

单晶硅片负极界面形貌的原位AFM探测

刘兴蕊 严会娟 王 栋* 万立骏

(中国科学院化学研究所, 分子纳米结构与纳米技术实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190)

摘要: 利用原子力显微镜原位研究单晶硅片负极在首次充放电循环中的界面形貌变化。硅负极表面固体电解质界面(SEI)膜的形成过程为: 初始SEI膜从1.5 V开始形成, 在1.25–1.0 V之间生长快速, 0.6 V左右生长缓慢。初始SEI膜具有层状结构的特征, 表层薄膜较软, 下层呈颗粒状, 机械稳定性较好。在锂化电位下, 硅负极表面的单晶结构逐渐变得颗粒化, 发生不可逆的结构变化。经过首个充放电循环后, 硅负极表面被厚度不均一的SEI膜所覆盖, SEI膜的厚度大约为10–40 nm。

关键词: 硅负极; 固体电解质界面膜; 原位原子力显微镜

中图分类号: O646

In situ AFM Investigation of Interfacial Morphology of Single Crystal Silicon Wafer Anode

LIU Xing-Rui YAN Hui-Juan WANG Dong* WAN Li-Jun

(CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

Abstract: The interfacial morphology of a single crystal Si wafer anode during the first discharging-charging cycle was investigated using *in situ* atomic force microscopy (AFM). The solid-electrolyte interphase (SEI) began to grow from 1.5 V, developing rapidly between 1.25 and 1.0 V, and slowed down after 0.6 V. The morphology suggested that the SEI had a layered structure. The outer layer of SEI was soft and easy to be scraped off during the AFM tip scanning. The underlayer of SEI had granular features. During the lithiation process, the Si surface became grainy because of the insertion of Li ions. After the first cycle, the Si surface was completely covered by inhomogeneous SEI. The thickness of the SEI was approximately 10–40 nm.

Key Words: Si anode; Solid electrolyte interphase; *In situ* atomic force microscopy

1 引言

当前, 锂离子电池已经占领手机、笔记本电脑、数码相机等电子产品领域, 而电动汽车和储能成为锂离子电池未来最大的潜在市场。但是, 目前商业化的锂离子电池尚不能满足电动汽车以及大规模储能的需求, 所以研发高容量、大倍率、长循环, 以及价格便宜、安全可靠的新一代

锂离子电池是现阶段研究的重要目标¹。硅具有很高的理论比容量($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 远高于目前商业化石墨类碳材料, 成为最有发展潜力的高容量负极材料之一²。但是, 硅在嵌脱锂过程中会发生巨大的体积变化($\sim 300\%$), 引起电极材料的粉化、破裂, 经过几个充放电循环后, 硅的容量衰减严重, 循环寿命很差。此外, 硅在循环中的不可逆

Received: October 2, 2015; Revised: November 12, 2015; Published on Web: November 13, 2015.

*Corresponding author. Email: wangd@iccas.ac.cn; Tel: +86-10-62558934.

The project was supported by the Ministry of Science and Technology (2011YQ03012415, 2011CB932302) and National Natural Science Foundation of China (21127901, 21573252).

科技部(2011YQ03012415, 2011CB932302)及国家自然科学基金(21127901, 21573252)资助项目

©Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

容量损失很大,这是由于硅电极表面会形成一层固体电解质界面膜,简称SEI膜³。SEI膜是在首次充放电过程中形成于电极与电解液接触表面的一层固体电解质属性的薄膜,普遍存在于锂离子电池负极材料的表面。SEI膜是锂离子的良导体,却又是电子的绝缘体⁴。所以SEI膜形成后,能够阻止电解液进一步在电极表面得到电子而发生还原分解。SEI膜的形成会消耗一定量的锂,造成不可逆的容量损失,同时它又是电极不可缺少的惰性保护层,能够阻止电解液与电极进一步反应,减少体系中锂的消耗。对于硅负极而言,巨大的体积效应给SEI膜的稳定性带来了挑战,在反复的体积膨胀和收缩过程中,SEI膜的结构很容易受到破坏,这使得新的活性材料暴露在电解液中,致使新的SEI膜的生长,不断地消耗电解液中的锂⁵。硅的体积效应和不可逆容量损失限制了其作为锂离子电池负极材料的应用。

为了缓解体积效应对硅电极循环性能的影响,提高硅负极材料的性能,近些年有大量的工作集中于硅负极材料体积效应的研究。研究发现将硅材料尺寸降至纳米尺度可以有效弛豫因体积变化产生的应力⁶。Liu⁷和McDowell⁸等通过原位透射电镜技术观察发现当硅颗粒的尺寸下降到某个临界值以下时,硅颗粒在锂化过程中将不发生结构破裂。已有大量的文献报道通过设计及构筑纳米结构的硅负极材料,能使硅电极的循环性能得到明显提高⁹⁻¹²。然而,对于硅负极表面SEI膜的特征依然充满挑战。由于SEI膜自身敏感的化学特性、复杂的形成过程以及缺乏有效的表征手段,目前对SEI膜的认识还十分有限¹³。大部分传统的表面分析技术都是离位的,在样品准备和处理过程中,SEI膜的结构和化学组成很容易遭受破坏。例如,早期通过离位X射线光电子能谱学(XPS)技术检测到SEI膜中存在 Li_2CO_3 ,这可能是由于样品暴露在空气中发生了变质¹³。先进的表征技术特别是原位研究手段的发展为研究锂离子电池界面的本质提供了巨大的可能性。在各种光谱和电镜技术的支持下,电极界面的化学组成、形貌、结构等方面均得到了广泛的研究¹⁴⁻²⁰。原子力显微镜(AFM)具有纳米级高分辨率,并且适用于各种环境,包括真空、大气和液相^{21,22},已被广泛应用于电极界面的形貌和性质的研究。目前已有许多工作利用原位或离位AFM研究石墨等电极表面SEI膜

的形貌和性质²³⁻²⁹。关于硅负极材料的AFM研究主要集中在无定形硅或硅合金薄膜^{30,31}、多晶硅等材料在锂化过程中的体积效应³²,以及硅锂合金的形貌和机械性质等^{33,34},只有少量的文章针对硅电极界面的SEI膜展开离位或原位的研究³⁵。Zheng等³⁶将离位AFM和力曲线结合测量了无定形硅薄膜电极界面SEI膜的形貌,观察到SEI膜多层不均一的结构特征。Tokranov等³⁷通过原位AFM观察了硅薄膜电极表面初始SEI膜的形成,研究发现初始SEI膜的形成过程主要发生在锂化前 $\sim 0.6\text{ V}$,并且SEI膜的特征很大程度上依赖于SEI膜形成过程的速率。单晶硅片结构明确,是研究电极表面过程研究的理想模型体系。本论文以电化学原子力显微镜(EC-AFM)为主要研究手段,以单晶硅片为模型电极,原位研究了单晶硅片电极表面SEI膜在首个充放电循环中的形貌及厚度,观察到初始SEI膜的形成过程及其多层结构的特征。

2 实验部分

2.1 单晶硅片电极的制备

工作电极是尺寸为 $1.2\text{ cm} \times 1.2\text{ cm}$ 的单晶硅片。将 n 型、晶面取向为(111)、电阻率为 $0.01\text{--}1.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的单晶硅片依次用丙酮和乙醇超声清洗,再浸入食人鱼洗液($98\% \text{ H}_2\text{SO}_4 + 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$, 体积比7:3)在沸水浴中浸泡30 min,然后用大量超纯水冲洗。将洗净的硅片浸入5%的HF以除去表面的氧化层,再放入20% KOH水溶液在室温下刻蚀10 min^{38,39}。将刻蚀好的单晶硅片用银胶固定在不锈钢基片上,作为研究电极。

2.2 循环伏安测试

在充满高纯氩气的手套箱内,将单晶硅片电极装入自制的电化学反应池内,电解液为自配的 $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)(电池级纯, $\geq 99.99\%$, Sigma-Aldrich)溶解于碳酸丙烯酯(PC) (99.7%, Sigma-Aldrich, 分子筛过夜处理),锂金属箔片为对电极和参比电极,用Autolab (PGSTAT302N, 瑞士万通)电化学工作站进行循环伏安测试,测试区间为 $2.0\text{--}0.01\text{ V}$,扫速设为 $0.5\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.3 原位AFM

原位电化学AFM实验是在高纯氩气保护的手套箱AFM(Multimode 8, 布鲁克)测试系统中进行的。利用双恒电位仪控制电极的电位,在第一个

充放电循环过程中选取12个不同的截止电位，在接触模式下进行形貌像采集。

SEI膜的厚度测量是在接触模式下加大针尖的作用力以去除电极表面的SEI膜，再在峰值力模式下进行形貌像采集和厚度分析^{40,41}。

3 结果与讨论

3.1 样品制备与表征

图1(a)和(c)显示了KOH溶液刻蚀前的Si(111)单晶片的AFM高度图和相应的三维图像。刻蚀前的硅片表面粗糙度为0.3 nm，没有明显的缺陷或特征结构。用20% KOH溶液刻蚀后，如图1(b, d)所示，硅表面出现大小不一的平台和台阶^{42,43}。这些边界不规整的台阶和尺寸各异的平台，不仅为硅电极界面的电化学反应提供了活性位点，也方便原位形貌观测时定位，便于原位跟踪单晶硅片电极表面同一区域SEI膜的生长过程。

3.2 循环伏安

图2给出了单晶硅片电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiTFSI/PC溶液中的首个循环伏安曲线。插图显示的是首个放电过程中2.0–0.2 V之间的曲线，可见在1.38、0.64和0.32 V有三个明显的还原峰，这三个峰在第二圈循环中消失，并且未观察到与其相对应的氧化峰，因此这三个还原峰可以归属于电解液中的锂盐和/或溶剂的还原反应以及电极表面膜的生长。放电至0.1 V以下时，电流急速增大，这个尖锐的电流峰是硅负极典型的嵌锂峰。充电

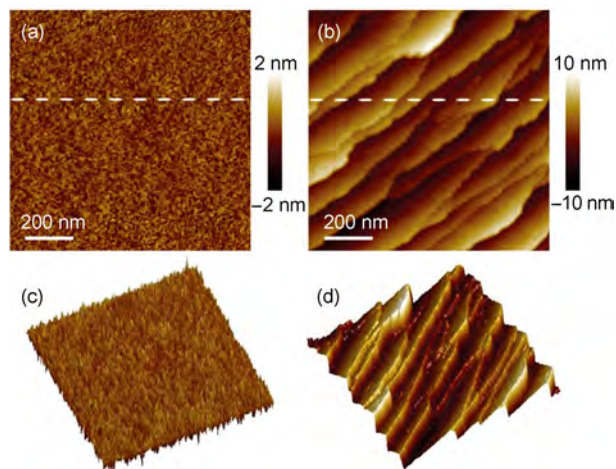


图1 20% KOH刻蚀前(a, c)和刻蚀后(b, d)的Si(111)单晶片的AFM图像

Fig.1 AFM images of single crystal Si(111) wafer before (a, c) and after (b, d) 20% KOH etching

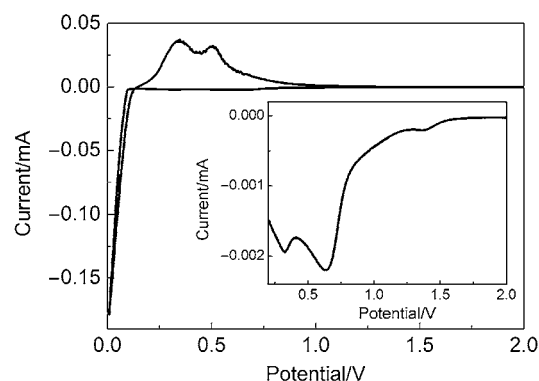


图2 Si(111)单晶片负极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiTFSI/PC电解液中的首圈循环伏安曲线

Fig.2 First cyclic voltammogram of the single crystal Si(111) wafer anodes in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiTFSI/PC electrolyte

The scan rate is $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The inset shows the onset of current flow above 0.2 V.

时，0.35和0.5 V两个氧化峰对应锂离子从硅负极中的脱出过程。

3.3 界面形貌

单晶硅片电极在首次放电过程中的原位形貌如图3所示，扫描范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 。如图3(a)显示，在开路电压(OCV)下，平台表面平滑，台阶边界清晰。当给电极施加1.5 V电压时，电极表面的平台开始变得粗糙，说明电解液在此电位下开始发生还原分解反应并在电极表面沉积，这与循环伏安的结果是一致的。在AFM图像两侧观察到少量白色的横条噪音，说明在电极表面形成了一层容易在AFM扫描过程中被针尖刮掉的柔软物质。随着施加电位继续降低至1.0 V，图像两侧的白色横条越来越多，如图3(c, d)显示，反映了这层物质在这个电位区间下持续并快速地生长。我们在观察到白色横条数量随着电位降低而变化的同时，还发现台阶边缘变钝(如白色箭头所示)，平台表面粗糙，有颗粒状的隆起。0.8 V时(图3(e))，图像两侧的白色横条开始减少。0.6 V时(图3(f))白色横条基本完全消失，同时平台上观察到清晰的颗粒状沉积物(青色箭头所示)，并且这些沉积物比较均匀地分布在平台和台阶上，并没有明显的区域选择性。

根据AFM结果，认为1.5–0.6 V之间硅表面的形貌和结构变化归属于初始SEI膜的生长，对应CV曲线0.64 V以上电解液的还原反应过程。AFM结果显示初始SEI膜具有层状结构特征，表层结构柔软，容易在扫图中被针尖刮掉⁴⁴，其在1.25–

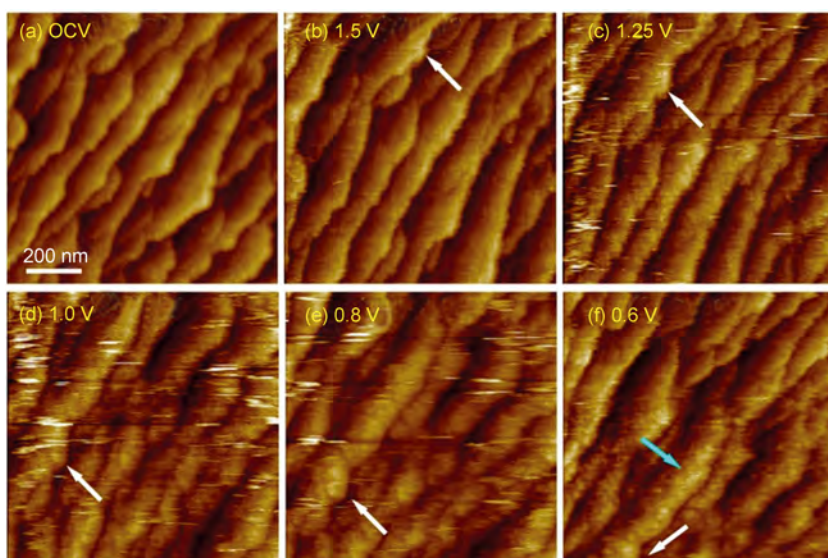


图3 单晶硅片负极在首次放电过程中的原位AFM图像

Fig.3 *In situ* AFM images of single crystal Si wafer anode during the first discharging process

The potential range is from OCV (open circuit voltage) to 0.6 V. The scan area is $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Data scale is 16 nm.

1.0 V左右生长快速, 0.6 V左右停止生长。SEI膜下层呈颗粒状沉积物, 机械稳定性较好, 不易在扫描中被针尖刮除⁴⁵。

当放电电位降低至0.4 V时(图4(a)), 电极表面的沉积物并没有观察到明显地生长变化。电位降至0.25 V时, 台阶尖锐部位如黄色箭头所示(图

4(b)), 出现明显的颗粒状突起, 同时平台和台阶均开始出现大量的颗粒状突起, 尤其在台阶处更为显著。当电位降低至0.1 V时, 整个硅电极表面的平台和台阶都布满了颗粒状的突起。推断这些颗粒突起的产生归属于锂离子嵌入硅的过程, 即硅锂合金化反应过程。为了更清楚地观察0.4 V以

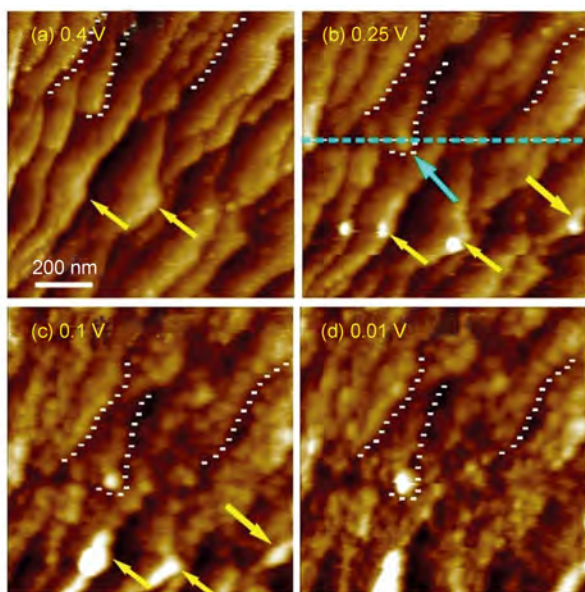


图4 (a-d)单晶硅片负极在首次放电过程中的原位AFM图像; (e)青色虚线所示位置的高度剖面图

Fig.4 (a-d) *In situ* AFM images of single crystal Si wafer anode during the first discharging process; (e) cross-section analysis of the height of the location marked by cyan dashed lines

The potential range is from 0.4 to 0.01 V. The scan area is $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Data scale is 16 nm.

下电极表面结构逐渐颗粒化的过程，白色虚线标示了三个不同的台阶，可见台阶处颗粒的出现及逐渐长大的形貌变化。图4(e)给出了青色虚线所示位置(图4(b))在锂化电位下的高度剖面图，可见青色箭头所指颗粒的高度在锂化后几乎增加了一倍。而同一水平线上平面和台阶的其他位点却没有相应程度的高度增加，反映了硅电极表面不同位点的锂化活性差异。

AFM结果显示在首个放电过程中，硅表面的形貌主要经历了两个阶段的变化：(1) 1.5 V时，电解液开始在电极表面分解形成初始SEI膜。这层薄膜物质在1.0 V左右快速生长，0.6 V左右逐渐停止生长。这层初期形成的SEI膜具有层状结构特征，表层结构比较柔软，容易在扫图中被针尖刮掉，推测其成分以有机物为主。初始SEI膜的下层呈颗粒状沉积物特征，并且硬度大于表层薄膜物质。此外，这些颗粒状沉积物的分布并没有明显趋于台阶等活性位点，而是比较均匀地分布在平台上，说明初始SEI膜的生长对于硅表面的结构没有明显的选择性。(2) 放电至0.25 V以下时，从台阶

边缘活性较高的位点开始，硅表面结构逐渐变得颗粒化。电位降低至0.1 V以下，颗粒尺寸显著增大，并且整个电极表面的平台和台阶几乎完全颗粒化。这些形貌和结构的变化主要归属于硅的锂化反应过程。

图5(a-c)显示了充电过程中硅表面的原位AFM形貌图像。图5(a)显示经过锂化后的硅电极表面几乎完全颗粒化(白色虚线标示了与图4一致的三个台阶)。当电位从0.4 V正移至1.2 V时(图5(a-c))，电极表面部分颗粒的高度有所降低。图5(d)给出了红色虚线所示位置(图5(a))的高度剖面图，可见红色箭头所指颗粒的高度明显降低，反映了锂离子从硅电极中脱出的过程。此外，电极表面没有观察到其他明显的形貌和结构变化。AFM结果显示经过首个充放电循环后，单晶硅片电极表面由原子级平坦的晶面变成颗粒状堆积结构，发生了不可逆的结构变化。

3.4 SEI膜的厚度

由于经过KOH溶液刻蚀后的硅片表面有很多台阶，难以分析SEI膜的厚度。为了得到单晶硅片

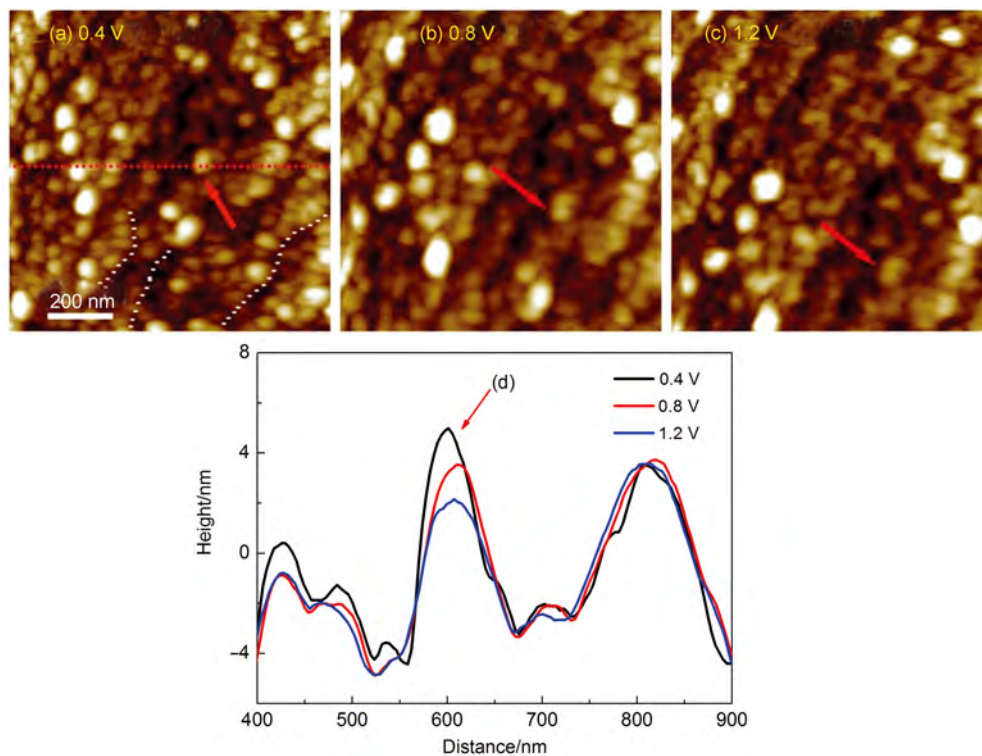


图5 (a-c)单晶硅片负极在首次充电过程中的原位AFM图像; (d)红色虚线所示位置的高度剖面图
Fig.5 (a-c) *In situ* AFM images of single crystal Si wafer anode during the first charging process; (d) cross-section analysis of the height of the location marked by red dashed lines

The scan area is $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Data scale is 16 nm.

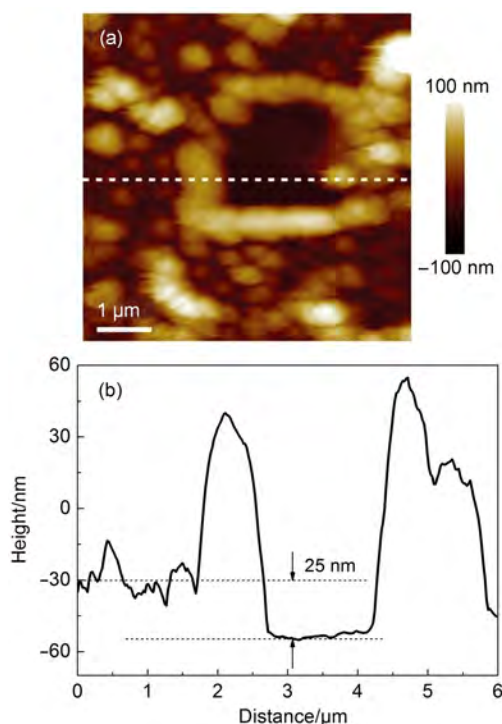


图6 (a) SEI膜被刮除后的单晶硅片负极的AFM图像;
(b)白色虚线所示位置的高度剖面图

Fig.6 (a) AFM image of the single crystal Si wafer anode after the SEI being scraped off; (b) cross-section analysis of the height of the location marked by white dashed line

电极表面SEI膜的厚度信息,我们以未经KOH溶液刻蚀的单晶硅片作为工作电极,经过首次充放电循环后,在接触模式下,加大针尖作用在样品上的力度,刮掉表面的SEI膜,然后采用峰值力模式采集图像,再进行厚度的测量³⁵。

如图6(a)所示,循环后的硅表面被一层不均匀的沉积物所覆盖,粗糙度由反应前的0.3 nm增加到~25 nm。图像中间面积为 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 的方形区域为刮掉SEI膜的部位。被刮掉的SEI膜堆积于方形区域周围,因此方框周围的亮度较大。图6(b)为白色虚线所示位置的高度剖面图,结果显示SEI膜的厚度大约为 $(25 \pm 15)\ \text{nm}$ 。

4 结论

利用电化学原子力显微镜技术原位研究了单晶硅片电极在首次充放电循环过程中的界面形貌变化。AFM结果显示硅表面的初始SEI膜从1.5 V开始形成,在1.25–1.0 V之间生长快速,0.6 V左右停止生长。初始SEI膜具有多层结构的特征,表层薄膜结构柔软,易在AFM扫图中被针尖刮除,而下

层呈颗粒状沉积物,相比表层而言,机械结构更稳定。在锂化电位下,单晶平面上出现大量颗粒状的突起,并随着锂化程度加深,颗粒状突起的高度明显增大,反映了锂离子不断嵌入硅电极造成的电极界面结构的变化。经过首个充放电循环后,硅表面结构发生明显不可逆的形貌和结构变化。表面SEI膜厚度不均一,大约为 $(25 \pm 15)\ \text{nm}$ 。

References

- (1) Palacin, M. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2565. doi: 10.1039/B820555H
- (2) Beattie, S. D.; Larcher, D.; Morcrette, M.; Simon, B.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A158. doi: 10.1149/1.2817828
- (3) Wu, H.; Cui, Y. *Nano Today* **2012**, *7*, 414. doi: 10.1016/j.nantod.2012.08.004
- (4) Kong, F.; Kostecki, R.; Nadeau, G.; Song, X.; Zaghib, K.; Kinoshita, K.; McLarnon, F. *J. Power Sources* **2001**, *97*, 58. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00588-2
- (5) Wu, H.; Zheng, G.; Liu, N.; Carney, T. J.; Yang, Y.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 904. doi: 10.1021/nl203967r
- (6) Szczech, J. R.; Jin, S. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 56. doi: 10.1039/C0EE00281J
- (7) Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1522. doi: 10.1021/nn204476h
- (8) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Harris, J. T.; Korgel, B. A.; Wang, C.; Nix, W. D.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 758. doi: 10.1021/nl3044508
- (9) Chen, D.; Mei, X.; Ji, G.; Lu, M.; Xie, J.; Lu, J.; Lee, J. Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 2409. doi: 10.1002/anie.201107885
- (10) Zhou, X.; Yin, Y. X.; Wan, L. J.; Guo, Y. G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2198. doi: 10.1039/c2cc17061b
- (11) Li, X.; Meduri, P.; Chen, X.; Qi, W.; Engelhard, M. H.; Xu, W.; Ding, F.; Xiao, J.; Wang, W.; Wang, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11014. doi: 10.1039/C2JM31286G
- (12) Liu, N.; Wu, H.; McDowell, M. T.; Yao, Y.; Wang, C.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3315. doi: 10.1021/nl3014814
- (13) Xu, K. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503. doi: 10.1021/cr500003w
- (14) Nie, M.; Chalasani, D.; Abraham, D. P.; Chen, Y.; Bose, A.; Lucht, B. L. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1257. doi: 10.1021/jp3118055
- (15) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 394. doi: 10.1021/cm303399v
- (16) Arreaga-Salas, D. E.; Sra, A. K.; Roodenko, K.; Chabal, Y. J.; Hinkle, C. L. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9072. doi: 10.1021/jp300787p
- (17) Sacci, R. L.; Dudney, N. J.; More, K. L.; Parent, L. R.; Arslan, I.;

- Browning, N. D.; Unocic, R. R. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2104. doi: 10.1039/c3cc49029g
- (18) Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J. P. *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 1278. doi: 10.1021/cr800344k
- (19) Li, J. T.; Zhou, Z. Y.; Broadwell, I.; Sun, S. G. *Accounts Chem. Res.* **2012**, *45*, 485. doi: 10.1021/ar200215t
- (20) Rhodes, K.; Kirkham, M.; Meisner, R.; Parish, C. M.; Dudney, N.; Daniel, C. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 075107. doi: 10.1063/1.3607961
- (21) Sugimoto, Y.; Pou, P.; Abe, M.; Jelinek, P.; Pérez, R.; Morita, S.; Custance, Ó. *Nature* **2007**, *446*, 64. doi: 10.1038/nature05530
- (22) Morita, S. *J. Electron Microsc.* **2011**, *60*, S199. doi: 10.1093/jmicro/dfi047
- (23) Jeong, S. K.; Inaba, M.; Abe, T.; Ogumi, Z. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A989.
- (24) Deng, X.; Liu, X.; Yan, H.; Wang, D.; Wan, L. *Sci. China Chem.* **2013**, *57*, 178. doi: 10.1007/s11426-013-4988-4
- (25) Liu, X. R.; Wang, L.; Wan, L. J.; Wang, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9573. doi: 10.1021/acsami.5b01024
- (26) Demirocak, D. E.; Bhushan, B. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *423*, 151. doi: 10.1016/j.jcis.2014.02.035
- (27) Liu, X. R.; Wang, D.; Wan, L. *J. Sci. Bull.* **2015**, *60*, 839. doi: 10.1007/s11434-015-0763-6
- (28) Domi, Y.; Ochida, M.; Tsubouchi, S.; Nakagawa, H.; Yamanaka, T.; Doi, T.; Abe, T.; Ogumi, Z. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25484. doi: 10.1021/jp2064672
- (29) Liu, R. R.; Deng, X.; Liu, X. R.; Yan, H. J.; Cao, A. M.; Wang, D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15756. doi: 10.1039/C4CC07290A
- (30) Beaulieu, L. Y.; Hatchard, T. D.; Bonakdarpour, A.; Fleischauer, M. D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1457. doi: 10.1149/1.1613668
- (31) Martin, L.; Martinez, H.; Ulldemolins, M.; Pecquenard, B.; Le Cras, F. *Solid State Ionics* **2012**, *215*, 36. doi: 10.1016/j.ssi.2012.03.042
- (32) He, Y.; Yu, X.; Li, G.; Wang, R.; Li, H.; Wang, Y.; Gao, H.; Huang, X. *J. Power Sources* **2012**, *216*, 131. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.105
- (33) Becker, C. R.; Strawhecker, K. E.; McAllister, Q. P.; Lundgren, C. A. *ACS Nano* **2013**, *7*, 9173. doi: 10.1021/nm4037909
- (34) McAllister, Q. P.; Strawhecker, K. E.; Becker, C. R.; Lundgren, C. A. *J. Power Sources* **2014**, *257*, 380. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.077
- (35) Liu, X. R.; Deng, X.; Liu, R. R.; Yan, H. J.; Guo, Y. G.; Wang, D.; Wan, L. *J. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 20317. doi: 10.1021/am505847s
- (36) Zheng, J.; Zheng, H.; Wang, R.; Ben, L.; Lu, W.; Chen, L.; Li, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13229. doi: 10.1039/c4cp01968g
- (37) Tokranov, A.; Sheldon, B. W.; Li, C.; Minne, S.; Xiao, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 6672. doi: 10.1021/am500363t
- (38) Gosálvez, M.; Nieminen, R. *New J. Phys.* **2003**, *5*, 100. doi: http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/400
- (39) Sato, K.; Shikida, M.; Yamashiro, T.; Tsunekawa, M.; Ito, S. *Sens. Actuators A* **1999**, *73*, 122. doi: 10.1016/S0924-4247(98)00270-2
- (40) Guzman, H. V.; Perrino, A. P.; Garcia, R. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3198. doi: 10.1021/nm4012835
- (41) Alsteens, D.; Dupres, V.; Yunus, S.; Latgé, J. P.; Heinisch, J. J. J.; Dufréne, Y. F. *Langmuir* **2012**, *28*, 16738. doi: 10.1021/la303891j
- (42) Wind, R. A.; Jones, H.; Little, M. J.; Hines, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1557. doi: 10.1021/jp011361j
- (43) Philipsen, H. G.; Kelly, J. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17245. doi: 10.1021/jp052595w
- (44) Cresce, A. V.; Russell, S. M.; Baker, D. R.; Gaskell, K. J.; Xu, K. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1405. doi: 10.1021/nl404471v
- (45) Leroy, S.; Martinez, H.; Dedryvere, R.; Lemordant, D.; Gonbeau, D. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 4895. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.10.071