

TPS 臨場X光粉末繞射： 電池充放電整合型實驗系統

羅旭峯、莊裕鈞、陳柏豪 / 陳鑫偉

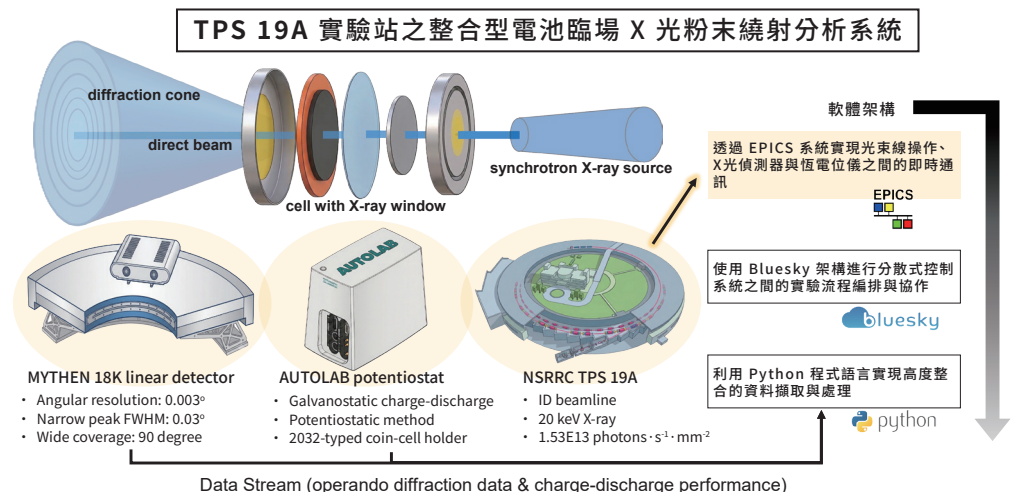
國家同步輻射研究中心科學研究組 / 實驗設施組

開發高性能可充式電池 (如鋰離子電池、鈉離子電池及固態電池) 的過程中, 明確掌握電極材料在充放電過程中的晶體結構演變、相變化路徑、價態變化是提升電池循環壽命與能量密度的關鍵。其核心技術在於如何真實捕捉電極材料在非平衡態下的中間相及動力學行為, 因此結合充放電控制與即時繞射量測的臨場 X 光粉末繞射 (operando powder X-ray diffraction) 已成為當今能源科學領域的顯學。國家同步輻射研究中心的 TPS 19A 實驗站為全台首座低溫聚頻磁鐵光束線 (Cryogenic permanent magnet Undulator, CU15), 具有高光通量和高能量的優勢。能源領域乃 TPS 19A 的重要用戶群, 約有四分之一的核定時段投入於電池與電催化樣品之結構分析, 實驗類型主要涵蓋: (1) 用於精密結構解析之毛細管樣品; (2) 用於臨場動態追蹤之電池與電極樣品。TPS 19A 採用高穿透度的 20 keV 硬 X 光, 可利於使用穿透模式的繞射數據收集, 並極大簡化電池測試製具的結構設計。高光通量在確保數據品質的同時, 亦可達成每張數秒級的超高速數據擷取。為提供用戶高效且穩定的實驗環境, TPS 19A 建置粉末繞射系統與恆電位儀 (potentiostat) 之軟硬體整合系統, 並全面開放用戶申請使用。如圖一所示, 此平台整合由數個關鍵硬體組件構建而成, 包含光束線元件、Autolab 恆電位儀、MYTHEN 18K 線型 X 光偵測器。軟體佈署方面, 底層採用國際大型科研設施的主流分散式控制系統: 實驗物理及工業控制系統 (Experimental Physics and Industrial Control System, EPICS), 建立硬體之間的即時通訊機制。上層實驗流程控制中, 導入 Bluesky 數據採集框架, 並使用 Python 語言製作實驗腳本與數據串流處理 (data stream), 實現一鍵式同時啟動粉末繞射數據收集和電池充放電。一般而言, 電池的充放電時長約需 10 到 20 小時, 期間會連續收取繞射圖譜, 產上龐大的數據量。此架構能自動將充放電曲線的時間點、電位、電流和入射光強度精確地與每一張繞射圖譜連結, 自動化輸出全整合實驗日誌 (log file), 如圖二所示。透過這樣便捷的平台, 研

究人員可免於將精力和時間消耗在人工數據整合上, 提升執行研究計畫的效率, 並專注於探究科學現象。

誠如前段所述, TPS 19A 建置以粉末繞射為核心的電化學臨場實驗平台, 是國內目前獨一無二的設施。整合型系統顯著地提升用戶的實驗效率, 自開放運作以來快速累積大量用戶操作經驗, 並從中關注到一個關鍵的物理化學干擾現象: 高強度同步輻射 X 光對電極材料電化學反應性的干擾。在高光通量照射下, 具高穿透力的硬 X 光穿透活性物質、電解液及隔膜。高能光子透過電離作用 (ionization) 或局部加熱使暴露於曝光點的電極材料與有機電解液發生分解。這種分解會在電極表面增生額外的鈍化層, 或產生微小氣泡, 從而阻隔電荷載體 (如鋰/鈉離子) 的傳輸路徑。其微觀表現為: 曝光點處之樣品活性物質氧化還原活性顯著衰退, 致使樣品在施加電位 / 電流下無法響應出預期的電化學反應機制與變化行為, 而與非照光區域之電化學行為不一致。若無視此現象, 實驗所採集到的繞射數據將無法代表整體電池系統之真實熱力學與動力學反應, 造成研究判讀上的嚴重偏差。

為了精確防止 X 光干擾問題, TPS 19A 團隊利用 PIN 二極體偵測器 (diode detector) 搭配離子腔 (ion chamber) 的入射光 (I_0) 與穿透光 (I_t) 強度數值, 精準量測 X 光經過上游光學元件後抵達樣品區之即時光通量。以本年度 TPS 19A

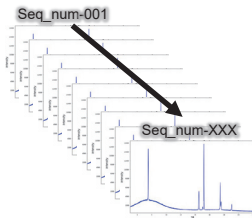
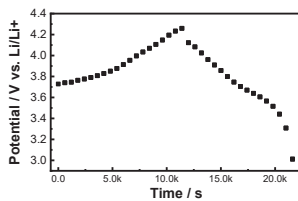


圖一 TPS 19A 實驗站整合型電池臨場 X 光粉末繞射系統之軟硬體架構。

Log file of operando powder diffraction under (dis)charge ~automatically generated~

Time	Potential	Applied current	Cutoff potential	Sequence number	Exposure time	Incident beam intensity
0	3.73	3.61E-04	4.3	1	1	20570
1200	3.75	3.61E-04	4.3	5	1	20425
2400	3.78	3.61E-04	4.3	9	1	20319
3600	3.81	3.61E-04	4.3	13	1	20316
4800	3.85	3.61E-04	4.3	17	1	20646
6001	3.91	3.61E-04	4.3	21	1	20288
7201	4.00	3.61E-04	4.3	25	1	20556
8402	4.07	3.61E-04	4.3	29	1	20670
9601	4.15	3.61E-04	4.3	33	1	20623
10801	4.23	3.61E-04	4.3	37	1	20523
12001	4.12	-3.60E-04	3	41	1	20495
13201	4.03	-3.60E-04	3	45	1	20798
14401	3.91	-3.60E-04	3	49	1	20561
15602	3.80	-3.60E-04	3	53	1	20552
16802	3.70	-3.60E-04	3	57	1	20654
18002	3.64	-3.60E-04	3	61	1	20723
19202	3.57	-3.60E-04	3	65	1	20538
20402	3.44	-3.60E-04	3	69	1	20536
21602	3.01	-3.60E-04	3	73	1	20752

□ 記錄充放電資料

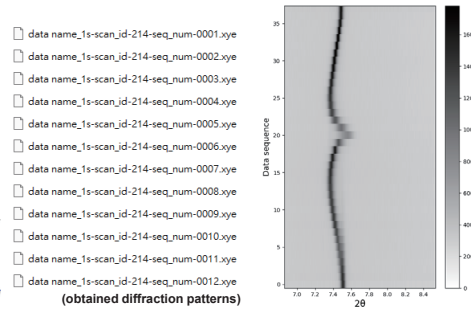


□ 透過入射光強度可估算繞射圖譜量測所致的輻射劑量

$$Dose (Gy, J/kg) = \int_{E_i}^{E_f} \frac{F \times E_{photon} \times t \times (1 - T)}{A \times e \times d}$$

F : photon flux that reaches the electrode
 E_{photon} : X-ray energy
 t : exposure time
 T : transmittance of absorber
 A : the area irradiated by the beam
 e : electrode thickness
 d : absorber density (g/cm^3)

□ 整合型粉末繞射-充放電性能數據組



圖二 TPS 19A 電池臨場 X 光粉末繞射數據自動化整合之實驗日誌 (log file)。

的情況來說，20 keV 下的樣品區光通量密度為 1.53×10^{13} photons $\cdot s^{-1} \cdot mm^{-2}$ 。臨場粉末繞射數據組中每一回曝光掃描的離子腔讀值 (incident beam intensity) 將會記錄在自動化實驗日誌，如圖二所示。若加速器情況或上游元件參數調整有所變動，亦可據此即時追蹤樣品區光通量。導入光通量、能量、曝光時間、穿透度、樣品尺寸，即可透過公式定量計算電池樣品所承受之 X 光劑量 (dose，單位：Gy, J / kg)。透過追蹤每次實驗的即時光源變動與樣品條件參數，TPS 19A 團隊建立臨場電化學數據採集 X 光劑量閾值準則，我們推算出每次曝光之劑量應低於 0.2 MGy，且總累積劑量不超過 20 MGy，電極材料充放電活性可不受干擾，繞射數據能真實反映材料原位結晶結構演變，提高實驗的可靠度和成功率。基於此清晰的量化指標，TPS 19A 實驗站具備為不同用戶樣品制定客製化數據採集流程的專業能力。實驗站可針對樣品特性調整曝光時間、取點密度、充放電速率。目前，相關理論與實務經驗已逐步傳遞給國內外的能源研究用戶群，顯著提升實驗站的運作效能與數據品質，更為我國可充式電池的前瞻學術研究提供無可替代的強大助力。

臨場電池實驗於 TPS 19A 實驗站已穩定執行多年，而近期開放的 TPS 20A 二維繞射實驗站由相同團隊負責運轉，其所採用的二維 X 光偵檢器可透過積分二維圖譜來提升統計數量，優化粉末繞射圖譜之數據品質。電池電極樣品由於有限的可偵測活性物質質量，產生的繞射訊號的強度和均勻性較低，因此在 X 光偵測器特性上，TPS 20A 實驗站更加適合電池樣品。有鑑於此，為達成高效能的用戶分流，我們規劃逐步將臨場 X 光粉末繞射 - 電池充放電整合型實驗系統逐步移往 TPS 20A 執行，用戶可以根據實驗需求選擇 TPS 19A 或 TPS 20A 申請計畫。

會議/課程

■ 國內

- 國科會化學學門物理化學組與分析組定期研討會 (10 月 17 日)
- 2026 國際材料研究學會亞洲會議暨中國材料科學學會年會之同步輻射論壇 (10 月 31 日至 11 月 5 日)
- NSRRC Open House (11 月 7 日)
- 2026 台灣化學工程學會年會之同步輻射論壇 (12 月 5 日至 6 日)
- 2027 物理年會之同步輻射論壇 (2027 年 1 月 19 日至 21 日)

■ 國外

- Focus On Microscopy (FOM2027) (2027 年 3 月 21 日至 24 日)/JAPAN
- International Conference on X-ray Optics and Applications (XOPT2027) (2027 年 4 月 19 日至 23 日)/JAPAN

※ 上述資訊僅供參考，請以網頁正式公告為主。