



原位透射电镜在电化学领域中的应用

孙悦, 赵体清, 廖洪钢*

厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: hgliao@xmu.edu.cn

收稿日期: 2021-03-31; 接受日期: 2021-05-12; 网络版发表日期: 2021-05-19

国家重点研发计划(编号: 2016YFB0100202, 2017YFA0206502)和国家自然科学基金(编号: 91934303)资助项目

摘要 原位透射电镜技术作为实时和高空间分辨观测工具, 是完善电化学过程监测、剖析机理、研究材料构效关系, 进一步提升电化学性能的有力手段。本文在介绍原位液体电镜发展历程的基础上, 总结了近年来原位透射电镜技术在电化学沉积、电化学储能、电催化及电化学腐蚀中的应用研究, 并针对该技术目前存在的挑战和在电化学领域的进一步应用探索作了总结和展望。

关键词 原位透射电镜, 电化学, 液体池芯片

1 引言

透射电镜(TEM)因其超高的时间和空间分辨率成为化学、材料及其它相关学科领域的强大表征分析工具, 但高真空的实验环境很大程度上制约了它在液体领域的应用。幸运的是, 现代微纳加工技术的迅速发展帮助其突破了只能观察薄的固体样品的局限, 衍生出基于液体池芯片的原位TEM技术, 同时利用该技术来研究液体中的化学反应也越来越受到人们的青睐与关注^[1-4]。

近年来, 液体池芯片的制作日益成熟, 发展出许多材料和结构不同的液体池, 如超高分辨率的石墨烯液体池^[5,6], 氮化硅窗口液体池, 以及用途各异的功能化液体池: 流动液体池^[7]、加热液体池^[8]、电化学液体池^[9]等。其中, 电化学液体池为原子尺度实时探索电化学反应过程中的结构和化学转变信息提供了契机。

在本文中, 首先描述了原位液体池的分类, 包括开

放式液体池和封闭式液体池, 并重点介绍了集成附加功能的封闭式电化学液体池。然后对原位TEM技术在电化学领域的相关应用研究进行了总结。最后, 对该技术存在的发展挑战和应用前景进行了展望(图1)。

2 液体池发展

迄今为止, 人们主要发明了两种技术既能使液体进入到TEM中, 又能保持足够的真空来操作电子源。一种是开放式液体池, 通过差分泵使样品区域有足够高的压力而使溶液凝结, 或者采用低饱和蒸气压的离子液体进行实验; 另一种是封闭式液体池, 将溶液封闭在电子束透明的窗口中以规避TEM的高真空环境。这两种方法都沿用至今。

2.1 开放式液体池

开放式液体池的概念起源于2010年, Huang等

引用格式: Sun Y, Zhao T, Liao H. Application of *in situ* transmission electron microscopy in electrochemistry. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1489–1500, doi: 10.1360/SSC-2021-0074

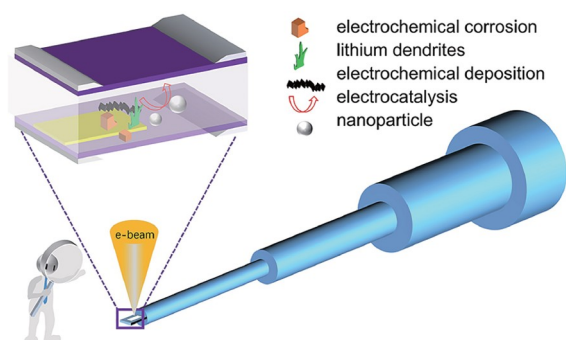


图1 原位透射电镜在电化学领域中的应用 (网络版彩图)

Figure 1 Applications of *in situ* TEM in electrochemistry (color online).

人^[10]构建了一个纳米微电池, 该纳米微电池以 LiCoO_2 为正极, SnO_2 纳米线为负极, 电解质溶液是ILE(10%双三氟甲烷磺酰亚胺锂溶解在1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)酰亚胺) (图2a)。单独的 SnO_2 纳米线负载到Au纳米棒电极上, Au纳米棒电极再连接到电压操纵器上, 实现外部对其电压的调控, 电解质溶液滴到 LiCoO_2 正极上。该电池设计中需要的离子液体是一种蒸汽压极低的熔融有机盐, 可以在TEM内部的高真空环境($\sim 10^{-5}$ Pa)中使用, 同时还能有效地溶解和输送 Li^+ 。用低蒸汽压的离子液体作为电解液的纳米微电池虽然在制作上较为简单, 但是液体选择有限, 并且仍然没有实现纳米电池的组装。

Hansen等人^[11]通过构建差分真空系统, 在样品台附近允许一定量的液体或高饱和蒸汽存在(图2b)。这种方法突破了只能限于研究特殊的离子液体的局限, 可以适用于多种液体环境。但是差分真空系统作为TEM的配件, 仪器较为复杂, 价格昂贵, 维护成本较高。而且样品区域周围的压力取决于通过泵孔径的扩散, 并不能模拟真实的环境压力。同时为了保持样品周围的稳定压力和随后的温度稳定, 对气体流量的高度控制是必不可少的, 如果不能提供稳定的气体供给会导致试样漂移和图像分辨率的损失。

2.2 封闭式液体池

近年来, 得益于微纳加工技术的发展, 封闭式液体池被设计出, 成功实现了液体环境的原位观测。在封闭式液体池中, 根据窗口膜材料不同可分为氮化硅液体池和石墨烯液体池。2003年, Ross课题组^[12]首次采用非晶氮化硅薄膜作为电化学液体池的观察窗口原位研

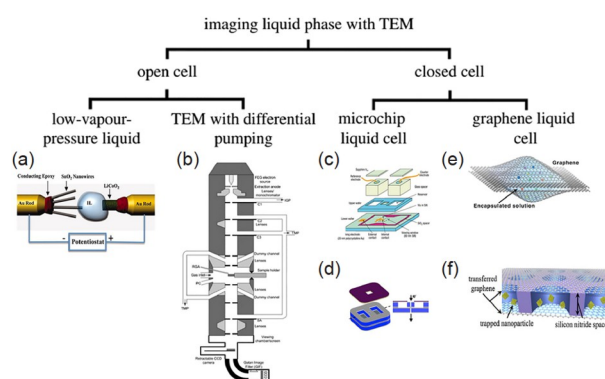


图2 液体池分类示意图。(a) 基于离子液体的实验装置示意图^[10], (b) 基于差分泵真空系统TEM结构示意图^[11], (c) 电化学液体池结构示意图^[12], (d) 静态液体池结构示意图^[13], (e) 石墨烯液体池结构图^[5], (f) 基于微纳加工技术的石墨烯液体池结构示意图^[6] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram of liquid cell classification. (a) An experimental device based on ionic liquid^[10]; (b) a structure diagram of the TEM based on a differential pump vacuum system^[11]; (c) an electrochemical liquid cell^[12]; (d) a static liquid cell^[13]; (e) a graphene liquid cell^[5]; (f) a graphene liquid cell structure diagram based on MEMS technology^[6] (color online).

究了Cu在Au电极的电化学沉积过程, 揭开了氮化硅作为窗口材料液体池的序幕(图2c)。氮化硅材料具有电子束高穿透性、坚固耐用, 加工流程兼容现有硅基芯片加工工艺及设备, 在微纳制造过程中易于加工, 成本较低, 且容易引进多物理场, 已经成为近年来封闭式液体池的主流。Zheng等人^[13]在2009年通过微纳加工方法制作了一种静态液体池用于研究单晶铂纳米晶体的生长(图2d)。静态液体池的制作过程大致如下, 先在100 μm 硅片上生长25 nm厚的氮化硅薄膜, 再通过光刻和刻蚀方法形成两个注液口和一个电子束窗口的液体池上芯片及下芯片, 通过组装后即可制作成静态液体池。这种结构将分辨率提升至亚纳米级别。2014年, Liao等人^[14]制备了氮化硅窗口薄膜厚度为10 nm的液体池, 实现了原子级分辨成像。此外, Jin等人^[15]为了减小液体池中液体层的厚度首次在TEM模式下引入了气泡, 然后迅速转变为STEM模式下观察金属纳米颗粒的氧化刻蚀动态过程, 获得了原子级的空间分辨率和图像对比度。

石墨烯具有超强的机械特性、良好的导电导热性、且厚度薄, 是理想的窗口材料。利用石墨烯液体池进行观察可有效减少甚至忽略电子散射对实验的影响, 进而实现超高分辨成像。2012年, Yuk等人^[5]开发设

计了一种新型的石墨烯液体池用于探究胶体铂纳米晶的生长机理(图2e)。石墨烯薄片之间的范德华力相互作用相对较强, 液体层被紧紧包裹, 其厚度可以达到几纳米到几百纳米。2016年, Rasool等人^[6]将微纳加工技术与石墨烯液体池的优势相结合提出了一种新型的液体池(图2f)。在氮化硅上通过微纳加工技术刻蚀出多个直径为500 nm的小孔, 然后用石墨烯密封氮化硅两侧的空腔, 整个样品的厚度即由氮化硅膜厚度决定, 形成了以氮化硅或硅为骨架, 石墨烯为观察窗口的新型液体池。

石墨烯液体池虽然可以达到超高的分辨率, 但仍存在一定的缺点, 如液体腔的形状、体积、位置等是随机的; 石墨烯包裹只能封存有限的少量液体, 远小于基于微纳加工方法制备的液体池的容积; 其可控性不强, 难以实现对电、热、力等物理场的集成, 极大地限制了它的应用范围。

近年来, 人们使用微纳加工技术根据不同实验需求, 设计出多种功能化且易于简单控制的原位微纳实验平台, 诸如: 构造流道设计的流体池, 添加热丝设计的加热液体池, 添加电极设计的电化学液体池。2009年, Jonge等人^[7]制备了一种微型流动式液体池来观察生物样品中的细胞大分子结构(图3a)。蜂鸟公司^[8]研发出一种加热芯片, 上片是厚度为50 nm的氮化硅窗口, 内部嵌入Mo薄膜加热片, 下片为厚度为25 nm的氮化硅窗口, 组装到一起的加热器能够实现加热温度超过200°C(图3b)。2014年, Unocic等人^[9]制备了一种三电极液体池, 包含玻碳工作电极、Pt参比电极和对电极。首次证明了应用微流控电化学液体池在原位TEM电化学实验中可以实现定量电化学测量(图3c)。

Zheng课题组^[16-18]设计了以Au为电极材料的电化学液体池(图4a), 观察到了金锂化过程中的三种形态变化: 溶解, 爆炸反应和膨胀/收缩。2015年, Zheng等人^[19]对电化学液体池进行升级改造, 使用Ti电极代替Au电极, Ti的原子序数远低于Au, 这有利于图像分辨率的提升(图4b)。

除了三电极液体池, 还可以在液体池中添加多个电极。2015年, 美国桑迪亚国家实验室的研究人员^[20]设计了一种液体电池芯片(图4c), 在选择性暴露的区域有多达10个超微电极, 具有pA级电流控制, 精确的电流控制使我们能够测量小体积样品的性质, 而且芯片中的多个电极可以让一个人在相同的环境中以不同

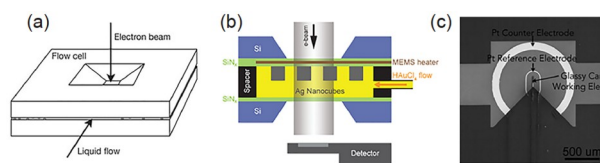


图3 附加功能液体池结构示意图。(a) 流动液体池结构示意图^[7]; (b) 加热液体池结构示意图^[8]; (c) 电化学结构示意图^[9] (网络版彩图)

Figure 3 Structure diagram of an additional-functional liquid cell. (a) A flow liquid cell ^[7]; (b) a heating liquid cell ^[8]; (c) an electrochemical liquid cell ^[9] (color online).

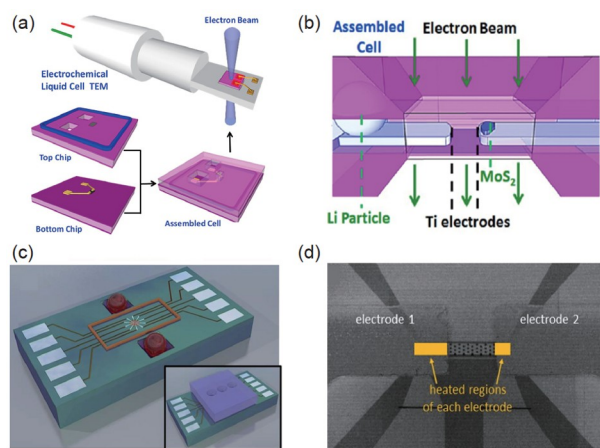


图4 电化学液体池示意图。(a) 120 nm厚的金电极电化学液体池^[17]; (b) 90 nm厚钛电极电化学液体池^[19]; (c) 多电极液体池^[20]; (d) Pt加热器扫描电镜图像^[21] (网络版彩图)

Figure 4 Schematic diagram of an electrochemical liquid cell. (a) An electrochemical liquid cell with a 120 nm-thick Au electrode ^[17]; (b) an electrochemical liquid cell with a 90 nm-thick Ti electrode ^[19]; (c) a multi-electrode electrochemical liquid cell ^[20]; (d) a scanning electron microscope image of an electrochemical liquid cell with a Pt heater ^[21] (color online).

的实验参数(如电子剂量、施加电流等)进行多次实验。

此外, 在原位液体池中不仅可以添加单一物理场, 也可以构建复合物理场, 比如电热耦合物理场作用。2020年, Ross等人^[21]提出了一种同时进行电化学和温度控制的芯片, 该芯片在电子透明窗口内嵌入电阻加热器, 在加热丝上方有两个电极, 当电流通过加热器时, 直接位于加热器上方的电极区域温度升高, 其中温度分布可以通过有限元模拟来量化(图4d)。

3 电化学领域中的应用

3.1 电化学沉积

基于氮化硅薄膜的封闭式电化学液体池最初就是

用于研究电化学沉积过程, 即Ross课题组^[12]报道的基于Cu簇电化学沉积的代表性工作。她们在过电位电化学沉积过程中, 对Au电极上单个纳米级Cu团簇的成核和生长进行了原位成像。如图5a所示, 与测量电流相比, 电极各区域成核与均相成核相似, 具有均匀的过程和等效的可用位置。后来, 她们继续研究了酸性CuSO₄电解液中恒电流沉积Cu界面形貌的纳米级演变^[22](图5b)。实验发现, 沉积生长前沿最初的变化规律与动力学粗化理论一致, 但之后粗化速率变快, 其规律转化为与扩散受限生长一致。同时, 基于这些生长机制, 她们讨论了脉冲电镀和使用电解液添加剂两种策略对于生长形态控制的效果: 脉冲法可以避免过渡到扩散受限的动力学过程, 即使连续使用大电流也能形成光滑形貌; 使用添加剂PbSO₄可以减缓反应速度, 允许表面扩散, 进而获得平滑的表面形貌。近来, 该课题组又进一步研究了添加剂对于Ru电极上电化学沉积Cu岛的影响^[23]。原位TEM结果显示, Cu岛密度随着电势的增加而增加; 当电解液中没有抑制剂时, Cu优先沉积在已有的Cu岛上, 导致Cu岛密度较低并得到体积大的三维(3D)岛; 当溶液中存在抑制剂和整平剂时, 这些添加剂促进了自由Ru表面上的Cu沉积, 同时抑制了Cu对Cu的沉积, 此时的铜岛更接近准二维(2D)形状, 即高度小于半径的圆盘或半球形帽(图5c)。

除了Cu的电化学沉积以外, 原位TEM技术还用于研究许多其它金属的电化学沉积过程, 并得到了一些有意思的结果。关于电沉积初始阶段的生长和成核, 人们普遍使用3D岛生长模型来解释, 然而, 在Yang等人^[24]的研究中发现, Pd的电化学沉积过程更适合使用聚集电化学生长机制来描述, 该机制基于自限制生长、表面扩散、聚集和再结晶过程, 其相邻核之间的横向扩散及相互作用不可忽略。Soleymani等人^[25]在研究HAuCl₄溶液中碳电极上Au电沉积时, 发现在碳电极区域会出现直径100~200 nm的金微晶, 为圆形2D投影和3D半球形状, 符合混合动力学/扩散控制下的沉积结构; 同时在电子束辐照区域上片的氮化硅膜上出现了直径小于100 nm的金微晶, 表现出针状形态, 具有扩散受限聚集的特征; 进一步分析表明前者是由于电沉积形成, 后者是电子束诱导形成; 当液体池中液层厚度增大后, 小于100 nm的微晶逐渐消失, 这为后续进行类似研究中如何辨别和避免电子束的影响提供了指导。

长期以来, 枝晶生长一直是影响金属电池安全性和稳定性的根本问题之一, 原位TEM技术为原子尺度观察和研究金属枝晶的电化学成核、结晶和分支提供了有效的技术支持。

钠金属是一种很有吸引力的可充电钠离子电池负极材料, 但钠的树枝状生长会引起严重的安全问题。随着固体电解质界面(SEI)的改进, 设计电极结构可能通过减少局部电流密度积累来抑制钠枝晶生长, 然而, 目前对纳米尺度钠生长的基本理解仍然有限。Zeng等人^[26]使用原位TEM技术结合基于连续介质的计算模型揭示了电极表面粗糙度对钠电沉积和晶粒形态的不同动态生长行为的作用。如图6a所示, 在平坦的电极上生成相对大的钠颗粒(微米级); 在粗糙电极上, 生成较小的钠颗粒(几十纳米), 并在具有尖锐曲率的点上爆炸生长, 新形成的钠颗粒会优先沉积在靠近电极的现有颗粒的底部。此外, 并且单个钠晶粒上SEI的厚度不

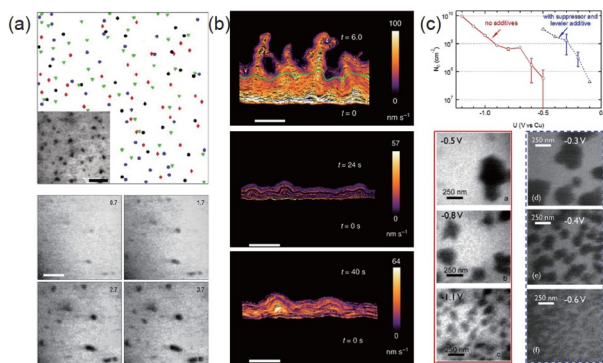


图5 电化学沉积Cu。(a) Cu簇的成核和生长, 上方图四种颜色点代表同一电极区域的四次沉积实验中Cu簇的质心位置, 插图为黑色圆圈的显微照片, 下方图为从5 mA/cm²电化学沉积视频中提取的小区域, 比例尺为500 nm^[12]; (b) 从上往下依次为无任何控制、脉冲控制、添加剂控制下电化学沉积Cu生长前沿随时间的形态演变, 比例尺为200 nm^[22]; (c) 上方图为不同电位下的Cu岛密度, 下方图为不同电位下的透射电镜图像(红色为无添加剂, 蓝色为添加抑制剂和整平剂)^[23](网络版彩图)

Figure 5 Electrochemical deposition of Cu. (a) Cluster nucleation and growth. The four-color dots in the upper figure represent the center-of-mass positions of Cu clusters during four deposition experiments on the same electrode area. Inset is the micrograph that corresponds to the black dots. Below is a small region extracted from a video recorded during the deposition at 5 mA/cm². Scale bar 500 nm. [12]; (b) from top to bottom, the morphological evolution of the growth front of electrochemically deposited Cu by no control, pulse control, and additive control versus time, respectively. Scale bar 200 nm [22]; (c) the upper figure shows the Cu island density at different potentials, and the below shows the TEM images at different potentials (red: no additives, blue: suppressor and leveler additive) [23] (color online).

均匀会导致不同的局部生长速率和不均匀的表面形貌. 该工作为后续优化设计钠电极结构提供了指导.

水性锌基电池作为低成本、高能量密度的电池正引起人们的兴趣, 而阐明其枝晶的形成机理是实现无枝晶充电技术以延长该电池循环寿命的重要途径. Sasaki等人^[27]利用电化学原位TEM完成了纯锌枝晶形成过程的首次纳米级观察, 提出以下的锌生长过程(图6b): 在阶段(b1), 锌核在电极上形成; 在阶段(b2)逐渐生长形成平面六边形晶体; 在阶段(b3), 电解质中锌离子的浓度从生长点的中心降低, 然后生长优先从六边形顶点进行, 因为顶点位于较高浓度区域(较粗的波浪箭头)而不是六边形侧(较细的波浪箭头); 在阶段(b4), 六边形板继续从六边形晶体的每个顶点生长, 以产生树枝状结构.

钙离子电池作为锂离子电池的替代候选者已显示出巨大的潜力. Pu等人^[28]通过原位TEM捕获了不同电流密度下的实时电镀钙过程图像, 证明了电流密度和SEI在控制镀层形貌中的关键作用. 当增加电镀电流密度会出现球状到树枝状生长的转变, 如图6c, 同时在较低电流密度条件下偶尔也会观察到枝晶生长, 作者认为这是由于存在不规则的SEI层, 其不均匀性会导致

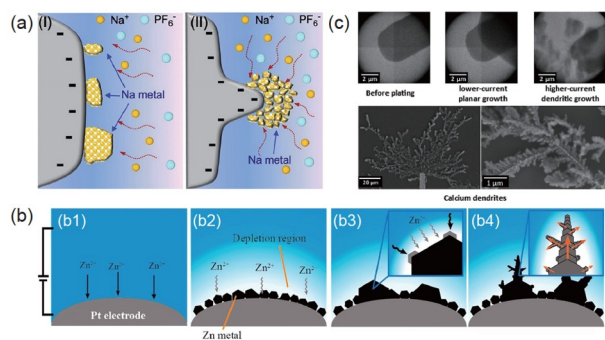


图6 金属电池枝晶生长研究. (a) 钠在平坦(I)和粗糙(II)构型Ti电极上的电化学沉积^[26]; (b) Zn枝晶形成示意图^[27]: (b1) 加偏压后的初始状态; (b2) 在电极和溶液之间形成Zn金属层和耗尽区; (b3) Zn晶体; (b4) 从六边形的每个顶点生长树枝状结构; (c) 不同电流密度下的电沉积形貌转变^[28] (网络版彩图)

Figure 6 Studies on dendrite growth of metal batteries. (a) Electrochemical deposition of Na on Ti electrodes with flat (I) and rough (II) configurations ^[26]; (b) the formation of Zn dendrites ((b1) initial state just after application of an electrical bias, (b2) formation of a Zn metal layer and a depletion region at the interface between the electrode and solution, (b3) formation of distinct facets of Zn crystals, and (b4) generation and growth of dendrites from the apices of hexagonal plates) ^[27]; (c) electrodeposition morphology transformation under different current densities ^[28] (color online).

形成局部高电流密度区域, 从而促进了枝晶沉积.

基于原位TEM技术对电化学沉积过程的纳米尺度观察, 使得我们对该过程有了更深入的认识, 包括沉积过程的结构演变、生长动力学信息以及电极结构对沉积过程的影响等, 为后续解决电化学沉积形貌和性能控制以及金属电池枝晶生长问题提供了有效的支持.

3.2 电化学储能

电化学储能, 即通过电池来完成能量的储存、管理与释放, 是一项对未来能源结构发展具有里程碑意义的技术. 其中, 锂离子电池(LIBs)因其较高的能量和功率密度、较轻的质量、较高的开路电压和较长的循环寿命等一系列优点成为目前应用最广泛的便携式电子产品和电动汽车的储能设备. 然而, LIBs的发展仍然面临着各种材料和界面的挑战, 使用原位TEM技术来深入理解电池运行过程中的微观电化学行为、结构演变和反应机理, 明晰电池内部变化与性能之间的关系, 对于进一步研发高能量密度、高功率密度、高安全性的LIBs至关重要.

LIBs的原位TEM研究始于Huang等人^[10]的工作, 如图7a, 他们原位观察了电化学充电时 SnO_2 纳米线的锂化过程, 发现在充电过程中反应前端沿纳米线渐进传播, 这导致纳米线产生膨胀、拉长和螺旋现象, 而锂化引起的体积膨胀和电极材料粉碎正是影响LIBs性能的重要原因. 由于TEM要在高真空条件下工作, 故早期多采用低饱和蒸汽压的离子液体作为电解质, 而后再继续发展了 Li_2O 固体电解质来为锂离子的传输提

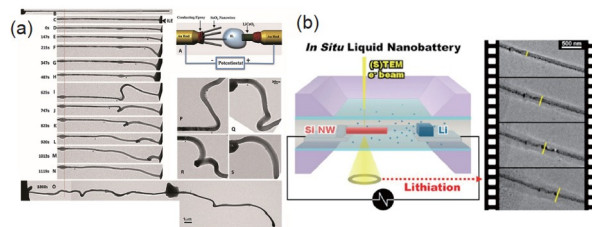


图7 微电池结构及电极材料锂化过程的形貌变化. (a) 开放式微电池结构, 单根 SnO_2 纳米线的锂化过程^[10]; (b) 封闭式液体微电池, 单根硅纳米线的锂化过程^[30] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic of microbattery structures and the morphology changes of electrode materials during lithiation processes. (a) Open microbattery structure and the lithiation process of a single SnO_2 nanowire ^[10]; (b) a closed liquid microbattery and the lithiation process of a single silicon nanowire ^[30] (color online).

供通道^[29]。但上述两种基于离子液体或固体氧化锂电质解质的微电池在电池设计本质上不同于真正的电池, 其电解质与电极材料之间为点-点接触, 与真实电池内部环境大相径庭, 因此, Wang等人^[30]开发了一种原位 TEM 电化学液体池, 工作电极为单根硅纳米线, 对电极为金属锂, 电解液为普通锂离子电池电解液, 以电子束透明的氮化硅薄膜(50 nm)作为观察视窗, 可在密闭环境中确保电解液与电极材料完全接触。他们使用这种液体电池研究了硅纳米线的锂化/脱锂化行为, 如图7b, 结果表明, 其锂化过程不同于开放池的单向进行, 而是表现出各向同性并形成了均匀的核壳结构。同时, 由于该电池结构能真实反映电极材料的实际充放电情况, 对于后续探讨液体电池中电解液-电极相互作用, 即SEI的形成和生长动力学方面也具有巨大的潜力, 但鉴于液体和氮化硅膜厚度的影响, 成像效果有待提升。后续, Holtz等人^[31]自主研发了一种电化学液体流动电池和样品杆, 并在电极设计上做了改善, 他们使用玻碳代替原来的高原子序数材料作为工作电极衬底, 显著增强了图像的分辨率和对比度。

作为LIBs的关键部件, 原位观察电极材料及其脱嵌锂行为和动力学一直是人们研究的热点。LIBs电极材料的Li⁺存储包括插层、合金化和转化三种反应机制。其中, 插层型电极材料具有可变价的过渡金属元素和固有的一、二或三维通道以便于进行Li⁺运输^[32]。相较于另外两种机制, 插层反应一般电子转移少, 容量低, 但电极材料破坏性小, 反应前后不发生显著结构变化, 常具有好的循环稳定性, 在商业上占主导地位, LiCoO₂、LiFePO₄就是典型的插层型正极材料。Yang等人^[33]使用原位TEM首次实现了对LiFePO₄脱锂过程的直接观察, 证明了Li_xFePO₄中间体在脱锂过程中的存在, 并提出了新的非均匀到均匀的两步固溶体转变路径。Du等人^[34]通过原位TEM直接观察了锂枝晶对LiCoO₂的影响, 发现LiCoO₂一旦与锂发生接触就会引发迅速的化学反应, 导致LiCoO₂膨胀和粉化, 形成钴酸锂中间体后再最终转化成氧化锂和金属钴, 这为正极失效的原因提供了解释。常见的插层型负极材料中, 碳基材料因资源丰富、可再生而备受关注。Dong等人^[35]开发出具有优异功率和能量密度的高支化和均匀氮掺杂石墨结构, 该结构中每个晶体层内均匀的氮掺杂将在平坦和弯曲部分产生更多的缺陷, 可以获得高容量, 同时, 均匀的氮掺杂使得平坦部分和弯曲部

分的间距增大(~0.40 nm), 从而提供更好的速率性能, 为创造新的有前途的LIBs负极材料提供了新的策略。

合金机制是通过Li⁺和基体元素Si、Ge、Sn等之间直接结合形成Li-基体元素合金^[32]。其中, Si具有4200 mAh/g的超高理论容量, 被认为是最有发展前景的负极材料之一, 然而Si在锂化过程中的快速体积变化将产生大的应力集中, 并最终导致电极失效。目前已有大量的原位TEM研究来探索Si电极的失效机理, 主要有锂化过程中产生的非晶化^[36], 界面过程导致各向异性膨胀^[37], 尺寸敏感性^[38], 自限制锂化^[39]等, 这些结果为后续设计更优异的Si电极具有指导意义。

转换机制指将Li⁺插入纳米二元化合物MX (M表示过渡金属Fe、Co、Ni、Cu等, X表示O、S、F等)中发生转换反应, 使M阳离子还原并形成LiX的过程^[40]。Fe₃O₄具有较高的理论比容量、优良的倍率性能和循环性能, He等人^[41]通过对Fe₃O₄锂化过程的可视化研究, 发现最初的插层过程遵循两相反应顺序, 即Li⁺插入Fe₃O₄生成Li_xFe₃O₄相; 而下一阶段将导致三个不同相的共存, Li_xFe₃O₄进一步锂化, 并同时形成超细金属Fe纳米颗粒和无定形Li₂O的复合材料。此外, Su等人^[42]使用原位TEM技术探究了多孔纳米CuO的微观电化学行为和转化机理。在锂化-脱锂化循环中, 存在两种类型的不可逆过程: 脱锂反应不能使电极恢复到其原始结构(CuO), 这是第一个循环中约55%容量衰减的原因; 第二, 在最初的转化循环中, 存在严重的纳米颗粒聚集, 这导致低库仑效率。该工作揭示了金属氧化物的电化学转化行为及其对储锂性能的影响。

除LIBs以外, 原位TEM技术还被广泛应用于探测Li-O₂和Li-S等可充电电池系统, 以揭示反应机理、界面过程或结构演变等。这些储能体系的理论能量密度是现有LIBs的数倍, 可以极大地满足未来在储能领域的发展需求。

Lee等人^[43]使用原位TEM对Li-O₂电池的放电反应进行实时监测, 观察到在氧化还原介质参与的放电过程中, 放电产物Li₂O₂具有环形生长行为。对生长曲线的定量分析表明, 介质(2,5-二叔丁基-1,4-苯醌)存在下, Li₂O₂的生长机理包括两个步骤(图8a): 早期沿垂直于{001}方向横向生长为圆盘状结构, 随后形态转变为沿{001}方向的环形结构生长。此外, He等人^[44]原位研究了Li-O₂电池的充电和放电过程, 发现了此前未被注意到的新问题: Li₂O₂可以同时与碳电极/电解质界面

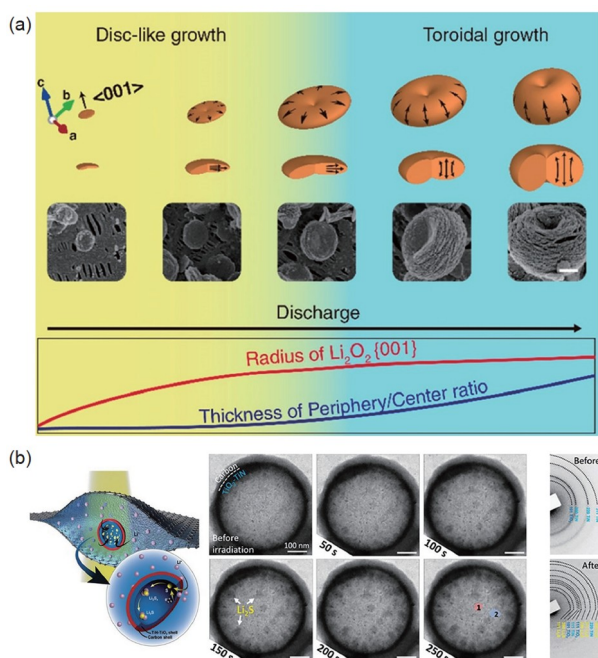


图 8 (a) Li_2O_2 的两步生长机理^[43]; (b) $\text{C}/\text{TiO}_2\text{-TiN}/\text{S}$ 的原位 TEM 观察^[46] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Two-step growth mechanism of Li_2O_2 [43]; (b) *in-situ* TEM observation of $\text{C}/\text{TiO}_2\text{-TiN}/\text{S}$ [46] (color online).

和电解质中成核, 并阻碍电池反应进行. 两种位置的 Li_2O_2 在充电过程均可以分解: 与碳电极相连的 Li_2O_2 分解受限于电子传导; 电解质中的 Li_2O_2 分解会形成 O^{2-} , 其在电解质中的扩散会限制总的充放电动力学. 这项工作为 Li-O_2 电池系统中缓慢的 ORR 和 OER 动力学起源作了解释. 这些深入的发现能够进一步指导先进电极材料/结构的设计和开发, 以应用于具有改进动力学和循环性能的 Li-O_2 电池.

对于 Li-S 电池系统, Seo 等人^[45]研究了锂化过程中离子液体对多硫化锂形成和扩散的影响. 结果表明, 离子液体的添加可以延缓形貌变化及多硫化锂的扩散, 抑制多硫化锂的穿梭效应, 使电池的循环能力和库伦效率得到提高. Xu 等人^[46]详细研究了 Li-S 电池的液-固反应过程, 发现多硫化物基体材料的表面性质会对硫化锂的生长机制产生重要影响, 极性基体可以诱导硫化锂瞬时成核, 随后是扩散控制到反应限制的生长动力学和晶态到非晶的相转变. 研究证实多硫化物在极性基体中可以较好地固定, 但在非极性基体中扩散明显并最终导致电池失效. 基于以上结论, 他们提出一种以中极性 $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 为内壁、非极性 C 为外壳的双

层结构, 如图 8b 所示, 这种新的阴极结构设计可以有效抑制多硫化物扩散, 在 6 mL/g 的低硫浓度下, 400 次循环后容量可以保持 4.3 mAh/cm^2 , 表现出非凡的性能.

从适用于电池研究的原位池结构开发到不同电池体系的原位 TEM 研究, 经过十余年的蓬勃发展, 电化学储能的原位观测已经取得诸多优异成果, 提高了我们对其内部科学机制的认识. 在未来的发展探索中, 比如优化结构来设计匹配真实电池环境的液体池, 对电化学储能过程进行更精准的定量研究, 使用冷冻电镜来研究金属锂负极和 SEI 膜等, 将有望进一步完善我们对电化学储能器件的动态工作过程信息, 并开发性能优异的电极材料和电池体系.

3.3 电催化

电催化剂在电化学催化过程中起着关键作用, 随着原位 TEM 技术的发展, 使得实时观察纳米尺度行为以探测各种电催化剂的形成过程成为可能, 这对合理设计高活性和高稳定性的电催化剂、深入了解电催化剂的形成机理至关重要.

Zheng 等人^[13]原位观察了 Pt 纳米颗粒的动态生长过程, 完成了原位液相 TEM 研究纳米晶体生长动力学的开创性工作. 研究发现 Pt 纳米颗粒存在两种生长方式(图 9a): 其一, 通过溶液中单体附着聚集而不断生长, 粒子在过程中一直显示出单晶特征; 另外一种是大颗粒之间相互聚结形成多晶, 并进一步融合成单晶粒子; 两种类型的粒子在最终显示出相似的形状和尺寸. 作者认为 Pt 纳米颗粒采取不同生长途径是基于其尺寸和形态依赖的内能大小的原因. 另外, 理解纳米晶体的晶面发展演变对于控制纳米晶体形状并设计新型功能电催化材料也具有积极意义. Liao 等人^[14]报道了 Pt 纳米立方体生长过程的原位成像, 如图 9b, 作者发现生长初期 $[100]$ 、 $[110]$ 和 $[111]$ 晶面以相似速率生长, 后来由于 $[100]$ 面上配体迁移率较低, 导致该面生长受阻, 而其余晶面继续生长形成了表面为 $[100]$ 的纳米立方体.

除上述讨论的单组分纳米晶外, 非均质纳米电催化剂的生长或氧化溶解过程同样受到关注^[47]. Su 等人^[48]对有/无稳定剂存在时 HAuCl_4 溶液中 Pd 纳米粒子的反应特性进行了系统的原位研究: 在连续电子束照射下, Pd 纳米粒子在 HAuCl_4 溶液中逐渐溶解, 而在十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 稳定剂的作用下, Pd 粒子以金壳生长为主. 因此, 通过引入稳定剂可以调控氧化

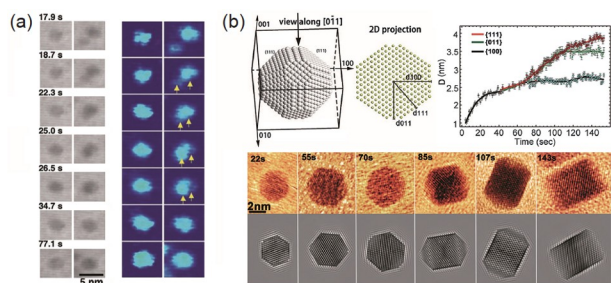


图9 单组分纳米晶生长过程。(a) 左侧为单体附着聚集生长, 右侧为大颗粒相互聚结生长^[13]; (b) 沿[011]晶带轴观察铂纳米立方体的生长过程的晶面变化^[14] (网络版彩图)

Figure 9 Single-component nanocrystal growth process. (a) The two growth trajectories of a Pt nanocrystal^[13]; (b) the facet development of a Pt nanocube viewed along the [011] axis^[14] (color online).

还原反应途径, 进而控制催化剂结构。Zheng等人^[49]原位观察了PtNi合金纳米颗粒生长轨迹, 如顺序图像显示, 在早期阶段, Ni纳米颗粒首先形成了Ni枝晶, 然后在Ni枝晶中心区域通过消耗Ni而成核生长得到许多PtNi纳米粒子。Ni枝晶的面积随时间而变化, 如图10b所示, 枝晶生长迅速, 面积在40秒内增加到约9710 nm²。在图10c中, PtNi纳米颗粒的数量和粒径随时间的变化分别用黑色和蓝色的线表示, 多数纳米粒子通过原子附着形成球体, 一些纳米粒子与一个或多个相邻粒子结合后, 形状发生变化, 而所有PtNi纳米粒子最终均为球形。结果表明, PtNi合金纳米颗粒粒径分布窄, 平均直径为3.7 nm, 比传统溶液生长法制备的PtNi合金纳米颗粒粒径小。这种独特的生长途径合成新型纳米粒子催化剂提供了思路。

监测和揭示电催化剂服役状态下的微观结构演变、化学信息、电子信息, 获得催化剂结构-性能相关性, 探究电催化剂的在催化机理是原位TEM技术的一个重要应用方向。

Rosa等人^[50]研究了Cu₂O立方体的电化学原位合成及其随后在二氧化碳电还原(CO₂RR)中的形态演化。其中, 氧化铜立方体的选择性形状合成是通过在CuSO₄电解液中添加Cl⁻以及在一个特殊狭窄窗口内交替循环电位来实现的, 该窗口区间可以保证已沉积的Cu₂O非立方体颗粒溶解但立方体颗粒不溶解, 而Cl⁻可以促进Cu₂O立方体成核并增强其稳定性。进一步的CO₂RR实验表明, 在CO₂饱和的0.1 M KHCO₃电解质溶液中, 施加-0.7 V (vs. Pt)电势时, Cu₂O立方体在电极表面移动并伴随尺寸减小, 继而在在工作电极

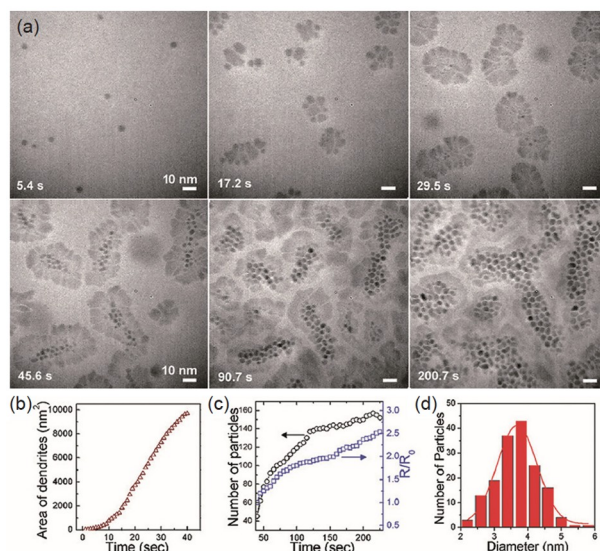


图10 两阶段路径形成PtNi纳米颗粒^[49]。(a) 生长过程中连续捕捉的图像; (b) 枝晶面积随时间的变化; (c) 粒子数(黑点)和粒子尺寸演化(蓝方框)随时间变化的曲线图; (d) 纳米粒子的粒径分布 (网络版彩图)

Figure 10 Growth trajectories during the two-stage dendritic pathway resulting in PtNi nanoparticles^[49]. (a) Sequential images captured during the growth process; (b) the area of dendrites versus time; (c) a plot of particle numbers (black dot) and particle size evolution (blue square) as a function of time; (d) size distribution of nanoparticles (color online).

上形成新的树枝状结构。该工作表明可以在TEM流动液体池的工作电极上直接合成形状可控的催化剂颗粒, 并跟踪它们在反应条件下的后续动力学。这项研究揭示了使用原位电化学液体池TEM对影响催化相关材料电化学合成的参数进行机理研究的优势, 以及在电催化过程中原位监测电催化剂性能的良好可能性。

Co₃O₄是一种用于碱性介质中催化析氧反应(OER)的低成本高效率电催化剂, Peña等人^[51]原位跟踪了纳米Co₃O₄在催化水氧化过程中的变化。实验首先优化了观察条件, 选择扫描透射电镜模式(STEM), 最大限度减少电子束对电化学行为的影响, 以模拟常规电解池中的标准电化学实验, 并允许在原位和非原位情况下进行条件类似的循环伏安和计时电位实验。反应过程中观察到无论使用何种电解质(碱性KOH或中性磷酸盐缓冲液), 纳米Co₃O₄均逐渐非晶化, 并在几分钟后达到稳定状态。同时, 这种非晶相Co₃O₄被认为是电催化OER的活性物种。但有趣的是, 作者观察到纳米Co₃O₄非晶化转变并不可逆, 这与以前的报道结果相反。此外, 除了在电化学测量过程中原位观察到的结构

变化, 该工作还使用经典电化学方式进行了非原位探索, 其结果与原位研究一致, 这说明可以有效依靠原位电化学TEM来揭示电催化剂的催化过程, 并与经典电化学方法保持的较好相关性.

碳载八面体Pt-Ni合金纳米粒子由于其只暴露高活性{111}面, 对氧还原反应(ORR)具有优异的电催化活性, 是一种极具潜力的低温燃料电池阴极催化剂. 但八面体形状不稳定, 其降解的结构动力学在很大程度上是未知的, 导致目前在燃料电池中难以得到实际应用. Beermann等人^[52]使用原位电化学液体池, 在STEM模式下研究了碳载Pt-Ni合金颗粒在循环和启动/关闭电位处理时的降解路径. 通过观察纳米催化剂结构的变化, 发现碳载体运动、颗粒运动和颗粒聚结是电位循环中的主要微观结构响应, 并保持在碳腐蚀发生的区域. 高电位保持和电位突变期间, 催化剂的变化比循环电位扫描期间更为严重, 但两者都发生了碳腐蚀. 此外, 颗粒在碳载体上的附着程度不同, 说明颗粒与碳载体之间存在一定的相互作用强度分布, 故需对形状颗粒的相互作用强度进行优化. 这项研究为燃料电池运行过程中纳米催化剂的基本结构动力学提供了新的理解, 并强调了需要更好的催化剂载体来锚定形态, 以使高活性的特殊形状催化剂在燃料电池应用中充分发挥作用.

原位TEM技术在电催化领域的应用, 其中从原子尺度探索纳米电催化剂的生长过程已经相对成熟, 但探索电催化剂构效关系、完善反应机理的电催化过程的原位TEM研究还存在发展空间, 特别是一些反应过程复杂的电催化体系, 目前中间体和产物检测困难, 无法直观获得反应路径信息, 或许后续可以在原位TEM技术基础上引入光谱技术以助于解决这一难题.

3.4 电化学腐蚀

电化学腐蚀是材料应用中需要面对的一个重要问题, 对材料的腐蚀、溶解过程进行原位成像, 将有助于观察并探究其腐蚀机制. 尽管目前利用原位TEM技术研究电化学腐蚀的例子较少, 但已有文献表明使用该技术可以获得高时空分辨的腐蚀始点及其发展演变等关键信息^[53-55].

Park等人^[56]使用原位TEM观察了Cu薄膜的电化学腐蚀过程. 实验首先引入去离子水以去除液体池内部的气泡, 然后继续通去离子水或含有酸性电解质

(H₂SO₄)和ppm水平化学添加剂(例如PdSO₄)的溶液, 并在一定时间间隔内对Cu薄膜进行成像, 结果表明, Cu薄膜的结构变化是溶液化学组成和电子束辐照条件的函数, 溶液pH和电子束强度都会影响薄膜的腐蚀速率和形貌. 诸如此类的实验有助于了解有关腐蚀过程发生的空间分布信息. Chee等人^[57]原位探究了恒电位控制下Al薄膜的腐蚀过程. 实验将Al薄膜沉积在液体池上窗口上, 以0.1 M Na₂SO₄+0.001 M NaCl混合物作电解液, 实现了在恒电位控制下对局部腐蚀的直接观察, 发现在金电极上的Al膜会发生显著的溶解, 但是该实验设计存在两个问题: 首先, 腐蚀在薄膜和金属引线之间的接触处最为迅速, 这可能导致在实验过程中失去电接触; 第二, 腐蚀不均匀地发生在整个膜上, 使得将电化学信息与在氮化硅窗口观察到的现象定量关联变得困难. 因此, 在后续实验中应再优化实验设计, 改善液体池结构和样品制备方式, 以获得更准确的电化学腐蚀信息. 近来, Chee等人^[58]使用流动液体池和流动电化学液体池分别研究了Pt-Ni菱形十二面体纳米粒子在酸溶液中的化学腐蚀和电化学腐蚀结构演化, 结果发现, 不同于镍的化学腐蚀是从纳米颗粒表面的局部凹坑开始, 在电化学腐蚀过程中镍遵循一种各向同性的均匀溶解机制. 此外, Zhu等人^[59]原位研究了循环伏安过程中Pt-Fe纳米催化剂的形貌演变和降解, 发现这些变化在空间和时间尺度上都是不均匀的, 其既依赖于位点, 也依赖于电位. 关于块体金属的原位电化学腐蚀研究, Zhong等人^[60]开发了一套电化学-FIB混合制备S/TEM样品的新方法, 其适用于各种在水和气体环境中的原位S/TEM分析.

原位TEM技术在实时表征材料电化学腐蚀过程中的形貌和微观结构变化方面具有强大潜力, 但仍存在一些挑战和局限性问题, 比如目前主要是通过微加工技术沉积薄膜于电极或者研究纳米颗粒的腐蚀机制等, 但实际生活场景中涉及许多类型及不同尺寸材料的电化学腐蚀, 因此, 继续完善不同体系材料的制样方式并引入TEM进行腐蚀过程原位研究, 同时将其技术引入联用, 获取多尺度多维度信息将是进一步的研究重点.

4 电子束效应

电子束效应在原位TEM实验设计中是不可忽略

的重要因素, 入射电子束可能会对样品或样品所处环境造成变化, 一方面会引发副反应, 另一方面对成像分辨率也会产生影响. 比如电子束可以诱导溶剂中阳离子还原; 引发 Li_2O 分解, 加速或延迟锂化过程^[61]; 发生辐射分解产生氢离子, 氢氧自由基, 水合电子等物种, 造成溶液环境改变进而影响实验参数等等. 因此, 如何合理利用电子束, 避免在实验过程中发生不必要的反应至关重要.

电子束在成像过程中会发生散射, 静电荷会积聚在氮化硅薄膜或样品上, 可以采取两种方法降低充电效应, 一种是采取高能量电子束, 因其具有更高的散射平均自由程, 在薄的样品中, 大多数电子将穿过去, 另一种方法是采取导电的石墨烯代替氮化硅材料, 可有效降低静电荷效应^[62,63]. 与此同时, 由于非弹性散射, 部分电子的动能会转变为内能, 造成局部位置的加热甚至损伤, 可以采取大容量体积的溶液或使用流动液体池来改善局部加热情况. 此外, 辐射分解是所有原位液体TEM实验中重要的影响因素, 辐射可以导致气泡的形成与膨胀, 产生的辐解产物和水合电子等还可能诱导溶液中粒子的沉积, 改变反应进程, 引起材料结构改变和溶液pH改变等, 除了可以使用低剂量电子束降低辐射, 也可以通过降低温度或者添加清除剂来减小辐射效应, Sutter等人^[64]通过对比原位实验和未受电子束影响的对照实验的结果, 确定了高能电子束辐射分解产生的自由基是如何影响溶液相的氧化还原化学过程, 并证明了使用清除剂可以有效识别和控制自由基. 除此之外, 也可以通过合理认识溶液中辐解产物的产生机制来加以利用, 如Schneider等人^[65]通过计算预测了液体池中受到电子辐射后水的组成, 其预测模型对于设计实验, 减小不想要的电子束效应提供了很大的帮助. 因此, 低剂量电子显微技术和辐射化学的发展将有助于推动原位TEM中电子束效应的研究.

5 总结与展望

综上所述, 本文总结了原位TEM技术近年来在电化学领域的科学探究, 包括电化学沉积时的生长成核

动力学, 电化学储能中的微观电化学行为, 催化剂的结构和化学状态演变及催化机理, 金属的电化学腐蚀过程等, 这些结果都有助于提高我们对反应的深入理解, 并为下一代储能、电催化或耐腐蚀材料的改进模拟、预测建模和工艺设计提供基础.

目前, 原位TEM技术基于其原子尺度空间分辨率、动态过程观测、可在纳米甚至原子尺度上收集电极材料的结构和化学信息等特点, 无疑在电化学反应过程监测中具有显著优势, 但在进一步的发展研究中仍面临一些挑战. 首先是技术本身存在的可提升空间: (1)在保证液体池机械强度的基础上, 减小窗口薄膜的厚度, 以获取更高的空间分辨率; (2)为捕捉反应中间极短时间内的化学演变, 需要进一步完善快速成像功能; (3)构建光、热、电等多物理场耦合液体池, 探究耦合作用对电化学反应的影响; (4)合理设计电化学液体池, 形成原位合成、原位观察、原位检测一体化流程; (5)减小和控制电子束辐照对反应的影响等. 除此之外, 尽管人们已经不断在优化液体池结构设计以靠近传统电化学体系, 包括引入参比电极或考虑工作电极的电场分布的均匀性等, 但二者仍存在一定差异, 在原位液体池中由于纳米狭缝限域, 其中液体流动及溶质扩散会受到极大影响, 导致过度极化, 电位漂移, 电化学曲线变形等问题. 目前在液体池内进行电化学曲线测量以及精确匹配微区实际施加电位相对困难, 因此进一步的技术完善对于实现纳米尺度定量电化学是十分必要的. 同时, 现有结构设计对于 CO_2RR 、OER等电催化反应过程中间产物检测存在困难, 也许可以对液体池和样品杆进行合适的结构设计, 辅以光谱等谱学技术联用, 进而实现更为准确的原位监控和机理探索, 对完善催化剂构效关系、设计先进反应路径具有较好的指导意义.

在TEM中构建微型纳米实验室, 进行电化学反应原位可视化研究, 可以获取过程中材料的微观形貌和结构信息, 并助力理解反应动态本质. 未来, 在微纳制造、电子显微学、电化学的强力发展融合下, 原位TEM技术将发挥越来越重要的作用, 为电化学领域的新发现提供基础.

参考文献

- 1 Ross FM. *Science*, 2015, 350: aaa9886
- 2 Liao HG, Zheng H. *Annu Rev Phys Chem*, 2016, 67: 719–747

- 3 Wu J, Shan H, Chen W, Gu X, Tao P, Song C, Shang W, Deng T. *Adv Mater*, 2016, 28: 9686–9712
- 4 Shi FL, Li F, Ma YL, Zheng FY, Feng R, Song CY, Tao P, Shang W, Deng T, Wu JB. *ChemNanoMat*, 2019, 5: 1439–1455
- 5 Yuk JM, Park J, Ercius P, Kim K, Hellebusch DJ, Crommie MF, Lee JY, Zettl A, Alivisatos AP. *Science*, 2012, 336: 61–64
- 6 Rasool H, Dunn G, Fathalizadeh A, Zettl A. *Phys Status Solidi B*, 2016, 253: 2351–2354
- 7 de Jonge N, Peckys DB, Kremers GJ, Piston DW. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 2159–2164
- 8 Chee SW, Tan SF, Baraissov Z, Bosman M, Mirsaidov U. *Nat Commun*, 2017, 8: 1224
- 9 Unocic RR, Sacci RL, Brown GM, Veith GM, Dudney NJ, More KL, Walden Ii FS, Gardiner DS, Damiano J, Nackashi DP. *Microsc Microanal*, 2014, 20: 452–461
- 10 Huang JY, Zhong L, Wang CM, Sullivan JP, Xu W, Zhang LQ, Mao SX, Hudak NS, Liu XH, Subramanian A, Fan H, Qi L, Kushima A, Li J. *Science*, 2010, 330: 1515–1520
- 11 Hansen TW, Wagner JB, Dunin-Borkowski RE. *Mater Sci Tech*, 2013, 26: 1338–1344
- 12 Williamson MJ, Tromp RM, Vereecken PM, Hull R, Ross FM. *Nat Mater*, 2003, 2: 532–536
- 13 Zheng HM, Smith RK, Jun YW, Kisielowski C, Dahmen U, Alivisatos AP. *Science*, 2009, 324: 1309–1312
- 14 Liao HG, Zherebetsky D, Xin H, Czarnik C, Ercius P, Elmlund H, Pan M, Wang LW, Zheng H. *Science*, 2014, 345: 916–919
- 15 Jiang YY, Zhu GM, Lin F, Zhang H, Jin CH, Yuan J, Yang DR, Zhang Z. *Nano Lett*, 2014, 14: 3761–3765
- 16 Sun M, Liao HG, Niu K, Zheng H. *Sci Rep*, 2013, 3: 3227
- 17 Zeng Z, Liang WI, Liao HG, Xin HL, Chu YH, Zheng H. *Nano Lett*, 2014, 14: 1745–1750
- 18 Zeng Z, Liang WI, Chu YH, Zheng H. *Faraday Discuss*, 2014, 176: 95–107
- 19 Zeng Z, Zhang X, Bustillo K, Niu K, Gammer C, Xu J, Zheng H. *Nano Lett*, 2015, 15: 5214–5220
- 20 Leenheer AJ, Sullivan JP, Shaw MJ, Harris CT. *J Microelectromech Syst*, 2015, 24: 1061–1068
- 21 Ross F. *Microsc Microanal*, 2020, 26: 2566–2567
- 22 Schneider NM, Park JH, Grogan JM, Steingart DA, Bau HH, Ross FM. *Nat Commun*, 2017, 8: 2174
- 23 Vereecken PM, Radisic A, Ross FM. *J Electrochem Soc*, 2018, 166: D3129–D3135
- 24 Yang J, Andrei CM, Chan Y, Mehdi BL, Browning ND, Botton GA, Soleymani L. *Langmuir*, 2019, 35: 862–869
- 25 Yang J, Andrei CM, Botton GA, Soleymani L. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 7435–7441
- 26 Zeng Z, Barai P, Lee SY, Yang J, Zhang X, Zheng W, Liu YS, Bustillo KC, Ercius P, Guo J, Cui Y, Srinivasan V, Zheng H. *Nano Energy*, 2020, 72: 104721
- 27 Sasaki Y, Yoshida K, Kawasaki T, Kuwabara A, Ukyo Y, Ikuhara Y. *J Power Sources*, 2021, 481: 228831
- 28 Pu SD, Gong C, Gao X, Ning Z, Yang S, Marie JJ, Liu B, House RA, Hartley GO, Luo J, Bruce PG, Robertson AW. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 2283–2290
- 29 Liu XH, Huang JY. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3844
- 30 Gu M, Parent LR, Mehdi BL, Unocic RR, McDowell MT, Sacci RL, Xu W, Connell JG, Xu P, Abellan P, Chen X, Zhang Y, Perea DE, Evans JE, Lauhon LJ, Zhang JG, Liu J, Browning ND, Cui Y, Arslan I, Wang CM. *Nano Lett*, 2013, 13: 6106–6112
- 31 Holtz ME, Yu Y, Gunceler D, Gao J, Sundararaman R, Schwarz KA, Arias TA, Abruña HD, Muller DA. *Nano Lett*, 2014, 14: 1453–1459
- 32 Tarascon JM, Armand M. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- 33 Yang L, You W, Zhao X, Guo H, Li X, Zhang J, Wang Y, Che R. *Nanoscale*, 2019, 11: 17557–17562
- 34 Yang Z, Ong PV, He Y, Wang L, Bowden ME, Xu W, Droubay TC, Wang C, Sushko PV, Du Y. *Small*, 2018, 14: 1803108
- 35 Dong J, Xue Y, Zhang C, Weng Q, Dai P, Yang Y, Zhou M, Li C, Cui Q, Kang X, Tang C, Bando Y, Golberg D, Wang X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603692
- 36 Wang Z, Gu M, Zhou Y, Zu X, Connell JG, Xiao J, Perea D, Lauhon LJ, Bang J, Zhang S, Wang C, Gao F. *Nano Lett*, 2013, 13: 4511–4516
- 37 Liu XH, Zheng H, Zhong L, Huang S, Karki K, Zhang LQ, Liu Y, Kushima A, Liang WT, Wang JW, Cho JH, Epstein E, Dayeh SA, Picraux ST, Zhu T, Li J, Sullivan JP, Cumings J, Wang C, Mao SX, Ye ZZ, Zhang S, Huang JY. *Nano Lett*, 2011, 11: 3312–3318
- 38 Liu XH, Zhong L, Huang S, Mao SX, Zhu T, Huang JY. *ACS Nano*, 2012, 6: 1522–1531
- 39 Liu XH, Fan F, Yang H, Zhang S, Huang JY, Zhu T. *ACS Nano*, 2013, 7: 1495–1503
- 40 Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, Dupont L, Tarascon JM. *Nature*, 2000, 407: 496–499
- 41 He K, Zhang S, Li J, Yu X, Meng Q, Zhu Y, Hu E, Sun K, Yun H, Yang XQ, Zhu Y, Gan H, Mo Y, Stach EA, Murray CB, Su D. *Nat Commun*,

- 2016, 7: 11441
- 42 Su Q, Yao L, Zhang J, Du G, Xu B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 23062–23068
- 43 Lee D, Park H, Ko Y, Park H, Hyeon T, Kang K, Park J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: jacs.9b02332
- 44 He K, Bi X, Yuan Y, Foroozan T, Song B, Amine K, Lu J, Shahbazian-Yassar R. *Nano Energy*, 2018, 49: 338–345
- 45 Seo HK, Hwa Y, Chang JH, Park JY, Lee JS, Park J, Cairns EJ, Yuk JM. *Nano Lett*, 2020, 20: 2080–2086
- 46 Xu ZL, Kim SJ, Chang D, Park KY, Dae KS, Dao KP, Yuk JM, Kang K. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 3144–3155
- 47 Zhang J, Li G, Liao HG, Sun SG. *Sci China Chem*, 2020, 63: 513–518
- 48 Su T, Wang ZL, Wang Z. *Small*, 2019, 15: 1900050
- 49 Zheng L, Zhao L, Zhao S, Zhang X, Bustillo KC, Yao Y, Yi X, Zhu M, Li W, Zheng H. *Nanoscale*, 2020, 12: 1414–1418
- 50 Arán-Ais RM, Rizo R, Grosse P, Algara-Siller G, Dembélé K, Plodinec M, Lunkenbein T, Chee SW, Cuenya BR. *Nat Commun*, 2020, 11: 3489
- 51 Ortiz Peña N, Ihiawakrim D, Han M, Lassalle-Kaiser B, Carencio S, Sanchez C, Laberty-Robert C, Portehault D, Ersen O. *ACS Nano*, 2019, 13: 11372–11381
- 52 Beermann V, Holtz ME, Padgett E, de Araujo JF, Muller DA, Strasser P. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 2476–2485
- 53 Chee SW, Pratt SH, Hattar K, Duquette D, Ross FM, Hull R. *Chem Commun*, 2015, 51: 168–171
- 54 Song Z, Xie ZH. *Micron*, 2018, 112: 69–83
- 55 Schilling S, Janssen A, Zaluzec NJ, Burke MG. *Microsc Microanal*, 2017, 23: 741–750
- 56 Park JH, Watanabe T, Pinkowitz A, Duquette DJ, Hull R, Steingart DA, Ross FM. *Microsc Microanal*, 2018, 24: 254–255
- 57 Wee Chee S, Park JH, Pinkowitz A, Engler B, Ross FM, Duquette D, Hull R. *Microsc Microanal*, 2015, 21: 973–974
- 58 Tan SF, Chee SW, Baraissov Z, Jin H, Tan TL, Mirsaidov U. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 6090–6096
- 59 Zhu GZ, Prabhudev S, Yang J, Gabardo CM, Botton GA, Soleymani L. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 22111–22119
- 60 Zhong XL, Schilling S, Zaluzec NJ, Burke MG. *Microsc Microanal*, 2016, 22: 1350–1359
- 61 Wang CM. *J Mater Res*, 2015, 30: 326–339
- 62 Pu S, Gong C, Robertson AW. *R Soc open sci*, 2020, 7: 191204
- 63 Keskin S, de Jonge N. *Nano Lett*, 2018, 18: 7435–7440
- 64 Sutter E, Jungjohann K, Bliznakov S, Courty A, Maisonhaute E, Tenney S, Sutter P. *Nat Commun*, 2014, 5: 4946
- 65 Schneider NM, Norton MM, Mendel BJ, Grogan JM, Ross FM, Bau HH. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 22373–22382

Application of *in situ* transmission electron microscopy in electrochemistry

Yue Sun, Tiqing Zhao, Honggang Liao*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

*Corresponding author (email: hgliao@xmu.edu.cn)

Abstract: *In situ* transmission electron microscopy (TEM) is a high-spatial-resolution observation tool that can provide real-time electrochemical process monitoring, thus analyzing mechanisms, building material structure-property relationships, and enhancing electrochemical performances. Based on the development of liquid cell chip fabrication technology, this article reviews the application of *in situ* TEM in the electrochemical field in recent years, including electrochemical deposition, energy storage, electrocatalysis and electrochemical corrosion. In addition, we summarize the challenges of the *in situ* TEM and its potential applications in electrochemistry.

Keywords: *in situ* TEM, electrochemistry, liquid cell chip

doi: [10.1360/SSC-2021-0074](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0074)