行用户课题1235个，涉及236家单位，实验人员达4530人次/年。2016年加速器恒流注入运行模式流强提升至260mA。

“上海光源用户之声”微信公众号正式上线

海光源每年支持数百家单位的上千个课题组开展科学研究，用户群体遍及全国各地，为进一步提升用户体验、提高用户管理效率，2016年9月5日正式推出“上海光源用户之声”微信公众号。

“上海光源用户之声”与中国科学院重大科技基础设施共享服务平台、上海光源用户实验自助系统进行实时数据互通，使用户更便捷地了解课题申请-执行的各阶段进展，通过“一站式”服务，使上海光源用户通过手机即可完成从了解光源——课题申请——实验执行的——后续反馈的全流程操作。



拓展产业用户

本着“产业用户走出去”的方针，2016年5月24日，用户工作小组赴联合利华上海总部交流活动，双方就上海光源光束线站的性能与公司相关产品研发情况做了介绍。2016年10月12日，联合利华公司团队来上海光源参观交流，探讨开展生物等方面的研发合作项目。

3.2装置维护

上海光源维护工作包括日常维护、寒暑期停机维护和紧急停机三部分工作。

日常维护：为保证装置稳定运行，平均每两周安排半天加速器停束，进行隧道内各系统和设备全面日常维护工作。主要工作为对在线设备进行巡视和检查，查找和排除可能的故障隐患；对系统运行参数进行检查和确认，保证设备处于正常工作状态；对前一运行周期中出现问题的设备进行检查、修理或更换，恢复设备的运行状态和功能。

寒暑期停机维护：2016年1月25日至2月23日期间是寒暑期停机、7月20日至8月21日是暑期停机。寒暑期停机维护期间，进行集中维护和设备安装，目标是保证各系统连续、稳定、安全运行6个月以上，主要工作包括设备及环境清洁、设备功能和参数检查、故障设备大修，系统完善、改造、升级，新设备安装等。

紧急停机维修：指因设备或其它故障导致非计划停机后进行的紧急抢修和运行恢复。

装置维护

加速器维护

寒期停机维护

- 直线系统：电子枪阴极更换，抽真空以及恢复真空；低电平进行了设备检查和维护；微波系统完成了三号、四号加速管的波导窗更换。

- 真空系统：低温波荡器样机拆出隧道后C17单元直线节真空恢复；C03单元安装EPU200真空室；直线加速器隔离窗更换及真空恢复。

- 束测系统：更换故障DBPM C5-5；Profile探头电磁阀更换、刮束器光栅尺检查更换以及直线电机控制器损坏更换；同步光诊断系统XBPM移动平台调试等。

- 电源系统：对增强器及储存环大功率磁铁电源、储存环Q铁电源、中小功率电源进行了例行维护。

- 加速器工艺系统：对直线的漏水报警信号线检查并修复；储存环内技术走廊真空机柜的冷却风扇进行检查和维修等。

- 注入引出系统：配合拆除CPMU的控制系统和安装EPU200的控制系统。

- 控制系统：C03单元EPU200远程控制系统搭建。
- 高频系统：主要包括增强器发射机相关维护和储存环2、3号位射频分配盒安装测试。

暑期停机维护

- 真空系统：进行了低能线检漏；增强器真空规管更换；协助CPMU安装调试；协助储存环C4单元安装直线节热负载测试装置拆除和真空室安装。

- 高频系统：超导腔升温、烘烤、降温、老炼维护；第一台低电平机柜射频分配单元安装测试；增强器发射机高压控制器、储存环发射机高压控制器升级等。

- 束测系统：增强器及储存环部分Profile探头电磁阀更换；同步光诊断线引出窗更换；C20-C09单元轨道联锁系统升级改造等。

- 控制系统：控制网接入层交换机更换、增加网络布线；对在用的UPS电池进行了一次整体的充放电的测试工作。

- 电源系统：对大功率磁铁电源、储存环四极磁铁电源及中小功率磁铁电源进行了维护。

- 加速器工艺系统：配合进行储存环C4单元热负载试验装置拆除工艺相关工作；对储存环6#冷却水系统中的涡轮流量计进行检修等。

- 磁铁系统：C08单元EPU本地控制程序升级；完成C7单元直线节CPMU再次安装和调试。

- 机械系统：对储存环高程及控制网进行了复测，并对数据进行了分析；完成了CPMU波荡器隧道内吊入和安装，热负载装置的吊出。

- 注入引出系统：配合安装CPMU的控制系统。

光束线站维护

光束线站日常维护内容主要包括：前端区、光束线、实验站和公用实施等方面的设备维护，涉及的专业技术主要包括真空、机械、控制、电子学和探测器等，目前运行维护的内容包括首批运行的7条光束线和实验站（含XIL分支线站）以及梦之线（BL09U1），同时各专业组还承担蛋白设施5线6站前端及光束线部分的维护任务。

前端真空、机械系统、束线控制与电子学与探测器

- 束线真空系统：真空设备的检查、维护：（2）机械设备维护、升级改造相关的真空调试、维护等。

- 前端区机械系统：对前端各设备状态进行检查并记录。完成了前端区各线水气检查、限位检查、定位件以及运

动控制检查。

- 机械系统：BL08U谱学测量腔连锁升级配合工作；束线末端大气铍窗更换和铍窗氦气保护系统的升级改造；BL14W白光狭缝限位调整；BL18U、BL19U1/U2更换液氮循环机组上的V19电磁阀等。

- 束线控制系统：开关机及软件备份等相关维护工作：所有光束线控制系统软件备份；所有光束线控制系统开机以及状态检查等。

- 电子学与探测器：安全联锁系统状况检查，将光束线设备保护系统、人身安全联锁系统切换为维修模式；前端区设备保护系统切换为维修模式；基于CSS方法的光束线运行数据分析系统的算法研究等。

工艺设施

- 线站水、气系统：各束线站水、气系统的日常维护；相关束线站冷却水系统维护、改造与更新；为各线站维护和安装冷却水机组；相关束线站压缩空气系统维护、改造与更新等。

- 线站供电系统：各线站供电系统的日常维护；线站电气系统扩容及技术支撑，相关线站新增设备及实验用户自带设备提供电源配备和桥架布线等安装工作。

- 实验大厅液氮输送系统：对整个系统进行巡检，发现局部管路表面结露就对管路抽真空，减少漏热损耗；对环路系统内汽化器和线站液氮循环机组进行经常性的除冰；为线站和实验用户灌装液氮等。

- 棚屋通风与防护系统：重点检查每个线站实验棚屋和光学棚屋的辐射防护门；完成一期7条线站和5线6站、梦之线棚屋防护门道轨与驱动气缸的清洁维护；为危险性气体管路加装绝缘板等。

实验站

- BL08U1A：快门维护更换快门内一个转接头；M2镜子增加冷却水设备；束线末端维护包括谱学腔新增标样、更换新的变温杆；更换新的真空隔离窗等。

- BL08U1B：超净间的FFU更换；光束线上增加TTL转换开关一个等。

- BL09U1：ARPES实验站分析器/样品操纵架的更换。
- BL13W1：单色器状态常规维护；单色器布拉格角电机编码器的更换；安装和配置了磁盘阵列的光纤交换机。

- BL14W1：重新标定白光狭缝的位置；清洗电离室极板；更换光束线末端的Kapton窗；更换谐波镜两块镜子，并校准镜面间距和平行度。

- BL14B1：更换了水管接头排除漏气隐患；将CCD返厂家维护维修。目前已维护完成，背底高、某些模块背底不均



匀的现象已修复、CCD状态正常。

● BL15U1：更换光束线末端Be窗；对单色器循环机组的液氮出口重新缠绕加热丝，缓解出口结冰现象；调试电子学设备，保证七元探测器可正常工作。

● BL16B1：在实验棚屋安装了新的小角相机样品台轨道；对实验棚屋控制线线缆进行了新的布局；修复实验棚屋门行程开关接触问题。

● BL17U1：完成Be窗保护方案设计和加工；完成液氮冷却单色器开箱更换第一、第二晶体以及第二晶体夹持机构，解决光斑垂直方向抖动。

公用设施维护

2016年寒期停机期间对供电系统、工艺水站、冷冻站、空调系统、温控系统进行了维护；2016年暑期对工艺冷却水系统水泵、冷却塔风机、二次水管道、阀门以及水系统板交进行维修。对冷冻、空调、通风及群控系统进行清理和检查；对压缩空气系统、温度控制系统进行检查和维护。

设施发展

加速器机器研究

上海光源科研人员还积极开展基于设施的机器研究和同步辐射实验方法学及应用研究，为装置稳定、高效运行开放提供了重要保障。2016年，上海光源加速器恒流注入运行模式流强逐步提升至260 mA，并开展了包括轨道重复性研究、插入件效应补偿、高垂直色品注入优化等工作。同时，创新和研发依托大科学装置的重大关键核心技术，在新型插入件、高梯度加速结构、数字化技术等方面取得了一系列特色的成果和突破。

恒流（Top-Up）运行流强提升至260mA

上海光源2016年实现了260mA Top-Up运行，机器状态及束流参数正常，束流寿命超过10小时。近几年，储存环



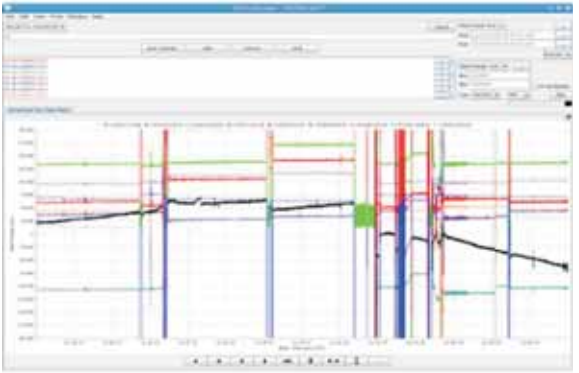
2016年实现260mA Top-Up运行

内安装的插入件数量逐渐增多，对高流强运行带来一定挑战性，因此在260mA下对各真空内插入件最小运行间隙暂时进行了限制，后期将在机器研究期间进一步优化和完善，保障其运行的稳定性。

轨道重复性研究

对储存环轨道校正程序进行了升级和完善，并对运行操作做了调整。由于储存环只有80个静态校正铁，无法实现全环140个BPM的轨道完全重复，因此只考虑光源点两边的BPM以及色散函数较大位置的BPM，共约六十余个。轨道校正的目标不再是零值，而是预先存储的束流参考轨道。测试结果显示，该种方式可以将这些BPM处的轨道重复性控制在几微米以内。

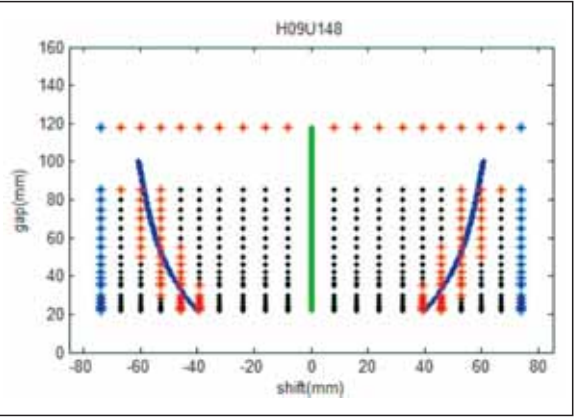
新的轨道校正程序已投入运行，目前轨道重复性可控制在5微米以内。光源点轨道重复性的提高很大程度上减小了调节光束线的工作量和难度，使光束线的优化设置得以长期维持。



轨道重复性测试结果（黑线为未参与轨道慢反馈的BPM读数，其余为参与慢反馈和轨道重复度控制的BPM读数）

DEPU波荡器束流轨道前馈补偿研究

插入件磁场会对储存环束流产生各种影响，为了保证供光质量，需要实时有效地校正这些影响，主要是闭轨畸变、工作点漂移、耦合畸变等。上海光源当前插入件都采用前馈的方式进行补偿。2015年已经对BL09U(梦之线)DEPU波荡器束流轨道、工作点、耦合等前馈补偿进行了大量的研究，包括水平、垂直、圆等常用极化模式。2016年的主要工作是对插入件的运行模式进行升级，通过控制系统的改造使其可以曲线运动，通过重新设计前馈表使扫描工作量大幅减少。新模式下，节约前馈扫描占用的机时200余小时。目前该系统已经正式投入运行。



DEPU中的低能EPU前馈节点（高能EPU类似）传统模式下，需要扫描彩色节点和黑色节点。新模式下，只需扫描彩色节点

Apple-Knot波荡器调试

上海光源正在建造的高分辨率光电谱仪光束线站是国家自然科学基金委员会国家重点仪器设备研制专项“基于上海同步辐射光源的能源环境新材料原位电子结构综合研究平台”的主要建设内容。该光束线需采用一台偏转参数很大的椭圆极化波荡器以获得最小光子能量为7电子伏特并具有各种极化特性的同步辐射光，7电子伏特是激光源可达到的极限能量。



安装在上海光源储存环上的A-K波荡器

上海光源波荡器研发团队创新性的研制了国际上首台能有效降低轴上辐射功率密度，并能有效抑制高次谐波辐射的可变椭圆极化波荡器——Apple-Knot波荡器（简称A-K波荡器）。A-K波荡器磁铁由八排磁体阵列构成，由于AK波荡器周期较长，其磁场动力学积分对电子束的影响也非常明显（影响按周期长度三次方增长）。上海光源团队针对性的做了补偿设计方案。方案采用在真空盒上铺设条带电极方法局部补偿四极场和高阶场分量，保证工作点稳定和注入效率不下降。该方案在国内尚属首次实施。该波荡器于2016年初安装在上海光源储存环03单元直线节中（见图5），目前在分阶段进行束流调试。经过补偿实验，工作点控制获得了满意效果，工作点漂移到17mm-100mm区间内能控制在0.001以内，满足上海光源稳定运行的需求。

低温永磁波荡器（CPMU）束流测试

由上海光源团队自行研制的我国首台低温永磁波荡器（CPMU, Cryogenic Permanent Magnet Undulator），周期长度20mm、周期数80、最小磁间隙6mm）于2016年8月安装到上海光源储存环C17单元直线节中（见图6），经过温度补偿、束流清洗、小束流测试等阶段，与BL17U光束线紧密合作，最终成功完成了高流强束流测试，在12.66keV常用的光子能量上测得了比目前周期长度25mm、周期数80的17U常温真空内波荡器高40%的光子通量，并利用该波荡器辐射进行了蛋白质晶体结构解析实验。



安装于隧道中的CPMU（右为CPMU，左为17U常温真空内波荡器）

数字化束流信号处理器

经过多年研发和测试，上海光源束测团队相继完成国内首套数字化束流信号处理器的原理样机、工艺样机开发，工程样机试制和测试，现已实现批量化生产，在上海光源（SSRF）、上海软X射线自由电子激光（SXFEL）装置、大连相干光源（DCLS）装置三个大型加速器上投入在线运行。在上海光源储存环上完成的束流实验结果表明，逐圈位置分辨率达到亚微米，满足光源运行的位置监测精度要求。上海光源还将在此处理器基础上，开发更多的模拟信号处理前端及数字信号处理算法，以进一步拓展其应用范围。



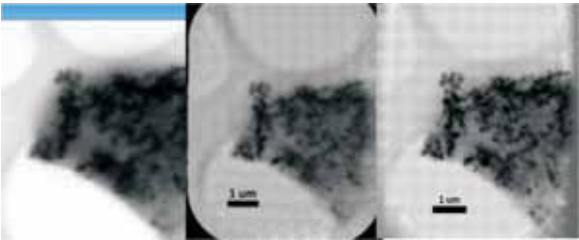
射前前置板 (左)，数字母板 (右)

光束线站实验方法学研究

光束线站充分利用束线研究时间，开展实验方法学研究，进行新实验设备的调试和束线优化，使束线以最优的状态支撑用户实验研究。主要完成了如下工作：

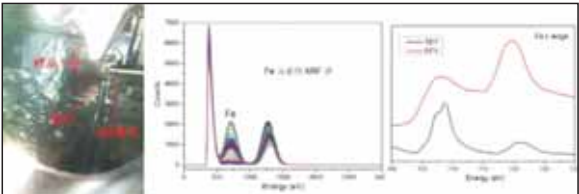
(1) BL08U1A

相干X射线衍射成像（简称CDI）技术：继续完善基于STXM的扫描CDI方法学。算法方面实现了多模式分解算法和上采样算法等更为先进和复杂的ptychography重建算法，大幅改善了重建图像质量；研究了扫描电机的不稳定性 and 随机漂移/热漂移的特点，据此改进了位置矫正算法；发展了几种新型的实验数据噪声扣除方法，有效改善了重建图像的质量。硬件方面，购置并安装了新型的压电快门系统，以替代老旧的电磁快门系统，大大提高了快门曝光的稳定性和时间精度；购买了基于GPU的图像工作站，将用于CDI实验数据的在线实时重建。还与用户合作开展了实际样品的扫描CDI成像实验研究，包括癌细胞功能蛋白的成像、趋磁细菌成像、人类头发切片成像等。



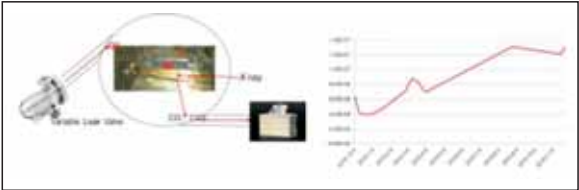
(a) STXM成像；(b) 单模式CDI重建图像；(c) 多模式CDI重建图像。
(CDI图像分辨率远远好于STXM图像，而多模式CDI的成像质量又显著好于单模式CDI。)

软X射线吸收谱和荧光谱方法学研究：同步辐射软X射线荧光测试采用光子进光子出的模式，其微米级的探测深度使材料体相和多层界面分析得以实现。借助同步辐射光源可以对体相元素进行定性和定量测试；此外，通过在元素吸收边附近收集特定波长区域内的荧光产额，从而实现用荧光模式测试材料的吸收谱。



左: BL08U的X射线荧光光谱搭建示意图，中 Fe 样品的软X射线荧光发射谱 (XRF), 右: Fe 样品的软 X射线荧光吸收谱。

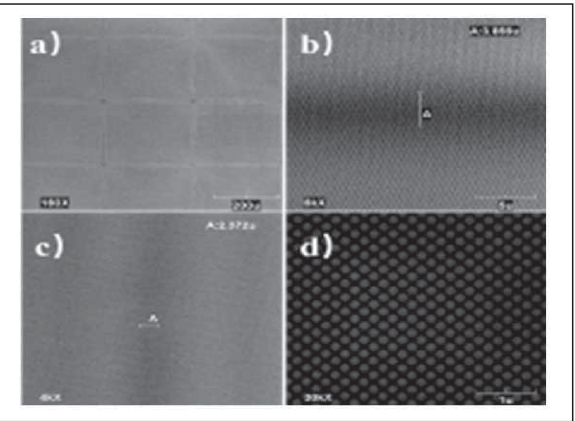
在线通光通氧清洗：在同步光照射下，腔壁不锈钢材料中的碳成分、真空中的残余含碳气体在镜面发生反应并发生沉积，使得束线上的光学元件出现了越来越严重的碳污染问题，用肉眼都可以清晰地看到黑褐色的污染带。截止到目前，在碳边、氧边等极易被污染的能量段，光通量已经下降了一个量级以上，已无法满足用户对于该能量段实验中光通量的需求。对于很多希望在碳边、氧边做实验的用户，光束线主要元件的碳污染问题急需解决。碳污染是国际上同类光束线站普遍存在的问题，借鉴国内外的解决经验，BL08U采取加装在线碳污染清洗装置的方法，来解决线站的碳污染问题。



清洗原理图 16年对M1镜子清洗通量检测结果

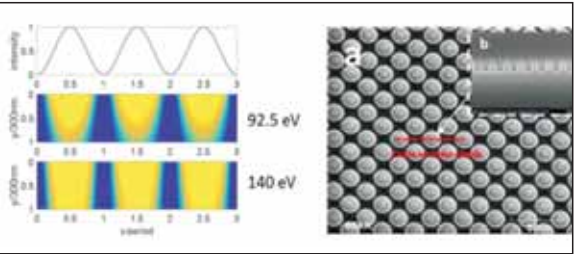
(2) BL08U1B

XIL大面积曝光面积拼接技术研究：在2015年工作的基础上，2016年XIL光束线站继续优化大面积拼接的曝光工艺，通过设计拼接技术的专用光栅、优化OSA与掩膜光栅的匹配、并不断摸索最佳的曝光条件，实现了曝光图形的“无缝”拼接。曝光场见均由相同周期的纳米结构填充，虽然与曝光场中心相比拼接缝隙间有些不均匀，但这些不均匀的区域均小于5m，用户实验证实这些缝隙并没有给最终的实验结果带来不良结果。



利用XIL拼接得到的“无缝”拼接结果

软X射线深度干涉光刻方法学：为了满足XIL用户对高深宽比图形的强烈需求，上海光源XIL光束线站发展了软X射线深度干涉光刻技术。该方法的关键技术是用不同能量段的光栅掩膜的设计和制备工艺来实现。本技术的创新点是利用软X射线高能量段光在PMMA胶中透射率增强的特性，同时结合掩膜光栅材料的选取和优化设计，提出一套既能提高曝光深度同时还能提高衍射效率的干涉曝光方案。目前，已在软X射线干涉光刻线站成功实现300nm厚度PMMA胶的曝光，并完成Au, Ag等金属图案的转移。该方法已对用户开放，相关工作成果已被Microelectronic Engineering杂志接收。

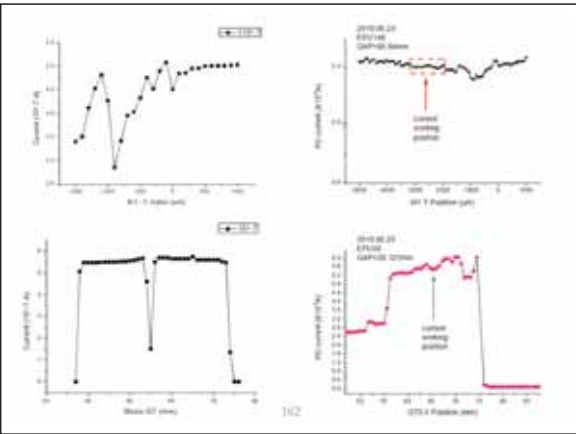


光刻曝光模拟 深度曝光SEM图片

(3) BL09U1

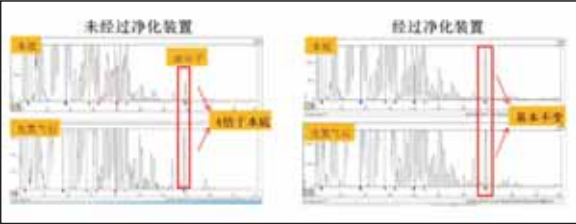
原位碳清洗：原位碳清洗装置已经在光束线投入运行。对于其清洗效果的评估，可以用每个光学部件沿光路横向平

动测得的“剖面分布”直观得以展示。结果表明，在目前的实验参数条件下，原位碳清洗无法有效的清除光栅表面的碳污染。经过讨论与分析，可能的原因是，由于此前离线实验中已经在RGA谱中观察到，在馈入的“纯氧”中，仍有油脂分子的痕迹存在，这些痕迹油脂分子源于高压气瓶紧靠出口处的部分管道。该部分管道由于安全因素无法烘烤，采用的是纯氧吹扫自清洗的方法。并对光栅清洗效果进行了研究。



原位碳清洗对于主要光学部件（前置镜M1）和1200线光栅表面碳污染的清洗效果。

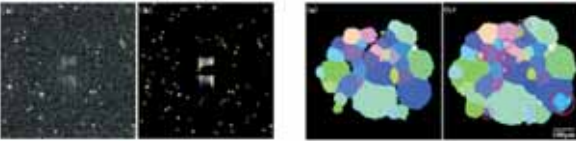
液氮冷阱净化：在光源的多条束线实践中，发现用来放真空的高压“纯净”氮气，实际上携带了油脂分子进入腔体，造成对腔体内的光学部件的碳污染。基于液氮冷却的原理，设计了一套简单的冷阱净化装置，可以在放真空时配合使用，以保证馈入气源的纯净度。实验结果表明，充气时经过净化装置，油脂分子的含量基本与本底相同；而充气时未经过净化装置，油脂分子含量是充气前本底的4倍。以上数据充分说明，冷阱净化装置确实起到了净化氮气的作用。另外，此装置不仅可以净化氮气也可以用于其他气体的净化；不仅可以去除气体中的油质还可以去除液化温度高于液氮温度的其他杂质气体。此项成果已获专利。



RGA测得的残余气体分布：经过/或未经过冷阱净化系统的对比。

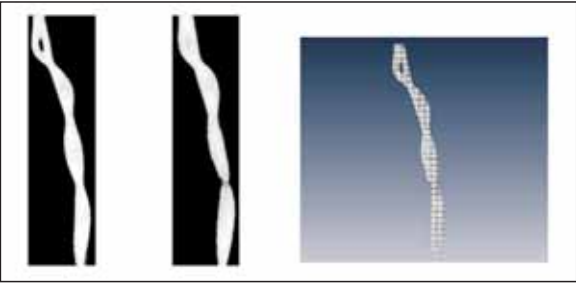
(4) BL13W1

三维X射线衍射层析术 (3DXRD) : 成功开展了3DXRD实验的研究, 包括设备的搭建、实验的测试以及针对多种金属材料的实验研究。首先, 通过多次实验, 总结出了一套完整的实验操作流程, 并可以针对不同实验需求的搭配不同的设备。其次, 利用纯钛样品对3DXRD方法进行了详细的测试, 对影响实验的若干个因素进行了深入的研究。在多个试验中取得了良好的成果。



图像增强对重构结果的影响

立体成像 : BL13W线站建立基于同步辐射X射线的立体成像技术。立体成像系统使用两个弯曲毛细管将同步辐射光引出并分成方向交差的两束, 实验样品放在两束X射线交叉的地方, 在不远处用一个CCD探测器记录下样品的两个投影。再根据视差方程和相应的算法计算出样品各组份的深度信息, 得到样品的伪三维图像。与X射线CT相比, 该方法成像的时间分辨率大大提升甚至接近单次曝光的时间, 可以进行实时成像, 并降低了样品受辐射的剂量。我们首先选用了老鼠肝脏上的毛细血管投影图像进行了数值模拟, 得到了理想的模拟效果。紧接着又选取了螺旋形金属丝在搭建的实验平台上进行立体成像, 得到了初步的实验结果。



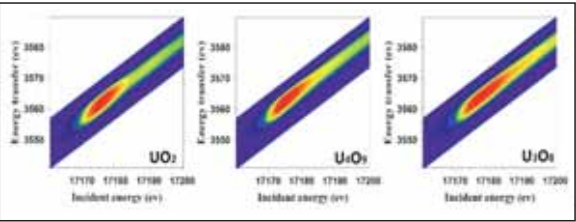
两个角度的投影像 (左) 与重构的立体像 (右)

动态显微CT : 动态显微CT在研究生物活体内部三维结构随时间变化具有重要意义, 通过在图像重建算法和硬件两个方面的努力, 成功实现了亚秒级动态显微CT方法。完成了年初制定的目标。在图像重建算法方面, 降低一套CT采集数据量可以有效提高动态显微CT的时间分辨率, 而广泛应用的FBP算法在低数据量的情况下重建图像条状伪影严重, 不利于后续数据定量分析。为解决这个问题, BL13W结合压缩传感理论和代数重建法, 利用图像的梯度稀疏特性, 在采用1/10投影数据量的情况下, 大幅抑制了条状伪影, 同时保证了重建图像质量。进一步结合OSEM算法将重建速度提升了

约一个量级。硬件方面, 利用高速CMOS相机和空气转台 (PI UPR-120 AIR, 转速60rpm), 在1秒时间内实现一套CT数据采集 (约200张投影图) 并且可连续记录样品几分钟内动态过程。该方法已于2016陆续向用户开放, 中国科技大学胡小方研究组和上海药物所张继稳研究组等研究组已经利用该方法开展了相关的实验, 并取得了优异的成果。

(5) BL14W1

共振X射线发射谱实验方法 (RXES) : 利用线站原有的高能量分辨谱仪装置, 通过编写相应的控制程序, 实现了单色器能量和高分辨谱仪能量的联动扫描, 从而发展了共振X射线发射谱实验方法。在实验时, 通过在不同入射光能量处分别扫描X射线发射谱, 能够得到能量空间入射光和荧光信号的二维谱图, 从而可以单独提取特定电子组态的信息, 相比起传统的吸收谱学方法, 具有明显的优势。目前该方法在3d过渡金属、铜系元素等材料的电子结构研究中发挥了重要的作用。利用共振X射线发射谱实验方法, 并结合高能量分辨吸收谱方法, 对铀氧化物的价态问题进行了前期研究工作, 得到了在不同温度下铀的价态变化过程。



三种铀氧化物的RXES谱

原位XAFS-漫反射红外谱 (DRIFTS) 联用方法 : 发展了XAFS (体相) 和DRIFTS (表面) 两技术联用的原位表征方法, 其中XAFS谱用于催化剂体相结构指认, 包括金属原子的氧化还原态(XANES), 以及短程配位结构(键长、配位数、无序度等参数, EXAFS); DRIFTS可提供的结构信息包括: 活性金属原子与反应气体分子的化学吸附 (键合), 以及反应过程中催化剂表面所形成的中间物。重点改造了原位池和漫反射系统, 并完成了对气体控制装置、质谱仪以及二维移动样品台电机控制程序界面的调试。排除一些外在不可克服因素外 (如危险性气体的使用), 联用装置在线站可以正常使用。

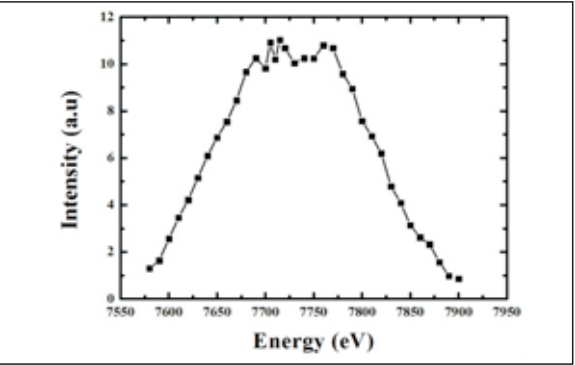


左图: 改造后的原位池和漫反射系统; 中: 气体控制装置; 右图: 二维移动样品台电机控制程序界面。

低温XAFS方法学 : XAFS方法是研究溶液中金属离子局域空间结构和电子结构的理想方法, 但是由于溶液体系的结构较为复杂, 多数溶液样品的浓度较低, 因此需要采用低温保护的方法抑制高通量X射线造成的辐照损伤, 提高EXAFS数据的信噪比。上海光源BL14W1线站在现有液氮闭环冷头和压缩机的基础上, 设计加工了多组样品池, 每个样品池可以装载多个样品, 可以大大提高实验效率。重点改进了淬冷样品换样和装置整台装置控制调节, 不同样品池的更换时间可以缩短至1分钟, 整套装置的安装可以控制至1小时。目前这套低温溶液XAFS方法已对广大用户开放, 并取得了多项研究成果。

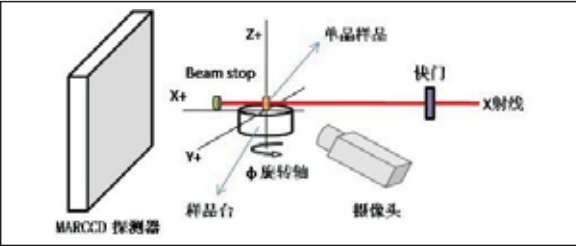
(6) BL14B1

异常散射实验方法 : 异常散射实验方法是在不同的能量下通过选择晶体物质的衍射峰位, 在保证衍射矢量不变的情况下, 在某一原子的吸收边附近测量晶体的衍射强度随入射X射线能量变化的谱线, 可以获得元素和价态分辨的晶体和界面结构, 同时可以确定特定元素不同价态的分布有序性, 结合光源的偏振特性, 更可以获得特定元素的自旋有序性等。线站工作人员将能量调节至Co元素的K边 (7.7keV) 研究SrCoO_{2.5}/SrTiO₃薄膜, 发现其可能存在氧缺陷导致的反铁磁有序。这表明本线站条件可以实现异常散射相关实验。



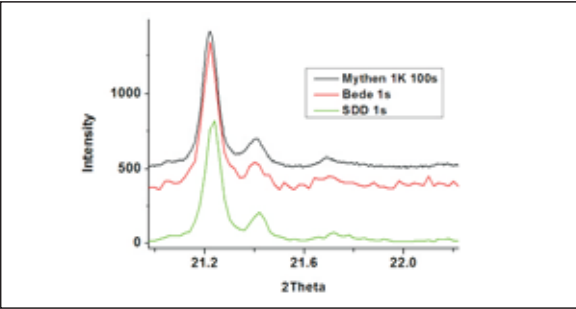
SrCoO_{2.5}/SrTiO₃薄膜 (112.5) 峰强度随能量的变化

单晶衍射实验方法 : 单晶衍射实验方法是材料结构解析的重要方法。线站人员在束线控制组的协助下, 完成了对衍射仪Phi圆的运动控制系统的改造、完成了相关运动控制及采集程序的编写, 实现了衍射仪Phi圆、快门与二维探测器的联动控制及数据采集。利用此套系统采集的并解析了Ylide标晶结构, 结果表明已初步具备小分子单晶衍射数据的采集和结构解析的能力。



单晶衍射装置示意图

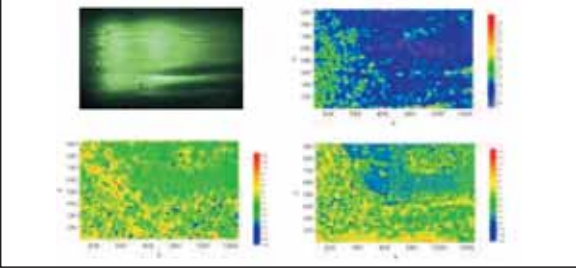
Vortex 荧光探测器 : 硅漂移荧光探测器一般用于荧光实验, 线站工作人员通过编写荧光探测器与衍射仪的联动控制程序, 将其应用于粉末衍射实验并取得了较好的效果。在衍射数据采集的过程中, 样品中的某些元素会产生荧光以及非弹性散射信号会对衍射数据造成一定的影响, 利用荧光探测器代替目前线站使用的Bede探测器, 可以选择将特定能量区间的信号进行采集, 大大减少了衍射数据的背底, 并且数据质量更好。



荧光探测器、Mythen1K线型探测器及Bede探测器采集的数据信号

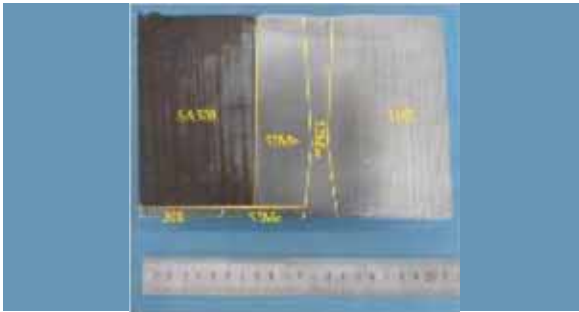
(7) BL15U1

波前特性的表征技术 : 针对上海光源硬X射线纳米探针线站的应用需求, 探索实现极限聚焦要求下必备的关键技术, 开展位相误差测量方法和位相补偿技术研究。这一系列束研借助已有的微聚焦线站作为主要的实验平台, 对于直通的大光斑光束和聚焦光束两种模式结合多种手段实现波前误差的表征。包括散斑追踪技术、笔束扫描技术等。



直通光的散斑追踪结果
左上为直接成像, 右上为暗场成像, 下图为X和Z方向的斜率误差测试结果。

材料内部残余应力X射线测量实验方法：材料的残余应力对其力学性能有重要影响，可促使裂纹开裂、应力腐蚀和减少疲劳寿命进而对材料产生不利影响。残余应力的研究一直受到学术界和工业界的重视。传统的X射线测量残余应力方法由于需要采集多帧衍射谱，而且分辨率受到X光机本身限制，这种方法耗时，精度不高。基于第三代先进上海同步辐射光源，在BL15U1线站发展了基于同步辐射微聚焦X射线粉末衍射，结合二维探测的残余应力分析方法。这种方法只需要采集一帧衍射图样就可以分析出样品某一方向的应力，具有速度快、精度高等优点。



焊接接头宏观照片荧光分析装置

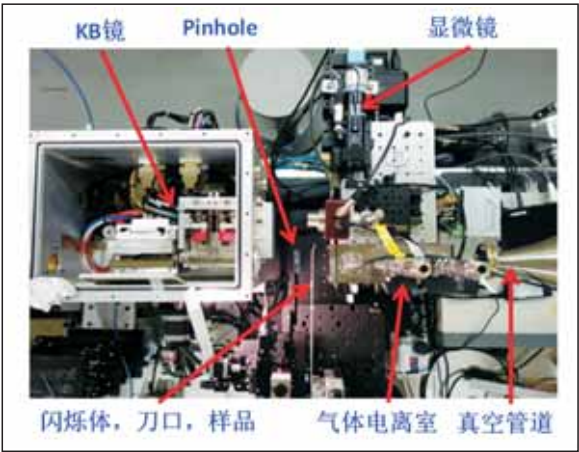
(8) BL16B1

时间分辨原位SAXS/WAXS技术研究：本年度在购置Pilatus200k探测器基础上，将其分别与CCD SX165探测器和Pilatus 300k探测器联用，实现了毫秒量级快速时间分辨的原位SAXS/WAXS测量。与CCD SX165和Pilatus 300k联用时，分别利用CCD SX165和Pilatus 300k的trigger out信号；通过上海光源研发的同步脉冲发生器触发Pilatus 200k的同步采集和快门的同步通断，实现小角散射和广角散射的快速时间采集。



利用Pilatus 200k进行SAXS/WAXS联用的现场安装图示

微聚焦SAXS技术研究：在前期研究基础上，进一步优化改进了微聚焦SAXS系统并对用户开放。在光束线站采用KB聚焦镜搭建和调试微聚焦SAXS系统，在10 keV的入射光波长下得到了 $19.9\mu\text{m}\times 13.5\mu\text{m}$ 的聚焦光斑，通量为 1.5×10^{10} phs/s，最小q值为 0.1nm^{-1} 。聚焦光斑后的光束发散度约为 $1.76\text{ mrad}\times 0.55\text{ mrad}$ ，水平方向的smearing效应显著，通过后二维图像消模糊数据处理，可以得到良好的散射图像。



微聚焦SAXS系统装置俯视图

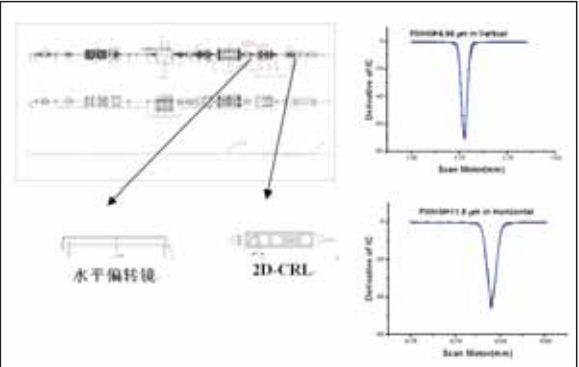
(9) BL17U1

串行晶体学研究：利用BL17U1进行串行晶体学方法研究，尝试不同途径实现室温、动态和微小晶体测量。搭建可靠方便的静电喷流实验平台，兼容于现有线站的上样装置。同时研究静电场、喷嘴直径以及X-Ray等条件对喷流效果及稳定的影响，根据研究结果，优化设计，采用外加同轴气流和真空罩设计改善喷流效果和稳定性。



串行晶体学原理及静电喷流装置

二维CRL实验装置安装调试：在前期一维CRL聚焦研究的基础上，同时基于BL17U1光束线光学布局，在超环面聚焦镜后增加水平偏转镜实现二维CRL与超环面聚焦镜聚焦情况下光斑一致性。2016年暑期完成水平偏转镜安装与调试，实现二维CRL聚焦，聚焦光斑为 $11.9\times 6.96\mu\text{m}^2$ ，并用于实际的运行之中。

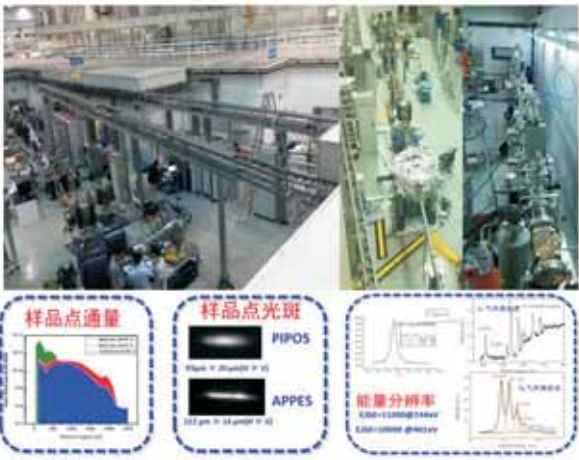


BL17U1光束线安装示意图以及2D-CRL聚焦光斑尺寸 $11.9\times 6.96\mu\text{m}^2$ 。

新线站建设

Si-PME²项目

2016年，BL02B完成了调试工作，9月达到验收指标。BL03U完成了设备安装，12月15日调束出光。



近常压谱学实验站（BL02B）2016年9月内部测试达到验收指标



高精度电子结构实验站（BL03U）2016年12月15日调束出光

上海光源线站工程

上海光源线站工程属于国家“十二五”重大科学基础设施建设项目，目标是全面提升上海光源的实验研究能力，主要建设内容包括新建16条性能先进的光束线站、实验辅助系统、光源性能拓展、建安工程及配套公用设施，总建筑面积18995平方米。由国家、中科院和上海市共同投资，建设周期6年。

2016年5月16日，工程可行性研究报告获得国家发展改革委批复。10月24日，工程初步设计概算获得国家发展改革委批复。11月20日，工程正式开工建设。项目的建安工程将在2018年8月全面完成。



桩基施工现场

四、科技队伍与人才培养

上海光源围绕重大科技任务，以建设高水平专业团队、凝聚与培育领军人才、培养青年科技人才为抓手，同时注重提高研究生培养质量，优化研究生生源，加强培养过程中的科学管理。多措并举，形成了一支精干、高效、充满活力的高素质人才队伍。

人才培养与引进

精心谋划未来队伍建设蓝图。立足于机遇与挑战并存的当前发展形势，明确未来队伍建设急需解决的问题，确立队伍建设的目标，提出机制改革创新和人才环境建设的主要任务，制定实现人才队伍建设目标的重要举措，使人才队伍规划得以完善。

打造高水平专业团队。结合建设和运行任务，继续加强大科学工程队伍建设。以“强强联手”组建国际合作团队等方式，实质性推进重大科技任务，提升国际影响力。立足国际前沿，结合工程建设任务凝练学科方向，确立科研目标，着力发展核心关键技术。一批光源专业技术团队成为国内的佼佼者并被国际同行高度认可。

凝聚造就科技领军人才。贯彻落实国家、中科院高层次人才工作精神，结合所和上海大科学中心建设实际情况，依托重大科技任务，开展“千人计划”、“百人计划”等高端海外人才的引进工作。

人才队伍建设

全力推进青年科技创新人才培养。通过“青年科技之星”、“青年学者发展协作组”、“博学论坛”等形式，营造利于青年人成长、成才的氛围。根据所各学科片青年科技人员的分布情况和所两个“四类机构”建设需求，扩大所

“青年学者发展协作组”的力量。举办本年度“博学论坛”，在所内外产生较大影响。同时选拔、推荐优秀青年人才参与社会竞争，积极争取各类人才项目资助。

打造高水平专业团队。结合建设和运行任务，继续加强大科学工程队伍建设。以“强强联手”组建国际合作团队等方式，实质性推进重大科技任务，提升国际影响力。立足国际前沿，结合工程建设任务凝练学科方向，确立科研目标，着力发展核心关键技术。一批光源专业技术团队成为国内的佼佼者并被国际同行高度认可。

努力提升队伍国际化水平。开拓用人新模式，“引才”与“引智”并举，吸引国际知名学者参与所重大科技任务和青年科技人才培养工作。创造条件促进科技骨干赴国际知名科研机构或高校进行交流、合作、学习，了解世界科技前沿，提升把握学科发展方向和主持科研项目的能力，促进知识与技能的更新。

继续教育工作

科教结合协同育人，提升研究生培养质量。积极落实“联合培养本科生计划”项目。做好与中科大联合创办“赵忠尧应用物理科技英才班”，同时还加强与兰大、川大、复旦等高校的协作。结合“科教结合”工作，加强招生宣传，用网络资源开展宣传工作等活动争取优秀推免生源。加强研究生培养过程管理，注重科研诚信培养，保障教学与研究工作的顺利开展。



持续加强工作人员继续教育。结合上海光源学科建设和重大科技任务推进实施情况，设计专业知识培训课程，开设同步辐射系列讲座和课程，课程内容设置注重与岗位工作实际需要密切结合。同时加强新职工上岗培训，组织新上岗导师工作体系培训。组织、推荐工作人员参加所外专业机构的业务培训。选拔年轻人员参加学历、学位提升。以继续教育工作为平台，使接受培训者掌握相关理论、技术、方法及信息等，提高业务水平和创新能力，互殴肩培育和吸引潜在高素质人力资源。



五、国际合作与交流

上海光源积极开展与美国Jefferson、Cornell、SLAC和LBNL实验室、日本高能物理研究所、日本SPring-8/SACLA、韩国浦项加速器实验室等科研机构的合作研究，在关键技术合作及人员交流等方面也达成了共识，合作双方对未来更广泛的合作充满期待，并将正式合作纳入各自的发展规划。

围绕上海光源大科学装置持续拓展和深化国际合作，形成了多层次、重实效的对外开放合作格局。在自由电子激光建设、光源二期工程建设、开展上海光源In-house研究等方面，积极派出研究人员出访国外知名光源、参加同步辐射相关国际会议，以借鉴学习同行经验，交流技术引进资源，更好地推动上海光源后续能力建设；

通过引智计划的支持，邀请全球范围内国际同步辐射领域的知名专家访问上海光源，专家带来了加速器和光束线实验站最新的设计理念和宝贵的建设及运行经验，为上海光源二期工程建设提供了经验及技术支持，促进了上海光源后续建设的进一步发展和技术水平的提升，对于培养从事同步辐射研究的年轻科研人员具有深远的意义，使得科研人员不仅学习了关键技术，并锻炼了队伍。

1. 巴西Sirius直线加速器工程项目：2016年1月，顺利完成直线加速器设备的出厂验收；同年10月，完成电子枪段整机集成和束流调试，所有测试指标均达到或优于设计指标；12月开始进行加速管高功率老练和测试工作。计划2017年6月发运，9月进行巴西光源现场安装和调试。

2. 与故宫博物院签署深化合作框架协议，双方决定在原有合作的基础上，进一步加深合作与交流，设立故宫博物院-上海光源联合实验室，涉及建筑彩绘、书画、镶嵌玉石、玻璃珐琅、金属、陶瓷等珍贵文物，同步辐射技术在故宫文物分析中拓宽可以应用的领域，希望通过双方的紧密合作，为我国的文物科学研究及保护做出贡献。

3. 与同济大学、复旦大学、中科院微电子所、北京师范大学成立“上海光源先进X射线光学技术联合实验室”。依托上海光源，联合国内的优势力量，在X射线光学原理、元器件研制与检测、系统集成等方面，开展协同创新研究，突破关键技术，服务于以上海光源等为代表的国家大科学装置，逐步成为有国际影响力的X射线光学与技术研究基地。

学术会议

上海光源召开了多个国内、国际评审会议，邀请了国内外同步辐射光源的专家组成评审委员会，听取了上海光源关于“上海光源线站工程项目初步设计及概算专家评审会”、“第十七次上海市结构生物学合作网络会议”等方面的专业报告，对上海光源技术发展和取得的成果给予了高度评价，给出可行性指导意见，并建议尽快开展后续工作。

全球华人物理和天文学会第九届加速器学校

2016年7月25日至8月4日，由上海光源承办的全球华人物理和天文学会第九届加速器学校（The 9th International Organization of Chinese Physicists and Astronomers Accelerator School，简称OCPA加速器学校）在上海举行。

OCPA加速器学校是由全球华人物理和天文学会主办的一个系列暑期学校，目的是吸引和培养更多华人青年学者从事加速器物理和技术的研究，以提高青年学者在加速器学科的总体学术水平。学校的举办旨在让亚洲地区有志从事粒子加速器物理与技术工作的华人青年科技工作者有机会深入接触、了解这一蓬勃发展的领域。

会议于2016年7月26日开幕，本届学校校长赵振堂研究员致开幕词。本届加速器学校为期10天，共有67个学时，学校邀请了来自美国斯坦福直线加速器中心、美国布鲁克海文国家实验室、美国杰斐逊实验室、杜克大学、大阪大学、国家同步辐射研究中心、中科院高能物理研究所、中科院上海应用物理研究所、中科院近代物理研究所、中国科学技术大学国家同步辐射实验室、清华大学、北京大学等单位27位海内外专家进行授课。

学校设有加速器物理和技术基础课程、提高课程和学术讲座课程。课程内容丰富，涉及面广。通过本届加速器学校的学习和交流，学员们系统地学习加速器物理和技术的基础





知识和专业知识，并与授课专家进行广泛的交流，开阔眼界，提高技术水平。

会议期间上海光源还特别安排了参观时间，老师和学员们兴致勃勃地参观了上海光源的加速器和光束线站设施，对其支撑国家前沿科技创新探索及重大科研攻关所发挥的平台作用有了深入了解。

上海光源第六届用户学术年会

2016年8月14日至16日，“上海光源第六届用户学术年会”在上海召开，来自全国99家单位共307位专家和代表参加了此次会议。

上海应用物理所所长、上海光源国家科学中心（筹）主任赵振堂研究员在大会上出席会议并致开幕词，代表上海光源欢迎参会的300多位专家和用户代表。

上海光源用户委员会副主任、中国科学院物理研究所丁洪研究员代表用户委员会做了讲话。他对上海光源在建设水平、运行开放及用户支撑方面所做的工作及取得成果予以充分肯定，并提出了期望。

本次会议共安排12个大会报告、46个分组报告、45个重点课题答辩报告以及54份海报。上海光源何建华研究员、北京光源董宇辉研究员、以及合肥光源田扬超研究员分别介绍了各个光源在过去一年的用户开放概况、代表性用户成果、线站建设与性能提升、实验方法发展等。上海光源邵仁忠研究员报告了“上海光源二期工程进展”，详细介绍了上海光源二期工程拟建线站特点、指标、目标用户群体以及建设计划等。中国科学院物理研究所丁洪研究员、哈尔滨工业大学黄志伟教授、北京高科中心王霖研究员、中国科学技术大学李良彬教授和闫文盛教授、大连理工大学王同敏教授、南京大学陆现彩教授就各自领域的研究成果做了精彩的大会报告。

分组报告和海报覆盖了生命科学、医学、材料科学、物理、化学、环境科学等众多学科领域，充分展示了上海光源在各学科领域中的广泛应用。通过专家评议，会议评选出六个优秀海报奖。



重点课题评审是上海光源用户年会的一个重要环节，经过初评-函评此次共有45位用户进入会评并进行现场答辩，评审专家组认真听取报告后进行投票表决，遴选出了2016度重点课题。

会议期间还举行了用户委员会暨学术委员会同步辐射分委员会会议，对上海光源进一步做好开放运行工作提出了许多意见建议。

上海光源第八届运行年会

2016年8月17日至19日，上海光源第八届运行年会在上海松江召开。来自上海光源各部门及所内相关职能部门，中科院高能物理所、中科院近代物理所、中国科技大学、中科院大连化物所、中科院上海生科院等相关单位的近150位代表参会。

大会由上海光源国家科学中心（筹）副主任殷立新主持，上海应用物理所所长、上海光源国家科学中心（筹）主任赵振堂致开幕词。

随后，上海应用物理研究所张文志研究员、边风刚研究员、王劼研究员、刘波研究员分别作了“SSRF加速器运行状况与性能提高”、“SSRF光束线站运行及维护”；“SSRF光束线站用户开放情况”、“软X射线自由电子激光装置进展”报告，中科院高能物理所、中科院兰州近物所、中国科技大学、中科院上海生科院的代表分别作了“BEPcII运行及调束总结”、“中国散裂中子源工程进展”、“HIRFL运行状况”、“合肥光源年度运行情况”和“五线六站运行维护情况小结”报告，交流了我国各大装置这一年来承担的任务以及整体的建设、运行与开放情况进行了经验分享，探讨了大家共同关心的问题。



本届运行年分会分3个小组进行讨论，在分组报告会上，上海光源的加速器物理、运行、直线、高频、束测、电子学、控制、加速器工艺、辐射装置运行、辐射防护及辐射监测、真空、机械准直、磁铁、低温、电源、注入引出、公用设施、技术安全、光束线站运行及用户开放、前端真空、束

线机械、束线控制、束线电子学与探测器、束线光学、束线工艺等系统的代表报告了一年来本系统的运行维护中得到的经验及问题和下一年度的升级改造计划，并对解决方案进行了热烈的讨论。

本次运行年会评选出了上海光源2016年（第八届）运行年会运行维护优秀奖、研究发展优秀奖、运行支持奖、用户开放优秀奖、总结报告奖，并予以颁发证书，对各系统在运行工作中取得的成绩给予认可和鼓励。

国际加速器运行研讨会

2016年9月18至23日，国际加速器运行研讨会（WAO2016）在上海光源召开，本次会议由加速器运行国际组委会组织，上海光源主办，研讨会程序委员会由16位来自世界各大加速器及相关机构的加速器运行负责人组成。来自17个国家和地区的37家单位的120多位代表参加了此次会议。

WAO(Workshop On Accelerator Operation)是国际加速器研讨会的简称，是给加速器运行人员交流加速器运行经验以及处理运行中各种问题及解决方法的研讨会。

会议首日，上海应物所所长赵振堂研究员致欢迎词并介绍上海光源现状，张文志研究员向与会同行介绍了上海光源的运行情况以及升级改造项目报告。本次会议共分11个专题，45个大会报告，1个邀请报告，以及24份海报展示。报告内容包括加速器运行情况、Commissioning与Recommissioning、控制室建设、运行软件及控制软件、运行人员技能培训、运行管理机制、加速器运行人员与加速器物理人员的交互合作等。会议共持续了4天半，每天的报告都精彩纷呈，报告过程中掌声不断，将会场气氛一次次推向高潮。来自澳大利亚光源的Mike Lafky获选最佳海报奖。



第十届亚太同步辐射论坛

2016年11月2日至4日，第十届亚太同步辐射论坛（The 10th Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research, AOFSSR2016）在上海光源召开。本届会议共有来自亚太10个国家和地区的同步辐射专家及用户160多人出席，其中境外同步辐射领域学者60多人。

亚太同步辐射论坛是亚太地区同步辐射研究领域最高水平的国际会议，旨在促进亚太地区同步辐射研究组织之间的学术交流，提升亚太地区同步光源装置之间的合作，以及促进世界范围内同步辐射研究领域的科学家和工程师之间的共同研究与合作。

上海光源首席科学家徐洪杰研究员担任本次亚太同步辐射论坛国际组委会主席。亚太同步辐射论坛理事会理事长、Photon Factory光源主任Murakami Yoichi教授在开幕式上致辞。上海应物所所长赵振堂研究员出席大会并致欢迎辞。本届亚太同步辐射论坛由13个大会邀请报告，11个分会邀请报告，20个口头报告以及25个海报报告等组成。赵振堂应邀做了“上海X射线自由电子激光装置进展”报告，上海光源中心副主任邵仁忠研究员应邀做了“上海光源二期线站工程项目进展”报告。此外来自日本Spring-8、韩国PAL实验室、澳大利亚光源、台湾光源、北京光源及合肥光源等专家分别报告了各自实验室的同步光源及自由电子激光相关装置的最新进展和未来发展规划。另外来自日本、澳大利亚、新加坡和香港的用户科学家分别介绍了近来使用同步辐射在生命科学和材料科学等领域取得的重要研究成果。

本次论坛的成功举办，进一步增进了各同步光源装置之间的了解与合作，同时更多地展现了中国同步辐射领域的成果以及未来的重要发展机遇。

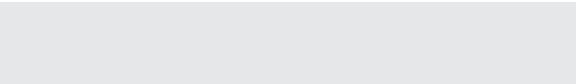


学术活动及科普

充分发挥同步辐射装置的综合性实验平台作用，每年定期召开用户年会，交流同步辐射领域最前沿的科研成果。此外，还积极开展各类学术活动并已形成系列，使得活动更加活跃、形式更加多样，领域更加广泛。2016年举办或承办了“院重大科技基础设施年会”、“第九届加速器学校”、“上海光源第八届运行年会”、“上海光源第六届用户学术年会”等会议，并与上海分院、微系统所、巴斯德所、中科院高能物理所、中国科技大学、复旦大学、同济大学、南京农业大学、哈尔滨工业大学、武汉大学、仁济医院、嘉定中心医院、故宫博物院等单位进行了专题交流。

中共上海市委党委委员、组织部长徐泽洲调研

3月25日，中共上海市委党委委员、组织部长徐泽洲携上海市委组织部相关部门负责人一行来上海光源调研，中国科学院上海应用物理研究所党委副书记、纪委书记李燕研究员、副所长马余刚研究员、上海光源中心副主任何建华研究员及相关部门负责人接待了徐泽洲部长一行。李燕副书记向来宾介绍了上海应物所概况和大科学装置的运行开放与后续发展规划等情况。徐部长一行在听取李书记的报告后，进入实验大厅实地察看了上海光源实验线站，着重听取了X射线成像及生物医学应用光束线站和生物大分子晶体学光束线站的成果介绍。他高度肯定了上海应物所和上海光源对支撑我国科技前沿探索和重大科研攻关，培养科技创新人才等方面所发挥的重要作用。



广西壮族自治区党政代表团视察

5月18日，由广西壮族自治区党委书记彭清华、自治区主席陈武率领的广西党政代表团一行，在上海市副书记、市长杨雄和上海分院院长朱志远的陪同下视察上海光源。

上海应物所所长、上海光源国家科学中心（筹）主任赵振堂汇报了上海光源工程建设、支撑基础前沿领域的科学研究取得的创新成果以及后续建设发展规划。随后，赵振堂陪同代表团实地察看了上海光源储存环和光束线实验站等科学研究设施。在考察过程中，代表团对上海光源的成功建设和运行开放表示了浓厚的兴趣，对上海光源取得的成绩和为国家整体科研能力的提升起到的支撑及推动作用表示赞赏。



广东省政府代表团视察

7月20日，由广东省委副书记、省长朱小丹，副省长袁宝成率领的广东省代表团一行，在上海市副市长时光辉和中国科学院上海分院院长朱志远的陪同下，视察上海光源。

上海应物所所长赵振堂向代表团介绍了上海光源这一大科学装置的建设、运行和发挥多学科研究平台作用的情况。随后，代表团实地察看了上海光源储存环和光束线实验站等科学研究设施，了解了广东省包括中山大学和南方科技大学等13家单位的课题组利用上海光源进行科学研究的情况。在



考察过程中，代表团对上海光源的成功建设和运行开放表示赞赏，希望未来上海光源能够与广东省的科研机构更加深入合作，继续为广东的科学技术发展提供一流的实验平台和技术支持。

东莞市政府代表团调研

8月26日，由广东省东莞市委常委、常务副市长张科率领的东莞市政府代表团一行，在中国科学院上海分院院长朱志远的陪同下，调研上海光源。

上海应物所党委书记赵明华向代表团上海应物所概况和上海光源大科学装置的运行开放与后续发展规划等情况。

随后，代表团实地察看了上海光源光束线实验站等科学研究设施，详细了解了关于上海光源工程建设、运行开放成果和后续工程建设等方面的情况，重点了解了上海光源在基础科学和高新技术等诸多前沿领域研究中发挥的重要作用。上海光源完善的设施和利用上海光源所取得的成果给代表团留下了深刻的印象。



斯普林格-自然出版集团代表团访问

9月7日，斯普林格-自然出版集团董事长S. von Holtzbrinck和首席执行官D. Haank先生率领公司代表团一行赴上海光源（SSRF）进行访问交流，并就斯普林格-自然集团与中国科学院上海应用物理研究所已开展和将要开展的合作进行商讨。

上海应物所所长赵振堂研究员对斯普林格-自然集团代表团的来访表示欢迎，并介绍了上海应物所的概况，回顾了本所近期在《自然》杂志及子刊上的文章发表情况，希望双方进一步开展合作。斯普林格-自然出版集团董事长S. von Holtzbrinck先生介绍了斯普林格与自然集团合并之后的情况，阐述了集团新的发展思路，赞扬了上海应物所的科研实

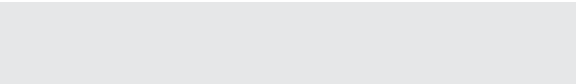
力和研究水平，并表达了希望进一步增进合作的愿望。双方就合作事项进行了深入交流，在关键的数据共享、合作新期刊等事项上达成了共识，并对未来更广泛的合作充满期待，这将促进上海应物所和斯普林格-自然出版集团的共同发展，也将进一步扩大上海应物所在国际上的学术影响力。



英国大学与科学国务大臣约翰逊率团访问

9月24日，英国大学与科学国务大臣约瑟夫·埃德蒙德·约翰逊（Joseph Edmund Johnson）先生率团，在中科院国际合作局副局长曹殿文的陪同下对上海光源进行参观访问。

上海应物所所长赵振堂研究员代表全所对英方代表团来访表示热烈欢迎，并向来宾介绍了上海光源建设运行的基本情况以及基于上海光源开展的科学研究和取得的成果，特别介绍了上海光源与英国diamond光源的合作。约翰逊先生表示自从去年接待刘延东副总理参观英国光源之后，就一直盼望着能够来上海光源参观。他表示非常高兴地看到英国光源与上海光源开展了成果丰硕的合作，并希望这种合作继续良好的开展下去，继续为促进两个机构和国家的科学发展做出贡献。



上海光源亮相全国科技周&上海科技周

5月14日，上海光源亮相2016年全国科技周暨北京科技周主场活动。中共中央政治局委员、国务院副总理刘延东，中共中央政治局委员、中共北京市委书记郭金龙，全国政协副主席、科技部部长万钢和中国科学院院长白春礼等出席开幕式并参观由中科院推出的“科学重器——大科学装置助力科技创新”专题展。

刘延东副总理莅临上海光源展区，中国科学院上海应用物理研究所所长赵振堂介绍了上海光源支撑基础前沿领域的科学研究取得的创新成果以及后续建设发展规划。刘延东表示，自上海光源建成运行以来，长期关注上海光源的发展，对上海光源取得的出色成绩表示充分肯定。

在上海光源展台前，刘延东通过远程视频系统连线了正在上海光源生物大分子实验线站进行实验工作的上海应物所何建华研究员和中科院微生物研究所的齐建勋副研究员，何建华向刘延东汇报了上海光源在寨卡、埃博拉和禽流感等高致病性病毒研究方面发挥的突出作用，以及在生命、材料、环境科学等多学科前沿基础研究领域获得的丰硕成果。刘延东表示，上海光源为国家科技事业的发展和经济社会建设做出了重要贡献，在保持稳定运行开放的同时，要瞄准世界科技前沿和国家重大战略需求继续进行后续建设，在未来发挥更大的作用。同时，上海光源不仅要成为支撑基础前沿科学探索的平台，也要成为传播科学思想、弘扬科学精神，凝聚和培养优秀人才的平台，为青少年的科普事业继续贡献力量。

同时，作为2016年上海科技活动周的重要组成部分，以“创新科技 追梦未来”为主题的中国科学院第十二届公众科学日活动也在上海光源顺利举行。本次上海光源科普“深度



游”公众开放日活动吸引了数百位市民，包括科技工作者代表、科普工作者代表、社区居民和学生等的参与。

上海光源对本次开放日活动做了精心准备，组织了一支优秀的科普讲解队伍。开放日活动安排了多个环节：微电影形式的宣传片生动展现了光是如何照亮微观科学世界和同步辐射光的种种知识；随后的科普讲座对上海光源的建造过程、装置构成、研究领域、创新成果和发展规划通过讲解进行了展现，让公众对这个神秘的大科学实验平台有了初步的认识；最后，由讲解人员带领实地参观了的实验大厅、光束线、实验站、中央控制室等科研场地和上海光源园区概况，使公众对上海光源有了更深入的了解。

在本次开放日活动中，市民朋友近距离体验科技的力量，并不断与工作人员交流互动，通过丰富多彩、通俗易懂的内容，公众感受到了科技创新所产生的巨大魅力，活动取得了圆满成功。

此次“双城记”展现了上海光源在两地的科技魅力和同样受到社会公众广泛关注的热烈气氛。



六 . 大事记

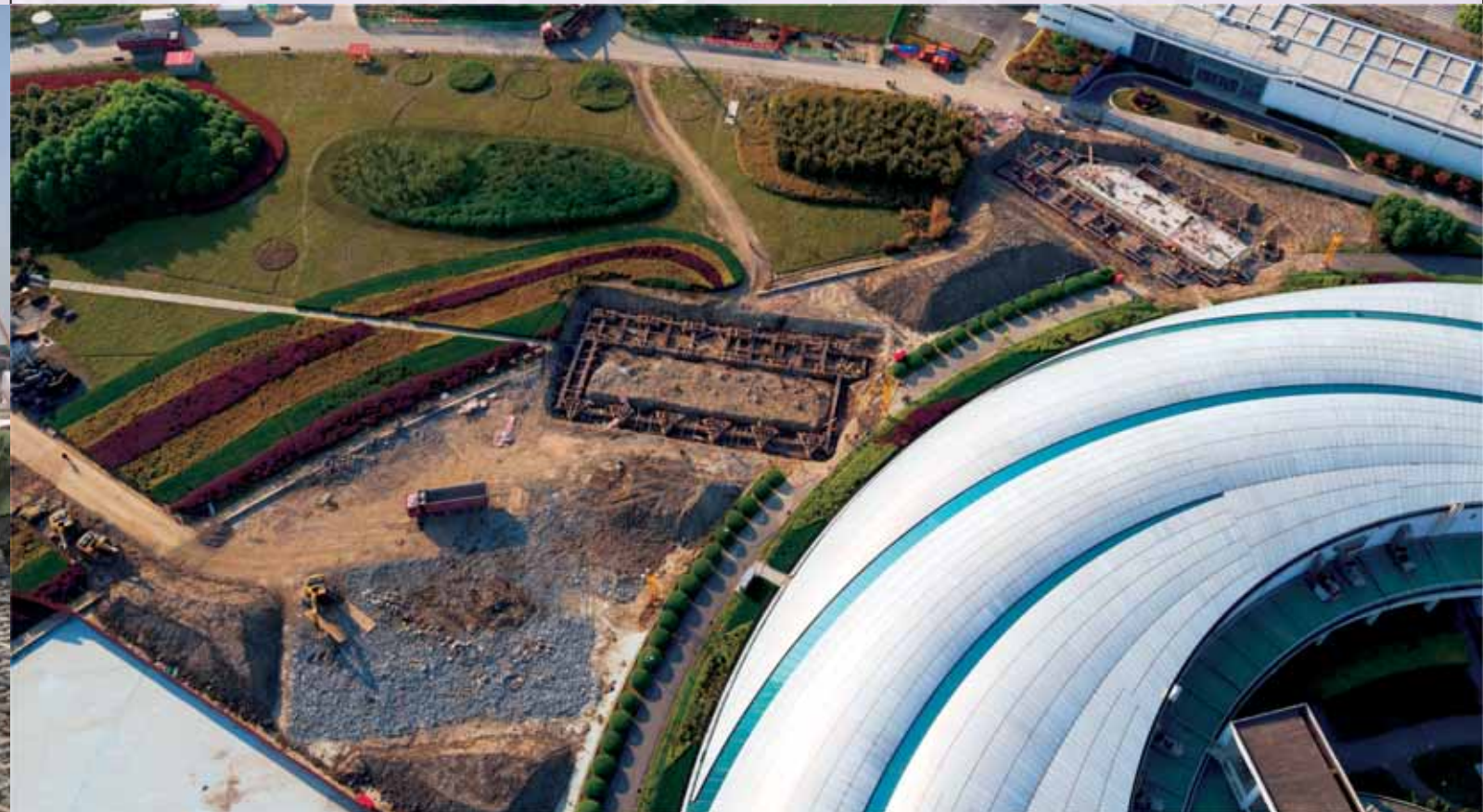
- 2月24日，科技部基础司副司长郭志伟考察上海光源。
- 4月26日，郑州市代表团访问上海光源。
- 5月7日，“第十七次上海市结构生物学合作网络会议”在上海光源召开。
- 5月14日，举办“2016年上海科技活动周”暨“中国科学院公众开放日”上海光源开放日活动。
- 5月14日，上海光源亮相2016年全国科技周暨北京科技周。
- 5月18日，由广西壮族自治区党委书记彭清华、自治区主席陈武率领的广西党政代表团视察上海光源。
- 5月28日，“上海光源线站工程项目初步设计及概算专家评审会”在上海光源召开。
- 6月20日，“Fifth DOE-CAS Joint Coordinating Committee Meeting”在上海光源召开。
- 7月20日，由广东省委副书记、省长朱小丹，副省长袁宝成率领的广东省代表团视察上海光源。
- 7月25~8月4日，“第九届全球华人物理和天文学会加速器学校”在上海召开。
- 8月14~16日，“上海光源第六届用户学术年会”在上海召开。
- 8月17~19日，“上海光源第八届运行年会”在上海召开。
- 9月18~23日，“第十届国际加速器运行研讨会”在上海光源召开。
- 9月22日，澳大利亚光源代表团访问上海光源。
- 9月24日，英国大学与科学国务大臣约瑟夫·埃德蒙德·约翰逊（Joseph Edmund Johnson）先生率团访问上海光源。
- 10月25日，“中国科学院重大科技基础设施物质与交叉科学用户指导小组会议”在上海召开。
- 10月27~28日，“2016年度中国科学院重大科技基础设施年会”在上海召开。
- 11月2~4日，“第十届亚太同步辐射论坛”在上海光源召开。
- 11月15~18日，“第二届X射线光学与探测器研讨会”在杭州召开。

2004



2004年12月25日，上海光源工程正式破土动工。

新征途的开始
2016



2016年11月20日，上海光源线站工程（上海光源二期）正式开工建设。