

台式 X 射线吸收精细结构谱仪介绍及应用

►赵志娟 章小余 屈宝龙

(分析测试中心电子能谱组 Email:zhaozj@iccas.ac.cn)

X 射线吸收精细结构 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) 谱学技术源自同步辐射光源的发展, 凭借其对局域电子结构与原子近邻配位环境的高敏感性, 已成为材料科学、化学、催化、能源等领域不可或缺的先进表征手段。传统 XAFS 测试依赖大型同步辐射装置, 受限于机时紧张、实验周期长及样品环境复杂等瓶颈, 难以满足常规科研的高频次、快速反馈需求。近十年来, 随着微焦 X 射线源、高分辨率晶体分析器与硅漂移探测器 (SDD) 等关键技术的突破, 国际国内台式 XAFS 仪器相继应运而生, 实现了实验室级别下高信噪比、高能量分辨的 XAFS 测量, 显著提升了科研的自主性与通量。

XAFS 原理基于 X 射线与物质相互作用的基本物理过程: 当入射 X 射线能量达到某一元素的吸收边阈值时, 其内层电子被激发生成光电子, 该光电子在向传播过程中受到邻近原子的散射, 导致出射波与散射波发生干涉, 从而调制 X 射线吸收系数, 形成精细的振荡结构。XAFS 技术因其对短程有序结构高度敏感且不依赖长程周期性, 特别适用于非晶、纳米、表面/界面及低浓度掺杂体系的结构解析, 是 XPS、XRD 与 TEM 等技术的重要补充。典型的 XAFS 谱可分为两个关键区域:

X 射线吸收近边结构 (XANES): 涵盖吸收边前约 10 eV 至边后约 50 eV 范围, 对元素价态、空轨道占据情况、对称性及杂化状态高度敏感。每一种元素都有其特征的吸收边系, 因此 XANES 可用于元素的定性分析。此外, 吸收边的位置与元素的价态相关, 氧化态增加, 吸收边会向高能端移动 (一般化学价+1, 吸收边移动 2~3 eV), 对于同种元素, 通过吸收边位移可直接反映过渡金属氧化态的变化。

扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS): 位于吸收边后 50~1000 eV 区间, 主要反映光电子的单个散射信息, 通过傅里叶变换与拟合分析, 可定量获得吸收原子与配位原子之间的配位数、键长、配位种类及无序度 (Debye-Waller 因子), 空间分辨可达 0.01~0.02 nm。

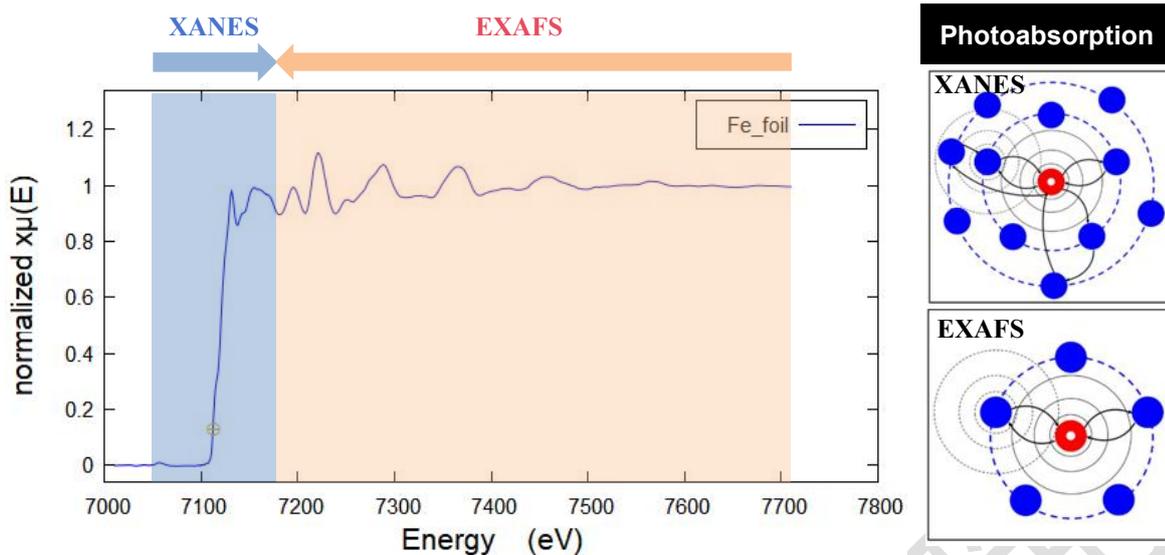


图 1、典型的 Fe 元素 X 射线吸收谱 (图片来源: J. Am. Chem. Soc., 2025, 147, 36494)

由于同步辐射光源资源有限,为突破大型光源的使用限制,多年来全球范围内加速推进台式 XAFS 系统研发。当前主流技术路线包括微焦斑 X 射线管+多层膜单色器、毛细管聚焦 X 射线源以及预单色固定能量 X 射线管等。其中,基于 Johann 或 Johansson 几何构型的弯曲晶体分析系统结合偏振 X 射线源(如 Mo K α)与多通道 SDD 探测器,已成为高性能台式设备的核心架构。

在进口设备方面,代表产品如 EasyXAFS 系列,在 Cu、Fe、Ni、Pt 等元素 K 边已实现接近同步辐射的数据质量;另外, Sigray 公司的台式仪器在 X 射线光源上也有专利性的技术优势。在国产设备方面,近年来也取得显著突破。多家科学仪器公司(如安徽吸收谱仪、安徽创谱、国创科学仪器等)在政府的大力支持下,与国内顶尖科研院所合作,致力于 X 射线科学仪器的自主研发与产业化。国内公司聚焦台式 XAFS 谱仪的工程化开发,围绕“原理匹配性、性能可靠性、场景适配性、服务可持续性”四大核心维度,构建国产中高端 XAFS 仪器的选型与应用体系。目前,国产设备在能量分辨(目前约 1~2 eV)、微区聚焦能力(空间分辨率约 50 μm)等方面已达到国外同类产品的性能水平,尤其在性价比、本地化服务响应(24 小时技术支持、365 天服务承诺)和定制化适配方面展现出更明显优势,正逐步进入高校、科研院所及企业研发中心,推动 XAFS 技术的普及化与自主可控。

目前已实现商业化的高端设备集成高亮度微焦 X 射线源或双束 X 射线源、

精密单色系统与低噪声探测模块，支持透射与荧光模式切换，适用于粉末、薄膜、液体等多种样品形态，并已在催化材料价态演化、电池界面反应原位监测等场景中实现良好的应用验证。

下面介绍几个典型的台式 XAFS 设备应用实例。

应用实例一：双金属纳米结构催化剂构效关系解析

研究人员利用柯肯达尔效应构筑了一种 Cu/Ru 异质界面空心纳米结构催化剂^[1]。该结构通过“界面效应—级联催化—纳米限域”的协同作用，有效降低了硝酸盐电还原制氨过程中的能垒并加快中间体转化。在关于催化剂电子结构演变、界面电荷转移及反应机理的深入分析中，研究人员利用台式 XAFS 仪器对催化剂在反应过程中的电子结构演变进行了实时原位追踪（图 1），确认了 Cu 在反应中保持金属态，并在负电位下表现出电子富集，有利于 NO_3^- 的吸附与活化；结合 XPS 等表征方法以及 DFT 计算充分揭示了 Cu 向 Ru 的电子转移行为，系统阐明了三重协同机制对提升 NO_3^- 电还原制 NH_3 效率的关键作用，为其高效催化性能提供了有力支撑。

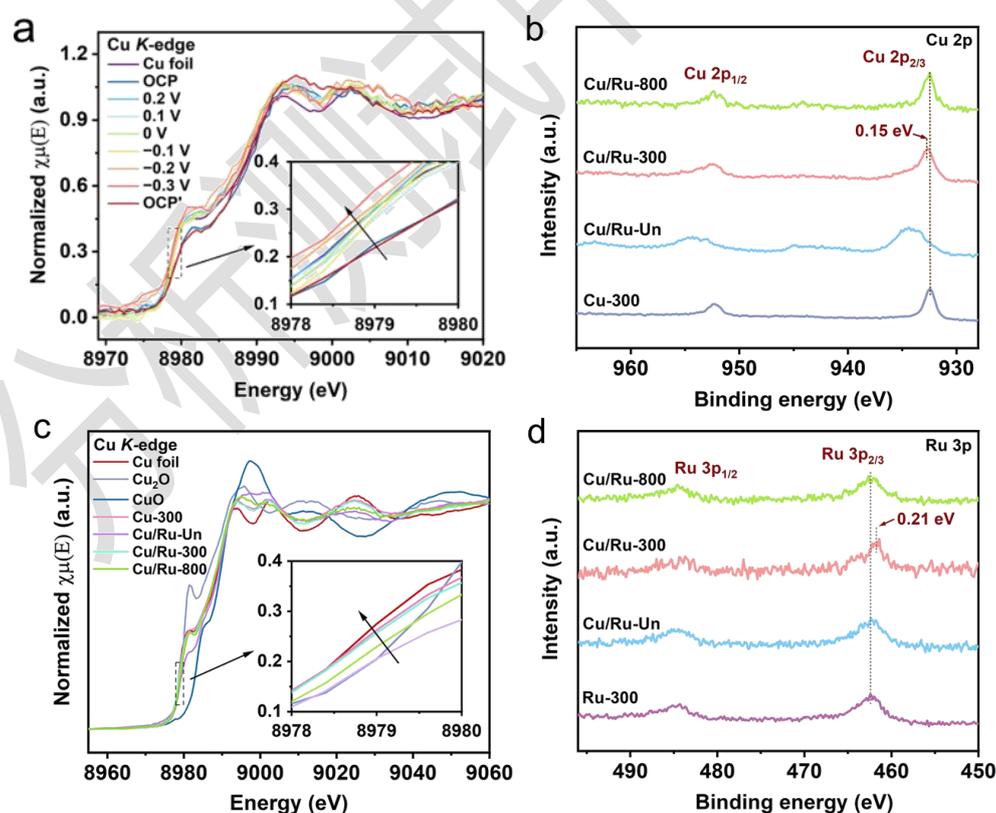


图 2、 Cu/Ru 异质界面空心纳米结构催化剂结构与电子性质（图片来源：*Adv. Funct. Mater.*, doi.org/10.1002/adfm.202525702）

应用实例二：单原子锚定高熵氧化物界面电场工程对硫锂电池性能的影响

锂硫电池在极端充电条件下，存在多硫化物穿梭效应和缓慢的硫氧化还原动力学难题，制约着其实际应用。对此，研究人员创新性地将单原子 Cu 锚定在高熵氧化物（PHEO）上，利用二者逸出功差异成功构建了界面内建电场，该电场通过重排电荷密度、优化电子态，极大地加速了锂硫电池中 Li_2S 的氧化分解动力学，从而成功实现了锂硫电池的极端快速充电^[2]。在该研究中，利用台式 XAFS 仪器对 Cu 的电子结构及其配位环境进行了深入分析（图 2），确认了 Cu 的原子级分散，且 Cu 原子并非取代钙钛矿 ABO_3 中 B 位阳离子，而是通过 Cu-O-M 键锚定在 PHEO 表面，形成了配位不饱和的活性位点。此外，对 B 位金属进行 XAFS 分析表明，这些金属中心的电子密度降低，电子被部分抽走，在引入 Cu 单原子后，它们的 M-O 键长发生了系统性增长，有力证实了 Cu 锚定导致的电子离域和电荷密度重排。

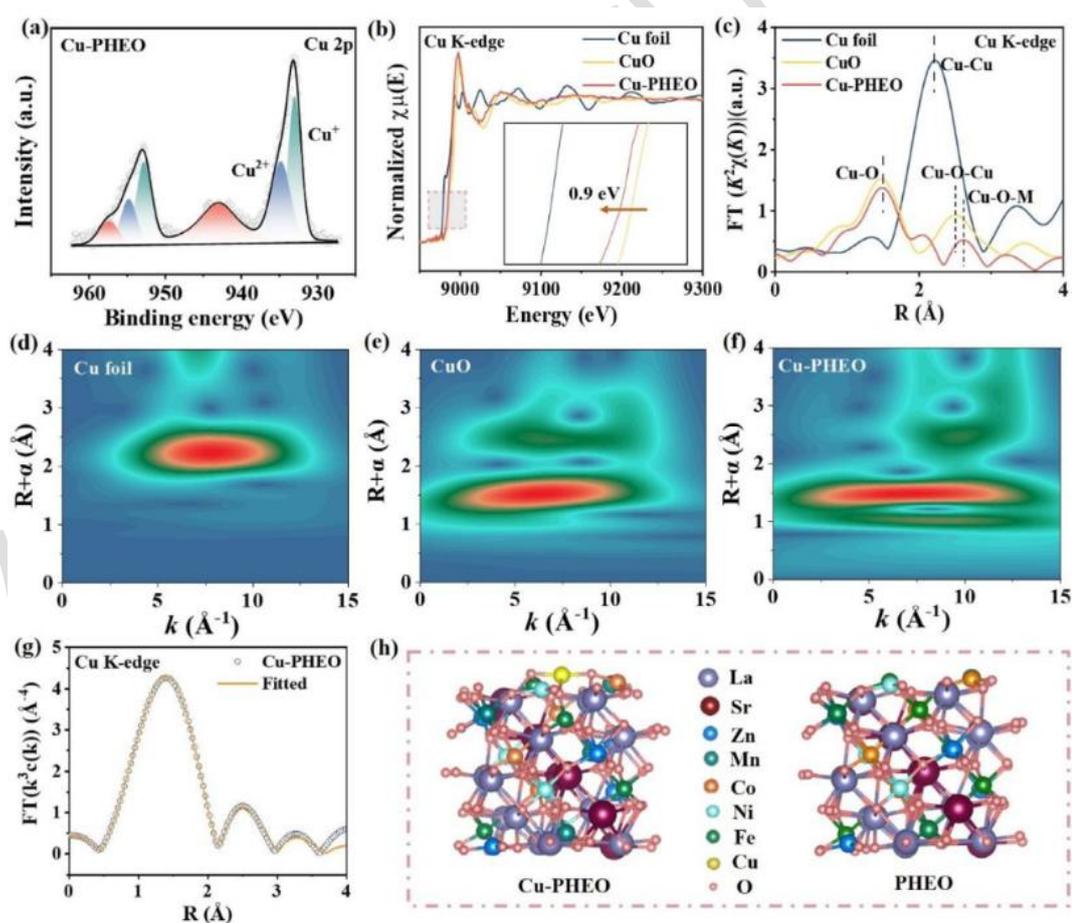


图 3、Cu-PEHO 中 Cu 元素的 XPS 与 XAFS 相关谱图(图片来源: ACS Catal., 2025, 15,

应用实例三：TiNO_x 调控 FeCo 合金催化机制研究

在多相催化中，双金属纳米粒子的尺寸和组成对催化剂的反应性能至关重要，然而控制双金属纳米粒子的成核是一个巨大的挑战。研究人员通过对 TiN 载体进行 O 原子功能化处理来调控纳米粒子的生长，从而形成均匀分散的双金属合金提高催化反应活性^[3]。在关于 Co-Fe 双金属催化剂相变与载体之间的关系研究中，利用台式 XAFS 仪器对合金元素进行局域结构分析，结果显示 FeCo/TiN-O-2 中 Co-Fe 键形成，且电子由 Fe 向 Co 转移，验证了合金结构的电子效应（图 3）。在费托合成反应中，Co_{0.7}Fe_{0.3} 合金纳米颗粒表现出最佳的催化性能，XAFS 分析为深入理解催化体系中 Fe-Co 催化剂的结构与催化活性关系提供了直接的证据。

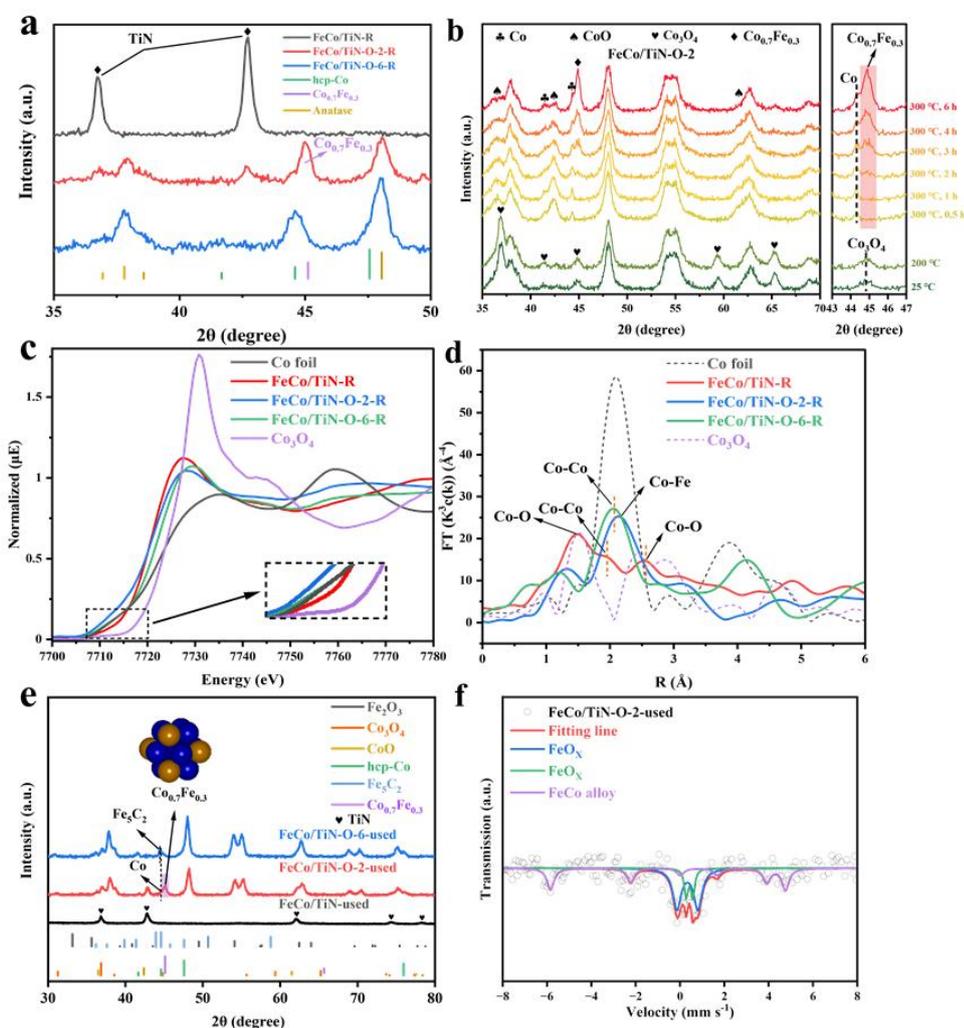


图 4、解析双金属催化剂的相态与结构演变

这些典型应用案例充分表明，台式 XAFS 仪器不仅具备与同步辐射方法高度一致的结构解析能力，更以高通量、低门槛、原位兼容等优势，成为材料研发中

“结构—性能”关系研究的利器，将台式 XAFS 仪器纳入常规表征体系，尤其在催化剂设计、储能机制、环境行为等方向，可以实现从“看到”到“理解”材料微观世界的跨越。

尽管台式 XAFS 在轻元素（如 C、N、O K 边）与低浓度样品（< 0.5 wt%）检测方面仍具挑战，但随着探测器效率与数据反演算法（如 FEFF、Demeter）的持续优化，其应用边界将不断拓展。随着国家对高端科学仪器自主可控的战略推动，大大促进了国产化加速与技术迭代。国产台式 XAFS 设备将在光源亮度、能量分辨、微区聚焦与自动化程度等方面持续升级，未来有望实现 5~10 μm 级微区 XAFS ($\mu\text{-XAFS}$) 能力，拓展至环境颗粒物、生物组织切片等复杂样品的 mapping 分析。此外，台式 XAFS 设备的发展将不仅局限于吸收谱，更将拓展深化与 X 射线发射谱（XES）的联合应用。XES 通过探测 X 射线激发后特征荧光的发射能量与线型，可提供关于价电子结构、轨道杂化、电荷转移通道等互补信息。例如， $\text{K}\beta$ XES 对过渡金属的 3d 电子态高度敏感，结合 XANES 可实现氧化态与共价性的解耦分析；VtC-XES (valence-to-core) 甚至可间接反映配体的价层电子分布。台式 XAFS/XES 深度联用将有望在实验室级别实现“吸收—发射”二维谱学分析，构建更完整的电子结构图谱，为新型催化剂设计、量子材料研究提供前所未有的洞察力。伴随智能化与多模态融合的发展趋势，结合原位气-固反应池、电化学池与温控装置，台式 XAFS 将更深度融入原位/工况表征平台，并与 XPS、XRD、Raman、MS 等技术联用，实现多维度、多尺度的动态结构解析。

化学所分析测试中心光电子能谱组在 2025 年底引入了一台国产台式 X 射线精细结构谱仪（型号：RapidXAFS 1M），并于 2026 年 1 月正式对全所开放，测试项目包括 XAFS、XES 和原位测试等。目前该仪器采用专人管理测试，接收送样模式。

该仪器配备 2.0 kW 的 X 射线源（Mo 靶），16 块单色器晶体。常规工作模式为透射式 XAFS，目前检测元素范围包括：Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Se、Kr、Sr、Y、Hf、Ta、W、Ir、Pt、Pb、Bi、La、Ce、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、U、Np、Pu。可提供以下测试信息：（1）指定元素的近边吸收谱（XANES），用于分析元素的化学状态和价态；（2）扩展边吸收谱（EXAFS），用于分析目标元素原子局域环境的配位结构以及配位原子

种类、无序度等；(3) X 射线发射谱 (XES), 用于分析原子的氧化态、自旋态、质子化状态等信息。送样要求: 样品无毒, 粉末样品粒径 $\leq 50 \mu\text{m}$, 样品量不少于 0.2 g; 块体薄膜厚度需满足透射测试要求; 原位测试样品需要先到实验室进行评估。

该仪器技术参数如下:

- 1.XAFS 能量范围 5~20 keV, 可扩展至 25 keV;
- 2.能量分辨 $\leq 1.5 \text{ eV}$ (7~9 keV), 布拉格角范围 $55\sim 85^\circ$;
- 3.重复性 $\leq 30 \text{ meV}@24 \text{ h}$, 无需重复的单色仪校准;
- 4.检测器处单色 X 射线有效计数率 $\geq 2 \times 10^6 \text{ photons/sec}$ (7~9 keV);
- 5.XES 能量分辨 $\leq 2.0 \text{ eV}$ (7~9 keV);
- 6.XES 重复性 $\leq 30 \text{ meV}$ 能量尺度漂移;
- 7.可实现二次电池、原位电催化、原位光催化实验。

参考文献:

1. Chen, S.Q., Zhu, Z.H., et al., Engineering Cu/Ru Heterointerface-Shelled Nanocavities by the Kirkendall Effect for Highly Efficient Nitrate Electroreduction to Ammonia. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 36494.
2. Zhang, C., Wang, D., et al., Enabling Extreme Fast-Charging Lithium-Sulfur Batteries via Interfacial Electric Field Engineering on Single-Atom-Anchored High-Entropy Oxides, *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, e25702(1-12)
3. Zhao, Y.X., Wu, Caiyan Long, et al. Engineering Support Surface to Form Metal Alloy via Atom Migration for Efficient CO Hydrogenation, *ACS Catal.*, **2025**, *15*, 16165.