

06

Изучение деградации электродов Li-ионных аккумуляторов с металл-оксидным катодом методом рамановского рассеяния света

© М.Е. Компан,¹ А.В. Бобыль,¹ О.И. Коньков,¹ Е.И. Теруков,¹ А.Б. Тарасенко,² Д.В. Агафонов³

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

²Объединенный институт высоких температур РАН,
125412 Москва, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kompan@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 октября 2025 г.

В окончательной редакции 18 декабря 2025 г.

Принято к публикации 13 января 2026 г.

Прослежено изменение параметров электродов серийных литий-ионных графит-металлооксидных аккумуляторов в ходе длительной эксплуатации, а также исследованы состояния углеродной компоненты фрагментов анода и катода этих аккумуляторов для различных степеней наработки (300, 600, 1200 циклов). Аккумуляторы с никель-марганец-кобальт-оксидными катодами (NMC-622) исходно предназначены для длительной работы, в том числе с токами до 2С. Обнаружены изменения элементного состава и микроструктуры электродов аккумуляторов, прошедших большое количество заряд-разрядных циклов.

Ключевые слова: рамановское рассеяние, литий-ионный аккумулятор, деградация, графит.

DOI: 10.61011/JTF.2026.06.63002.301-25

Введение

Перезаряжаемые источники тока необходимы для самого широкого круга устройств — от устройств специального применения до детских игрушек. В настоящее время для этой цели в подавляющем большинстве используются литий-ионные аккумуляторы [1]. Постоянно возрастающие требования к источникам электрического питания различных устройств и специализация источников для соответствия с требованиями потребителей требуют постоянного их совершенствования.

Одной из особенностей литий-ионных аккумуляторов, ограничивающих их использование, является их заметная деградация. Этому аспекту посвящено большое количество работ. Подробный анализ явления и ссылки на оригинальные работы можно найти в обзоре [2].

В настоящей работе проведено исследование деградации анодов и катодов серийных аккумуляторов методом рамановской спектроскопии.

1. Аппаратура и материалы

Объекты исследования. Для проведения исследований были выбраны аккумуляторы типоразмеров 18650, 21700 (LiC6||LiNMC), 3.7 V, 2.6 A·h АО „Энергия“ (г. Елец). До этапа длительных ресурсных испытаний с аккумуляторами проводили по 3 контрольных цикла заряд/разряд и фиксировались контрольные замеры электрических параметров. Заряд и разряд осуществлялись соответственно токами 0.5 и 2С в диапазоне напряжений

2.8–4.2 V. Длительное испытание осуществлялось при тех же параметрах цикла. Были проведены серии 300, 600, 1200 циклов. Контроль параметров и задание режима при циклировании осуществлялось анализатором химических источников тока АСК 2.5.10.8.

Определение состава и рамановские исследования проводились на фрагментах анода и катода размонтированных аккумуляторов. Дополнительной обработки образцов (кроме высушивания) не проводилось. В ходе разборки аккумуляторов в некоторых местах на катодных электродах было отмечено изменение степени черноты углеродного слоя.

Необходимо дополнительно отметить, что отличия данных по разным типам аккумуляторов был не больше, чем разброс данных по фрагментам анодной массы одного аккумулятора. Потому далее в тексте не указывается, к какому типу аккумулятора относятся приводимые данные.

2. Результаты

2.1. Предварительные исследования

Методами рентгеноспектрального анализа определяли состав активной массы аккумуляторов, прошедших циклирование. Измерения выполнялись на установке РЭМ AIS2300С с блоком IXRF, с применением программного обеспечения Iridium Ultra. Результаты приведены в таблице.

Как видно из данных в таблице, состав металлооксидной фракции катода практически не меняется. Для

Элементный состав активной массы анодов и катодов аккумуляторов, прошедших циклирование

Число циклов	C	O	P	Mn	Co	Ni
Катод						
0	10.6	34.9	0.45	10.2	7.6	20.8
300	10.4	35.3	0.25	10.4	7.6	20.3
600–1	7.78	34.9	0.28	11.3	8.2	22.8
600–2	11.0	31.9	0.3	10.9	7.8	22.4
1200–1	11.6	44.4	0.65	9.9	7.76	22.3
1200–2	10.9	43.6	0.54	10.4	7.6	22.8
1200–3	11.4	40.9	0.56	12.5	8.7	23.4
Анод						
0	78.0	11.2	0.89	0.09	0.03	0.07
300	55.8	21.7	2.7	0.02	0.04	0.11
600–1	50.9	28.5	2.39	0.09	0.02	0.03
600–2	28.7	31.1	8.87	0.14	0.15	0.40
1200–1	61.5	35.4	1.8	0.06	0.05	0.034
1200–2	65.4	31.8	1.64	0.06	0.05	0.00
1200–3	95.2	0.00	2.43	0.11	0.085	0.125

Примечание: Значения в ячейках — весовые проценты соответствующего элемента. Сопутствующие компоненты с малой концентрацией в таблицу не включены.

катода аккумулятора, с которым проведено 1200 циклов, можно отметить увеличение содержания фосфора. В целом приведенные в таблице результаты указывают на существенную неоднородность состава, особенно заметную для аккумуляторов, прошедших большое количество циклов испытаний. По-видимому, это общая тенденция. Этот же вывод следует из результатов наших рамановских измерений, а также из работ других авторов, например, [3].

Результаты измерений электрических параметров будут представлены в отдельной публикации. Предварительный вывод, который можно сделать по результатам этих измерений следующий: длительные испытания (до 1200 циклов) приводят к относительно небольшому уменьшению емкости аккумуляторов и к более значительному относительному изменению его внутреннего сопротивления.

2.2. Рамановские исследования

Спектры рамановского рассеяния регистрировались на установке для микрорамановских исследований HORIBA-JOBIN-IVON-360 с охлаждаемым многоэлементным фотоприемником, при комнатной температуре, в геометрии рассеяния назад. Возбуждение осуществля-

лось светом He-Ne-лазера с длиной волны 632.81 nm. Мощность излучения составляла 1–2 mW.

Спектр рамановского рассеяния поверхностью фрагментов анода аккумулятора, не прошедшего длительных испытаний, показан на нижней кривой на рис. 1. Зарегистрированный спектр для этого образца содержит линии, типичные для графита. Основная G-линия около 1577 cm^{-1} соответствует колебаниям кристаллической решетки графита; D-линию около 1327 cm^{-1} связывают с дефектами на краях графитовых плоскостей; линия рассеяния 2-го порядка (2D) присутствует около 2680 cm^{-1} [4]. В основании линии 1577 cm^{-1} присутствует слабая, плохо разрешенная линия D' 1612 cm^{-1} .

Спектр активной массы фрагментов катода такого аккумулятора содержит те же линии, что и спектр анода, и еще относительно широкую неэлементарную полосу $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, отвечающую оксидам металлов [5]. Основные изменения в результате длительных испытаний были замечены в области линий D и G в спектрах анодной массы. Полосы в спектрах катодной массы, включая полосу оксидов, не демонстрировали заметных изменений в результате длительных испытаний. Далее в настоящей работе рассматривается изменение спектров анодов в области $1200\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$.

На рис. 1 представлены спектры активной массы фрагментов анодов электродов аккумуляторов, прошедших разное количество рабочих циклов. Число циклов указано на рисунке около соответствующих кривых. На приведенных графиках ясно видны изменения, произошедшие в результате проведенных испытаний. На спектре фрагмента анода электрода, испытавшего 300 циклов заряд/разряд, у линии 1577 cm^{-1} появляется заметное крыло со стороны малых энергий. Заметим, что изменения происходят в линии, соответствующей

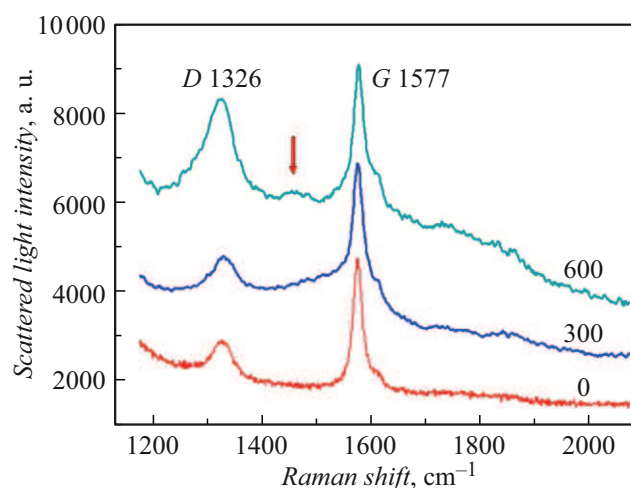


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния активной массы анода литиевых аккумуляторов в спектральной области $1200\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$. Число циклов заряд/разряд указано у графиков справа. Стрелкой показан участок спектра, где появляется линия новой фазы около 1465 cm^{-1} . Графики масштабированы для удобства визуального сравнения.

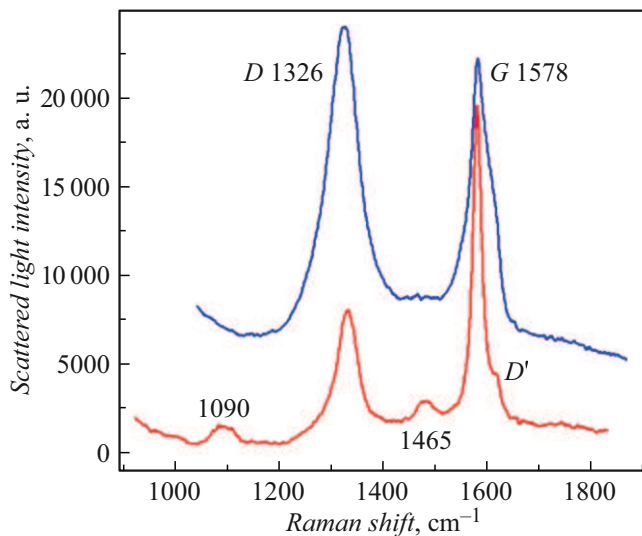


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния разными участками анода аккумулятора, прошедшего 1200 циклов заряд/разряд.

кристаллическому графиту. Это соответствует тому, что именно графит анода является компонентом, испытывающим деформацию вследствие интеркаляции ионов лития в межслоевые промежутки, и именно эта линия начинает испытывать изменения. При большем числе циклов (верхняя кривая, 600 циклов) заметно вырастает линия дефектов 1326 cm^{-1} и начинает формироваться линия около 1465 cm^{-1} .

После 1200 циклов заряд-разряд изменения в спектрах существенные. Основной факт, обращающий на себя внимание — существенное отличие спектров по точкам на поверхности электрода. На рис. 2 показаны два таких спектра, максимально отличающихся друг от друга. На нижнем из двух спектров можно видеть, что линия около 1465 cm^{-1} становится ясно выраженной, кроме того, появляются малоинтенсивные линии около 1092 и 3241 cm^{-1} (последняя не показана).

Верхний спектр на рис. 2 имеет иной характер. Здесь линия дефектов (1326 cm^{-1}) становится интенсивнее основной линии графита; ее ширина существенно превышает и ширину линии $G-1578\text{ cm}^{-1}$ в том же спектре, и ширину линии дефектов $D-1326\text{ cm}^{-1}$ на нижележащем спектре. Также можно заметить, что на верхнем спектре слабая компонента D' около основной линии графита увеличивается по интенсивности и сливается с линией 1578 cm^{-1} , так что составляет существенную часть ее интенсивности.

3. Обсуждение результатов

В силу известных правил отбора в оптических переходах, рамановское рассеяние более интенсивно для материалов с ковалентным характером связей [6]. Поэтому основные результаты настоящих исследований относятся к состоянию углеродной компоненты анода, к

ее изменению в процессе деградации. Это не совпадает с общепринятым подходом, в духе которого принято считать, что основные процессы, ответственные за деградацию, происходят в поверхностном, так называемом слое SEI (самоформирующемся слое твердого электролита). Наши исследования показали, что процессы в углеродной компоненте так же вносят вклад в деградацию электродов аккумуляторов.

Важным наблюдением явилось обнаружение того, что неоднородность активной массы анода (по крайней мере, по проявлению этого в рамановских исследованиях) возрастает по мере увеличения числа циклов заряд/разряд. Для анодов исходных аккумуляторов спектры, полученные в различных точках электродов, подобны. С увеличением наработки в спектрах фрагментов анода начинают появляться дополнительные компоненты. На фрагментах аккумуляторов, прошедших длительное испытание (1200), встречаются участки с совершенно непохожими спектрами, например, на рис. 2. Такая значительная неоднородность по объекту исследования делает бессмысленной попытку детального анализа эволюции спектров.

Рис. 3 демонстрирует возможную физическую причину неоднородности. Следует учесть, что исходная макроструктурная неоднородность активного слоя сама по себе не может привести к отличию состояния углерода (и разнице в регистрируемых спектрах). Локальные изменения, видимо, происходят в процессе циклирования, уже в результате неоднородности протекания зарядно/разрядных токов.

С некоторой долей субъективности по имеющимся результатам рамановских экспериментов можно проследить процесс деградации углеродной компоненты анода. Анод свежизготовленного аккумулятора демонстрирует типичный спектр молотого графита. После малого числа циклов заряд/разряд изменения появляются на

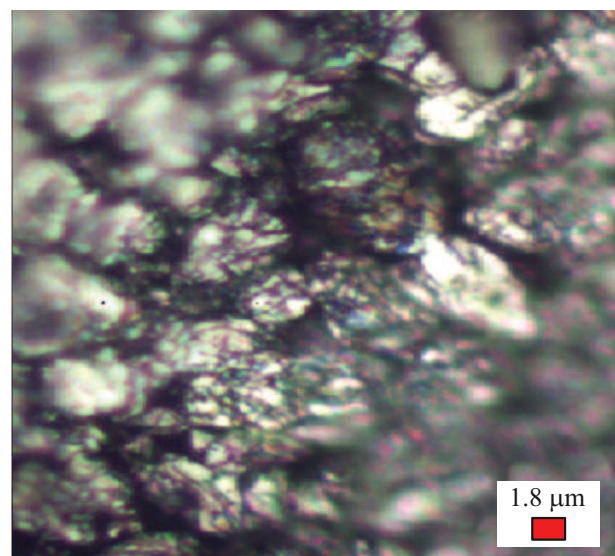


Рис. 3. Микрофотография исходной анодной массы аккумулятора, не прошедшего циклирование.

линии G-графита. Эта линия начинает несимметрично уширяться в меньшие энергии. С учетом того, что пьезоскопический коэффициент ($d\omega/dp$) для графита положительный [7,8], появление стоксового крыла линии должно означать „отрицательное давление“, т.е. расширение материала, увеличение расстояние между отдельными плоскостями графитовой решетки. Такой вывод согласуется с пониманием того, что процесс обратимой интеркаляции ионов лития, вероятно, мог оставить остаточные деформации — увеличения межплоскостных расстояний в графите. Следов заметного разрушения графита (увеличения интенсивности линии дефектов) на этом этапе не проявляется.

По мере дальнейшего увеличения числа циклов наработки увеличивается относительная величина линии дефектов D 1327 см^{-1} (обычно приписываемых дефектам на краю углеродных листов [4]). Вероятно, так проявляется разрушение зерен графита, обуславливающее увеличение площади поверхности границ. Одновременно начинает проявляться не наблюдавшаяся до того линия около 1475 см^{-1} . На спектре электрода из аккумулятора, прошедшего 1200 рабочих циклов, линия 1475 см^{-1} наблюдается отчетливо. Вместе с ней отчетливо появляется линия 1090 см^{-1} .

Имеющиеся данные не позволяют однозначно атрибутировать эти линии. Очень похожий спектр для анода наблюдался в работе [9] при изучении деградации при температуре -18°C . В этой работе, со ссылкой на [10], комплект линий 1090 и 1475 см^{-1} приписывается карбонату лития. При этом необходимо отметить, что в работе [3] пара достаточно близких линий (1116 и 1492 см^{-1}) приписывается полиацетилену. Слабая линия 3241 см^{-1} (также наблюдавшая в наших экспериментах, но не показанная на рисунках) в той же [9] со ссылкой на [11] интерпретируется как линия карбида лития Li_2C_2 .

Во всяком случае наблюдение хорошо сформированных линий свидетельствует о появлении в результате деградации каких-то новых соединений. С учетом того, что процессы в электроде сопровождаются протеканием токов, образование новых веществ достаточно вероятно.

Выводы

В работе проведено исследование серийных аккумуляторов, направленное на выявление процессов, происходящих при деградации литий-ионных аккумуляторов. В опубликованных к настоящему времени работах указывается на многообразие механизмов деградации, отличие их для разных типов и условий эксплуатации. В данном случае исследования проводились на конкретном серийном типе аккумуляторов, которые подвергались длительным испытаниям в режиме, типичном для их практического применения.

Проведенные исследования еще раз подтверждают сложный характер процессов деградации литиевых ак-

кумуляторов. Основные результаты свидетельствуют о том, что процессы деградации включают изменения в углеродной компоненте анода, вплоть до образования новых веществ. Показано, что деградация происходит неравномерно. По данным рамановской спектроскопии начальный этап испытаний (300 циклов) приводит к частичной деформации кристаллической решетки графита, по-видимому, вызванной интеркаляцией/деинтеркаляцией ионов лития в межплоскостные промежутки графита. У аккумуляторов, прошедших более длительные (600 циклов) испытания, несколько более интенсивной становится линия краевых дефектов, однако резкого изменения спектров не наблюдается. У образцов, взятых из анодов аккумуляторов, прошедших 1200 циклов, наблюдается качественное изменение спектров — появляются линии посторонних веществ, несоразмерно вырастает интенсивность линии дефектов. Все это свидетельствует о нелинейности процессов деградации.

Важно, что в процессе деградации развивается пространственная неоднородность анодной массы. Это следует из данных по элементному составу электродов. Такая неоднородность материала ограничивает возможность детального исследования.

Необходимо заметить, что эта же неоднородность является ограничивающим фактором и для возможности улучшения рабочих параметров аккумуляторов, поскольку крайне проблематично эффективно оптимизировать режимы неоднородной системы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Г. Малышкину на полезные обсуждения результатов экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.B. Goodenough. *The Pathway to Discovering Practical Cathode Materials for the Rechargeable Li⁺-ion Battery* (Нобелевская лекция, 2019) <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/goodenough-lecture.pdf>
- [2] D.H. Jeon, S. Kim, R. Hemperelmann. *Appl. Phys. Rev.*, **12**, 031320 (2025). DOI: 10.1063/5.0255290
- [3] S. Jabri, L.P. Bauermann, M. Vetter. *AIP Adv.*, **13**, 115114 (2023). DOI: 10.1063/5.0171158
- [4] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, **53** (3), 1126 (1970).
- [5] B. Smolkin, D. Alikin, D. Rosato, D. Pelegov, V. Shur, A. Kholkin. *Batteries*, **4**, 21 (2018). DOI: 10.3390/batteries, 4020021
- [6] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (Наука, М., 1973), 720 с.
- [7] M. Hanfland, H. Beister, K. Syassen. *Phys. Rev. B*, **39** (17), (1989). DOI: 10.1103/PhysRevB.39.12592

- [8] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.*, **97** (18), (2006).
DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.187401
- [9] T. Rauhala, K. Jalkanen, T. Romann, E. Lust, N. Omar, T. Kallio. *J. Energy Storage*, **20**, 344 (2028).
DOI: 10.1016/j.est.2018.10.007
- [10] M.H. Brooker, J.B. Bates. *J. Chem. Phys.*, **54**, 4788 (1971).
DOI: 10.1063/1.1674754
- [11] R. Schmitz, R.A. Muller, R.W. Schmitz, C. Schreiner, M. Kunze, A. Lex-Balducci, S. Passerini, M. Winter. *J. Power Sources*, **233**, 110 (2013).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.105