

第九章 纳米电极材料的原位表征技术

9.1 原位 X 射线衍射

9.1.1 X 射线衍射和原位 X 射线衍射

同步辐射原位 XRD 技术对衍射光源的高要求使得其应用不如普通原位 XRD 技术广泛, 因为只有具有同步辐射加速光源仪器优势的课题组或实验室才能够开发、使用这样的先进技术。当然, 与非原位 XRD 技术一样, 原位 XRD 技术也可以较容易的与其他技术进行联用, 完成功能的扩展。

9.1.2 原位表征的关键技术

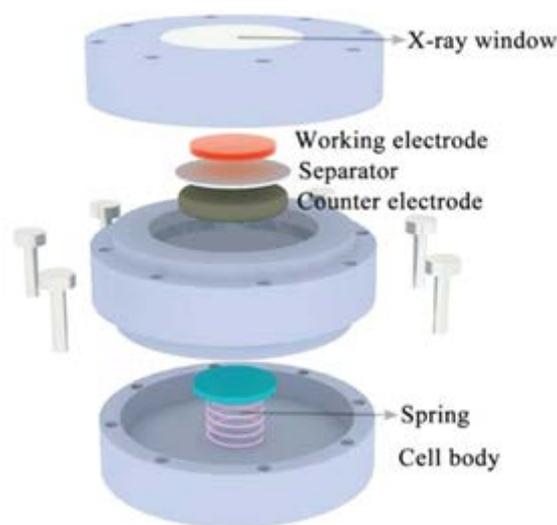


图 9-1 原位槽结构示意图

区别于非原位表征技术, 原位表征技术最大的技术特点原位观察, 而这正依赖于原位电池。从产生至今, 在设计制造上已经历了多次的修改、调整, 不断的完善, 直至今日已经发展出了许多不同类型的原位电池, 如纽扣电池、18650 圆柱型电池、Swagelok 型电池等, 同时还支持定制电池。其中, 纽扣电池无疑是研究中使用最为广泛的。

XRD 原位槽结构示意图如图 9-1 所示。铍 (Be) 相对原子质量小, 是一种

轻稀有金属。铍具有很高的导电性，其对中子的俘获截面小，而散射截面大，对 X 射线具有极好的可穿透型，适合制成 X 射线窗口。当然，铍金属制成的铍窗也存在着一定的问题，其中容易氧化是它所面临的最大的问题。铍金属容易被氧化，而氧化所产生的氧化铍会在 XRD 图谱中形成较强的峰，干扰 XRD 的测试结果。相比之下，利用聚脂薄膜所制成的 X 射线窗口，如 Kapton 膜在测试中不会产生明显的 XRD 峰，也就能保证检测出来的峰位很好的归属于测试的电极材料，但是这类材料本身又存在着导电率较低的问题，影响使用。从 X 射线窗口材料的要求来看，铝并不适合作为窗口材料，因为不仅会强烈的吸收 X 射线，而且在低电位时（低于 0.45V）还会与锂金属发生合金化反应。从使用的电池体系来看，有机电解液电池体系主要使用铍窗，水系电池和金属空气电池则适合采用聚脂薄膜作为 X 射线窗口，铝由于其自身特点，可用于非水系碱性电池的正极的研究。当然，X 射线窗口除了对窗口材料有所要求外，还需要关注其大小和厚度，这两个因素同样可能对原位 XRD 表征等造成影响。如果使用的 XRD 窗口过小或者过厚，会对 X 射线的传输造成阻碍，可能会对表征结果造成干扰；而如果所使用的窗口太大或太薄，当检测人员进行原位电池的组装时，极有可能磕碰到 X 射线窗口，甚至不小心将其打碎。正确的操作大致为，在完成对原位电池的组装之后，将原位电池放入 XRD 检测装置中，要求确保电池的正极表面与装置的上表面保持在同一水平面上，以防止在测试过程中 XRD 峰的角度发生偏移，在确定已经调整好水平面之后，需要使用镶嵌剂进行固定，然后正确连接好导线，方可进行测试。测试中，应注意选择合适的电池循环倍率。

如果测试的电极材料容量低，最好使用 0.1C 左右的电流进行充放电，如果测试的电极材料的比容量很高，那么所采用的循环倍率还要更低，以硅（Si）负极为例，在进行原位 XRD 实验时，其循环倍率最好能够小于 0.05C。另外，采用的 X 射线也需要根据实际测试样进行调整，主要是将其射线强度控制在合适的范围并适当的延长测试的时间。

9.1.3 原位 XRD 的应用

更多不同镍含量 NCM 三元正极材料原位 XRD 研究表明，随着镍含量的增加，原位 XRD 中所显现的 H2-H3 相变越来越严重，这是因为镍的含量决定了

材料的脱锂量，镍的含量越高，NCM 材料能脱嵌更多的锂，材料的结构所经历的不利变化就越严重，如图 9-2 所示。

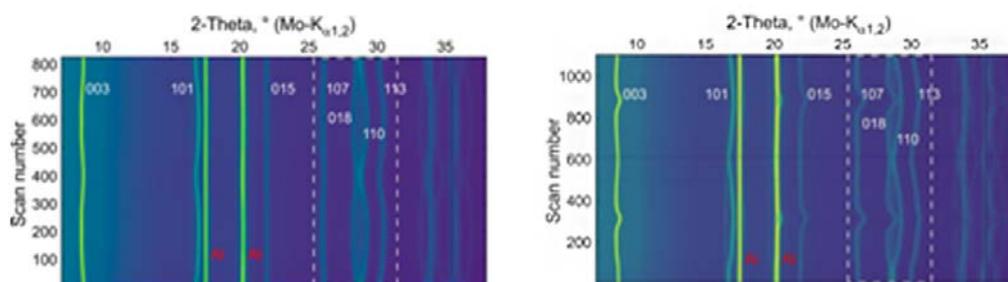


图 9-2 两种不同镍含量的三元正极材料的原位 XRD 图谱

当然，除了了解材料的反应机制，我们还可以从原位 XRD 图谱中获得其他信息，如（003）峰的位移显示出了材料晶格参数沿 c 轴方向的变化，峰位向低角度偏移说明正极材料晶格沿 c 轴方向发生了膨胀，在 H2 相向 H3 相的转变过程中，峰位向高角度偏移，表明晶格 c 轴参数又膨胀转向了收缩；（110）峰位可以说明晶格沿 a 轴和 b 轴的变化情况，可以发现两种正极材料在脱锂过程中，（110）峰都显示出了向更高角度移动的单调变化趋势，说明在这一个过程中两种材料的晶格在 a 轴和 b 轴方向上发生了连续的收缩。

9.2 原位原子力显微镜

9.2.1 原子力显微镜和原位原子力显微镜

在原子力显微镜还未被发明出来之前，材料表面结构的观察一般依靠扫描隧道电子显微镜（STM），但 STM 存在着一定的缺陷，其要求所测试的样品的表面必须要能够导电，因此只能对导体和半导体材料的表面结构进行观察。想要观察非导电的样品，必须要进行一定的处理，如在材料的表面覆盖一层导电薄膜，但这就会掩盖住材料表面的一些细节，此外，这一层导电薄膜往往粒度和均匀性都难以保证，这也会对检测结果造成影响。原子力显微镜很好的弥补了 STM 的这一不足。

接触式：顾名思义，接触式即探针针尖会与样品表面进行接触，这种操作方式所检测的力是相互接触的外层电子的相互排斥的库伦作用力，这种相互排斥的库伦作用力大小大致为 10^{-10} - 10^{-8} N。与待测样品材料的接触保证了 AFM 能够稳

定的获得高分辨率的样品表面微观形貌图，但这也带来了一定的问题，当待检测的样品质软，杨氏模量不高时，样品很容易因针尖的作用发生变形，甚至划伤，同时探针本身也容易造针尖的磨损。

非接触式：该模式下探针针尖并不会与待测样品的表面直接接触，探针针尖与样品之间的距离大致为 5-20nm，因此其测量的作用力是以范德华力为主的吸引力，测量过程中通过长程引力引起的振幅变化来调节三维扫描器的伸缩以保持针尖与样品之间距离的恒定。由于探针针尖并没有和样品直接接触，样品表面也不会因为测量而发生形变或损伤，探针也不容易出现磨损，当然，这种操作方式下测量的灵敏度会有所降低。

轻敲式：这种模式利用了一个小的压电陶瓷元件来驱动微悬臂使其发生振动，振动的频率恰好要高于探针的最低机械共振的频率，因此探针能够对驱动信号起到放大的作用。当探针未逼近样品时，探针将在谐振频率附近作自由振动，而当探针对样品进行扫描时，探针的振动状态会因原子间的相互作用力而发生改变，探针的振幅减小。通过检测振幅的变化量即可获得样品的表面信息。该模式下，探针与试样表面始终都是瞬间接触的，这消除了横向力的影响。

这几种不同的工作模式都有自己的优缺点，应根据样品特点进行合理的选择。当然，除了上面介绍的工作模式，原子力显微镜还有其他的模式，可以用其他的一些工作研究，这里就不一一介绍。

原位技术的发展又给扫描探针显微镜技术带来了新的发展。借助于原位技术，原位 AFM 能够获得更加真实的材料表面特性和界面变化情况，这对于解决电池领域中的关键科学问题至关重要。

9.2.2 原子力显微镜的应用

作为表面、界面分析的重要技术，作为最多样化和最有效的纳米级显微镜技术，原子力显微镜已广泛的应用于各种电化学体系，为科学研究提供了许多重要的信息，在不同的研究中发挥着重要作用。

1、锂离子电池中的应用

Liu 等人利用原位 AFM 实时表征了微型硅负极在电化学循环过程中的形态演变，成功观察到了微型硅初始的粉裂，硅颗粒裂纹形成的开始和模式，不可逆

的体积变化以及裂纹表面新的固体电解质界面（SEI）膜的形成等。通过比较分析微型硅在裂纹形成前后的原位 AFM 得到的横截面高度剖面图、三维可视化图以及裂纹表面的线性高度剖面图，发现一旦断裂在硅表面形成，微型硅结构就会发生破裂，在局部区域形成缺陷，在接下来的循环过程中，表面的结构缺陷将向颗粒内部进行传播，导致微型硅颗粒的粉碎，电解质与内部的硅接触，逐渐反应生成了新的 SEI 层，这一结论在裂纹产生后以及继续静止 2h 的材料裂纹表面的线性高度剖面图中得出。

2、锂硫电池中的应用

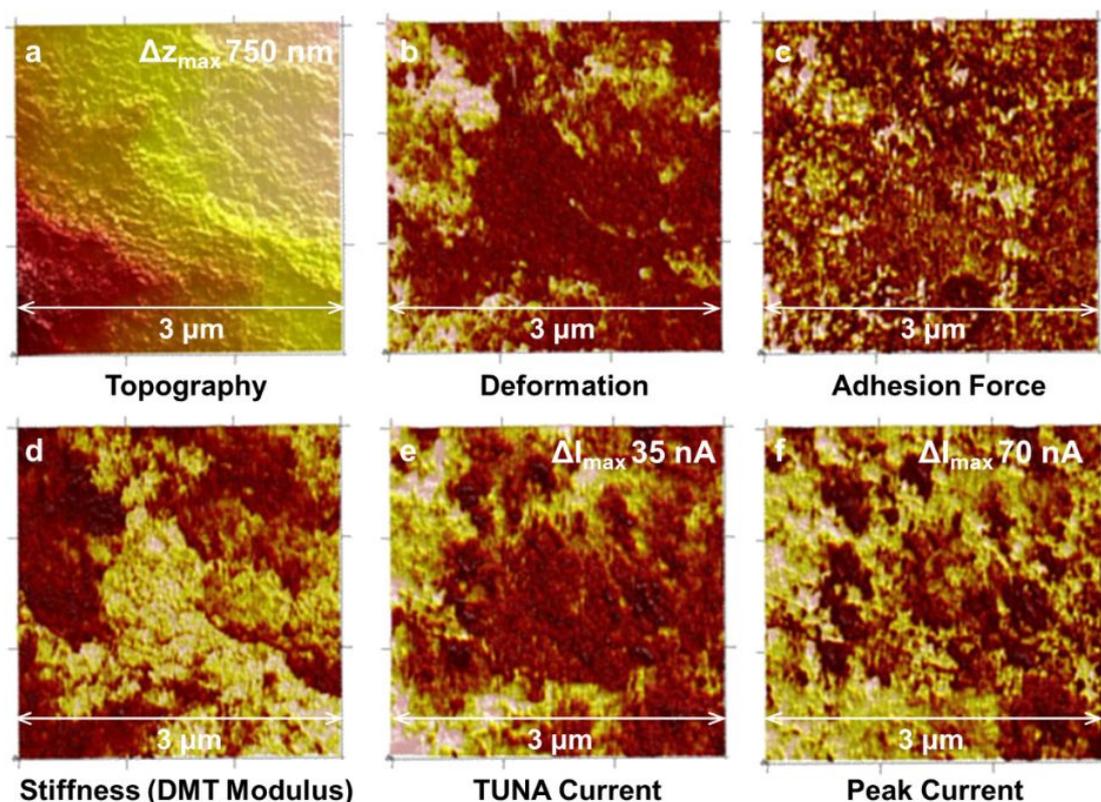


图 9-3 原子力显微镜测试硫正极的变化

Renate Hiesgen 利用原子力显微镜对锂硫电池的正极进行研究，充分发挥了 AFM 的表征分析能力，对采用不同合成方法、使用不同粘结剂制备的正极材料进行了纳米级的电、电化学特性和形貌进行了比较分析。图 9-3 的 6 幅子图分别为不同 PVDF 粘结剂，采用悬浮喷涂方法所制备的电极的形貌、变形、附着力、DMT 模量（刚度）、TUNA 电流以及峰值电流的图像，图像中越明亮的区域所代表的参数值越高。可以看到，电极的表面是粗糙不平整的，在图中 $3 \mu\text{m}$ 的区域

便已出现了 750nm 的最大高度差；从 DMT 模量来看，电极表面很大一部分都呈现出了较高的 DMT 模量值，说明相应区域材料具有相对高的硬度/弹性。对比其他的结果，发现 DMT 模量高的区域具有低的变形，同时也表现出更小的 TUNA 电流强度，而早 DMT 模量低的区域，材料显示出更强的附着力。由于硫具有远高于碳及其他材料的 DMT 模量，因此根据 AFM 结果，可以得出结论，在电极表面存在着不均匀的化学分布，所示的电极区域中，中间区域具有高的硫含量，是富硫区，硫的绝缘特性导致了富硫区域低的电流密度。

3、锂空气电池中的应用

锂空气电池（金属空气电池）具有远超锂离子电池的最高的理论比能量，但其对于应用来说，面临着许多的问题，例如过电位太高、可充电性、循环性差等，这些问题在电池的正极侧体现的最为明显。正极一般发生氧还原 ORR 和析氧 OER 反应，目前对于这两类反应的机制在分子水平上的理解还非常有限，严重阻碍了锂空气电池的实际应用。

9.3 原位光谱技术

9.3.1 原位拉曼光谱

许多研究表明，电极表面的电沉积、SEI 膜形成等现象都与电解质中离子浓度存在着密切的关系，锂离子电池在充放电过程中的盐浓度的变化会导致电池性能的衰退。尽管原位拉曼光谱已广泛用于电极的研究，但对于电解质的分析却十分有限。我们知道，实际的锂离子电池中，两个极片之间的距离是非常小的，通常只有几十微米，电解质分布在这样较深的狭窄的空间中，原位分析十分困难。在 2016 年，已报道的先进的光纤拉曼探针的直径和空间分辨率都太大（600 μm 甚至更厚），根本无法对电池内部的进行分析。针对这一缺陷，Prof. Toshiro Yamanaka 和他的团队们研究开发了世界上最薄的超细光纤拉曼探针（横截面积大约只有 30 μm ×60 μm ），能够实现 23 μm 的最高分辨率，该拉曼探针能够很好的排除电极散射光所带来的各种干扰。该原位拉曼测试系统如图 9-4 所示，分别为测试系统的外部实物图、说明示意图，不锈钢室实物图、说明示意图以及探针外端和物镜焦点的示意图。该原位拉曼测试系统配备了七个探针，分别设置在距边

缘平面的不同位置，通过自动选择探针，可以实现不同距离的原位多探针同步测量。利用这一种原位拉曼光谱新方法，他们成功研究了 HOPG 电极和 LiFePO_4 复合电极之间的深而狭窄的间隙中电解质溶液的离子浓度，这对于理解电池内部的现象，开发出高性能的电池具有重要意义。此外，这一新的原位拉曼测试方法同样适用于具有深窄空间的其他电化学设备的表征分析。

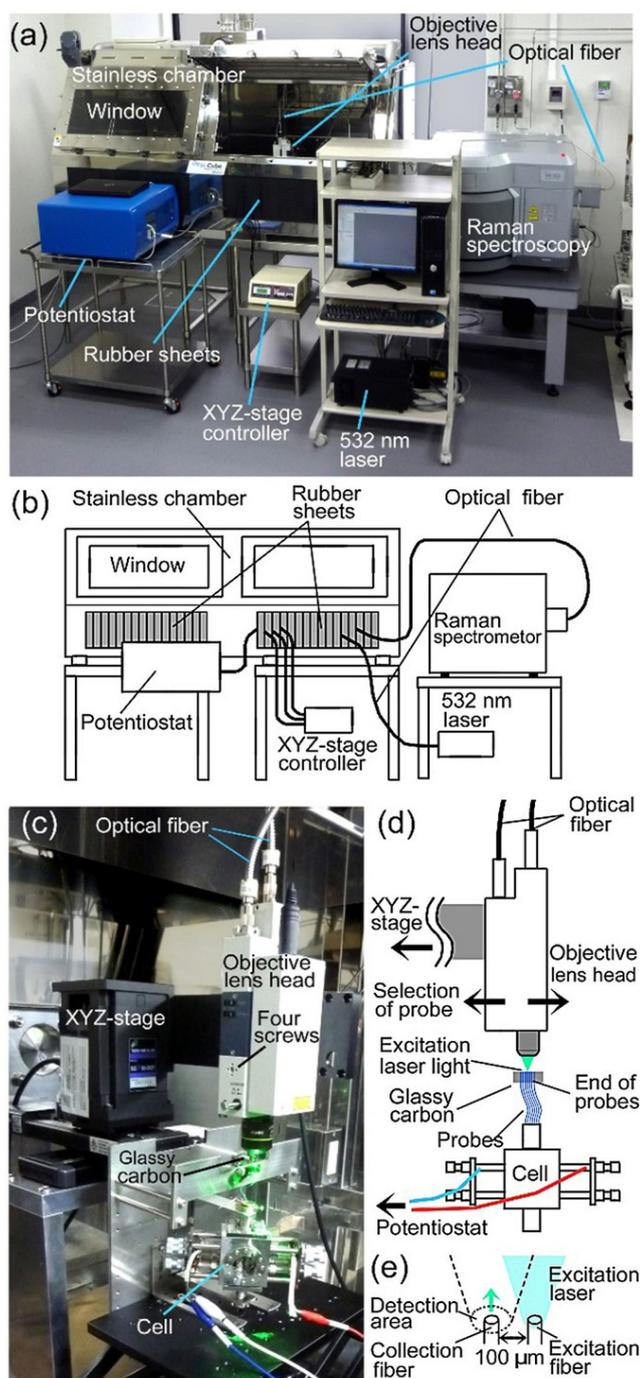


图 9-4 原位拉曼仪测试系统示意图和机器照片

9.3.2 原位表面增强拉曼光谱

关于 SERS 的机理，目前普遍接受和认同有两种，分别为电磁增强和化学增强。电磁增强（Electromagnetic enhancement, EM）是一种物理增强机理。其主要贡献是由表面等离子体共振（Surface plasmon resonance, SPR）引起的局域电磁场的增强，表面等离子体是金属中的自由电子在光电场下所发生的集体性的震荡效应。化学增强（Chemical enhancement, CE）主要指当分子以化学吸附的方式吸附在基底表面上时，金属基底和吸附分子之间存在较强的化学作用，或者发生了电荷的转移，造成吸附在基底表面的分子极化率的改变，进而导致拉曼强度的变化。一般认为，EM 是一种长程效应，其随着目标分子与 SERS 活性基底之间的距离呈指数衰减，而 CE 是一种短程效应，依靠纳米尺度下吸附分子和基底的直接相互作用。在大多数情况下，EM 在 SERS 中起着主要作用，CE 产生的 SERS 要比 EM 引起的 SERS 的要小的多。

Ye 的团队就使用了原位 SERS 技术研究了锂空气电池中的 ORR 和 OER 过程。电池采用二甲基亚砜（DMSO）非质子极性为电解质溶剂，金电极通过溅射制备。原位 SERS 成功观察到了超氧化物在金电极表面的吸附。他们进一步对 DMSO 基电解质中的阳离子进行调整，发现阳离子的类型（TBA⁺和 Li⁺）会对电极的反应机制产生影响。当使用的电解质用不含 Li⁺时，即阳离子为 TBA⁺，金电极表面的 ORR 和 OER 过程仅涉及单电子的转移。而在含有 Li⁺的电解质中，SERS 图谱显示出了差异，相对于不含 Li⁺的电解质的情况下，其在 ORR 过程中多出了一个拉曼峰，位于原本的两个拉曼峰之间，进一步通过其他表征研究，确定了在含 Li⁺的 DMSO 基电解质中，反应涉及双电子转移。

9.3.3 原位红外光谱

傅里叶变换红外光谱仪（FTIR Spectrometer）是进行 FTIR 研究的仪器，它不同于色散型红外分光的原理，是一种基于对干涉后的红外光进行傅里叶变换的原理而开发的非色散型的红外光谱仪。仪器的基本原理可以简单表述为，光源发出的光被分束器（类似于半透半反镜）分为两束，其中一束将通过透镜到达动镜，而另一束则经反射后到达定镜。两束光分别经定镜和动镜反射后回到分束器。动镜是以一个恒定的速度进行直线运动的，因此经过分束器分束后的两束光会形成

光程差，产生干涉。干涉光在分束器汇合后通过样品池，通过样品后含有样品信息的干涉光到达检测器，然后通过傅里叶变换对信号进行处理，最终得到透过率或吸光度随波数或波长的红外吸收光谱图。

从 20 世纪 80 年代早期的最初使用到现在，经过几十年的发展，原位 FTIR 的研究从光滑表面扩展到粗糙表面，从静态条件扩展到动态条件，从水系扩展到了非水系，原位 FTIR 已经被广泛用于探索电化学界面的各个方面，包括吸附质的电化学依赖的界面结构、模拟生物界面响应、探究与能量转换和储存过程相关的反应机制以及电催化剂的界面性质等，下面将从内反射和外反射两种配置角度对原位 FTIR 的应用进行简单介绍。

高折射率的材料主要有 ZnSe、ZnS、Si 和 Ge。红外光束从电极背面（通过棱镜）聚焦在界面上，并在离开晶体之前被完全反射。此外，在红外透明棱镜上所沉积的金属薄膜（如 Au、Pt、Pd 等）可以在界面区域获得表面增强的信号，这也将进一步提高 ATR 技术的灵敏度。近几年来，在各类电化学研究中，ATR 模式的原位 FTIR 被广泛应用。

Wain 等人将 ATR-IR 与电化学方法相结合，用于催化氢化条件下铂表面的分子分解和自中毒过程研究。ATR-IR 光谱仅在 α -酮酯丙酮酸乙酯（EP）存在的条件下出现了属于 CO 的光谱，证明了 EP 是 CO 的来源，EP 在多晶铂电极上分解产生了表面吸附的 CO。ATR-IR 研究还发现，该分解行为高度依赖于电极电位，而其又与表面吸附的氢覆盖率密切相关。在 -0.2 V 到 -0.4 V 的电位范围内，ATR-IR 光谱与以 $\eta^1(\text{O})$ 构型吸附的 EP 相一致，表现为表面结合的乙酰基、乙氧羰基、烃基和 CO 的共存，这可能是 EP 发生物理吸附后中心 C-C 键断开形成的。在高的 EP 浓度下，该电压范围内 CO 的稳定覆盖率似乎受到了限制，表明再存在着竞争吸附的过程，高的 EP 覆盖率导致了分解过程所需要的可用的活性位点减少。类似的，在更负的电位下氢的吸附也会显著限制解离过程。然而，在 -0.6 V 电位下，在催化 EP 氢化开始阶段，检测到了 CO 的快速生成，但却未在 ATR-IR 光谱中观察到羰基等中间体，表明他们的寿命太短，无法被观察到，说明了 EP 分解的另一种机制，当表面覆盖的氢足够多时，氢原子转移到 EP 产生了半氢化的表面中间体，形成了 Pd-C 键，为 EP 解离提供了一种低势垒途径，表面 EP 和 H 原子的动态转换促进了快速分解。

9.3.4 原位 X 射线吸收光谱

纳米电催化材料很难通过常规的非原位表征技术进行表征研究，这也增加了确定材料真正的活性位点或是反应中心的难度。幸运的是，随着原位表征技术的不断发展，X 射线吸收光谱（XAS）作为一种特定于元素的技术方法，非常适合在多元素系统中筛选出反应的活性位点，成为纳米催化剂研究的主要方法。

X 射线吸收光谱，即 XAS，是一种使用 X 射线照射待分析材料，利用吸收光谱进行物质解析的方法。其基本原理为，当 X 射线的吸收特征 X 射线束穿透物质时，X 射线的强度将发生衰减，这种衰减满足指数规律。根据 Beer-Lambert 定律，这一衰减行为可以表述为

$$I_T = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad (9-1)$$

其中， I_T 表示穿过厚度为 d 的物质后 X 射线的辐射强度， I_0 为 X 射线的入射辐射强度， $\mu(E)$ 为线性吸收系数，其值取决于入射辐射能量 E 。对于均匀的材料，在 X 射线范围内，根据经验公式，线性吸收系数是入射 X 射线波长（能量）和其所含元素的原子序数的函数。当吸收的物质一定时，吸收系数将随着波长的三次幂而增加，但当到达某一波长时，吸收系数将出现突然的急剧下降，随后又将出现类似的增加和下降的变化。对于不同的吸收物质，吸收系数发生这样突变时所对应的波长是不同的，人们把这一波长称为吸收限，它是吸收元素的特征量，标志着 X 射线的光子能量恰好能够驱逐出原子中 K、L、M……层上电子的能量。

基于上述理论，XAS 可用于测量与能量相关的 X 射线吸收系数的精细结构。当入射的 X 射线的能量低于元素轨道（即 s 轨道）上电子的结合能时，这些电子并不会被激发到最高的电子未占据状态或是真空中。因而在缺乏强的 X 射线和电子相互作用时，X 射线吸收光谱表现为吸收系数的平坦区域。不同的是，在过渡金属中存在一些跃迁，如从 1s 到 3d 的跃迁，在 XAS 光谱图中将以边前峰的形式出现。而当入射的 X 射线能量足够高，足以将核心的电子激发到未占据的状态，X 射线将会被强烈吸收，导致光谱发生大幅跃迁，这也被称为 X 射线吸收近边缘结构（XANES），其是材料结构和性质非常灵敏的探针。由于核心电子的能量受到价态电子分布的影响，这一区域对于被检测元素的氧化状态和电子结构

十分敏感,因而能够提供有关吸收原子的化学状态、局部对称性和化学键等信息。入射的 X 射线的能量进一步增加,核心的电子将被激发至连续态,并与相邻的原子一起形成出射和散射波干涉。出射波和散射波的构造或解构在扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)区域中形成了摆动,这能够反映出局部的原子结构,如间距和配位数等。虽然 EXAFS 区域受到电子结构细节的影响要远小于 XANES 区域,但其依然是吸收原子周围近邻空间排列的灵敏探针。也正因如此,X 射线的吸收光谱的 XANES 和 EXAFS 部分提供了高度互补的信息。

在进行 XAS 表征时,需要根据材料和实验目的等选择合适的 X 射线范围以及信号收集模式。一般来说,硬 X 射线具有高的穿透深度,在原位和操作数研究中表现出明显的优势,能够很好的保证在选择样品环境的几何形状和所用材料时具有足够的灵活性。然而,在许多情况下,在软 X 射线范围内,光谱研究可以提供有关催化剂结构的重要线索。除了 X 射线范围的选择,还需要关注 XAS 信号的收集方式,目前 XAS 信号采集主要有三种基本模式,即透射模式、荧光模式和全电子产额模式。透射模式测量了入射和直接透射 X 射线强度之间的差异。在采取透射模式时,根据 Beer-Lambert 定律,建议采用集中的、均质的样品来保证 X 射线的充分吸收,增加 X 射线强度差异,以获取高质量的数据。与透射模式不同,荧光模式测量的是元素所发出的 X 射线。该荧光的强度与所研究的元素所引起的吸收成比例,但这也可能受到样品自吸收效应的影响,对于厚且集中的样品,入射和发射的 X 射线光子的能量的相关衰减会导致光谱特征的失真。因此,荧光模式更适合用于稀释的或是非均质的薄样品。全电子产额模式下 XAS 的测量与荧光模式在概念上是相似的,都是通过监测二次过程的强度来间接评估 X 射线吸收概率。在这种模式下,入射 X 射线产生的激发会因为俄歇电子的发射而衰减。与荧光模式下 XAS 测量相类似,其发射强度通常也与吸收系数成比例。由于发射的俄歇电子的平均自由程相对较短,检测的信号仅限于样品的表面,且不受自吸收的影响。所以全电子产额模式是表面敏感的,而其余两种模式则是体敏感的。在全电子产额模式中,样品要能够导电,除此之外,传统的全电子产额测量需要在真空条件中来对电子进行检测,因此在催化剂,尤其是电催化剂的原位和操作数研究的适用性上受到了极大的限制。

除了 X 射线范围和信号收集模式的选择之外, XAS 测量还需要关注样品环

境。样品环境的开发是原位和操作数 XAS 测量的关键组成部分，样品环境需要使样品能够受控制的暴露在所需要的环境中。对于电化学过程的原位操作数 XAS 研究，催化剂通常沉积在导电碳基电极上，因为从碳载体到 XAS 数据的背景几乎是可以忽略不计的，并不会对数据的采集造成干扰，尤其是在硬 X 射线区域内。此外，与催化剂表面直接接触的电解质层也必须关注，较厚的电解液层会衰减和散射大部分的 X 射线，阻碍 XAS 数据的采集，如果电解液中形成气泡，还可能会导致实验数据中出现严重的噪点问题。

在完成上述的系列选择、操作之后便可进行 XAS 表征，然后通过分析特定的吸收限，可以确定出样品中所存在的元素，进一步分析不同吸收限出现的吸收强度的变化，还可以进行定量分析。近些年来，随着 XAS 技术和分析软件的不成熟，XAS 不仅能够用于分析氧化状态和局部结构，还能用于纳米团簇大小、晶格中元素占位以及原子分散结构等的研究。

原位 X 射线吸收光谱的应用分为以下几类：

1) 氧化状态的研究：

例如，Bergmann 等人使用了 K 边缘的原位 XANES 来检测 OER 期间 Co 在 Co_3O_4 中催化剂中的氧化状态。他们选择将 Co_3O_4 催化剂沉积在 GC 上，并在选定的电极电位下进行冷冻淬火，得到适宜的 Co_3O_4 薄膜，最后采用荧光模式在 Co 的 K 边缘进行了 X 射线吸收光谱的分析。在原位条件下，不同电位下的 Co_3O_4 薄膜的 Co K 边缘的 X 射线吸收近边缘结构 (XANES) 光谱显示，随着电极电位的增加，Co 的 K 吸收边将略微向更高的能量移动，表明 Co 离子的平均氧化状态的增加，值得注意的是，Co 的 X 射线吸收 K 边在 OER 后回到了初始制备位置，这也说明了在 OER 过程中， Co_3O_4 催化剂中 Co 氧化状态的演变是一个可逆的过程。

2) 纳米颗粒形貌的研究

在基于原位数据分析的情况下，纳米颗粒形状的分析通常局限于一个简化的论点，即第一个壳的配位数的减少 (增加) 表明纳米颗粒的形状变得更加的平坦 (更球形，即纳米颗粒与载体之间的接触更少)。基于此，Grunwaldt 等人对进行了原位 EXAFS 的表观配位数的分析，来证明在湿合成气和干合成气条件用于甲醇合成的 Cu/ZnO 催化剂形状的可逆变化，相应的分别导致了纳米颗粒形状的球

形化和盘状化。

3) 原子分散催化剂结构的研究

随着 EXAFS 分析的不断发展，目前，EXAFS 分析可以同时包括 k 空间和 R 空间，来生成 EXAFS 局部结构的二维视图，而不再依赖于二维数据（如傅里叶变换振幅 vs. k ）的基于模型的分析。这种生成二维视图的方法称为小波变换，他利用积分变换的定位波列来代替常规的 EXAFS 傅里叶变换中无限扩展的周期振荡。这种方法实现了在不丢失任何信息的情况下对 EXAFS 主信号的恢复，同时小波变换的幅值还提供了径向距离分辨率和 k 空间中的分辨率，这有助于区分不同的光元素，如氮和氧配位。图 9-5 所示的是 Fei 等人对 Co 的 EXAFS 数据进行小波变换得到的局部结构的二维视图。对比分析发现，在氮掺杂的石墨烯上，峰值 A 相对于石墨烯上的对应峰值发生了略微偏移，从 3.2 Å 移动至 3.4 Å，表明在石墨烯上的 Co-C 键在氮掺杂的石墨烯上被 Co-N 键所取代。此外，该研究还在更大的 k 范围内发现了 Co-O 键这样的重原子散射，这也有助于识别 Co 的不同配位。尽管通过小波变换得到的 EXAFS 局部结构的二维视图有助于分析，但在使用过程中最好能够与其他的表征相结合，这有助于更准确的探究轻元素间的键合信息。

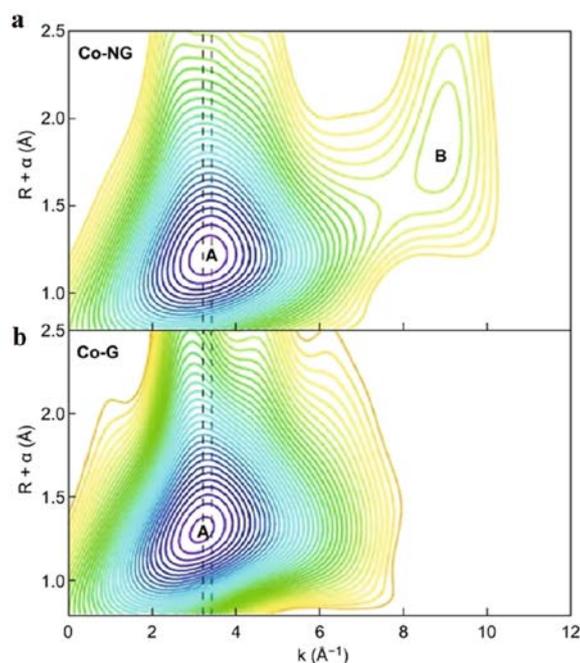


图 9-5 Co 的 EXAFS 数据进行小波变换得到的局部结构的二维视图

4) 表面信息的研究

原位 XAS 表征使用的 X 射线大都为硬 X 射线（能量高于 5keV），因此 X 射

线往往能够深入穿透材料，表现为体敏感而非表面敏感。因此，对于材料表面所发生的电催化反应，原位 XAS 在电化学中的应用受到了一定限制。幸运的是，XAS 不同的信号收模式扩大了原位 XAS 的适用范围。采用电子产额模式的 XAS 测量，表现出了良好的表面敏感性，可用于获取电催化反应过程中材料的表面信息。

然而，到目前为止，仍未有用于电子产额模式 XAS 分析的先进的原位电池，因为在电化学反应中，X 射线所激发的电子可能会受到外加电压的干扰。尽管如此，在某些特定的情况下，如反应仅发生在材料表面或是将反应限制在材料表面时，硬 XAS 是可以用于研究材料表面氧化状态和局部的结构变化的。Pelliccione 等人就报道了一种用于 Ru 原子表面的甲醇电化学氧化的 PtRu 催化剂。这种 PtRu 催化剂是通过在 Pt 纳米颗粒表面沉积 Ru 原子来合成的。因此，探究 Ru 原子变化的体敏感 XAS 在这里转变为了一种表面技术。在背景电解质中，在最高电位下，Ru 逐渐氧化，从金属 Ru 氧化为 Ru(III)/Ru(IV)混合物，而在甲醇存在的电解质中，Ru 始终是 Ru(0)和 Ru(III)混合物。基于模型的 EXAFS 分析表明，在背景电解质中，反应过程中有 Ru-O 的存在，并形成了 RuO₂ 型的配位，这也与 XAS 实验非常吻合。值得注意的是，原位 EXAFS 中还发现 OH 和 CO 在 Ru 原子上发生了吸附，而且 CO 与共吸附的 OH 的氧化速度要快于 Ru 向更高状态的氧化，这也表明了 Ru 原子促进了催化反应。由此可见，体敏感的 XAS 在特殊情况下也是可以很好的获取材料的表面信息，研究纳米电催化剂的表面重构等。

9.4 原位透射电子显微镜

9.4.1 原位透射电子显微镜的应用

1、插层反应机理

Liu 等人借助原位 TEM 技术对嵌理/脱锂过程中多壁碳纳米管 (MWCNT) 的脆性行为进行了研究。TEM 观察到，锂化发生几分钟后，MWCNT 的表面便覆盖了一层薄的 Li₂O，厚度约为几纳米。而在材料发生脱锂后，这一 Li₂O 薄层依然存在，这表明在首次循环过程中，MWCNT 上可能形成了稳定的 SEI 层。由于锂化诱导效应，MWCNT 变脆，容易发生破裂，因此在有压力情况下，TEM 中观察到了尖锐的裂纹边缘的存在。此外，TEM 还显示了 MWCNT 侧壁的扭曲变

化，其管间距也由原来的 0.34 nm 增加到了 30.36 nm。这些结果为理解锂离子电池中 MWCNT 负极的降解机理提供了直接的证据。除了碳材料，TiO₂ 也是一种非常具有前途的锂离子电池插层反应材料。Gao 等人报道了 TiO₂ 材料的锂化机理，他们利用原位 TEM 表征了非晶 TiO₂ 纳米管（a-TNTs）在锂化过程中的结构和化学演化。图 9-6（a-c）分别显示了 a-TNT 的完全锂化、部分锂化和未锂化的区域。最初，锂离子很容易从 Li₂O/Li 电极到达 a-TNT 表面，然后锂离子通过插层进入到纳米管中，这使得 Ti⁴⁺ 还原为 Ti³⁺，从而形成了 Li_xTiO₂ 插层化合物。而在纳米管发生锂化后，随着锂离子浓度的继续增加，a-TNTs 通过原子重排从非晶态转变为了晶态（图 9-6（d）），这导致了在非晶 Li_xTiO₂ 基质中形成了立方结构的 Li₂Ti₂O₄ 结晶物。研究结果表明，这种相变与材料中锂离子分布的局部不均匀有关。

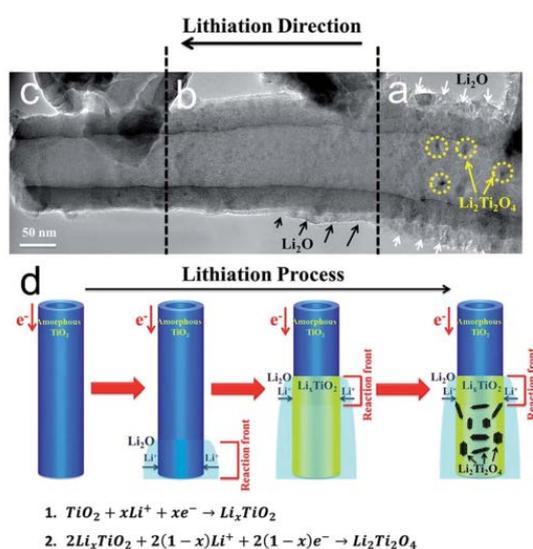


图 9-6

除了负极材料，许多正极材料也是插层反应材料。Volkert 等人使用原位 TEM 跟踪了 LiMn₂O₄（LMO）电极材料在电化学锂化过程中的微观结构变化，以深入探究 LMO 四方相的产生对 LMO 容量衰减的影响。他们多次对 LMO 的锂化过程进行 TEM 表征，观察到了 LMO 在四方相的转变过程中，复杂的孪晶微结构的形成。相对于初始的立方相，这种孪晶微结构具有明确的晶格取向，阻碍了四方相的脱锂，使得孪晶四方结构无法转变回到初始的立方结构，导致了 LMO 材料不可逆的容量损失。

2、合金反应机理

作为目前最具竞争力的二次电池，锂离子电池已被广泛地应用于消费类数码产品，在电池汽车和储能系统中的应用也在快速的发展中。然而，目前主流的锂离子电池使用的电极材料仍是插层电极材料，由于反应机制的限制，这类材料的理论能量密度并不高，而随着电池技术的飞速发展，插层型电极材料很快也将得到其性能极限。为了满足电动汽车发展的动力需求，进一步推动社会的能源结构转型，发展高容量的新型电极材料至关重要。

尽管在过去的十年中，研究者不断改善了基于硅的负极材料的循环性能，但对硅锂化反应过程中的一些重要问题仍缺乏基本的了解，如与电化学锂化过程相关的机械效应，或是硅在不同锂化阶段的相结构等。原位 TEM 能提供原子尺度的材料行为的实时信息，用于以硅为代表的合金型负极材料的研究中，推动了人们对合金型电极材料的基础科学的认识。

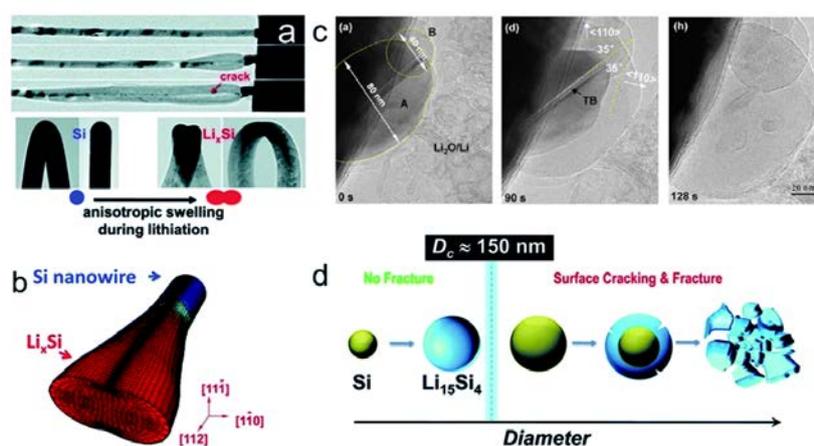


图 9-7 硅纳米线的原位 TEM 图

要解决硅材高容量下所面临的巨大体积变化，进而导致材料破裂、粉化等问题，首先要先对硅在锂化和脱锂化过程中的结构和相变有基本的了解。Huang 的研究小组研究发现，在锂化后，硅纳米线在[110]方向上具有哑铃型横截面，如图 9-7 (a) 所示。这种独特的哑铃形状可由沿晶格取向的不同的溶胀率引起。在锂化过程中，沿硅纳米线[110]方向上的嵌锂速率明显快于沿硅纳米线[111]方向的嵌锂速率，这也导致了硅纳米线上沿[110]方向的应力要大于沿[111]方向的应力，如图 9-7 (b) 所示。而这也导致了在完全嵌锂后，硅纳米线沿[110]方向的直径增加了 200% 以上，而沿[111]方向其直径只增长了不到 10%。此外，硅纳米线这种体积变化形成的应力也导致了材料各向异性的膨胀，进而导致了锂化过程中

硅哑铃形态的形成。该研究借助 TEM 和仿真模拟观察到了硅纳米线各向异性的体积膨胀表明，在硅纳米结构中，锂化过程的反应动力学由界面层处的反应速率所决定，而不是由锂通过已锂化的相结构的扩散速率所决定。另外，在硅的循环过程中，显著的体积膨胀导致了颗粒的开裂或破碎，这也表明颗粒的大小取决于锂化行为。

3、转化反应机理

转化型材料是通过转化反应来储存碱金属离子的。对于典型的转化反应，碱金属离子首先会扩散进入主体材料体相中，然后晶格发生畸变，碱原子与主体材料中部分原子发生键合，而主体材料剩下的其他原子则将相互重组，最终导致了相分离。因此，主体材料中原本长程有序的原子排列被完全破坏，并在完成转化反应后出现了新的反应产物，这也导致了转化型电极材料同样面临着巨大体积变化的问题。转化反应可用方程 X 描述，其中 M_xX_y 表示原始的主体材料，通常由金属元素 M 和第 15/16/17 族元素 X 组成，而 M 则和 Li_zXY_z 则代表着两种反应产物。



典型的转化型电极材料包括金属氧化物、金属硫化物、金属氟化物、金属磷化物、金属氮化物和金属硅酸盐。其中，金属氧化物是最常见的转化型电极材料。金属氧化物材料的转化反应动力学缓慢，用于转化型电极材料时，需要将其尺寸减小到纳米级。在转化反应过程中，金属氧化物纳米颗粒与碱离子反应，形成嵌入碱氧化物以及嵌入到碱氧化物基质中的超细金属纳米颗粒（通常为 1-5 nm）。这一反应过程是部分或完全可逆的，具体取决于氧化物中金属的类型。然而，值得注意的是，尽管容量主要来自转化反应，但在某些特定情况下，如果存在开放空间，那么在发生转化反应之前，金属氧化物将先被碱离子插层。另外，虽然大多数的金属颗粒在转换反应发生后对碱离子是稳定的，但存在一些金属（如 Sn、Zn、Sb、Bi、Pb）却可以进一步与碱原子合金化，为电池提供了额外的容量。

尽管大多数金属与锂的反应性有限，但也有一些金属（如 Sn、Zn 等）可以通过与锂形成合金来锂离子，因此对于这些金属氧化物，其锂化过程会经历一个连续的转化-合金化反应途径。SnO₂ 是第一个通过原位 TEM 研究的电池电极材料，也是研究最多的转化-合金型金属氧化物之一。基于原位 TEM 表征技术，研

研究者确认了 SnO_2 整体的锂化遵循两步反应： $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Sn} \rightarrow \text{Li}_x\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 4.4$)。首先锂嵌入材料诱导晶体 SnO_2 非晶化，同时在反应前锋线处形成高密度的位错云，留下非晶相进一步转化为嵌入 Li_2O 基质中的 Sn 颗粒。转化反应之后， Sn 将按照合金化反应机制与锂进行合金化反应，形成 Li_xSn 合金。

9.4.2 透射电子显微镜的发展

前面我们对引入原位技术后的 TEM 的应用情况进行介绍，下面我们将关注 TEM 本身的发展。

1、球差校正透射电子显微镜

球差校正透射电子显微镜，具体的结构示意图如图 9-8(a)所示，对应的图 9-8(b)为透射电镜的剖面图。大家所熟悉的光学显微镜，可见光被物镜和目镜偏转，通过汇聚、发散来实现不同的放大倍数和聚焦等功能。而在电子显微镜中，这些功能是通过各级电磁透镜实现的，包括聚光镜系统(C1,C2, C3)、物镜(上物镜，下物镜)、中间镜及投影镜等。现代电镜中所使用的电磁透镜是由铜芯线圈绕在中空的软铁圆柱上得到的，如图 X(c)所示。入射电子束穿过圆柱中轴线上的小孔时，受到通电线圈产生的磁场作用后，产生偏转，从而实现了透镜的功能。然而，电磁透镜的磁场分布特点具有不可避免的缺陷，因此导致其并非理想透镜，其对成像产生的影响统称为像差。

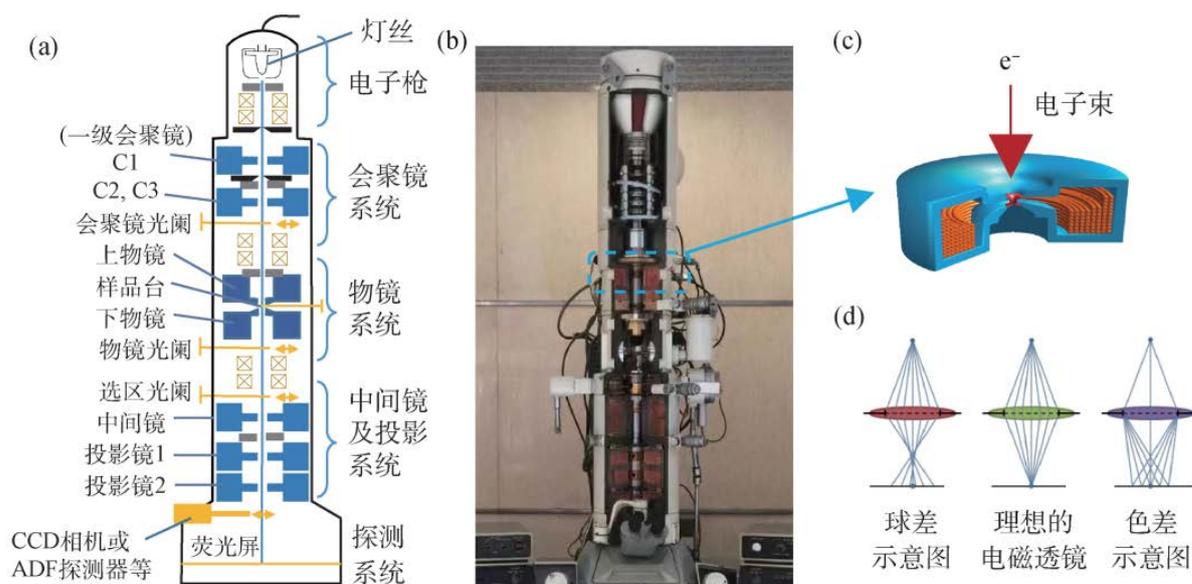


图 9-8 球差校正透射电子显微镜具体的结构示意图

像差有很多种，其中对电镜成像及分辨率影响较大的是“色差”和“球差”，如图 9-8(d)所示。色差是指具有能量分散的电子束在经过透镜后无法会聚于一点的现象。虽然电子枪对电子束施加一定的加速电压 E ，但是由于加速电压的波动、电子枪发射电子的能量分散，以及样品环境的干扰等因素，导致电子束能量有一定的分布区间 $E \pm \Delta E$ ，因此实际得到的电子束具有一定波长展宽。由物面上的一点发出的电子波在经过电磁透镜时，波长较长的电子束偏折角度较大，波长较短的电子束偏折角度较小，从而在像面上扩展成圆盘，即产生色差。球差是球面像差(spherical aberration)的简称。当电子束经过透镜时，接近透镜中轴的电子束受到磁场的影响较弱，其偏折角度较小；而远离透镜中轴(即更靠近线圈)的电子束受到磁场的影响较强，偏折角度较大

透射电镜常用的工作模式有三种：衍射(diffraction)、透射成像(TEM)、扫描透射成像(STEM)。其中，TEM 是最常用的成像模式，其原理可以简单理解为：平行入射的电子束经过样品材料的散射后，透射的电子抵达荧光屏或者 CCD 等探测器时所形成的电子显微像。根据像衬度产生机理，可以分为三种类型：质厚衬度、衍射衬度和相位衬度。质厚衬度与样品材料的元素组成、密度、厚度等因素相关，而衍射衬度与晶体取向有关，这两种相衬度通常发生在较低的放大倍数下，受到球差的影响可以忽略不计。相位衬度则是受到球差影响较大的衬度像。相位衬度发生在较高的放大倍数下，也就是我们常说的高分辨 TEM(HRTEM)像，一般对应于原子分辨率的成像范畴。

STEM 则是一种利用聚光镜将电子束会聚成探针后在样品上进行扫描，通过收集电子探针与样品相互作用产生的信号进行成像或分析的工作模式。以最常用的 STEM 成像为例：当电子与材料作用发生卢瑟福散射时，散射电子的散射角与材料成分相关，重元素因具有更强的散射能力使更多的电子被散射到高角度，而轻元素对电子的散射较弱，一般采用高角环形暗场(HAADF)探测器进行收集成像，能够获得对原子序数敏感的 HAADF-STEM 像。同理，利用 X 射线能谱(EDX)、电子能量损失谱(EELS)等探测器收集被电子探针激发出的样品区域的特征 X 射线、非弹性散射电子等，可以在获取结构信息的同时获取物理化学信息。根据 STEM 的工作原理不难理解，提高 STEM 分析能力、实现原子分辨率甚至亚原子分辨率的关键，在于如何获得小于原子尺寸且不受像差影响的电子探针。由于电

子探针是由聚光镜(C1, C2, C3)的逐级偏转形成的), 因此消除聚光镜的球差起到了提高分辨率的关键作用。

虽然球差对成像影响的电子显微理论在 20 世纪中期就已成熟, 但是受限于技术难度, 直至 20 世纪 80 年代才由 H. Rose 和 M. Haider 两位德国科学家开始了球差校正器的研发。他们设计了多极子校正装置, 通过多组可调节磁场的磁透镜组对电子束的洛伦兹力作用逐步调节, 实现对球差的校正; 并按照设计思路初步制造了由六极、八极磁铁和圆形透镜共同组成的电子光学器件, 在实验室初步取得了成效。自此以后, 球差校正透射电镜逐步成熟, 分辨率也逐步提升。而在新的五重球差校正器的帮助下, 人类成功地将球差对分辨率的影响校正到小于色差, 只有校正色差才能进一步提高分辨率, 于是球差色差校正透射电镜就诞生了。

值得一提的是, 有一种对球差校正透射电镜的误解是“只有球差校正透射电镜能分辨原子”, 这种说法并不准确, 因为早在 20 世纪 70 年代, 透射电镜的发展就已经实现了原子分辨率, 即使非球差校正的场发射透射电镜也能够实现约 2\AA 的点分辨率。球差校正透射电镜的意义在于将点分辨率提高至亚埃级的同时, 还能抑制离域效应, 对材料的表面和界面结构研究尤其有利。

球差校正透射电镜的作用: 为了保证成像的分辨率, TEM 一般选择高压条件, 然而高电压意味着高能量的电子束, 这会对辐照敏感的材料造成损伤。球差校正透射电镜能在低压条件下成像, 不会造成材料的损伤, 还实现了原子分辨率, 而且还没有离域效应, 观察到的材料表面/界面结构清晰。如图 9-9 比较了碳纳米管在不同电压、有无球差校正条件下的 HRTEM 图像。

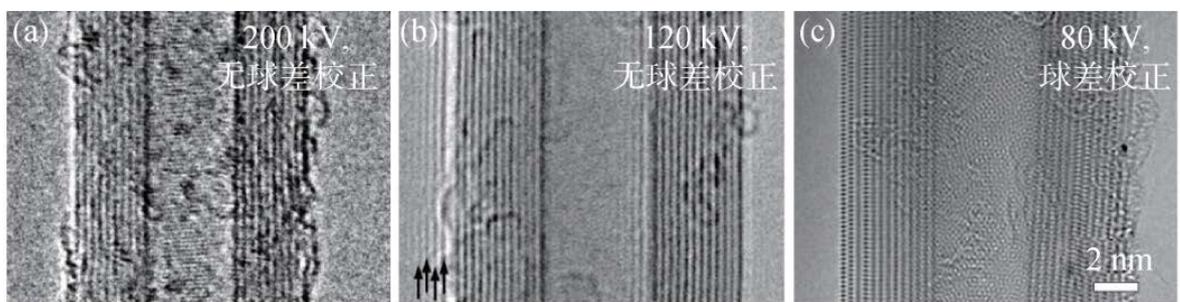


图 9-9 碳纳米管在不同电压、有无球差校正条件下的 HRTEM 图像

对 STEM 模式而言, 聚光镜球差校正通过获得亚原子尺度的电子探针实现亚埃级的分辨率。而除了成像之外, 聚光镜球差校正的 STEM 也极大地丰富了高空间分辨率下的化学信息表征。STEM 的应用比 TEM 更广泛, 更直观更易理解。

以最常用的 HAADF-STEM 为例，被高角环形探测器捕获的电子大部分是被重元素散射的电子，且衬度与对应元素的原子序数相关，在获得原子结构像的同时能够获取成分的相对信息。

球差校正透射电镜的使用：对于 HRTEM，球差校正是针对相位衬度像提出的校正，而获取相位衬度像的前提条件是，样品符合弱相位体近似条件，一般认为中/轻元素组成的样品材料厚度至少在 5 nm 以下才有可能符合弱相位体近似条件。对于 STEM 而言，厚度条件会相对宽松一些。但总的来说，样品厚度是影响成像质量的重要因素。很多时候，当研究者用较厚的样品进行分析时，是很难利用到球差校正透射电镜的优势的。

透射电子显微学以晶体材料为研究对象，通常是沿着晶体结构的特定晶向投影成像。结晶性较差材料，通常难以获得理想的成像效果。对于某些材料，如样品较厚、电子束极度敏感的材料，也可以通过电子衍射获得丰富的信息，与成像互相辅助。电子衍射几乎不会受到球差的影响，而且可以在极低的电子束剂量下工作，对于部分实验来说是一个很好的方案。实际上，球差校正透射电镜在近年来不断发展，正在成为一个全面的研究工具。在电子与材料相互作用的过程中，除了用于成像的透射电子、衍射电子、散射电子等，还有其他信号产生，例如特征 X 射线、非弹性散射能量损失电子、二次电子等。

2、冷冻电镜技术

2017 年诺贝尔化学奖授予冷冻电镜 (cryo electron microscopy, Cryo-EM) 领域的 3 位科学家 Jacques Dubochet, Joachim Frank 和 Richard Henderson，以褒奖他们在“开发冷冻电镜用以高分辨率测定溶液中生物分子的结构”方面的贡献。

i) 冷冻电镜技术的发展史

结构决定功能，生物分子的原子排布决定了蛋白功能。生物大分子结构解析成为了生物化学领域的重要研究。在冷冻电镜技术出现前，蛋白质结构主要是通过 X 射线晶体衍射和核磁共振 (NMR) 两大技术得到的。在蛋白质数据库十万多条的蛋白词目里，超过 90% 的蛋白质结构是利用 X 射线晶体衍射技术得到的。然而，这两种技术在蛋白质结构的研究中也存在着一定的缺陷。对于 X 射线晶体衍射，其用于蛋白质研究是需要先将纯化后的生物样品进行晶体生长，而晶体生长往往需要大量的时间，对于一些复杂的大分子物质，则难以生长获得晶体；

而对于核磁共振技术，它能够解析在溶液状态下的蛋白质结构，但蛋白质在溶液中的结构往往是不稳定的，因而难以获得稳定的信号。因此，这两种技术都难以提取到关于蛋白质动态下的有价值的信息。

在这样的背景下，研究者又将目光移动了电子显微镜上。电子显微镜能够分辨非常微小的结构，这为蛋白质结构的研究提供了可能。然而，电子显微镜用于蛋白质研究时又出现了新的问题。电子显微镜要想获得高分辨率的图像，需要强烈的电子束流，而这又会破坏生物材料样品。如果把电子束流的强度降低，成像的质量则不能够得到保障。此外，利用电子显微镜进行研究时，需要使用真空腔，真空环境会使生物分子周围的水分迅速挥发，导致蛋白结构的崩塌。因此长期以来，电子显微镜多应用于没有生物活性的样品的成像，活性生物样品的观察，需要寻找新的成像技术。

1968年，剑桥大学MRC分子生物学实验室，Aron Klug和DeRosier在Nature上发表了一篇关于利用电子显微镜照片重构噬菌体病毒尾部三维结构的论文，提出并建立了电子显微三维重构的一般概念和方法。1974年，加州大学伯克利分校的Robert Glaeser和他学生Ken Taylor首次提出冷冻电镜，并测试了冷冻含水生物样品的电镜成像，目的在于降低高能电子对分子结构的损伤，并因此实现高分辨成像。1978年，Jacques Dubochet开始解决电子显微镜领域样品干涸而被破坏的问题。他设计了一种在超低温环境中对生物样品中的水进行玻璃化的方法，这种方法在确保生物样品在测试的真空环境中原始结构不会遭到破坏的同时，还能使生物分子保持其自然状态，留下真实的一瞬间。此外，这种方法得到的非晶态的水不会对电子束的探测造成干扰，保证了电镜测试的质量。1982年，Jacques Dubochet开发出了真正成熟可用的快速投入冷冻制样技术，并制作出了不形成冰晶体的玻璃态冰包埋样品。随着这项技术的开发，冷冻电镜技术得以真正推广开来。

1975-1986年期间，Joachim Frank开发了一种单颗粒图像处理方法，他利用计算机将电子显微镜获得的模糊单颗粒二维图像收集起来，并且将轮廓相似的图像进行分类对比，通过分析不同的重复模式拟合成更加清晰的2D图像。在此基础上，通过数学方法，在同一种蛋白质的不同2D图像之间建立联系，拟合出3D结构图像。Joachim Frank所提出的这一单颗粒三维重构理论，成为了冷冻电镜

发展的基础。1990 年, Richard Henderson 转向了冷冻电镜三维重构技术的研究, 并率先探索电镜研究不易结晶的膜蛋白, 首次看到了膜蛋白的跨膜结构; 将冷冻电镜技术实用化, 又在 1990 年获得了 0.35 nm 的规则膜蛋白结构。冷冻电镜技术成功将运动中的生物分子进行冷冻, 并在原子层面上进行高分辨率成像。冷冻电镜技术的发展犹如一场革命, 将生物化学带入了一个崭新的时代。

ii) 冷冻电镜技术在纳米新能源材料中的应用

冷冻电镜技术成功解决了动态下蛋白质表征的问题, 在生命科学领域得到了广泛的应用。相比于蛋白质结构解析的其他两种技术, 冷冻电镜技术的优点突出:

- (1) 样品需求量小, 样品制备快, 可重复性高。
- (2) 可以研究天然的、动态的结构。
- (3) 直接解析天然的、溶液态的、动态的 (dynamic), 甚至原位 (in situ) 的结构, 从而理解生命分子如何在空间和时间两个尺度上以活的动态的方式发挥功能。
- (4) 晶体学只能尝试不同的条件获得生物大分子某个或者某些固定的状态, 而且容易出现晶体堆积引起的不真实相互作用方式。形象地说, 冷冻电镜可以制作完整的高清电影, 晶体学只能从电影里截屏。

正极电解质界面 (CEI) 同样影响着电池的性能。Alvarado 等人提出了一种新型的非碳酸盐电解质系统 (即具有单一砷溶剂的非碳酸盐电解液系统), 并通过冷冻透射电镜结合 EELS 对其进行了彻底研究。他们发现, 在 50 次循环后, 在非碳酸盐电解质中形成的 CEI 显示出更少的氧空位或阳离子空隙。因此, 材料结构稳定, 过渡金属的迁移减少。结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 发现还原的 Mn^{3+} 表现出高的表面浓度, 这导致了局部的 Jahn-Teller 畸变。新发现的溶剂和盐的协同效应很好的满足了石墨负极和高压正极 (即 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, LNMO) 的界面需求, 这主要是因为形成了厚度均匀的 CEI 层, 并包覆在 LNMO 颗粒的表面。

除了上述在功能材料和器件的界面过程研究中的应用, 冷冻电镜技术在其他材料或其他研究方向上同样有广泛的应用。例如, Li 等人采用了冷冻电镜技术来表征钙钛矿的结构和分解过程。传统 TEM 相比, 冷冻电镜不仅可以防止因暴露在空气中而产生的钙钛矿分解, 还可以通过防止真空诱导的甲胺分子逃逸来提高

其对电子束辐照的耐受性。随后，他们首次通过冷冻电镜获得了 MAPbI₃ 纳米线的原子分辨率 TEM 图像。此外，他们通过使用冷冻的方法成功观察到了钙钛矿材料在紫外光和水蒸气条件下的分解过程。最重要的是，他们还发现不同的材料对电子束暴露的耐受性不同，通过电子剂量耐受性测试，将不同钙钛矿的电子剂量率降至最低，并建立了电子剂量累积标准。这项研究成功将电子束辐照损伤的评估从生物冷冻电镜扩展到电子束敏感的钙钛矿上来。

iii) 冷冻电镜技术的未来

经过几年的快速发展，冷冻电镜技术不断走向成熟，应用也越来越广泛。但是，冷冻电镜技术的未来并不会局限于此，其在应用仍有很多的可能。

如果冷冻电镜能结合功能信息，确定不同构像在生物大分子或复合体行使功能过程中的时间顺序，人们就可揭示生物大分子或复合体执行功能的结构变化，从而从根本上阐明生物大分子的工作机制。如果冷冻电镜技术能发展到直接观察细胞内的结构的水平，其应用价值将进一步提升。当冷冻电镜能在分钟级别内完成活体病毒结构的分析时，医疗检测手段将得到革新：从病人体内抽取血样或感染组织细胞，几分钟以后，非常清晰明了地展现病人在细胞内部结构层面的异常状况，甚至给出局部的原子结构图，从而给出精准的治疗方案。

这些未来应用的实现，需要技术的不断发展。冷冻电镜技术的未来的发展可能依赖于以下几个方面：

(1) 开发新的算法与设备。算法和设备的更新换代是冷冻电镜领域发展的主旋律，用系统的方法和先进的仪器能够为实验的成功进行打下基础，可以在有限的时间内获得理想的结果。

(2) 优化样品制备方法。如今制备样品常用的方法，一种是通过冷冻使样品处于玻璃态，保持组织的原始状态结构；另一种方法是把喷雾冷冻装置和底物混合冰冻技术结合起来，快速冷冻，将两种溶液保持在某种反应的中间状态，可以对某一时刻的变化进行研究。未来还可以进一步在冷冻技术与方法上进行改良，去探索更符合实验要求的冷冻方法。

(3) 开发新的技术。目前，单颗粒三维重构技术是冷冻电镜的重要技术，是目前解析生物大分子结构的有效方法。在三维重构技术上的进步必定能够为研究者解析多种复杂的结构，开发更行之有效的工具，化繁为简，化难为易，探索

物质结构背后更深层次的含义。

(4) 巧妙融合其他技术。这世上没有完美的存在，任何的技术都存在着缺陷，正确认识技术的优势与不足，在局限的方面，寻找适合的技术进行补充，巧妙地进行技术匹配、技术融合，达到 $1+1>2$ 的效果。

(5) 建立高档次冷冻电镜中心。冷冻电镜是解析物质或组织结构的利器，冷冻电镜技术的运用离不开大型的实验室，因此需建设高端冷冻电镜平台，配套装置齐全和配备技术全面的工程技术人员，发挥高超的操作技术水平，提供高质量的冷冻电镜分析数据与结果，使冷冻电镜在科学研究领域的应用得到技术保障。