

# LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>/石墨锂离子电池高荷电 存储老化机理研究

刘勇<sup>1</sup>, 白海军<sup>1</sup>, 赵奇志<sup>1</sup>, 杨金戈<sup>1</sup>, 李宇杰<sup>2</sup>, 郑春满<sup>2</sup>, 谢凯<sup>2</sup>

(1. 中国人民解放军61699部队, 枝江 443200; 2. 国防科技大学空天科学学院, 长沙 410073)

**摘要:** 高荷电存储寿命对锂离子电池的使用性能具有重要影响, 但是相关研究却较为缺乏。本研究通过高温加速实验, 研究了 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>(NCA)/石墨锂离子电池在 55 °C 下的存储寿命, 分析了正负极材料在电池寿命终点时的电化学性能和界面变化。研究结果表明, 在 55 °C、高荷电状态下 NCA/石墨锂离子电池的存储寿命约为 90 d。在寿命终点时, 正负极活性材料的容量有一定下降, 但不是电池容量衰减的主要原因。界面分析表明, 存储后负极表面固体电解质界面(SEI)膜增长明显, 而正极表面固体电解质界面(PEI)膜无明显变化。SEI 膜的增长主要是由于电解液溶剂和锂反应, 造成石墨内锂损失, 使电池内可循环锂减少, 这是 NCA/石墨电池在存储过程中容量损失的主要原因。

**关键词:** 锂离子电池; NCA/石墨; 存储老化; 容量损失; 固体电解质界面膜

中图分类号: TM911 文献标识码: A

## Storage Aging Mechanism of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>/Graphite Li-ion Batteries at High State of Charge

LIU Yong<sup>1</sup>, BAI Haijun<sup>1</sup>, ZHAO Qizhi<sup>1</sup>, YANG Jing<sup>1</sup>, LI Yujie<sup>2</sup>, ZHENG Chunman<sup>2</sup>, XIE Kai<sup>2</sup>

(1. 61699 Unit of People's Liberation Army of China, Zhijiang 443200, China; 2. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Storage life at high state of charge is a key factor affecting the application of Li ion battery, but the related mechanism research is insufficient. In this study, the storage life of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (NCA)/graphite battery was evaluated *via* accelerating experiment at elevated temperature, and the electrochemistry performances and interface properties of fresh and aged active materials were analyzed. Storage experiment shows that the storage life of NCA/graphite battery at high state of charge under 55 °C is about 90 d. Electrochemical test shows that the capacities of NCA and graphite decrease when the batteries reach the end of life, but that is not the main cause inducing capacity degradation. Interface analysis illustrates that the solid electrolyte interface (SEI) film on graphite anode significantly grows when batteries reach the end of life, while the positive solid electrolyte interface (PEI) film on NCA cathode keeps basically unchanged. The growth of SEI film on graphite owing to the decomposition of carbonates in electrolyte results in Li loss in anode, which contributes to the capacity loss of NCA/graphite battery during the storage aging at

收稿日期: 2020-01-08; 收到修改稿日期: 2020-03-27; 网络出版日期: 2020-04-05

基金项目: 装备预研领域基金(JZX5Y20190261003101) Equipment Pre Research Fund (JZX5Y20190261003101)

作者简介: 刘勇(1989-), 男, 博士, 工程师. E-mail: liuzi244@sina.com

LIU Yong(1989-), male, PhD, engineer. E-mail: liuzi244@sina.com

通信作者: 李宇杰, 副教授. E-mail: powerlyj@hotmail.com; 郑春满, 教授. E-mail: zhengchunman@nudt.edu.cn

LI Yujie, associate professor. E-mail: powerlyj@hotmail.com;

ZHENG Chunman, professor. E-mail: zhengchunman@nudt.edu.cn

high state of charge.

**Key words:** Li ion battery; NCA/graphite; storage aging; capacity fading; solid electrolyte interface (SEI)

世界经济的蓬勃发展极大拓展了人们的能源需求,而化石能源的广泛应用并快速消耗导致环境问题逐渐凸显,开发更为绿色、高效的可循环能源系统成为国内外研究的重点。锂离子电池作为近年来热门的二次电源,具有循环性能优、能量和功率密度高等优势,当前已广泛应用于电动汽车、便携式电子设备及军用特种电源等领域<sup>[1]</sup>。

电动汽车、电子产品等民用产品的不断发展使人们对锂离子电池综合性能的要求不断提升,其中长寿命电池的研发是当前的重点,目前电动汽车等民用动力电源领域期望电池的寿命能达到 10 年以上<sup>[2]</sup>。相应地,军用电源领域也需要性能优异的锂离子电池作为长寿命贮备电源,同时要求电池无需维护且可以快速响应。因此,开展锂离子电池的存储寿命、衰减机理等相关研究具有重要的现实意义。

锂离子电池在较高荷电状态存储过程中,正负极材料都处于相对活泼状态,极易与电解液组分发生电化学反应,引起电池内阻升高和容量衰减等<sup>[3-6]</sup>。但不同电池体系在不同的使用状态下,电池容量衰减的主要原因不尽相同,这主要由活性材料及界面的稳定性等因素决定<sup>[7-9]</sup>。如 Watanabe 等<sup>[10]</sup>认为 LiCoO<sub>2</sub> 正极比 LiNi<sub>(1-x-y)</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 正极在存储过程中更容易产生晶体结构和电子结构的变化,导致 LiCoO<sub>2</sub>/石墨电池存储寿命更短。Kassema 等<sup>[11]</sup>认为 LiFePO<sub>4</sub>/石墨锂离子电池在高温存储过程中,相比正极,负极表面的副反应对电池的容量衰减有更大的影响。

为研究 NCA/石墨锂离子电池在存储过程中容量衰减的关键因素,本研究利用高温加速实验,获得电池在高温下的容量衰减情况,并对电池进行拆解分析,测试分析正负极活性材料及与电解液形成的固体-电解液界面变化,分析诱发容量衰减的主要原因,并对衰减机理进行初步分析。

## 1 实验方法

### 1.1 电池组装及储存实验

实验制备了若干平均容量为 1000 mAh 的软包电池进行存储实验。电池正极以铝箔为集流体,正极材料的单面负载量约为 110 g/m<sup>2</sup>,其中  $m(\text{NCA}) : m(\text{导电炭黑}) : m(\text{聚偏氟乙烯粘结剂}) = 92 : 3 : 5$ ; 负极以铜箔

为集流体,负极材料的单面负载量约为 55 g/m<sup>2</sup>,其中  $m(\text{石墨}) : m(\text{导电炭黑}) : m(\text{聚丙烯腈粘结剂}) = 92 : 3 : 5$ 。正负极在涂布后,经过干燥、裁片、卷绕等步骤制成电芯并用铝塑进行封装,加入约 4 g 电解液并真空封口,对电池进行初步充放电等化成工作后待用。其中电解液为 1.2 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)( $V_{\text{EC}} : V_{\text{EMC}} = 3 : 7$ )混合溶液,采用 Cellgard 2320 作为隔膜。

存储前,电池充放电循环约 5 次,获得电池的稳定放电容量  $Q_0$ ,再将电池充电至 4.1 V,3 个一组存储于 55 °C 烘箱中。存储 30、60、90、150 d 后,取出一组电池进行充放电循环(约 5 次),获得电池的稳定放电容量  $Q_1$ ,单体电池的容量损失率( $\mu$ )如式(1)所示。

$$\mu = (1 - Q_1/Q_0) \times 100\% \quad (1)$$

在手套箱中拆解电池,极片剪裁下来后待用。将极片裁剪成  $\phi 15$  mm 圆片,以锂片为负极,组装成 2016 纽扣电池用于测试正负极活性材料的容量。将极片裁剪成约 2 mm × 12 mm 的条形,以锂为对电极和参比电极,组装成三电极电池用于测试正负极材料的循环伏安曲线。纽扣电池和三电极电池均在手套箱中进行组装,电解液为 1.2 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的 EC/EMC( $V_{\text{EC}} : V_{\text{EMC}} = 3 : 7$ )混合溶液。

### 1.2 电化学性能测试

通过新威测试系统对软包电池进行充放电测试。样品充放电前静置约 3 h (25 °C)以充分稳定至 25 °C。采用 0.2C 倍率(1C=1000 mA)进行恒电流充放电测试,充放电截止电压分别为 4.1 和 2.75 V。通过蓝电系统对纽扣电池进行充放电测试,测试温度为 25 °C,恒电流充放电模式,充放电区间为 0.025~1.5 V(石墨-锂半电池)和 2.75~4.1 V(NCA-锂半电池)。

采用 Princeton Versa STAT 和 Autolab 电化学工作站进行电极材料的循环伏安(CV)测试,NCA 测试区间: 2~5 V,石墨测试区间: 0~2 V,扫描速率: 5 mV·s<sup>-1</sup>。

### 1.3 材料表面形貌分析

采用 HITACHI S-4800 型场扫描电镜和 FEI Tecnai F20 型透射电镜观察正负极材料在存储前后的扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、扫描透射电镜(STEM)表面形貌和能谱(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 存储性能分析

高温加速实验是通用的加速测试样品寿命的方法<sup>[12-13]</sup>。电池内电解液在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  以上的高温下会发生强烈的分解反应<sup>[14-15]</sup>, 因此, 本研究在  $55\text{ }^\circ\text{C}$  下进行高温加速实验。图 1 为存储不同时间后电池的放电曲线(放电前进行充放电活化), 从图 1 中可看出,  $55\text{ }^\circ\text{C}$  存储过程中, 电池容量随着存储时间的延长不断衰减。每组电池存储 30、60、90、150 d 后, 平均容量损失率为 10%、16%、20%、24%。当规定

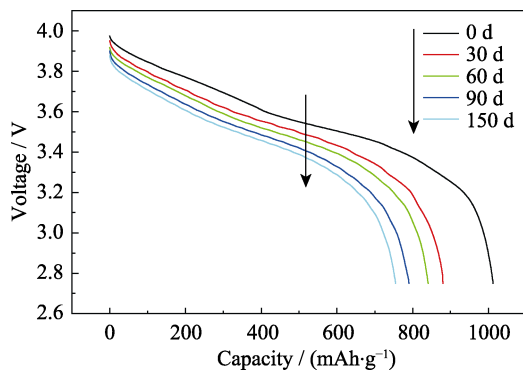


图 1  $55\text{ }^\circ\text{C}$  下存储不同时间的电池在循环活化后的放电曲线  
Fig. 1 Discharge curves of NCA/C batteries after stored at  $55\text{ }^\circ\text{C}$  for different time

容量损失 20%为寿命终点时<sup>[13,16]</sup>, 电池在  $55\text{ }^\circ\text{C}$  下的存储寿命约为 90 d。

### 2.2 电极材料电性能分析

为确定正负极对电池容量衰减的影响, 选取存储后容量衰减 20%的样品进行拆解, 图 2(a)为电池正极存储前后的 CV 曲线。从图 2(a)中可看出, 存储前, 正极材料的氧化峰在  $\sim 3.5\text{ V}$  出现, 还原峰在  $\sim 4.5\text{ V}$  出现; 存储后, 正极的氧化、还原峰位分别分别升高和降低约  $0.05\text{ V}$ , 这意味着正极材料存储后脱锂电位上升, 嵌锂电位下降, 材料脱嵌锂较存储前更困难。

图 2(b)为存储前后正极的放电曲线。从图中可以看出, 正极材料初始容量为  $162\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 存储后容量衰减至  $154\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为初始容量的 95%。同时, 正极材料存储后的放电平台电位略微下降, 这和正极材料的 CV 测试结果(还原电位降低)相吻合。

图 2(c, d)分别为存储前后石墨负极的 CV 和放电曲线。从图 2(d)可以看出, 存储至寿命终点时, 石墨克容量衰减至  $350\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 和初始容量相比 ( $360\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )降低约 3%, 而石墨负极存储前后的 CV 曲线对比(图 2(c))表明, 存储后石墨的脱、嵌锂电位分别略微增加和降低, 这说明存储后石墨晶体结构无明显破损。

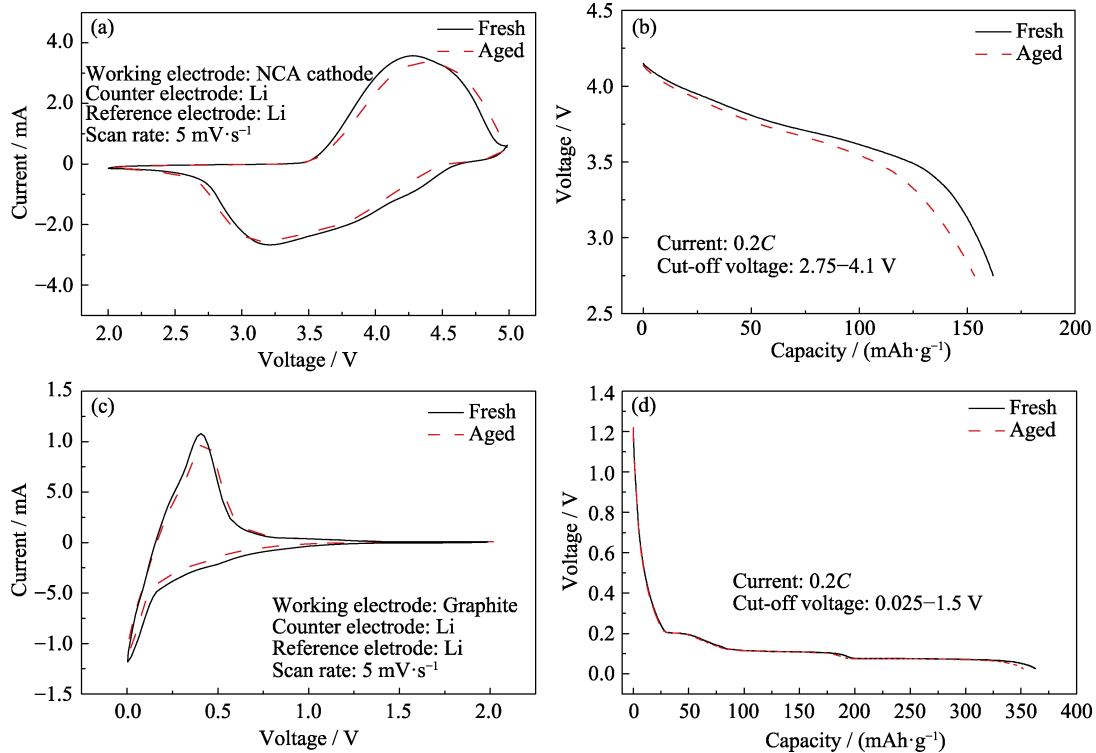


图 2 电池存储前后(a, b)正极以及(c, d)负极的(a, c) CV 曲线和(b, d)放电曲线  
Fig. 2 (a, c) CV and (b, d) discharge curves of (a, b) cathode and (c, d) anode before and after storage aging

电极材料的电性能分析表明,在电池到达寿命终点时,负极石墨容量降低约 3%,正极 NCA 容量降低约 5%,这表明存储至寿命终点时,正负极活性材料会有少量容量损失,但相较于电池 20% 的容量损失,正负极材料的容量损失不是主要原因。且正负极材料的氧化还原电位均有一定变化,但变化不明显。

### 2.3 电极材料形貌分析

为进一步分析电池的容量损失机理,对比分析电极材料的界面表现形貌。图 3 为 NCA 原料及存储前后的 SEM 照片。如图 3(a, b)所示,具有微纳

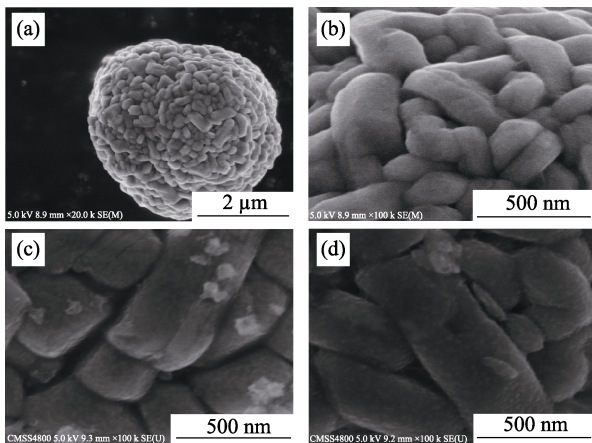


图 3 NCA(a, b)原料以及存储(c)前(d)后的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of NCA (a, b) pristine, (c) before and (d) after storage aging

结构 NCA 原料粒径约 2  $\mu\text{m}$ ,且由纳米小颗粒(粒径 100~500 nm)聚集而成,高分辨率 SEM 照片观察表明 NCA 颗粒表面光滑。当正极材料活化后,表面出现波纹状结构薄膜,且存储后薄膜更明显。文献<sup>[5,17]</sup>研究表明,此薄膜为正极与电解液界面反应生成的固体电解质界面膜(Positive electrode electrolyte interface, 简称 PEI 膜)。

通过 TEM 可在更高的分辨率下分析正极材料界面的变化。图 4 为 NCA 原料、活化后(即存储前)及存储后的 TEM 照片。如图 4(a)所示,在 NCA 原料表面可明显观察到不足 1 nm 的非晶层,这是 NCA 在制备过程中颗粒表面形成的氧化镍、氧化锂等氧化物<sup>[18-19]</sup>。充放电活化后(图 4(b)),NCA 颗粒表面形成一层约 1.5 nm 厚的非晶层,即 NCA 颗粒表面 PEI 膜<sup>[6]</sup>。而 NCA 颗粒表面 PEI 膜在存储后有一定增长(厚度增长至约 2.5 nm),但颗粒内部的晶体结构仍完整。这说明 NCA 正极存储后无明显晶格变化,仅存在微弱的 PEI 膜增长(增长约 1 nm)。

图 5 为石墨负极原料、活化后(即存储前)和存储后的 SEM 照片。从图 5(a)中可以发现,石墨原料表面光滑,仅存在少量的鳞片状结构。制备成电极并活化后(图 5(b)),石墨表面分散了较多粒径约为 100 nm 的炭黑颗粒,而石墨边缘光滑,并未观察到明显的固体电解质界面(SEI)膜。但石墨存储至寿命终点后,表面产生了一层明显的 SEI 膜,石墨表面

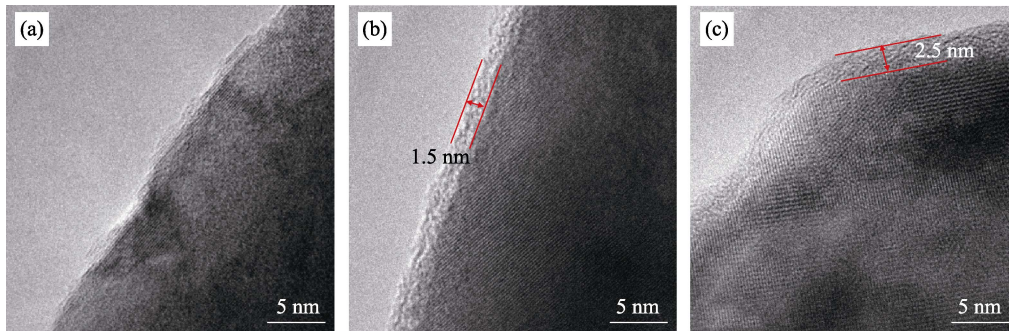


图 4 NCA(a)原料以及存储(b)前(c)后的 TEM 照片  
Fig. 4 TEM images of NCA (a) pristine, (b) before and (c) after storage aging

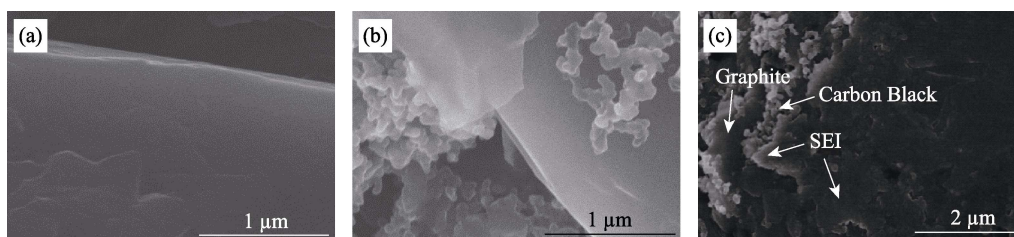


图 5 石墨负极(a)原料以及存储(b)前(c)后的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of graphite anode (a) pristine, (b) before and (c) after storage aging



的鳞片状结构已被完全覆盖,且SEI膜部分覆盖了石墨表面的炭黑颗粒,这说明存储后SEI膜的厚度已经增至100 nm以上。

为进一步研究石墨表面的形貌变化,采用分辨率更高的TEM和STEM观察石墨的表面形貌,结果如图6所示。从图6(a)中可以看出,石墨原材料边缘光滑,而在活化后(图6(b)),石墨表面生成一层约10 nm厚的非晶层,和文献[20]报道类似,此非晶层即为石墨负极表面的SEI膜。而STEM可以明显观察到石墨表面非均匀生成的SEI膜(图6(c))。存储后石墨表面被较厚的SEI膜覆盖,且TEM的电子束难以穿透样品边界,无法分辨石墨和SEI膜的分界面,不能直接检测存储后SEI膜的厚度,但是可以看出SEI膜主要由粒径约为80 nm的不规则颗粒状物质构成,堆积厚度为1~3个,这说明存储后的SEI膜增长不均匀,厚度约在80~240 nm之间。而STEM观察表明存储后石墨颗粒表面的SEI膜明显增厚,

但分布不均匀。石墨负极表面区域的能谱元素面扫(图6(f))分析表明,在SEI膜较厚区域(图6(f)中椭圆区域),C元素含量较少,而O元素分布最密,并且存在一定量的F和P元素。O元素主要来源于电解液溶剂<sup>[21-23]</sup>,这说明新增长的SEI膜主要来源于电解液溶剂的分解。

正负极材料表面微观形貌分析表明,存储前后正极材料与电解液界面基本保持稳定,SEI膜仅由~1.5 nm增长至~2.5 nm,界面变化极小。而负极材料表面膜存储前后,厚度由20 nm左右增长至100 nm以上。元素分析表明生成的SEI膜组分主要是电解液溶剂的分解产物,溶剂可能如图7进行分解反应(以EC为例)<sup>[24-26]</sup>。溶剂分解需要消耗锂离子和电子,造成石墨内嵌锂的损失(即活性锂减少),进而导致电池的容量衰减。溶剂分解产物烷基碳酸锂、碳酸锂等产物在石墨表面沉积,从而出现SEI膜增长的现象。

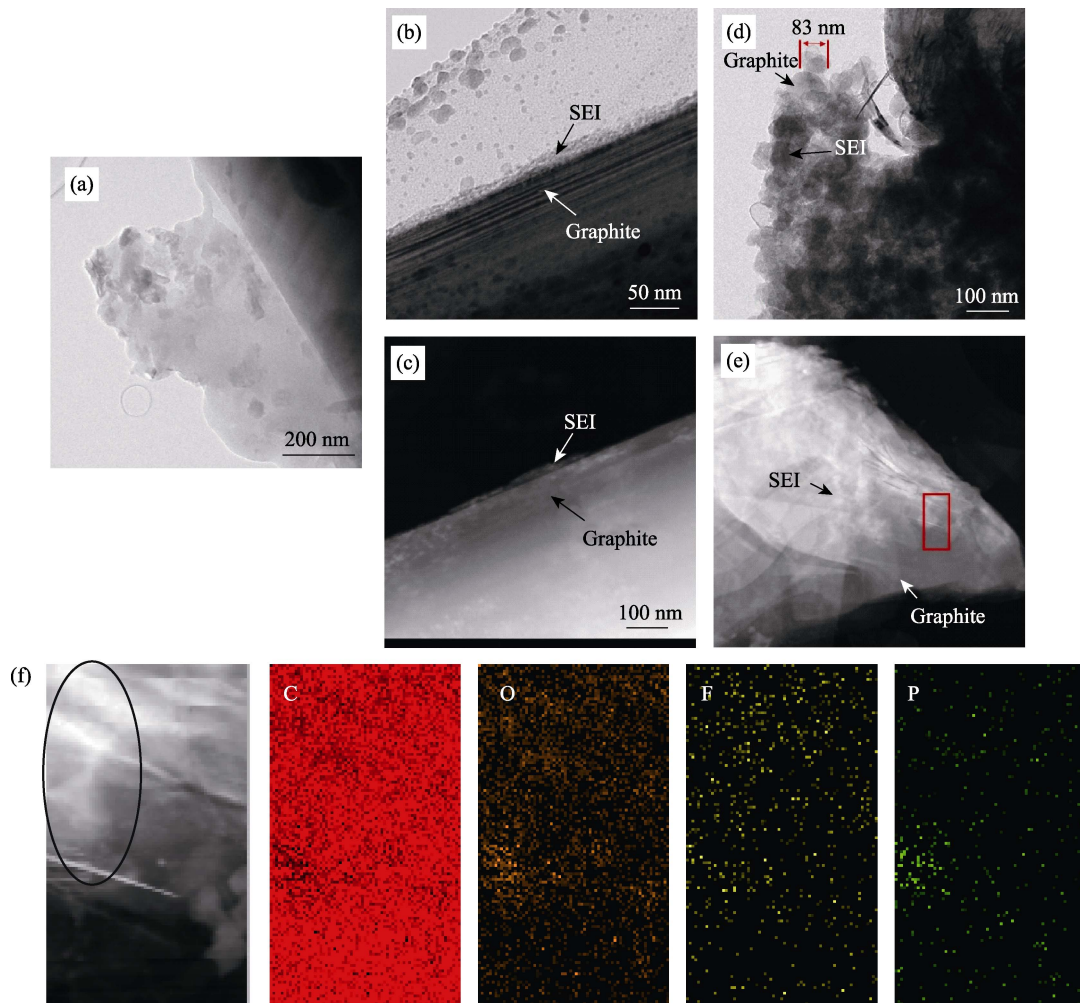


图6 (a)石墨负极原材料TEM照片;存储前石墨负极的(b)TEM和(c)STEM照片;

存储后石墨负极的(d)TEM和(e)STEM照片及(f)图6(e)方框区域的元素面扫图

Fig. 6 (a) TEM image of pristine graphite anode; (b) TEM and (c) STEM images of graphite anode before storage aging; (d) TEM, (e) STEM images of graphite anode after storage aging and (f) corresponding EDS mappings results in selected square area in Fig. 6(e)

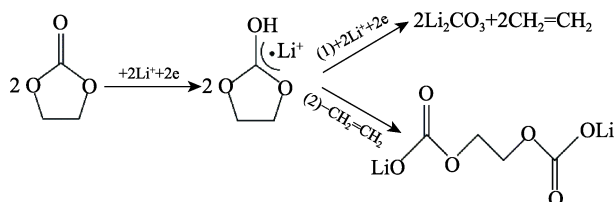


图 7 电解液溶剂的典型分解机理(EC 为例)<sup>[26]</sup>

Fig. 7 Typical decomposition mechanism of electrolyte solvent (EC as example)<sup>[26]</sup>

### 3 结论

本文研究了 NCA/石墨电池在高荷电状态下存储至寿命终点后正负极材料及其界面变化, 分析了正负极对容量衰减的影响, 探讨了衰减反应机理。

存储实验表明, 电池在 55 °C 下储存寿命为 90 d, 电极材料在电池存储至寿命终点时会有一定的容量损失, 但电极材料的容量损失远低于电池的容量损失。电极材料界面分析表明, 正极材料在存储过程中界面稳定, 而负极表面的 SEI 膜明显增长。SEI 膜增长主要是由于电解液溶剂与石墨内贮存锂发生反应, 引起可循环锂减少, 这是 NCA/石墨锂离子电池高荷电存储条件下容量衰减的主要原因。

### 参考文献:

- [1] NITTA N, WU F, LEE J T, *et al.* Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 2015, **18(5)**: 252–264.
- [2] Battery Calendar Life Estimator Manual Modeling and Simulation, INL/EXT-08015136, 2012.
- [3] XU K. Electrolytes and interfaces in Li-ion batteries and beyond. *Chemical Reviews*, 2014, **114(23)**: 11503–11618.
- [4] BRYNGELSSON H, STJERNDAL M, GUSTAFSSON T, *et al.* How dynamic is the SEI? *Journal of Power Sources*, 2007, **174(2)**: 970–975.
- [5] LIU R R, DENG X, LIU X R, *et al.* Facet dependent SEI formation on LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode identified by *in-situ* single particle atomic force microscopy. *Chemical Communications*, 2014, **50(99)**: 15756–15759.
- [6] EDSTR M K, GUSTAFSSON T, THOMAS J O. The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochimica Acta*, 2004, **50(2/3)**: 397–403.
- [7] PALAC N M R, DE G A. Why do batteries fail? *Science*, 2016, **351(6273)**: 1253292.
- [8] EDDAHECH A, BRIAT O, VINASSA J M. Performance comparison of four lithium-ion battery technologies under calendar aging. *Energy*, 2015, **84**: 542–550.
- [9] HAN X, LU L, ZHENG Y, *et al.* A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle. *eTransportation*, 2019, **1**: 100005.
- [10] WATANABE S, KINOSHITA M, NAKURA K. Capacity fade of LiA<sub>x</sub>INi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life test. I. Comparison analysis between LiA<sub>x</sub>INi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub> cathodes in cylindrical lithium-ion cell. *Journal of Power Sources*, 2014, **247(2)**: 412–422.
- [11] KASSEM M, BERNARD J, REVEL R, *et al.* Calendar aging of a graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell. *Journal of Power Sources*, 2012, **208(2)**: 296–305.
- [12] GROLLEAU S, DELAILLE A, GUALOUS H, *et al.* Calendar aging of commercial graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell-predicting capacity fade under time dependent storage conditions. *Journal of Power Sources*, 2014, **255(6)**: 450–458.
- [13] THOMAS E V, BLOOM I, CHRISTOPHERSEN J P, *et al.* Rate-based degradation modeling of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 2012, **206(206)**: 378–382.
- [14] LEKGOATHI M D S, VILAKAZI B M, WAGENER J B, *et al.* Decomposition kinetics of anhydrous and moisture exposed LiPF<sub>6</sub> salts by thermogravimetry. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, **149(2)**: 53–56.
- [15] KAWAMURA T, OKADA S, YAMAKI J I. Decomposition reaction of LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 2006, **156(2)**: 547–554.
- [16] PINSON M B, BAZANT M Z. Theory of SEI formation in rechargeable batteries: capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **160(2)**: A243–A250.
- [17] CHUNG K Y, YOON W S, KIM K B, *et al.* Formation of an SEI on a LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode during room temperature charge-discharge cycling studied by soft X-ray absorption spectroscopy at the fluorine k-edge. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, **41(11)**: 1295–1299.
- [18] ABRAHAM D P, TWESTEN R D, BALASUBRAMANIAN M, *et al.* Microscopy and spectroscopy of lithium nickel oxide-based particles used in high power lithium-ion cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, **150(150)**: A1450–A1456.
- [19] ABRAHAM D P, TWESTEN R D, BALASUBRAMANIAN M, *et al.* Surface changes on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> particles during testing of high-power lithium-ion cells. *Electrochemistry Communications*, 2002, **4(8)**: 620–625.
- [20] NIE M, CHALASANI D, ABRAHAM D P, *et al.* Lithium ion battery graphite solid electrolyte interface revealed by microscopy and spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117(3)**: 1257–1267.
- [21] PELED E, MENKIN S. Review—SEI: past, present and future. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, **164(7)**: A1703–A1719.
- [22] GAUTHIER M, CARNEY T J, GRIMAUD A, *et al.* Electrode-electrolyte interface in Li-ion batteries: current understanding and new insights. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6(22)**: 4653–4672.
- [23] VERMA P, MAIRE P, NOV K P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interface in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2010, **55(22)**: 6332–6341.
- [24] NANDA J, YANG G, HOU T, *et al.* Unraveling the nanoscale heterogeneity of solid electrolyte interface using tip-enhanced Raman spectroscopy. *Joule*, 2019, **3(8)**: 2001–2019.
- [25] AGUBRA V A, FERGUS J W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *Journal of Power Sources*, 2014, **268(268)**: 153–162.
- [26] HEISKANEN S K, KIM J, LUCHT B L. Generation and evolution of the solid electrolyte interface of lithium-ion batteries. *Joule*, 2019, **3(10)**: 2322–2333.