

钠离子电池 HOPG 负极固体电解质界面膜的 AFM 研究

王舒玮^{1,2}, 胡和丰¹, 王德宇², 沈 彩²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘 要: 固体电解质界面膜(Solid Electrolyte Interphase, SEI)在钠离子电池(Sodium Ion Battery, NIB)中扮演着重要作用。迄今为止, 对于钠离子电池 SEI 膜的探索仍然十分有限。本研究利用电化学原子力显微镜(Electrochemical AFM, EC-AFM), 通过循环伏安法研究了钠离子电池负极材料高定向热解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG), 在碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, EC)和氟代碳酸乙烯酯(Fluoroethylene Carbonate, FEC)电解液中首次充放电过程 SEI 膜的结构变化。通过纳米刻蚀的方法, 进一步获得首次充放电结束后 SEI 的厚度。结合 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析了 HOPG 在 EC 和 FEC 电解液中所形成的 SEI 膜的化学组成区别。研究结果表明, 在 EC 电解液中, 所生成的 SEI 膜在 HOPG 表面非台阶处较薄, 但在 HOPG 的台阶处较厚; 在 FEC 电解液中, 所生成的 SEI 膜很厚, 具有明显的双层结构。其中上层是由体积较大的颗粒组成, 下层则由致密的小颗粒组成。

关 键 词: 钠离子电池; 固体电解质界面膜; 电化学原子力显微镜; 电解液

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

AFM Investigation of Solid Electrolyte Interphase on HOPG Anode in Sodium Ion Battery

WANG Shu-Wei^{1,2}, HU He-Feng¹, WANG De-Yu², SHEN Cai²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Chemical and morphological structures of solid electrolyte interphase (SEI) play a vital role in sodium-ion battery (NIB). Up to date, SEI remains the least understood component in NIB due to its trace presence, delicate chemical nature, heterogeneity in morphology, elusive formation mechanism, and lack of reliable *in situ* quantitative characterization tools. SEI morphological evolution during the first cyclic voltammetry and the thickness of SEI after first discharging-charging cycle on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface were investigated by using *in situ* electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM). Complemented by an *ex situ* XPS analysis, the differences in interfacial features and fundamental constitution of SEI formation in ethylene carbonate (EC) and fluoroethylene carbonate (FEC)-based electrolytes on HOPG electrode surface were revealed. In 1 mol/L NaClO₄/EC/DMC electrolyte, dense films were formed at the step edges, while thinner films were observed on the basal plane. In 1 mol/L NaClO₄/EC/DMC electrolyte, stable films with doubled layer structures were formed on HOPG electrode after initial electrochemical cycling. The upper layer was composed of large particles, which was soft and easy to be scrapped off by AFM tip while the under layer was composed of dense small particles.

收稿日期: 2016-08-17; 收到修改稿日期: 2016-11-13

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0100106); 国家自然科学基金(21303236); 宁波市自然科学基金(2016A610275) National Key Research and Development Program(2016YFB0100106); National Natural Science Foundation of China (21303236); Ningbo Natural Science Foundation(2016A610275)

作者简介: 王舒玮(1992-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 沈 彩, 副研究员. E-mail: shencai@nimte.ac.cn

Key words: sodium ion battery; solid electrolyte interphase; electrochemical atomic force microscopy; electrolyte

当今世界, 能源的存储与转换越来越成为制约人类经济可持续发展的重要问题。储能技术是平衡各类能量应用需求, 提升社会整体能量使用效率的重要手段。在各类储能技术中, 电化学储能技术具有重要的地位。在各种电化学储能技术中, 锂离子电池以其工作电压高、容量高、自放电小和循环寿命长等优点而在便携式电子市场得到广泛应用。然而在长期使用、存储, 特别是在极端条件下, 锂离子电池的稳定性和安全性问题仍是制约其更大规模应用的重要因素。

可充电电池的电化学性能很大程度上取决于电解液与电极在固液相界面上发生反应, 形成的覆盖于电极材料的固体电解质界面膜(简称 SEI 膜)的物理和化学特性。SEI 膜是离子的导体, 电子的绝缘体。SEI 膜的形成会在首次充放电过程中导致不可逆的容量损失, 但是性能优异的 SEI 膜可以有效阻止电解液进一步在电极上得失电子而发生氧化还原副反应, 消耗锂源, 降低充放电效率。因此 SEI 膜在具有化学反应活性的电极和电解液之间起着重要的保护作用^[1]。

扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscopy, SPM)主要包括扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM)和原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM), 是检测电子电流和表面形貌的有效工具^[2-11]。由于 SEI 膜是电子的绝缘体, 所以 STM 在 SEI 膜研究方面的应用非常有限^[12]。AFM 是基于探针与样品之间作用力的一种检测技术, 可以直观的观察到界面反应和形貌变化。通过原位 AFM 可以直观地监测 SEI 膜随着电化学电位变化的动态演变过程。另外, 可以原位研究电解液变化, 对 SEI 膜的形成带来的影响^[13-21]。

在锂离子电池中, SEI 膜对石墨负极的循环稳定性和倍率性能有显著的影响^[22-26]。进一步研究表明, 由于电解液的分解和电解液在电极界面上的反应, SEI 膜有着极为复杂的化学组成, 如 ROCO_2Li 、 ROLi 、 LiF 、 Li_2CO_3 等, 并且有着复杂的结构^[1, 21]。我们前期结合 AFM 和 XPS, 探究了锂离子电池 SEI 膜的形成过程及其化学组成, 发现氟代碳酸乙烯酯(FEC)可以有效改善 SEI 膜的力学性能并抑制副反应, 从而提高电极材料和整个电池的电化学性能^[21]。

由于钠的储量比锂更为丰富, 钠离子电池有望替代锂离子电池应用于大规模能源存储^[27-28]。因为钠与钠离子插层化合物更高的化学反应活性, SEI

膜在钠离子电池中扮演着更为重要的角色^[23, 29-34]。但由于缺乏有效的原位表征手段, 目前对于钠离子存储材料 SEI 膜的探索十分有限^[20, 35]。本工作通过电化学原子力显微镜(EC-AFM)观察 HOPG 电极在充放电过程中表面形貌的演变过程, 结合 XPS 分析, 研究了以 EC 和 FEC 为基本成分的电解液在 HOPG 电极上所形成 SEI 膜的形貌结构及化学组成区别^[36]。

1 实验方法

1.1 电化学性能和电化学原子力显微镜成像

将电化学原子力显微镜(EC-AFM)设备(Bruker Icon AFM 以及辰华电化学工作站)放置在充满高纯氩气气氛的手套箱中(MBRAUN , $\text{H}_2\text{O} \leq 0.1 \times 10^{-6}$, $\text{O}_2 \leq 0.1 \times 10^{-6}$), 试验在室温条件下进行。电化学系统以高定向热解石墨(HOPG, ZYB 等级, $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$)作为工作电极, 以金属钠作为对电极和参比电极(CE 和 RE)。试验开始前, 用透明胶带撕掉 HOPG 表面, 以获得一个平整干净的工作电极表面。电解液为 1 mol/L NaClO_4 溶解在碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯和氟代碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯混合溶液中(EC/DMC 和 FEC/DMC, 体积比是 1:1)(杉杉公司)。为了在 HOPG 上生成 SEI 膜, Na-HOPG 电解池在扫描电压范围 $3.0 \sim 0 \text{ V}$ 之间, 以 0.5 mV/s 的扫描速率进行循环伏安(CV)测试。用氮化硅涂层探针(探针型号: SCANNASYST-FLUID+, $k = 0.7 \text{ N/m}$)在峰值力模式下进行形貌图像采集和厚度分析。采用同样的探针, 利用纳米刻蚀的方法, 通过接触模式加大针尖与样品的作用力刮掉 HOPG 表面 SEI 膜。

1.2 XPS 表征

使用岛津公司的仪器测试 X 射线光电子能谱(Kratos Axis Ultra)。激发源为单色器 $\text{Al K}\alpha$ 射线($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), 分析范围是 $300 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$ 。样品从 Na-HOPG 电解池中移出, 先用 DMC 轻微清洗以除去表面残余的盐和溶剂, 再静置晾干后转移至 XPS 实验装置中。上述过程均在氩气气氛下完成。样品结合能采用污染碳 C1s (284.8 eV) 对其它谱峰进行荷电校正。在同一位置, 先对样品的 SEI 膜表面进行测试分析, 再用 Ar 离子对其进行刻蚀, 并对刻蚀后的位置进行测试分析。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

电化学循环伏安法和 AFM 表征都是在氩气气氛保护的手套箱中进行的。HOPG 是一种具有光滑表面和优良导电性的高纯度碳材料, 是观察 SEI 膜形成过程的理想基底。循环伏安法的扫描速率是 0.5 mV/s, 电压范围是 3.0~0 V, 扫描方向是 3.0V→0 V→3.0 V。图 1 显示了 HOPG 在 1 mol/L NaClO₄/EC/DMC 电解液和 1 mol/L NaClO₄/FEC/DMC 电解液中的首次循环伏安曲线。在 1 mol/L NaClO₄/EC/DMC 电解液中, 循环伏安曲线在 0.8 V 附近开始出现还原峰, 意味着 SEI 膜开始形成, 在 0.25 V 时出现一个尖锐的还原峰, 但在之后的充电过程中并未出现氧化峰, 这说明钠电池电解液分解所形成的 SEI 膜是不可逆的。在 1 mol/L NaClO₄/FEC/DMC 电解液中, 其尖锐的还原峰出现在电压 0.75 V 附近, 意味着 FEC 电解液更容易被还原, 生成 SEI 膜的电位更高。

2.2 AFM 表征 SEI 膜

2.2.1 EC/DMC 电解液中 SEI 膜的形成

图 2 是在 1 mol/L NaClO₄/EC/DMC 电解液中, 第一次循环伏安循环时, HOPG 电极表面形貌演变过程。图 2(a)显示加入电解液后, CV 电压在 3.0~2.84 V 范围内, HOPG 电极上有纳米级的小颗粒, 这可能由于污染物分解产生的。图 2(b)显示在电压降低到大约为 0.13 V 时, HOPG 的台阶处开始有钝化膜产生。随着电压进一步减小, 大量小颗粒覆盖满 HOPG 的表面, 其中以在 HOPG 的台阶处钝化尤为明显。

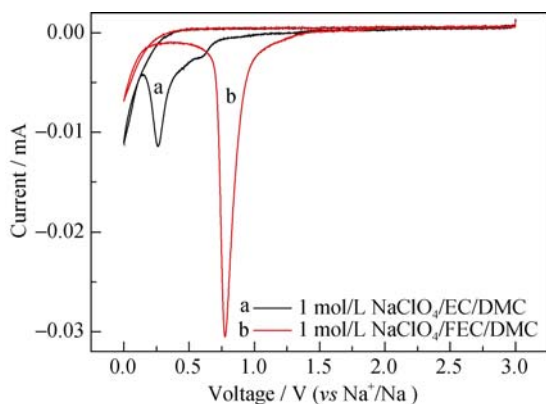


图 1 在 1 mol/L NaClO₄/EC/DMC 电解液中和 1 mol/L NaClO₄/FEC/DMC 电解液中的第一圈循环伏安曲线(电压范围: 3.0~0 V, 速率: 0.5 mV/s)

Fig. 1 Cyclic voltammogram of HOPG electrode in 1 mol/L NaClO₄/EC/DMC and 1 mol/L NaClO₄/FEC/DMC at scan rate of 0.5 mV/s

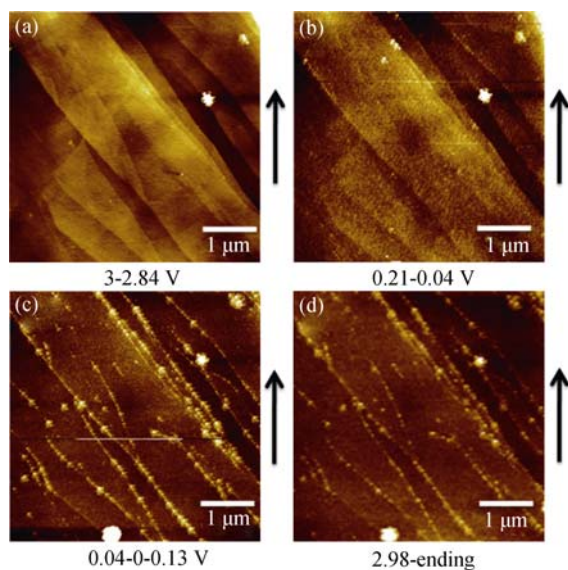


图 2 在 1 mol/L NaClO₄/EC/DMC 电解液中首次电化学循环伏安的原位 AFM 图片

Fig. 2 *In situ* AFM images of HOPG electrode cycled at a scanning rate of 0.5 mV/s between 3.0 and 0 V in 1 mol/L NaClO₄/EC/DMC

(a) During discharging, potential range of 3.0~2.84 V; (b) During discharging, potential range of 0.24~0.04 V; (c) The potential is swept from 0.04 V to 0 V then risen to 0.13 V; (d) During charging, potential range of 2.98~3.0 V. The arrow indicates AFM scanning direction

图 2(c, d)显示, 随着之后阳极电流的上升中, 表面形貌保持不变直至电化学循环伏安结束。

在上述电化学循环伏安结束后, 移动探针扫描位置, 选取另一个区域进行表征, 如图 3。从图 3(a)发现 SEI 膜正如原位 AFM 过程中观察到的一样, 在 HOPG 的台阶处钝化尤为明显, 集聚着更多的纳米颗粒, SEI 膜更厚。为了获得 SEI 膜的厚度信息, 在第一次循环伏安循环结束后, 将 AFM 切换到接触模式, 通过加大针尖作用在 SEI 膜上的力, 刮掉表面 SEI 膜, 然后采用峰值力模式采集图像, 图 3(b)中间 5 μm×5 μm 的方形区域是刮掉 SEI 膜的区域。部分被刮掉 SEI 的膜堆积在方形周围区域, 因此方形周围区域有些地方亮度较大。图 3(b)中红色虚线所示, 将 HOPG 表面的 SEI 膜刮掉后, 露出 HOPG 的台阶部分, 发现与图中未被刮掉 SEI 膜区域的高度更高的 SEI 膜线条分布吻合, 表明 HOPG 的台阶处界面反应的活性更高。图 3(c)为蓝色实线所示位置的高度截面图, 结果显示 SEI 膜的厚度范围大约为 10~30 nm。

2.2.2 FEC/DMC 电解液中 SEI 膜的形成

图 4 是在 1 mol/L NaClO₄/FEC/DMC 电解液中, 第一次循环伏安循环时, HOPG 电极表面的形貌演变过程。图 4(a)显示在加入电解液后, CV 电压在

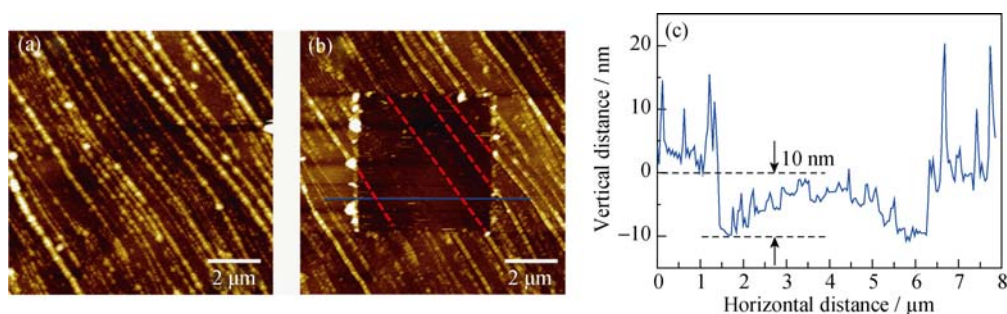


图 3 (a)HOPG 负极在 1 mol/L $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{DMC}$ 电解液中首次循环伏安结束后的图像; (b)中间 SEI 膜被刮除后 HOPG 负极的图像; (c)蓝色实线所示的高度剖面图

Fig. 3 (a) AFM image of HOPG electrode after first CV cycle in the 1 mol/L $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{DMC}$; (b) AFM image of the HOPG anode after the SEI in the middle of the image being scraped off and (c) cross-section analysis of the location marked by blue line

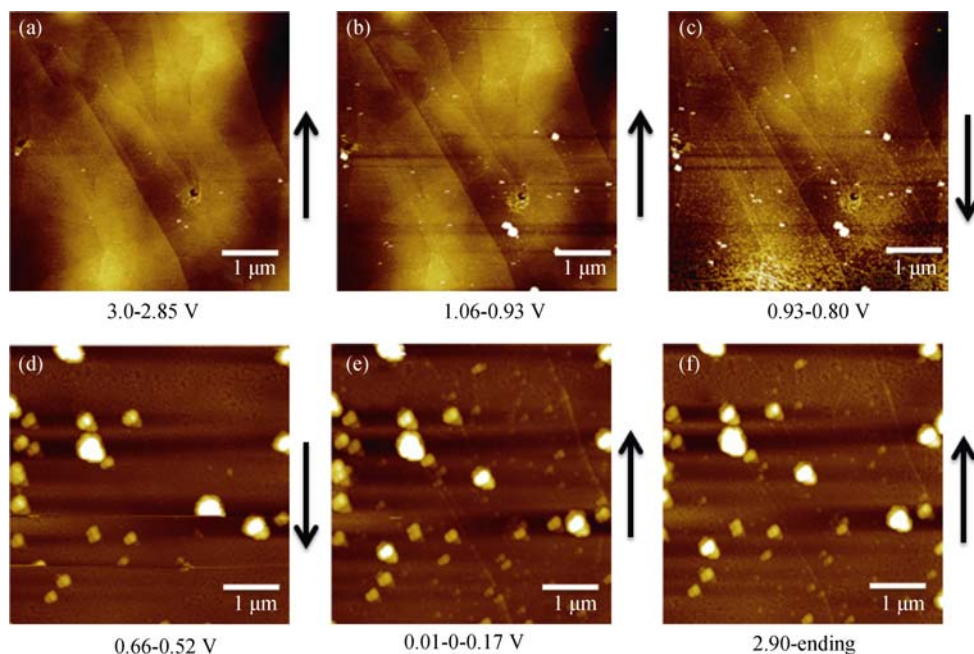


图 4 在 1 mol/L $\text{NaClO}_4/\text{FEC}/\text{DMC}$ 电解液中进行首次循环伏安测试的原位 AFM 图片

Fig. 4 *In situ* AFM images of HOPG electrode cycled at a scanning rate of 0.5 mV/s between 3.0 and 0.0 V in 1 mol/L $\text{NaClO}_4/\text{FEC}/\text{DMC}$

(a) During discharging, potential range of 3.0–2.85 V; (b) During discharging, potential range of 1.06–0.93 V; (c) During discharging, potential range of 0.93–0.80 V; (d) During discharging, the potential range of 0.66–0.52 V; (e) The potential is swept from 0.01 V to 0 V then risen to 0.17 V; (f) During charging, the potential range of 2.90–3.0 V; The arrow indicates AFM scanning direction

3.0~2.85 V 范围内, HOPG 电极的表面形貌。图 4(b) 显示 HOPG 表面上有少量纳米级的小颗粒, 这可能是由于污染物组分分解产生的。从图 4(c)可以看出, 致密的 SEI 膜大约在放电电压为 0.85 V 时开始生成。随着电压进一步减小, 致密的小颗粒覆盖了 HOPG 的表面, 并在致密的小颗粒上生成少量大颗粒, 如图 4(d)。图 4(e, f)显示在阳极电流上升过程中, 表面形貌保持不变, 直至电化学循环伏安结束。

在上述电化学循环伏安结束后, 移动探针扫描位置, 选取另一个区域进行表征, 如图 5。从图 5(a)发现 SEI 膜具有明显的双层结构, 上层由体积大的颗粒组成, 下层由致密的小颗粒组成。在原位扫图

的过程中, 由于上层结构柔软, 且上层 SEI 膜生成的过程不是连续的膜, 容易在扫图过程被针尖刮掉 (即便在微小的作用下), 所以在原位扫图过程中只观察到了少量的上层大颗粒。由致密小颗粒构成的下层 SEI 膜结构稳定, 在原位扫图过程中不易被针尖刮掉。在 FEC/DMC 中得到的 SEI 膜的厚度信息与在 EC/DMC 中得到 SEI 膜的厚度信息类似, 如图 5(b)所示, 图像中间 $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ 的方形区域是在图 5(a)的基础上用接触模式刮掉 SEI 膜的区域。图 5(c)为蓝色实线所示位置的高度截面图, 结果显示 SEI 膜的厚度大约为 145~160 nm。与 1 mol/L $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{DMC}$ 中形成的 SEI 膜相比, 在 1 mol/L

$\text{NaClO}_4/\text{FEC}/\text{DMC}$ 中形成的 SEI 膜更厚。用峰值力模式在 SEI 膜上反复扫描两次即可将上层体积大的颗粒刮掉,只露出下层致密的小颗粒构成的 SEI 膜,如图 6(a)所示。与 EC/DMC 中得到 SEI 膜的厚度信息类似,如图 6(b)所示,图像中间 $2.5\ \mu\text{m}\times 2.5\ \mu\text{m}$ 的方形区域是刮掉 SEI 膜的区域,部分被刮掉的 SEI 膜部分堆积在方形周围区域,因此方形周围区域有些地方亮度较大。图 6(c)为蓝色实线所示位置的高度截面图,结果显示由致密的小颗粒组成的 SEI 膜下层厚度大约是 $65\sim 85\ \text{nm}$,与由大颗粒组成的上层 SEI 膜的厚度几乎相同。从以上研究结果可以发现在 $1\ \text{mol/L}\ \text{NaClO}_4/\text{FEC}/\text{DMC}$ 中形成的 SEI 膜的组成并不是简单的上下两层的结构,观察到的下层的 SEI 膜或许有着更为复杂的多层堆积结构^[9]。

2.3 XPS 表征

由于 AFM 难以提供 SEI 膜化学组成方面的信息,所以我们使用 XPS 作为辅助,更加深入地探究 SEI 膜的化学组成结构。图 7 所示的是 HOPG 在

EC/DMC 和 FEC/DMC 电解液中生成的 SEI 膜的主要元素的图谱。在 $\text{C}1\text{s}$ 谱图中, $284.8\ \text{eV}$ 处有 C-C、C-H 峰,这是碳氢化合物的污染峰和 SEI 膜有机物组分中的碳原子与碳原子或氢原子成键峰;在 285.5 和 $287.2\ \text{eV}$ 处,出现 C-O 和 C=O 峰;在 $289.1\ \text{eV}$ 处,出现碳酸盐组分峰,这是碳酸钠或碳酸烷基酯类化合物。在 $\text{O}1\text{s}$ 谱图中,与氧原子有关联的碳酸烷基酯类化合物在 $532.4\ \text{eV}$ 处出现较强的峰。通过 $\text{Na}1\text{s}$ 谱图发现, FEC 电解液中生成 SEI 膜中 NaF 的组分较多。通过 $\text{Cl}2\text{p}$ 谱图发现, SEI 膜中无机物 NaCl 组分含量很少。结合 $\text{F}1\text{s}$ 谱图, FEC 电解液中生成的 SEI 膜主要无机物组分的是 NaF。在 SEI 膜表面分析化学组分的同一位置,用 Ar 离子对 SEI 膜进行部分刻蚀后,再分析化学组成。随着高度的变化, SEI 膜中各种化学组分含量有相应的改变(表 1)。结果显示, SEI 膜内层的无机物组分的含量略有一些提高。XPS 的化学组成研究结果,表明 HOPG 电极表面 SEI 膜的主要化学组成是含 C 和 O 的有机物组分。

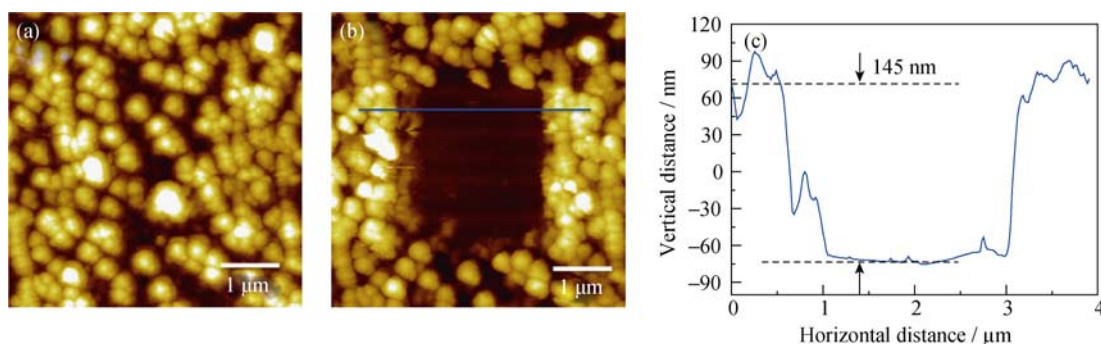


图 5 (a) HOPG 负极在 $1\ \text{mol/L}\ \text{NaClO}_4/\text{FEC}/\text{DMC}$ 电解液中首次循环伏安结束后的图像; (b) 中间 SEI 膜被刮除后 HOPG 负极的图像; (c) 蓝色实线所示的高度剖面图

Fig. 5 (a) AFM image of HOPG electrode after first CV cycle in the $1\ \text{mol/L}\ \text{NaClO}_4/\text{FEC}/\text{DMC}$; (b) AFM image of the HOPG anode after the SEI in the middle of the image being scraped off; and (c) cross-section analysis of the location marked by blue line

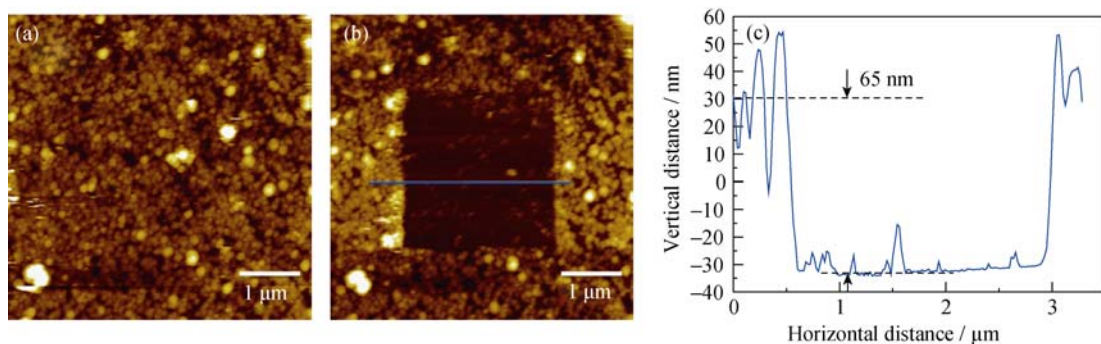


图 6 (a) HOPG 负极在 $1\ \text{mol/L}\ \text{NaClO}_4/\text{FEC}/\text{DMC}$ 电解液中首次循环伏安结束后下层 SEI 膜的图像; (b) 中间 SEI 膜被刮除后 HOPG 负极的图像; (c) 蓝色实线所示的高度剖面图

Fig. 6 (a) AFM image of under SEI layer on HOPG electrode after first CV cycle in the $1\ \text{mol/L}\ \text{NaClO}_4/\text{FEC}/\text{DMC}$; (b) AFM image of the HOPG anode after the SEI in the middle of the image being scraped off; (c) cross-section analysis of the location marked by blue line

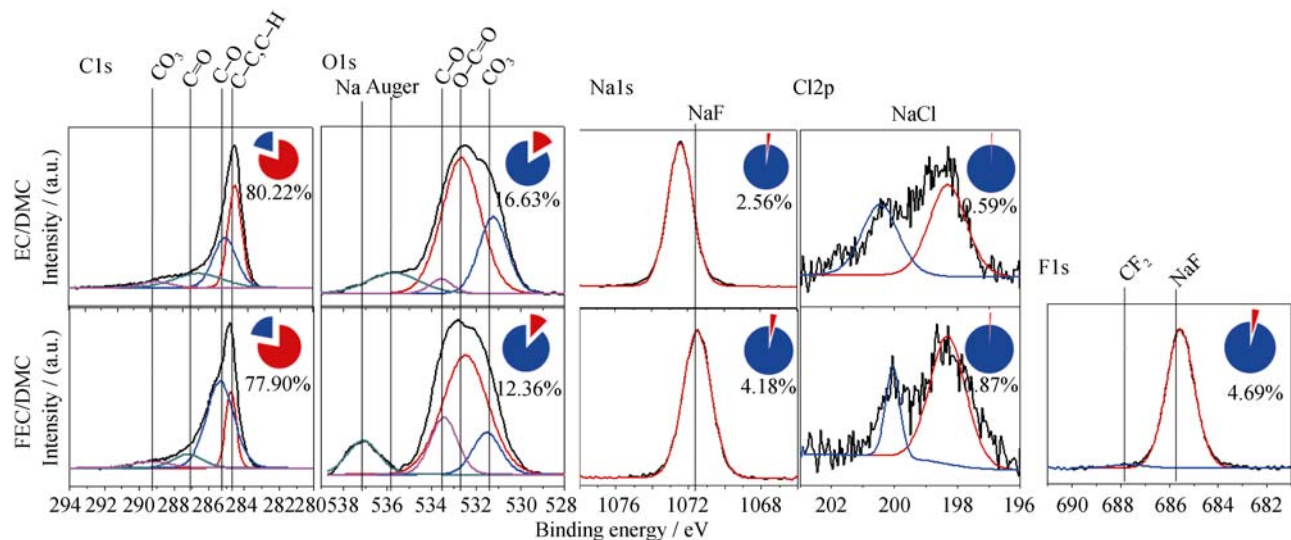


图 7 在 EC/DMC 和 FEC/DMC 电解液中进行电化学循环伏安(电压范围: 3.0~0 V; 速率: 0.5 mV/s)后, HOPG 负极上 SEI 膜的 XPS 图谱

Fig. 7 XPS spectra of the SEI on HOPG electrode cycled at a scanning rate of 0.5 mV/s between 3.0 and 0 V in the EC/DMC and FEC/DMC electrolytes

表 1 XPS 测试结果 C、O、Na、Cl 和 F 的原子百分比
Table 1 Atomic concentrations of C, O, Na, Cl and F obtained from XPS

HOPG		Atomic concentration /%				
		C	O	Na	Cl	F
1 mol/L NaClO ₄ /EC/DMC	Before etching	80.22	16.63	2.56	0.59	—
	After etching	83.16	11.62	3.42	1.80	—
1 mol/L NaClO ₄ /FEC/DMC	Before etching	77.90	12.36	4.18	0.87	4.69
	After etching	78.02	5.21	6.95	2.03	7.79

3 结论

利用电化学原子力显微技术原位研究了钠离子电池 HOPG 电极在首次电化学循环过程中的形貌变化。研究表明, 在 1 mol/L NaClO₄ EC/DMC 和 1 mol/L NaClO₄ FEC/DMC 电解液中, 所形成的 SEI 膜的形貌和结构有明显的差异。在 EC 电解液中, SEI 膜在 HOPG 平面处的致密层很薄, 在 HOPG 台阶处钝化膜较厚。在 FEC 电解液中, SEI 膜很厚, 可以观察到明显的双层结构。其中, 上层由体积较大的颗粒组成, 结构柔软, 容易被 AFM 探针刮掉; 下层 SEI 膜由致密的小颗粒组成。结合 XPS 分析发现, 在两种电解液中, SEI 膜的主要组成都是含 C、O 的有机聚合物组分, 无机物组分含量很少。SEI 膜的化学组成和形貌结构均随着深度的变化而变化。

致密且厚的 SEI 膜, 在循环过程中可以更好的保护电极材料, 但是过厚的 SEI 膜不可避免的会增加离子的传输阻力。因此, 有必要合理控制 SEI 膜的厚度、组成, 从而进一步优化电池性能。以上研

究结果显示利用原位电化学原子力显微技术结合 XPS 成分分析来评估 SEI 膜的性质是一个非常有效的途径, 有利于设计高性能钠离子电池电解液组分和添加剂。

参考文献:

- [1] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(23): 11503–11618.
- [2] SHEN CBUCK M. Nanoscale patterning of a self-assembled monolayer by modification of the molecule-substrate bond. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2014, **5**: 258–267.
- [3] SHEN C, CEBULA I, BROWN C, *et al.* Structure of isophthalic acid based monolayers and its relation to the initial stages of growth of metal–organic coordination layers. *Chemical Science*, 2012, **3**(6): 1858–1865.
- [4] CEBULA I, SHEN CBUCK M. Isophthalic acid: a basis for highly ordered monolayers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(35): 6220–6223.
- [5] CRAMER J R, NING Y, SHEN C, *et al.* Oligo (naphthylene-ethynylene) Molecular Rods. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013, **2013**(14): 2813–2822.
- [6] SHEN C, HARYONO M, GROHMANN A, *et al.* Self-assembled monolayers of a bis(pyrazol-1-yl)pyridine-substituted thiol on Au(111). *Langmuir*, 2008, **24**(22): 12883–12891.
- [7] SHEN C, CRAMER J R, JACOBSEN M F, *et al.* Steering su-

- pramolecular patterns by nucleobase-terminated molecules. *Chemical communications*, 2013, **49**(5): 508–510.
- [8] ZHU J, FENG J, LU L, *et al.* In situ study of topography, phase and volume changes of titanium dioxide anode in all-solid-state thin film lithium-ion battery by biased scanning probe microscopy. *Journal of Power Sources*, 2012, **197**: 224–230.
- [9] ZHANG J, WANG R, YANG X, *et al.* Direct observation of inhomogeneous solid electrolyte interphase on MnO anode with atomic force microscopy and spectroscopy. *Nano letters*, 2012, **12**(4): 2153–2157.
- [10] LIU R R, DENG X, LIU X R, *et al.* Facet dependent SEI formation on the LiNi(0.5)Mn(1.5)O₄ cathode identified by in situ single particle atomic force microscopy. *Chemical communications*, 2014, **50**(99): 15756–15759.
- [11] ZHENG J, ZHENG H, WANG R, *et al.* 3D visualization of inhomogeneous multi-layered structure and Young's modulus of the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon anodes for lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(26): 13229–13238.
- [12] INABA M, KAWATATE Y, FUNABIKI A, *et al.* STM study on graphite/electrolyte interface in lithium-ion batteries: solid electrolyte interface formation in trifluoropropylene carbonate solution. *Electrochimica Acta*, 1999, **45**(1/2): 99–105.
- [13] V CRESCE A, RUSSELL S M, BAKER D R, *et al.* In situ and quantitative characterization of solid electrolyte interphases. *Nano letters*, 2014, **14**(3): 1405–1412.
- [14] LIU X R, WANG L, WAN L J, *et al.* In situ observation of electrolyte-concentration-dependent solid electrolyte interphase on graphite in dimethyl sulfoxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(18): 9573–9580.
- [15] LUCAS I T, POLLAK EKOSTECKI R. In situ AFM studies of SEI formation at a Sn electrode. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(11): 2157–2160.
- [16] DOMI Y, OCHIDA M, TSUBOUCHI S, *et al.* In Situ AFM study of surface film formation on the edge plane of HOPG for lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(51): 25484–25489.
- [17] DENG X, LIU X, YAN H, *et al.* Morphology and modulus evolution of graphite anode in lithium ion battery: an in situ AFM investigation. *Science China-Chemistry*, 2014, **57**(1): 178–183.
- [18] HERRERA S E, TESIO A Y, CLARENC R, *et al.* AFM study of oxygen reduction products on HOPG in the LiPF₆-DMSO electrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(21): 9925–9929.
- [19] WANG L, DENG D, LEV L C, *et al.* In-situ investigation of solid-electrolyte interphase formation on the anode of Li-ion batteries with atomic force microscopy. *Journal of Power Sources*, 2014, **265**: 140–148.
- [20] LACEY S D, WAN J, VON WALD CRESCE A, *et al.* Atomic force microscopy studies on molybdenum disulfide flakes as sodium-ion anodes. *Nano letters*, 2015, **15**(2): 1018–1024.
- [21] SHEN C, WANG S, JIN Y, *et al.* In situ AFM imaging of solid electrolyte interfaces on HOPG with ethylene carbonate and fluoroethylene carbonate-based electrolytes. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, **7**(45): 25441–25447.
- [22] JIAN Z, HAN W, LU X, *et al.* Superior electrochemical performance and storage mechanism of Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**(2): 156–160.
- [23] PAN H, LU X, YU X, *et al.* Sodium storage and transport properties in layered Na₂Ti₃O₇ for room-temperature sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**(9): 1186–1194.
- [24] XU KVON CRESCE A. Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(27): 9849–9864.
- [25] AMINE K, BELHAROUAK I, CHEN Z, *et al.* Nanostructured anode material for high-power battery system in electric vehicles. *Advanced materials*, 2010, **22**(28): 3052–3057.
- [26] LEE S W, GALLANT B M, BYON H R, *et al.* Nanostructured carbon-based electrodes: bridging the gap between thin-film lithium-ion batteries and electrochemical capacitors. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(6): 1972–1985.
- [27] PALOMARES V, CASAS-CABANAS M, CASTILLO-MARTÍNEZ E, *et al.* Update on Na-based battery materials. A growing research path. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(8): 2312–2337.
- [28] SLATER M D, KIM D, LEE E, *et al.* Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(8): 947–958.
- [29] DARWICHE A, MARINO C, SOUGRATI M T, *et al.* Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: an unexpected electrochemical mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(51): 20805–20811.
- [30] XIA XDAHN J R. Study of the reactivity of Na/hard carbon with different solvents and electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, **159**(5): A515–A519.
- [31] ELLIS L D, HATCHARD T DOBROVAC M N. Reversible insertion of sodium in tin. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **159**(11): 32–42.
- [32] JI L W, GU M, SHAO Y Y, *et al.* Controlling SEI formation on SnSb-porous carbon nanofibers for improved Na ion storage. *Advanced materials*, 2014, **26**(18): 2901–2908.
- [33] MU L, XU S, LI Y, *et al.* Prototype sodium-ion batteries using an air-stable and Co/Ni-Free O₃-layered metal oxide cathode. *Advanced materials*, 2015, **27**(43): 6928–6933.
- [34] LI Y, HU Y-S, QI X, *et al.* Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. *Energy Storage Materials*, 2016, **5**: 191–197.
- [35] KOMABA S, MURATA W, ISHIKAWA T, *et al.* Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(20): 3859–3867.
- [36] BREITUNG B, BAUMANN P, SOMMER H, *et al.* In situ and operando atomic force microscopy of high-capacity nano-silicon based electrodes for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2016, **8**(29): 14048–14056.