

ОБЗОРЫ  
ИНЖЕНЕРНАЯ ФИЗИКА**Сканирующая электрохимическая микроскопия для исследования накопителей энергии: принципы, оборудование, применение**Д. В. Колесов,<sup>1,а</sup> П. В. Горелкин,<sup>2</sup> А. О. Преловская,<sup>1,2</sup> А. С. Ерофеев<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Московский политехнический университет, 107023, г. Москва, ул. Большая Семёновская, 38<sup>2</sup> НИТУ МИСиС, 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1

Поступила в редакцию 25.10.2022, после доработки 28.10.2022, принята к публикации 31.10.2022.

Сканирующая электрохимическая микроскопия (СЭХМ), позволяющая получать одновременно топографию и информацию о локальных электрических свойствах поверхности, является разновидностью техник зондовой микроскопии. Благодаря обилию разработанных техник СЭХМ позволяет решать широкий круг задач по исследованию электроактивных свойств материалов. Особый интерес СЭХМ представляет для исследований в области накопителей энергии и, в частности, литий-ионных батарей (ЛИБ). Недавние успехи в исследовании аккумуляторов показали, что электрохимические свойства, демонстрируемые материалами на макроуровне, существенно различаются на микроуровне. Благодаря высокому пространственному разрешению методы СЭХМ дают уникальную информацию о процессах, протекающих в ЛИБ на микро- и наномасштабе. Данный обзор является введением в обширную область СЭХМ и сконцентрирован на основных принципах работы и примерах использования для исследования накопителей энергии.

**Ключевые слова:** сканирующая электрохимическая микроскопия, литий-ионные батареи.

УДК: 53.086. PACS: 07.79.-v.

**ВВЕДЕНИЕ**

Сканирующая электрохимическая микроскопия (СЭХМ) была впервые представлена в 1989 г. научными группами под руководством Барда [1] и Энгстрема [2]. С момента её изобретения появилось большое разнообразие техник и конкретных реализаций метода [3]. В общем случае сканирующий электрохимический микроскоп представляет из себя разновидность зондового микроскопа, в котором с помощью микроразмерного электрода происходит сканирование поверхности с одновременной записью токового сигнала. Величина и характер токового сигнала зависит как от топографии поверхности, так и от её электрохимической активности. Благодаря микроскопическим размерам электрода поверхность может быть исследована с высоким пространственным и временным разрешением. Однако электрохимические сигналы обычно чувствительны к характеристикам взаимодействия наконечника с подложкой, таким как рабочее расстояние. В большинстве случаев часто применяется подход с постоянной высотой, что значительно помогает в совмещении собранной топографической и электрохимической информации [4]. Кроме того, для классической СЭХМ остается проблема получения изображений с субмикронным пространственным разрешением, поскольку электроды часто имеют характерные размеры в микрометровом масштабе, что ограничивает пространственное разрешение.

Сканирующая электрохимическая микроскопия нашла применения в большом количестве областей от исследования коррозии и накопителей энергии до биологии и модификации поверхности. Целью данного обзора является описание основных принципов

работы и построения микроскопов СЭХМ, включая самые современные разновидности. Далее будут приведены примеры использования сканирующей электрохимической микроскопии для исследования накопителей энергии.

**1. РЕЖИМЫ РАБОТЫ**

Как отмечалось выше, существует несколько разновидностей режимов работы сканирующего электрохимического микроскопа: режим обратной связи, режим генерации/сбора, режим окислительно-восстановительной конкуренции и другие. Для дальнейшего рассмотрения их деталей введём понятие окислительно-восстановительного медиатора — ОВМ (электроактивного вещества). ОВМ являются химическими веществами, обладающими электрохимической активностью и служащими источниками донорных или акцепторных электронов в электрохимических реакциях.

**1.1. Режим обратной связи**

Данный режим является исторически одним из первых [1] и широко распространённых режимов СЭХМ. В данном режиме ОВМ в растворе окисляется на кончике зонда. Возникающий при этом по закону Фарадея ток записывается микроскопом. Когда зонд находится на достаточном удалении от поверхности образца (более 10 радиусов зонда), регистрируемый ток является постоянным и определяется пределом диффузии (рис. 1, а). При приближении зонда к инертной поверхности, диффузия молекул ОВМ к острию зонда снижается, что ведёт к падению тока (отрицательная обратная связь). Если же зонд приближается к проводящей поверхности, то диффузия ОВМ также снижается. Однако наличие проводящей подложки способствует восстановлению

<sup>а</sup> E-mail: dmitry.v.kolesov@gmail.com

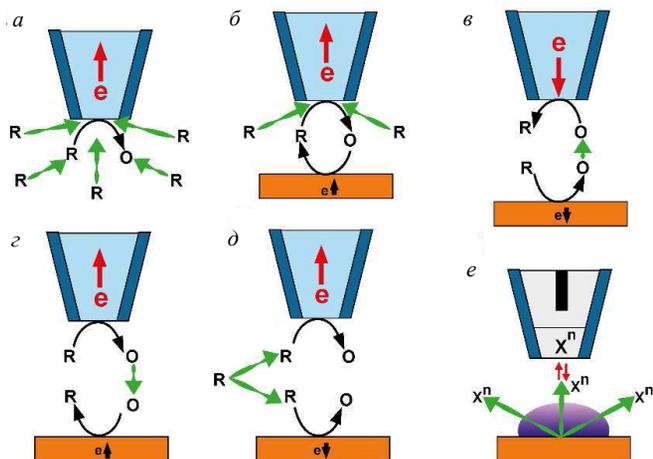


Рис. 1. Схематическое изображение различных режимов работа СЭХМ. На схемах: R — восстановленная форма ОВМ, O — окисленная форма ОВМ,  $X^n$  — искомый ион в потенциометрическом режиме

продуктов окисления ОВМ и повышению локальной концентрации ОВМ, что ведёт к возрастанию тока (положительная обратная связь) (рис. 1, б).

Измерения в режиме обратной связи проводятся путём снятия кривых подвода зонда к образцу. Реальные кривые подвода представляют собой промежуточный вариант между положительной и отрицательной обратной связью из-за ограничений диффузии. Сигнал тока, записанный в процессе подвода, аппроксимируется аналитическими уравнениями [5].

### 1.2. Режим генерации/сбора

Ещё один важный и распространённый режим СЭХМ [2]. Данный режим может быть далее разделён на подвиды: генерация на подложке/сбор на зонде (ГП/СЗ) и генерация на зонде/сбор на подложке (ГЗ/СП). В режиме ГП/СЗ электроактивные частицы генерируются на подложке и собираются на зонде, находящемся под потенциалом (рис. 1, в). Обычно размер подложки намного больше размера активной части зонда, поэтому диффузионный слой вблизи подложки намного больше. С учетом этого режим ГП/СЗ часто применяется для измерения концентрационных профилей или химического потока от подложки. Для получения данной информации ток измеряется как на зонде, так и на подложке.

В режиме ГЗ/СП генерация наоборот происходит на зонде, а сбор на подложке (рис. 1, з). Теоретически ток, собранный на подложке, стремится к нулю сразу после приложения потенциала смещения как к зонду, так и к подложке. Таким образом, генерируемый на зонде медиатор диффундирует к подложке, а ток увеличивается и достигает установившегося состояния в итоге. После достижения устойчивого состояния, эффективность сбора в режиме ГЗ/СП выше по сравнению с режимом ГП/СЗ. Для режима ГЗ/СП существует модифицированная версия, особенно полезная для биологических приложений называемая режим доставки микропипеткой/сбора на подложке [6].

### 1.3. Режим конкуренции

С момента введения Шуманом и коллегами [7] данный режим нашёл свою нишу для измерений

каталитической активности подложки и коррозии, а также в биологических исследованиях. В данном режиме зонд и подложка поддерживаются под определённым потенциалом, чтобы конкурировать за одни и те же активные молекулы в узком зазоре (рис. 1, д). При сканировании на постоянной высоте вблизи подложки восстановительный ток, собранный на зонде, в основном остается постоянным над неактивной областью. Однако, если зонд приближается к активному участку поверхности, где происходит реакция восстановления, ток, собранный на зонде, уменьшается за счёт снижения концентрации активного вещества. Для избежания полного истощения ОВМ в зазоре между зондом и подложкой последняя поддерживается под постоянным восстановительным потенциалом, в то время как на зонд потенциал подаётся импульсами. Данный режим был применён Шуманом [8] для исследования локальной биокаталитической активности комплекса билирубин оксидазы с осмием для биотопливных элементов.

### 1.4. Потенциометрический режим

Все описанные выше режимы являются амперометрическими. В отличие от них в потенциометрическом режиме измеряемым сигналом является потенциал, а не ток [9]. Основными преимуществами данного режима являются высокая селективность, а также возможность измерять неэлектроактивные вещества. В этом режиме измеряется разность потенциалов между ион-селективным электродом (ИСЭ) и электродом сравнения (рис. 1, е). Обычно ИСЭ состоит из электрода, вставленного в стеклянный капилляр, заполненный раствором, содержащим интересующий ион, и ион-селективной мембраной на острие. Разница в химической активности между внутренним и внешним раствором приводит к возникновению контактной разности потенциалов, которая измеряется на внутреннем электроде.

### 1.5. Режим электрохимической ячейки

Достаточно новый режим СЭХМ, использующий в качестве зонда микро- и нанокapилляры [10]. В отличие от предыдущих режимов, зонд не погружается полностью в раствор электролита. Капилляр предварительно заполняется раствором электролита и приближается к поверхности образца до образования жидкостного мениска. Данный мениск действует как локальная электрохимическая ячейка. Положение зонда над поверхностью фиксируется благодаря возникающему ионному току при приложении разности потенциалов между подложкой и электродом сравнения внутри капилляра. После подвода к поверхности и установления заданного ионного тока производятся измерения электрохимических свойств с помощью снятия вольтамперных характеристик или временных зависимостей тока или напряжения.

Существуют и другие режимы работы СЭХМ, например, прямой режим [11], режим переменного тока [12] и другие.

### 1.6. Совмещённые режимы

Текущие ограничения СЭХМ стимулировали разработку множества передовых методов СЭХМ, в которые интегрированы различные методы обратной

связи по положению, чтобы обеспечить фиксированное рабочее расстояние между зондом и подложкой, чтобы на зонде собирались сигналы электрохимических свойств поверхности, в том числе позиционирование по сдвиговой силе [13], позиционирование с использованием сканирующей ион-проводящей микроскопии [14], позиционирование с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и СЭХМ на переменном токе [15].

Считается, что среди нескольких методов СЭХМ с интегрированным АСМ-позиционированием (СЭХ АСМ) более совершенен, потому что АСМ хорошо известна своей возможностью получения изображений с высоким пространственным разрешением и точно контролируемым позиционированием зонда. Интеграция позволяет одновременно получать топографию поверхности с высоким пространственным разрешением и электрохимические изображения в наномасштабе. Первая успешная демонстрация СЭХ АСМ была в 2000 г., в результате одновременно получили топографические и электрохимические изображения трековых поликарбонатных ультрафильтрационных мембран и поверхностей кристаллов тригидрата ферроцианида калия. Впоследствии были достигнуты значительные успехи в области разработки и изготовления комбинированных зондов СЭХ АСМ, а также в различных приложениях для химии, биологии и материаловедения.

## 2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Как любой сканирующий зондовый микроскоп, оборудование для СЭХМ включает в себя систему позиционирования зонда и/или образца, устройство для регистрации полезного сигнала, систему сбора данных и управления, обычно представленную компьютером, и микро- или наноразмерный зонд. Система позиционирования обычно основана на шаговых или двигателях прямого тока для грубого позиционирования и пьезоэлектрических актуаторах для точного перемещения. Высокоточное измерение и контроль тока и потенциала на электроде и подложке обычно осуществляется бипотенциостатом. Реже используется прецизионный усилитель тока с независимым источником напряжения. Различные конструкции зондов для сканирующей электрохимической микроскопии будут рассмотрены ниже.

Зонд является ключевым элементом сканирующего электрохимического микроскопа. От его размеров зависит пространственное и временное разрешение СЭХМ. Поэтому много исследований направлено на разработку и производство микро- и наноразмерных зондов [16, 17]. В литературе можно встретить название «ультрамикроэлектрод», относящееся к электродам размером менее 25 микрометров.

Зонды для СЭХМ представляют собой электроактивное ядро, окруженное изолирующей оболочкой (рис. 2). Важным параметром зонда, определяющим его характеристики, является соотношение размеров проводника и изолятора. В качестве изолятора обычно используется стекло или кварц. В качестве проводящего ядра чаще всего выступают металлы — платина [18], золото [19], серебро [20], ртуть [21]

или углерод [22]. Электрод может и вовсе не иметь проводящего центра, а просвет изолятора может быть заполнен электролитом [23]. Такие электроды называются микро- и нанокapилляры и получили распространение в последнее время. Также в последнее время получили распространение совмещённые техники СЭХМ, например, с атомно-силовой (АСМ-СЭХМ) [24, 25] или сканирующей ион-проводящей микроскопией (СИПМ-СЭХМ) [26]. Это также приводит к необходимости использования комбинированных зондов [27].

Распространёнными техниками изготовления зондов для СЭХМ являются электрохимическое травление [28] и вытягивание капилляров на лазерном пуллере [29]. Электрохимическое травление часто используется для изготовления ультрамикроэлектродов из металлов путём уменьшения размеров микропровода до нескольких нанометров. Лазерное вытягивание позволяет получать микроэлектрод, сразу окружённый изолятором. В стеклянный или кварцевый капилляр предварительно вставляется металлическая проволока. После вытягивания образуется композитный микроэлектрод с размерами от нескольких микрометров до нескольких десятков нанометров. На рисунке приведены различные варианты зондов для СЭХМ.

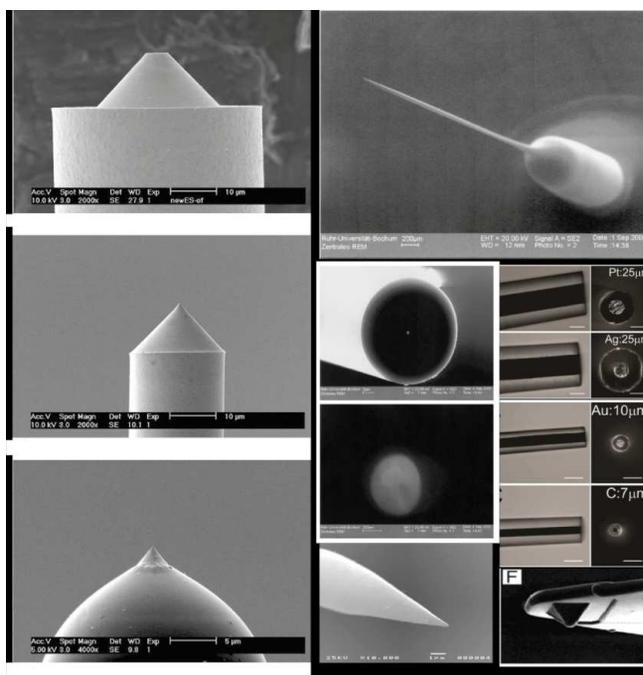


Рис. 2. Микрофотографии зондов для сканирующей электрохимической микроскопии

Для успешного проведения экспериментов по СЭХМ также важным является правильный подбор окислительно-восстановительного медиатора и растворителя. ОВМ может присутствовать в растворе изначально или быть введённым туда дополнительно. Основными требованиями к ОВМ является стабильность в применяемом растворителе и инертность по отношению к материалам подложки и зонда. В зависимости от конкретного эксперимента на медиатор могут накладываться допол-

нительные условия, например, термостабильность, фотостабильность и т.д. Важной также является концентрация медиатора в растворе. Так при исследовании проводящих полимерных плёнок [30] наблюдаемый сигнал тока является комбинацией потока диффузии в растворе и латеральный перенос электронов в образце. Для непосредственного исследования латерального транспорта концентрация ОВМ должна быть снижена.

При выборе подходящей комбинации растворитель–электролит важным критерием является проводимость. Электролит обеспечивает важную задачу поддержания тока между зондом и образцом. Подробный разбор различных вариантов растворителей, электролитов и окислительно–восстановительных медиаторов выходит за рамки данного обзора. Обзор ОВМ использовавшихся в СЭХМ с момента изобретения до 2015 г. представлен в [31].

### 3. ПРИМЕНЕНИЕ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

С момента изобретения сканирующая электрохимическая микроскопия нашла применение в совершенно различных областях. Так СЭХМ активно применяется в биологии для исследований ферментативной активности [32–34], одно- и двухцепочечной ДНК и процессов гибридизации [35–37], живых клеток [38–40], активности белков [41] и изучения бактерий и биоплёнок [42, 43]. Благодаря способности измерения гетерогенного переноса электронов с высоким пространственным разрешением, СЭХМ является незаменимым инструментом в изучении коррозии и методов её предотвращения [44, 45]. В рамках данного обзора более подробно будут рассмотрены применения СЭХМ для исследования накопителей энергии.

Литий–ионные батареи (ЛИБ) используются в разных областях техники от носимой электроники до электромобилей [46]. Интеркаляция и деинтеркаляция ионов лития на поверхности электродов, сопровождающаяся окислительно–восстановительными превращениями, играет центральную роль в эксплуатации литий–ионных батарей. Такахаши и соавторы [47] использовали 50-нм одноканальный электрод в виде полого капилляра, заполненного электролитом LiCl и Ag/AgCl в качестве электрода сравнения. Схема установки приведена на рис. 3. В каждой точке сканирования капилляр подводится к поверхности до образования мениска (hopping mode). Такой подход позволяет измерять электрохимические свойства материала одновременно с топографией. С помощью описанного метода была исследована локальная окислительно–восстановительная активность на поверхность композитных электродов LiFePO<sub>4</sub> и выявлены заметные вариации в скорости реакции в зависимости от наличия и состава частиц LiFePO<sub>4</sub> на поверхности. Также в статье показана возможность измерения потенциала при нулевом токе, демонстрирующего существенную неоднородность в области присутствия LiFePO<sub>4</sub>.

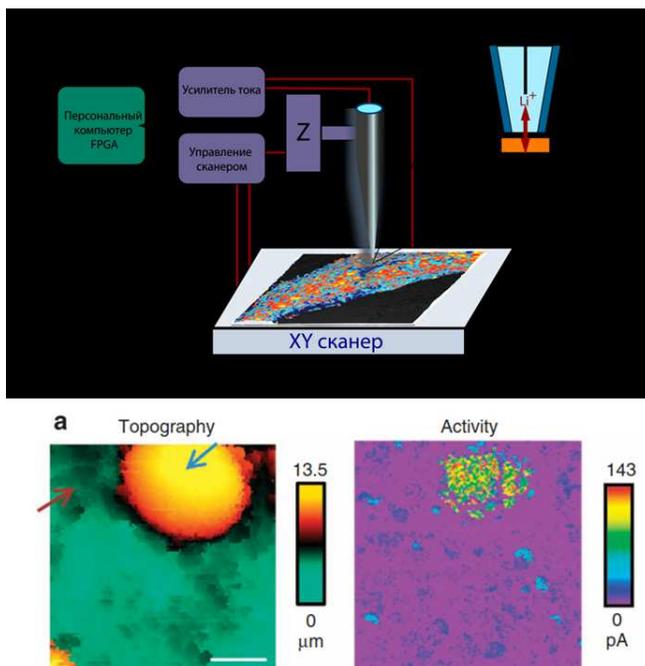


Рис. 3. Схема установки (сверху) и одновременное изображение топографии (слева внизу) и тока (справа внизу). Синей стрелкой отмечена частица ЛФП [47]

В [48] сканирующий электрохимический микроскоп был помещён в перчаточный бокс для проведения исследований в хорошо охарактеризованной атмосфере аргона. В работе изучали кинетические свойства поликристаллических тонкопленочных электродов на основе LiCoO<sub>2</sub> (ЛКО) и Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (ЛТО) и отдельные наночастицы LiFePO<sub>4</sub> (ЛФП). Была показана возможность определения коэффициента диффузии Li путём анализа циклических вольт–амперных характеристик. Было проведено картирование коэффициента диффузии для плёнок ЛТО. Затем были исследованы вторичные наночастицы ЛФП. Благодаря относительно быстрой скорости снятия ВАХ с помощью СЭХМ по сравнению с обычным электрохимическими измерениями, удалось наблюдать ток, связанный с метастабильным состоянием наночастиц ЛФП.

Аналогичным методом были исследованы наночастицы LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — ещё одного перспективного материала для катодов ЛИБ [49]. Данный материал обладает потенциально большой ёмкостью и нетоксичен. Циклические вольтамперные характеристики и кривые заряда/разряда были сняты на уровне отдельных частиц. Колокализованная электронная микроскопия была использована для анализа размеров, морфологии, кристалличности и других морфологических свойств частиц.

СЭХМ в режиме переменного тока была применена для визуализации поверхности электрода в водной ЛИБ [50]. Режим переменного тока — ещё один метод, позволяющий совмещать исследование электрохимических свойств и топографии. Измерения поверхности оксида титана проводились на частоте 100 кГц. Благодаря анализу эквивалентного электрического контура, можно получить значения вещественной и мнимой части импеданса, модули

импеданса и тока, сдвиг фазы. Было показано, что значение вещественной части импеданса лучше всего соответствует топографии образца.

Платиновый микроэлектрод диаметром 25 мкм был использован для исследования литиевого электрода между циклами заряда/разряда непосредственно в лабораторной модели реальной литий-ионной батареи [51]. Возникающие в процессе заряда/разряда литиевые отложения оказались значительно более активными в отношении переноса электронов на медиатор, чем плоские части поверхности.

Межфазный слой твердого электролита (МСТЭ), образующийся на поверхности отрицательного электрода в неводных литий-ионных батареях, представляет собой сложный слой из органических и неорганических соединений лития. Физические и химические свойства МСТЭ играют важную роль в эффективности батареи. В статье [52] исследовали формирование МСТЭ на примере графитовых электродов имитирующих отрицательный электрод ЛИБ. В качестве электрода также был использован наноканал, заполненный электролитом ( $\text{LiPF}_6$ ). Измерения проводили в инертной среде в атмосфере аргона. Было показано, что графит с большим количеством дефектов способствует возникновению более стабильного и пассивирующего МСТЭ, по сравнению с гладкими участками.

Режим обратной связи был использован для изучения формирования МСТЭ на композитных графитовых электродах [53]. В качестве окислительно-восстановительного медиатора был использован 2,5-ди-трет-бутил-1,4-диметоксибензол в 1M  $\text{LiPF}_6$  в этиленкарбонате:диэтилкарбонате (1:1). Для сканирования использовали платиновый ультрамикродатчик диаметром 25 мкм. Формирование МСТЭ приводит к снижению скорости регенерации медиатора. Была показана спонтанная пространственная и временная нестабильность параметров межфазного слоя твердого электролита на поверхности отрицательного графитового электрода (рис. 4). Изменения свойств МСТЭ может быть вызвано изменением объема при зарядке/разрядке, растворением межфазного слоя или процессом образования пузырьков газа. Образование пузырьков наблюдалось в реальном времени.

Недавно комбинация СЭХМ и усиленной наночастицами рамановской спектроскопии была использована для изучения формирования МСТЭ на кремниевых электродах [54]. Кремний является многообещающим материалом в качестве отрицательного электрода ЛИБ благодаря теоретически более высокой емкости по сравнению с графитом. С помощью данного подхода была выявлена динамика образования МСТЭ на кремниевых электродах, которая, как показано, особенно зависит от параметров эксперимента, таких как номер цикла. Рамановская спектроскопия подтверждает важное наблюдение, что МСТЭ, образующийся при циклировании на кремниевых отрицательных электродах, постоянно развивается в сочетании с нестабильностью по отношению к соли  $\text{LiPF}_6$ . Это важное отличие от МСТЭ, сформированных на графитовых электродах,

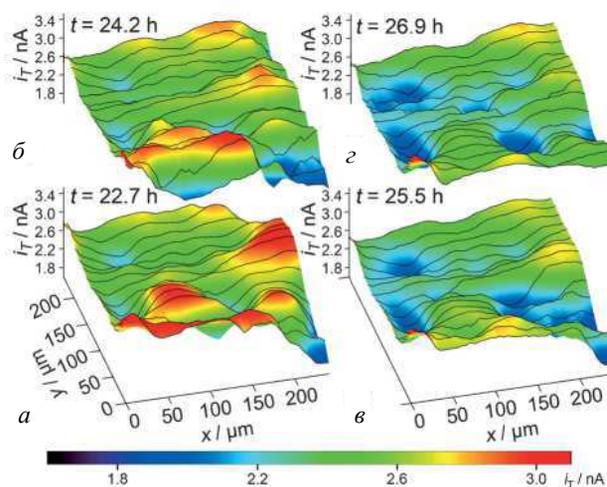


Рис. 4. СЭХМ изображения в режиме обратной связи одного и того же участка графитового электрода спустя различное время после погружения в электролит [53]

в результате чего можно получить МСТЭ с минимальным паразитным потреблением тока после приблизительно двух циклов.

В таблице обобщены данные об исследовании различных аспектов функционирования литий-ионных батарей методами сканирующей электрохимической микроскопии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре были рассмотрены основные принципы работы и построения сканирующих электрохимических микроскопов. Успешность исследований методом СЭХМ складывается из таких факторов, как выбор подходящего раствора электролита и окислительно-восстановительного медиатора, микроэлектрода и режима работы. При правильном подборе указанных факторов СЭХМ может предоставить уникальные сведения о электроактивных свойствах материала с недоступным другим методам пространственным и временным разрешением. Однако медленная скорость получения данных всё ещё остаётся ограничивающим фактором. В обзоре приведены исследования изменения активности и формирования межфазного слоя твердого электролита на электродах литий-ионных батарей в процессе работы и циклов заряда/разряда. При этом стоит отметить, что большинство исследований носят лабораторный характер и картина в реальных накопителях энергии может существенно отличаться.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (постановление Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. N 218, Соглашение N 075-11-2022-022 от 06.04.2022 между ООО «НТ-МДТ» и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации), а также при финансовой поддержке Московского Политехнического Университета в рамках программы грантов им. П. Л. Капицы.

Таблица. Режимы, зонды и материалы, используемые при исследованиях в области литий-ионных батарей методами СЭХМ

	Режим СЭХМ	Объект исследования	Зонд	Ссылка
1	Режим электрохимической ячейки (hopping mode)	Частицы LiFePO <sub>4</sub>	Нанокапилляр, заполненный электролитом	[47]
2	Режим электрохимической ячейки (hopping mode)	Тонкие пленки LiCoO <sub>2</sub> (ЛКО) и Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> и частицы LiFePO <sub>4</sub>	Нанокапилляр, заполненный электролитом	[48]
3	Режим электрохимической ячейки (hopping mode)	Частицы LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Нанокапилляр, заполненный электролитом	[49]
4	Режим переменного тока	Поверхность TiO <sub>2</sub>	Pt микроэлектрод	[50]
5	Режим обратной связи	Литиевая фольга	Pt микроэлектрод	[51]
6	Режим электрохимической ячейки (hopping mode)	МСТЭ на графите	Нанокапилляр, заполненный электролитом	[52]
7	Режим обратной связи	МСТЭ на графите	Pt микроэлектрод	[53]
8	Режим электрохимической ячейки, совмещённый с рамановской спектроскопией	МСТЭ на кремнии	Нанокапилляр, заполненный электролитом	[54]
9	ПГ/ЗС режим	LiCoO <sub>2</sub> электрод	Pt микроэлектрод	[55]
10	Режим конкуренции, совмещённый с АСМ	частицы Li <sub>2</sub> S	Комбинированный зонд для АСМ и СЭХМ на основе Pt электрода	[56]
11	Режим конкуренции	Ионы Li в растворе на Au электроде	Pt/Hg электрод	[57]
12	Режим обратной связи	МСТЭ на электроде из технического углерода SuperP	Pt микроэлектрод	[58]

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bard A.J., Fan F.R.F., Kwak Juhyoun. et al. // Anal. Chem. 1989. **61**, N 2. P. 132.
- Engstrom R.C., Pharr C.M. // Anal. Chem. 1989. **61**, N 19. P. 1099A.
- Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. New York: Wiley, 2001. 833 p.
- Nellist M.R., Chen Y., Mark A. et al. // Nanotechnology. 2017. **28**, N 9. P. 095711.
- Lefrou C., Cornut R. // Chem. Phys. Chem. 2010. **11**, N 3. P. 547.
- Huang C.C., Wang Q., Xiang D.B. et al. // Chinese Chemical Letters. 2011. **22**, N 12. P. 1481.
- Eckhard K., Chen X., Turcu F. et al. R // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. **8**, N 45. P. 5359.
- Karnicka K., Eckhard K., Guschin D.A. et al. // Electrochemistry Communications. 2007. **9**, N 8. P. 1998.
- Horrocks B.R., Mirkin M.V., Pierce D.T. et al. // Anal. Chem. 1993. **65**, N 9. P. 1213.
- Davidi E., Gonos K.L., Colburn A.W. et al. // Anal. Chem. 2019. **91**, N 14. P. 9229.
- Meltzer S., Mandler D. // J. Electrochem. Soc. 1995. **142**, N 6. P. L82.
- Diakowski P.M., Baranski A.S. // Electrochimica Acta. 2006. **52**, N 3. P. 854.
- Ludwig M., Kranz C., Schuhmann W. et al. // Review of Scientific Instruments. 1995. **66**, N 4. P. 2857.
- Morris C.A., Chen C.-C., Baker L.A. T// Analyst. 2012. **137**, N 13. P. 2933.
- Eckhard K., Schuhmann W. // Analyst. 2008. **133**, N 11. P. 1486.
- Katemann B.B., Schuhmann W. // Electroanalysis. 2002. **14**, N 1. P. 22.
- Zoski C.G. // Electroanalysis. 2002. **14**, N 15–16. P. 1041.
- Mezour M.A., Morin M., Mauzeroll J. // Anal. Chem. 2011. **83**, N 6. P. 2378.
- Velmurugan J., Sun P., Mirkin M.V. // J. Phys. Chem. C. 2009. **113**, N 1. P. 459.
- Danis L., Polcari D., Kwan A. et al. // Anal. Chem. 2015. **87**, N 5. P. 2565.
- Daniele S., Ciani I., Baldo M.A. et al. // Electroanalysis. 2007. **19**, N 19–20. P. 2067.
- Chen S., Kucernak A. // Electrochemistry Communications. 2002. **4**, N 1. P. 80.
- Palatzky P., Matysik F.-M. // Electroanalysis. 2011. **23**, N 1. P. 50.

24. Kueng A., Kranz C., Lugstein A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. **42**, N 28. P. 3238.
25. Macpherson J.V., Unwin P.R. // *Anal. Chem.* 2000. **72**, N 2. P. 276.
26. Takahashi Y., Shevchuk A.I., Novak P. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. **50**, N 41. P. 9638.
27. Kranz C. // *Analyst.* 2014. **139**, N 2. P. 336.
28. Lee Chongmok, Miller C.J., Bard A.J. // *Anal. Chem.* 1991. **63**, N 1. P. 78.
29. Li M.S.M., Filice F.P., Ding Z. // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2016. **781**. P. 126.
30. O'Mullane A.P., Macpherson J.V., Unwin P.R. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. **108**, N 22. P. 7219.
31. Polcari D., Dauphin-Ducharme P., Mauzeroll J. // *Chem. Rev.* 2016. **116**, N 22. P. 13234.
32. Zhao C., Wittstock G. // *Anal. Chem.* 2004. **76**, N 11. P. 3145.
33. Yamada H., Fukumoto H., Yokoyama T. et al. // *Anal. Chem.* 2005. **77**, N 6. P. 1785.
34. Shiku Hitoshi, Takeda Toshihiro., Yamada Hiroshi et al. // *Anal. Chem.* 1995. **67**, N 2. P. 312.
35. Shamsi M.H., Kraatz H.-B. // *Analyst.* 2010. **135**, N 9. P. 2280.
36. Turcu F., Schulte A., Hartwich G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. **43**, N 26. P. 3482.
37. Turcu F. // *Biosensors and Bioelectronics.* 2004. **20**, N 5. P. 925.
38. Kikuchi H., Prasad A., Matsuoka R. et al. // *Front. Physiol.* 2016. **7**.
39. Nishizawa M., Takoh K., Matsue T. // *Langmuir.* 2002. **18**, N 9. P. 3645.
40. Liu B., Rotenberg S.A., Mirkin M.V. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2000. **97**, N 18. P. 9855.
41. Kasai S., Yokota A., Zhou H. et al. // *Anal. Chem.* 2000. **72**, N 23. P. 5761.
42. Abucayon E., Ke N., Cornut R. et al. // *Anal. Chem.* 2014. **86**, N 1. P. 498.
43. Zhang W., Wu H., Hsing I.-M. R // *Electroanalysis.* 2015. **27**, N 3. P. 648.
44. Niu L., Yin Y., Guo W. et al. // *J Mater Sci.* 2009. **44**, N 17. P. 4511.
45. Eckhard K., Etienne M., Schulte A. et al. Constant-distance mode AC-SECM for the visualisation of corrosion pits // *Electrochemistry Communications.* 2007. **9**, N 7. P. 1793.
46. Armand M., Tarascon J.-M. // *Nature.* 2008. **451**, N 7179. P. 652.
47. Takahashi Y., Kumatani A., Munakata H. et al. // *Nat Commun.* 2014. **5**, N 1. P. 5450.
48. Takahashi Y., Yamashita T., Takamatsu D. et al. // *Chem. Commun.* 2020. **56**, N 65. P. 9324.
49. Tao B., Yule L.C., Daviddi E. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. **58**, N 14. P. 4606.
50. Liu D., Zeng X., Liu S. et al. // *ChemElectroChem.* 2019. **6**, N 18. P. 4854.
51. Krueger B., Balboa L., Dohmann J.F. et al. // *ChemElectroChem.* 2020. **7**, N 17. P. 3590.
52. Martín-Yerga D., Kang M., Unwin P.R. // *ChemElectroChem.* 2021. **8**, N 22. P. 4240–4251.
53. Bültner H., Peters F., Schwenzel J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. **53**, N 39. P. 10531.
54. Martín-Yerga D., Milan D.C., Xu X. et al. // *Angew Chem Int Ed.* 2022. **61**, N 34.
55. Snook G.A., Huynh T.D., Hollenkamp A.F. et al. // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2012. **687**. P. 30.
56. Mahankali K., Thangavel N.K., Reddy Arava L.M. // *Nano Lett.* 2019. **19**, N 8. P. 5229.
57. Barton Z.J., Rodríguez-López J. // *Anal. Chem.* 2014. **86**, N 21. P. 10660.
58. Liu S., Zeng X., Liu D. et al. // *Front. Chem.* 2020. **8**. P. 114.

### Scanning Electrochemical Microscopy for the Study of Energy Accumulators: Principles, Equipment, and Application

D. V. Kolesov<sup>1,a</sup>, P. V. Gorelkin<sup>2</sup>, A. O. Prelovskaya<sup>1,2</sup>, A. S. Erofeev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023, Russia

<sup>2</sup>National University of Science and technology MISiS, Moscow, 119049, Russia

E-mail: <sup>a</sup>dmitry.v.kolesov@gmail.com

Scanning electrochemical microscopy (SECM), which makes it possible to acquire the information on both the topography and local electrochemical properties of a surface, is a type of probe microscopy technique. Due to the abundance of the developed techniques, SECM makes it possible to solve a broad spectrum of problems on studying the electroactive properties of materials. SECM is of special interest for the studies in the field of energy accumulators and, in particular, lithium-ion batteries (LIBs). Recent advances in the study of accumulators have shown that the electrochemical properties demonstrated by materials at a macrolevel are substantially different at the microlevel. Due to their high spatial resolution, SECM methods give unique information about the processes occurring in LIBs at the micro- and nanoscales. This review is an introduction to the broad SECM sphere and is focused on the basic operational principles and examples of applications in the study of energy accumulators.

*Keywords:* scanning electrochemical microscopy, lithium-ion batteries.

PACS: 07.79.-v

Received 25 October 2022.

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2022. **77**, No. 6. Pp. 801–810.

#### Сведения об авторах

1. Колесов Дмитрий Валерьевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 223-05-37 e-mail: dmitry.v.kolesov@gmail.com.

2. Горелкин Петр Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: gorelkin.pv@misis.ru.

3. Преловская Александра Олеговна — инженер научного проекта; e-mail: prelovskaya.ao@misis.ru.

4. Ерофеев Александр Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией; e-mail: erofeev.as@misis.ru.