

冷冻电镜技术在电子束敏感材料表征中的应用

岳纪玲, 刘凯昂, 关波

(中国科学院化学研究所分析测试中心, 北京 100190)

摘要: 冷冻电镜技术不仅为结构生物学领域的发展带来了革命性的突破, 也日益成为化学材料研究中不可或缺表征手段, 为电子束敏感材料在原子级微观尺度的研究提供了新的机遇。本文主要介绍了中国科学院化学研究所利用冷冻电镜技术在电子束敏感材料中开展的工作, 总结了晶态多孔框架材料、电池电料、有机晶体材料等典型的电子束敏感材料的高分辨结构表征方法及应用, 最后结合新技术展望了冷冻电镜技术未来的应用前景。

关键词: 冷冻电镜技术; 电子束敏感材料; 高分辨结构表征; 化学材料研究

中图分类号: O657.99

文献标识码: B

Applications of Cryogenic Transmission Electron Microscopy in Electron Beam Sensitive Materials

Yue Jiling, Liu Kaiang, Guan Bo

(Center for Physicochemical Analysis and Measurement, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100190, China)

Abstract: Cryogenic transmission electron microscopy (cryo-TEM) not only brings a breakthrough to the development in the field of structural biology, but also has also been becoming an indispensable method for research of chemical materials, especially for microstructure determination of electron beam sensitive materials. In this article, we introduced the applications of the cryo-TEM for the characterization of electron beam sensitive materials in Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences. The high-resolution structural characterization methods and applications of typical electron beam-sensitive materials such as crystalline framework materials, battery materials, and organic crystal materials are summarized. Perspectives in the the future application of cryo-TEM technology were put forward.

Keywords: Cryo-TEM technology; Electron beam sensitive materials; High-resolution structural characterization; Chemical materials research

冷冻透射电镜技术在不需蛋白结晶的情况下就能够解析原子级结构,为结构生物学领域的发展带来了革命性的突破。2017 年的诺贝尔化学奖授予了雅克·杜波切 (Jacques Dubochet)、约阿希姆·弗兰克 (Joachim Frank)、理查德·亨德森 (Richard Henderson) 三位生物学领域的科学家,以表彰他们发展冷冻电镜技术,并用于解析溶液状态下生物大分子高分辨率结构的突出贡献。

除了在生命科学领域,近年来,冷冻电镜技术在化学、材料、能源领域也解决了一些长期以来悬而未决的问题。2017 年, Li 等^[2]开创性的将冷冻电镜技术应用到材料科学领域,获得首张原子级金属锂枝晶及其表面固态电解质膜的图像,克服了电池材料对电子束辐照敏感且不耐损伤的问题。自此,冷冻电镜技术被越来越广泛的应用于电池材料的研究^[3, 4]。此外,目前前沿的化学材料如金属有机框架、共价有机框架、氢键有机框架材料、钙钛矿、有机晶体等在接触空气或电子束辐照下也会被损伤产生缺陷或者结构完全改变,这极大限制了应用常规电镜对这类材料本征结构的表征。冷冻透射电镜技术通过结合冷冻、低剂量及直接电子探测相机等解决了上述难题,为不耐损伤化学材料的高分辨结构及成分研究提供了机遇。

总之,冷冻电镜技术的发展不仅为结构生物学领域的发展带来了革命性的改变,也为化学、材料、能源等领域中具有挑战性的问题提供了解决方案。中国科学院化学研究所依据化学领域分子材料的研究需求配置了一台用于化学领域研究的冷冻透射电镜 Themis 300, 该冷冻电镜于 2020 年 1 月正式运行,已用于化学领域的诸多研究,研究对象涵盖了典型的分子材料体系,基于冷冻、低剂量、直接电子相机等技术,获得了多种电子束敏感材料的高分辨结构表征。本文将介绍总结中科院化学所应用冷冻电镜技术在电子束敏感材料中的典型应用案例。

1 电子束损伤原理

在透射电镜成像中,电子通过热发射或场发射从电子源射出形成电子束,电子束经过各级电磁透镜的会聚、偏转后照射在薄样品上,多数电子穿透样品,与样品相互作用并发生散射,散射角度较小的电子提供样品内部结构和化学性质信息^[6],因此透射电子显微镜是研究材料微观结构的强有力的工具。然而携带物质重要信息的高能电子束会对相当一部分材料结构造成损伤^[7-9]。电子束损伤机理^[10]如图 1 所示,包括撞击、电离、荷电和热效应。电子束损伤过程的一个重要特征是原子位移,单个原子位移可能会在主体材料中引发缺陷,同时导致表面原子的溅射,而且协同原子位移会引起物质的非晶化、相变,及扩散和偏析。

因此,对电子束敏感材料进行近无损高分辨结构成像是电镜领域的一个难题。然而,化