

清华大学分析中心工作简报

2023 年第 1 期（1/2 双月）

分析中心办公室汇编

目 录

【中心动态】

- 1.1 新春送暖活动
- 1.2 CMA 复审工作启动
- 1.3 测试服务与人员培训
- 1.4 中心新进人员情况

【科学研究】

- 2.1 朱永法/江南大学潘成思合作在 Nature Energy 上发表文章
- 2.2 张昊和李景虹院士在 Nano Letters 上发表文章

【学术/技术交流活动】

- 3.1 分析中心有机分析平台助力国产脉冲顺磁仪器发展，携手合作共赢
- 3.2 分析中心无机分析平台申请的无机质谱标准批准立项
- 3.3 北京生命科技研究院到分析中心参观调研

【测试与支撑】

- 4.1 俄歇电子能谱支撑电机系易陈谊研究员团队的钙钛矿太阳能电池研究，成果发表在 Nano-Micro Letters 期刊上（IF=23.655）
- 4.2 分析中心支持清华大学曹化强教授与美国加州大学圣塔芭芭拉分校 Anthony K. Cheetham 院士共同发表文章：石墨烯带的电子自旋催化

【党群活动】

编辑：李海芳

【中心动态】

1.1 新春送暖活动

春季前夕，经中心核心组讨论，由分析所党支部负责看望分析中心 25 位离退休老师。何彦老师和宗瑞隆老师代表中心给每位退休老师送上了新春祝福并发放防疫和慰问品，分别与陈培荣，蔡丽英、刘庆华、宁永成四位老师进行了深入交流。这些离退休老师们为分析中心的发展做出了很多贡献。

1.2 CMA 复审工作启动

分析中心在 1993 年通过了国家认证认可监督管理委员会的资质认定 (CMA 认证)，每六年接受一次资格复审。2023 年 7 月 CMA 认证即将到期，经李景虹主任批准，中心向国家计量认证高校评审组提交了复查申请，并开始筹备复审工作。

2 月 14 日，周群、宗瑞隆、李海芳等人在中心会议室进行了 CMA 复审第一次筹备会。主要讨论了申请书、参与 CMA 复审的人员、能力表和仪器列表等事项。初定新购置的三合一质谱、流式细胞仪、球差矫正透射电镜、多功能单分子力谱仪等补充到 CMA 中，设备类型更加丰富，测试能力更加全面。2 月 21 日，进行了第二次讨论，邢志老师给了很多专业性的建议。

1.3 测试服务与人员培训

1) 寒假期间，分析中心各机组建立服务方案、施行轮流休假，保障了师生科研测试的顺利进行。2023 年 1-2 月份中心测试服务校内 1946 人次、校外 237 人次，完成测试总机时 5753 小时，测试样品数 7876 个。支撑校内发表论文 58 篇，校外发表论文 31 篇。

2) 2023 年 1-2 月份中心在校级科研条件平台上共组织培训 6 场次，培训学生 52 人次。

1.4 中心新进人员情况

吴海铭博士入职加入化学生物学平台有机质谱分析机组，编制为合同制。李文郁的博士后入职申请已被人事处和实验室处批准，即将加入有机分析平台。

【科学研究】

2.1 朱永法/江南大学潘成思合作在 Nature Energy 上发表文章

过氧化氢(H_2O_2)是一种重要的工业化学品,也是一种潜在的能量载体。光催化合成 H_2O_2 是传统蒽醌工艺制取 H_2O_2 的一个有吸引力的替代方案,但目前已探究的催化剂系统存在许多问题,包括:有限的阳光波长响应,需要牺牲试剂和活性不足。清华大学分析所朱永法教授、江南大学潘成思教授等人报道了自组装四(4-羧基苯基)卟啉超分子光催化剂,仅由 HO 和 O_2 产生 H_2O_2 ,在420 nm 和940 nm 的量子效率分别为14.9%和1.1%。当模拟阳光照射和加热时,催化剂在328K 下实现了1.2%的太阳能到化学物质的转换效率。

相关工作以 H_2O_2 generation from O_2 and H_2O on a near-infrared absorbing porphyrin supramolecular photocatalyst 为题发表在 *Nature Energy* 期刊上。

(原文链接: <https://www.nature.com/articles/s41560-023-01218-7>)

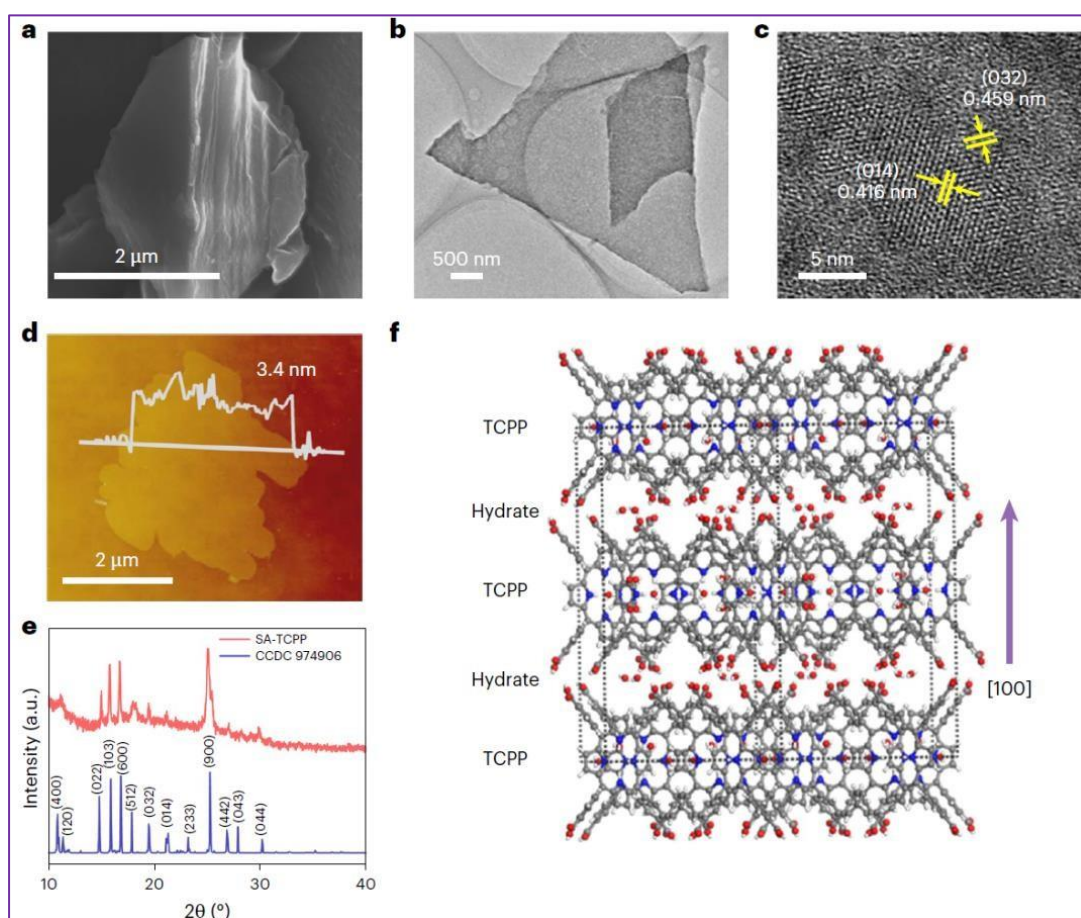


图1. 四(4-羧基苯基)卟啉纳米片的表征

2.2 张昊和李景虹院士在 Nano Letters 上发表文章

基于量子点发光二极管(QLEDs)的下一代显示器需要发展稳固的量子点层图案化方法。作者报道了一种光触发、碳正离子剥离(CELS)量子点表面配体的高效且稳定的图案化方法,由三苯基氯甲烷光解产生的碳正离子可以有效去除量子点表面的原始配体,实现微米尺度上的图案化。氯离子钝化表面缺陷,使量子点保留了光致发光量子产率,对镉基量子点和非重金属量子点都非常有效。这种碳正离子剥离的图案化 QLED 具有显著的外部量子效率(EQE)和较长的寿命(Lifetime),有望用于构建高性能 QLED 显示器和相关集成器件。文章第一作者为清华大学化学系博士生付钟,张昊老师和李景虹院士为共同通讯作者,段炼老师也参与了该工作。李海芳高工利用 MALDI-TOF MS 和 GC/MS 质谱技术对碳正离子剥离量子点表面配体的机理研究提供了部分佐证。

相关工作以 Direct Photo-Patterning of Efficient and Stable Quantum Dot LightEmitting Diodes via Light-Triggered, Carbocation-Enabled Ligand Stripping 为题发表在 *Nano Letters* 期刊上。(原文链接:
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c00146>)

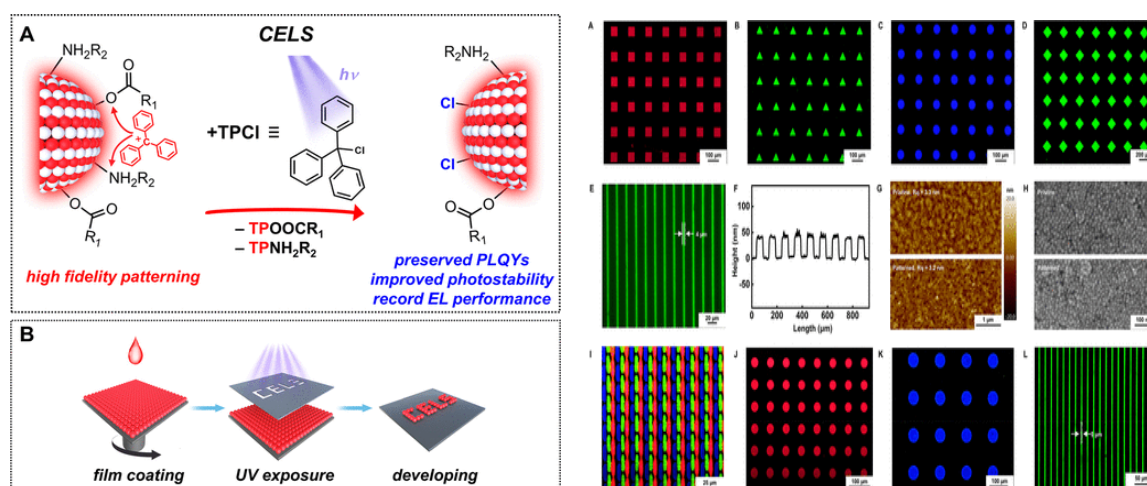


图2. 碳正离子剥离量子点表面配体的机理(左图)及 QLEDs 的图案化(右图)

【学术/技术交流活动】

3.1 分析中心有机分析平台助力国产脉冲顺磁仪器发展, 携手合作共赢

2023年2月14日，国仪量子公司董事长贺羽、副总裁冯泽东到清华大学分析中心磁共振实验室参观交流，了解了国仪量子脉冲顺磁谱仪的运行情况，并就2023年度双方合作目标与重点达成了共识。清华大学李勇老师、杨海军老师、李文郁老师陪同参观并交流。国仪量子驻清华工程师范莹莹老师做了汇报，北京理工大学张博老师、吴昊老师、韩宇辰博士等也参与了此次活动。2019年，国仪量子EPR100入驻磁共振实验室，成为实验室首台脉冲顺磁谱仪。EPR100在清华实验室经历了“干”式低温升级大幅提高灵敏度、登“台”面“客”进入仪器共享平台、独当一面展现脉冲优势、多维升级提高解析能力、原位光照补充测试功能等多个阶段，在磁共振实验室和国仪量子的共同努力下，目前仪器灵敏度、分辨率已达到国际竞品的相当水准。目前，磁共振实验室EPR100已具备完整测试能力，可承担多种测试研究任务。



图3 国仪量子公司高层领导参观分析中心磁共振实验室（上图）及实验上安装使用的EPR100谱仪（下图）

3.2 分析中心无机分析平台申请的无机质谱标准批准立项

无机元素分析平台于2023年2月24日参加全国仪器分析测试标准化技术

委员会（SAC/TC481）三届四次会议。本次 SAC/TC481 年会上宣布了国标委标准立项评估会的评估结果，其中无机分析平台申请立项的无机质谱标准（于 2022 年 12 月 1 日参加国标委标准立项答辩）通过国标委答辩，批准立项。

3.3 北京生命科技研究院到分析中心参观调研

1 月 16 日下午，北京生命科技研究院侯宏卫一行 7 人到分析中心参观调研。在宗瑞隆老师陪同下，重点参观了解了固体核磁、球差电镜和三合一质谱等大型贵重仪器设备。

【典型支撑】

4.1 俄歇电子能谱支撑电机系易陈谊研究员团队的钙钛矿太阳能电池研究，成果发表在 *Nano-Micro Letters* 期刊上（IF=23.655）

钙钛矿太阳能电池是新一代光伏发电技术的典型代表。然而稳定性问题一直制约着其大规模的应用，特别是在反向偏压稳定性。反向偏压在太阳能电池实际运行过程中，特别是部分被遮挡的情况下经常会出现。钙钛矿电池的偏压稳定性问题比晶硅太阳能电池更为严重，这主要归因于钙钛矿电池中更显著的离子迁移特性。因此，亟需找到一种有效的方法使钙钛矿电池保持高光电转换效率的同时，阻断离子的扩散以及其与金属电极的化学反应，以提高器件的稳定性。清华大学电机系易陈谊团队提出了一种透明导电氧化物（TCO）与廉价金属相结合的复合电极策略，经俄歇电子能谱数据证实，该复合电极可抑制器件中离子的层间扩散。研究发现使用该方法制备的钙钛矿电池，可显著提升 PSC 的光电转换效率，获得了 23.7% 的光电转换效率（认证效率为 23.2%），这是以廉价金属铜作为电极材料的正式结构钙钛矿电池研究结果 “Double Layer Composite Electrode Strategy for Efficient Perovskite Solar Cells with Excellent Reverse-Bias Stability” 发表在 *Nano-Micro Letters* 期刊上。

图 a 和 b 为俄歇深度剖析谱图。图 a 是存在阻挡膜的谱图，Cu 元素未扩散到基底层，图 b 是未存在阻挡膜的谱图，Cu 元素已经扩散到基底层。在数据分析过程中，图 b 中由于氧元素和碘元素谱峰部分重叠，碘元素定性和定量分析受氧元素谱峰影响难以分辨，通过与学生多次用户讨论，利用实验数据进行深入分析，逐一归一化处理每条谱峰，获得碘元素俄歇深度剖析谱图，对科技创新提供

了有力支撑。

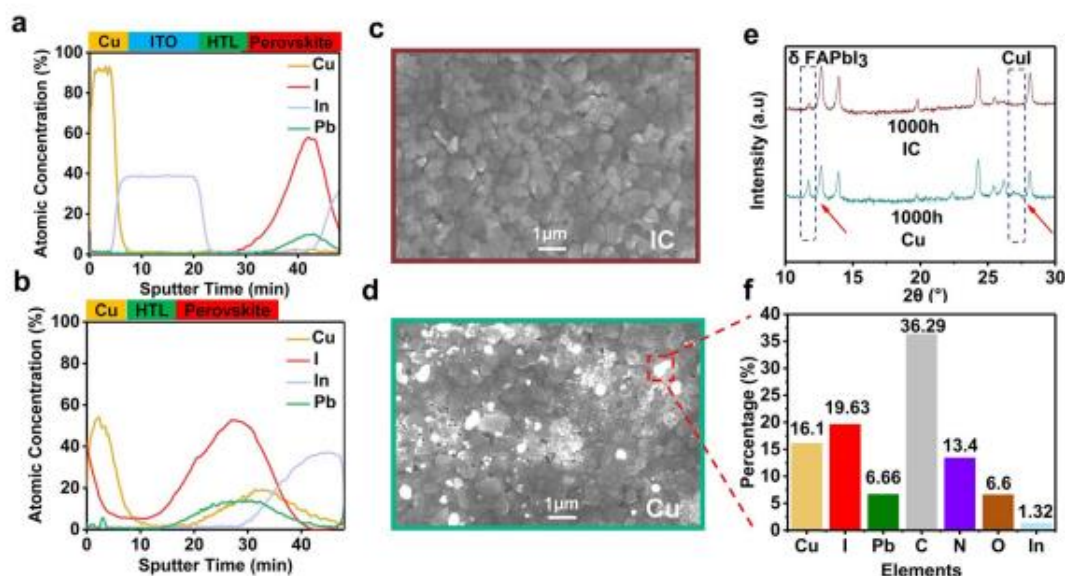
Cite as
Nano-Micro Lett.
(2023) 15:12Received: 28 September 2022
Accepted: 15 November 2022
Published online: 13 December 2022
© The Author(s) 2022, corrected
publication 2023**Double Layer Composite Electrode Strategy
for Efficient Perovskite Solar Cells with Excellent
Reverse-Bias Stability**Chaofan Jiang¹, Junjie Zhou¹, Hang Li¹, Liguo Tan¹, Minghao Li¹, Wolfgang Tress²,
Liming Ding³, Michael Grätzel⁴, Chenyi Yi¹ ✉

Fig. 5 In-depth analysis of aged PSCs after 1000 h of MPPT. **a**) AES depth profiles for aged IC-PSC (**a**) and reference PSC (**b**). **c**) SEM for the perovskite layer morphology of the aged IC-PSCs. **d**) SEM for the perovskite layer morphology of the aged reference PSC. **e**) XRD patterns of aged IC-PSC and reference PSC. **f**) EDS point mapping element proportions for the white spot on SEM

图 4 PSCs 的深度剖析

4.2 分析中心支持清华大学曹化强教授与美国加州大学圣塔芭芭拉分校 Anthony K. Cheetham 院士共同发表文章：石墨烯带的电子自旋催化

近日，清华大学化学系曹化强教授与美国加州大学圣塔芭芭拉分校的 Anthony K. Cheetham 院士（共同通讯作者）及其他合作者在 *Angewandte Chemie International Edition* 期刊上发表了题为“Electron spin catalysis with graphene belts”的文章（DOI: 10.1002/anie.202215295），作者借助电子顺磁共振技术对缺陷石墨烯中的电子自旋弛豫行为与其催化性质之间的联系进行了阐述。文章第一作者为清华大学化学系学生田宇蓝（已毕业），清华大学分析中心杨海军高级工程师和姚文清正高级工程师为共同作者。

研究团队首先基于课题组之前报道的 C-C 自由基偶联反应，通过 4, 4'-二溴

联苯 (DBBP) 在金属钠作用下脱溴和脱氢的自由基偶联可合成石墨烯纳米带, 并研究了其反应机理。利用固体核磁 ^{13}C 谱和高转速 ^1H 谱测试对材料的微观组成进一步进行了确认, 通过固体核磁交叉极化-极化翻转 (cross-polarization-polarization inversion, CPPI) 序列改变极化翻转时间, 证明了这两类芳香碳分别在结构上对应了石墨烯带材料的边缘和内部的碳原子信号。而在 ^1H 谱中则观察到了, 芳香 H 和少量脂肪区 H, 进一步对材料的结构进行了证实。

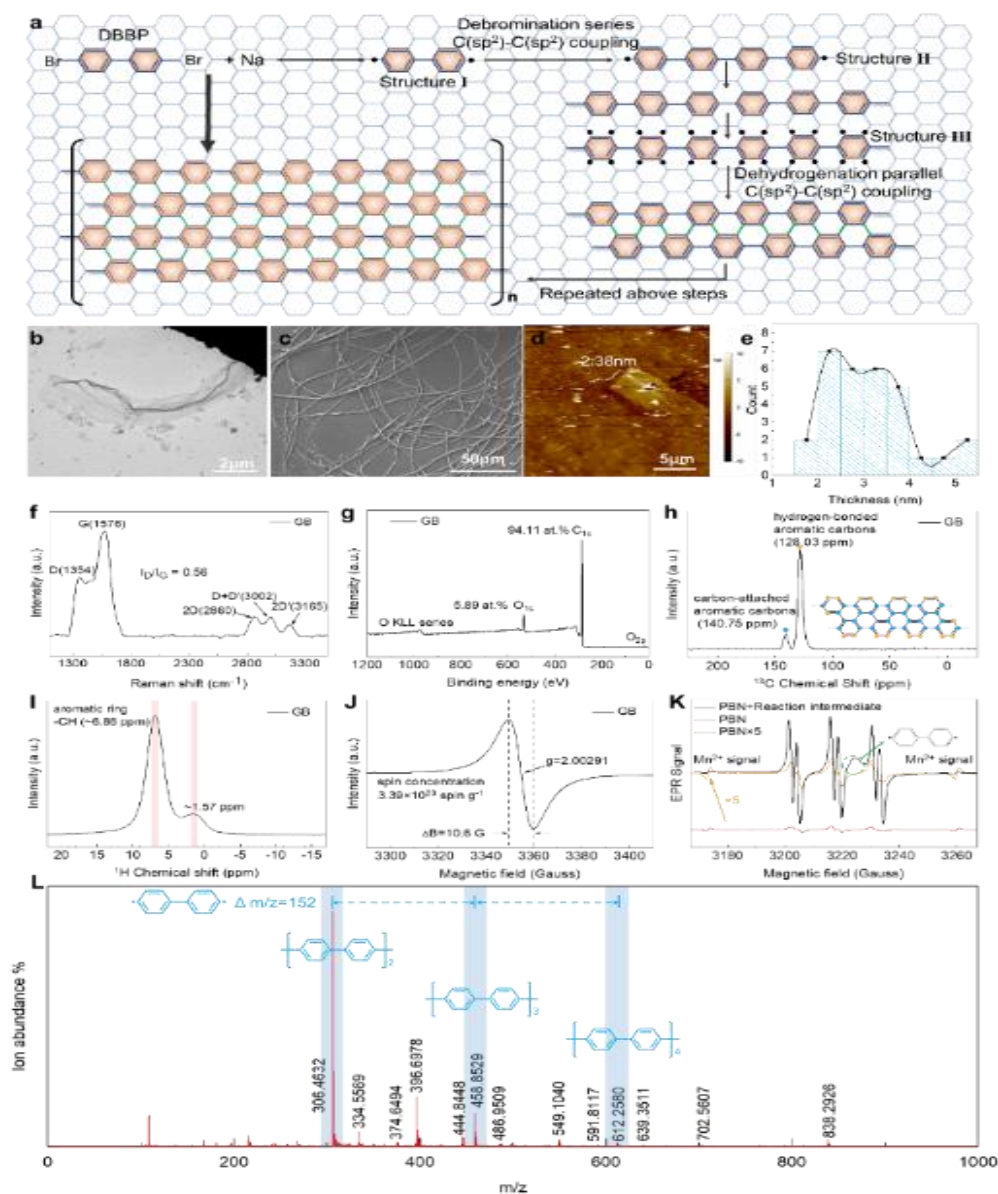


图 5. 石墨烯带 (GBs) 的合成与表征

EPR 定量谱测得石墨烯纳米带中电子自旋密度达 $3.39 \times 10^{20} \text{ spin} \cdot \text{g}^{-1}$, 相当于每 148 个碳原子中就含有一个稳定的自旋。通过 EPR 实验不仅帮助理解自由基偶联机理, 而且通过获得 σ -和 π -自由基的自旋-自旋弛豫时间 (T_2 时间),

进一步发现 σ 自由基是影响自旋催化反应（既包括非有机合成的催化反应，如 ORR；也包括有机合成反应，如经由苄胺偶联成亚胺的有机合成反应）的主要因素。

有机质谱测试实验室利用 LDI-TOF MS 技术，测定到质量数相差 152 的质谱峰簇（图 L），说明联苯自由基是合成石墨烯纳米带的重复单位，证明了合成反应中的联苯自由基偶合机理。

【党群活动】

2 月 23 日，分析所党支部召开全体党员大会。会议部署了支部本学期的主要工作安排。围绕近期国内外局势的变化，结合党的二十大报告和中央精神进行了理论学习。滕续聪做了题为俄乌冲突一周年的报告，对当前国际形势和热点问题进行了解读，支部党员讨论热烈。



图 6 分析所党支部全体党员大会