

文章编号 1004-924X(2024)10-1528-10

微流体压力驱动的扫描电化学池显微镜 长时间稳定成像

王志武^{1*}, 庄健², 宁少慧¹, 程磊², 郑强强²

(1. 太原科技大学 机械工程学院, 山西 太原 030024;

2. 西安交通大学 机械工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 为了提升扫描电化学池显微镜(SECCM)对复杂形貌表面电化学活性成像能力, 以及避免探针尖端微液滴蒸发和结晶, 进而实现长时间、稳定成像, 构建了基于纳米移液管探针微流体压力驱动的扫描电化学成像系统。对探针尖端开口处的微液滴流量补偿、复杂表面形貌同步电化学活性成像可靠性等进行了研究。首先, 构建了基于移液管探针微流体压力驱动的SECCM扫描成像系统。接着, 建立了移液管微流体压力驱动的探针检测数值模型, 研究了探针末端背压与探针尖端流体流量间的关系。然后, 在理论模型分析的基础上, 实验测试了微流体驱动新方法对具有较大表面形貌特征的玻碳电极材料和铝合金材料表面高分辨率形貌和电化学活性同步成像能力。实验结果表明: 新方法可对硬质材料表面(样品表面高度起伏为探针开口直径 20 倍以上)实现长时间、稳定的电化学成像。新系统的研制将为研究人员在材料电化学、金属材料腐蚀研究提供强有力的工具。

关键词: 扫描电化学池显微镜; 局部高分辨率; 循环伏安测量; 形貌; 电化学活性

中图分类号: TH742 **文献标识码:** A **doi:** 10. 37188/OPE. 20243210. 1528

Study on long-term and stable imaging approach of SECCM using microfluid pressure drive

WANG Zhiwu^{1*}, ZHUANG Jian², NING Shaohui¹, CHENG Lei², ZHENG Qiangqiang²

(1. School of Mechanical Engineering, Taiyuan University of Science and Technology,
Taiyuan 030024, China;

2. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

* Corresponding author, E-mail: wangzhiwu@tyust.edu.cn

Abstract: To enhance the imaging capability (achieve long-term and stable imaging) and avoid the evaporation and crystallization of micro-droplets at the probe tip in the scanning electrochemical cell microscopy (SECCM), a scanning electrochemical imaging system was constructed and microfluidic pressure-driven was used in its nanopipette probe end. The new system has advantages in terms of electrochemical imaging especially for the complex sample surface. The compensation of micro-droplet flow rate at the opening of the probe tip was studied. The research related reliability of synchronous electrochemical active and sur-

收稿日期: 2023-10-17; 修订日期: 2024-02-20.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No. 52175515); 山西省基础研究计划青年项目(No. 202203021222187); 山西省优秀博士毕业生来晋工作奖励资助基金项目(No. 20232068); 太原科技大学科研启动基金项目(No. 20222089)

face topography imaging also was conducted. Firstly, a SECCM imaging system with a microfluidic pressure-driven was constructed. Then, a probe detection-based numerical model that use microfluidic pressure-driven pipette was established, and the relationship between the back pressure and the fluid flow rate at the back and tip of the probe was studied. Furthermore, with the theoretical model analysis, the novel microfluidic driving method was experimentally tested for its ability to synchronously image the high-resolution topography and electrochemical activity of carbon electrode materials and aluminum alloy materials with large surface morphology characteristics. The experimental results indicate that the new method can achieve long-term and stable electrochemical imaging on the surface of hard materials (with sample surface height fluctuations greater than 20 times the probe opening diameter). The development of the new system will provide researchers with powerful tools for studying material electrochemistry and metal material corrosion.

Key words: scanning electrochemical cell microscopy; localized and high-resolution; cyclic voltammetry; topography; electrochemical activity

1 引言

在微纳米尺度以高的分辨率对材料表面结构和电化学活性进行同步成像具有重要的意义,然而能够实现该功能的科学仪器并不是很多。扫描电化学池显微镜(Scanning Electrochemical Cell Microscope, SECCM)是一种基于探针尖端微液滴的高分辨率电化学成像技术。它将扫描离子电导显微镜(Scanning Ion Conductance Microscopy, SICM)与扫描电化学显微镜(Scanning Electrochemical Microscope, SECM)优势集中在一起^[1-3],但不需要像 SICM 和 SECM 那样通常将样品整体浸没在电解质溶液中,是一种基于微液滴技术的高分辨率电化学测量技术^[4]。SECCM 通常以中空超微玻璃管作为探针,并在探针内灌注电活性物质的电解液。扫描成像时,探针尖端逐渐逼近样品表面,当探针尖端的微液滴与样品表面接触时,会形成一个双电极微小电化学池。SECCM 通过微液滴来定位探针与样品表面的距离,并将电化学测量范围控制在探针开口大小的区域内,测量时避免了非感兴趣区域的影响,真正地实现了原位、局部、高分辨率形貌同步电化学活性的测量^[2-3]。已在包括界面间物质转移、电催化与电化学腐蚀以及微传感器制备等方面得到广泛应用^[5-8]。

SECCM 有双通道 θ 管和单管两种探针配置和相应的测量方案。在 θ 管配置中,通常在其双通道均灌注电解质溶液并插入 Ag/AgCl 电极,在

两电极间偏置电压作用下,由于探针尖端两通道中溶液的自然导通,会在两电极间产生很小的离子电流 i_{dc} ^[9-11]。当 θ 管探针尖端微液滴与基底表面接触后,就会形成微电化学池。 θ 管探针扫描时在垂直基底方向做低幅振动(频率约为 70~300 Hz,幅值约为 20~100 nm)^[1],进而使尖端微液滴产生周期性变形(压扁与拉长),最终在两 Ag/AgCl 电极间产生交流电 i_{ac} 。以 i_{ac} 为反馈控制参量,可实现 SECCM 扫描时探针尖端与基底表面间距精密调控,以探针 Z 向位移数据可得到样品形貌信息,液滴接触后利用伏安法测量探针内的 Ag/AgCl 电极与基底表面间电流 i_{surf} 可实现表面的电化学活性测量,可见它具有形貌-电化学活性同步成像功能。

在单管配置中,SECCM 探针开口直径一般在几十微米到几百纳米^[9],通常采用跳跃模式完成基底表面(工作电极)电化学活性测量。在成像时,探针逐渐向下逼近样品表面并使尖端液滴与样品表面接触,此时形成了一个双电极电化学池,保持探针静止不动并在两电极间施加线性变化的偏置电压,记录相应表面电流的变化情况,由记录的探针 Z 向位移信息和电流变化数据就可以得到该位置点的形貌和电化学活性的信息。测量结束后,将探针脱离样品表面并使液滴桥断开,探针移动到下一测量点,再次使探针接触到样品表面进行下一轮电化学活性测量。单管 SECCM 简化了探针配置,提高了测量空间分辨率,直接通过监测表面电流的有无控制探针的运

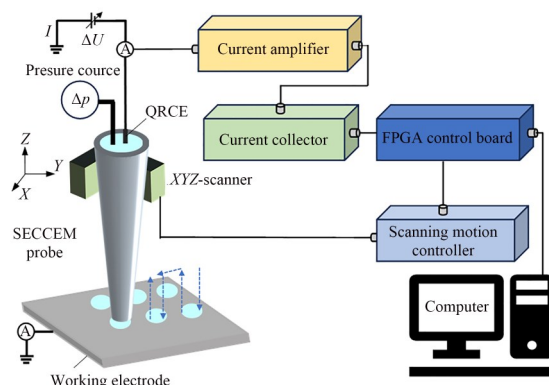
动,但是仅限于导电样品的测量。而 θ 管 SECCM 以两通道电极间的离子电流交流成分为反馈控制信号,因此可以恒定距离模式扫描。而且探针—基底表面间距不会受基底材料的导电性影响^[1,9-10],因此 θ 管 SECCM 可以对导体、半导体材料进行电化学信息测量^[10-13]。2023 年, Nature 期刊报道 P. R. Unwin 等人^[14]采用 θ 管 SECCM 研究了机械剥离石墨烯质子电流的空间分布,得到电流空间分布的不均匀性与纳米级褶皱和应变累积密切相关。采用的探针开口直径为 200 nm。

综上所述,随着人们对单管 SECCM 研究兴趣的逐渐提升,同时随着探针开口逐渐减小(测量分辨率要求的提高),探针尖端半月形液滴扫描过程中更容易受到环境温湿度的影响。现有的大多数单管 SECCM 所研究表面的粗糙度远小于探针开口内径尺寸^[15-19],因此尖端微液滴难以扫描形貌突变剧烈的样品。本文提出了采用探针末端加压的方法实现通道内流体介质对尖端液滴的补偿,并采用微环境控制的单管 SECCM 成像方法,自行构建了 SECCM 成像系统,设计了扫描算法。通过硬质基底材料的表面形貌和电化学活性同步成像实验,验证了系统长时间成像的可靠性和稳定性。

2 微流体驱动 SECCM 成像系统

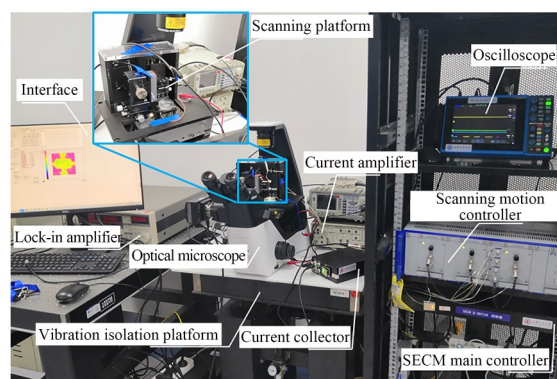
2.1 成像系统的硬件构成

图 1 为自研 SECCM 系统的组成及实物图。为了实现样品表面形貌和电化学活性的高精密同步成像,系统配备有 XY 向(P621. 2CL, PI, Germany)和 Z 向(P753. 2CD, PI, Germany)压电精密定位平台来协作完成。在三向运动行程分别为 100 μm , 100 μm 和 30 μm 。同时系统配有 Z 向微电机直线运动平台(M111. 1DG, PI, Germany)上,其最大运动行程为 15 mm。XY 向压电定位平台固定在 XY 直线微电机平台上,实现样品在水平面内位置的粗调。系统配置有精密电流放大器(型号 SR570),实现对 SECCM 系统产生的 nA 或 pA 级电流放大, FPGA 控制单元实现系统输入电流信号高速采集和输出电压的实时控制, SECCM 主机实现上位机软件的运行以及扫描算法运行、参数设定、扫描数据的存储等功



(a) SECCM 成像系统组成原理图

(a) SECCM composition schematic diagram



(b) SECCM 实物图

(b) SECCM platform

图 1 SECCM 成像系统组成原理图和实物图

Fig. 1 Schematic diagram of SECCM imaging system composition and platform

能。为了实现探针内电解质溶液的补给到探针尖端以及防止电解质溶液蒸发和结晶,系统还配置有恒压加压装置和湿度微环境控制平台,从而保证尖端液滴电化学池的稳定,利于系统长时间、稳定成像。

2.2 单管 SECCM 扫描成像算法

单管 SECCM 扫描采用的跳跃模式扫描算法,如图 2 所示;图 2(b)所示为探针尖端的 SEM 图像;图 2(c)所示为扫描算法流程图。(1)探针在 Z 向逐渐逼近样品表面,设定当系统的闭合回路产生 0.1 V 电流时(乘以电流放大器倍数),探针停止逼近样品表面并保持静止不动,如图 2(c)中(1)所示。(2)此时在两电极间施加一个线性变化的偏置电压,设定扫描速率、起始和终止电位大小。(3)记录相应探针 Z 向位置高度以及电位和表面电流的变化数据,完成单次形貌与电化学活性测量。最后,电位恢复到常态电位大小,驱动

探针提离样品表面(电化学池断开),重复以上步骤,可实现多点扫描成像,最终实现形貌和电化学活性的同步测量。稳定成像。

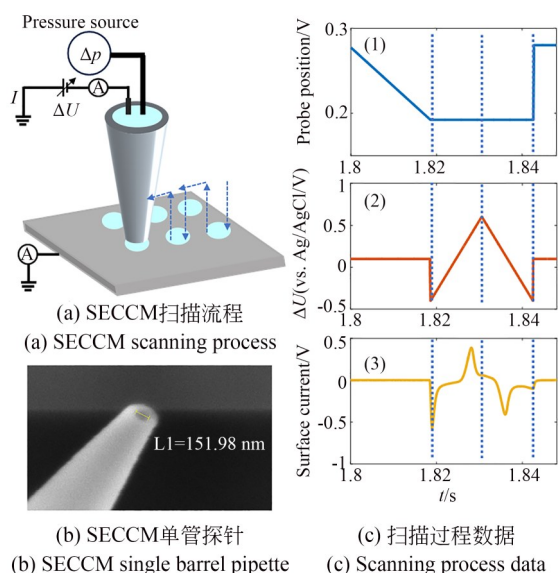


图2 SECCM单管探针扫描算法

Fig. 2 SECCM scanning algorithm of single-barrel probe

3 SECCM探针检测模型建立

当在SECCM单管探针的末端施加压力时,通过建立流体在探针内外壁的流动模型,可以求得流量解析解,流体流量的计算公式为:

$$I_0 = \frac{3\pi r_i^3 \Delta p}{8\eta_s \cot \theta}, \quad (1)$$

其中: I_0 为电解质溶液流体流量; r_i 为SECCM探针尖端的开口半径; Δp 为探针末端与尖端间的压力差; θ 为探针尖端半轮廓角; η_s 为流体的黏度。由于 I_0 与SECCM探针的总长度 L_p 无关(因为探针长度 $L_p \gg r_i$)。对于探针尖端开口内径很大时,当 Δp 一定时, I_0 正比于 r_i^3 。随着探针尖端开口半径 r_i 的减小,由于施加压力引起的流体流动很小,对电解质溶液中离子浓度的分布影响也很小。此外,为了研究探针微流体流动,构建了微流体流动的SECCM探针有限元仿真模型。通过采用仿真软件COMSOL Multiphysics 5.4建立探针的模型,采用“静电场”、“稀物质传递场”和“层流”来计算电场分布、溶液中离子浓度分布、流体流速等。构建的SECCM探针几何模型如图3左

图所示,探针尖端开口的内径和外径分别为 r_i 和 r_o ; $r_i = 80 \text{ nm}$; $r_o = 138 \text{ nm}$ 。探针尖端液滴接触到基底表面时,尖端-表面之间的距离为 d ,探针尖端的半锥角 θ 为 7° ,在仿真模拟中,求解了整个几何模型区域内离子运输的Nernst-Planck方程:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i \frac{F}{RT} D_i c_i \nabla \phi + c_i u, \quad (2)$$

$$0 = -\nabla \cdot N_i, \quad (3)$$

其中: N_i 为离子流量/ $\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$; D_i 为溶质的扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; z_i 为电荷数; c_i 为流体浓度/ mM ; F 为法拉第常数/ $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数/ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度/ K ; u 为溶液的扩散速度/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; ϕ 为电势差/ V 。 K^+ 扩散系数取 $1.96 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, Cl^- 扩散系数取 $2.05 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。式(2)中 ϕ 是由Poisson方程描述的电势:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i c_i, \quad (4)$$

其中: ϵ 为移液管内溶液的介电常数,为78; ϵ_0 为真空相对介电常数。

而式(2)中溶液的速度 u 用含电渗透且不可压缩的Navier-Stokes方程来描述:

$$u \nabla u = \frac{1}{\rho} \left(-\nabla p + \mu \nabla^2 u - F \left(\sum_i z_i c_i \right) \nabla \phi \right), \quad (5)$$

其中: ρ 为微移液管内流体密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,为999 kg/m^3 ; p 为压强/ Pa ,此处设定为 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$; μ 为动力黏性系数/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$,为 $9.6 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,探针内部灌注为0.1 M KCl电解液。

式(2)~式(5)组成的方程组即为基于微流体移液管的电流变化数值仿真模型。图3右图为数值计算得到的流速截面图,计算得到该压差作用下探针流体流量为 $7.06 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ 。

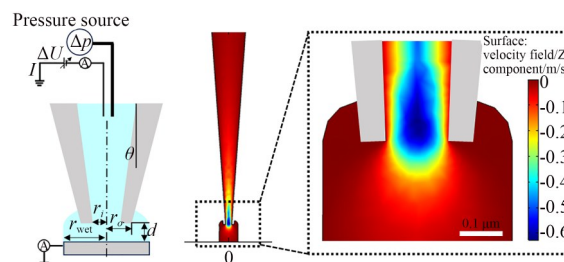


图3 微流体驱动SECCM探针检测模型

Fig. 3 Detection model of microfluid driven based SECCM probe

4 局部/高分辨率电化学成像实验

4.1 传统方法存在的问题

在传统 SECCM 单管探针扫描成像过程中, 探针尖端的液滴通常较小, 尺寸和尖端开口尺寸相当, 在对硬质表面进行扫描成像时会出现断裂, 导致扫描图像失败^[20-22]。如图 4 所示为传统单管 SECCM 扫描得到的形貌图像、过程数据以及探针光学图像, 可见随着扫描的进行, 由于探针尖端液滴的不断蒸发结晶(如图 4(c) 所示, 其中图 4(c) 左侧为扫描前的探针光学显微镜图像, 右侧为扫描一段时间后的探针光学显微镜图像), 使得尖端敏感度降低, 在扫描图像的后半段

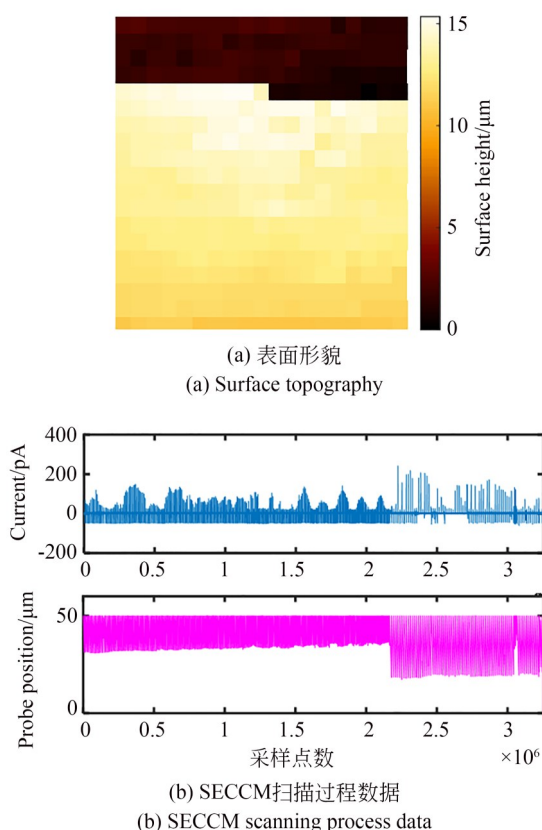


图 4 传统 SECCM 扫描单管探针断裂

Fig. 4 SECCM imaging and probe crack

形貌出现断层, 即记录的探针 Z 向位移数据突然变大, 说明探针出现了断裂, 尖端长度变短, 从实时记录的探针 Z 向位移数据也可以看出(图 4)。

为了解决由于探针尖端液滴蒸发结晶以及检测敏感度失效的问题, 研究采用在探针的尾端施加压力, 使得探针内的电解液在压力作用下传递到尖端, 减少由于蒸发结晶诱发的检测灵敏度失效以及探针断裂等问题。通过在尾端施加压力(压力值), 测试了双电极回路在常态电位驱动下, 探针 Z 向位移和表面电流数据, 如图 5 所示, 可见新方法在对每一个测量位置点, 能够实现探针尖端液滴对被测样品表面的精密定位以及稳定的扫描测试。

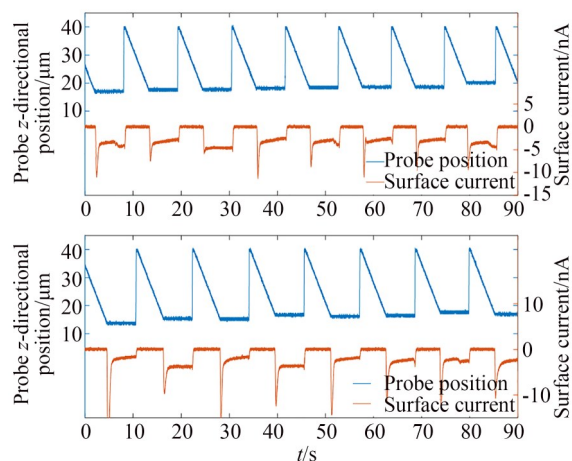


图 5 常态电位下 SECCM 基于液滴的探针定位测试

Fig. 5 Positioning testing of micro-droplet SECCM probe under normal potential

4.2 玻碳电极材料高分辨循环伏安测量

为了提高 SECCM 成像可靠性以及稳定性, 提出了基于微液滴流体驱动的长时间、稳定成像方法, 为了验证新方法的有效性, 先对玻碳电极材料($R_a < 0.8 \mu\text{m}$, 工作电极)进行 SECCM 的局部高分辨率循环伏安特性测量。采用的 SECCM 单管玻璃管探针尖端开口内径为 120~200 nm。探针内的电解质溶液包括有: 0.1 M KCl (AR 级) 溶液作为支持电解质, 1~2 mM 铁氰化钾溶液($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 99%+) 作为电活性物质, 循环伏安测量采用两电极配置, 被测样品基底作为工作电极。测量玻碳电极材料(尺寸 10 mm×10 mm×2 mm)时, 对位于玻璃 SECCM

探针中的 Ag/AgCl 参比电极施加线性变化的偏置电压。

对玻碳电极的表面某区域进行高分辨率循环伏安扫描测量,设定测量点数为 8×8 点,点间隔为 $1 \mu\text{m}$,采用跳跃模式逐点进行循环伏安曲线测量;起始电位为 -0.2 V ,终止电位为 0.6 V ,扫描速率为 40 mV/s ,常态电位为 0.1 V 。结果如图 6 所示,图中从上到下依次为测量过程 SECCM 探针 Z 向位置、循环伏安三角波激励以及表面电流信号。由图 6 第一幅探针位移数据可以看出扫描区域样品表面变化幅度较小,约为 $2 \mu\text{m}$ 。提取图 6 所示的电位-电流数据,可以得到 64 个循环伏安曲线,提取 9 个位置点的循环伏安曲线(表面电流 20 nA/V),结果如图 7 所示。1~9# 分别表示不同的 9 个位置点测量结果,9 个位置点循环伏安曲线峰值电流比值近似为 1,峰值电位差大于 $64 \sim 80 \text{ mV}$,然而由于 SECCM 每次测量均把测量电极表面范围限制在很小的区域(和探针尖端开口大小相当),不需要将样品整体放入电解质溶液,有效避免了周围区域对测量的影响,极大提高了测量的空间分辨率,SECCM 电活性测量每一点均有差异。通常电极材料的表面结构是和其表面电化学特性相关联的,因此,SECCM 同步获取材料的表面形貌特征和电化学特征就变得十分重要,以及定量地解析空间结构与电活性的内在联系。

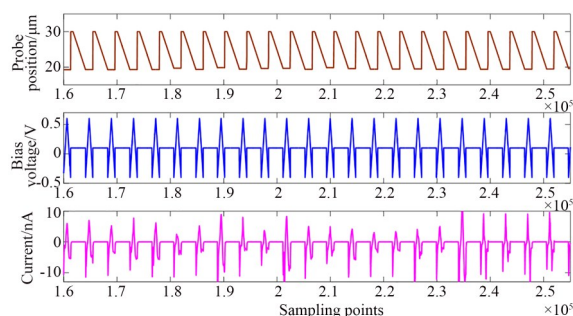


图 6 玻碳电极材料循环伏安测量结果(A 区域)

Fig. 6 Cyclic voltammetry measurement results of carbon electrode material (8×8 pixels)

仍旧采用同一探针验证长时间成像能力,对玻碳电极表面起伏较大的区域(B 区域)进行多个位置点扫描成像和测量分析。测量得到的过程数据如图 8 所示,测量点数为 8×8 点,像素点

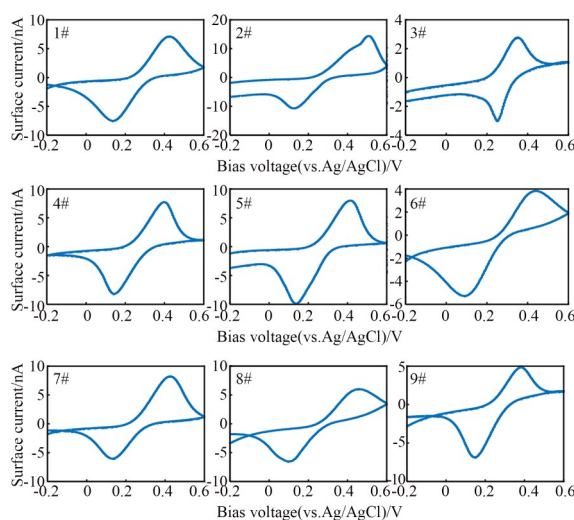


图 7 不同测点的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves of different measurement position

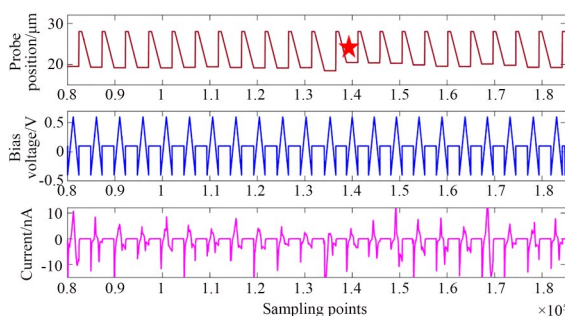


图 8 玻碳电极材料循环伏安特性测量(B 区域)

Fig. 8 Cyclic voltammetry measurement results of carbon electrode material

间距为 $2 \mu\text{m}$,循环伏安测量起始电位、终止电位、常态电位和测量 A 区域相等,扫描速率为 50 mV/s 。由图中探针位移数据(图中五角星标号附近处)可以看出,表面起伏差约为 $4 \mu\text{m}$,远大于探针尖端开口直径,进一步说明新方法对起伏较大表面的稳定扫描成像能力,而传统 SECCM 采用单管探针测量时,样品的高度起伏一般要小于探针开口直径或与其尺寸相当,很难实现对起伏较大的样品表面进行稳定可靠扫描成像。此外,随着 SECCM 对探针测量空间分辨率要求的提高,为了提高测量分辨率,探针尖端的开口内径一般会进一步减小($< 100 \text{ nm}$),相应的尖端的电解液液滴减小,因此对表面形貌粗糙度、环境湿度提出更高的要求,以保证尖

端液滴的稳定性,所以可以通过采用微环境湿度控制,微流体驱动的方式保证液滴的稳定,从而保证电化学成像的高分辨率和稳定长时间成像。

4.3 铝合金材料形貌-电化学活性同步成像

为了验证本文基于微流体驱动的单管 SECCM 长时间、稳定成像方法有效性,对铝合金材料(型号 LY-16, $\sim 93\%$ Al— $\sim 7\%$ Cu)表面进行形貌和电化学活性成像,实验前对材料的表面进行抛光处理,采用粒度递减的 SiC 砂纸打磨样品表面,粒度依次为 240, 600, 1 500, 4 000, 充分去除掉铝合金材料表面的不规整形状特征,然后采用 $3\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$, $0.25\ \mu\text{m}$ 的金刚石抛光剂抛光,最后采用丙酮去油,去离子水清洗。测量用铝合金材料表面光学显微图像如图 9 所示,表面分布着铝铜各异的成分。采用提出的 SECCM 新方法对表面进行扫描成像(跳跃幅度 $20\ \mu\text{m}$),测量点数为 20×20 点,像素点间距为 $1\ \mu\text{m}$,初始电位设为 $-0.1\ \text{V}$,终止电位设为 $0.1\ \text{V}$,扫描速率设为 $50\ \text{mV/s}$,常态电位设为 $0.1\ \text{V}$ 。

图 10 所示为铝合金材料表面某区域测量得到的形貌和电化学信息数据(右侧为局部放大图),数据中包括有 SECCM 探针的 Z 向运动位移、三角波电位激励信号以及测量得到的表面电流($20\ \text{nA/V}$)。由图可见,不同测量位置点电流大小变化不同。图上存在电流分界位置,提取扫描过程探针位置和相同电位下的电流大小,得到

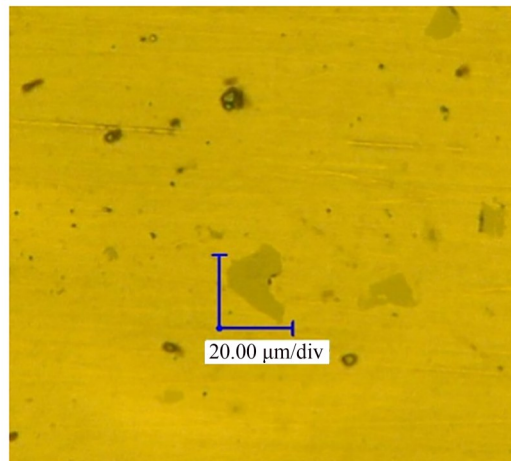


图 9 铝合金材料表面光镜图像

Fig. 9 Surface optical microscope images of aluminum alloy materials

被扫描区域的空间形貌和电化学活性图分别如图 12 所示。其中图 12 左侧所示为形貌图像,右侧所示为电化学活性图,从图 12 可以看出,在测试区域的中间位置存在有带状凹槽,图 10 中过程数据的探针 Z 向位移数据同样得到表现。整个区域的高度差约 $8\ \mu\text{m}$, 远高于探针开口直径;同样在电化学测量图中,存在分界线。在单管 SECCM 测量中,被测样品的高度差信息一般预先未知,因此需要依靠经验来设定扫描过程的探针跳跃扫描的高度值,为了提高选定区域扫描成像的可靠性,通常设定一个比较大的跳跃幅度

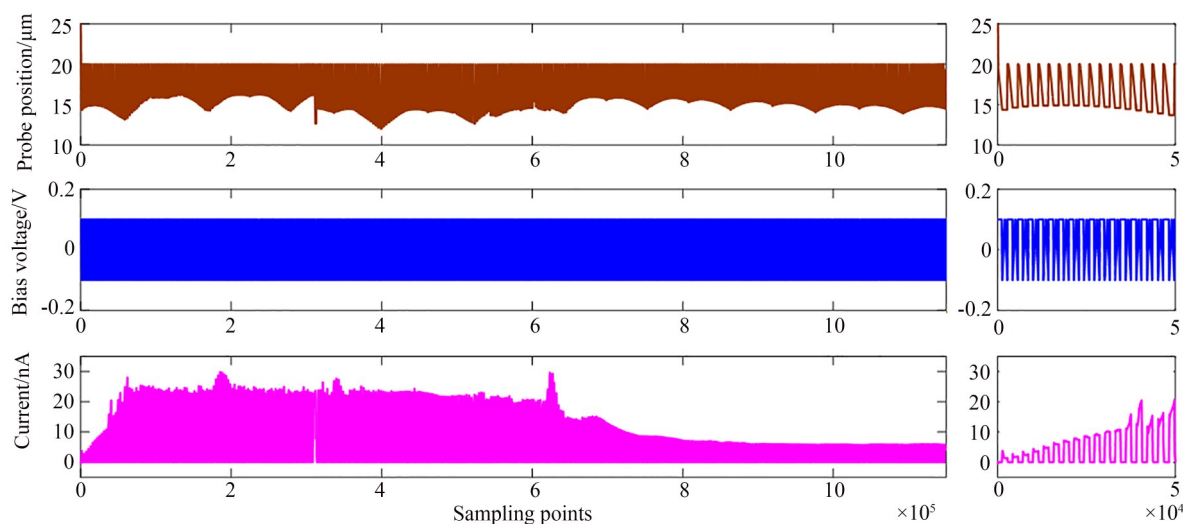


图 10 铝合金表面测量 SECCM 过程数据(A 区域)

Fig. 10 SECCM processing data for aluminum alloy surface measurement

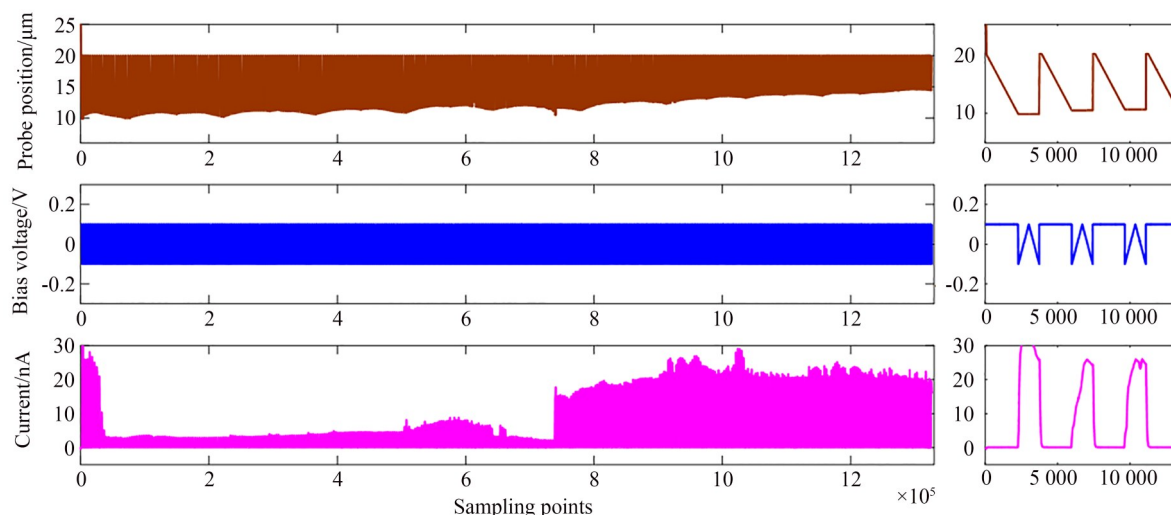


图 11 铝合金表面测量 SECCM 过程数据(B 区域)

Fig. 11 SECCM processing data for aluminum alloy surface measurement

(十几微米),以使探针扫描能够越过表面的突起结构,进而保证探针扫描不接触表面,探针不会断裂。然而,跳跃幅值越高,探针运动距离越长,成像时间越长,对 SECCM 的长时间、稳定成像提出了更高的要求。传统单管 SECCM 对表面高度突变大的样品,由于探针运动时间长,液滴受蒸发结晶影响(例如图 4 所示传统方法),随着扫描时长的增加,扫描过程出现断针的情况大幅增加。而新方法对表面形貌起伏大、长时间稳定成像具有更大的优势。

更换扫描区域(B 区域),得到该区域的扫描过程数据、表面形貌和电化学活性图像如图 11 和图 12 第二行所示,其中图 11 右侧为过程数据的局部放大图,从图 11 过程数据中的电流信号中可以明显看出,存在两个电流异性的分界区域,表现在图 12 右下方即为电流活性图的两条边界线。而与之对应的表面形貌图则是一个具有斜面特征的结构(如图 12 左下方所示),该斜面的高度差约为 $8\text{ }\mu\text{m}$,远高于探针开口直径大小。以上样品表面两个不同区域的连续扫描采用同一根探针,而且由于样品表面起伏高度差预先未知,为了保证扫描的可靠性,通常跳跃扫描模式中需要设定较大的跳跃高度(几到十几微米),导致扫描成像速度慢,因此对探针尖端液滴的长时间、稳定提出了更高的要求。对高分辨成像(如 100×100 点),甚至需要同一探针连续扫描工作数小时,而

新方法克服了传统方法不足(如图 4 所示),实现

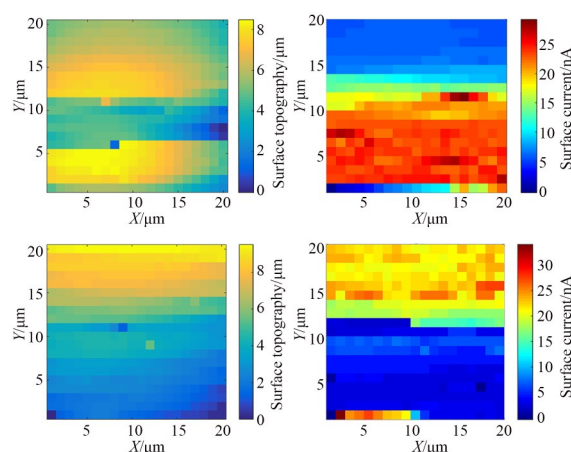


图 12 图 10 和图 11 中提取的形貌和电化学活性图(0.1 V)

Fig. 12 Extracted topography and electrochemical activity image from Fig. 10 and Fig. 11

了复杂大起伏表面的长时间、稳定成像。需要说明的是,新方法相比于传统方法能够适应更复杂的形貌样品,新方法可对硬质材料表面(样品表面高度起伏为探针开口直径 20 倍以上)实现长时间、稳定的电化学成像。此外,正如公式(1)所描述,所施加的背压大小取决于探针材料(硼硅酸盐或石英玻璃管)强度、探针开口和半锥角大小、颈部长度、内壁表面带电情况、实验测量分辨率要求等因素。进而影响着成像时间长度以及稳定性。

5 结 论

针对传统的扫描电化学显微镜(SECM)存在空间分辨率低、测量易受邻近非感兴趣区域影响,以及样品整体浸入电解液污染样品等不足。本文提出一种基于移液管探针微流体压力驱动的扫描电化学池显微镜长时间、稳定成像方法。本文首先构建了基于微流体压力驱动的SECCM成像系统,然后建立了基于移液管微流体压力驱动的探针数值模型,计算了不同压力下探针尖端流体流量,最后对玻碳电极材料进行了局部、高

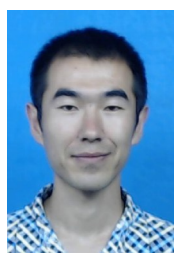
分辨率循环伏安特性测量,结果表明新方法可以实现复杂形貌的电化学稳定成像,最后对铝合金材料表面进行了高分辨率形貌和电化学活性的同步成像,结果表明新方法可对材料表面实现长时间、稳定的电化学成像,避免了传统SECCM方法由于分辨率要求的提高而导致的探针尖端电解液液滴蒸发结晶以及扫描过程探针断裂和检测灵敏度降低。新系统研制将为科研人员在电化学领域提供有力的研究工具,对于电极材料空间结构与电化学活性关联性研究、金属材料腐蚀机理研究具有重要意义。

参考文献:

- [1] EBEJER N, SCHNIPPERING M, COLBURN A W, *et al.* Localized high resolution electrochemistry and multifunctional imaging: scanning electrochemical cell microscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(22): 9141-9145.
- [2] LIU G, HAO L Z, LI H, *et al.* Topography mapping with scanning electrochemical cell microscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(13): 5248-5254.
- [3] SANTANA SANTOS C, JAATO B N, SANJUÁN I, *et al.* Operando scanning electrochemical probe microscopy during electrocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(8): 4972-5019.
- [4] 庄健,王志武,廖晓波. 应用于高速离子电导扫描成像的双压电定位平台[J]. *光学精密工程*, 2020, 28(10): 2203-2214.
ZHUANG J, WANG Z W, LIAO X B. Dual-stage piezo nanopositioner for high-speed ion conductance microscopy imaging [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2020, 28(10): 2203-2214. (in Chinese)
- [5] TAO B L, UNWIN P R, BENTLEY C L. Nanoscale variations in the electrocatalytic activity of layered transition-metal dichalcogenides [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(1): 789-798.
- [6] CHENG L, JIN R, JIANG D C, *et al.* Scanning electrochemical cell microscopy platform with local electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(49): 16401-16408.
- [7] TETTEH E B, VALAVANIS D, DAVIDDI E, *et al.* Fast Li-ion storage and dynamics in TiO₂ Nanoparticle clusters probed by smart scanning electrochemical cell microscopy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(9): 2214493.
- [8] LI Y J, MOREL A, GALLANT D, *et al.* Controlling surface contact, oxygen transport, and pitting of surface oxide via single-channel scanning electrochemical cell microscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(42): 14603-14610.
- [9] BENTLEY C L, EDMONDSON J, MELONI G N, *et al.* Nanoscale electrochemical mapping [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(1): 84-108.
- [10] XU X D, VALAVANIS D, CIOCCI P, *et al.* The new era of high-throughput nanoelectrochemistry [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(1): 319-356.
- [11] WANG Y F, LI M Y, REN H. Voltammetric mapping of hydrogen evolution reaction on Pt locally via scanning electrochemical cell microscopy [J]. *ACS Measurement Science Au*, 2022, 2(4): 304-308.
- [12] WAHAB O J, KANG M, UNWIN P R. Scanning electrochemical cell microscopy: A natural technique for single entity electrochemistry [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 22: 120-128.
- [13] LIU Y L, LU X X, PENG Y, *et al.* Electrochemical visualization of gas bubbles on superhydrophobic electrodes using scanning electrochemical cell microscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(36): 12337-12345.
- [14] WAHAB O J, DAVIDDI E, XIN B, *et al.* Proton transport through nanoscale corrugations in two-dimensional crystals [J]. *Nature*, 2023, 620: 782-786.

- [15] TETTEH E B, BANKO L, KRYSIAK O A, *et al.* Zooming-in - Visualization of active site heterogeneity in high entropy alloy electrocatalysts using scanning electrochemical cell microscopy[J]. *Electrochemical Science Advances*, 2022, 2 (3): e2100105.
- [16] LAI Z G, LI D S, CAI S Y, *et al.* Small-area techniques for micro- and nanoelectrochemical characterization: a review [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(1): 357-373.
- [17] BENTLEY C L, KANG M, UNWIN P R. Nanoscale structure dynamics within electrocatalytic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(46): 16813-16821.
- [18] 刘丹卿, 张丙兴, 赵国强, 等. 原位电化学扫描探针显微镜技术在电催化领域的应用进展(英文) [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 44(4): 93-120.
- LIU D Q, ZHANG B X, ZHAO G Q, *et al.* Advanced in-situ electrochemical scanning probe microscopies in electrocatalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 44(4): 93-120.
- [19] WANG Y F, LI M Y, GORDON E, *et al.* Mapping the kinetics of hydrogen evolution reaction on Ag via pseudo-single-crystal scanning electrochemical cell microscopy[J]. *催化学报(英文)*, 2022, 43(12): 3170-3176. (in Chinese)
- 王雨菲, 李明阳, Gordon Emma, 等. 通过拟单晶扫描电化学池显微镜研究银上析氢反应动力学[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(12): 3170-3176.
- [20] JIN R, ZHOU W T, XU Y Y, *et al.* Electrochemical visualization of membrane proteins in single cells at a nanoscale using scanning electrochemical cell microscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(27): 10172-10177.
- [21] ZHUANG J, WANG Z W, ZHENG Q Q, *et al.* Scanning electrochemical cell microscopy stable imaging method with a backpressure at the back of its nanopipet [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 21(4): 5240-5248.
- [22] 庄健, 高丙立, 王志武, 等. 扫描电化学池显微镜阿基米德螺旋快速扫描方法的研究[J]. *仪器仪表学报*, 2019, 40(12): 175-184.
- ZHUANG J, GAO B L, WANG Z W, *et al.* Study on the Archimedes spiral rapid scanning method for scanning electrochemical cell microscope [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2019, 40(12): 175-184. (in Chinese)

通讯作者:



王志武(1987—),男,内蒙古乌兰察布人,博士,讲师,2021年于西安交通大学获得博士学位,主要从事扫描探针显微技术方面的研究。E-mail: wang-zhiwu@tyust.edu.cn

作者简介:



庄健(1974—),男,江苏南通人,博士,教授,博士生导师,1996年、1999年、2002年于西安交通大学分别获得学士、硕士、博士学位,主要研究方向为微纳测量技术、智能优化算法、机电控制系统。E-mail: zhuangjian@mail.xjtu.edu.cn