

軟X光吸收光譜之臨場原位反應槽

張羅嶽博士

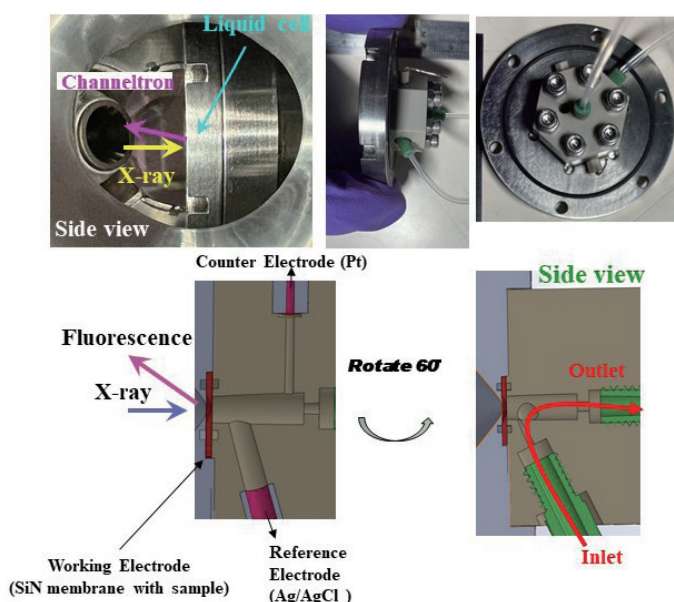
國家同步輻射研究中心奈米科學小組

軟 X 光吸收光譜 (soft X-ray Absorption Spectroscopy, sXAS) 是一種能深入解析材料微觀特性的先進技術，可以探討材料的鍵結型態、方向性、磁性結構及局域電子結構。由於這些資訊與材料的物理與化學特性密切相關，sXAS 已成為現代材料研究中不可或缺的工具。例如，在能源材料中可釐清鋰電池正極的氧化還原機制；在催化研究中，能揭示活性中心電子結構與反應活性間的關聯 [1,2]。這些應用皆顯示 sXAS 在新材料設計與性能提升上的核心地位。

TPS 35A1 能量範圍約為 100 - 3000 eV，涵蓋碳、氮、氧及第一列過渡金屬（鈦、鐵、鈷、鎳等）的吸收邊。這些元素廣泛存在於功能性材料中，其價態與配位環境直接影響導電性、磁性與催化性。透過分析吸收邊的變化，可獲得元素價態、電子占據與化學鍵結環境等關鍵資訊，對理解材料性質及反應機制具有重要價值。然而，sXAS 必須在高真空下量測。因軟 X 光穿透力極低，若在常壓中操作，訊號會嚴重衰減，影響量測結果的準確性。例如，500 eV 的光通過 10 μm 空氣層時，穿透率僅約 17%，若是液體或固體則低於 $10^{-4}\%$ ，幾乎無法量測。這使得研究實際應用條件下（如固液界面或電化學反應）的材料行為變得困難。因此，開發可在常壓或操作環境下進行量測的原位反應槽，成為迫切的需求。

目前最常見的解決方案，是在真空與液相之間設置一層超薄且具高機械強度的薄膜作為隔離介面，有效分隔樣品環境與真空系統。其中，厚度約 100 nm 的氮化矽 (Si_3N_4) 或碳化矽 (SiC) 薄膜已被廣泛採用並成為標準設計。此類薄膜兼具化學穩定、機械強韌及高穿透率等優勢：在酸鹼或電化學環境中具長期耐腐蝕性，即使超薄仍能承受壓差而不破裂；在 500 eV 能量下，氮化矽穿透率可達約 60%，顯著提升光譜靈敏度與可靠性 [3,4]。因此，氮化矽樣品窗已成為多數原位光譜及顯微實驗的關鍵元件。

基於此設計，TLS 05B2 已建置一套搭配超薄樣品窗的原位電化學反應槽並完成初步測試（如圖一）。未來將優化後開放至 TPS 35A 光束線供使用者操作，以提升能源與催化相關研究能量。此反應槽採三電極配置，包括工作電極 (WE)、對電極 (CE) 與參考電極 (RE)，並使用非對稱幾何設計以提升電位穩定性與量測重現性。此外，系統配合針筒幫浦提供持續流動的電解液，具三項主要優點：(1) 持續流動可減少 X 光照射造成的液體損傷與副反應。臨場量測常需



圖一 軟 X 光吸收光譜之臨場原位反應槽示意圖及實際設置。

長時間曝光，若電解液靜止易產生光解副產物，影響反應真實性。流動設計可維持化學環境穩定；(2) 針筒幫浦可提供穩定連續流速，相較蠕動幫浦的脈衝輸出，能避免液面震盪導致薄膜破裂，提升操作安全與薄膜壽命；(3) 持續流動能有效排除反應產生的氣泡。若氣體滯留於電極區域，會阻斷電解液接觸並造成電化學反應不均或失真。穩定供液與排氣可確保反應槽運作穩定。

藉由此臨場反應槽，研究人員能在接近實際操作條件下觀測材料電子結構與化學反應動態，顯著擴展 sXAS 的應用深度。此技術將促進能源材料、催化過程及功能性薄膜等領域的即時結構解析。未來，隨著系統設計與同步輻射技術的持續進步，將能更全面地理解材料在真實環境中的行為，推動高效率與高穩定性材料的研發。

參考文獻：

1. Q. Li *et al.*, *J. Chem. Phys.* **152**, 140901 (2020).
2. S.-M. Bak *et al.*, *NPG Asia Mater.* **10**, 563 (2018).
3. Y.-S. Liu *et al.*, *ChemPhysChem* **20**, 1261 (2019).
4. J. Guo, *J. Electron Spectrosc.* **188**, 71 (2013).