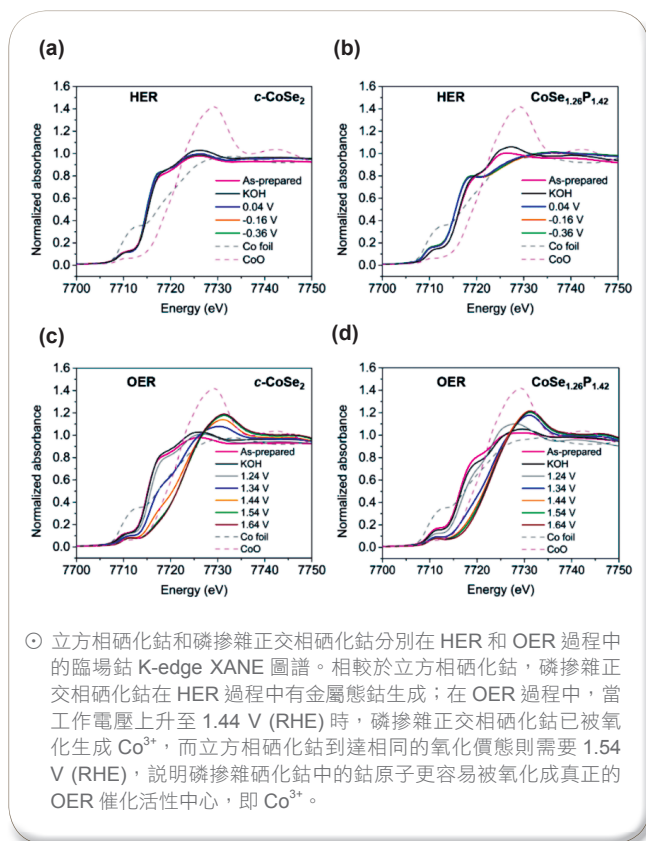


## 臨場分析技術解析全解水電催化劑之真實活性相

電解水產氫因其工藝簡單、原料來源經濟、產品純度高成為傳統化石燃料產氫的有力替代品。近年來，越來越多的材料被應用於電解水研究中，這些催化劑展現了良好的電解水性能。但是，一個極其重要而又常常被忽略的問題是：這些催化劑在產氧反應 (OER) 或產氫反應 (HER) 下是否還能保持其初始狀態？台灣大學化學系陳浩銘教授團隊利用電化學臨場 X 光吸收光譜、液態穿透式電子顯微鏡 (LP-TEM) 和臨場拉曼光譜 (In-situ Raman) 等分析技術，研究 HER 和 OER 過程中催化劑的電子結構和晶體結構的變化 (詳下圖)。此研究發現在磷摻雜硒化鈷扮演的角色是「催化劑前驅物」，而非真正的催化活性中心。磷摻雜能在鈷離子周圍引入更多缺陷，使得硒化鈷在工作電壓下更容易發生結構轉變，形成真正的活性相，即金屬態鈷 (HER) 或  $\text{CoOOH}$  (OER)。此研究成功解析了電催化的動態過程，指出催化劑真實的活性相以及催化劑組成與結構對電催化性能的影響，更可為相關理論計算提供催化劑在反應當下的結構模型與未來催化劑的設計與開發。此研究使用 TPS 44A1 和 TLS BL01C2、BL01C1 光束線。

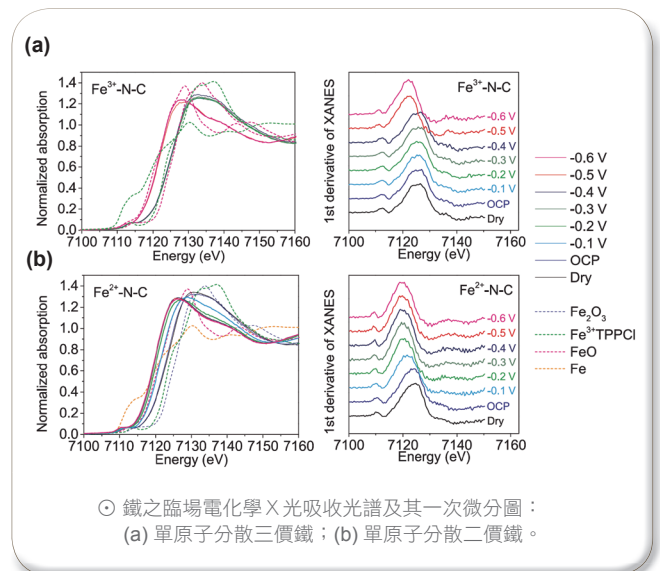


參考文獻：

Y. Zhu, H.-C. Chen, C.-S. Hsu, T.-S. Lin, C.-J. Chang, S.-C. Chang, L.-D. Tsai, and H. M. Chen\*, "Operando Unraveling of the Structural and Chemical Stability of P-Substituted  $\text{CoSe}_2$  Electrocatalysts Toward Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Electrolyte", ACS Energy Lett. 4, 987 (2019).

## 以單原子分散三價鐵作高效率二氧化碳還原反應

台灣大學化學系陳浩銘教授與瑞士洛桑聯邦理工學院胡喜樂教授共同合作，發展以單原子分散三價鐵於氮摻雜石墨烯中作為催化劑應用於二氧化碳還原，在低電壓 (80 mV) 的條件下即能開始生成一氧化碳，並且在低電壓下法拉第效率即可超過 90%，甚至優於貴金屬催化劑的轉化效率。根據臨場電化學 X 光吸收光譜證實，影響轉換效率的關鍵在於單原子分散鐵必須為三價，並能維持其氧化價態；三價鐵在外加還原電壓為 -0.4 V 以前都保持相同的價態，也穩定地表現出良好的還原效率，而當還原電壓增加至 -0.5 V 以上，三價鐵被還原後價數減少，同時對二氧化碳的還原效率也下降，而能維持在三價則是由於氮摻雜石墨烯以吡咯 (pyrrolic) 與鐵鍵結。此研究果證實原子價數為影響二氧化碳還原效率高低的因，使用穩定維持高價態的金屬催化劑可以有效地提升還原效率，此成果並提供二氧化碳還原研究更多的可能性。此研究使用 SPring-8 SP12B1 與 TLS BL20A1 光束線。



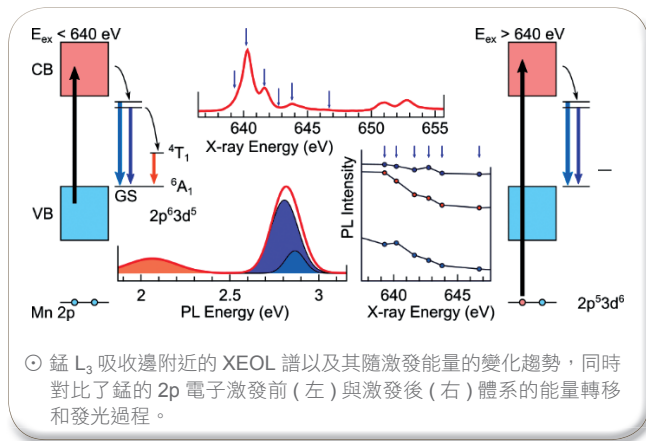
參考文獻：

G. Jun, C.-S. Hsu, L. Bai, H. M. Chen\*, and X. Hu\*, "Atomically Dispersed  $\text{Fe}^{3+}$  Sites Catalyze Efficient  $\text{CO}_2$  Electroreduction to  $\text{CO}$ ", Science 364, 1091 (2019).

## 利用 X 光繞射、X 光吸收精細結構和 X 光激發光學發光研究錳摻雜的無機鹵化鉛鈣鈦礦 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ 的發光機制

無機鹵化鉛鈣鈦礦 ( $\text{CsPbX}_3$ , X=Cl, Br, I) 奈米晶體在光電子元件的應用具有極大的潛力。單純的  $\text{CsPbX}_3$  奈米晶體具有發光強，單色性好，發光波長可調等優點，如果對  $\text{CsPbX}_3$  進行離子摻雜 (例如錳離子摻雜)，可在原有的發光基礎上增加一個新的發光波段。因此， $\text{CsPbX}_3$  有望通過離子摻雜技術成為良好的白光光源。蘇州大學功能奈米與軟物質研究院劉麗佳教授團隊、加拿大西安大略大學化學系 T. K. Sham 教授團隊與本中心包志文博士、張羅嶽

博士共同合作，設計了室溫下錳離子摻雜 CsPb(Br/Cl)<sub>3</sub> 奈米晶體的製備方法，並利用 X 光繞射 (XRD)、X 光吸收精細結構 (XAFS) 和 X 光激發光學發光 (XEOL) 技術，研究錳離子的化學環境和發光性質，從而揭示了錳離子摻雜對鈣鈦礦發光性質的調控機制。研究指出，錳離子的引入不改變 CsPbX<sub>3</sub> 晶格的長程結構，但會引起局部的晶格收縮。同時發現，鈣鈦礦自身的發光峰包含了具有不同光學特性的兩個組分，其中一個組分的發光強度隨激發能量變化而變化，而另一個組分受激發能量影響不明顯，證明了與錳相關的發光波段是通過激子造成錳的能量轉移而產生。此研究使用 TPS 44A1 光束線。

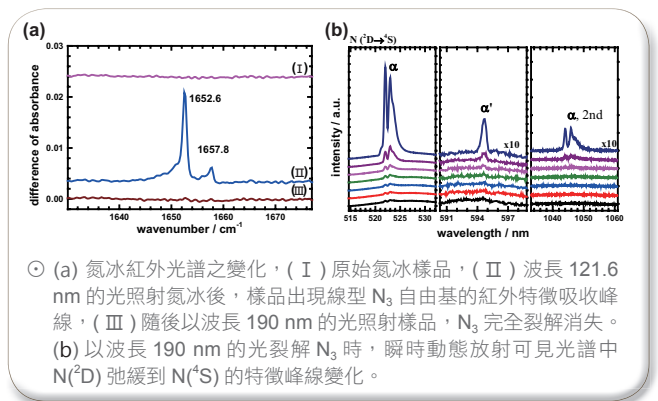


參考文獻：

J. Ma, Q. Yao, J. A. McLeod\*, L. -Y. Chang, C. -W. Pao, J. Chen, T. K. Sham, L. Liu\*, "Investigating the Luminescence Mechanism of Mn-doped CsPb(Br/Cl)<sub>3</sub> Nanocrystals", *Nanoscale* **11**, 6182 (2019).

### 以遠紫外光裂解氮冰來生成與光解線型 N<sub>3</sub> 自由基

在太空中，氮分子 (N<sub>2</sub>) 以氮冰存在於酷寒的星際中；例如，太陽系的海王星外天體 (Trans-Neptunian Objects, TNOs)，太空探測船已實際偵測到低溫的星球表面上凝結著氮冰。氮分子非常穩定，故一般認為海王星外天體凍結的氮冰不容易被陽光解離。但考量陽光中波長 120 - 200 nm 的遠紫外光 (Far-Ultraviolet Radiation, FUV) 的輻射能量夠強，學理上以遠紫外光光解氮冰因而可能。本中心鄭炳銘博士研究團隊使用 TLS BL21A2 光束線的強光源，證實以遠紫外光照射氮冰確實可裂解 N<sub>2</sub>，並從紅外光譜中偵測到線型 N<sub>3</sub> 自由基的生成；隨後再續用波長 190 nm 的光照射樣品，N<sub>3</sub> 則完全被裂解，如圖 (a) 所示。另外，以波長 190 nm 的光裂解 N<sub>3</sub> 時，從瞬時可見光譜中同時觀測到激態氮原子 N(<sup>2</sup>D) 回復到基態 N(<sup>4</sup>S) 的動態放光，如圖 (b) 所示。根據這個研究結果，研究團隊推論線型 N<sub>3</sub> 自由基有可能在太陽系酷寒的外環氮冰環境中生成，間接地證實哈伯太空望遠鏡所觀測到太陽系外環的 N<sub>3</sub> 自由基之光譜。另外，在遠紫外光光照下的氮冰、氮原子 (N)、氮分子 (N<sub>2</sub>) 和 N<sub>3</sub> 自由基所構成的氮循環系統，與其所引起的系列化學反應，可能就是氮分子在演化成為生命構成要素氨基酸的過程中，扮演著含氮的關鍵角色。

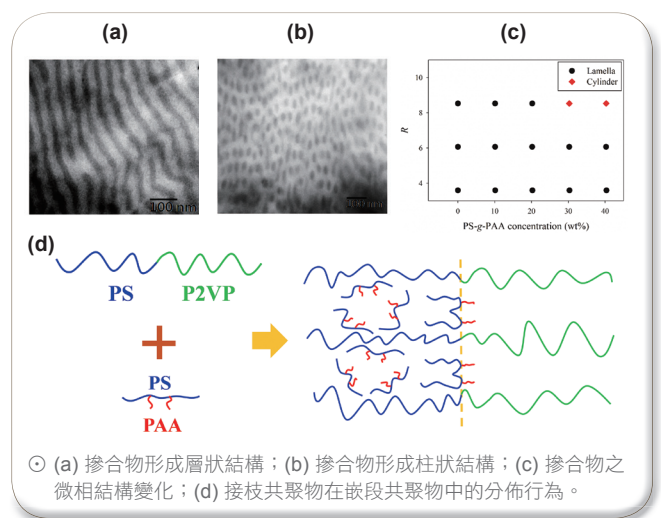


參考文獻：

J.-I. Lo, S.-L. Chou, Y.-C. Peng, H.-C. Lu, and B.-M. Cheng "Formation and Dissociation of N<sub>3</sub> in Icy N<sub>2</sub> with Far-ultraviolet Light", *The Astrophysical Journal* **877**, 27 (2019).

### 嵌段共聚物 / 接枝共聚物之摻合物的微結構研究

高分子嵌段共聚物 (block copolymer) 由於不同高分子鏈段間的不相容性，會形成微相分離的結構，此獨特且具多樣形貌的奈米微結構，可透過混摻不同的添加物，如：均聚物 (homopolymer)、共聚物、小分子物質等，進而改變其結構，並使其具有特殊的物理化學性質。成功大學化工系羅介聰教授的研究團隊以嵌段共聚物混摻接枝共聚物 (graft copolymer)，探討共聚物的分子結構對於摻合物微結構的影響。研究顯示，接枝共聚物的接枝數目影響了系統的構形熵 (conformational entropy)，而兩共聚物分子量的比例則影響了系統的平移熵 (translational entropy)，此兩者間的平衡不僅造成接枝共聚物在嵌段共聚物所形成的微相結構中有不同的分布行為，亦使得混摻物隨著混摻組成的不同，可自組裝形成不同的微相結構。此研究使用 TLS BL23A1 光束線。



參考文獻：

C.-C. Wang, K.-H. Wu, C.-T. Lo\*, "Chain Architecture and Hydrogen Bonding Induced Co-Ordering and Segregation of Block Copolymer/ Graft Copolymer Blends", *Macromolecules* **52**, 3210 (2019).