

钠离子电池硬碳负极固态电解质界面膜调控机制 及人工固态电解质界面膜的构筑研究

赵晨星¹, 赵玉文¹, 刘国平², 孟宇璇², 张志佳^{1,3*}

1. 天津工业大学材料科学与工程学院, 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津; 2. 天津工业大学电子与信息工程学院, 天津; 3. 江苏复源芥子新材料研究院金属材料实验室, 江苏徐州

摘要 | 由于钠资源丰富, 成本低廉使得钠离子电池被认为是合适的大规模储能器件, 其中硬碳材料的高比容量、结构稳定、制备工艺简单、绿色环保等特点使其成为钠离子电池负极集流体的明星材料, 但其循环首效低、电解液的不可逆分解仍限制其应用。固态电解质界面膜 (SEI) 的组分和结构是影响其循环稳定性和首周库伦效率 (ICE) 的重要因素之一, 故对其生长过程及结构的调控尤为重要, 本文围绕调控 SEI 生长机制及其结构改性, 系统阐述原位电化学过程调控生长机制和固态电解质界面膜构筑两大工程, 总结硬碳结构对固态电解质界面膜的生长影响、活性钠的损耗路径及其可控的构筑方法, 以期对钠离子电池硬碳负极集流体在形成具有长期稳定循环的固态电解质界面膜提供理论指导。

关键词 | 钠离子电池; 固态电解质界面膜; 调控机制; 人工固态电解质膜

Copyright © 2026 by the author(s).

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



引言

由于钠资源相较于锂资源具有储量丰富、价格低廉, 并且其具有与锂相似的化学性质, 使得钠离子电池备受关注^[1]。碳材料根据其高温下的石墨化程度可分为硬碳(HC)和软碳(SC)^[2]。石墨由于其具有很好的电化学稳定性, 使得其在锂离子电池中受到广泛应用, 但 Na⁺无法与 Li⁺类似嵌入石墨形成

NaC₆ 导致其无法呈现出高的比容量^[3], 随即开发出硬碳这种具有短程有序, 长程无序, 具有丰富的缺陷位点的硬碳作为钠离子电池的优秀负极材料。但其低的首圈库伦效率和储 Na 机制的不完善是影响其进一步优化的主要原因^[4]。

目前, 成孔剂应用、前驱体优化、电解液配制、粘结剂种类、表面闭孔构建等策略已被广泛用于提升钠离子电池负极稳定性。硬碳与石墨材料不同于结构更复杂, 表面缺陷更为丰富, 开孔闭孔的比例

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.52271011, 磁性原子调控三维铜基硅/碳电极碳层电子结构及界面传质研究)

作者简介: 张志佳, 天津工业大学材料科学与工程学院教授, 主要从事电化学储能材料与器件、自旋电子材料与器件方向研究。

文章引用: 赵晨星, 赵玉文, 刘国平, 孟宇璇, 张志佳. 钠离子电池硬碳负极固态电解质界面膜调控机制及人工固态电解质界面膜的构筑研究[J]. 应用科技研究, 2026, 1 (3): 108-117.

<https://doi.org/10.68070/zp2t4444>

都影响者 Na^+ 的储存机制^[5]。 Na^+ 在硬碳材料中的储存体现在高压斜坡区 0.1V-3V 的吸附/脱附以及低压平台 0.01V-0.1V 的充放电平台区的嵌入/脱出^[6,7]，因此，作为硬碳表面的固态电解质界面膜 (SEI) 的形成及其结构特性可能影响着 Na^+ 在硬碳材料中的存储行为，但是其作为钠离子存储中的重要环节，其形成机制及有效便捷的界面调控方法仍有待挖掘。基于上述问题，本文文献检索数据库包括 Web of Science 核心合集、Science Direct 与中国知网 (CNKI)，检索时间为 1990 年 1 月至 2026 年 6 月。检索关键词为钠离子电池、硬碳、固态电解质界面膜。优先选取硬碳负极、SEI 机理、界面调控、人工界面构筑相关高水平期刊原始论文与综述，剔除会议摘要、专利以及锂/钾离子电池等非目标体系文献。筛选所得文献覆盖该方向主流结论与前沿进展，同时本文仅围绕钠离子电池硬碳负极 SEI 展开评述，不涉及正极界面、其他碱金属电池及与 SEI 演化无关的材料本体改性研究。

1 固态电解质界面基础

1.1 固态电解质界面膜的模型

在初次循环过程中，电解质不断的分解导致硬碳表面形成固态电解质界面膜^[8] (SEI)，Peled^[9,10] 等人提出 SEI 是由多个异质结构的微小相区以不规则的堆叠方式排列组成的。模型被命名为“马赛克模型”根据该模型，靠近硬碳表面的 SEI 由含低价物质的无机层组成，而其外层由多种高价有机物组成，使得该范围内的 SEI 结构具有更大的孔隙度和松散度。整个 SEI 可以被看作是阳极表面点和区域的多层结构。每层内部分布在马赛克图案中。在这种结构中，多孔的有机外层经历了渐进的脱溶，促进了离子快速扩散到内层。致密的无机内层，具有电子绝缘特性，阻止了电子从电极向电解质的转移。随后，采用理论与实验相结合的方法提出了“双层/双机制模型”来描述离子在 SEI 薄膜^[11] 内的扩散行为。该模型表明，根据菲克定律离子在外层多孔有机层内快速扩散。然而，在内层内，为了保持较高的氧配位数，离子不会通过晶格中的空位直接跳跃扩散。研究人员普遍认为 SEI 是由有机相和无机相组成的多层结构^[12]。但由于表征技术的受，固态电解质界面膜的形成机制依旧存在争议。

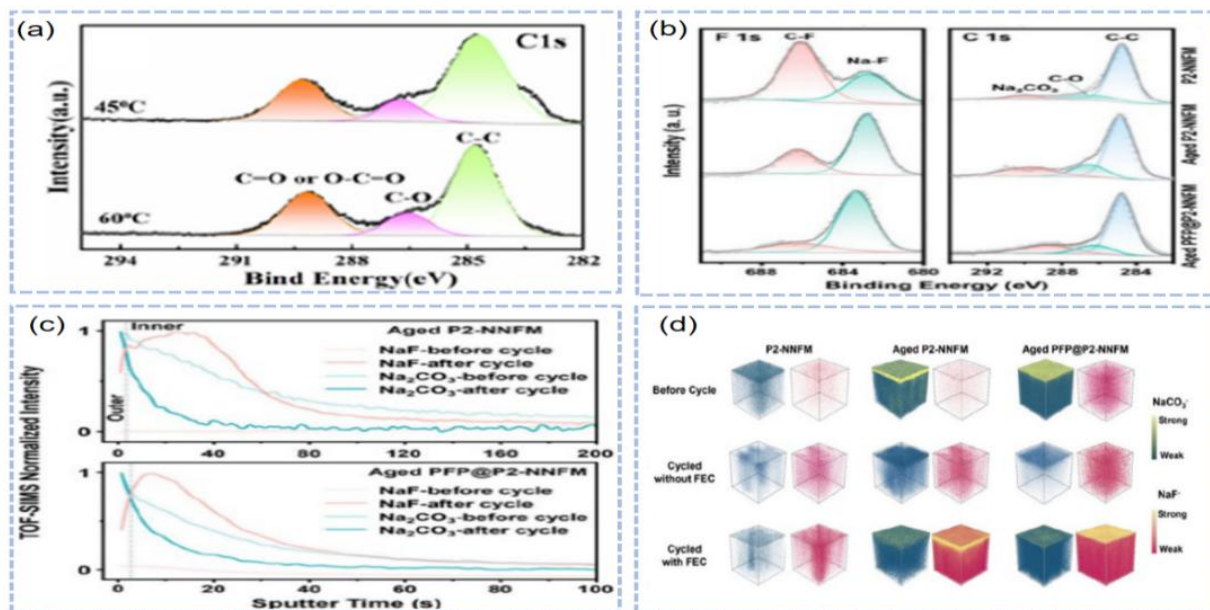
1.2 固态电解质界面膜的形成

SEI 膜的组成高度依赖于溶剂类型。Lim^[13] 等人研究了钠与醚类电解质接触后形成的 SEI。在钠-甘氨酸体系中，观察到多孔 SEI 结构，静置过程中 SEI 变得更薄、更致密的。在钠-甘氨酸体系中，钠离子通过 SEI 迁移的活化能随静置时间的延长而增加。

在静置过程中，电池内部累积的残余应力引起的蠕变效应会导致钠表面更光滑^[14-16]。HC 的 ICE、循环稳定性和倍率性能通常与 HC 阳极上形成的 SEI 膜有关。Liu^[17] 等人利用高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 和原子力显微镜 (AFM) 表征了 SEI 膜的形态。发现醚基电解质体系在硬碳表面形成的 SEI 膜厚度 (≈ 12 nm) 明显小于酯基电解质体系 (≈ 31 nm)。这表明在醚基电解质中，硬碳界面的电解质消耗减少，从而提高了初始库仑效率 (ICE)，促进了钠离子在电极/电解质界面的传输。利用原子力显微镜表征进一步表明，与酯基体系相比，醚基电解质的 SEI 形态更加均匀和紧凑。这表明酯基电解质液很容易在硬碳表面分解，形成粗糙和多孔的 SEI 膜，而醚类电解液由于其优异的物理化学性能，使得其可以在硬碳表面形成薄且致密的固态电解质界面膜，从而增强其电化学稳定性。如图 1a) 的 XPS 光谱所示，在 c1s 光谱中观察到三个对应于材料基体石墨层中的特征峰分别是位于 284.6 eV 的 C-C sp^2 键，位于 286.7 eV 的碳氧键 (羟基和醚基)，位于 289.2 eV 的高氧化碳 (C=O 或 O-C=O 键)。推测这些峰是由碳酸钠 (Na_2CO_3) 与有机产物 R-OCO $_2$ -Na 和 R-COO-Na 混合形成的。由于钠硬碳 ($\text{Na}_x\text{-HC}$) 在醚基电解质中形成较早，其诱导的 SEI 厚度比酯基电解质体系薄得多^[18]。 Na_2CO_3 作为 SEI/CEI 的关键无机组分，能有效增强界面稳定性^[19]。Y^[20] 等人为了进一步分析循环过程中 Na_2CO_3 层的动态演变，对阴极进行了系统的 XPS 分析，以研究其界面化学组成 (图 1b)。结果表明，空气暴露阴极与原始阴极的氟分布有显著差异，NaF 在空气暴露阴极的界面处明显富集。这种富含 NaF 的界面环境对于形成高度稳定和坚固的 CEI 至关重要，这是 Na_2CO_3 表面改性的直接结果。其中，老化 PFP@P2-NNFM 阴极的 NaF 含量为 46.2%，略高于老化 P2-NNFM 阴极的 38.2%^[21]。除了 XPS 外，飞行时间二次离子质谱 (TOF SIMS) 目前也广泛应用于材料表面的研究。(图 1c) 为特征二次离子 NaF-和 NaCO_3 -随溅射时间的归一化强度曲线，分别对应 NaF 和 Na_2CO_3 的分布。结果表明，在电化学驱动下， Na_2CO_3 修饰层从内部界面逐渐被消耗，同时促进电极表面附近 NaF 的持续富集。这种动态界面演化最终形成了均匀的双层无机 CEI 结构，其特征是内层富含 NaF，外层以 Na_2CO_3 为主。如图 1d) 显示，预形成的 Na_2CO_3 层在循环后明显变薄，这主要是由于其在高压下的电化学反应分解和溶解。同时，电解质中缺乏氟化物导致循环后电极表面 CEI 中 NaF 的形成最少。这些发现表明，虽然 Na_2CO_3 层有助于提高初始循环稳定性，但当它构成 CEI 的主要成分时，其在高电压下的分解最终限制了长期的界面稳定性。对于材料表面的研究，X 射线光电子能谱 (XPS) 和飞行时间二次

离子质谱 (TOF-SIMS) 的同时使用在这个阶段是非常实用的, 因为它有效地捕获了在那里发生的电化学反应。这为我们考察 SEI 的动态演变过程提供了

珍贵的理论参考价值。同时说明在 SEI 的形成过程中, 由于电化学过程的进行, Na_2CO_3 、 NaF 等无机相的占比深深影响这固态电解质界面膜的结构特征。



(a) C1s 的 XPS 图谱^[19]; (b) 阴极 F1s 及 C1s 的 XPS 图谱^[20]; (c) 特征二次离子 NaF -和 Na_2CO_3 -随溅射时间的归一化强度曲线^[20]。(d) 电化学循环后所有阴极表面上选定无机物质的分布^[21]

图 1 固态电解质界面膜的形成相关示意图

Fig. 1. Schematic illustration of solid electrolyte interphase (SEI) formation

2 原位电化学过程调控固态电解质界面膜生长机制

2.1 原位界面催化调控

通过引入杂质原子使得杂质原子与碳形成 $\text{M-N}_x\text{-C}$ (M 、 N 、 C 表示金属氮和碳原子) 可以调节局域碳结构^[22,23]。过渡金属原子与碳形成的配位可以调配局部电子云结构^[24]。在电化学过程中, 钠的 $3s$ 轨道与过渡金属的 d 带相互作用, 产生的反键轨道会进一步远离费米能级, 增强钠原子与过渡金属位点作用力, 提升硬碳电极界面对钠离子的吸附能力^[25]。界面钠离子富集效应可以进一步调控电解液阴离子的还原分解路径, 引导在硬碳表面构筑富无机组分的 SEI 膜, 实现对 SEI 成膜过程的界面调控。Lu^[26]等人构建出了 $\text{Zn-N}_4\text{-C}$ 构型锚定在碳结构表面, 提出所添加的金属原子可以向配位 N 原子转移电子, 形成富电子活性位点, 吸附电解液中的 PF_6^- , 弱化其中的 P-F 键, 降低其解离能, 放电时优先发生醚溶剂分子的还原 (图 2a), 减少 SEI 中的有机成分, 提升 NaF 无机相的含量, 实现界面储钠性能的提升, 体系首圈库伦效率提升至 84%, 在 0.05A g^{-1} 条件下可逆容量达 546mAh g^{-1} 远高于

普通硬碳的 363mAh g^{-1} , 在 50A g^{-1} 超大电流下仍具有 140mAh g^{-1} 的可逆容量, 在 2A g^{-1} 下稳定循环 5000 圈后容量保持率达 77%, 组装的 $\text{Zn-HC}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 全电池能量密度达 323Wh kg^{-1} , 其性能的提升主要来源于过渡金属与碳形成的 $\text{M-N}_x\text{-C}$ 构型对溶剂离子的催化作用, 为钠离子电池硬碳负极改善 SEI 中组分结构提供坚实的理论基础。

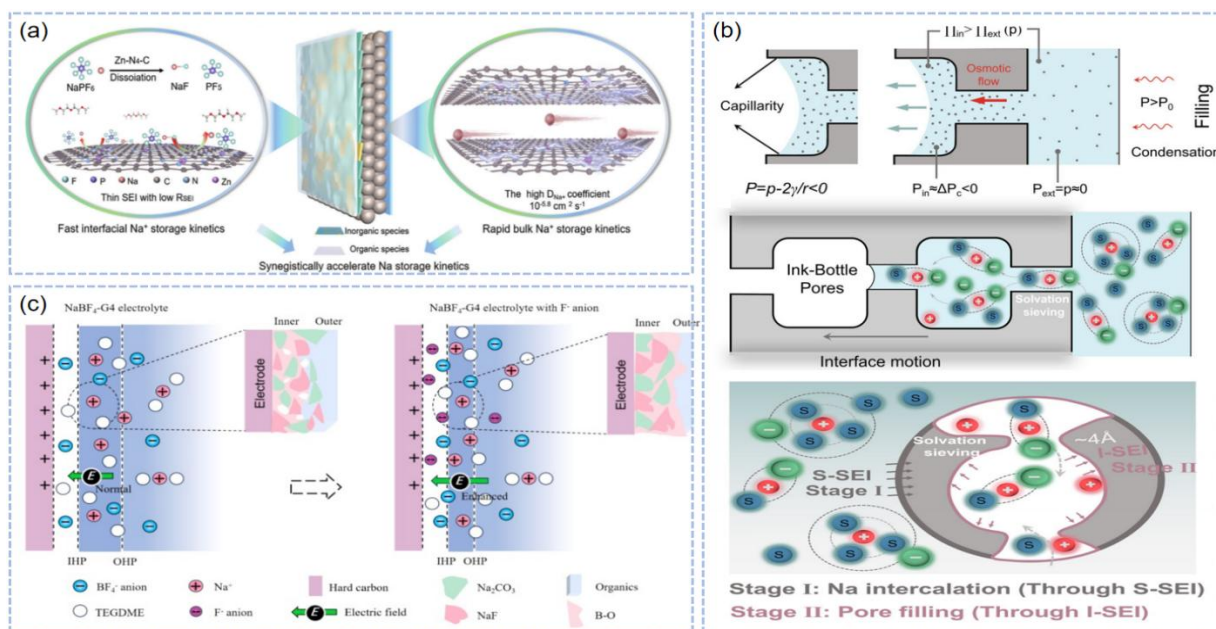
2.2 孔内溶剂化环境调控

毛细效应是指当液体与细小孔道或狭缝固体壁面存在润湿作用时, 在表面张力驱使下, 液体自发进入、上升或者填充微小孔隙的现象。在硬碳中, 存在诸多纳米孔洞, 该结构决定负极集流体的电解液浸润是毛细管效应和渗透压共同作用的结果, 这影响硬碳结构中 SEI 形成的位置, Lu^[27]等人发现并提出了纳米孔上的时间依赖性预脱溶剂化效应 (图 2b), 得出电极外表面 SEI (S-SEI) 位于硬碳表面, 在高电压 Na^+ 吸附过程中, Na^+ 穿过 S-SEI 完成脱溶剂, 醚类电解液的 S-SEI 中 NaF 占比多且较薄, 酯类电解液中的 S-SEI 富有机成分且较厚, I-SEI 在纳米孔内部生成, 对应平台区的 Na^+ 团簇填充孔隙, 其相较 S-SEI 更薄和更高的无机物占比, 具有更好的离子传输动力学, 而酯类电解液中, I-SEI 生成的

有机物造成孔道堵塞从而影响离子传输动力学。在老化时间为 10 天时, 醚电解液条件下 S-SEI 几乎可忽略, I-SEI 薄且以无机 NaF 为主, 抑制 Na⁺向石墨烯片层不可逆嵌入, 其首圈库伦效率达惊人的 99.09%, 50mA g⁻¹ 经 300 次循环后容量仍保持在 304.9 mAh g⁻¹, 容量保持率达到 97.9%, 在全电池配置中, 其 N/P 降低至 1.02, 能量密度大幅提升, 在 1A g⁻¹ 的条件下循环 500 圈容量保持率达 79%, 而酯类电解液由于其溶剂还原性较高, 首圈库伦效率仅提升至 82.8%, 仍然存在 Na⁺不可逆嵌入石墨烯微区域后无法脱出的现象。与传统的将硬碳负极的低 ICE 归因于 SEI 形成过程中电解质分解导致的不可逆 Na 损失相比^[28-30], 区分了电极表面 SEI 与孔内部界面 SEI 各自对 Na 不可逆损耗的贡献来源, 揭示了可通过抑制外表面 S-SEI、孔内 I-SEI、Na⁺不可逆嵌入石墨烯微区域三条活性钠损耗路径提升电化学性能。该方法具备珍贵的工程指导价值。

2.3 双电层电场强度调控

电极与电解液界面处的双电层 (EDL) 是各类界面电化学反应发生的核心区域。电极表面的离子特异性吸附行为会直接决定固态电解质界面膜的初始形貌与化学组成, 则可通过对双电层微观特性进行定向调控实现对 SEI 膜的改性优化。Zhao^[31]等人通过向电解液中添加饱和 NaF 成分, 从 EDL 电场角度调控 SEI 的前驱反应, 提出小分子 NaF 分成膜添加剂调控双电层 EDL 是依赖于小尺寸 F-优先特异性吸附在硬碳负极界面压缩双电层, 提升双电层内部电场强度, 促进 BF₄⁻与溶剂分子迁移至电极表面, 生成富 NaF/B-O 的 SEI 膜 (图 2c), 电化学结果表明, 该体系半电池在 1C 条件下稳定循环 500 圈后容量保持率可达 86.2%, 与传统的电解质添加剂不同的是该过程关注到双电层离子排布、电场强度直接决定电解液组分还原行为, 该路径是调控 SEI 前驱反应的一种新方式。



(a) Zn-N4-C 原位界面催化调控示意图^[26]; (b) 纳米孔上的时间依赖性预脱溶剂化效应机制示意图^[27]; (c) 双电层电场强度调控机制示意图^[31]。

图 2 原位电化学过程调控固态电解质界面膜生长机制相关示意图

Fig. 2. Schematic illustration of the in situ electrochemical regulation of solid electrolyte interphase (SEI) growth

2.4 三大调控机制的关键电化学数据分析

原位界面催化调控、孔内溶剂化环境调控、双电层电场强度调控三大调控机制在分别在首次库伦效率、倍率性能、超长循环性能上有不同程度的提升。

在首圈库伦效率方面, 依赖经过 10 天的老化时间的孔内溶剂化环境调控方案 (图 3c), 在醚类电解液中首圈库伦效率来到了惊人的 99.09% 成效最为突出, 在 1A g⁻¹ 的条件下循环充放电 500 圈后

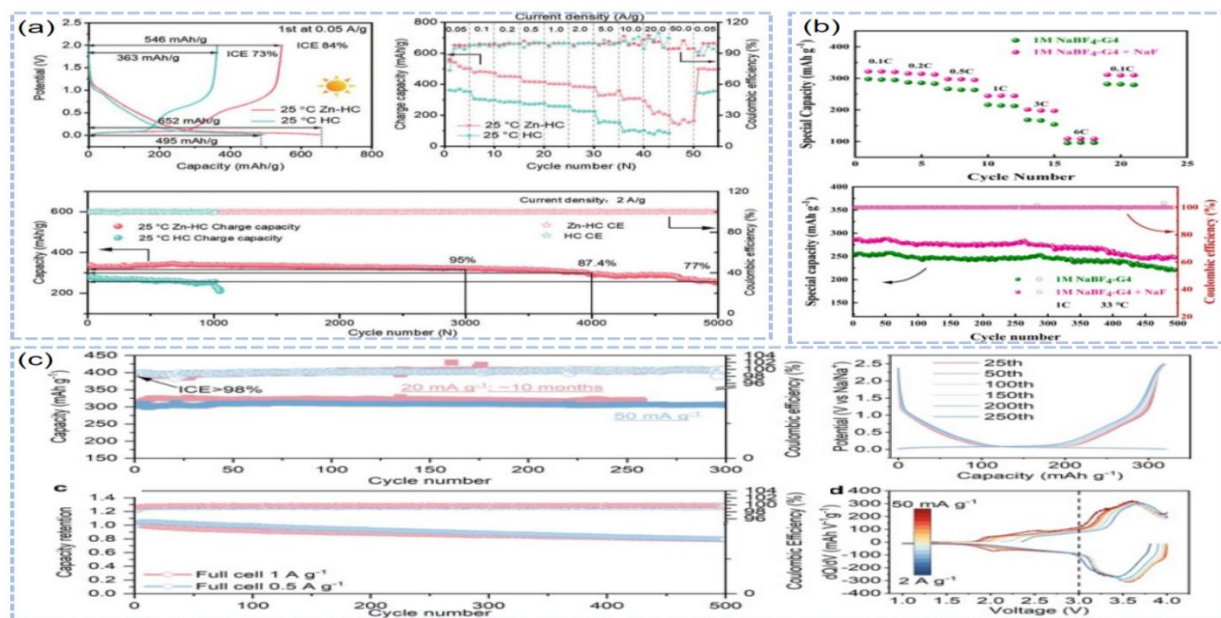
容量保持率达 79%, 但其酯类电解液的提升并不明显。该调控工程具有操作方便的显著优势, 但其高倍率动力学差, 依赖精确孔结构, 并且与市场上酯类电解液的大量应用相悖, 故其产业化优势相对较差, 但为醚类电解液的产业化按下了加速键。

在长循环方面, 通过引入杂质原子使得杂质原子与碳形成 Zn-N4-C 催化溶剂离子还原, 减少 SEI 中的有机成分, 提升 NaF 无机相的含量原位界面催化调控机制 (图 3a) 在 2A g⁻¹ 下稳定循环 5000 圈后容量保持率达 77%, 表现出超长的循环寿命,

但该方案需要在硬碳表面进行改性, 制备工艺不可控并相对复杂。需要权衡成本与性能之间的关系才能满足工业化条件。

在倍率性能方面, 通过向电解液中添加饱和 NaF 成分调控 SEI 前驱反应的双电层电场强度调控

机制效果最佳(图 3b), 其调控方法简便易操作, 其长循环容量衰减较快, 使得其在兼顾倍率需求的储能电池或需要快充快放的一次特种电池中有很大的应用前景。但由于其循环寿命较短, 无法满足动力电池的应用。



(a) Zn-N4-C 原位界面催化调控关键电化学数据示意图^[26]; (b) 双电层电场强度调控机制关键电化学数据示意图^[31]。

(c) 纳米孔上的时间依赖性预脱溶剂化效应机制关键电化学数据示意图^[27]

图 3 原位电化学过程调控固态电解质界面膜生长机制关键电化学数据相关示意图

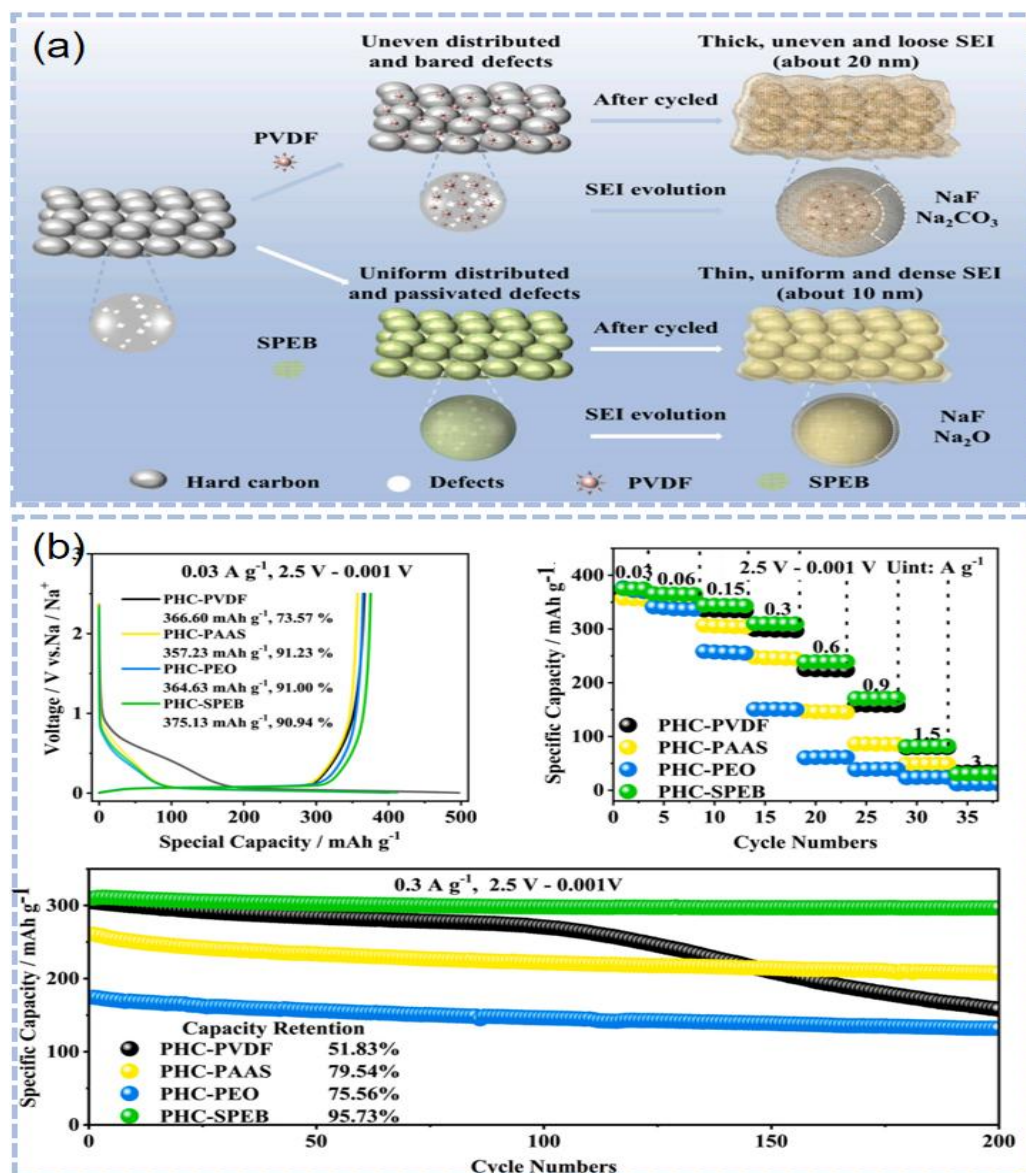
Fig. 3. Key electrochemical data for in situ regulation of solid electrolyte interphase (SEI) growth

3 人工固态电解质界面膜的构筑

3.1 有机人工固态电解质界面膜

由于人工 SEI 相较于原位电化学调控 SEI 具有膜的组分、厚度可控, 钝化电极表面缺陷等优势使得其成为研究热点 Ji[32]等人设计一种由聚丙烯酸钠 (PAAS) 和聚环氧乙烷 (PEO) 复配的含钠聚合物电解质粘结剂 SPEB, 利用电极涂覆后的干燥阶段, 依靠酯化反应、氢键作用使得其紧密均匀的包覆在硬碳颗粒表面原位构筑高离子导电性人工 SEI 钝化层(图 4a), SPEB 占据硬碳表面缺陷位点进

行预钠化, 形成隔离硬碳与电解液界面, 降低首次充放带来的电解液分解造成的不可逆钠损耗, 首次嵌钠时在 SPEB 人工 SEI 外侧诱导生成一层富 NaF/Na₂O 的次生原位 SEI, SPEB 的隔离作用抑制循环过程中 SEI 持续增厚。并在其内部构建三维 Na⁺通道, 降低界面钠离子迁移活化能。在首圈充放电曲线中(图 4b)该体系显著提升首圈库伦至 90.94%。在 0.3A g⁻¹ 的电流下, 循环 200 圈后容量保持率达 95.73%。本质来说, 该方法是人工构建上文提到的一种具备产业化的 S-SEI 工程, 可实现产业化连续性工作且属于水系粘结剂的一种, 为调控 S-SEI 和产业化提供理论指导。



(a)含钠聚合物电解质粘结剂 SPEB 的 SEI 机理示意图; (b) 该体系下的钠离子半电池的首圈充放电曲线、倍率性能、长循环充放电曲线。

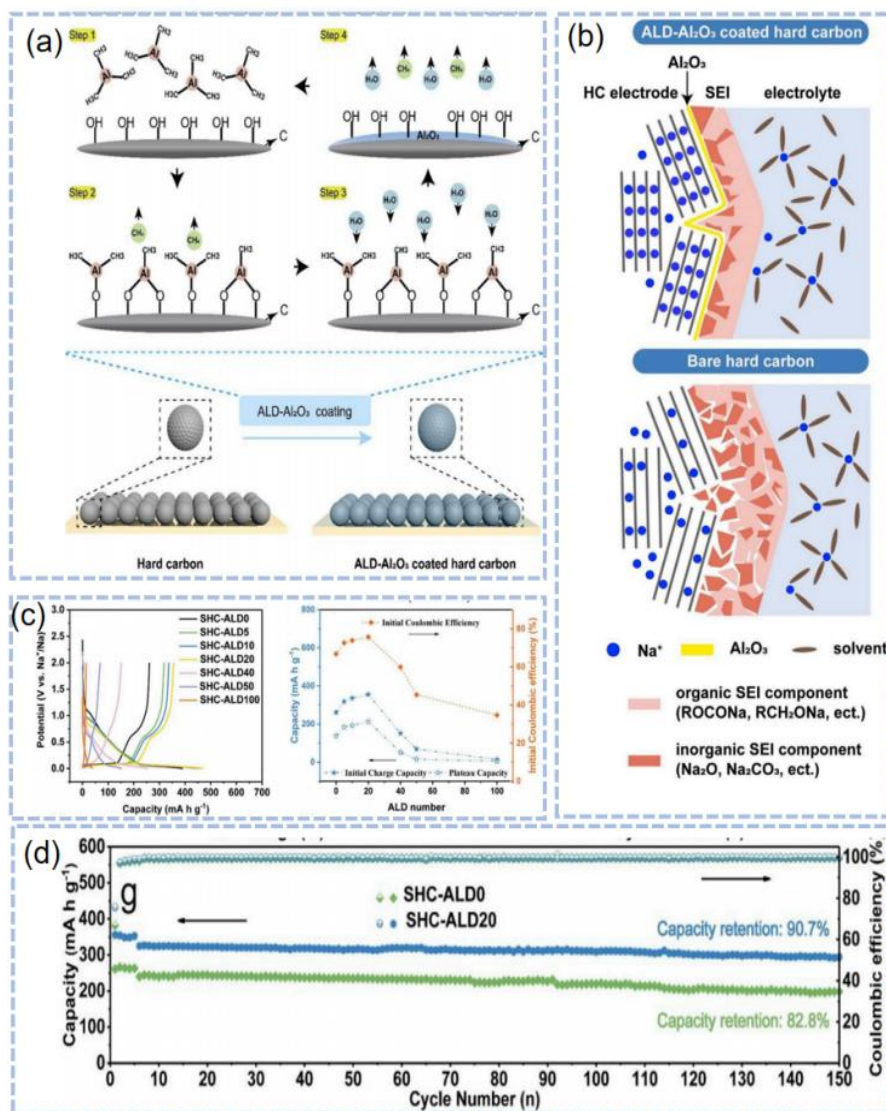
图 4 代表性人工固态电解质界面膜的构筑薄膜的机理及电化学性能示意图^[32]

Fig. 4. Schematic illustration of the formation mechanism and electrochemical performance of representative artificial solid electrolyte interphase (SEI) films

3.2 无机人工固态电解质界面膜

传统以降低硬碳比表面积、钝化表面缺陷为目的的以沥青、高分子、糖类等为前驱体在硬碳颗粒表面形成一层软碳，但很难控制其形成的结构和厚度，原子层沉积 (ALD)，是一种自限制反应的气相薄膜沉积技术，依靠材料表面活性位点发生化学吸附反应，每一轮循环只生长单原子/分子层厚度，通过循环次数可精准决定薄膜总厚度。Lu^[33]等人在集流体完成混料、涂布、干燥后使用 ALD 技术以三甲基铝 (TMA) 和 H₂O 前驱体交替脉冲，在硬碳级片表面逐层构筑超薄无机 Al₂O₃ 薄膜，经过

20 个 ALD 循环后确定最佳厚度为 2 nm 的人工 SEI 薄膜 (图 5a)，薄膜大幅在硬碳缺陷位点出的电解液分解，减少不可逆钠损耗，电解液仅在 Al₂O₃ 的外侧发生还原，生成一层有机组分更高的 SEI (图 5b)，降低了界面电阻，改善钠离子嵌入动力学。该体系在测试中 (图 5c)，首圈库伦效率提升至 75%，在 50 mA g⁻¹ 的条件下，经 150 次循环，容量保持率达 90.7% (图 5d)。相较于其他传统人工 SEI 工艺，该工艺制备的 SEI 稳定可控，精度可达纳米尺度易于产业化但其对于纳米孔隙内部的 I-SEI 部分的修饰有待挖掘。



(a) Al₂O₃ 人工 SEI 的制备过程示意图; (b) 人工 SEI 在电池体系中的作用机制示意图; (c) 钠离子半电池各 Al₂O₃ 薄膜厚度的首圈充放电曲线及库伦效率和可逆容量。

图 5 代表性无机人工固态电解质界面膜机制示意图^[33]

Fig. 5. Schematic illustration of representative inorganic artificial solid electrolyte interphase (SEI) mechanisms

4 结论

钠离子电池硬碳负极存在表面缺陷多、比表面积较高的额外难题, 电解液的分解、生成组分, 形貌不可控固态电解质界面膜 (SEI) 是限制其性能的棘手问题, 目前 SEI 调控主要分为原位电化学调控与预构筑人工 SEI 两大技术路径。其中原位电化学调控策略是通过在电池内部改造电极本征位点、微孔道环境、优化电解液界面双电层电场等干预首次充放电时电解液的还原分解过程, 诱导原位生成优质 SEI。而人工 SEI 策略通过物理手段, 在电池装配之前在硬碳颗粒外部构筑保护层, 钝化表面缺陷,

可实现原子级精度控制, 抑制副反应并诱导外侧生成薄的次生 SEI, 具备良好的工程化潜力。两大调控均存在相应缺陷, 原位调控无法消除电解液成膜反应, SEI 仍会随循环发生动态演化。大多数人工 SEI 仅能修饰颗粒外表面, 纳米孔内部的 I-SEI 仍然依靠电解液原位还原生成, 孔内不可逆钠损耗难以根除, 后续研究需打通 S-SEI 和 I-SEI 二者构效关系, 兼顾两者界面的调节, 推动钠离子电池硬碳负极 SEI 调控策略从机理研究向实际应用的转化。

参考文献

- [1] ZHAO M Q, REN C E, LING Z, et al. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (2): 339-345. DOI:10.1002/adma.201404140
- [2] LIU L, SUN Z, LU Y, et al. d-Calcium pantothenate-derived porous carbon: carbonization mechanism and application in aqueous Zn-ion hybrid capacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(26): 14311-14319. DOI:10.1039/D3TA02498A.
- [3] YIN B, LIANG S, YU D, et al. Increasing Accessible Subsurface to Improving Rate Capability and Cycling Stability of Sodium-Ion Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(37):2100808. DOI:10.1002/adma.202100808.
- [4] JIN Y, SUN S, OU M, et al. High-Performance Hard Carbon Anode: Tunable Local Structures and Sodium Storage Mechanism[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(5): 2295-2305. DOI:10.1021/acsaem.8b00354.
- [5] Lantao Liu, Qian Xu, Songhe Yin, et al. Recent progress on hard carbon based anode for sodium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 615: 235116. DOI:10.1016/j.jpowsour.2024.235116
- [6] 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[J]. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, 2011, 21(20): 3859-3867. DOI:10.1002/adfm.201100854.
- [7] P. Bai, Y. He, X. Zou, et al. Elucidation of the Sodium-Storage Mechanism in Hard Carbons[J]. *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703217. DOI:10.1002/aenm.201703217
- [8] S. B. Shuchi, G. D'Acunto, P. Sayavong, et al., "Cryogenic X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Battery Interfaces," *Nature* 646, no. 8086 (2025): 850-855, DOI:10.1038/s41586-025-09618-3.
- [9] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208-L210, DOI:10.1149/1.1837858.
- [10] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, C. Menachem, D. Bar-Tow, V. Eshkenazy, The role of SEI in lithium and lithium ion batteries, *MRS Proc* 393 (1995) 209, DOI:10.1557/PROC-393-209
- [11] Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng, Y. Hu, G. Shi, L. Dai, L. Qu, Nitrogen-Doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15-18, DOI:10.1021/ja206030c.
- [12] A. Behranginia, M. Asadi, C. Liu, P. Yasaei, B. Kumar, P. Phillips, T. Foroozan, J.C. Waranius, K. Kim, J. Abiad, et al., Highly efficient hydrogen evolution reaction using crystalline layered three-dimensional molybdenum disulfides grown on graphene film, *Chem. Mater.* 28 (2016) 549-555, DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03997.
- [13] K. Lim, B. Fenk, J. Popovic, J. Maier, Porosity of solid electrolyte interphases on alkali metal electrodes with liquid electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13(2021) 51767-51774, DOI:doi.org/10.1021/acsami.1c15607.
- [14] M.J. Wang, J.-Y. Chang, J.B. Wolfenstine, J. Sakamoto, Analysis of elastic, plastic, and creep properties of sodium metal and implications for solid-state batteries, *Materialia* 12 (2020) 100792, DOI:10.1016/j.mtla.2020.100792.
- [15] C.D. Fincher, Y. Zhang, G.M. Pharr, M. Pharr, Elastic and plastic characteristics of sodium metal, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 1759-1767, DOI:10.1021/acsaem.9b02225.
- [16] X. Zhang, Q.J. Wang, B. Peng, Y. Wu, Pressure-Driven and creep-enabled interface evolution in sodium metal batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 26533-26541, DOI:10.1021/acsami.0c22006.
- [17] G. Liu, Z. Wang, H. Yuan, C. Yan, R. Hao, F. Zhang, W. Luo, H. Wang, Y. Cao, S. Gu, et al., Deciphering electrolyte dominated Na⁺ storage mechanisms in hard carbon anodes for sodium-ion batteries, *Adv. Sci.* 10 (2023) 2305414, DOI:10.1002/advs.202305414.
- [18] R. Zhang, Y. Yan, R. Wang, S. Gu, L. Huang, G. Zhu, H. Zheng, Elucidate the failure mechanism of sodium ion pouch cell with layered cathode cycled under high temperature, *J. Energy Storage* 151 (2026) 120547, DOI:10.1016/j.est.2026.120547.
- [19] M. Sathiya, J. Thomas, D. Batuk, V. Pimenta, R. Gopalan, J.-M. Tarascon, Dual stabilization and sacrificial effect of Na₂CO₃ for increasing capacities of Na-Ion cells based on P2-NaxMO₂ electrodes, *Chem. Mater.* 29 (2017) 5948-5956, DOI:10.1021/acs.chemmater.7b01542.

- [20] Ji, Y., Wu, Y., Zhang, Z., Chang, J., Lai, W., He, Z., ... Zhang, Y. (2026). Formation and modification of the SEI in sodium-ion batteries. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, 688, 240433. DOI:10.1016/j.jpowsour.2026.240433
- [21] X. Li, K. Huang, W. Zhang, Q. Shi, Y. Wang, Y. Huang, X. Zhao, H. Xia, X. Liu, Y. Shen, et al., Remediation of Na₂CO₃: a precursor for Ideal Interphase Formation, *ACS Energy Lett.* 11 (2026) 2019–2028, DOI:10.1021/acsenenergylett.5c03775.
- [22] Z. Lu, B. Wang, Y. Hu, et al. An Isolated Zinc–Cobalt Atomic Pair for Highly Active and Durable Oxygen Reduction[J]. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019, 58, 2622. DOI:10.1002/anie.201810175
- [23] J. Zhang, C. Zhang, Y. Zhao, et al. Three dimensional few-layer porous carbon nanosheets towards oxygen reduction[J]. *Appl. Catal. B* 2017, 211, 148. DOI:10.1016/j.apcatb.2017.04.038
- [24] Y. Sun, J. Zhou, H. Ji, et al. Single Atom Iron as Lithiophilic Site to Minimize Lithium Nucleation Overpotential for Stable Lithium Metal Full Battery [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 32008. DOI: 10.1021/acsaami.9b10551
- [25] SUN Y T, GUO X J, MA J L, et al. Nitrogen-doped carbon-support interaction induced d-orbital rearrangement for enhanced sodium-ion storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2026, 112: 435–443. DOI: 10.1016/j.jechem.2025.08.041
- [26] Lu, Z., Wang, J., Feng, W., et al. Zinc Single - Atom - Regulated Hard Carbons for High - Rate and Low - Temperature Sodium - Ion Batteries[J]. *Advanced Materials* 35(26). DOI:10.1002/adma.202211461
- [27] Lu, Z., Yang, H., Guo, Y., et al. Consummating ion desolvation in hard carbon anodes for reversible sodium storage[J]. *Nature Communications*, 15 (1). DOI:10.1038/s41467-024-47522-y
- [28] Yu, K., Wang, X., Yang, H., et al. Insight to defects regulation on sugarcane waste-derived hard carbon anode for sodium-ion batteries [J]. *Energy Chem.* 55, 499–508 (2021). DOI:10.1016/j.jechem.2020.07.025
- [29] Kumaresan, T. K., Masilamani, S. A., Raman, K., Karazhanov, S. Z. & Subashchandrabose, R. High performance sodium-ion battery anode using biomass derived hard carbon with engineered defective sites. *Electrochim[J]. Acta* 368, 137574 (2021). DOI:10.1016/j.electacta.2020.137574
- [30] Sun, D., Luo, B., Wang, H., et al. Engineering the trap effect of residual oxygen atoms and defects in hard carbon anode towards high initial Coulombic efficiency. *Nano Energy* 64, 103937 (2019). DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.103937
- [31] Zhao, D., Zhao, Y., Wang, P., et al. Enhancing electric field intensity of interfacial electric double layer to improve properties of solid electrolyte interface for sodium-ion batteries[J]. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 679, 161202. DOI:10.1016/j.apsusc.2024.161202
- [32] Ji, Y., Ge, Z., Zhu, H., et al. Constructing a high ion conductivity artificial SEI on biomass derived hard carbon for sodium ion battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 127, 117167. DOI:10.1016/j.est.2025.117167
- [33] Lu, H., Chen, X., Jia, Y., et al. Engineering Al₂O₃ atomic layer deposition: Enhanced hard carbon-electrolyte interface towards practical sodium ion batteries. *Nano Energy*, 64, 103903. DOI:10.1016/j.nanoen.2019.103903

Research on the Regulation Mechanism of Solid Electrolyte Interface Films for Hard Carbon Anodes in Sodium-Ion Batteries and the Construction of Artificial Solid Electrolyte Interface Films

Zhao Chenxing¹, Zhao Yuwen¹, Liu Guoping², Meng Yuxuan², Zhang Zhijia^{2,3*}

1. School of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin; 2. School of Electronics and Information Engineering, Tiangong University, Tianjin; 3. Metal Materials Laboratory, Jiangsu Fuyuan Mustard New Materials Research Institute, Xuzhou Jiangsu

Abstract: Due to the abundance and low cost of sodium resources, sodium-ion batteries are regarded as suitable large-scale energy storage devices. Among them, the high specific capacity, stable structure, simple preparation process, and environmental friendliness of hard carbon materials make them star materials for the negative electrode current collector of sodium-ion batteries. However, their low initial cycle efficiency and irreversible decomposition of the electrolyte still limit their application. The composition and structure of the interface film (SEI) of solid electrolytes are one of the important factors affecting its cycling stability and first-cycle coulombic efficiency (ICE). Therefore, the regulation of its growth process and structure is particularly important. This paper focuses on the regulation of the growth mechanism of SEI and its structural modification, and systematically expounds the two major projects of in-situ electrochemical process regulation of growth mechanism and construction of solid electrolyte interface film. To summarize the influence of hard carbon structure on the growth of solid-state electrolyte interface films, the loss path of active sodium and its controllable construction methods, in order to provide theoretical guidance for the formation of solid-state electrolyte interface films with long-term stable cycling of hard carbon anode current collectors in micro-sodium-ion batteries.

Keywords: Sodium-Ion Battery; Solid Electrolyte Interface Film; Regulatory Mechanism; Interface Construction; Artificial Solid Electrolyte Membrane