

## РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИЯХ МАТЕРИАЛОВ И ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИТИЕВЫХ НАКОПИТЕЛЯХ ЭНЕРГИИ НА ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2

*И. А. Бобриков*<sup>1,2,\*</sup>, *И. В. Гапон*<sup>1,3</sup>, *М. В. Авдеев*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>2</sup> Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

<sup>3</sup> Институт проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины,  
Чернобыль, Украина

Настоящий обзор посвящен развитию методов рассеяния тепловых нейтронов для изучения и диагностики компонентов литиевых накопителей энергии на импульсном реакторе ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований (Дубна). Обобщены экспериментальные структурные исследования электродных материалов и электрохимических границ раздела, выполненные за последние десять лет. Полученные данные позволили установить связь между структурой компонентов электрохимических ячеек и их макроскопическими характеристиками в разных условиях, лучше понять особенности протекающих в них физико-химических процессов, на основе чего сформулированы рекомендации по составу и синтезу материалов для улучшения емкости и безопасности функционирования литиевых накопителей энергии.

This review is devoted to the development of thermal neutron scattering methods for studying and diagnosing the components of lithium energy storage devices at the IBR-2 pulsed reactor of the Joint Institute for Nuclear Research (Dubna). The investigations of electrode materials and electrochemical interfaces carried out over the past ten years are summarized. The data obtained made it possible to establish a relationship between the structure of the components of electrochemical cells and their macroscopic characteristics under different conditions, to understand better the features of the physical and chemical processes occurring in them. On this basis recommendations were formulated on the composition and synthesis of materials to improve the capacity and safety of functioning of lithium energy storage devices.

PACS: 61.05.F-; 61.46.-w; 74.78.-w

---

\* E-mail: bobrikov@nf.jinr.ru

## ВВЕДЕНИЕ

Начало широкого внедрения в середине 1990-х гг. литиевых накопителей энергии повлекло за собой принципиальные изменения в современном образе жизни. Высокая удельная энергоёмкость таких накопителей обуславливает бурное развитие в настоящее время электротранспорта, робототехники, портативных электронных устройств и пр. Литий-ионные источники тока становятся все более популярными и в области «зеленой» энергетики как накопители солнечной и ветровой энергии. Важность данного типа устройств накопления энергии была недавно признана Нобелевским комитетом, который присудил премию по химии в 2019 г. М. С. Уиттингему, Дж. Гуденафу и А. Ёсино «за разработку литий-ионных аккумуляторов». Использование кобальтата лития в качестве катода, искусственного графита в качестве анода и солей лития в жидких электролитах было революционным шагом в развитии компактных накопителей энергии. Основу литий-ионного аккумулятора составляет способность электродных материалов интеркалировать и деинтеркалировать ионы лития в процессе заряда или разряда аккумулятора. В отношении еще большей, по сравнению с литий-ионными накопителями интеркаляционного типа, удельной энергоёмкости сегодня активно исследуются и литиевые накопители неинтеркаляционного типа, включая литий-ионные источники с металлическим анодом, литий-серные и литий-кислородные элементы и др. Использование лития обуславливает ряд особенностей, связанных с высокой химической активностью данного элемента, которые необходимо принимать во внимание при разработке и дизайне соответствующих накопителей энергии. В этой связи актуальной является задача оптимизации литиевых накопителей с учетом физико-химических процессов в компонентах накопителей. Дальнейшее же развитие данного вида источников тока определяется решением глобальной задачи повышения энергоёмкости с обеспечением безопасности их использования.

Физические исследования литиевых накопителей энергии естественным образом связаны с изучением эволюции структуры электродов и электрохимических границ раздела в процессе функционирования. В первом случае интерес представляют изменения в кристаллической структуре анодных и катодных материалов в ходе заряда/разряда накопителя. Во втором случае изучается окрестность рабочей поверхности электродов, которая меняется из-за осаждения на поверхности электродов лития и продуктов химического взаимодействия лития с электролитом. Также особый интерес представляет выявление причин и условий появления структурных неоднородностей на поверхности электродов, которые развиваются и переходят в наноразмерные и субмикронные образования на границах раздела. Акцент в современных исследованиях делается на возможности изучения функционирующих электрохимических ячеек, поэтому актуальным на сегодня является развитие методов, позволяющих изучать соответствующие процессы в режиме реального времени.

Ядерно-физические методы на основе проникающих излучений, таких как нейтронное излучение, дают возможность изучения различных физико-химических аспектов литиевых накопителей энергии как в поисковых исследованиях на модельных системах, так и в диагностике материалов в реальных (в том числе коммерческих) электрохимических устройствах. Рассеяние тепловых нейтронов используется самым активным образом в исследовательских реакторах и испарительных источниках для получения обширной структурной информации в отношении электрохимических литиевых накопителей. Низкая, по сравнению с источниками синхротронного излучения (СИ), яркость источников нейтронов компенсируется специфическими особенностями нейтронного излучения, позволяющими проводить уникальные эксперименты. Нейтроны характеризуются высокой проникающей способностью, которая позволяет «видеть» скрытые фазы и границы раздела внутри накопителей. Они слабо взаимодействуют с веществом, поэтому полностью исключены побочные химические эффекты. В отличие от СИ, нейтроны чувствительны к легким элементам, особенно к водороду и литию. Наконец, имеется сильная изотопная чувствительность рассеяния, в частности к замещению H/D. Последний факт обеспечивает контрастирование широкого спектра материалов с помощью дейтерирования. Методы нейтронного рассеяния, наиболее активно используемые в структурных исследованиях материалов для литиевых накопителей: дифракция, рефлектометрия, малоугловое рассеяние. Для лучшего понимания особенностей функционирования литиевых источников тока необходимо развивать методики, позволяющие изучать процессы, происходящие в скрытых объемах исследуемой системы (аккумулятора) во время протекания электрохимических реакций. В связи с этим представляет интерес изучение неравновесных состояний, что обуславливает активное использование на практике режимов: *ex situ* (эволюция процессов инициируется для нескольких подобных электрохимических ячеек и прерывается на отдельных стадиях с последующей разборкой ячеек, извлечением и измерением отдельных компонентов), *in situ* (эволюция процессов инициируется для одной ячейки с прерыванием процесса для измерений состояния ее компонентов без разбора самой ячейки) и *operando* (эволюция процессов отслеживается для одной функционирующей ячейки в режиме реального времени в состоянии, максимально приближенном к практике).

В последние годы на импульсном реакторе ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований (Дубна) сформировалось отдельное направление, связанное с развитием методов рассеяния тепловых нейтронов для изучения и диагностики компонентов химических накопителей энергии и, в частности, литиевых источников тока. Настоящий обзор обобщает соответствующие структурные исследования электродных материалов и электрохимических границ раздела, выполненные на ИБР-2 за последние десять лет. Данные исследования в полной мере отражают общемировые тенденции

развития методов рассеяния нейтронов и нейтронных центров в целом в отношении электрохимии, которые можно проследить в недавних обзорах [1–6]. Прежде всего, обзор дает представление о проблематике существующих и перспективных литиевых накопителей энергии и соответствующих структурных задачах — в разд. 1. Поисковые структурные исследования на модельных системах с использованием методов рассеяния нейтронов, реализованных на установках реактора ИБР-2, представлены в разд. 2. Примеры использования тех же установок в отношении структурной диагностики материалов и устройств непосредственно для практических применений собраны в разд. 3.

## 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛИТИЕВЫЕ НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ

**1.1. Общие принципы работы литиевых аккумуляторов.** Электрический аккумулятор в общем случае представляет собой устройство для накопления химической энергии, запасаемой при подключении к источнику постоянного тока. При замыкании заряженного аккумулятора на внешнюю цепь накопленная энергия преобразуется в электрический ток, который совершает полезную работу. Такие процессы обратимы и повторяемы, что позволяет проводить заряд и разряд аккумулятора многократно.

В основе работы перезаряжаемых химических источников тока лежат обратимые окислительно-восстановительные реакции, приводящие при разрядке аккумулятора к движению электронов и положительных ионов от анода (электрода, на котором протекает окисление ионов) к катоду (электроду, на котором протекает восстановление ионов) и в противоположном направлении при заряде аккумулятора. Осуществление таких реакций на практике производится с использованием промежуточного компонента — электролита, который, за счет отсутствия электронной проводимости, позволяет отделить поток электронов от потока ионов: электроны движутся по внешней цепи, а положительно заряженные ионы, необходимые для осуществления реакции восстановления на катоде, через электролит. Жидкий электролит обычно используется вместе с сепаратором — диэлектрическим пористым материалом, позволяющим надежно разделить катод и анод, тем самым предотвращая короткое замыкание электродов. Если используется твердый электролит (в момент написания обзора такие электролиты находились на стадии разработки и внедрения), то сепаратор не требуется.

Широкое внедрение в эксплуатацию перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является результатом многочисленных исследований и многопараметрической оптимизации, направленной, прежде всего, на повышение удельной емкости (емкость на единицу массы электродов) и мощности (скорости) заряда/разряда. Среди других оптимизируемых характеристик: эффективность перезаряда (возвращение исходного по-

тениала после цикла заряда/разряда и соотношение переданного заряда к общему), цикличность (сохранение перечисленных характеристик при многочисленных циклах заряда/разряда), цена используемых материалов и их доступность. Из-за возможных побочных эффектов важным вопросом является обеспечение безопасности (например, пожаро- и взрывоопасность). Наконец, при разработке ЛИА необходимо следовать экологическим требованиям: использовать материалы с возможностью вторичной переработки и материалы с наименьшим воздействием на окружающую среду и живые организмы.

## 1.2. Виды существующих и перспективных литиевых накопителей и соответствующие структурные задачи. 1.2.1. Литий-ионные накопители интеркаляционного типа.

На сегодня наилучшим образом основным обозначенным требованиям удовлетворяют накопители, работа которых основана на обратимом процессе интеркаляции ионов лития в электродный материал. В современных литий-ионных накопителях интеркаляционного типа активным материалом отрицательного электрода является графит, а в качестве активного положительного электрода используют литированные оксиды на основе кобальта, никеля и марганца, обладающие слоистой кристаллической структурой, а также композиты на основе модифицированной шпинели (например, литий-марганцевая шпинель), оливина (литий-железофосфат). Электролиты для ЛИА представляют собой растворы солей лития (обычно  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ) [7] в безводных органических растворителях, чаще всего — в различных эфирах угольной кислоты в смеси с простыми эфирами.

При заряде накопителя происходит экстракция лития из материала положительного электрода и внедрение лития в материал отрицательного электрода (рис. 1). При разрядке эти процессы меняются на обратные.

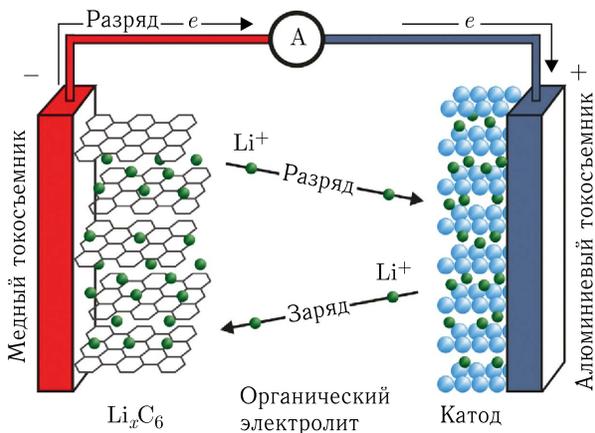


Рис. 1. Общая схема принципа работы литий-ионного аккумулятора интеркаляционного типа. Рисунок воспроизведен из [1]

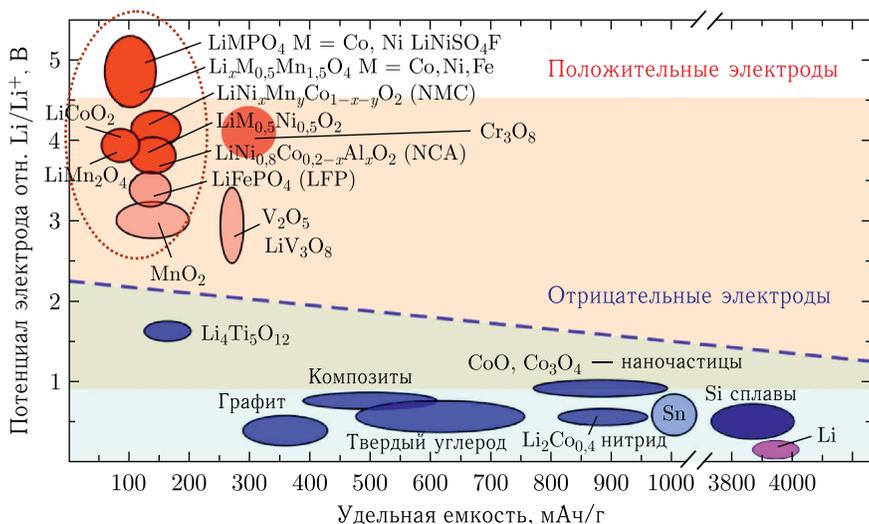


Рис. 2. Диаграмма удельных емкостей различных материалов по отношению к стандартному электроду  $\text{Li}/\text{Li}^+$

Диаграмма емкостей различных анодных и катодных материалов по отношению к стандартному электроду  $\text{Li}/\text{Li}^+$  представлена на рис. 2. Энергоемкостные характеристики определяются прежде всего удельным количеством (де)интеркалируемого лития и потенциалом его извлечения, а мощностные — особенностями процесса (де)интеркаляции и сопровождающих его структурных изменений в материале. Эти изменения должны быть обратимыми. На практике наличие необратимых или частично обратимых фазовых переходов и реакций сокращает жизненный цикл аккумулятора. Для отслеживания таких реакций крайне важным является исследование структуры материалов и фазовых переходов в процессе заряда/разряда ЛИА. Удельная интеркаляционная емкость углеродных материалов (при заряде на отрицательном электроде образуется соединение  $\text{LiC}_6$ ) приближается сегодня к 400 мА·ч/г [8]. Такая емкость сохраняется при многократном циклировании (потери не превышают 20% на 1000 циклов). Сегодня также активно изучаются кремниевые и кремний-углеродные композитные материалы как замена углеродным [8]. Однако существенным ограничивающим фактором увеличения емкости интеркаляционных накопителей является емкость материалов положительного электрода. Поиск и усовершенствование электродных материалов, позволяющих обеспечить высокую удельную емкость и удовлетворить множеству других требований к электрохимическим накопителям, является одним из важных направлений современного материаловедения.

Практическая реализация источников интеркаляционного типа обуславливает проведение широкой технологической оптимизации, направ-

ленной на повышение эффективности за счет обеспечения однородности электрохимических процессов по всему объему компонентов накопителей. В реальных электродах, наряду с активным веществом, присутствуют дополнительные компоненты, обеспечивающие механическую устойчивость (полимерное связывающее вещество) и электронную проводимость (например, в катодах — углерод). Их упаковка определяет проникновение жидкого электролита в материалы и ответственна за обеспечение электрохимической поверхности (контакт электролита и зерен электродного материала). Отсюда следуют естественный интерес к наноструктурированным материалам, в которых активный компонент обладает большой поверхностью, доступной для жидкого электролита. Отметим, что повышение полезных характеристик даже на  $\sim 10\%$  в уже внедренных типах накопителей представляет собой существенную выгоду из-за массовости их использования. Структурная характеристика катодов и анодов непосредственно в прототипах аккумуляторов в этом отношении помогает существенно сократить время на поиски оптимальной организации электродов.

Процессы (де)интеркаляции в реальности происходят более сложным образом, чем представлено на рис. 1, так как имеет место ряд сопутствующих эффектов. В источниках с жидкими электролитами из-за высокой электрохимической активности восстановленный на электроде литий мгновенно реагирует с жидким электролитом, что приводит к частичному химическому разложению электролита. Продукты реакции осаждаются на поверхности электрода в виде пассивирующего твердофазного слоя SEI (Solid Electrolyte Interface) толщиной  $\sim 10\text{--}20 \text{ \AA}$ . С одной стороны, слой SEI является ионным проводником и электронным изолятором. Кроме того, он защищает материал электрода от контакта с электролитом, предупреждая дальнейшее расходование материала электролита. С другой стороны, слой SEI неоднороден по структуре и составу, что препятствует равномерному транспорту ионов лития, а также данный слой механически нестабилен и склонен к разрушению при циклировании ЛИА, что приводит к дальнейшей локальной реакции электролита с материалом электрода. Все это, в свою очередь, создает предпосылки для формирования неравномерных осадков лития (игольчатого вида, дендритов и др.), приводящих к снижению токового выхода, замыканию противоположных электродов, выделению излишнего тепла и сокращению числа рабочих циклов ячейки. Однако четкого понимания механизмов появления и развития таких осадков до сих пор нет. Обобщение возможных факторов, объясняющих данное явление, которые обсуждаются в литературе, можно найти в недавней работе [9]. Сейчас можно сказать, что управляемое формирование слоев SEI непосредственно в области соприкосновения электролита и электродного материала определило возможность безопасного и эффективного использования литий-ионной

технологии. Определение состава SEI и контроль его формирования до сих пор является амбициозной задачей.

Дополнительным препятствием для роста дендритных и других типов образований в объеме электролита служит сепаратор. В настоящее время акцент на безопасности приобретает большее значение, поэтому широкое распространение получают литий-ионные накопители с твердым электролитом. Емкостные характеристики у таких накопителей несколько ниже, однако рост неравномерных осадков в твердой основе происходит существенно труднее. Фактически твердый электролит является сепаратором с хорошими диффузными характеристиками для катионов лития. Развитие ион-проводящих твердых материалов получило новый толчок в этом отношении.

*1.2.2. Литий-ионные накопители с металлическим анодом.* Возможность достижения принципиально новых емкостных характеристик литиевых накопителей связывают сегодня с источниками неинтеркаляционного типа. Они основываются на использовании материалов отрицательных электродов, характеризующихся высокой теоретической удельной емкостью. Из диаграммы на рис. 2 видно, что это могут быть металлические электроды, атомы которых при разряде переходят в электролит в виде катионов и восстанавливаются обратно на электроде при заряде.

Естественно, наиболее емким анодным материалом для литиевых аккумуляторов может быть металлический литий. Литий — легчайший из металлов (плотность  $0,53 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 6,94 \text{ г/моль}$  [10]). Также он имеет самый низкий окислительно-восстановительный потенциал среди металлов ( $-3,04 \text{ В}$  относительно стандартного водородного электрода СВЭ) и удельную емкость около  $3860 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  [11].

Так, использование чисто литиевого анода дает теоретический максимальный выигрыш до 10 раз по сравнению с сегодняшними накопителями интеркаляционного типа (например, графита), также использование лития позволяет делать аккумуляторные сборки с безлитиевыми катодами, что для ряда перспективных катодных материалов (например, на основе серы [12]) может значительно упростить производство.

Принципиальная проблема использования чистого металла, в особенности лития, — интенсивное образование на поверхности электрода дендритных и игольчатых структур при заряде, т.е. при осаждении лития. Для их подавления, как и в случае накопителей интеркаляционного типа, пробуются полумпирическим образом различные модификации жидких электролитов и сепараторов с использованием твердых электролитов. Отметим, что ряд стратегий такого рода модификаций значительно продвинуло улучшение общих характеристик *литий-металлических накопителей* [13, 14], но, в целом, проблема далека от решения. Понимание механизмов формирования SEI на металлическом аноде приобретает для данного вида накопителей особое значение. Контролируемое образование стабильного и как можно более однородного слоя SEI, препятствующего протеканию реакции между анодным литием и электролитом, но при

этом не блокирующего катионный транспорт, может позволить использовать металлический литий в качестве анода.

*1.2.3. Литий-кислородные накопители.* Рекордными теоретическими удельными емкостями ( $> 700 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ ) обладают накопители типа «литий–кислород» с использованием углеродных катодов и литиевых анодов. В соответствующих электрохимических ячейках взаимодействие лития с кислородом происходит на внутренней поверхности нанопор углеродного материала, пропитанного жидким электролитом. Электроосаждение лития происходит в них в форме неоднородных и нерастворимых в электролите образований (перекись лития,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ). Ограничение разрядной емкости может происходить как за счет пассивации электрода непродводящими продуктами, так и за счет блокировки диффузии активных компонентов в электролите из-за забивания пор. На практике это отражается в том, что разрядный профиль напряжения обрывается задолго до теоретически возможного предела по емкости. Минимизация такого рода паразитных процессов является актуальной задачей, решение которой может привести к переходу на совершенно иной уровень развития и использования электрохимических накопителей энергии.

## 2. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Структурные исследования электрохимических систем используют главным образом методы упругого рассеяния нейтронов, включая брэгговскую дифракцию, рефлектометрию и малоугловое рассеяние. Как правило, эксперименты *in situ* проводятся на плоских сборках в специальных электрохимических ячейках с контролем тока и напряжения при разряде–заряде. При этом каждый метод касается различных структурных особенностей. В эксперименте по структурной дифракции детектируется рассеяние на упорядоченных атомах компонентовборок. В рефлектометрии анализируются отражения пучка на поверхностях модельных планарных электродов со слоистой структурой и малой шероховатостью границ раздела. В случае малоуглового рассеяния имеет место уширение пучка за счет рассеяния на неоднородностях в компонентахборок.

В связи с кристаллическим строением основных материалов, используемых в распространенных ЛИА, а также более простой, по сравнению с другими методами, геометрией эксперимента подавляющее число исследовательских работ в тематических журналах посвящено изучению атомной структуры электродов ЛИА методом брэгговской дифракции.

Возрастающий интерес в последнее время к методам рефлектометрии и малоуглового рассеяния в изучении литиевых накопителей энергии обусловлен двумя факторами. Во-первых, важные процессы происходят непосредственно в окрестности электрохимической границы раздела, к которой, в отличие от структурной дифракции, чувствительны методы рефлектометрии и малоуглового рассеяния. Во-вторых, перспективы ли-

тивных накопителей энергии все больше связывают сегодня с применением наноструктурированных материалов, которые естественным образом являются системами для изучения методами рефлектометрии и малоуглового рассеяния.

**2.1. Брэгговская дифракция.** Дифракция — стандартный метод определения структурных характеристик кристаллического вещества. Основу большинства электродов в литий-ионных накопителях энергии составляют поликристаллические материалы, для изучения которых используется дифракция нейтронов. Длины волн тепловых нейтронов (энергия 1–300 мэВ) лежат в диапазоне 0,05–1 нм. В нейтронном дифракционном эксперименте в подавляющем большинстве основной вклад в рассеяние дает упругое ядерное рассеяние — рассеяние на ядрах (дополнительное магнитное рассеяние становится существенным в случае упорядочения магнитных атомов). Анализ по возможному изменению энергии излучения в таком эксперименте не производится.

Дифракция на кристаллах описывается в рамках формализма обратной решетки: дифракционные пики наблюдаются при реализации условий Брэгга–Вульфа — совпадение по модулю вектора рассеяния  $q$  и вектора обратной решетки. Положение пиков на дифрактограмме определяется симметрией и размером элементарной ячейки кристаллической решетки. Интенсивность дифракционных пиков зависит от структурного фактора, величина которого определяется позициями, типом атомов и степенью заселенности атомных позиций в элементарной ячейке. Общая задача, которая может быть решена с помощью дифракции нейтронов на кристалле, — это восстановление распределения рассеивающей ядерной или магнитной плотности в элементарной ячейке. Для этого надо измерить интенсивности дифракционных пиков, определить из них модули структурных факторов и каким-то образом найти их фазы, затем выполнить обратное преобразование Фурье для когерентных длин рассеяния  $b(r)$  или магнитной плотности  $m(r)$ . В случае, если известна модель структуры, можно уточнять ее характеристики (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, их тепловые факторы, факторы заполнения позиций, величину магнитного момента и т. д.) с помощью процедуры минимизации функционала, построенного на разностях измеренных и вычисленных интенсивностей.

Для возникновения дифракции на кристалле необходимо когерентное рассеяние нейтронов (постоянная разность фаз волн при рассеянии). Стохастические нарушения в упорядочении атомов (нарушение дальнего порядка) приводят к появлению некогерентного фонового рассеяния (происходят случайные изменения разности фаз волн при рассеянии). К таким нарушениям относятся искажения и дефекты решетки, случайные распределения в заполнении атомных позиций, тепловые колебания атомов. Частично, пространственные корреляции в этих процессах могут иметь место, что приводит к появлению фонового рассеяния в окрестности дифракционных пиков — диффузного рассеяния, которое

содержит информацию о локальном беспорядке в структуре кристалла. Его анализ проводят с помощью функции парных расстояний (PDF) (аналога радиальной функции распределения в рассеянии жидкостями), по которой можно судить о наличии ближнего порядка. Таким образом, можно сказать, что в реальном кристалле наряду с дальним порядком, дающим дифракционные пики — модуляцию когерентного рассеяния по  $q$ , разупорядочения и другие несовершенства в кристаллической решетке, имеющие ближний порядок, дают диффузное рассеяние — модуляцию некогерентного рассеяния по  $q$ .

В нейтронном рассеянии имеют место дополнительные вклады в некогерентное рассеяние, связанные с особенностью излучения. Из-за малости энергии тепловых нейтронов коллективное тепловое движение атомов приводит к неупругому рассеянию нейтронов на фонах, которое дает вклад в диффузное рассеяние. Также имеется изотопная некогерентность из-за наличия нескольких изотопов в натуральной смеси ядер вещества кристалла, каждый из которых имеет свою длину рассеяния. Наконец, спиновая некогерентность появляется из-за различия в длинах рассеяния нейтронов с разной взаимной ориентацией спинов нейтрона ( $\pm 1/2$ ) и рассеивающего ядра. Больше всего это проявляется у водорода, поэтому для подавления этого вклада часто используют изотопное замещение водорода на дейтерий. Вклады от изотопной и спиновой некогерентности не зависят от  $q$  и представляют собой фоновую подложку в дифрактограммах. Некогерентное рассеяние естественным образом «забирает» полезную интенсивность из когерентного рассеяния, приводя к увеличению фона.

Ширина дифракционных пиков определяется разрешением дифрактометра, размером области когерентного рассеяния кристалла (атомно-упорядоченная область, рассеивающая излучение когерентно и независимо от других подобных областей, часто близка по величине к размеру кристаллита или зерна) и возможными микродеформациями кристаллической структуры (флуктуации размеров элементарной ячейки, вызванные смещением атомов из своих идеальных положений, причинами которого могут быть, например, дефекты упаковки или наличие дислокаций в кристалле).

Итак, дифракционный эксперимент дает информацию о фазовом составе, кристаллической структуре и ее локальных искажениях различной причинности, микроструктуре кристаллического вещества. Косвенно, на основе данных о положении атомов в элементарной ячейке, с помощью расчета валентных расстояний можно получать информацию и о более специфических характеристиках кристаллических материалов для ЛИА, например, путях диффузии ионов лития. Из-за малости атомного фактора для легких атомов водород и литий в рентгеновских дифракционных (X-ray diffraction, XRD) экспериментах практически «не видны». В нейтронных дифракционных экспериментах такой проблемы нет — когерентная длина рассеяния, являющаяся аналогом атомного фактора для

нейтронов, изменяется нерегулярным образом в зависимости от массы элемента. Однако в нейтронном дифракционном эксперименте для понижения некогерентного фона от водорода часто используют электролиты на основе дейтерированных растворителей, что приводит к существенному удорожанию эксперимента. Важный фактор — очень малое (по сравнению с рентгеновскими лучами) поглощение нейтронов в среде. Лишь немногие элементы и изотопы сильно поглощают тепловые нейтроны. Как следствие, глубина проникновения нейтронов в вещество может быть сравнительно большой (сантиметры), что позволяет изучать объемные материалы и довольно крупные инженерные изделия, такие как батареи и аккумуляторы.

Электрохимические характеристики материалов для аккумуляторов определяются не только их элементным составом, но и строением кристаллической структуры и микроструктуры, а также фазовым составом. Дифракционные методы, среди которых и дифракция нейтронов, играют одну из ключевых ролей в установлении связи между структурой и свойствами таких материалов. Некоторые примеры применения дифракции нейтронов для актуальных материалов для литиевых накопителей в зарубежных нейтронных центрах можно найти в недавнем обзоре [6].

В ЛНФ ОИЯИ стандартный метод нейтронный дифракции для порошков электродных материалов и твердых электролитов для ЛИА выполнялся, начиная с 2013 г., с активным привлечением дифрактометров ФДВР [15] и РТД [16] на реакторе ИБР-2. Так, в работе [17] были исследованы порошки  $\text{LiFePO}_4$  как в исходном состоянии (LFP), так и допированные ванадием (LFPV). С помощью дифракции нейтронов высокого разрешения удалось объяснить причину лучших электрохимических свойств LFPV (увеличенная на  $\sim 15\%$  емкость) по сравнению с LFP: анализ изменений микроструктуры материала катода при внедрении в него ванадия показал значительное увеличение степени дефектности структуры, соответствующей уменьшению когерентных областей катодного материала (эффективных размеров кристаллитов) и увеличению эффективной площади их контакта с электролитом, что в процессе работы позволяло более глубоко проводить заряд–разряд частиц катода.

Результативными оказались нейтронные дифракционные исследования высокого разрешения порошков  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , допированных катионами Co, Cr, Ti, Al и Mg, выполненные совместно с ИХТТМ СО РАН. Известно, что шпинель  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  в зависимости от условий синтеза может кристаллизоваться в два варианта структуры с одинаковыми размерами элементарной ячейки — катионразупорядоченную гранецентрированную кубическую структуру с пространственной группой  $\text{Fd-}3\text{m}$  или упорядоченную структуру с примитивной ячейкой  $\text{P}4_332$ . Наибольшую емкость показывают преимущественно составы, описываемые разупорядоченной структурой. При этом с помощью рентгеновской дифракции вследствие близости атомных формфакторов Mn и Ni увидеть разницу между двумя этими типами структуры практически невозможно. Разни-

ца же между нейтронными длинами рассеяния настолько существенна, что позволяет в нейтронном дифракционном эксперименте легко идентифицировать и отличать друг от друга данные фазы. Использование нейтронной дифракции позволило определить влияние температуры, типа допируемого катиона на формирование различных кубических фаз, а также определить, какой из основных катионов (Ni или Mn) вытесняется катионом допирования. Эксперименты показали, что допанты преимущественно замещают катионы никеля [18]. В образцах, синтезированных при высоких температурах, упорядоченная фаза  $P4_332$  практически отсутствует (2–6%). В образцах, синтезированных при более низких температурах, количество упорядоченной фазы значительно больше и приближается к 10%. Наилучшие электрохимические характеристики показали образцы, допированные Sr и Ti и синтезированные при высоких температурах.

С помощью нейтронной дифракции высокого разрешения в ЛНФ ОИЯИ исследовались также материалы, перспективные в качестве твердых электролитов для ЛИА. Аккумуляторы с твердотельными электролитами имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными аккумуляторами на основе жидких электролитов: более высокое напряжение, расширенный диапазон рабочих температур, увеличенный срок службы, экологичность и безопасность ввиду минимизации риска воспламенения и утечки электролита. Так, в 2016 г. были проведены исследования кристаллической структуры и путей миграции ионов лития в  $Li_2ZrO_3$  и  $Li_{1,8}ZrO_{3-\delta}$  при высоких температурах (от комнатной до 833 К, всего семь температурных точек) [19]. Цирконаты лития рассматривались как перспективные литий-проводящие материалы для нанесения защитных покрытий на частицы катодов, препятствующие их деградации при контакте с различными агрессивными компонентами. В результате проведенных экспериментов (рис. 3) получена температурная эволюция параметров моноклинной структуры (пр. гр.  $C2/c$ ), включая заселенности обеих позиций лития. Обнаружено, что оба состава являются литий-дефицитными при комнатной температуре при этом и характеризуются скачком ионной проводимости в районе 740 и 710 К соответственно. Было показано, что депопуляция полностью занятых позиций Li при нагревании хорошо коррелирует с поведением проводимости и способствует диффузии ионов  $Li^+$  через узкое место в структуре цирконата лития.

Как уже отмечалось выше, кристаллическая структура электродных материалов тесно связана с характеристиками литий-ионных накопителей энергии, включая мощность, плотность энергии, емкость, цикличность и пр. Наиболее трудными в реализации и анализе данных являются исследования, выполненные во время работы электрохимической ячейки/аккумулятора. Однако ценность получаемой информации трудно переоценить — ведь в таком случае состояние структуры материалов аккумулятора отслеживается непосредственно при его эксплуатации, показывая все возможные фазы, структурные трансформации и другие осо-

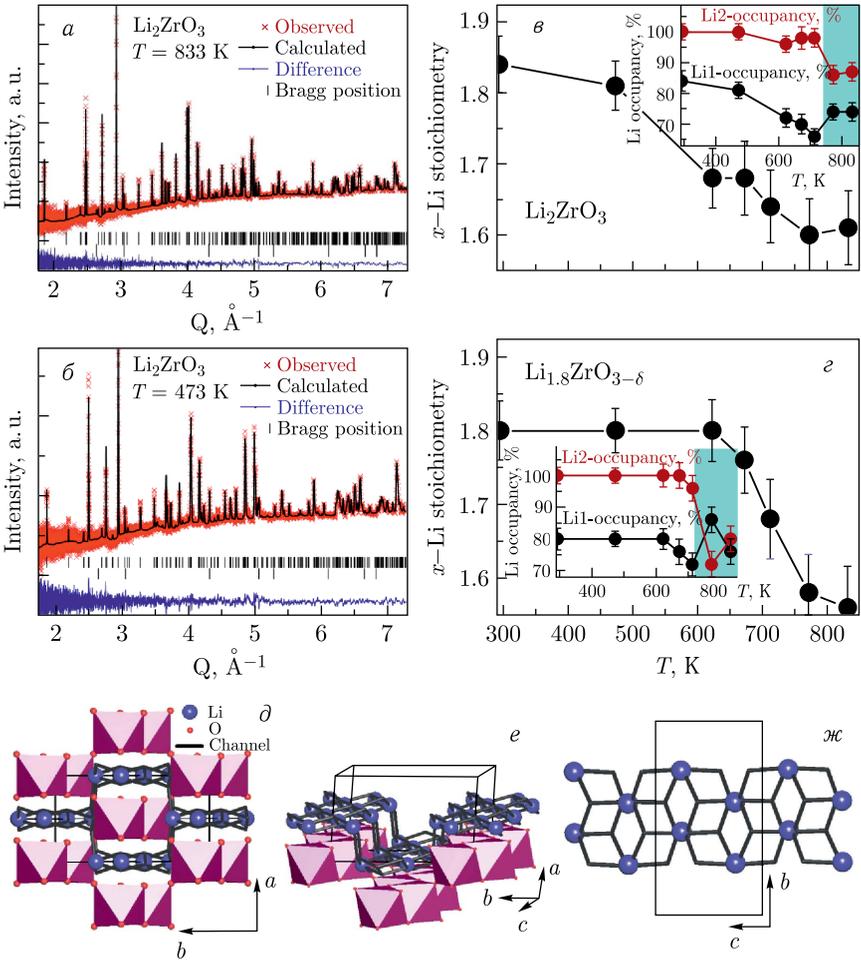


Рис. 3 (цветной в электронной версии). Нейтронные порошковые дифрактограммы  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (а, б), измеренные на ФДВР (ИБР-2 ОИЯИ) при 473 и 833 К и обработанные методом Ритвелда. Символы — экспериментальные значения интенсивности, сплошные черные линии — результаты подгонки. Разница между расчетной и наблюдаемой интенсивностями показана внизу. Ряд вертикальных меток под рисунками относится к ядерным пикам Брэгга. Температурная зависимость стехиометрии иона  $\text{Li}^+$  и населенности октаэдрических межузельных атомов  $\text{LiO}_6$  и  $\text{LiO}_6$  для  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (в) и  $\text{Li}_{1.8}\text{ZrO}_{3-\delta}$  (д). Кристаллическая структура и пути миграции (е, ж) для образцов  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  и  $\text{Li}_{1.8}\text{ZrO}_{3-\delta}$ , построенные по результатам нейтронных дифракционных экспериментальных данных. Красным и синим цветами показаны атомы кислорода и лития соответственно. Черные линии показывают каналы миграции ионов лития. Розовым цветом обозначены октаэдры  $\text{ZrO}_6$ . Рисунок воспроизведен из [19]

бенности структуры, недоступные в исследованиях вне функционирующего объекта (например, изучение релаксирующих до некоего стабильного состояния неустойчивых промежуточных фаз электродов). Для подобных целей наиболее часто используются электрохимические ячейки, специально разработанные под конкретную геометрию дифракционного эксперимента и называемые «модельными ячейками».

В последнее десятилетие структурная *in situ/operando* нейтронная дифракция очень активно используется для отслеживания эволюции структуры самых различных электродов (см. обзоры [1, 20, 6]). Здесь мы выделим основные современные возможности данного метода в отношении литиевых накопителей энергии на примерах реализации электрохимических дифракционных исследований на ИБР-2 в режимах *in situ* и *operando*.

С точки зрения электрохимических характеристик для изучения процессов циклирования дифракционные ячейки для модельных исследований должны копировать стандартные лабораторные электрохимические ячейки, в которых происходит тестирование новых материалов. В своем развитии (см. обзоры [20, 6]) изначально цилиндрический тип ячеек (на основе цилиндрических контейнеров из слабо поглощающих нейтроны материалов) заменялся на более сложные, но более эффективные конструкции, с точки зрения исследования электрохимической составляющей. В частности, в исследовательских ячейках, где в качестве противоэлектрода выступает материал, отличный от лития, желательна организация трехэлектродной схемы для контроля напряжения/тока. При функционировании рабочего электрода в нем происходят изменения, которые влияют на разность потенциалов между рабочим электродом и противоэлектродом. Это влияние компенсируется и регулируется внешним потенциостатом. Для независимого контроля за потенциалом в схему включают третий электрод — электрод сравнения, что позволяет исследовать процессы в анодных и катодных материалах по отдельности. Также используются как полная, так и половинная конфигурации. Во втором случае в качестве противоэлектрода используется стандартный электрод, одновременно являющийся и электродом сравнения (как уже упоминалось, обычно это литий).

Современные ячейки «монетного» типа представляет собой плоские сборки, герметичность которых обеспечивается прижимными фланцами, которые могут быть как круглыми, так и прямоугольными. В пакетных ячейках (в англоязычных изданиях — тип «кофейный пакетик», пер. coffee bag) сборки уменьшенного размера помещаются в пакет из слабопоглощающего материала (для нейтронов — алюминий) с последующим заполнением жидким электролитом и герметизацией. В ячейки типа «Swagelock» сборка помещается в более объемный контейнер из стандартных металлических патрубков с герметизацией за счет боковых фланцев. В отличие от других типов ячеек на стандартных фланцах можно организовать самые различные конфигурации с металлическими токо-

съемниками. В частности, это касается трехэлектродной конфигурации эксперимента. Также данный тип ячеек обеспечивает высокоскоростное переключение полярности. В дифракционных ячейках используется как геометрия отражения, так и геометрия «на пропускание». Геометрия на пропускание дает полное проникновение во все элементы сборки (электроды, электролит, сепаратор, токосъемник). Важно, что при этом захватывается вся глубина рабочего электрода, а не только поверхностный слой, толщина которого зависит от угла падения пучка и состава материала. В случае ячеек «на пропускание» структурная информация может быть получена одновременно на материалах анода и катода. Однако, если структурные изменения неоднородны, определить распределение неоднородности по объему электрода (например, происходят они либо около токосъемника, либо около сепаратора) не представляется возможным. В то же время конфигурация «на отражение» позволяет получить более высокое разрешение, так как используются большие углы рассеяния. В ячейках «монетного» типа и типа «Swagelock» в корпусах конструкции для прохождения пучка необходимо устанавливать «окна» из слабопоглощающего материала (для нейтронов — алюминий, кварц, сапфир). Это обстоятельство обуславливает ряд потенциальных проблем при работе такого рода ячеек: возможность утечки электролита, кожухи ячейки с окнами могут вызвать неравномерное давление, а окна с использованием изоляционных материалов могут уменьшить электрическое соединение с электродом. Известно, что при использовании толстых катодов имеет место неоднородность электрохимических реакций. В качестве примера последних разработок на рис. 4 приведена дифракционная ячейка для

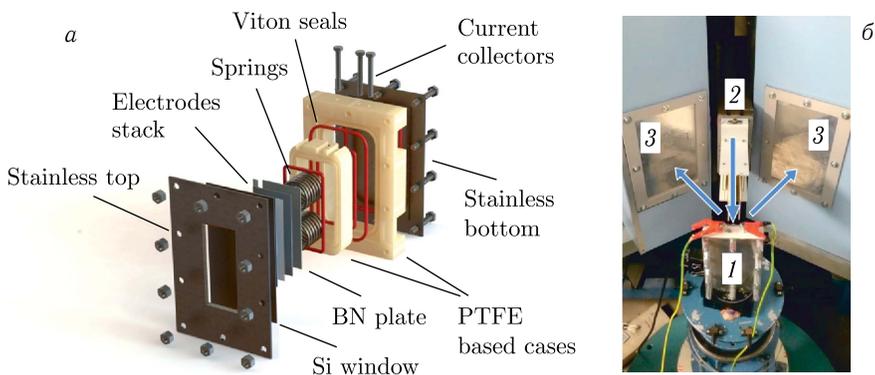


Рис. 4. Принципиальная схема электрохимической ячейки NPD (а) и фотография ее установки на времяпролетном дифрактометре ФДВР (импульсный реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований) (б); 1 — ячейка, 2 — апертура пучка, 3 — детекторы обратного рассеяния; стрелками показаны направления нейтронного пучка и рассеянных нейтронов; рисунок воспроизведен из [21]

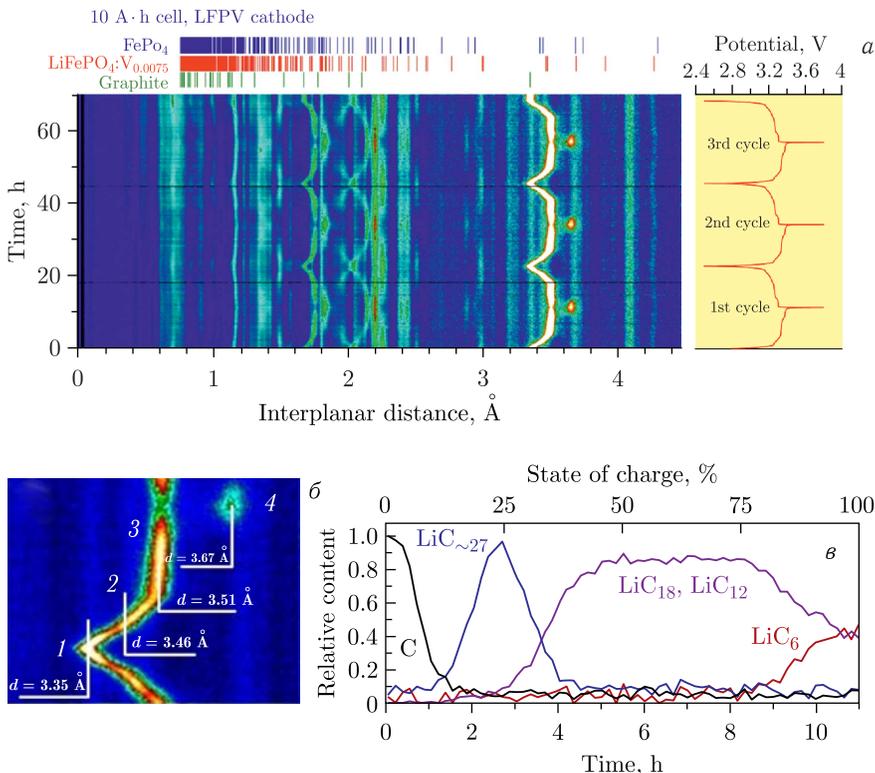


Рис. 5. *a*) *In situ/operando* диаграмма NPD для ячейки с катодом на основе LFP, легированным ванадием (LFPV), и анодом из графита для трех полных циклов заряда/разряда (скорость 0,1 С). Вертикальные штрихи вверху указывают положения дифракционных пиков для электродных компонентов ячейки в их начальное состояние. *б*) Эволюция дифракционного пика, показывающая изменение фазы в аноде. *в*) Содержание различных фаз  $\text{LiC}_n$  в аноде в течение одного цикла заряда как функция времени (нижняя шкала) или SOC (верхняя шкала), определенное из относительных изменений интенсивности соответствующих дифракционных пиков. Данные получены на времяпролетном дифрактометре ФДВР (импульсный реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований). Рисунок воспроизведен из [17]

нейтронного дифракционного эксперимента («монетный» тип) с фотографиями ее установки на дифрактометре. Отметим, что представленная нейтронная дифракционная ячейка характеризуется сравнительно высокой степенью циклируемости (свыше 500 циклов заряда/разряда без существенного понижения эффективности при токе  $\sim 10$  мА).

Для набора достаточной для анализа статистики в нейтронных дифракционных экспериментах заряда/разряда ячейки обычно проводят с

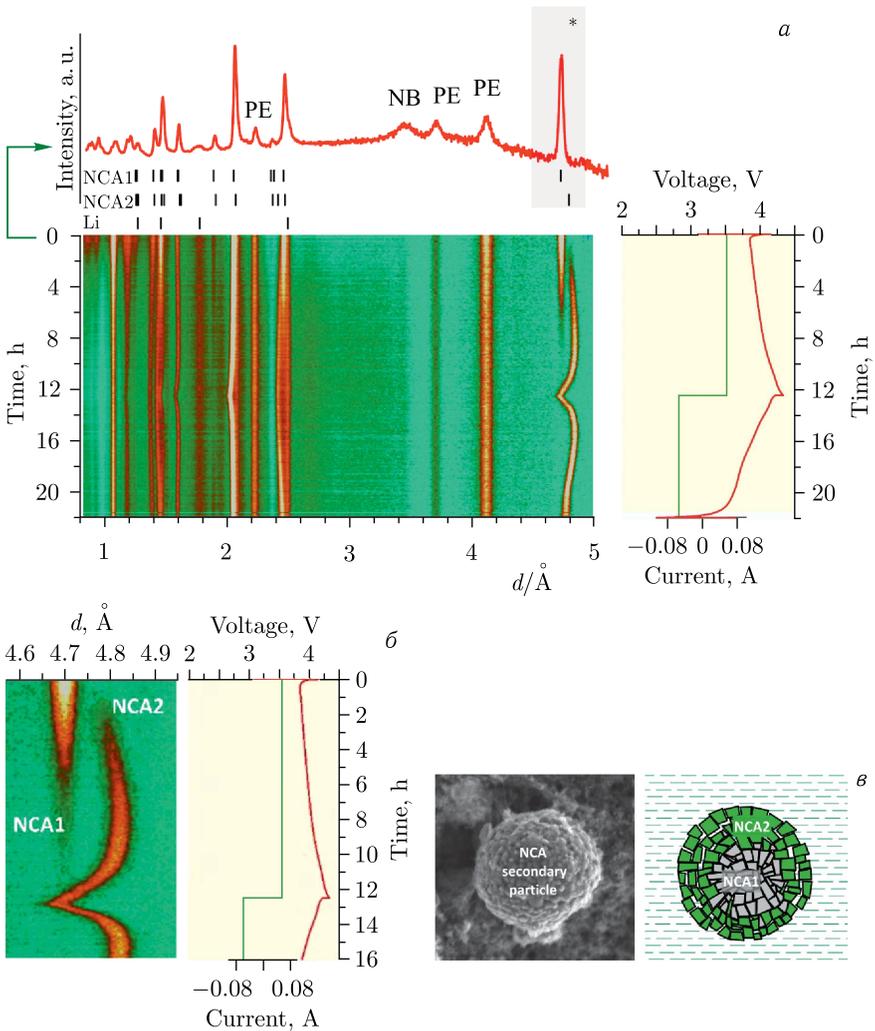


Рис. 6. *a*) *In situ/operando* диаграмма NPD для ячейки с катодом на основе NCA при первом цикле заряда/разряда (скорость 0,1 С). Катодный материал структурно разделяется на две кристаллические фазы: NCA1 и NCA2. Расчетные положения дифракционных пиков фаз NCA1, NCA2 и Li отмечены вертикальными штрихами. Отмечены дифракционные пики других материалов: нитрида бора (NB), полиэтиленового сепаратора (PE) и литиевого анода. Дифракционный пик NCA 003 отмечен звездочкой. *б*) Увеличенная область с эволюцией дифракционного пика в окрестности пика NCA (003). *в*) Модель двухфазного строения гранул NCA с дополняющими данными СЭМ. Данные получены на времяпролетном дифрактометре ФДВР (импульсный реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). Рисунок воспроизведен из [21]

невысокими скоростями. Скорость разряда/заряда обозначают как  $n$ , где  $C$  — емкость материала, а  $n$  обозначает долю часа, за которую осуществлен разряд/заряд.  $n < 1$  означает, что время разряда/заряда увеличено до  $1/n$  часов; в этом случае нередко используется обозначение  $C/k$ , где  $k = 1/n$  — целое число. При малых  $n$  (большие времена заряда/разряда) при одной и той же временной экспозиции накопления дифрактограммы получается существенно больший набор наблюдаемых дифракционных данных от материалов исследуемой электрохимической ячейки. В работе [17] *in situ* дифракция нейтронов использовалась для исследования процессов при заряде–разряде литиевых накопителей со стандартным катодом на основе LFP, допированного ванадием, 1 вес.% (LFPV) и анодом на основе графита (рис. 5, а). Дифракционные измерения проводились при разной степени заряда (state-of-charge, SOC). Использование нейтронов позволяет детально проследить (рис. 5, б, в) многостадийный процесс внедрения Li в графит с последующим образованием нескольких фаз  $\text{LiC}_n$ , а также обратимый переход  $\text{LiFePO}_4$  в  $\text{FePO}_4$ . В сравнении с недопированным LFP в конечное  $\text{LiC}_6$  состояние переходит большая часть материала анода. Также в LFPV по сравнению с LFP заметно уменьшение размера кристаллитов, что коррелирует с лучшими электрохимическими свойствами данного материала. Таким образом, с использованием такого рода полученной информации изучается влияние модификации электродных материалов (в частности, легирования) на эволюцию структуры электродов. Также интересным является вопрос о воспроизводимости структурной эволюции электродных материалов. Это дает возможность судить о их деградации в процессе функционирования со структурной точки зрения.

Использование высокого разрешения в нейтронной дифрактометрии *in situ* позволяет эффективно исследовать разделение фаз в электродах. Так, в катоде типа NCA,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ , в процессе первого заряда обнаруживается двухфазное разделение (рис. 6) [21]. Эффект объясняется уплотнением электродов во время синтеза, что приводит к образованию структур ядро–оболочка кристаллических зерен в катодных материалах. Установлено, что более сильное уплотнение электродов частично подавляет фазовое расслоение материала катода: уменьшается диапазон состояний заряда (SOC), в котором сосуществуют две фазы, и уменьшается разница между структурными параметрами фаз.

**2.2. Рефлектометрия.** В рефлектометрии нейтронов детектируется отражение плоскоколлимированного пучка от плоской границы раздела. Проникающий характер излучения позволяет эффективно изучать скрытую границу раздела между поверхностью тонкого (толщина  $< 100$  нм) электрода на подложке и жидким электролитом (см. принципиальную схему эксперимента на рис. 7). При использовании специальной электрохимической ячейки пучок направляется на границу через твердую подложку, обладающую умеренным поглощением (кристаллический крем-

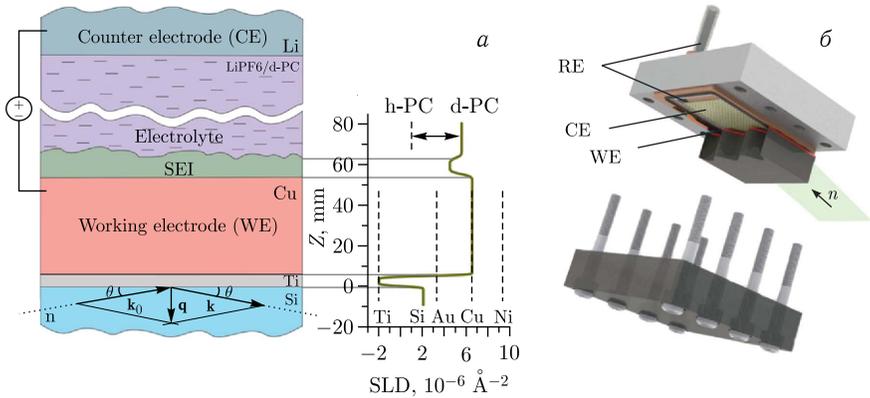


Рис. 7. а) Принципиальная схема эксперимента НР в режиме зеркального отражения на электрохимической границе раздела с металлическим электродом и литийсодержащим жидким электролитом. Показано схематическое изображение ПДР-профилей границы раздела с возможными диапазонами для электродных материалов и комбинаций h-/d-электролитов. б) Конструкция электрохимической ячейки для экспериментов НР с жидкими электролитами. Обозначены рабочий электрод (WE), противоэлектрод (CE) и электрод сравнения (RE). Рисунок воспроизведен из [27]

ний, кварц). Падающий и отраженный пучки проникают в/из экспериментальной ячейки через боковые «окна» под большим углом скольжения, т.е. без существенного отражения. Электрическая цепь организуется с помощью специальных разъемов, соединяющих рабочий и противоэлектрод с потенциостатом для регулирования потенциала и проходящего в цепи тока. При достаточно малых углах скольжения (порядка миллирадиан) происходит полное или частичное отражение от границы раздела в зависимости от перпендикулярной к границе составляющей вектора рассеяния  $q_z$ . Спадание коэффициента зеркального отражения  $R$  (доля интенсивности пучка, отраженная от границы раздела) в области частичного отражения (большие  $q_z$ ) модулируется через преобразование Фурье распределением плотности длины рассеяния (ПДР) (атомного формфактора) вдоль нормали к границе раздела. Зависимость  $R(q_z)$  чувствительна к образованию наноструктур (эффективная толщина 1–100 нм) на границе раздела и дает возможность моделировать распределение ПДР с латеральным усреднением (вдоль границы раздела). При анализе зеркального отражения ПДР моделируется в виде набора слоев, каждый из которых имеет определенные толщину и ПДР, а каждый переход между слоями приближается гауссовым профилем, ширина которого отражает среднюю шероховатость межслойной границы. Такой подход подразумевает, что параметр шероховатости мал. Наличие шероховатости приводит к рассеянию в незеркальный канал

(направление  $x$ ), которое известно как диффузное, или незеркальное рассеяние (НР). Рассеяние в зеркальном канале, соответственно, падает. Диффузное рассеяние присутствует и в зеркальном канале. В отраженном пучке из-за конечной ширины падающего пучка присутствуют волны с разными направлениями, распределенными вокруг зеркального направления пучка. Эти направления уширяются из-за диффузного рассеяния и перекрываются с зеркальным направлением. Малость шероховатости позволяет проводить сравнительно простую коррекцию данных, относящихся к зеркальному каналу, вычитая фон диффузного рассеяния в окрестности пика зеркального отражения. Разрешение НР в экспериментах на современных источниках нейтронов — порядка или чуть меньше 1 нм.

Экспериментальный опыт по изучению планарных электрохимических границ раздела с жидкими электролитами в различных условиях (включая оксидацию поверхности, электролизное осаждение, распределение ионов в жидких носителях в приповерхностных слоях у электродов и другие электрохимические задачи) нейтронной рефлектометрии зеркального отражения подробно представлен в обзоре [2].

Электрохимическая ячейка НР для экспериментов *in situ* базируется на возможности использования массивной монокристаллической подложки (кремний или кварц) круглого или прямоугольного сечения с оптическим путем до 8 см и толщиной до 1,5 см, на которую посредством (преимущественно магнетронного) напыления наносится тонкопленочный электрод (рабочий электрод) с разной слоистой структурой в зависимости от задачи. В ряде случаев подложка сама играет роль рабочего электрода, т. е. нанесения дополнительных слоев не требуется. Коэффициент прохождения подложки для тепловых нейтронов составляет  $\sim 80\%$ . Развитие конструкции и принципов реализации можно проследить в работах [22–30]. Обобщение данного вопроса представлено в недавнем обзоре по применениям НР [31]. Принципиальная схема современной электрохимической ячейки такого рода представлена на рис. 7, б. Одним из первых успешных применений рефлектометрии на нейтронном реакторе NIST (США) стало детектирование и изучение формирования и эволюции слоя SEI на медном электроде [32] в процессе циклирования. В распространенной схеме организации ячейки на рефлектометрах с горизонтальной геометрией образца подложка располагается сверху над жидкой компонентой. Однако есть случаи, когда электролит помещается сверху над подложкой, что позволяет более эффективно регулировать заполнение ячейки жидким электролитом и существенно снизить расход сравнительно дорогостоящих дейтерированных компонент. На сегодняшний день практически в каждом нейтронном центре с источником нейтронов высокой интенсивности существует возможность проведения измерений НР с электрохимическими ячейками.

В ЛНФ ОИЯИ эксперименты по нейтронной рефлектометрии на электрохимических границах раздела типа рис. 7 проводятся с 2017 г. [27]

на горизонтальном рефлектометре GRAINS [33]. Сама по себе задача определения распределение ПДР по глубине в данном виде эксперимента НР является несложной с точки зрения интерпретации кривой отражения. Имеется начальная конфигурация области границы раздела, которая задается заранее. Напыление электрода контролируется с высокой точностью в стандартных экспериментах РР с воздуха на лабораторных приборах. Далее ПДР-профиль проверяется в эксперименте НР сначала без заполнения электролитом и, наконец, с заполнением электролитом. Таким образом, до изменения границы раздела в ходе электрохимических процессов имеется детальная информация о начальной конфигурации. В ходе *in situ* и *operando* исследований параметры начальной конфигурации закрепляются, и требуется определить достаточно ограниченное число параметров нового слоя/слоев, включая толщину, шероховатость и среднюю ПДР каждого слоя. Сложность заключается в том, что изменения границы раздела на начальных этапах разряда/заряда довольно малы с точки зрения рефлектометрии, а из-за ограниченного диапазона вектора рассеяния, регистрируемого одновременно в одной экспозиции, возникает ограничение на разрешение. В этой связи для НР принципиальным становится использование времяпролетного режима, когда угол рассеяния (отражения) фиксируется, а сканирование производится по длине волны. Для импульсных источников — это стандартный режим, для стационарных источников нейтронов в пучок устанавливается механический щелевой прерыватель, обеспечивающий импульсный режим. Из-за значительной потери в этом случае средней интенсивности пучка организация такого режима возможна только на высокоинтенсивных стационарных источниках нейтронов.

Оптимизация начальной конфигурации для повышения чувствительности экспериментов НР к малым изменениям на границах раздела в процессе функционирования ячейки обсуждалась в работах [27, 34, 35]. Задача — подобрать контрасты между компонентами таким образом, чтобы появление нового тонкого слоя на границе раздела давало сильные изменения в рефлектометрических кривых. Общая задача оптимизации достаточно сложна, однако на практике существуют ограничения на варьирование параметров границ раздела, что существенно сужает области фазового пространства, где необходимо проводить оптимизацию. Наиболее предпочтительными являются случаи, когда ПДР электролита совпадает либо с ПДР подложки (например, [32]), либо с ПДР электрода (например, [27]). На рис. 8 экспериментально продемонстрирована чувствительность НР к образованию SEI на медном электроде на примере использования полностью дейтерированного и полностью протонированного электролитов. Таким образом, на сегодняшний день в НР имеется достаточно широкий набор подходов для осуществления *in situ* и *operando* экспериментов с обеспечением вариации контраста при сохранении одних и тех же условий прохождения электрохимических процессов на границах раздела.

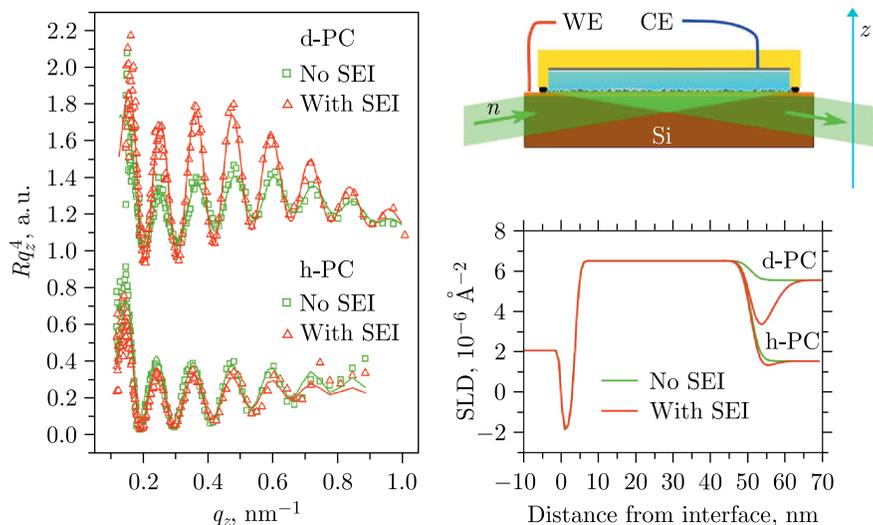


Рис. 8. Вариация контраста в эксперименте НР по образованию SEI на медном электроде (подложка — монокристалл кремния) в контакте с жидким электролитом 0,1 моль/л  $\text{LiClO}_4$  в PC. Режим образования SEI: +10 мВ против электрода сравнения, 15 мин. Показаны изменения кривых отражения (френелевское представление) и соответствующих профилей ПДР в случае использования полностью дейтерированной (d-PC) и полностью протонированной (h-PC) жидкой основы. Образование SEI проявляется как дополнительная особенность между слоем Si и электролитом, которая лучше проявляется в случае h-PC. Наряду со слоем Cu (номинальная толщина 50 нм) на профиле виден дополнительный тонкий слой Ti (номинальная толщина 5 нм), напыляемый дополнительно для улучшения адгезии Cu. Экспериментальные данные получены на времяпролетном рефлектометре GRAINS (импульсный реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). Рисунок воспроизведен из [36]

С помощью НР активно изучаются системы с металлическим анодом для литий-ионных накопителей неинтеркаляционного типа. Как было отмечено выше, определение параметров SEI на поверхности анода является важной прикладной задачей. Само образование SEI остается открытым вопросом, который требует общего исследования. Важной является и возможная связь SEI с появлением игольчатых образований на поверхности анода. Наиболее перспективный анодный материал с точки зрения емкостных характеристик — литий — крайне сложен для регулируемого создания тонкопленочных электродов на подложках, поэтому используются другие модельные металлы. Прежде всего, для повышения качества эксперимента берутся материалы без интеркаляции лития [32]. В этом случае изменение кривой отражения строго вызвано только новым слоем на поверхности электрода. В ходе эксперимента

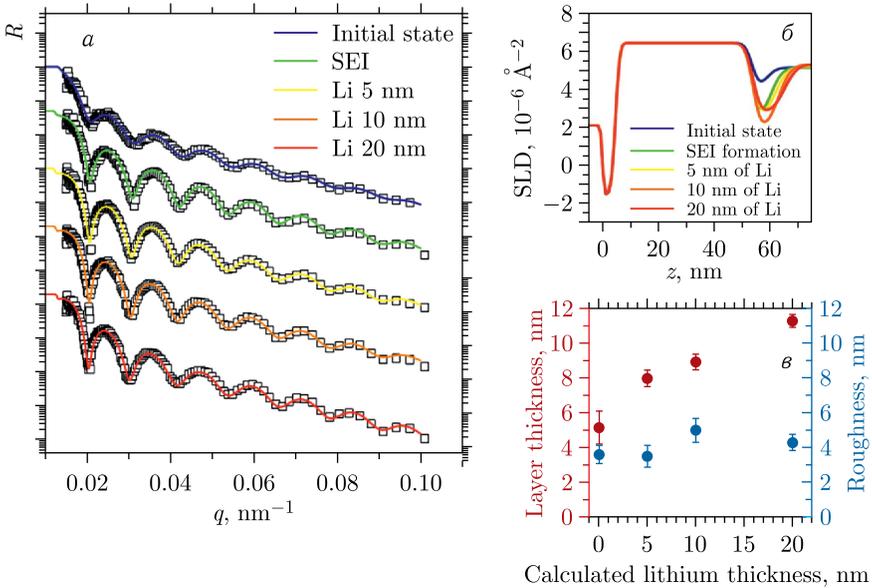


Рис. 9. *a*) Экспериментальные кривые (точки) зеркального отражения нейтронов и результаты аппроксимации (сплошные линии) при осаждении лития на планарный медный электрод из жидкого электролита после образования слоя SEI. В подписях к кривым указана номинальная толщина осажденного слоя, рассчитанная из известного электрического заряда, прошедшего через ячейку, в предположении однородной плотности слоя Li. Данные разделены по координатной оси для удобства. *б*) Профили ПДР, соответствующие модельным кривым отражения. *в*) Зависимости средней толщины и шероховатости осажденного слоя (SEI + Li) от номинальной толщины слоя Li. Экспериментальные данные получены на времяпролетном рефлектометре GRAINS (импульсный реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). Рисунок воспроизведен из [27]

получают кривые отражения в разных точках вольт-амперной диаграммы, включая циклирование. Эволюция профиля ПДР, полученная из кривых отражения, показывает непрерывное изменение структуры SEI в ходе цикла разряда/заряда. Толщина и плотность длины рассеяния слоя анализируются в отношении его возможного состава и его изменения в ходе циклов заряда/разряда.

В экспериментах НР на реакторе ИБР-2 в сотрудничестве с химическим факультетом МГУ, государственным университетом «Дубна» и Киевским национальным университетом изучалось осаждение на металлический электрод после формирования слоя SEI [27, 36] (рис. 9). Для экспериментов была создана специализированная ячейка [37]. Интеркаляция лития исключалась за счет использования медного электрода; раз-

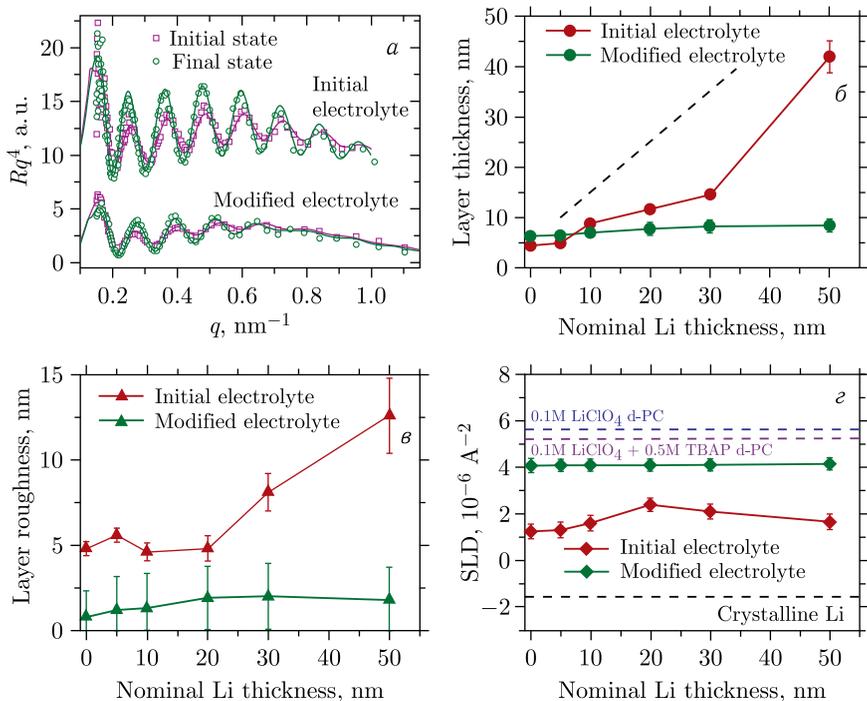


Рис. 10. *a*) Экспериментальные (точки) и модельные (сплошные линии) кривые зеркального отражения нейтронов в начальном (нулевой заряд) и конечном (максимальный заряд) состояниях, иллюстрирующие максимальные эффекты для двух видов электролита (стандартный электролит и электролит неэлектроактивной добавкой ТВАР для подавления роста дендритов). Две группы кривых сдвинуты по оси ординат для удобства восприятия. Зависимости параметров наплавленного слоя от полного заряда, прошедшего через ячейку после формирования SEI, включая толщину слоя (*a*), шероховатость слоя (*b*) и среднее значение ПДР (*c*). Штриховая линия на рис. *b* соответствует линейной зависимости, предполагающей равномерное осаждение лития в слое. Штриховые горизонтальные линии на рис. *d* показывают ПДР кристаллического Li и использованных электролитов для сравнения с полученным ПДР слоя. Экспериментальные данные получены на времяпролетном рефлектометре GRAINS (импульсный реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). Рисунок воспроизведен из [29]

решался только слой, осажденный на поверхность металла. Рассмотрено влияние неэлектроактивной добавки (0,5 моль/л ТВАР) в электролит (0,1 моль/л  $\text{LiClO}_4$  d-PC), которая пробуеться на практике для подавления роста дендритных образований. Такая модификация электролита приводит к сильным изменениям в характере осаждения лития по данным НР (рис. 10). С точки зрения распределения ПДР можно выделить «соге»

слой, обогащенный литием, и «переходный» слой, предположительно из-за игольчатых структур. Наличие неоднородных структур объясняет доступ растворителя во внешний слой и сильное отличие номинальной толщины слоя лития при однородном осаждении (рассчитанной из известного пройденного заряда) от наблюдаемой. Переходный слой слабо разрешается в экспериментах по НР, в то время как характерные черты «соге» слоя можно сравнивать для различных составов электролитов. Так, показано, что ТВАР подавляет «соге» слой и существенно меняет его состав.

Такого рода эксперименты с акцентом на определение состава и эволюции слоя SEI на вольфрамовом электроде можно найти в [28, 30], где с помощью НР делается вывод о двухуровневой организации уже на уровне слоя SEI. Внутренний плотный слой SEI (толщина до 3,7 нм) состоит в основном из оксида лития  $\text{Li}_2\text{O}$ , в то время как внешний слой (толщина до 15,4 нм) существенно более неоднородный (пористый) и состоящий из органических соединений.

**2.3. Малоугловое рассеяние.** В методе малоуглового рассеяния нейтронов детектируется уширение первоначального достаточно узкого аксиального пучка, проходящего через систему с неоднородностями с характерным размером порядка 1–100 нм). Угол уширения составляет менее  $10^\circ$  (откуда и происходит название метода); векторы рассеяния детектируемого излучения практически лежат в плоскости, перпендикулярной пучку. Для регистрации используют позиционно-чувствительный детектор большой площади, располагаемый за образцом. Измеряется дифференциальное сечение малоуглового рассеяния единичным объемом (по традиции для данной величины используют не совсем точный термин «интенсивность рассеяния»). При отсутствии текстуры в образце эффективно происходит усреднение по всем ориентациям вектора рассеяния. В этом случае 2D-рассеяние в детекторной плоскости изотропно и зависит только от модуля вектора рассеяния; анализируется одномерная функция — кривая рассеяния, которая есть преобразование Фурье парной корреляционной функции для флуктуаций плотности длины рассеяния (ПДР) внутри неоднородностей относительно ПДР однородной среды, где находятся неоднородности. При нескоррелированном положении неоднородностей в среде (разбавленные системы) интенсивность рассеяния определяется средним формфактором неоднородности. Средняя разница между ПДР неоднородностей и среды определяет контраст. При нулевом контрасте рассеяние практически исчезает, так как и неоднородности, и среда, несмотря на разный химический состав, в среднем рассеивают излучение одинаковым образом. Если неоднородности — сферические многослойные частицы, то задача восстановления профиля ПДР внутри одной частицы идентична задаче нейтронной рефлектометрии зеркального отражения. В обоих случаях восстанавливается профиль ПДР в окрестности границы раздела: в НР профиль ПДР есть

функция расстояния от начальной плоскости, в МУРН — это функция радиуса внутри сферической частицы, отсчитываемого от ее центра. Ближний порядок в расположении неоднородностей в среде приводит к дополнительной модуляции интенсивности рассеяния через структурный фактор, преобразование Фурье радиальной функции распределения. Наличие дальнего порядка в расположении неоднородностей описывается структурным фактором, аналогичным атомному структурному фактору в брэгговской дифракции. Такой порядок является причиной формирования дифракционных рефлексов с положением по  $q$ , обратно пропорциональным периоду повторяемости, который соизмерим с размером неоднородности.

По сути МУРН является разновидностью нейтронной дифракции на прохождении. Однако применение данного метода для исследований электрохимических сборок в режимах *in situ/operando* встречает более существенные трудности. Если для кристаллических материалов в дифракции «на прохождении» возможно разделение вкладов от компонент, у которых дифракционные пики на дифрактограммах разделяются, то в случае малоугловой дифракции все компоненты сборки из-за наличия в их структуре наномасштабных неоднородностей дают тот или иной вклад в уширение пучка, т. е. практически в один пик. По этой причине возникает проблема с извлечением полезного рассеяния, исходящего от исследуемого компонента в сборке. Данное обстоятельство в некоторых случаях обходят, используя *ex situ* режим. В случае МУРН это не так сложно с практической точки зрения. Изучаемый компонент без каких-либо модификаций переносится (в перчаточном боксе без доступа воздуха) из лабораторной электрохимической ячейки после заряда или разряда в специальный герметичный контейнер со стенками, слабо рассеивающими и слабо поглощающими нейтроны. Другой сложностью является тот факт, что, как правило, электродные материалы, сепараторы, и тем более твердые электролиты представляют собой самые сложные для интерпретации случаи рассеяния, являясь многофазными системами с полидисперсными образованиями и часто с плохо выраженными внутренними межфазными границами. В некоторых случаях частичного разделения информации достигают посредством использования жидких электролитов с разной степенью дейтерирования. Все же в основном анализ касается интегральных характеристик (например, полной интенсивности рассеяния или интенсивности рассеяния в нулевой угол), эволюцию которых связывают с изменениями электрохимических параметров. Так, в одной из первых работ по данному направлению [38] метод МУРН использовался в изучении анодных материалов для литий-ионных накопителей на основе мезопористых материалов, в частности углерода (ordered mesoporous carbon, ОМС). Распределение контрастов при использовании полностью дейтерированного электролита дает возможность связать изменения в кривой рассеяния только с появлением литийсодержащих осадений. Изменения в рассеянии связаны с изменениями

потенциала во время цикла разряда/заряда, приводящими к образованию SEI на внутренней поверхности пор. Данный подход был расширен на различные виды материалов и жидких электролитов в [39–41], где, наряду образованием SEI, детектировалась интеркаляция лития и, как следствие, расширение углеродного каркаса для мезопористого углерода. Отслеживание образования SEI посредством МУРН пробуетея и в более сложных электродных материалах. Так, в работе [42] рассматривались перспективные кремний-графитовые (SiG) аноды. Наблюдаемое литирование/делитирование при циклировании (до 30 циклов) вызывает значительные морфологические изменения наночастиц кремния (размер  $\sim 200$  нм), что приводит к образованию высокопористых кремниевых структур и побочным реакциям на границе кремний–электролит. Для количественной оценки этих морфологических изменений применялось селективное контрастирование наночастиц кремния и окружающих продуктов разложения электролита (1,5 моль/л LiPF<sub>6</sub> в EC). Дополнительно в *ex situ* экспериментах получена информация о SEI. Контроль наночастиц проводился также с помощью ПЭМ после первого и последнего циклов. В [43] с помощью МУРН прояснялся вопрос возможного образования SEI на поверхности катода Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO). Предполагалось, что слой образуется при циклическом переключении ячейки. Для исследований был синтезирован кубический мезоструктурированный LTO с размерами кристаллитов в диапазоне 3–4 нм и однородными порами диаметром  $\leq 8$  нм. Средний размер пор регулировался от 4 до 8 нм за счет использования трехблочного амфипатического сополимера, имеющего регулируемый гидрофобный блок в качестве темплата, и термической обработки. Материал LTO исследовался методами МУРН и XPS, которые показали, что обсуждаемый SEI образовался при потенциалах до 2,2 В сначала как слой, богатый LiF, за которым следовал рост углеродистого слоя.

Наиболее эффективным применение МУРН является для систем, где структурные особенности помогают повысить информативность экспериментальных данных. Так, в ЛНФ ОИЯИ в сотрудничестве с химическим факультетом МГУ был использован специальный подход к применению МУРН в рамках изучения пористых углеродных электродов в литий-кислородных накопителях [44]. Было обнаружено, что процесс разрядки такого рода сборок сильно зависит от типа используемого электролита. Для прояснения микроскопических аспектов этого явления проводились эксперименты МУРН на установке ЮМО [45] реактора ИБР-2 при разряде ячеек с двумя видами электролита (на основе ацетонитрила (MeCN) и диметилсульфоксида (ДМСО)) с использованием в качестве катодного материала стандартизированной углеродной бумаги с фиксированной толщиной. В МУРН нанообразования из литийсодержащих соединений хорошо видны при использовании жидких электролитов на основе дейтерированных растворителей (рис. 11). Эксперимент проводился в режиме *ex situ*. Разностные кривые (вычитание остаточного рассеяния от закрытых пор) после разрядки существенно отличаются

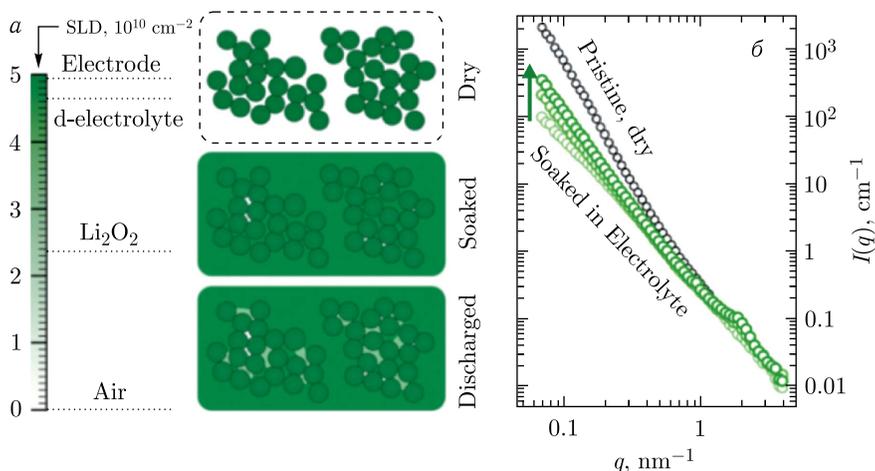


Рис. 11 (цветной в электронной версии). а) Схематическое изображение стадий эксперимента МУРН на пористых углеродных электродах из модельных литий-кислородных ячеек (сверху вниз): сухой электрод — основной вклад в рассеяние от открытых и закрытых пор; незаряженный электрод, смоченный дейтерированным электролитом, — основной вклад в рассеяние от закрытых пор; разряженный электрод, смоченный дейтерированным электролитом, — основной вклад в рассеяние от закрытых пор и осадженного пероксида лития. б) Кривые МУРН на разных стадиях эксперимента. Черный и зеленый цвета соответствуют сухому и смоченному электродам. Зеленая стрелка показывает направление разряда. Электролит — 1 М LiTFSI DMSO-d6. Экспериментальные данные получены на времяпролетном рефлектометре GRAINS (импульсный реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). Рисунок воспроизведен из [44]

для двух рассмотренных электролитов и объясняют различия в разрядке с микроструктурной точки зрения (рис. 12). В случае MeCN речь идет о гетерогенной пассивации внутренней границы в зернах углерода с непрерывным блокированием путей диффузии кислорода внутри зерен. В случае ДМСО пассивация близка к гомогенной, поскольку большая часть  $\text{Li}_2\text{O}_2$  выходит из зерен и осаждается в межзеренном пространстве, дополнительно блокируя внешнюю поверхность зерен для доступа кислорода. Следствием последнего факта является небольшой дифракционный пик, наблюдаемый при больших значениях  $q$  в случае ДМСО. Это соответствует упорядоченным супрамолекулярным структурам пероксидных пластин, наблюдаемым также в электронной микроскопии на внешней поверхности электродов. В случае MeCN видны только зародыши этих структур, которые еще не дают дифракционного пика. Обнаружена зависимость результатов от остаточной влажности (уровень сотни р. р. т.) ДМСО. Выводы подтверждаются данными *operando* экспериментов SAXS/WAXS [46].

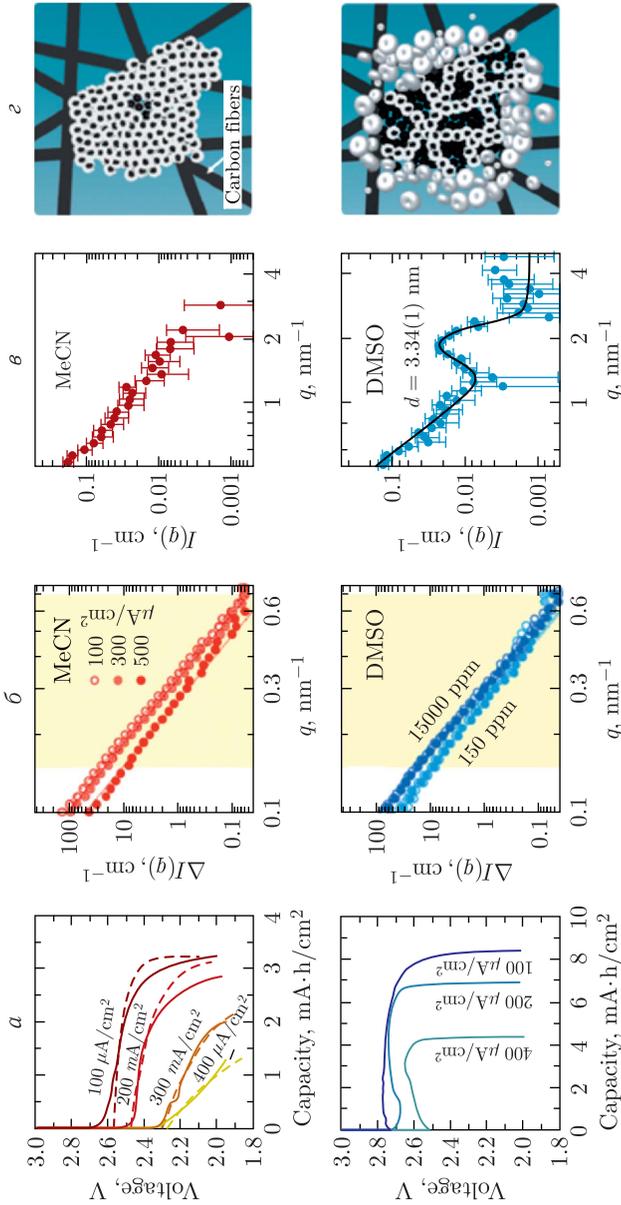


Рис. 12. Экспериментальные данные, полученные на литий-кислородных модельных ячейках от разных жидких основ электролита: верхний ряд — ацетонитрил (MeCN); нижний ряд — диметилсульфоксид (DMSO). *а*) Профиль напряжения при разрядке с разной скоростью; *б*) начальная область кривых МУРН после разрядки с разной скоростью; *в*) конечная область кривых МУРН после разрядки с разной скоростью; *г*) схематическое представление процесса осаждения пероксида лития в углеродном кагоде. Экспериментальные кривые МУРН получены на установке ЮМО (реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). Рисунок воспроизведен из [44]

### 3. СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА

Под диагностикой мы понимаем эксперименты, которые проводятся для получения определенных характеристик материалов в литиевых накопителях, прежде всего в рамках совершенствования приготовления конечного материала или устройства. В некоторых случаях разделение исследований на поисковые и прикладные условно. Как правило, диагностический эксперимент направлен на достижение максимально возможной структурной однородности компонентов накопителя на разных масштабах, стабильности во времени и, как следствие, наилучших электрохимических характеристик. Такого рода исследования имеют более прикладную направленность и могут быть коммерциализованы. В целом разделение экспериментов на поисковые и диагностические дает представление о тенденции развития применений синхротронно-нейтронных методик в отношении исследований, связанных с литиевыми накопителями. Ниже приведено несколько примеров, иллюстрирующих основные направления использования синхротронных и нейтронных методик в диагностических целях.

В настоящее время опыт, накопленный при изучении электродов в модельных электрохимических ячейках с помощью нейтронной дифракции, позволяет переходить к более сложным коммерческим системам. В то время как модельные ячейки оптимизируются для получения высокостатистических дифракционных данных от отдельных электродов, при переходе к реальным системам интерес распространяется уже на структурные трансформации в обоих электродах, в частности на взаимные синхронные изменения структуры и фаз электродов во время работы аккумулятора. Естественными трудностями для такого рода экспериментов являются наличие на дифрактограммах многочисленных примесных пиков и неоптимальная геометрия образца, что приводит к потере полезной информации. Тем не менее некоторые характерные дифракционные рефлексы и их эволюция во время циклирования могут быть обнаружены и проанализированы.

Первым исследованием коммерческих ячеек, выполненным в ЛНФ ОИЯИ, можно считать уже описанное выше применение дифракции для прототипов плоских аккумуляторов с катодом на основе LFP (см. п. 2.1.1). Успех этой работы обусловил дальнейшее развитие возможностей дифракции нейтронов для изучения состава, структуры электродных материалов (в том числе отличных от литий-железофосфатов), а также процессов, происходящих при разряде/заряде в уже готовых коммерческих изделиях.

Так, в работе [47] исследован цилиндрический коммерческий аккумулятор типа 18650 на основе катода  $\text{LiMO}_2$  ( $M$  — переходный металл) и графитового противоиэлектрода ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) без какой-либо его предварительной подготовки для улучшения экспериментальных условий. На данном примере исследований были продемонстрированы имеющиеся на

реакторе ИБР-2 возможности для нейтронного дифракционного анализа структурных трансформаций, проходящих в коммерческом литий-ионном аккумуляторе в процессах заряда/разряда. По полученной *ex situ* нейтроннограмме от аккумулятора удалось идентифицировать тип катодного материала ( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ), а накопленные дифракционные спектры в режиме *operando* позволили в реальном времени (время накопления одной дифрактограммы составило 5 мин) проследить структурную трансформацию материалов катода и анода в ходе трех циклов заряда/разряда, выполненных с разной скоростью. По полученным данным были надежно идентифицированы возникающие промежуточные фазы и количественно проанализирована кинетика фазовых превращений в материалах электродов. Однако уточнить содержание катионов в формульной единице катода ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ ) удалось только после рентгеноспектрального элементного анализа, для проведения которого катодный материал пришлось извлечь из аккумулятора. Нейтронная и рентгеновская дифракция, выполненная на извлеченном порошке положительного электрода, позволила выполнить анализ профилей дифракционных пиков по методу Уоррена–Авербаха и получить распределение кристаллитов катода по размерам, соответствующее логнормальному распределению.

Дальнейшие *operando* эксперименты с коммерческими аккумуляторами были выполнены для исследования фазовой стабильности другого катодного материала —  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA) [48]. Для этой цели эксперименты ставились на цилиндрических ячейках типоразмера 18650 на основе NCA и графитового электродов. Из измеренных дифрактограмм (разрешение по времени 75 с) была количественно определена зависимость структурных фаз анода от скорости заряда–разряда аккумулятора (рис. 13). Было выявлено отсутствие фазового расслоения материала катода во всем исследованном диапазоне токов (от 0,1 до 0,5 С), что является положительной характеристикой для подобных систем. Дополнительно определена количественная взаимосвязь доли материала анода, переходящей в заряженное состояние, и скорости заряда аккумулятора, наблюдается разная кинетика интеркаляции–деинтеркаляции лития в графит, что объясняется неоднородностью распределения лития внутри анодного материала как в целом по ячейке, так и внутри графитовых частиц. Получены нелинейные зависимости параметров элементарной ячейки, межплоскостных и межслоевых от содержания лития в катоде, что обусловлено несколькими факторами, такими как варьирование степени окисления катиона в кислородных октаэдрах, кулоновское отталкивание и изменение среднего эффективного заряда кислородных слоев, а также ван-дер-ваальсово взаимодействие между  $\text{MeO}_2$ -слоями при высоком уровне делитирования NCA. Установлено качественное соответствие экспериментальных результатов результатам модельных расчетов из первых принципов [49, 50].

Проблема структурной однородности касается всех компонентов накопителей, начиная с электродных материалов. Однородность катодных

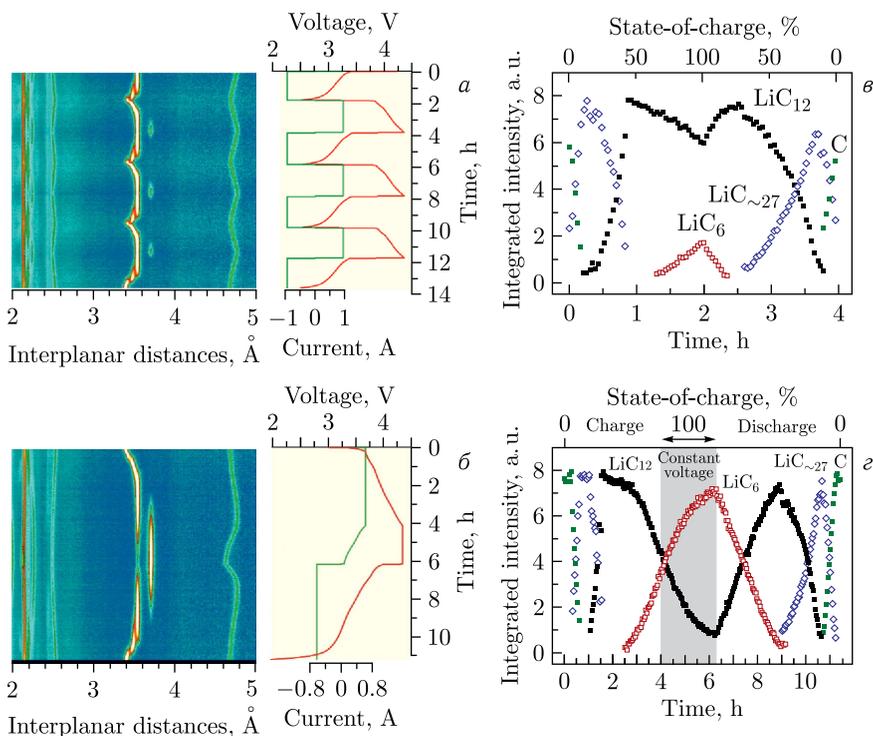


Рис. 13. Эволюция дифрактограмм NPD при заряде/разряде ячейки с разными скоростями:  $C/3$  (а),  $C/5$  + постоянное напряжение (CV) (б). Интенсивные дифракционные пики при  $d = 3,4\text{--}3,7$  Å соответствуют фазам  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Пик дифракции при  $d \approx 4,7$  Å является отражением (003) материала катода. Эволюции содержания фаз графита, пропорциональные интенсивности соответствующих дифракционных рефлексов, показаны для одного цикла со скоростью  $C/3$  (в) и  $C/5$  + постоянное напряжение (CV) (г). Видно, что скорость заряда/разряда аккумулятора определяет количество фаз анода и кинетику фазообразования. Данные NPD получены на времяпролетном дифрактометре RTD (реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). Рисунок воспроизведен из [48]

материалов исследовалась в ЛНФ ОИЯИ в сотрудничестве с университетом «Дубна», Институтом ядерной физики АН Казахстана, физическим факультетом Киевского национального университета. На рис. 14 приведен пример применения МУРН к катодному материалу с добавками проводящего углерода [51]. Эксперименты МУРН проведены в дополнение к электронной микроскопии для катодов LFP, заполненных стандартной добавкой сажи С45 и исследуемой добавкой из углеродных нанотрубок, УНТ. Анализ закрытой/открытой пористости проводился

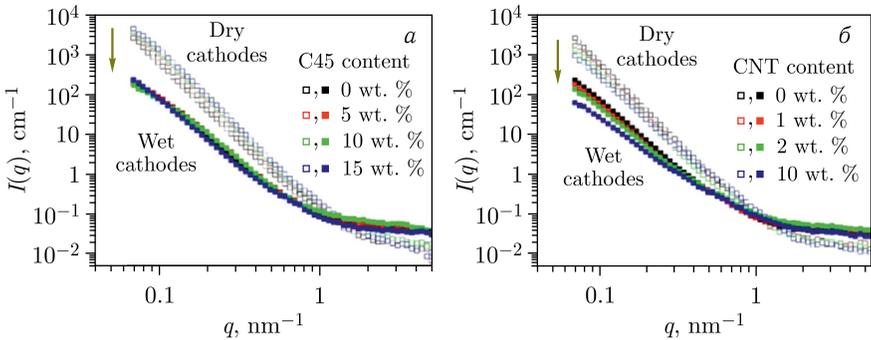


Рис. 14. Кривые МУРН на катодах для литий-ионных накопителей интеркаляционного типа на основе LFP с двумя видами проводящих добавок: а) уголь С45; б) углеродные нанотрубки CNT. Измерения сделаны для сухих катодов и катодов, смоченных дейтерированной жидкой основой (LiTFSI) электролита. Разные изменения двух типов кривых с повышением концентрации добавок свидетельствуют о разной упаковке углеродных добавок в межзеренном пространстве. Экспериментальные кривые МУРН получены на установке ЮМО (реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). Рисунок воспроизведен из [51]

на основе смачивания дейтерированным электролитом для компенсации рассеяния на открытых порах. Изменение рассеяния для сухих и смоченных образцов зависит от типа добавки и ее содержания. В случае УНТ наблюдается сильное уменьшение рассеяния как для сухих, так и для смоченных образцов. Это означает, что УНТ эффективно смешиваются с матрицей LFP и заполняют межзеренное пространство, что приводит к значительному улучшению доступности жидкого электролита. Как следствие, электроды с 1% УНТ демонстрируют более высокую удельную емкость по сравнению с электродами, содержащими 5–15% сажи. Показано, что использование УНТ в качестве токопроводящей добавки открывает перспективу изготовления электродов с емкостью более  $5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Практическая применимость рассмотренной электродной технологии подтверждена на прототипе пакетного элемента с удельной плотностью энергии  $150 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ ,  $295 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}$ .

На сегодняшний день тенденция развития литиевых накопителей связана с применением твердотельных электролитов, в целом обеспечивающих большую безопасность в эксплуатации и экологичность по сравнению с накопителями с жидкими электролитами. В настоящее время разработано много видов твердотельных электролитов, показывающих конкурентоспособную ионную проводимость в сравнении с жидкими электролитами [52, 53]. Так, к ним относятся стекла, стеклокерамика (например,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) и изоструктурные соединения (например,  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4/\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ) и их аналоги, оксиды типа NASICON и

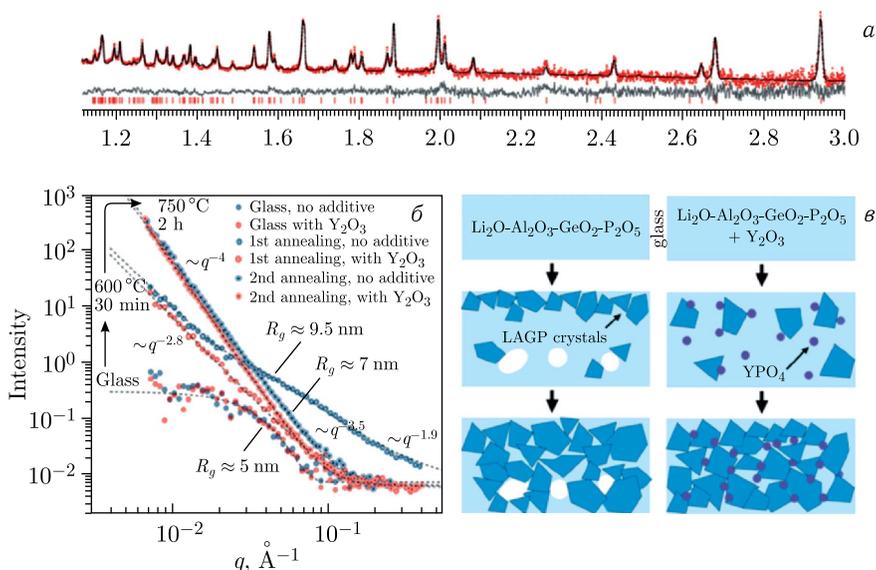


Рис. 15. *а*) Дифрактограммы для стеклокерамики LAGP до и после двойного отжига исходного стекла. Наличие пиков LAGP свидетельствует о кристаллизации по объему. Экспериментальные дифрактограммы получены на установке ФДВР (реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). *б*) МУРН на LAGP на разных стадиях синтеза, включая исходное стекло (рассеяние на порах) и после первого и второго отжигов при кристаллизации чистого LAGP и с добавлением в исходный состав  $Y_2O_3$ . Экспериментальные кривые МУРН получены на установке ЮМО (реактор ИБР-2 Объединенного института ядерных исследований, Дубна). *в*) Схематическое представление эволюции структуры из данных нейтронного рассеяния для чистого LAGP и с добавлением  $Y_2O_3$ . Рисунок воспроизведен из [54]

типа гранатов. Подвижность катиона  $Li^+$  обеспечивается в них, как и в макрокристаллических материалах, за счет прыжковой проводимости между узлами внедрения кристаллической решетки. Однако создание как можно более однородной и гомогенной структуры таких электролитов требует особых протоколов. Например, получение стеклокерамики производится за счет двух-трехстадийного отжига первоначального стекла выше температуры стеклования. Причина использования сложного процесса состоит в том, что отжиг посредством внешнего нагревания вызывает гетерогенную нуклеацию: появляющиеся кристаллические зерна обладают сильно несферической формой, они неравномерно распределены в материале, появляется значительное количество пор. Как результат, материалы обладают низкой ионной проводимостью и плохими механическими свойствами. Для гомогенизации конечной структуры в состав стекла включают различные добавки.

В ЛНФ ОИЯИ совместно с химическим факультетом МГУ проведен комплексный структурный анализ с использованием дифракции и МУРН стеклокерамических твердых электролитов при совершенствовании их синтеза [54, 55]. Изучались перспективные твердые электролиты  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP, структура NASICON) с добавкой Y. На рис. 15 представлены результаты исследования такого рода. Нейтронная дифракция высокого разрешения была успешно применена для изучения степени кристаллизации и кристаллической структуры. Исследования проводились на керамических материалах LAGP с разным временем кристаллизации, с добавкой и без добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Для нейтронного дифракционного эксперимента образцы перетирались в порошок. Из полученных данных удалось установить наличие и количество примесных фаз, уточнить параметры кристаллической структуры, показать, что величина заселенности позиции лития в структуре LAGP зависит от времени кристаллизации электролита и достигает максимума при 2 ч отжига на воздухе при  $750^\circ\text{C}$ . Однородность фазы эффективно отслеживалась с помощью МУРН. Модификация посредством добавления соединения иттрия в качестве гомогенизатора приводит к увеличению ионной проводимости (до 5 раз). Кристаллизация путем двойного отжига показывает различия в образовании фаз без и с добавлением соединения иттрия. Увеличение проводимости объясняется увеличением точек контакта кристаллических зерен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные нейтронные исследования в полной мере отражают тот факт, что импульсный реактор ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований отвечает запросам современной электрохимии, в частности в отношении структурных исследований и диагностики электродных материалов и электрохимических границ раздела. По сути, на ИБР-2 создана специализированная инфраструктура для электрохимических исследований, эффективность которой подтверждается на примере литиевых накопителей энергии.

Проникающая природа нейтронного излучения и доступность такого высокоинтенсивного источника нейтронов, как ИБР-2, дает возможность изучения скрытой микроструктуры материалов и физико-химических процессов в литиевых накопителях на новом уровне. Во многих случаях системы изучаются в условиях, близких к реальным в режиме реального времени, обуславливая таким образом переход от изучения равновесных процессов к изучению неравновесных. Наряду с классическими подходами в отношении кристаллических материалов на ИБР-2 активно развиваются методики, связанные с наноструктурированными материалами, которые способствуют улучшению характеристик литий-ионных аккумуляторов и развитию новых классов накопителей. Также методы

нейтронного рассеяния дают возможность контроля появления и роста структурных неоднородностей в компонентах литиевых источников тока, что позволяет решать задачи оптимизации в отношении их большей энергоемкости и долговечности с обеспечением безопасного функционирования.

**Благодарности.** Часть обзора, посвященная дифракционным методам исследования, выполнена при поддержке РФФИ (грант № 21-12-00261).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balagurov A. M., Bobrikov I. A., Samoylova N. Y., Drozhzhin O. A., Antipov E. V.* Neutron Scattering for Analysis of Processes in Lithium-Ion Batteries // *Rus. Chem. Rev.* 2014. V. 83. P. 1120–1134.
2. *Itkis D. M., Velasco-Velez J. J., Knop-Gericke A., Vyalikh A., Avdeev M. V., Yashina L. V.* Probing of Electrochemical Interfaces by Photons and Neutrons in Operando // *Chem. Electrochem.* 2015. V. 2. P. 1427–1445.
3. *Avdeev M. V., Bobrikov I. A., Petrenko V. I.* Neutron Methods for Tracking Lithium in Operating Electrodes and Interfaces // *Phys. Sci. Rev.* 2018. V. 3. P. 20170157.
4. *Zhu H., Huang Y., Zhu H., Wang L., Lan S., Xia X., Liu Q.* In situ Probing Multiple-Scale Structures of Energy Materials for Li-Ion Batteries // *Small Meth.* 2019. V. 4. P. 1900223.
5. *Liu D., Shadike Z., Lin R., Qian K., Li H., Li K., Wang S., Yu Q., Liu M., Ganapathy S., Qin X., Yang Q.-H., Wagemaker M., Kang F., Yang X.-Q., Li B.* Review of Recent Development of *In Situ/Operando* Characterization Techniques for Lithium Battery Research // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1806620.
6. *Zhao E., Zhang Z.-G., Li X., He L., Yu X., Li H., Wang F.* Neutron-Based Characterization Techniques for Lithium-Ion Battery Research // *Chin. Phys. B.* 2020. V. 29. P. 018201.
7. *Xu K.* Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4303–4417.
8. *Placke T., Kloepsch R., Dühnen S., Winter M.* Lithium Ion, Lithium Metal, and Alternative Rechargeable Battery Technologies: The Odyssey for High Energy Density // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 1939–1964.
9. *Rulev A. A., Sergeev A. V., Yashina L. V., Jacob T., Itkis D. M.* Electromigration in Lithium Whisker Formation Plays Insignificant Role during Electroplating // *Chem. Electrochem.* 2019. V. 6. P. 1324–1328.
10. *Tarascon J. M., Armand M.* Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries // *Nature.* 2001. V. 414. P. 359–367.
11. *Xu W., Wang J., Ding F., Chen X., Nasybulin E., Zhang Y., Zhang Ji-G.* Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 513–537.
12. *Zhang Y., Zhao Y., Sun K. E., Chen P.* Development in Lithium/Sulfur Secondary Batteries // *Open Mater. Sci. J.* 2011. V. 5. P. 215–221.
13. *Yamaki J., Tobishima S., Hayashi K., Saito K., Nemoto Y., Arakawa M.* A Consideration of the Morphology of Electrochemically Deposited Lithium in an Organic Electrolyte // *J. Power Sources.* 1998. V. 74. P. 219–227.

14. Steiger J., Richter G., Wenk M., Kramer D., Mönig R. Comparison of the Growth of Lithium Filaments and Dendrites under Different Conditions // *Electrochem. Commun.* 2015. V. 50. P. 11–14.
15. Balagurov A. M., Bobrikov I. A., Bokuchava G. D., Zhuravlev V. V., Simkin V. G. Correlation Fourier Diffractometry: 20 Years of Experience at the IBR-2 Reactor // *Phys. Part. Nucl.* 2015. V. 46. P. 249–276.
16. Balagurov A. M., Beskrovnyy A. I., Zhuravlev V. V., Mironova G. M., Bobrikov I. A., Neov D., Sheverev S. G. Neutron Diffractometer for Real-Time Studies of Transient Processes at the IBR-2 Pulsed Reactor // *J. Surf. Investigation.* 2016. V. 10. P. 467–479.
17. Bobrikov I. A., Balagurov A. M., Hu C.-W., Lee C.-H., Deleg S., Balagurov D. A. Structural Evolution in LiFePO<sub>4</sub>-Based Battery Materials: *In-Situ* and *Ex-Situ* Time-of-Flight Neutron Diffraction Study // *J. Power Sources.* 2014. V. 258. P. 356–364.
18. Kosova N. V., Bobrikov I. A., Podgornova O. A., Balagurov A. M., Gutakovskii A. K. Peculiarities of Structure, Morphology, and Electrochemistry of the Doped 5-V Spinel Cathode Materials LiNi<sub>0.5-x</sub>Mn<sub>1.5-y</sub>M<sub>x+y</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Cr, Ti;  $x + y = 0.05$ ) Prepared by Mechanochemical Way // *J. Solid State Electrochem.* 2016. V. 20. P. 235–246.
19. Sherstobitova E. A., Gubkin A. F., Bobrikov I. A., Kalashnova A. V., Pantyukhina M. I. Bottle-Necked Ionic Transport in Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: High Temperature Neutron Diffraction and Impedance Spectroscopy // *Electrochimica Acta.* 2016. V. 209. P. 574–581.
20. Sharma N., Pang W. K., Guo Z. P., Peterson V. K. *In Situ* Powder Diffraction Studies of Electrode Materials in Rechargeable Batteries // *Chem. Sus. Chem.* 2015. V. 8. P. 2826–2853.
21. Bobrikov I. A., Samoylova N. Yu., Ivanshina O. Yu., Vasin R. N., Sumnikov S. V., Kornieieva E. A., Balagurov A. M. Abnormal Phase-Separated State of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> in the First Charge: Effect of Electrode Compaction // *Electrochimica Acta.* 2018. V. 265. P. 726–735.
22. Lauw Y., Rodopoulos T., Gross M., Nelson A., Gardner R., Horne M. D. Electrochemical Cell for Neutron Reflectometry Studies of the Structure of Ionic Liquids at Electrified Interface // *Rev. Sci. Instrum.* 2010. V. 81. P. 074101.
23. Jerliu B., Dörrer L., Hüger E., Borchardt G., Steitz R., Geckle U., Oberst V., Bruns M., Schneider O., Schmidt H. Neutron Reflectometry Studies on the Lithiation of Amorphous Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 7777–7784.
24. Yonemura M., Hirayama M., Suzuki K., Kanno R., Torikai N., Yamada N. L. Development of Spectroelectrochemical Cells for *in situ* Neutron Reflectometry // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 502. P. 012054.
25. DeCaluwe S. C., Dhar B. M., Huang L., He Y., Yang K., Owejan J. P., Zhao Y., Talin A. A., Dura J. A., Wang H. Pore Collapse and Regrowth in Silicon Electrodes for Rechargeable Batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 11301–11312.
26. Kawaura H., Harada M., Kondo Y., Kondo H., Suganuma Y., Takahashi N., Sugiyama J., Seno Y., Yamada N. L. Operando Measurement of Solid Electrolyte Interphase Formation at Working Electrode of Li-Ion Battery by Time-Sli-

- cing Neutron Reflectometry // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 9540–9544.
27. Avdeev M. V., Rulev A. A., Bodnarchuk V. I., Ushakova E. E., Petrenko V. I., Gapon I. V., Tomchuk O. V., Matveev V. A., Pleshanov N.K., Kataev E. Yu., Yashina L. V., Itkis D.M. Monitoring of Lithium Plating by Neutron Reflectometry // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 424. P. 378–382.
  28. Lee C. H., Dura J. A., LeBar A., DeCaluwe S. C. Direct, *Operando* Observation of the Bilayer Solid Electrolyte Interphase Structure: Electrolyte Reduction on a Non-Intercalating Electrode // J. Power Sources. 2019. V. 412. P. 725–735.
  29. Ronneburg A. Surface Structure Inhibited Lithiation of Crystalline Silicon Probed with *Operando* Neutron Reflectivity // Energy Storage Mater. 2019. V. 18. P. 182–189.
  30. Rus E. D., Dura J. A. *In Situ* Neutron Reflectometry Study of Solid Electrolyte Interface (SEI) Formation on Tungsten Thin-Film Electrodes // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 47553–47563.
  31. Dura J. A., Rus E. D., Kienzle P. A., Maranville B. B. Nanolayer Analysis by Neutron Reflectometry // Nanolayer Res. Elsevier, 2017. P. 155–202.
  32. Owejan J. E., Owejan J. P., DeCaluwe S. C., Dura J. A. Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries: Evolving Structures Measured *In Situ* by Neutron Reflectometry // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 2133–2140.
  33. Avdeev M. V., Bodnarchuk V. I., Petrenko V. I., Gapon I. V., Tomchuk O. V., Nagorny A. V., Ulyanov V. A., Bulavin L. A., Aksenov V. L. Neutron Time-of-Flight Reflectometer GRAINS with Horizontal Sample Plane at the IBR-2 Reactor: Possibilities and Prospects // Cryst. Rept. 2017. V. 62. P. 1002–1008.
  34. Petrenko V. I., Kosiachkin Ye. N., Bulavin L. A., Avdeev M. V. Optimization of the Initial Interface Configuration for *In Situ* Neutron Reflectometry Experiments // J. Surf. Investigation. 2020. V. 14. P. 215–219.
  35. Petrenko V. I., Kosiachkin Ye. N., Bulavin L. A., Avdeev M. V. On Enhancement of the Adsorption-Layer Effect at the Metallic Electrode–Liquid Electrolyte Interface in Specular Neutron Reflectometry Experiments // J. Surf. Investigation. 2018. V. 12. P. 651–657.
  36. Avdeev M. V., Rulev A. A., Ushakova E. E., Kosiachkin Ye. N., Petrenko V. I., Gapon I. V., Kataev E. Yu., Matveev V. A., Yashina L. V., Itkis D.M. On Nanoscale Structure of Planar Electrochemical Interfaces Metal/Liquid Lithium Ion Electrolyte by Neutron Reflectometry // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 486. P. 287–291.
  37. Катаев Э. Ю., Гапон И. В., Иткис Д. М., Белова А. И., Авдеев М. В. Патент РФ № 2654317. 2018.
  38. Bridges C. A., Sun X.-G., Zhao J., Paranthaman M. P., Dai S. *In Situ* Observation of Solid Electrolyte Interphase Formation in Ordered Mesoporous Hard Carbon by Small-Angle Neutron Scattering // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 7701–7711.
  39. Sacci R. L., Bañuelos J., Leobardo J., Veith G. M., Littrell K. C., Cheng Y. Q., Wildgruber C. U., Jones L. L., Ramirez-Cuesta A. J., Rother G., Dudney N. J. Structure of Spontaneously Formed Solid-Electrolyte Interphase on Lithiated Graphite Determined Using Small-Angle Neutron Scattering // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 9816–9823.

40. *Bridges C. A., Sun X.-G., Guo B., He L., Dai S.* Observing Framework Expansion of Ordered Mesoporous Hard Carbon Anodes with Ionic Liquid Electrolytes via *In Situ* Small-Angle Neutron Scattering // *ACS Energy Lett.* 2017. V. 2. P. 1698–1704.
41. *Jafta C. J., Sun X.-G., Veith G. M., Jensen G. V., Mahurin S. M., Paranthaman M. P., Dai S., Bridges C. A.* Probing Microstructure and Electrolyte Concentration Dependent Cell Chemistry via *Operando* Small Angle Neutron Scattering // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 1866–1877.
42. *Paul N., Wetjen M., Busch S., Gasteiger H., Gilles R.* Contrast Matched SANS for Observing SEI and Pore Clogging in Silicon-Graphite Anodes // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. P. A1051-A1054.
43. *Jafta C. J., Bridges C. A., Bai Y., Geng L., Thapaliya B. P., Meyer H. M., Essehli R., Heller W. T., Belharouak I.* Probing the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Interface upon Lithium Uptake by *Operando* Small Angle Neutron Scattering // *Chem. Sus. Chem.* 2020. V. 13. P. 3654–3661.
44. *Zakharchenko T. K., Avdeev M. V., Sergeev A. V., Chertovich A. V., Ivankov O. I., Petrenko V. I., Shao-Horn Y., Yashina L. V., Itkis D. M.* Small-Angle Neutron Scattering Studies of Pore Filling in Carbon Electrodes: Mechanisms Limiting Lithium–Air Battery Capacity // *Nanoscale.* 2019. V. 11. P. 6838–6845.
45. *Kuklin A. I., Ivankov O. I., Rogachev A. V., Soloviov D. V., Islamov A. K., Skoi V. V., Kovalev Y. S., Vlasov A. V., Ryzykau Y. L., Soloviev A. G., Kucerkina N., Gordeliy V. I.* Small-Angle Neutron Scattering at the Pulsed Reactor IBR-2: Current Status and Prospects // *Cryst. Rept.* 2021. V. 66. P. 231–241.
46. *Zakharchenko T. K., Sergeev A. V., Bashkirov A. D., Neklyudova P., Cervellino A., Itkis D. M., Yashina L. V.* Homogeneous Nucleation of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  under  $\text{Li-O}_2$  Battery Discharge // *Nanoscale.* 2020. V. 12. P. 4591–4601.
47. *Bobrikov I. A., Samoylova N. Yu., Balagurov D. A., Ivanshina O. Yu., Drozhzhin O. A., Balagurov A. M.* Neutron Diffraction Analysis of Structural Transformations in Lithium-Ion Batteries // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. P. 178–186.
48. *Bobrikov I. A., Samoylova N. Yu., Sumnikov S. V., Ivanshina O. Yu., Vasin R. N., Beskrovnyi A. I., Balagurov A. M.* *In Situ* Time-of-Flight Neutron Diffraction Study of the Structure Evolution of Electrode Materials in a Commercial Battery with  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  Cathode // *J. Power Sources.* 2017. V. 372. P. 74–81.
49. *Eremin R., Zolotarev P., Ivanshina O. Yu., Bobrikov I. A.*  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$  Cathode Delithiation: A Combination of Topological Analysis, Density Functional Theory, Neutron Diffraction, and Machine Learning Techniques // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 28293–28305.
50. *Eremin R., Zolotarev P., Bobrikov I.* Delithiated States of Layered Cathode Materials: Doping and Dispersion Interaction Effects on the Structure // *Eur. Phys. J. Web Conf.* 2018. V. 177. P. 02001.
51. *Napolskiy P., Avdeev M. V., Yerdauletov M. S., Ivankov O. I., Bocharova S., Ryzhenkova S., Kaparova B., Mironovich K., Burlyayev D., Krivchenko V. A.* On the Use of Carbon Nanotubes in Prototyping the High Energy Density Li-Ion Batteries // *Energy Technol.* 2020. V. 8. P. 2000146.

52. *Suna C., Liub J., Gong Y., Wilkinsons D.P., Zhang J.* Recent Advances in All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries // *Nano Energy*. 2017. V.33. P.363–386.
53. *Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M.O., Lu L.* Review on Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources*. 2018. V.389. P.198–213.
54. *Vizgalov V.A., Nestler T., Trusov L.A., Bobrikov I.A., Ivankov O.I., Avdeev M.V., Vyalikh A., Meyer D.C., Itkis D.M.* Enhancing Lithium-Ion Conductivity in NASICON Glass-Ceramics by Adding Yttria // *Cryst. Eng. Commun.* 2018. V.20. P.1375–1382.
55. *Vizgalov V.A., Nestler T., Vyalikh A., Bobrikov I.A., Ivankov O.I., Petrenko V., Avdeev M.V., Yashina L.V., Itkis D.M.* The Role of Glass Crystallization Processes in Preparation of High Li-Conductive NASICON-Type Ceramics // *Cryst. Eng. Commun.* 2019. V.21. P.3106–3115.