

基于原位液相飞行时间二次离子质谱的 电化学固液界面研究

张燕燕¹, 汪福意^{1,2,3}

(1. 中国科学院化学研究所活体分析化学国家重点实验室, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 北京质谱中心, 北京 100190)

摘要: 电化学界面是能源转换与存储、生物化学、传感器和腐蚀等领域的核心, 研究电化学界面结构与性能的关系一直是电化学和化学测量学的热点与难点。本文重点介绍了基于高真空兼容微流控装置的原位液相飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 技术的原理、特性, 及其在电化学固液界面实时、原位探测方面的研究进展。随着微流控装置的进一步创新以及 ToF-SIMS 仪器的不断发展, 原位液相 ToF-SIMS 将为电催化、电池等领域的复杂电化学固液界面研究提供重要手段。

关键词: 电化学固液界面; 原位液相飞行时间二次离子质谱; 原位分析; 实时分析

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)01-0001-13

doi: 10.7538/zpxb.2023.0100

Investigation of Electrochemical Solid-Liquid Interfaces Using *In Situ* Liquid Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry

ZHANG Yan-yan¹, WANG Fu-yi^{1,2,3}

(1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Analytical Chemistry for Living Biosystems, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. National Centre for Mass Spectrometry in Beijing, Beijing 100190, China)

Abstract: Electrochemical interfaces are the core of various important fields, such as energy conversion and storage, biochemistry, sensors, and corrosion. The investigations of the structure-performance relationship of electrochemical solid-liquid interfaces have become a hot topic yet extremely challenging due to the fact that the interfaces are ultrathin, highly dynamic and extremely complex. Mass spectrometric techniques coupled with electrochemistry are powerful and have been widely applied in investigations of mechanisms of electrochemical reactions. However, traditional mass spectrometry (MS) is difficult to characterize the electrode-electrolyte interfaces in an *in situ* manner due to inherent limitations existing in their ionization processes. In recent years, the state-of-the-art *in situ* liquid time-of-flight secondary ion MS (ToF-SIMS) based on

high-vacuum compatible microfluidic devices has been developed to tackle with this challenge. This review mainly reviewed the principle, characteristics and rapid development of *in situ* liquid ToF-SIMS in real-time and *in situ* investigations of electrochemical solid-liquid interfaces during the past decade. *In situ* liquid ToF-SIMS possesses shallow information depth (nm), high temporal resolution (μs) and high detection sensitivity (10^{-6} – 10^{-9}). Besides, it ionizes the electrochemical interfaces in a truly *in situ* manner and provides direct molecular evidences of chemical evolution of both electrode/electrocatalyst surfaces and reactants/intermediates/products in electrolytes at the interfaces simultaneously. Being attributed to its uniqueness, *in situ* liquid ToF-SIMS has become a powerful and versatile molecular “eye” in *in situ* and real-time tracking dynamic electrochemical solid-liquid interfaces, such as capturing electrochemical reaction intermediates, identification of electrocatalytic active sites, probing fine structures of electrochemical double layers, and unraveling the formation chemistry of solid-electrolyte interphases in batteries. Further innovations of microfluidic electrochemical devices and ToF-SIMS instruments are desired to promote the enhanced performance and wider applications of *in situ* liquid ToF-SIMS in the electrochemical field, and *in situ* liquid ToF-SIMS will make significant contributions to the understanding of the structure-performance relationship of interfaces in complex electrochemical assays and guide the engineering of better electrochemical interfaces in important fields, such as electrocatalysis and batteries.

Key words: electrochemical solid-liquid interfaces; *in situ* liquid time-of-flight secondary ion mass spectrometry; *in situ* analysis; real-time analysis

电化学是可持续能源转换与存储、生物化学、传感器和腐蚀等众多领域的核心^[1-2]。电化学过程发生在电极-电解质连接处,即电化学界面上,包括带电电极和电解质之间的各种化学相互作用以及电荷转移过程。在分子尺度上实时、原位探测电化学界面结构及界面反应基本步骤,深入理解电化学界面的构效关系,对指导电化学体系优化设计、推动相关领域的发展具有极其重要的意义。

质谱(MS)技术具有灵敏度高、化学专一性强、可同时分析多组分等优势。1971年,Bruckenstein等^[3]首次将MS技术引入电化学体系,成功检测到挥发性的电化学反应产物。随着MS技术的不断发展,其已广泛应用于电化学反应机制研究中^[4-8]。尤其是电喷雾电离(ESI)^[9-11]和解吸电喷雾电离(DESI)^[12-15]在瞬态电化学反应中间体的捕获与检测方面取得了重要进展,使一些过去未能发现的中间体和有关争议的反应路径得到了重新认识,推动了电化学反应过程的深入理解。然而,传统的MS技术受离

子化过程的固有限制,无法实现对电化学固液界面结构的原位探测,人们对电化学界面结构与界面反应机制之间的构效关系认知不足。

飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)是一种先进的表界面分析技术,近年来被引入到电化学反应过程的研究,并在电化学界面结构、过程与反应机制的实时、原位探测方面成为独具特色的分析手段,是传统MS技术的有力补充。

本文将简要介绍ToF-SIMS技术的原理、电化学反应界面的非原位ToF-SIMS研究,重点阐述原位液相ToF-SIMS技术的原理、特性及其在电化学界面实时、原位研究中的应用进展,希望推动原位液相ToF-SIMS在燃料电池、锂离子电池、电催化合成等前沿科技领域的进一步应用。

1 ToF-SIMS的原理及研究

1.1 ToF-SIMS原理

ToF-SIMS是在超高真空中采用高能量的一次离子束轰击样品表面,溅射产生的正、负二

次离子被提取进入质量分析器进行质谱检测,可同时提供样品的元素、同位素及分子信息,示于图1。ToF-SIMS 静态分析时的信息深度仅为表面单层,是一种灵敏度最高的表面分析方

法,对各种元素和化合物的检测灵敏度高达 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 量级^[16-17]。此外,ToF-SIMS 一次离子束可聚焦至 <100 nm,具备样品表面微区结构的高空间分辨能力^[18-20]。

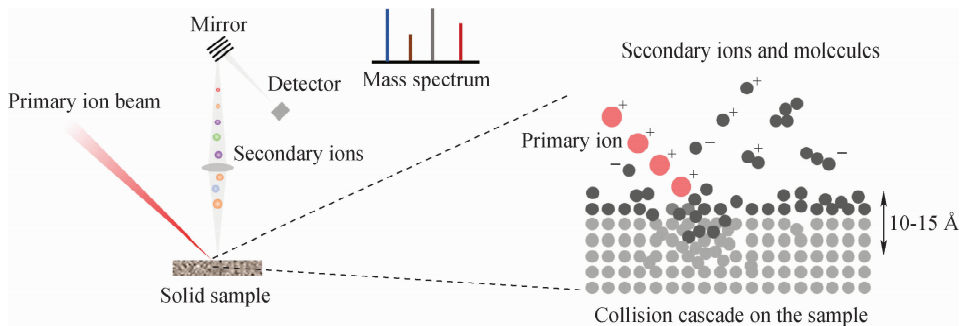


图1 飞行时间二次离子质谱的分析原理

Fig. 1 Analysis principle of time-of-flight secondary ion mass spectrometry

1.2 电化学反应界面的非原位 ToF-SIMS 研究

作为一种超高真空质谱技术,ToF-SIMS 一般只能分析固体样品,难以直接应用于电化学固液反应界面的分析。多数情况下,需要将电极从电化学反应体系转移至 ToF-SIMS 真空分析室进行非原位 ToF-SIMS 测试,以获取电化学反应过程中电极表面始末态的化学信息。

Tang 等^[23]分别对金电极在盐酸中电化学活化处理前后的表面化学进行非原位 ToF-SIMS 表征,在分子水平上揭示电化学活化处理过程能够有效清除金电极表面含硫、碳、氮和氢等痕量污染物,暴露更多的表面反应位点,阐释了金电极经过电化学活化处理后电化学活性显著提升的重要原因。Qian 等^[24]对烟酰胺腺嘌呤二核苷酸衍生物功能化的金电极表面进行不同电化学反应阶段的非原位 ToF-SIMS 表征,以直接分子证据证实了烟酰胺腺嘌呤二核苷酸的氧化态和还原态之间的电化学可逆氧化还原转化过程。

近年来,非原位 ToF-SIMS 广泛应用于电池反应界面,尤其是固体电解质界面膜(SEI)的化学组成研究^[25-32]。例如,Liang 等^[31]在基于羧酸盐溶剂的低温锂离子电池电解液中引入比有机阴离子(如二氟草酸硼根阴离子(DFOB⁻))具有更高 Li⁺结合能的无机二氟磷酸盐阴离子(DFP⁻)来调节低温锂离子电池 SEI 膜的形成化学,通过非原位 ToF-SIMS 表面谱图、深度剖析和 3D 成像结果,揭示在电池负极表面形

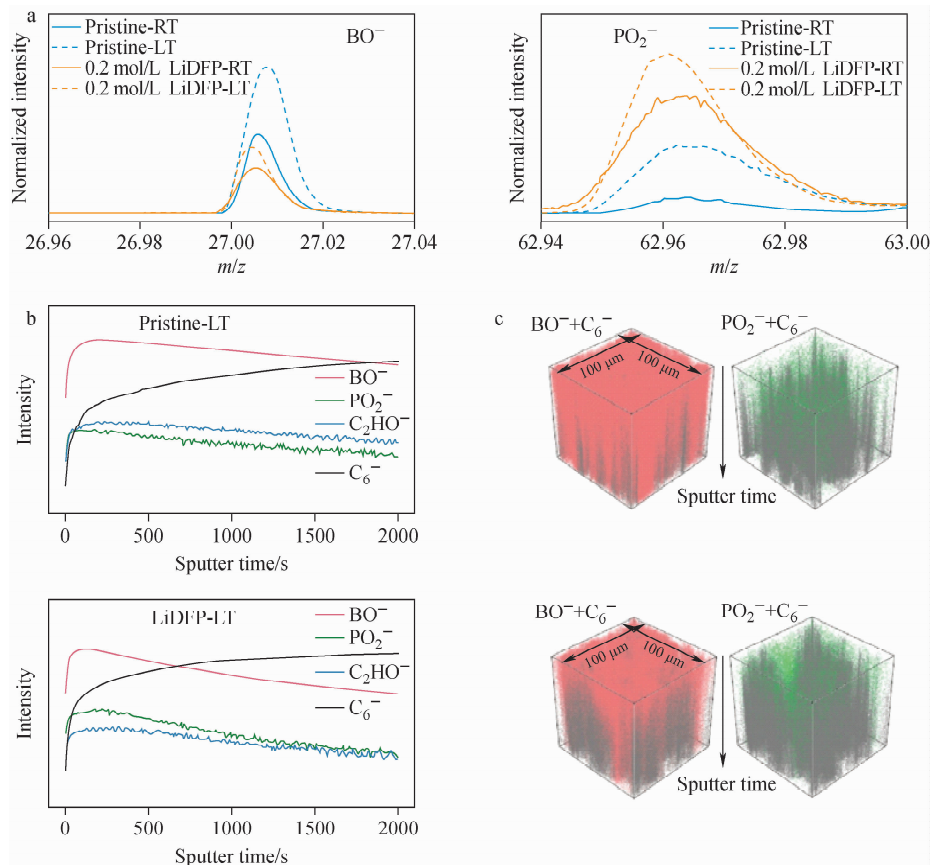
成了富含 Li₃PO₄ 的 SEI,这有助于在 -20 °C 低温下锂离子电池的稳定循环,示于图 2。

非原位 ToF-SIMS 研究以丰富的分子信息和高空间分辨率极大地推动对电化学反应机制的理解。然而,非原位 ToF-SIMS 通常忽略了电化学反应界面的动态演变过程,很难探测短寿命电化学反应中间体,导致对电化学反应路径的认知不足。此外,为避免对 ToF-SIMS 真空腔室的真空度造成影响,移出电化学反应体系的电极表面往往需要经过干燥处理以除去表面残留的电解液,导致非原位 ToF-SIMS 无法探测电化学的固液界面,难以获得电化学双电层结构、电极/电解液相互作用机制、复杂电化学界面中的离子传输机制等信息。因此,将电化学固液界面引入 ToF-SIMS 系统进行原位分析具有重要意义。

2 原位液相 TOF-SIMS 的原理与发展

2.1 原位液相 ToF-SIMS 原理

2011 年,Zhu 和 Yu 等^[33-34]发明了一种封闭式高真空兼容的微流控液体装置,突破了高真空系统的限制,实现了液体表面的原位液相 ToF-SIMS 分析。该装置采用氮化硅(SiN)薄膜将装置内的液体与真空环境隔开,使用 ToF-SIMS 一次离子束在 SiN 薄膜上现场击穿 1 个直径 $1 \sim 2$ μm 的小孔,随后即可原位分析被限域在小孔内的液体表面。



注: a. SEI 膜中重要二次离子的表面谱图; b. 深度剖析曲线; c. 三维构建图像

图 2 锂离子电池界面 SEI 膜形成化学的非原位 ToF-SIMS 研究^[31]

Fig. 2 Ex situ ToF-SIMS analysis of chemical components of SEI layers formed at lithium-ion batteries interfaces^[31]

随着集成有二/三电极系统的封闭式高真空兼容微流控电化学反应池的发展,电化学反应界面被引入ToF-SIMS系统中,实现了各种电化学反应界面的实时、原位液相 ToF-SIMS 分析^[35-46]。主要技术原理是将目标电极的一侧修饰在 SiN 薄膜窗口内侧,使用一次离子束将薄膜击穿后,原位轰击电化学反应界面,通过检测界面二次离子获取界面动态化学信息,示于图 3。

2.2 原位液相 ToF-SIMS 分析对象

原位液相 ToF-SIMS 在电化学界面研究中的应用推广很大程度上依赖于微流控电化学反应装置的发展。第一代高真空兼容微流控电化学反应装置以聚二甲硅氧烷(PDMS)材质为基底,基于等离子体处理技术,将 PDMS 基底与镀有金膜的 SiN 薄膜粘连。基于这类装置,成功实现了对水系电解液(如 $\text{KI}^{[35,37]}$ 、 $\text{HCl}^{[38]}$ 、 $\text{KCl}^{[41]}$ 、 $\text{KNO}_3^{[44-45]}$)中电化学界面的原位液相

ToF-SIMS 分析。但以 PDMS 为基底的装置存在一些局限性,如制备流程繁复、制备效率低、SiN 薄膜窗口的水平度难以保证、无法重复使用等,最大的限制是 PDMS 在强碱和有机相中的化学稳定性较差。因此,发展初期的原位液相 ToF-SIMS 在电化学反应界面研究中的应用范围较窄。

Zhang 等^[39,47]发展了以聚醚醚酮(PEEK)为基底的新一代微流控液体及电化学反应装置,其制备工艺简单、高效、易于推广、真空兼容度更高,带有液体池和微管道的 PEEK 基底几乎可无限重复使用,示于图 4。尤为重要的是,PEEK 材质具有极高的化学稳定性,不溶于任何有机溶剂、强酸(除浓硫酸)、强碱,因此,基于 PEEK 基底的微流控电化学装置被成功用于强碱^[39]、有机相电解液^[42]中的电化学界面研究。随着微流控装置的迭代发展以及原位液相

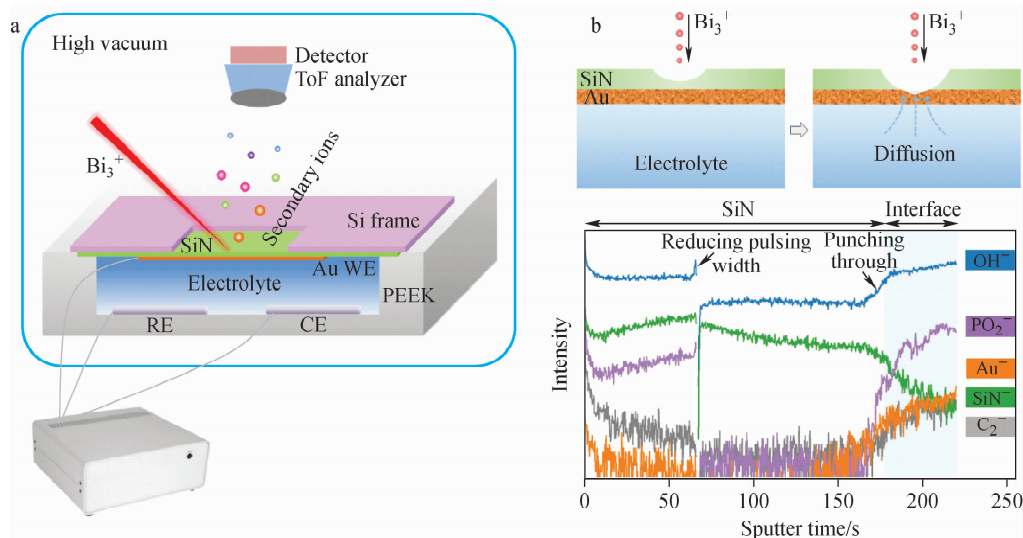
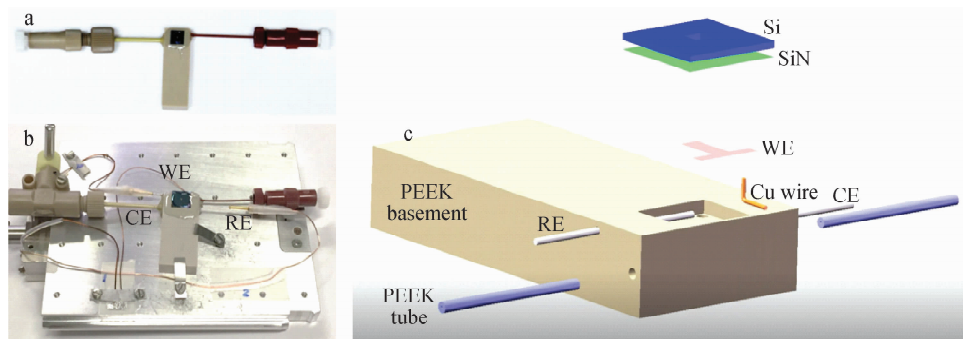


图 3 基于高真空兼容微流控电化学反应装置的原位液相 ToF-SIMS 技术(a)^[39] 及其原位探测电化学固液界面示意图(b)^[46]

Fig. 3 *In situ* ToF-SIMS technique interfaced with high vacuum-compatible microfluidic devices (a)^[39] and the illustration of *in situ* characterization of electrochemical solid-liquid interfaces (b)^[46]



注: a. 微流控液体装置实物图^[47]; b. 微流控电化学反应装置实物图^[43]; c. 三维结构示意图^[39]

图 4 以 PEEK 为基底的高真空兼容微流控装置

Fig. 4 High vacuum-compatible microfluidic devices using PEEK basement

ToF-SIMS 技术的提升,原位液相 ToF-SIMS 的分析对象逐步由水溶液^[35,38,40,43]拓展到有机相体系^[42,47-49]、浓度由 mmol/L 级^[35,38,40]拓展到 mol/L 级^[36,39,42,48]、组分由单一盐^[35]拓展到混合盐^[48-49]、电极材料由单一金属电极^[35,37-40,43]拓展到复杂电极^[46](如碳材料修饰电极)以及电池中生长了 SEI 膜的电极^[36,42],其应用范围不断拓展。

2.3 原位液相 ToF-SIMS 分析灵敏度

实现电化学界面实时 MS 分析的前提是要求 MS 检测技术具备超高的检测灵敏度。发展初期的原位液相 ToF-SIMS 使用聚焦至 200 nm、

束流 0.20 pA 的 Bi^+ 离子束,其存在二次离子信号弱的问题,尤其在正离子模式下的数据几乎无有用信息^[33-34,50-52],仅能在负离子模式下进行电化学界面的检测^[35,38],难以探测电化学界面物种的全貌。此外,由于检测灵敏度较低,往往需要在恒电极电位扫描中对电化学界面物种的 ToF-SIMS 信号进行累积,通过比较数个不同电极电位下物种的变化来判断电化学界面的反应机制^[35,38],但难以在动态循环伏安扫描过程中获取电化学界面的实时演变,可能会忽略一些动态界面结构及过程的细节信息。Zhou 等^[53]使用聚焦 Bi_3^+ 离子束,并将束斑大

小增加至 500 nm,束流增大至0.36 pA,测得的液体信号较早期提升了约 2 个数量级,且团簇离子束导致的离子损伤效应降低,分子离子信号显著增强。Zhang 等^[43]发现将较大束斑的 Bi_3^+ 离子束应用于电化学界面的分析研究可大幅提升检测灵敏度,实现正、负离子模式下界面化学的全面、实时表征。需要注意的是,不同实验室的 ToF-SIMS 仪器配置的一次离子束不同,各实验室需要独立地对离子束关键参数进行优化,以获取最佳的原位液相 ToF-SIMS 分析性能。

2.4 原位液相 ToF-SIMS 离子化过程

传统 ToF-SIMS 由于具有严重的离子损伤效应被认为是一种“硬”电离技术。在原位液相 ToF-SIMS 的离子化过程中,液体提供的软环境以及检测小孔处由装置内外压差导致持续更新的液面,使原位液相 ToF-SIMS 分析中的离子损伤在很大程度上得到缓解^[47,54-55]。Wang 等^[56]将原位液相 ToF-SIMS 数据与密度泛函

理论(DFT)结果相结合,估算出室温下原位液相 ToF-SIMS 分析中的平均扰动能量为 40~50 kJ/mol,比一般化学键的能量(几百 kJ/mol)低很多。因此,原位液相 ToF-SIMS 分析可以获得液体中多种弱相互作用结构的分子信息^[47-48,55-57]。需要注意的是,该平均扰动能量为平均值,一些能量低于该平均值的弱相互作用结构仍可被检测到^[55,57]。Zhang 等^[55]以离子水合结构为研究对象,比较了传统 ESI-MS 和原位液相 ToF-SIMS 的分析性能,发现原位液相 ToF-SIMS 具备“软”电离特性,可保留能量为 20~40 kJ/mol 的离子水簇,示于图 5。基于此特性,原位液相 ToF-SIMS 被成功用于捕获并监测电化学界面双电层结构中惰性电解质离子之间的相互作用^[43]、惰性离子的水合结构^[40,43]、电化学活性离子与界面水的相互作用^[46]、界面水的结构^[40,44,46]等,促进了电化学界面结构、过程与反应机制的深入理解。在此基础上,原位液相 ToF-SIMS 技术得以进一步推广,在限域传输

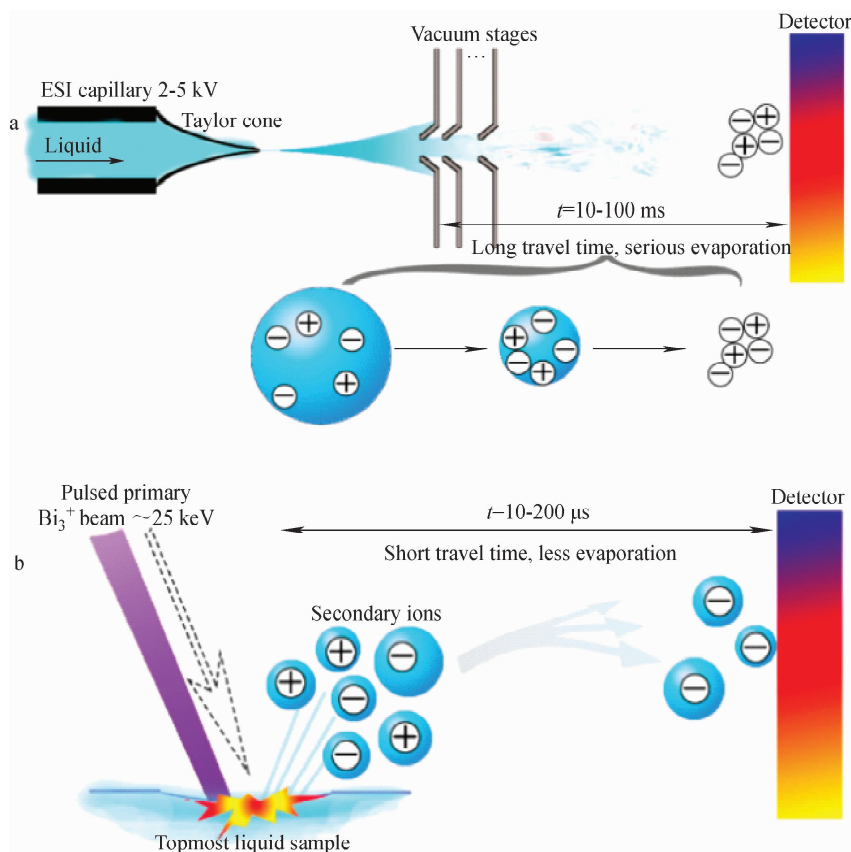


图 5 传统 ESI-MS(a)与原位液相 ToF-SIMS(b)的离子化过程比较^[55]

Fig. 5 Comparison of ionization processes of traditional ESI-MS (a) and *in situ* liquid ToF-SIMS (b)^[55]

固液界面上实现了离子水簇脱水合行为的原位捕获与识别,揭示了脱水合过程在限域环境下离子选择性传输中的关键作用^[58-60],为复杂电化学反应界面上离子传输过程及脱溶剂化过程的原位表征带来新思路。此外,Zhang 等^[48]以 *N,N*-二甲基甲酰胺/二甲亚砜混合有机溶剂中的三阳离子混合卤化物钙钛矿前驱体溶液为例,考察了原位液相 ToF-SIMS 技术对高盐浓度有机相的分析性能,成功鉴定到有机小分子添加剂与前驱体溶液中阳离子之间的弱相互作用,并可视化追踪在溶液长期存储过程中弱相互作用团簇的结构演变,为原位液相 ToF-SIMS 在更宽范围电化学体系中的分析应用奠定了良好的基础。

3 基于原位液相 ToF-SIMS 的电化学反应界面研究进展

3.1 电化学反应中间体原位捕获

瞬态电化学反应中间体的捕获与鉴定对阐明电化学反应路径尤为关键。原位液相 ToF-SIMS 分析中,电化学反应界面被原位离子化,产生的二次离子在 $10\sim 200\ \mu\text{s}$ 内经过高真空 ToF 分析器到达检测器,并且二次离子产生后几乎无后续碰撞或扰动^[38,55]。原位液相 ToF-SIMS 超高的时间分辨能力使其可以捕获微秒级短寿命电化学反应中间体,并原位探测反应物、中间体和产物随电极电位的演变过程,揭示电化学反应路径的全貌,示于图 6a^[38,44-46]。

3.2 电催化活性位点原位鉴定

电催化反应是一类重要的电化学反应,是电化学合成、电化学传感、电解水、燃料电池等领域的核心。电催化反应发生在电催化剂/电解质界面,其催化效率和反应机制对电催化剂表面化学高度敏感。因此,鉴定电催化剂表面的活性位点对合理设计高效的电催化剂至关重要。

Zhang 等^[39]将原位液相 ToF-SIMS 技术引入燃料电池领域,用于金电催化乙醇氧化反应界面的原位研究,通过在不同电极电位下同时监测金自身的表面化学和乙醇电催化氧化产物的动态信息,揭示金表面 $\text{Au}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 中间态吸附物种作为电催化活性位点可促进乙醇电化学氧化反应,在分子水平上建立了电催化剂表面化学的动态演变与催化反应动力学及机制之

间的关系,示于图 6b。

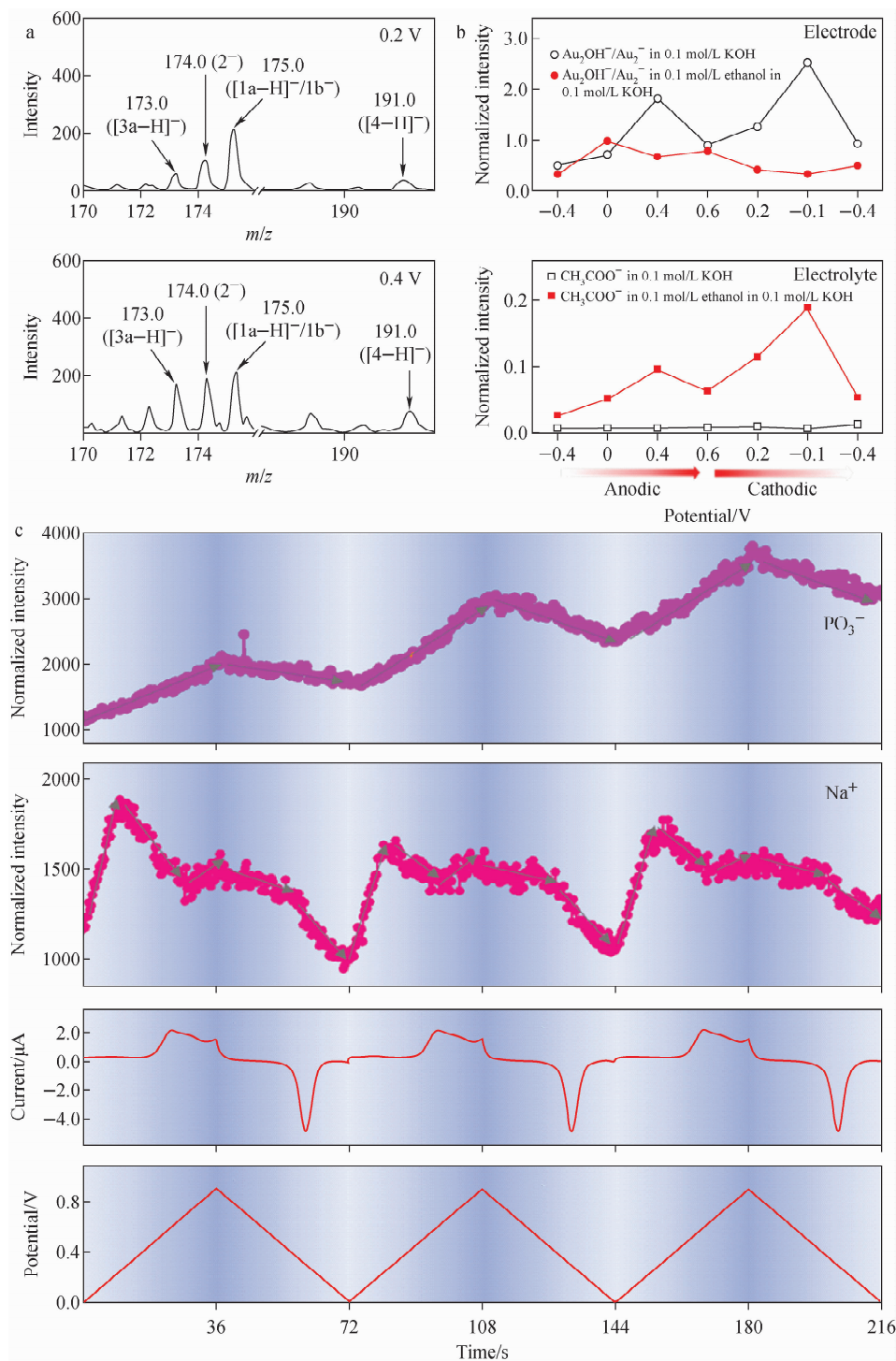
与电化学联用的传统 MS 技术受离子化过程的固有限制,无法探测电催化反应过程中固体电催化剂表面化学的演变。原位液相 ToF-SIMS 技术对电化学界面原位离子化,可同时监测无机电极/电催化剂和有机反应物、中间体、产物等,因此可以建立电极/电催化剂表面化学的构效关系,为新型高效催化界面的设计与开发提供直接的实验依据。

3.3 电化学双电层结构原位实时探测

电极/电解液界面上双电层结构在电化学界面反应中发挥着关键作用。但是,电化学双电层极薄的厚度($<10\ \text{nm}$)以及高度动态性对原位、实时表征提出了巨大挑战,直接获取电化学双电层结构的分子信息是电化学界面研究的焦点和难点^[61-62]。

Zhang 等^[43]基于原位液相 ToF-SIMS 开展了金电极/磷酸盐缓冲液界面上电化学双电层中阴、阳离子分布的实时、原位探测,示于图 6c,发现了与经典电化学双电层理论模型不符的实验现象,磷酸盐缓冲体系中的钠离子可抵抗电极表面正电荷排斥力,在斯特恩层以部分脱水合的形式与磷酸盐离子形成紧密离子对构成稳定吸附层,阻碍了电活性物种(如抗坏血酸分子)的电化学氧化反应。相较于传统电化学光谱联用技术难以探测电化学界面上无/弱光谱响应信号的离子(如金属离子),原位液相 ToF-SIMS 可以更全面地表征双电层中几乎所有物种的分布,包括阴/阳离子、溶剂、离子与离子相互作用、离子与溶剂相互作用等,为双电层结构提供新的认知。

许多电化学界面涉及非金属电极(如碳电极或碳材料修饰电极),这对基于传统电化学光谱联用技术的电化学界面分析造成极大挑战。Zhang 等^[46]基于集成了碳纳米管功能化电极的微流控电化学装置,应用原位液相 ToF-SIMS 揭示了碳纳米管修饰金电极后引起的电极/磷酸盐电解质界面双电层结构的差异,发现双电层中钠离子参与稳定的吸附层消失,并且更富含界面水分子,促进抗坏血酸电化学氧化反应中的电子转移和质子传递过程,显著降低了氧化电位,在分子水平上揭示了双电层结构与界面性能之间的构效关系。



注：a. 捕获电化学反应中间体^[38]；b. 鉴定电催化活性位点^[39]；c. 监测电化学双电层精细结构^[43]

图 6 基于原位液相 ToF-SIMS 技术的电化学固液界面实时、原位探测

Fig. 6 Real-time and *in situ* investigations of electrochemical solid-liquid interfaces using *in situ* liquid ToF-SIMS

原位液相 ToF-SIMS 是目前唯一已知可探测电化学双电层结构的 MS 技术。将实时原位液相 ToF-SIMS 数据与分子动力学模拟 (MD)^[42]、有限元仿真^[40]结果比对，

发现其反映的界面动态变化信息深度距离电极表面仅 1~2 nm，示于图 7，表明原位液相 ToF-SIMS 是可探测极薄电化学双电层的可靠手段。

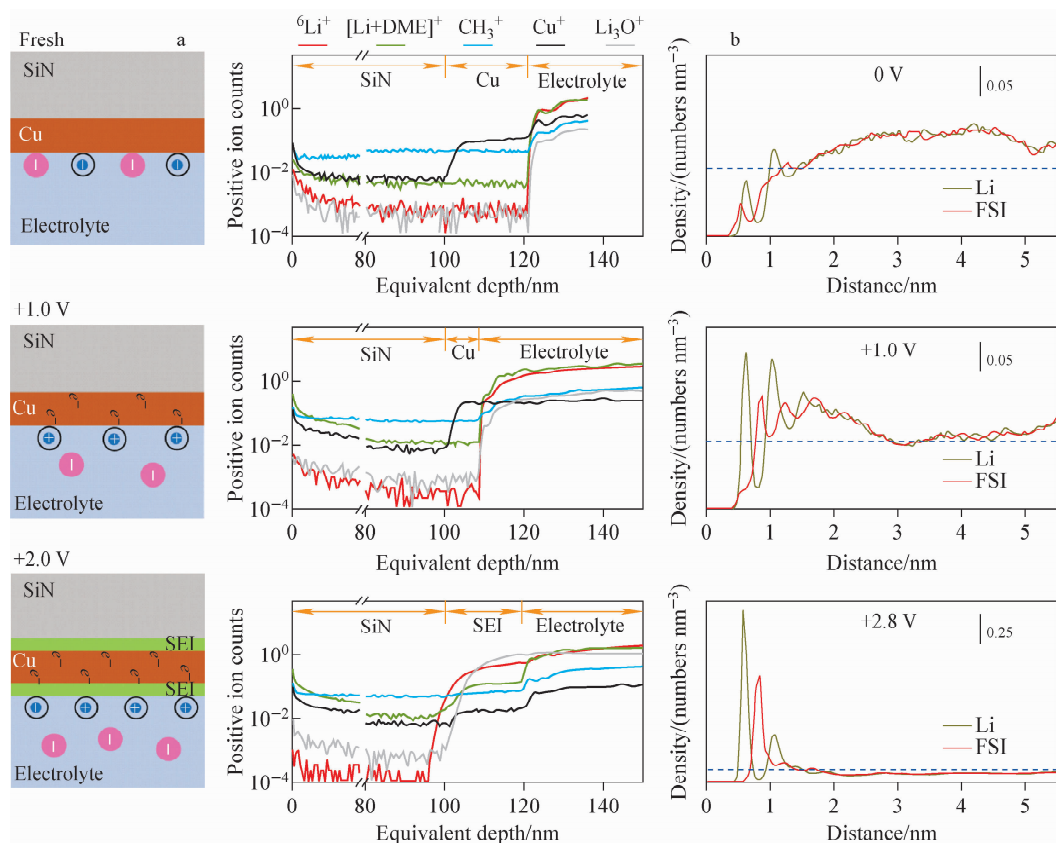


图7 基于原位液相 ToF-SIMS(a)与分子动力学模拟(b)的电池固液界面原位分析^[42]

Fig. 7 *In situ* analysis of solid-liquid interfaces in batteries by combining *in situ* liquid ToF-SIMS (a) and molecular dynamics simulation (b)^[42]

3.4 电池固液反应界面原位研究

电池固液反应界面是所有基于液态电解质电池的核心,决定着电极和电解液的衰退、离子传输和电荷转移等过程,并最终影响电池寿命和性能。相较于一般的电化学反应界面,电池固液反应界面更复杂,涉及电极/电解液界面双电层和 SEI 膜。目前,在电池充、放电过程中对电池固液反应界面的原位分子表征依然极具挑战。

Zhu 等^[36]构建了高真空兼容的 $\text{Cu}|\text{1 mol/L LiPF}_6\text{-EC/DMC}|\text{LiCoO}_2$ 模型电池,基于原位液相 ToF-SIMS 技术,首次在锂离子电池工作过程中原位探测到电池界面的分子结构演变,发现电池充电过程中 Cu 负极侧发生锂金属沉积后在 Cu/Li 表面形成溶剂分子富集的薄层,使得 PF_6^- 阴离子耗尽、锂离子浓度降低,因此造成了电池的过电位,这为锂离子电池电极反应提供了丰富的动态分子信息。

Zhou 等^[42]进一步基于原位液相 ToF-SIMS

技术研究了 $\text{Cu}|\text{1 mol/L 或 4 mol/L LiFSI-DME}|\text{LiCoO}_2$ 模型电池反应界面过程,揭示了负极/电解液界面上初始形成的双电层结构在负极 SEI 膜形成过程中扮演着关键角色,示于图 7。在电池初始充电期间,低浓度(1 mol/L) LiFSI 电解液中,负极/电解液界面双电层结构中富集溶剂化的锂离子,使阴离子被排斥,导致随后电池反应界面形成富含 Li_2O 但 LiF 耗尽的 SEI 膜;但在高浓度(4 mol/L) LiFSI 电解液中,负极/电解液界面形成的双电层中存在 FSI^- 阴离子,导致随后形成的 SEI 膜中 LiF 浓度更高。电池反应界面化学的现场、原位液相 ToF-SIMS 检测将为电池界面化学的设计提供指导。

4 结论与展望

原位液相 ToF-SIMS 是目前唯一可原位探测电化学固液界面的质谱技术。基于微流控装置的原位液相 ToF-SIMS 经历了 10 年的快

速发展,其分析对象不断拓宽、分析性能不断提高,在电化学固液界面研究中成为独特、多功能的“分子眼”。

电化学-原位液相 ToF-SIMS 联用技术可在以下几个方向进行进一步的突破性发展:

1) 目前,电化学-原位液相 ToF-SIMS 的使用仅局限于国际上少数几个实验室。需进一步改进微流控电化学装置的制作工艺,以实现装置的大批量、高效生产,促进其在各实验室 ToF-SIMS 仪器上的推广使用。

2) 原位液相 ToF-SIMS 在电催化反应界面、电池反应界面的应用研究仍处于起步阶段。目前,采用原位液相 ToF-SIMS 研究的电化学界面均涉及在 SiN 薄膜窗口上蒸镀溅射形成的一层薄膜金属电极。需要进一步创新在薄膜检测窗口上引入各类电极材料、电催化剂的方法,以实现原位液相 ToF-SIMS 在电化学转换与合成、能源电化学等领域的应用拓展。

3) 未来,探索使用直流式团簇离子源,如 C_{60}^+ (可聚焦至 $1\ \mu\text{m}$)^[63]、 Ar_n^+ (可聚焦至 $2\ \mu\text{m}$)^[64], 匹配 Orbitrap 质量分析器并结合串联质谱^[64], 有望进一步提升原位液相 ToF-SIMS 的化学专一性、检测灵敏度和质量分辨率,为研究电化学界面打造性能更优异的分析平台。

参考文献:

- [1] SHIN H, YOO J M, SUNG Y E, CHUNG D Y. Dynamic electrochemical interfaces for energy conversion and storage[J]. JACS Au, 2022, 2: 2 222-2 234.
- [2] MAGNUSSEN O M, GRO A. Toward an atomic-scale understanding of electrochemical interface structure and dynamics[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141: 4 777-4 790.
- [3] BRUCKENSTEIN S, GADDE R R. Use of a porous electrode for *in situ* mass spectrometric determination of volatile electrode reaction products[J]. Journal of the American Chemical Society, 1971, 93: 793-794.
- [4] LI W, SUN J, GAO Y, ZHANG Y, OUYANG J, NA N. Monitoring of electrochemical reactions on different electrode configurations by ambient mass spectrometry[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 135: 116 180.
- [5] LIU P, ZHENG Q, DEWALD H D, ZHOU R, CHEN H. The study of electrochemistry with ambient mass spectrometry[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015, 70: 20-30.
- [6] OBERACHER H, PITTERL F, ERB R, PLATTNER S. Mass spectrometric methods for monitoring redox processes in electrochemical cells[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2015, 34: 64-92.
- [7] WANG J G, YU R J, HUA X, LONG Y T. Pore confined time-of-flight secondary ion electrochemical mass spectrometry[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(8): 2 596-2 616.
- [8] ZHANG X, ZHAN J, YU Z, DENG J, LI M, SHAO Y. Recent advances in real-time analysis of electrochemical reactions by electrochemical mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2023, 41(2): 214-224.
- [9] HU J, ZHANG N, ZHANG P K, CHEN Y, XIA X H, CHEN H Y, XU J J. Coupling a wireless bipolar ultramicroelectrode with nano-electrospray ionization mass spectrometry: insights into the ultrafast initial step of electrochemical reactions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 132(41): 18 401-18 405.
- [10] HU J, WANG T, ZHANG W J, HAO H, YU Q, GAO H, ZHANG N, CHEN Y, XIA X H, CHEN H Y, XU J J. Dissecting the flash chemistry of electrogenerated reactive intermediates by microdroplet fusion mass spectrometry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 18 494-18 498.
- [11] LIU J, YU K, ZHANG H, HE J, JIANG J, LUO H. Mass spectrometric detection of fleeting neutral intermediates generated in electrochemical reactions[J]. Chemical Science, 2021, 12: 9 494-9 499.
- [12] BROWN T A, CHEN H, ZARE R N. Identification of fleeting electrochemical reaction intermediates using desorption electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137: 7 274-7 277.
- [13] BROWN T A, CHEN H, ZARE R N. Detection of the short-lived radical cation intermediate in the electrooxidation of *N,N*-dimethylaniline by mass spectrometry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54: 11 183-11 185.
- [14] BROWN T A, HOSSEINI-NASSAB N, CHEN

- H, ZARE R N. Observation of electrochemically generated nitrenium ions by desorption electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Chemical Science*, 2016, 7: 329-332.
- [15] CHENG H, YAN X, ZARE R N. Two new devices for identifying electrochemical reaction intermediates with desorption electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89: 3 191-3 198.
- [16] BENNINGHOVEN A. Chemical analysis of inorganic and organic surfaces and thin films by static time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1994, 33(10): 1 023-1 043.
- [17] BELU A M, GRAHAM D J, CASTNER D G. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: techniques and applications for the characterization of biomaterial surfaces[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(21): 3 635-3 653.
- [18] PACHOLSKI M L, WINOGRAD N. Imaging with mass spectrometry[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99: 2 977-3 006.
- [19] VICKERMAN J C. Molecular imaging and depth profiling by mass spectrometry-SIMS, MALDI or DESI?[J]. *Analyst*, 2011, 136: 2 199-2 217.
- [20] WU K, JIA F, ZHENG W, LUO Q, ZHAO Y, WANG F. Visualization of metallodrugs in single cells by secondary ion mass spectrometry imaging [J]. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2017, 22(5): 1-9.
- [21] BICH C, TOUBOUL D, BRUNELLE A. Cluster TOF-SIMS imaging as a tool for micrometric histology of lipids in tissue[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2014, 33(6): 442-451.
- [22] KIM Y P, SHON H K, SHIN S K, LEE T G. Probing nanoparticles and nanoparticle-conjugated biomolecules using time-of-flight secondary ion mass spectrometry[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2015, 34(2): 237-247.
- [23] TANG J, NI Z, ZHANG Y, ZHAO Y, LUO Q, WANG F. ToF-SIMS characterization of surface chemical evolution on electrode surfaces educed by electrochemical activation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37: 890-897.
- [24] QIAN R C, ZHAO L J, LV J, HUA X, LONG Y T. Reversible redox inter-conversion of biologically active NAD^+/NADH derivatives bound to a gold electrode: ToF-SIMS evidence[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54 (99): 13 945-13 948.
- [25] MA C, XU F, SONG T. Dual-layered interfacial evolution of lithium metal anode: SEI analysis via TOF-SIMS technology[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14: 20 197-20 207.
- [26] XU H, LI Z, LIU T, HAN C, GUO C, ZHAO H, LI Q, LU J, AMINE K, QIU X. Impacts of dissolved Ni^{2+} on the solid electrolyte interphase on a graphite anode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: e202202894.
- [27] SHENG H, MENG X H, XIAO D D, FAN M, CHEN W P, WAN J, TANG J, ZOU Y G, WANG F, WEN R, SHI J L, GUO Y G. An air-stable high-nickel cathode with reinforced electrochemical performance enabled by convertible amorphous Li_2CO_3 modification[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34: 2 108 947.
- [28] CHOU J, ZHAO Y, LI X T, WANG W P, TAN S J, WANG Y H, ZHANG J, YIN Y X, WANG F, XIN S, GUO Y G. Hydrogen isotope effects on aqueous electrolyte for electrochemical lithium-ion storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: e202203137.
- [29] LIU G X, TIAN J X, WAN J, LI Y, SHEN Z Z, CHEN W P, ZHAO Y, WANG F, LIU B, XIN S, GUO Y G, WEN R. Revealing the high salt concentration manipulated evolution mechanism on the lithium anode in quasi-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: e202212744.
- [30] CHANG Q, WANG F, ZUO Z, HE F, ZHAO Y, WANG F, LI Y. High voltage-stabilized graphdiyne cathode interface[J]. *Small*, 2021, 17: 2 102 066.
- [31] LIANG J Y, ZHANG Y, XIN S, TAN S J, MENG X H, WANG W P, SHI J L, WANG Z B, WANG F, WAN L J, GUO Y G. Mitigating swelling of the solid electrolyte interphase using an inorganic anion switch for low-temperature lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62: e202300384.
- [32] ZHAO Z, YANG Z, PENG Z. Application of time-of-flight secondary ion mass spectrometry in lithium-based rechargeable batteries[J]. *Energy*

- Storage Science and Technology, 2022, 11: 781-794.
- [33] YANG L, YU X Y, ZHU Z, IEDEMA M J, COWIN J P. Probing liquid surfaces under vacuum using SEM and ToF-SIMS[J]. Lab on a Chip, 2011, 11: 2 481-2 484.
- [34] YANG L, YU X Y, ZHU Z, THEVUTHASAN T, COWIN J P. Making a hybrid microfluidic platform compatible for *in situ* imaging by vacuum-based techniques[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2011, 29(6): 061 101.
- [35] LIU B, YU X Y, ZHU Z, HUA X, YANG L, WANG Z. *In situ* chemical probing of the electrode-electrolyte interface by ToF-SIMS[J]. Lab on a Chip, 2014, 14: 855-859.
- [36] ZHU Z, ZHOU Y, YAN P, VEMURI R S, XU W, ZHAO R, WANG X, THEVUTHASAN S, BAER D R, WANG C M. *In situ* mass spectrometric determination of molecular structural evolution at the solid electrolyte interphase in lithium-ion batteries[J]. Nano Letters, 2015, 15: 6 170-6 176.
- [37] YU J, ZHOU Y, HUA X, LIU S, ZHU Z, YU X Y. Capturing the transient species at the electrode-electrolyte interface by *in situ* dynamic molecular imaging[J]. Chemical Communications, 2016, 52: 10 952-10 955.
- [38] WANG Z, ZHANG Y, LIU B, WU K, THEVUTHASAN S, BAER D R, ZHU Z, YU X Y, WANG F. *In situ* mass spectrometric monitoring of the dynamic electrochemical process at the electrode-electrolyte interface: a SIMS approach[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89: 960-965.
- [39] ZHANG Y, WANG J G, YU X, BAER D R, ZHAO Y, MAO L, WANG F, ZHU Z. Potential-dynamic surface chemistry controls the electrocatalytic processes of ethanol oxidation on gold surfaces[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4: 215-221.
- [40] WANG J G, ZHANG Y, YU X, HUA X, WANG F, LONG Y T, ZHU Z. Direct molecular evidence of proton transfer and mass dynamics at the electrode-electrolyte interface[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10: 251-258.
- [41] HUA X, XIA H L, LONG Y T. Revisiting a classical redox process on a gold electrode by operando ToF-SIMS: where does the gold go? [J]. Chemical Science, 2019, 10: 6 215-6 219.
- [42] ZHOU Y, SU M, YU X, ZHANG Y, WANG J G, REN X, CAO R, XU W, BAER D R, DU Y, BORODIN O, WANG Y, WANG X L, XU K, XU Z, WANG C, ZHU Z. Real-time mass spectrometric characterization of the solid-electrolyte interphase of a lithium-ion battery[J]. Nature Nanotechnology, 2020, 15(3): 224-231.
- [43] ZHANG Y, TANG J, NI Z, ZHAO Y, JIA F, LUO Q, MAO L, ZHU Z, WANG F. Real-time characterization of the fine structure and dynamics of an electrical double layer at electrode-electrolyte interfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12: 5 279-5 285.
- [44] HUA X, XIA H L, LONG Y T. A tiny pore-confined solid-liquid interface for *in-situ* ToF-SIMS electrochemistry of nitrobenzoic acid[J]. Electrochimica Acta, 2022, 431: 141 085.
- [45] HUA X, XIA H L, YING Y L, LONG Y T. Proton-coupled electron transfer of coenzyme Q in unbuffered solution by pore confined *in situ* liquid ToF-SIMS[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, 169: 026 525.
- [46] ZHANG Y, JIN J, XUE Y, ZHAO Y, LUO Q, MAO L, WANG F. Molecular unravelling of the mechanism of overpotential change at the carbon nanotubes-modified gold electrode surface[J]. Chemical Communications, 2023, 59: 8 412-8 415.
- [47] ZHANG Y, SU M, YU X, ZHOU Y, WANG J, CAO R, XU W, WANG C, BAER D R, BORODIN O, XU K, WANG Y, WANG X L, XU Z, WANG F, ZHU Z. Investigation of ion-solvent interactions in nonaqueous electrolytes using *in situ* liquid SIMS[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90: 3 341-3 348.
- [48] ZHANG Y, XING Z, FAN B, NI Z, WANG F, HU X, CHEN Y. Uncovering aging chemistry of perovskite precursor solutions and anti-aging mechanism of additives[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202215799.
- [49] XING Z, MENG X, LI D, ZHANG Y, FAN B, HUANG Z, WANG F, HU X, HU T, CHEN Y. Modulation of colloidal assembly behavior

- enables printable low-dimensional perovskite photovoltaics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(24): e202303177.
- [50] YANG L, ZHU Z, YU X Y, THEVUTHASAN S, COWIN J P. Performance of a microfluidic device for *in situ* ToF-SIMS analysis of selected organic molecules at aqueous surfaces[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5: 2 515-2 522.
- [51] HUA X, YU X Y, WANG Z, YANG L, LIU B, ZHU Z, TUCKER A E, CHRISLER W B, HILL E A, THEVUTHASAN T, LIN Y, LIU S, MARSHALL M J. *In situ* molecular imaging of a hydrated biofilm in a microfluidic reactor by ToF-SIMS [J]. *Analyst*, 2014, 139: 1 609-1 613.
- [52] YANG L, ZHU Z, YU X Y, RODEK E, SARAF L, THEVUTHASAN T, COWIN J P. *In situ* SEM and ToF-SIMS analysis of IgG conjugated gold nanoparticles at aqueous surfaces [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2014, 46(4): 224-228.
- [53] ZHOU Y, YAO J, DING Y, YU J, HUA X, EVANS J E, YU X, LAO D B, HELDEBRANT D J, NUNE S K, CAO B, BOWDEN M E, YU X Y, WANG X L, ZHU Z. Improving the molecular ion signal intensity for *in situ* liquid SIMS analysis[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2016, 27: 2 006-2 013.
- [54] YU X, YU J, ZHOU Y, ZHANG Y, WANG J, EVANS J E, YU X Y, WANG X L, ZHU Z. An investigation of the beam damage effect on *in situ* liquid secondary ion mass spectrometry analysis[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2017, 31: 2 035-2 042.
- [55] ZHANG Y, ZENG W, HUANG L, LIU W, JIA E, ZHAO Y, WANG F, ZHU Z. *In situ* liquid secondary ion mass spectrometry: a surprisingly soft ionization process for investigation of halide ion hydration[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91: 7 039-7 046.
- [56] WANG Y, SONG D, ZHOU Y, CHENG C, ZHANG Y, PEARCE C I, WANG Z, CLARK S B, ZHU J, ROSSO K M, ZHU Z, ZHANG X. Molecular examination of ion-pair competition in alkaline aluminate solutions using *in situ* liquid SIMS[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93: 1 068-1 075.
- [57] LIU Y Y, ZHANG S Z, YING Y L, XIA H L, HUA X, LONG Y T. Ion-specific effects on hydrogen bond network at a submicropore confined liquid-vacuum interface: an *in situ* liquid ToF-SIMS study[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 4 935-4 941.
- [58] LU C, HU C, RITT C L, HUA X, SUN J, XIA H, LIU Y, LI D W, MA B, ELIMELECH M, QU J. *In situ* characterization of dehydration during ion transport in polymeric nanochannels [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143: 14 242-14 252.
- [59] LU C, HU C, CHEN Z, WANG P, FENG F, HE G, WANG F, ZHANG Y, LIU J Z, ZHANG X, QU J. Dehydration-enhanced ion-pore interactions dominate anion transport and selectivity in nanochannels[J]. *Science Advances*, 2023, 9: eadf8412.
- [60] CHEN Z, HU C, LU C, SUN J, ZHANG Y, WANG F, QU J. Steric hindrance-induced dehydration promotes cation selectivity in *trans*-subnanochannel transport[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(13): 12 629-12 640.
- [61] DOURADO A H B. Electric double layer: the good, the bad, and the beauty[J]. *Electrochem*, 2022, 3: 789-808.
- [62] WU J. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122: 10 821-10 859.
- [63] PHAN N T N, FLETCHER J S, EWING A G. Lipid structural effects of oral administration of methylphenidate in drosophila brain by secondary ion mass spectrometry imaging[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(8): 4 063-4 071.
- [64] PASSARELLI M K, PIRKL A, MOELLERS R, GRINFELD D, KOLLMER F, HAVELUND R, NEWMAN C F, MARSHALL P S, ARLINGHAUS H, ALEXANDER M R, WEST A, HORNING S, NIEHUIS E, MAKAROV A, DOLLERY C T, GILMORE I S. The 3D OrbiSIMS-label-free metabolic imaging with sub-cellular lateral resolution and high mass-resolving power[J]. *Nature Methods*, 2017, 14: 1 175-1 183.