

电解池电化学反应过程的运动衬度X射线成像

鞠晓璐 李可 余福成 许明伟 邓彪 李宾 肖体乔

Move contrast X-ray imaging of electrochemical reaction process in electrolytic cell

Ju Xiao-Lu Li Ke Yu Fu-Cheng Xu Ming-Wei Deng Biao Li Bin Xiao Ti-Qiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 144101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220339

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220339>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展

Recent progress of ion migration in organometal halide perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190853>

固体氧化物燃料电池模式阳极内传输与电化学反应耦合机理

Coupling mechanism of mass transport and electrochemical reaction within patterned anode of solid oxide fuel cell

物理学报. 2020, 69(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191697>

X射线光场成像技术研究

X-ray three-dimensional imaging based on light field imaging technology

物理学报. 2019, 68(2): 024202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181555>

硫离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能

Microstructural and electrochemical properties of sulfur ion implanted nanocrystalline diamond films

物理学报. 2019, 68(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190394>

免分析光栅一次曝光相位衬度成像方法

Method of single exposure phase contrast imaging without analyser grating

物理学报. 2021, 70(2): 028701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201170>

基于迭代重构算法改进晶体衍射分光X射线鬼成像的图像质量研究

Improving quality of crystal diffraction based X-ray ghost imaging through iterative reconstruction algorithm

物理学报. 2022, 71(7): 074201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211978>

电解池电化学反应过程的运动衬度 X 射线成像*

鞠晓璐¹⁾²⁾³⁾ 李可³⁾ 余福成¹⁾²⁾³⁾ 许明伟¹⁾²⁾³⁾邓彪³⁾ 李宾¹⁾²⁾³⁾ 肖体乔^{1)2)3)†}

1) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (上海光源科学中心, 中国科学院上海高等研究院, 上海 201204)

(2022 年 2 月 26 日收到; 2022 年 3 月 29 日收到修改稿)

电化学反应过程中离子迁移、氧化还原反应的原位动态观测对研究电解池和电池充放电性能、离子迁移特性、缺陷产生和预防等具有重要意义. 采用电解池模型研究电化学反应过程以方便实验参数调控, 基于运动衬度 X 射线成像实验研究了其离子迁移和氧化还原反应过程. 结果表明, 同等条件下运动衬度 X 射线成像比传统的时间减影成像的衬噪比高一个量级以上. 基于运动衬度 X 射线成像成功观测到起始阶段电化学反应特性, 发现电化学反应在电解池内所有位置同时发生, 而不是通常理解的电场力作用下离子迁移到阴极、得到电子被还原. 电极投影位置运动衬度信号强于电解液其他位置, 说明电极位置氧化还原反应更密集. 在通电电压低到一个临界值、传统时间减影成像很难观测到离子迁移或原子团聚的时候, 运动衬度成像仍可明确揭示离子迁移(原子团簇运动)轨迹. 因此, 运动衬度 X 射线成像可大幅提升电解质中离子(原子)迁移的观测灵敏度, 在电池、电解池电化学反应特性的原位动态研究中具有重要应用前景.

关键词: 电化学反应, 运动衬度, X 射线成像, 离子迁移**PACS:** 41.60.Ap, 42.30.-d, 42.30.Va, 87.59.-e**DOI:** 10.7498/aps.71.20220339

1 引言

众所周知, 离子迁移在电化学反应、电解反应中起着至关重要的作用^[1-4]. 对于移动信号的记录, 目前最广泛使用的方法是电子显微镜. 原位透射电子显微镜 (TEM) 的分辨率足够高^[5-7], 可以在原子尺度上对导电通道的微观结构与化学成分进行表征^[8,9], 电子探针 (EPMA) 定点轰击法也可以用于观察动态过程和微区内所发生的钠沉积现象^[10], 但是电子束有限的穿透力使它们只适用于切片或者薄样品的过程记录, 而不适用于常规电化学反应的原位观测. 热中子束照射可以对样品进行高穿透

性分析^[11], 但是由于中子光源的通量和成像探测器的限制, 空间分辨率限制在 100 μm ^[12]. 核磁共振 (MRI) 已经被证明研究离子局部结构环境和动力学的有力工具^[9,13,14], 利用同位素标记和锂核磁共振相结合的方法, 成功地分析出了锂离子在复合电解质中的移动轨迹^[15], 但是基于谱学分析的锂核磁共振分析不能可视化地观测整个化学反应过程, 可以满足可视化需求的磁共振成像的空间分辨率也有较大的局限性^[16]. X 射线成像由于其具有高穿透性、高空间分辨率和原位成像的优势, 也已被用于离子迁移的研究^[17]. 利用空间分辨的 X 射线光电子谱 (XPS) 原位地证明了锂离子^[18] 和碘离子的迁移及其反向扩散行为^[19], 也可以利用 X 射

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1600703, 2021YFF0601203) 和国家自然科学基金 (批准号: 81430087) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaotiqiao@zjlab.org.cn

线衍射 (XRD) 对样品进行表征^[20,21], 通过穆斯堡尔谱测量得到的信息进行计算进一步得到离子的迁移率^[22], 但是 XPS 和 XRD 同样基于谱学分析, 无法对离子迁移过程进行原位动态观测. 对于电解池反应, X 射线荧光 (XRF) 由于其具有定性、定量识别元素的能力可以对元素的种类以及含量展开分析^[4,23], 同时揭示其空间分布, 动态 XRF 成像是研究化学反应过程的有力工具. 但对于反应速度较快的电化学反应在几秒到几十秒的时间内就可以完成, 较长的成像时间限制了 X 射线荧光成像在这方面的应用. X 射线荧光成像具有很高的元素成像灵敏度, 但它的空间分辨率和时间分辨率相对较低, 很难用于电化学反应的离子迁移动态成像.

利用基于吸收衬度的 X 射线时间减影成像, 在保证大视场、高空间分辨和快时间分辨成像同时, 可实现电化学反应过程的原位动态观测. 但该方法对离子成像的灵敏度较低, 只适用于离子浓度大的场合. 对于电解质溶液浓度低或电化学反应初期, 溶液中的离子浓度通常较低, 传统吸收成像很难对离子迁移过程进行探测. 为解决传统血管造影术需要的造影剂剂量大、不适合于造影剂敏感患者的问题, 本课题组提出了运动衬度 X 射线成像 (MCXI) 方法^[24], 利用造影剂在血管内迁移的时域频谱信号在实空间的映射实现其追迹成像, 从而大幅提升了 X 射线对元素成像的灵敏度. 即使造影剂浓度下降到常规浓度的十分之一, 仍可实现小鼠微血管的清晰成像^[25]. 此外, 该方法也已成功用于观察无造影剂的植物茎秆微导管内的输水成像^[26], 利用的是水在导管输运过程中产生的微弱 X 射线吸收 (相衬) 信号. 这些结果表明, 运动衬度成像可显著提升复杂背景下微弱信号的成像灵敏度.

通常均匀分散在电解质里的离子或原子很难直接被观测到, 但电场力作用下的离子积聚、还原反应后原子形成的团簇则有可能被观测到. 此外, 电解反应起始阶段, 离子 (原子) 浓度很低, 受电解质复杂背景及探测噪声的影响, 基于吸收衬度的传统 X 射线成像很难观测到电解反应信号. 本论文利用运动衬度 X 射线成像的高灵敏特性, 将其用于电化学反应的实时观测, 开展反应过程中离子迁移和氧化还原反应过程的原位动态研究.

2 成像原理与方法

利用离子迁移的运动特性, 引入运动衬度成像

方法, 提升原位环境、复杂背景下 X 射线成像的信噪比, 进而提高离子迁移成像的灵敏度.

运动衬度 X 射线成像 (MCXI) 是由本课题组针对复杂体系弱信号成像的需求于 2019 年提出并发展起来的^[24]. 该方法的原理是在成分复杂、结构复杂、相对运动复杂体系中, 利用不同运动组分对入射光场的调制随时间演化规律的不同, 将其分离开来分别成像从而消除各组分间的相互干扰、提高感兴趣信号的成像灵敏度.

为记录组分运动的全过程, 实验过程中对视场内研究对象进行持续的图像序列采集, 记录系统各组分在时间维度上的变化, 由于目标组分和干扰组分以及背景噪声对入射 X 射线调制后随时间的演化规律不同, 可以将空间位置 (x, y) 点在 t 时刻的灰度值 $g(x, y, t)$ 在频域中扩展为一系列的正弦信号, 将原始数据由频域展开进行离散傅里叶变换如公式 (1) 所示^[24], 其中 $G(x, y, k)$ 为 $g(x, y, t)$ 的离散傅里叶变换, t_N 为图像序列采集总时长, 相对应的 N 为图像序列的总张数:

$$G(x, y, k) = v(x, y, k) \times \sum_{t=0}^{t_N-1} \left\{ g(x, y, t) \times \cos \left[\frac{2\pi kt}{t_N} + \theta(x, y, k) \right] \right\}, \quad (1)$$

其中

$$v(x, y, k) = \begin{cases} \frac{1}{N}, & k = 0, N/2, \\ \frac{2}{N}, & k \neq 0, N/2, \end{cases}$$

$$\theta(x, y, k) = \begin{cases} 0, & 0 \leq k \leq (N-1)/2, \\ \frac{\pi}{2}, & (N-1)/2 < k < N, \end{cases} \quad (2)$$

$$g(x, y, t) = \frac{1}{N} \sum_{t=0}^{t_N-1} g(x, y, t) + \sum_{k=1}^{k_{(N-1)/2}} \left\{ M(x, y, k) \times \sin \left[\frac{2\pi kt}{N} + \phi(x, y, k) \right] \right\}. \quad (3)$$

原始数据可由频域展开如 (3) 式所示^[24], 其中 $\frac{1}{N} \sum_{t=0}^{t_N-1} g(x, y, t)$ 是 (x, y) 点在整个图像序列采集过程中的灰度值平均值, $M(x, y, k)$ 和 $\phi(x, y, k)$ 分别表示各分量在相应频率下的振幅和相位. 然后在频域中应用带通滤波器对各个信号进行独立解调, 从而区分不同的运动信号.

进一步引入衬噪比 (CNR) 的概念, 以定量评估传统时间减影成像和运动衬度成像对复杂背景下离子迁移过程的原位实时成像的灵敏度, 其定义如下^[27]:

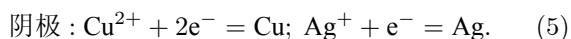
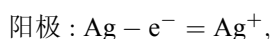
$$\text{CNR} = \frac{|M_{\text{obj}} - M_{\text{bg}}|}{\sqrt{(\sigma_{\text{obj}}^2 + \sigma_{\text{bg}}^2)/2}}, \quad (4)$$

其中, M_{obj} 和 M_{bg} 分别是目标区域和所选背景区域的灰度平均值, σ_{obj} 和 σ_{bg} 分别代表目标区域和背景区域相对应的标准差.

3 实验装置

3.1 电解池与实验光路

实验装置如图 1 所示, 其中图 1(a) 为电解池电解反应示意图, 图 1(b) 为实验装置图, 图 1(c) 为成像光路示意图. 电解池是将电能转化成化学能的一个装置, 主要由外加电源、电解液和电极构成, 通电后使电流通过电解液产生电场力而在阴极和阳极之间产生离子迁移和氧化还原反应, 使得通常情况下活性很差的物质发生氧化还原反应, 得到所需的化工产品或进行电镀以及冶炼活泼金属等. 与电解池对应的电池是将化学能转化为电能, 离子迁移特性也直接影响其充放电性能, 如目前广泛使用的锂离子电池、蓄电池等. 为样品制备的简便和实验条件控制的便利, 本文选用电解池为研究对象研究其离子迁移特性, 建立的方法同样适用于电池. 为此, 设计了专门的电解池模型, 通过调节外接电源的电压和电解液浓度调节迁移离子的数量. 电解池阳极材料是 Ag, 阴极材料是 Cu, 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为电解液, 其中电解液中 Cu^{2+} 质量浓度为 0.6%, 电解池厚度 6.7 mm. 通电后发生电化学反应:



离子扩散迁移过程如图 1(a) 所示, 阳极发生 Ag 的氧化反应、失电子溶解成 Ag^+ , 受电场力作用向阴极移动, 到达阴极后获得电子在阴极发生还原反应、析出 Ag 原子.

实验在上海同步辐射装置的 X 射线成像和生物医学应用线站 BL13W1 上进行. 光束线采用 wiggler 光源, X 射线白光经双晶单色仪单色化^[28], 输出的单色 X 射线光子能量为 25.6 keV, 即 Ag 元

素的 K 吸收边后边缘. 实验光路如图 1(b) 所示, 实验装置如图 1(c) 所示, 其中实验装置图 1(c) 中蓝色箭头所指方向为入射 X 射线方向, 探测器采用 Hamamatsu Orca Flash 4.0 s CMOS 相机, 探测器有效像素尺寸 $6.5 \mu\text{m}$ 、视场 $1.3 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$, 放置在距样品 6.5 cm 处. 图像序列以 100 frames/s 的帧率拍摄, 单张投影像的曝光时间为 10 ms, 实验过程中先开启探测器拍摄, 紧接着接通电解池的稳压电源, 以实现对接电过程初期的完整观测.

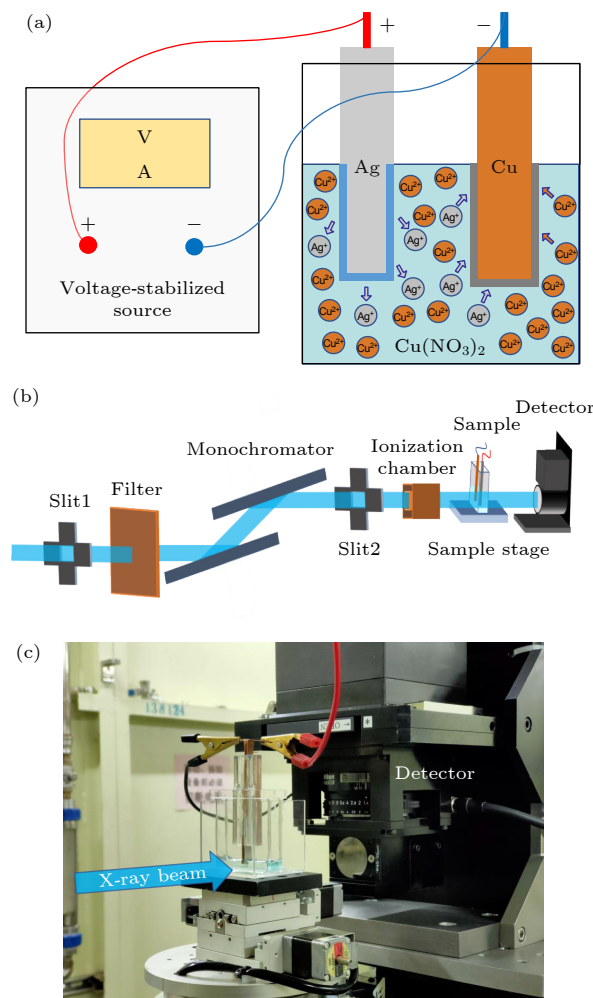


图 1 实验原理和装置 (a) 电解池内离子迁移示意图; (b) 成像光路示意图; (c) 包含电解池和探测器的实验装置照片

Fig. 1. Experimental setup for the electrochemical reaction: (a) Schematic diagram of ion migration; (b) schematic diagram of optical path for X-ray imaging; (c) photo for the experimental equipment including electrolytic cell and X-ray detector.

3.2 X 射线光子能量

采用运动衬度成像可提高离子迁移成像的信

噪比, 进而提升其成像灵敏度. 另一方面, 选择合适的 X 射线光子能量, 使其正好处于感兴趣元素 K 吸收边吸收较强的一侧, 也能提高信号强度, 从而进一步提高离子成像灵敏度. 根据 X 射线与物质的相互作用特性, 当照射原子的 X 射线能量接近该元素 K 壳层的电子结合能时, 易于激发该原子产生电离. 且越接近此值, 激发电离的概率就越大, 元素对 X 射线的线性吸收系数也会相应变小. 但当 X 射线能量高于前面提到的结合能时, 线性吸收系数会突然增大. 也就是说, 元素对 X 射线的吸收在其吸收边附近会有突变, 由于不同元素对于 K 壳层的电子结合能不同, 各元素产生吸收突变的能量也不同, 根据该原理可以利用 K 边减影成像的方法对某种感兴趣的元素进行特定分析^[29,30].

在电解实验中, 通电后主要观察阳极材料在溶液中的迁移轨迹, 对阳极材料 Ag 元素和溶液中的阳离子 Cu 元素在 X 射线能量 25—27 keV 之间的理论线性吸收系数值进行了记录和绘制, 如图 2 所示. 利用元素线性吸收系数突变这一特性, 选用 Ag 元素的 K 吸收边后能量 25.6 keV 作为 X 射线光子能量, 以实现显著的对比度增强效果, 更好地观察 Ag 元素的分布及迁移轨迹. 在 X 射线能量为 25.6 keV 时, Cu 元素对 X 射线的线性衰减系数为 $0.0149 \mu\text{m}^{-1}$, 对应的 Ag 元素线性衰减系数为 $0.0568 \mu\text{m}^{-1}$, 分别如图 2 中红色和黄色圈内所对应数值, Ag 元素的线性吸收系数是 Cu 元素的 3.8 倍左右. 这就意味着, 选取该能量值的成像 X 射线可显著提高 Ag^+ 的衬度, 从而提升其迁移成像的灵敏度.

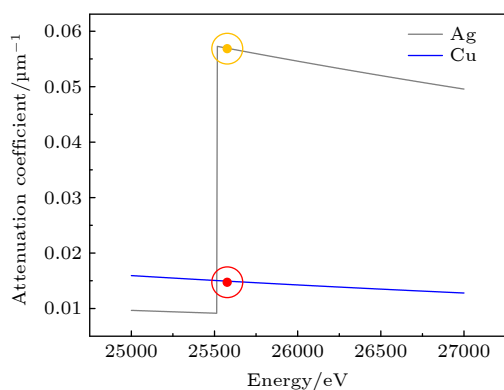


图 2 Ag 元素和 Cu 元素在 25—27 keV 能量下的线性吸收系数

Fig. 2. Linear absorption coefficients of Ag and Cu elements at the energy range of 25–27 keV.

4 实验结果和讨论

为实现运动衬度成像和传统的时间减影成像结果的对比, 首先选用较高的稳压电源电压, 以保证时间减影成像有足够高的衬度. 实验中电解池的稳压电源电压设定为 0.7 V, 先通光并开启探测器记录, 之后紧接着接通电源, 持续记录电解池内部电化学反应中的离子迁移过程, 每帧图片的曝光时长 10 ms. 实验结果如图 3 所示, 分别给出了常规时间减影成像和运动衬度成像的关键帧分析. 作为参考, 离子迁移全过程的时间减影成像和运动衬度成像视频, 在补充材料视频 S1 中给出.

图 3 给出了 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12 s 时间节点的离子在电解液内的分布状态, 总体上看运动衬度成像与传统的时间减影成像的结果基本一致, 只是运动衬度成像具有更高的信噪比. 稳压电源开启后, 电解池电压是逐步上升的, 在电压上升至设定值之前, 由于离子浓度低, 时间减影成像很难观察到离子迁移的轨迹. 如图 3(a) 所示, 1—3 s 几乎分辨不出离子迁移的迹象, 说明此时电化学反应还未大规模展开. 4 s 以后可以观察到明显的离子迁移轨迹, 说明此时稳压电源电压已升至设定值、阳极 Ag 原子发生电化学反应大量转化为 Ag^+ 进入溶液中, 在电场力的作用下向阴极方向移动. 由于尖端放电效应, 阳极的氧化反应主要集中在其末端. 此外, 从图 3(a) 可以看出, Ag^+ 迁移的方向为阴极的末端, 而非距离阳极距离更近的阴极侧壁, 说明电解液内阴离子迁移的方向也是主要从阴极末端指向阳极末端的.

运动衬度成像的结果也相应给出, 如图 3(b) 所示. 在 1 s 的时间节点, 未能观察到明显的离子迁移轨迹, 但能观察到阳极和阴极区域衬度较高, 说明接通电源后在阳极的氧化反应和阴极的还原反应已经开始. 同时, 在电解池的底部, 也能观察到衬度相对其他区域较高的现象, 而且从 1—3 s 衬度随时间逐步增强. 推测应该是发生电化学反应后, 离子被还原为原子并出现团聚、受重力影响向底部运动, 从而提供了足够强的运动衬度信号. 在 2 s 时间点, 运动衬度图像可以观察到阳极末端离子大量聚集的现象, 说明这个时间节点阳极的氧化反应开始增强. 对比图 3(a) 的吸收衬度像, 该效应也可勉强分辨, 说明运动衬度成像具有更高的灵敏度. 3 s 以后的运动衬度图像与吸收衬度图像揭示的

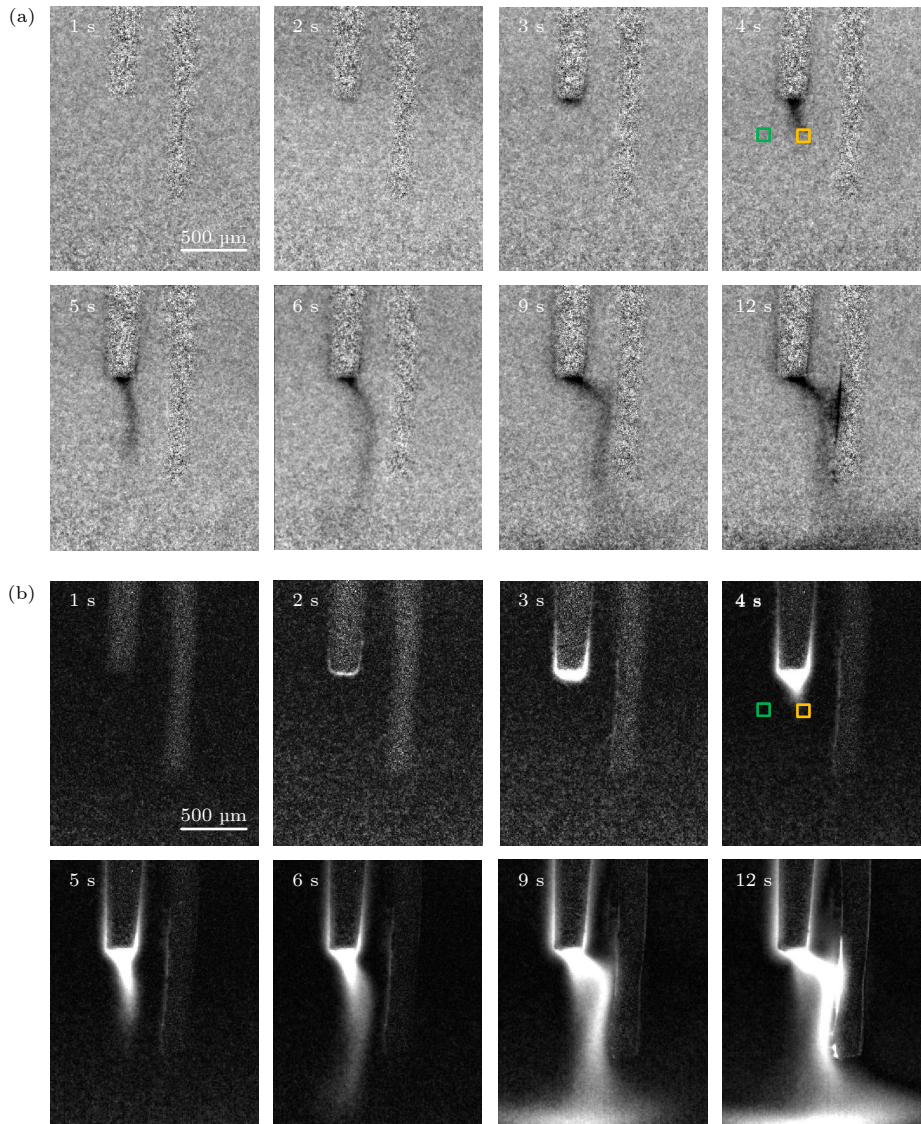


图 3 电解池 0.7 V 电压通电后化学反应过程动态成像 (a) 传统时间减影成像 1—12 s 关键帧; (b) 对应的运动衬度成像关键帧

Fig. 3. Dynamic X-ray imaging of electrochemical reaction after electrolytic cell is powered on at a voltage of 0.7 V: (a) Keyframes of traditional temporal subtraction imaging at the time period of 1–12 s; (b) the corresponding keyframes of move contrast imaging.

离子迁移轨迹一致, 说明运动衬度图像信号的正确性. 比较图 3(a) 和图 3(b), 很明显运动衬度对离子迁移轨迹的成像具有更高的信噪比. 观察图 3(b) 中的阴极区域, 在 3 s 时间点阴极靠近阳极一侧开始出现边沿包络衬度增强现象, 说明此时在阴极开始了 Ag^+ 还原后聚集, 这也应该就是通常的电镀现象. 到 6 s 时, 远离阳极的一侧也出现了阴极边沿衬度增强的现象, 到 9 s 时边沿包络清晰, 12 s 时衬度更高. 然而, 这一阴极边沿包络衬度增强现象并未在图 3(a) 中的吸收衬度像中观察到, 只是在第 12 s 靠近阳极一侧的局部观察到 Ag 聚集. 这也从另外一个角度说明, 运动衬度相对于传统的吸收

衬度对离子积聚成像具有更高的灵敏度. 为定量评估运动衬度成像衬度和信噪比的提升, 引入衬噪比这一参数. 选择第 4 秒橙色区域比对, 相对应的选择信号比较稳定的绿色方框区域为背景区域, 所选区域大小均为 $10 \text{ pixels} \times 10 \text{ pixels}$. 在传统吸收衬度像中感兴趣区域的衬噪比为 0.45, 对应的运动衬度图像的衬噪比为 1.58. 这就意味这, 在该区域运动衬度成像可将衬噪比提高 3.5 倍.

为进一步考察运动衬度成像的灵敏度, 选取电解池接通电源 1 s 内的图像, 看是否能观察到离子聚集现象发生. 由图 3(a) 可以看出, 此时吸收衬度像未能观察到任何离子聚集导致的衬度变化. 图 4

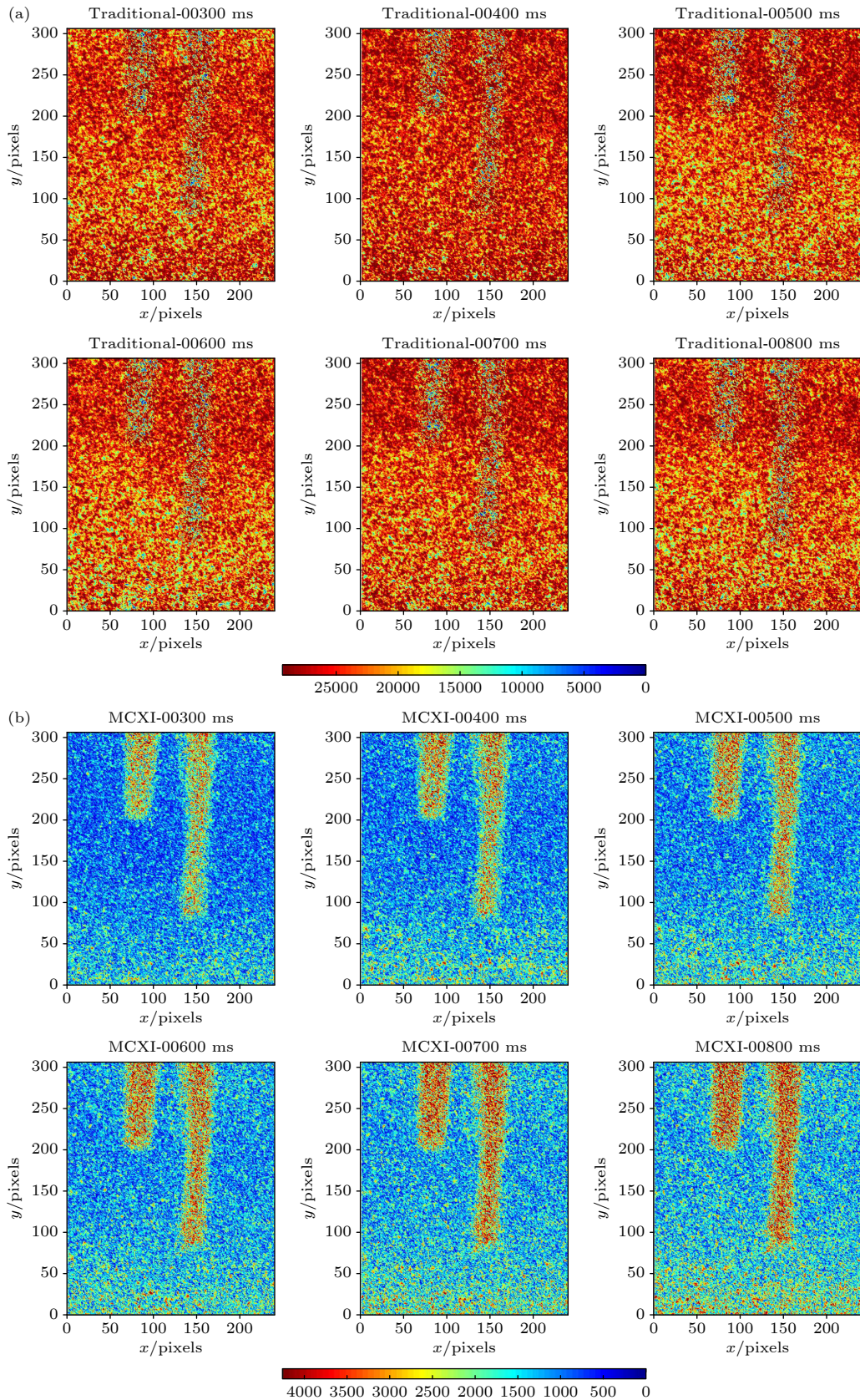


图 4 电解池 0.7 V 电压通电初期 800 ms 内的电化学反应 (a) 时间减影成像关键帧; (b) 运动衬度成像关键帧

Fig. 4. The initial stage of electrochemical reaction in the electrolytic cell with the voltage of power supply set to 0.7 V: (a) Key-frames of 300, 400, 500, 600, 700, 800 ms respectively obtained with temporal subtraction X-ray imaging; (b) the correspondent key-frames of move contrast X-ray imaging.

给出了传统时间减影和运动衬度成像方法在 0.7 V 电压通电初期 800 ms 内的关键帧分析. 由于图像灰度差异很小, 为提高信号显示的对比度、使结果更加直观, 图像采用伪彩色显示, 以红色表示离子聚集、迁移或者原子团聚, 且以各自成像方法结果 12 s 时灰度平均值为伪彩色阈值范围最大值, 蓝色表示离子聚集或原子团聚少. 其中对于时间减影图像, 在伪彩色处理之前对其进行了反色处理, 以保证两种方法伪彩色图的可对比性. 显然, 图 4(a) 所示的 6 帧吸收衬度图像很难辨别出离子聚集或迁移的迹象. 图 4(b) 为相应的 300—800 ms 运动衬度图像, 每帧时间间隔为 100 ms. 为方便对比, 补充材料视频 S2 给出了吸收衬度和运动衬度成像通电前 2.5 s 电化学反应过程的伪彩色视频.

在实验通电最初期, 电压从 0 V 逐步上升, 在这个时间段, 电化学反应也是一个从弱到强的过程. 此时, 阳极 Ag 原子发生氧化反应失去电子变成 Ag^+ , 但尚未大量扩散到溶液中时, 此时电解池内还原的原子应该主要来自电解液内已有的 Cu^{2+} . 电解液内被还原的 Cu 原子由于失去电荷后在溶液里易于发生团聚, 但在选取的 X 射线能量处 Cu 的吸收显著低于 Ag, 吸收信号会很弱, 如果不能有效抑制噪声, 就很难被观察到. 图 4(a) 给出了通电最初期传统吸收衬度成像的结果, 由于感兴趣信号弱、噪声强, 很难辨别出明显的 Cu 原子聚集. 利用运动衬度成像很高的抑制噪声能力, 应该有可能观察到还原的 Cu 原子团簇. 刚开始通电时, 由于 Cu^{2+} 在电解液内均匀分布, 还原反应生成的 Cu 原

子也应该同样是均匀分布的, 很难被观察到. 随后 Cu 原子团聚成原子团簇, 在重力的作用下逐步在电解池底部累计, 由于其吸收信号的增强就有可能被运动衬度成像观测到. 图 4(b) 的运动衬度成像结果验证了上述分析, 随着时间的推移, 电解池底部的运动衬度信号随时间从 300—800 ms 逐步增强. 此外, 阳极和阴极投影位置代表原子团聚的红色信号随时间明显增强. 电解池内运动衬度信号大体上均匀分布, 说明在通电开始时即开始了离子迁移, 电化学反应在电解池内所有位置同时发生. 两个电极投影位置运动衬度信号强于电解液其他位置, 说明电极位置离子迁移及氧化还原反应更密集. 300 ms 时运动衬度信号在电解池内几乎是均匀分布的, 只是在底部信号稍强, 说明此时已经开始出现原子团簇在电解池底部的沉积. 此后, 每隔 100 ms, 都可以观察到明显的团簇沉积增强, 电解池底部尤为明显. 800 ms 时, 在电解液部分和电极投影部位, 运动衬度信号比 300 ms 有显著增强. 很明显, 运动衬度成像的高信噪比特性可实现电化学反应过程中被还原的原子团簇高灵敏度成像.

为进一步考察 X 射线运动衬度成像对电化学反应过程中离子迁移、氧化还原反应成像的灵敏度, 将电解池的电压降低到 0.5 V, 以减少反应过程中参与电化学反应的离子数量. 成像结果如图 5 所示, 分别给出了 3, 9, 15 s 三个时间节点的吸收衬度和运动衬度像. 成像参数与前述实验一致, 探测器帧频 100 frames/s, 曝光 10 ms/frames, X 射线光子能量 25.6 keV. 为考察电化学反应的完

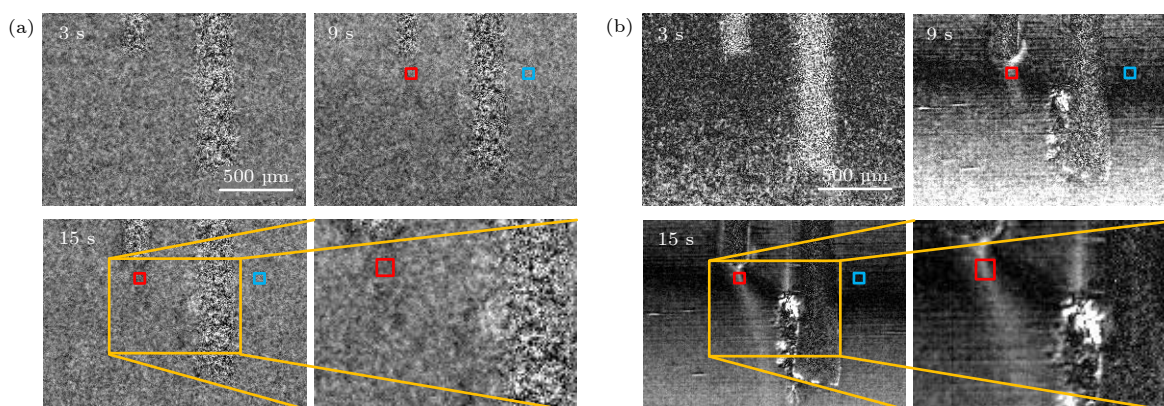


图 5 电解池 0.5 V 电压通电后的电化学反应过程成像 (a) 传统时间减影成像 3, 9, 15 s 关键帧及在 15 s 时的局部区域的放大图; (b) 运动衬度成像关键帧

Fig. 5. X-ray imaging of electrochemical reaction after electrolytic cell is switched on at a voltage of 0.5 V: (a) Keyframes of 3, 9, 15 s respectively obtained with traditional temporal subtraction imaging supplied with a magnified view of the selected area at 15 s; (b) the corresponding keyframes of move contrast imaging.

整过程, 补充材料视频 S3 给出了通电 0.5 V 后的吸收衬度和运动衬度成像视频.

根据电解过程中的电化学反应原理, 通电后左侧阳极材料 Ag 发生氧化反应失电子变成 Ag^+ 离子扩散到溶液中, 然后在电场力的作用下向阴极迁移, 到达阴极后获得电子析出 Ag 原子. Ag^+ 离子的高浓度聚集或 Ag 原子凝聚成团簇都会形成 X 射线吸收衬度, 但由于电解池通电电压低, 吸收信号很难被传统的时间减影成像呈现. 如图 5(a) 所示, 即便通电 15 s 后, 常规时间减影成像仍不能分辨出离子迁移的轨迹. 图 5(b) 给出了通电 3, 9, 15 s 的运动衬度图像, 为方便观察, 15 s 的图像 Ag^+ 离子迁移轨迹部分还做了局部放大. 很明显, 运动衬度图像在第 9 s 时即可在靠近阳极区域获得离子迁移的轨迹. 从图 5(b) 可以看出, 第 15 s 时, 离子迁移轨迹已从阳极贯穿到阴极. 这说明, 此时的电化学反应应该主要是 Ag 在阳极被氧化、在电场的作用下迁移到阴极被还原. 尽管由于电解池通电电压低、参与反应的 Ag^+ 离子数量少, 传统的时间减影成像无法对其轨迹成像, 但运动衬度成像由于大幅消除了噪声的影响, 仍然观察到明确的离子迁移轨迹. 因此, 可以认为 X 射线运动衬度成像方法相比传统的时间减影成像具有明显的优势, 有可能成为电化学反应离子迁移轨迹的高灵敏度、原位、动态成像手段.

为定量评估两种成像方法衬度分辨能力的差异, 对通电后 9 s 和 15 s 的单帧图像中感兴趣的区域进行了衬噪比分析和比较. 进行衬噪比分析的目标区域均选在离子迁移的轨迹范围内, 在图 5(a), (b) 中均以红色框标出, 其位置随时间有一定变化. 与前述分析类似, 选择信号比较稳定的蓝色方框为背景区域, 所选区域大小均为 $10 \text{ pixels} \times 10 \text{ pixels}$, 对黄色框内部分进行了 1:2 放大. 通电 9 s 时, 传统时间减影成像单帧图像感兴趣区域的衬噪比为 0.245, 同一区域运动衬度成像对应的衬噪比为 2.150, 为传统基于吸收衬度的时间减影成像的 8.8 倍; 通电 15 s 时, 相比于时间减影成像感兴趣区域 0.617 的衬噪比, 运动衬度成像的结果达到 7.403, 为吸收衬度成像的 12 倍. 这意味着, 运动衬度成像可将电解反应离子迁移成像的灵敏度提高 1 个量级以上. 因此, 在通电电压低到一个临界值、传统时间减影成像很难观测到离子迁移或原子团聚的时候, 运动衬度成像可显著提升电化学反应中的离子

迁移 (原子团簇运动) 的成像衬度, 从而实现对其高灵敏度、高衬度成像.

5 结 论

对电池、电解池内部电化学反应中离子迁移、氧化还原反应的原位动态观测, 对研究其充放电效率、离子迁移特性、缺陷产生和发展、使用寿命等都具有重要意义, X 射线成像的高穿透性和高分辨率使其在电化学反应原位研究方面比其他方法具有无可比拟的优越性. 为方便实验参数的控制, 采用稳压电源、电极、电解液组成的电解池模型研究电化学反应中的离子迁移特性和还原反应过程. 引入运动衬度 X 射线成像方法以提高离子迁移成像的灵敏度, 同时给出传统的时间减影成像作为对比. 调节电解池电压以控制离子迁移和电化学反应的速率, 参数选择主要依据是两个工作模式, 一是高电压模式, 此时离子浓度较高, 时间减影成像和运动衬度成像均可观察到离子迁移; 二是低电压模式, 电压调到足够低使得传统成像无法观察到离子迁移信号. 由于电解池的电化学反应速度较快, 探测器曝光时间设为 10 ms、帧率 100 frames/s. 实验在第 3 代同步辐射装置——上海光源进行, 以保证快速成像所需的高通量密度.

高电压模式的实验结果表明, 电解池通电 3 s 后基于吸收衬度的时间减影成像可以观察到离子迁移随时间逐步增强的过程, 相应的运动衬度成像结果与传统吸收衬度成像相符. 该实验结果表明, 在离子浓度较大时, 运动衬度成像得到的结果与传统成像方法一致. 电解池通电后其电压是由小到大逐步上升至设定值的, 高电压模式的通电初期, 离子 (原子) 浓度也是较低的. 实验结果表明, 传统的吸收衬度图像在通电 2 s 以前, 很难观察到有效的离子迁移信号. 基于运动衬度成像研究了实验开始后 300—800 ms 以内的电解池电化学反应过程, 结果表明, 从 300 ms 开始即可观察到电解池内发生电化学反应的信号, 之后每隔 100 ms 可以观察到明显的运动衬度信号变化. 作为对比, 这个时间段内, 传统的吸收衬度成像未观察到任何电化学反应的有效信号. 电化学反应最早期的运动衬度成像结果表明, 在通电开始时电解池内部即开始了离子迁移, 且电化学反应也就是离子的还原反应在整个电解液区域同时发生, 而不是通常理解的阳

离子在电场力作用下迁移到阴极、得到电子被还原. 两个电极投影位置运动衬度信号强于电解液其他位置, 说明电极位置氧化还原反应更密集. 当通电电压低到一个临界值、传统时间减影成像很难观测到离子迁移或原子团聚时, 运动衬度成像仍可明确揭示离子迁移(原子团簇运动)轨迹, 表明低电压模式下的实验结果进一步验证了运动衬度成像的高灵敏度. 图像衬噪比的定量分析结果表明, 运动衬度 X 射线成像相比传统的时间减影成像高一个量级以上. 因此, 运动衬度 X 射线成像可大幅提升对电解质内部离子(原子)迁移观测的灵敏度, 在电池、电解池等电化学反应特性的原位动态研究中具有重要应用前景.

感谢上海光源 BL13W 线站张海鹏、付亚楠、郭瀚、陶芬、谢红兰和杜国浩等在实验装置搭建和数据处理方面给予的讨论和帮助.

参考文献

- [1] Kang B, Ceder G 2009 *Nature* **458** 190
- [2] Okubo M, Mizuno Y, Yamada H, Kim J, Hosono E, Zhou H S, Kudo T, Honma I 2010 *ACS Nano* **4** 741
- [3] Ellis B, Perry L K, Ryan D H, Nazar L F 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 11416
- [4] Zhao W Y, Sakurai K 2019 *J. Synchrotron. Radiat.* **26** 230
- [5] Chen S L, Zhang Y, Zhao J J, Mi Z, Zhang J M, Cao J, Feng J C, Zhang G L, Qi J L, Li J Y, Gao P 2020 *Sci. Bull.* **65** 1643
- [6] Chen S L, Gao P 2019 *Physics* **48** 168 (in Chinese) [陈树林, 高鹏 2019 物理 **48** 168]
- [7] Liu X X, Guo H X, Xu T, Yin K B, Sun L T 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 086701 (in Chinese) [刘玄玄, 国洪轩, 徐涛, 尹奎波, 孙立涛 2021 物理学报 **70** 086701]
- [8] Yang Y C, Gao P, Gaba S, Chang T, Pan X, Lu W 2012 *Nat. Commun.* **3** 732
- [9] Lu J Y, Ke C Z, Gong Z L, Li D P, Ci L J, Zhang L, Zhang Q B 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 198102 (in Chinese) [陆敬予, 柯承志, 龚正良, 李德平, 慈立杰, 张力, 张桥保 2021 物理学报 **70** 198102]
- [10] Guo Z K, Li X T 1983 *Acta Phys. Sin.* **32** 406 (in Chinese) [郭祝崑, 李香庭 1983 物理学报 **32** 406]
- [11] Yang T H, Bao Z Y 1984 *Acta Phys. Sin.* **33** 1149 (in Chinese) [杨同华, 包宗渝 1984 物理学报 **33** 1149]
- [12] Warren J M, Billieux H Z, Kang M, Voisin S 2013 *Plant Soil* **366** 683
- [13] Illott A J, Trease N M, Grey C P, Jerschow A 2014 *Nat. Commun.* **5** 4536
- [14] Zhou L, Leskes M, Liu T, Grey C P 2015 *Angew. Chem. Int. Edit.* **54** 14782
- [15] Zheng J, Tang M X, Hu Y-Y 2016 *Angew Chem. Int. Edit.* **55** 12538
- [16] Takanashi T, Kawamura H 2019 *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering 2018* Prague, Czech Republic, June 3-8, 2018 p35
- [17] An H W, Mo S K, Li M L, Wang J J 2022 *Energy Storage Science and Technology* **11** 834 (in Chinese) [安汉文, 莫生凯, 李梦璐, 王家钧 2022 储能科学与技术 **11** 834]
- [18] Zhou Y F, Yang M Z, She F Q, Gong L, Zhang X Q, Chen J, Song S Q, Xie F Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 178801 (in Chinese) [周逸凡, 杨慕紫, 余峰权, 龚力, 张晓琪, 陈建, 宋树芹, 谢方艳 2021 物理学报 **70** 178801]
- [19] Cheng L, Tscheuschner S, Paulus F, Hopkinson P E, Kieling J, Khler A, Vaynzof Y, Huettner S 2016 *Adv. Mater.* **28** 2446
- [20] Wang J F, Lin D X, Yuan Y B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158801 (in Chinese) [王继飞, 林东旭, 袁永波 2019 物理学报 **68** 158801]
- [21] Guo C, Cai X W, Luo W H, Huang Z G, Feng Q R, Gan Z Z 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 197401 (in Chinese) [果辰, 蔡欣炜, 罗文浩, 黄子耕, 冯庆荣, 甘子钊 2021 物理学报 **70** 197401]
- [22] Wang L, Wang H B, Wang T, Li F S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6515 (in Chinese) [王丽, 王海波, 王涛, 李发伸 2006 物理学报 **55** 6515]
- [23] Zhao W Y, Sakurai K 2017 *ACS Omega* **2** 4363
- [24] Wang F X 2019 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Shanghai Institute of Applied Physics, University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [王飞翔 2019 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学 (中国科学院上海应用物理研究所))]
- [25] Wang F X, Zhou P T, Li K, Mamtilahun M, Tang Y H, Du G H, Deng B, Xie H L, Yang G Y, Xiao T Q 2020 *IUCrJ* **7** 1
- [26] Li K 2021 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Shanghai Institute of Applied Physics, University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [李可 2021 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学 (中国科学院上海应用物理研究所))]
- [27] Song X M, Pogue B W, Jiang S D, Doyley M M, Dehghani H, Tosteson T D, Paulsen K D 2004 *Appl. Optics* **43** 1053
- [28] Xie H L, Deng B, Du G H, Fu Y N, Guo H, Xue Y L, Peng G Y, Tao F, Zhang L, Xiao T Q 2020 *Nucl. Sci. Tech.* **31** 102
- [29] Guo R Y, Ma H J, Xue Y L, Xie H L, Deng B, Du G H, Wang M, Xiao T Q 2010 *Acta Optica Sin.* **30** 2898 (in Chinese) [郭荣怡, 马红娟, 薛艳玲, 谢红兰, 邓彪, 杜国浩, 王敏, 肖体乔 2010 光学学报 **30** 2898]
- [30] Ju X L, Deng B, Li K, Yu F C, Zhang H P, Xu M W, Du G H, Xie H L, Li B, Xiao T Q 2022 *Nucl. Sci. Tech.* **33** 1

Move contrast X-ray imaging of electrochemical reaction process in electrolytic cell*

Ju Xiao-Lu¹⁾²⁾³⁾ Li Ke³⁾ Yu Fu-Cheng¹⁾²⁾³⁾ Xu Ming-Wei¹⁾²⁾³⁾
Deng Biao³⁾ Li Bin¹⁾²⁾³⁾ Xiao Ti-Qiao¹⁾²⁾³⁾†

1) (*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Advanced Research Institute,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China*)

(Received 26 February 2022; revised manuscript received 29 March 2022)

Abstract

The *in-situ* dynamic observation of ion migration and redox reactions during electrochemical reactions is critical for the understanding of the charging and discharging performance, ion migration characteristics, causes and preventives of defects in cells and electrolytic cells. For the convenience of parameter tuning, an electrolytic cell is adopted to investigate the electrochemical reaction. The processes of ion migration and redox reaction are investigated based on move contrast X-ray imaging. The experimental results demonstrate that the contrast-to-noise ratio of move contrast X-ray imaging is one order higher than that of the conventional temporal subtraction imaging. The initial status of the electrochemical reaction is successfully revealed by move contrast X-ray imaging. The images show that at the very beginning of the reaction, the signals of move contrast distribute almost evenly in the electrolytic cell, which implicates that the ion migration is initiated as soon as the cell is switched on and redox reaction occurs simultaneously all over the cell, other than the fact that ions are driven by electric field, approach to the cathode and then are reduced through electron gain. The signals of move contrast imaging are obviously stronger at positions inside the shadow of the electrodes than elsewhere. This means that the redox processes react densely at the electrodes. When the electrical voltage is adjusted to a critical value and the conventional methods are hard to observe ion migration or atom accumulation, the move contrast X-ray imaging can still disclose evidently the trace of ion migration or movement of atom clusters. Therefore, the move contrast X-ray imaging can improve significantly the sensitivity of observation to the trace of ions or atoms in the electrolyte and has great potentials in *in-situ* investigating the characteristics of electrochemical reactions.

Keywords: electrochemical reactions, move contrast, X-ray imaging, ion migration

PACS: 41.60.Ap, 42.30.-d, 42.30.Va, 87.59.-e

DOI: 10.7498/aps.71.20220339

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2021YFA1600703, 2021YFF0601203) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 81430087).

† Corresponding author. E-mail: xiaotiqiao@zjlab.org.cn