

Отчет по проекту

"СИСТЕМА НЕЙТРОННОГО *OPERANDO* МОНИТОРИНГА И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИНТЕРФЕЙСОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ НА ИЯУ ИБР-2"

ЭЛХИМ_НР

Тема: Исследования конденсированного состояния вещества с использованием современных методов нейтронографии (04-4-1121-2015/2020).

Руководитель проекта:

Авдеев М.В.

Участники проекта:

М.В.Авдеев, И.А.Бобриков, И.В.Гапон, А.И.Иваньков, В.И.Петренко,
Д.В.Соловьев, С.В.Сумников, А.В.Томчук (ЛНФ ОИЯИ, Дубна)

Д.М.Иткис (МГУ, Москва)

Ф.С.Напольский (Университет «Дубна», Дубна)

2020 г.

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЦЕЛИ И СТРУКТУРА ПРОЕКТА	6
2. НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ	8
3. НЕЙТРОННАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ	11
4. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ	17
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	20
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	21

АННОТАЦИЯ

Активное развитие в настоящее время электрохимических накопителей энергии требует разработки особых подходов для изучения процессов, проходящих внутри данных устройств, включая электроды и скрытые границы разделения заряда, в режиме их функционирования (режим *operando*). Настоящий проект был направлен на широкую адаптацию методов нейтронного рассеяния (дифракция, рефлектометрия, малоугловое рассеяние) и систем окружения образца для изучения эволюции структуры электрохимических интерфейсов и электродных материалов в режиме *operando*.

Целью настоящего проекта являлись разработка подходов по эффективному использованию методов рассеяния нейтронов для различных видов электрохимических интерфейсов и электродов, создание специализированных экспериментальных ячеек и адаптация систем окружения образца для исследований в режиме *operando*. Высокая проникающая способность тепловых нейтронов делает возможным исследование сложных систем, наиболее приближенных к условиям в реальных аккумуляторах, топливных элементах и других электрохимических устройствах. Эксперименты по нейтронному рассеянию потребовали развития специализированных подходов к созданию электрохимических ячеек для одновременного контроля напряжения/тока на исследуемом интерфейсе/электроде и организации нейтронного пучка, проходящего через интерфейс/электрод, с последующим детектированием и анализом рассеяния. Применение общих подходов к решению задач для разных видов интерфейсов/электродов в используемых методах рассеяния позволили существенно повысить качество и масштаб структурной информации в изучении электрохимических процессов.

Эксперименты по рассеянию нейтронов проводились на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ на дифрактометрах ФДВР, РТД, рефлектометре ГРЭИНС, малоугловом дифрактометре ЮМО. Работа выполнялась в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ совместно с химическим факультетом Московского государственного университета (Москва) и Государственным университетом «Дубна».

Проект выполнялся в рамках темы 04-4-1121-2015/2020 «Исследования конденсированного состояния вещества с использованием современных методов нейтронографии».

ВВЕДЕНИЕ

Производство и хранение энергии, получаемой с помощью электрохимических источников, играет исключительно важную роль для создания широкого спектра устройств, начиная с портативных телефонов, ноутбуков и электроинструментов, и заканчивая сложными машинами, такими как железнодорожные локомотивы и автомобили. Источники данного типа демонстрируют конкурентоспособное сочетание достаточно высокой энергоемкости, низкой цены и лучшего удовлетворения экологическим требованиям, что отражается, в частности, в неуклонном росте продаж электромобилей по всему миру в течение последних пяти лет. Важность данного типа устройств накопления энергии была недавно признана Нобелевским Комитетом, который присудил Нобелевскую премию по химии 2019 г. Дж.Гуденафу, С.Уиттингему и А.Йошино «за разработку литий-ионных аккумуляторов».

Эксплуатационные характеристики электрохимических батарей и аккумуляторов в значительной мере определяются процессами, происходящими на границах разделения зарядов, в электродных материалах и соответствующих химических реакциях. Эволюция структуры, состава и химии электродов и электролитов влияет на все функциональные параметры устройства, включая удельную энергоемкость, мощность, стабильность работы и срок эксплуатации. Решение современных проблем электрохимии требует развития экспериментальных подходов, которые бы позволяли достоверно и надежно описывать структуру электродных материалов и интерфейсов во время их функционирования.

Настоящий проект был направлен на разработку методик нейтронного рассеяния, которые позволили изучать структуру электрохимических интерфейсов и электродных материалов разных видов в процессе их функционирования (режим *operando*). Применение такого рода методик позволило на новом научном уровне отслеживать влияние на эволюцию электрохимических интерфейсов и материалов начальных характеристик поверхностей и параметров окружающей среды, состава электролитов, перенапряжения, плотности тока и других параметров. Высокая проникающая способность нейтронов делает возможным исследование сложных систем, наиболее приближенных к условиям в реальных аккумуляторах. Эксперименты по нейтронному рассеянию требуют развития специализированных подходов к созданию электрохимических ячеек для одновременного контроля напряжения/тока на исследуемом интерфейсе/электроде и организации нейтронного пучка, проходящего через интерфейс/электрод, с последующим детектированием и анализом рассеяния. При этом для разных видов интерфейсов/электродов и различных используемых методов рассеяния были выделены общие задачи, позволяющие в той или иной степени объединить подходы к их решению и таким образом повысили эффективность получения и масштаб структурной информации при изучении различных аспектов электрохимических процессов.

В ходе настоящего проекта были рассмотрены перспективные (с точки зрения приложений к электрохимическим интерфейсам) методики нейтронного рассеяния, разработаны подходы к их эффективному использованию для различных видов интерфейсов/электродов с последующим созданием специализированных

экспериментальных ячеек и систем окружения образца для исследований в режиме *operando*. Проект включал в себя: (i) рассмотрение и расширенную адаптацию методов рассеяния тепловых нейтронов, в том числе: дифракцию, рефлектометрию и малоугловое рассеяние, для решения проблем электрохимии; (ii) создание специализированных электрохимических ячеек и систем окружения образца для изучения материалов и интерфейсов для работы с разными типами электрохимических накопителей энергии, использующих неводные электролиты и щелочные металлы, в частности литий. Работа с такими системами требует специального оборудования и инфраструктуры, которые внедрялись в системы окружения образцов на установках по нейтронному рассеянию.

1. ЦЕЛИ И СТРУКТУРА ПРОЕКТА

Два основных направления структурных исследований литиевых накопителей энергии естественным образом связаны с изучением эволюции структуры электродов и электрохимических границ раздела. Особенно это касается функционирующих ячеек, поэтому актуальным на сегодня является развитие методов, позволяющих изучать соответствующие процессы в режимах *ex situ*, *in situ* и *operando*.

Целями проекта являлось:

1) Разработка общих подходов к эффективному использованию методов рассеяния нейтронов (дифракция, рефлектометрия, малоугловое рассеяние) при анализе структурной эволюции электродов различных типов и интерфейсов для устройств накопления электрохимической энергии во время работы (режим *operando*).

2) Проектирование и разработка специализированных электрохимических ячеек и систем окружения образца для *operando* исследований в экспериментах по рассеянию нейтронов.

Условная схема проекта представлена на Рис. 1. В проекте были задействованы следующие установки реактора ИБР-2: дифрактометры ФДВР, РТД; рефлектометр ГРЭИНС; малоугловой дифрактометр ЮМО.

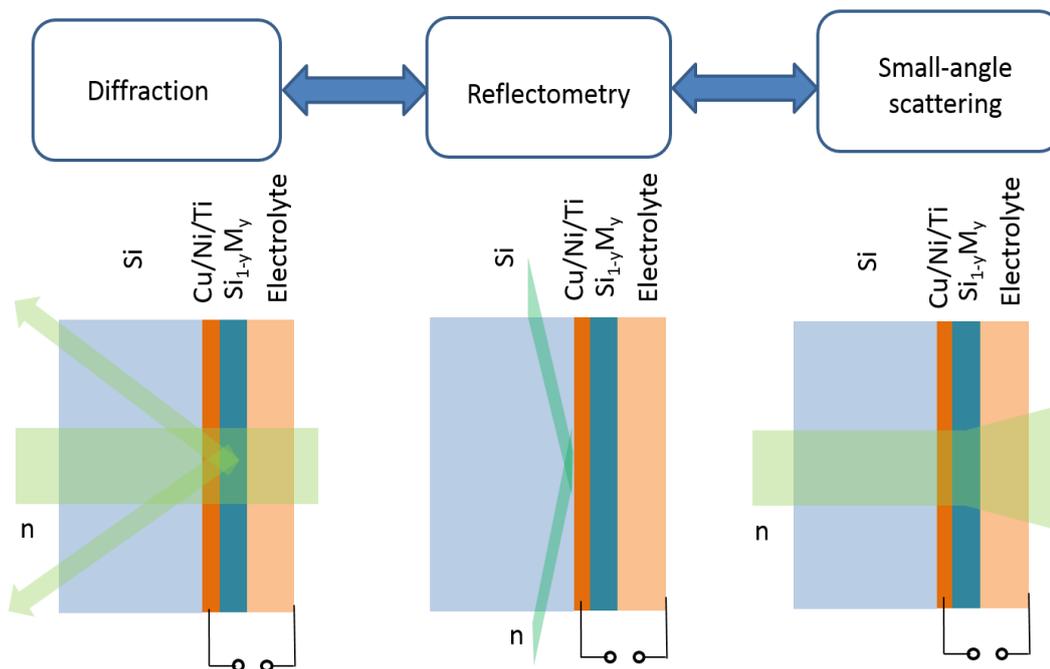


Рис.1. Условная схема проекта ЭЛХИМ_НР.

В проект были вовлечены исследовательские группы: I. Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ (ЛНФ ОИЯИ); II. Химического факультета МГУ (МГУ); III.

Инжиниринговый центр Университета «Дубна» (Университета «Дубна»), перед которыми ставились следующие задачи.

I. ЛНФ ОИЯИ

I.1. Изготовление:

- электрохимических ячеек для нейтронного рассеяния;
- систем окружения образца для *in-situ* и *operando* экспериментов по нейтронному рассеянию.

I.2. Организация и поддержка R&D линии для напыления и шлифовки кристаллических подложек;

I.3. Организация и проведение нейтронных экспериментов на ИЯИ ИБР-2;

I.4. Диагностика и хранение образцов в специальных условиях после проведения экспериментов.

II. МГУ

II.1. Дизайн и эскизные проекты:

- электрохимических ячеек для нейтронного рассеяния;
- систем окружения образца для *in-situ* и *operando* экспериментов по нейтронному рассеянию.

II.2. Научно-исследовательская поддержка проекта.

III. Университет «Дубна»

III.1. Тестовая сборка и электрохимические измерения ячеек и систем окружения образца для нейтронных экспериментов;

III.2. Электрохимическая поддержка проведения нейтронных экспериментов.

2. НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ

По дифракции нейтронов до этого имелся наибольший задел на ИБР-2. В частности, испытывались *operando* ячейки для отслеживания эволюции дифрактограмм по интерколяции/деинтерколяции лития в электродах для ионно-литиевых батарей в режиме реального времени. В ходе проекта был проведен существенный апгрейд имеющихся разработок, включая:

1. Замену материала корпуса (политетрафторэтилен PTFE на полиэфирэфиркетон PEEK) с возможностью лучшей механической обработки и повышения точности обработки.
2. Изменение внутренней конструкции корпуса для повышения эффективности сборки.
3. Замену материала attenuатора пучка на более эффективный (нитрид бора на карбид бора).
4. Изготовление специализированной пресс-формы для продукции уплотнений, используемых в корпусах PEEK.

В результате, если до сих пор можно было изучать преимущественно первый цикл разрядки/зарядки, то после проведенного апгрейда возможности нейтронной дифракции расширены на исследования полноценного циклирования ячеек. С точки зрения электрохимии ячейки (Рис. 2) представляют собой фактически химические накопители с достаточно хорошими характеристиками. Так, для ячеек с электродами $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)/графит (C) понижение емкости при циклировании не превышает 30% после 700 циклов разрядки/зарядки, изменение тока утечки $\sim 1 \text{ мкА ч}^{-1}$ (при емкости 500 мА ч). Пример эволюции дифрактограмм, полученных с помощью такой ячейки при изучении катодных материалов типа NCA, представлен на Рис. 3.

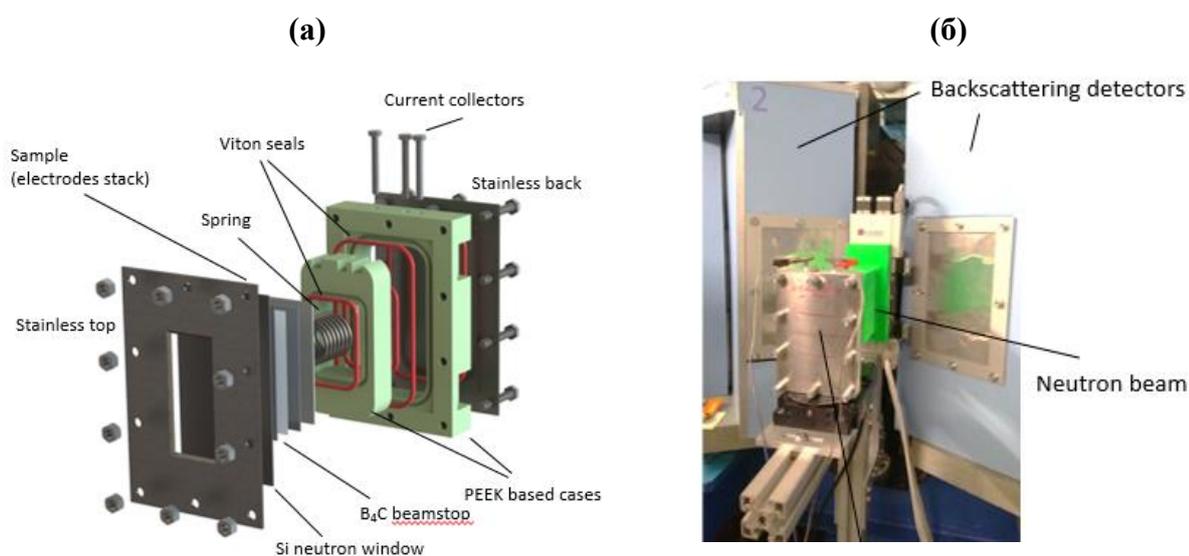


Рис. 2. (а) Принципиальная схема электрохимической *operando* ячейки для нейтронной дифракции. (б) Фото ячейки в сборе на дифрактометре ФДВР реактора ИБР-2.

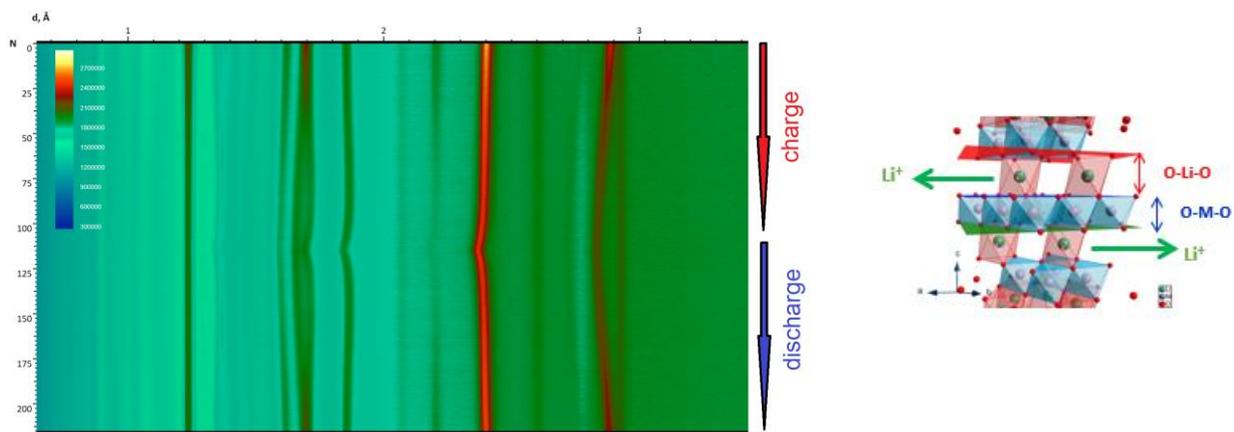


Рис. 3. Эволюция нейтронных дифрактограмм при циклировании, полученных с помощью электрохимической ячейки нового типа на установке ФДВР реактора ИБР-2 при изучении интерколяции/деинтерколяции в катодных материалах типа NCA.

В ходе выполнения проекта были расширены возможности электрохимической лаборатории поддержки в ЛНФ. В частности, было адаптировано следующее оборудование: титратор (Metrohm Fischer 917), диспергатор (до 25000 об/мин), потенциостат (BIOLOGIC SP-300), высокотемпературная печь (инертный газ, 1200° С), место хранения дейтерированных электролитов (DMC, PC, EC), трехосевые держатели нестандартных образцов (электрохимических ячеек) для рентгеновского дифрактометра. В результате, на сегодняшний день рентгеновский дифрактометр PANalytical позволяет проводить полноценные *operando* измерения наряду с нейтронными экспериментами. В частности, для него разработана и успешно испытана специализированная электрохимическая ячейка с бериллиевым окном (Рис. 4).

Опыт, накопленный в исследованиях модельных ячеек, позволил перейти к более сложным реальным накопителям. На Рис. 5 проведен пример *operando* исследования с помощью нейтронной дифракции промышленных аккумуляторов с NCA катодом.

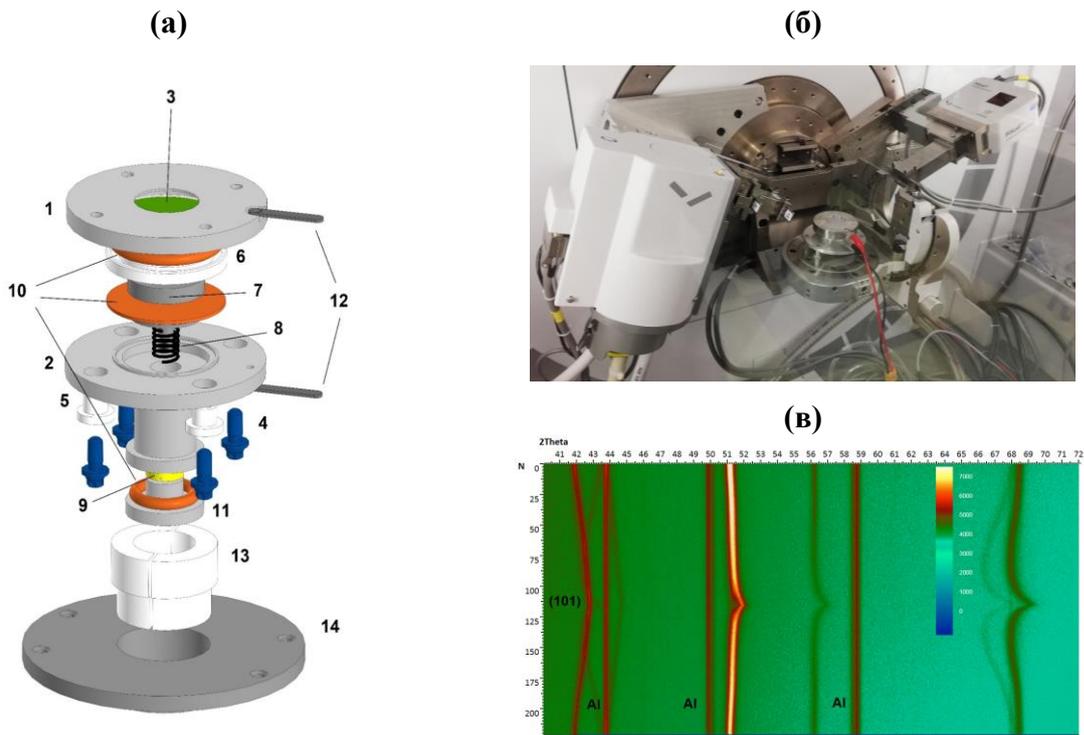


Рис. 4. (а) Ячейка с бериллиевым окном для исследования электродных материалов в режиме *operando* на рентгеновском дифрактометре. Ячейка состоит из двух деталей корпуса (1, 2), бериллиевый диска (3) диаметром 36.2 мм и толщиной 0.5 мм, болтов TORX E10 с внутренним шестигранником с шайбами и втулками (4, 5), направляющей вставки (6) из полиэфирэфиркетона (PEEK) с полостью для электролита, составной подложки-токосъемника (7), пружины (8, нержавеющая сталь), регулировочного ограничителя с резьбой (9), прокладок (10) (рекомендуемый материал - фторированная резина), винтовой крышки (11), пластинок-токосъемников (12). Крепление к осевой платформе дифрактометра проводится через пластиковые диэлектрические втулки (13) и дисковой опоры из алюминия (14). (б) Фото ячейки, установленной на рентгеновском дифрактометре PANalytical (ЛНФ); (с) Пример операндо исследования с помощью рентгеновской дифракции.

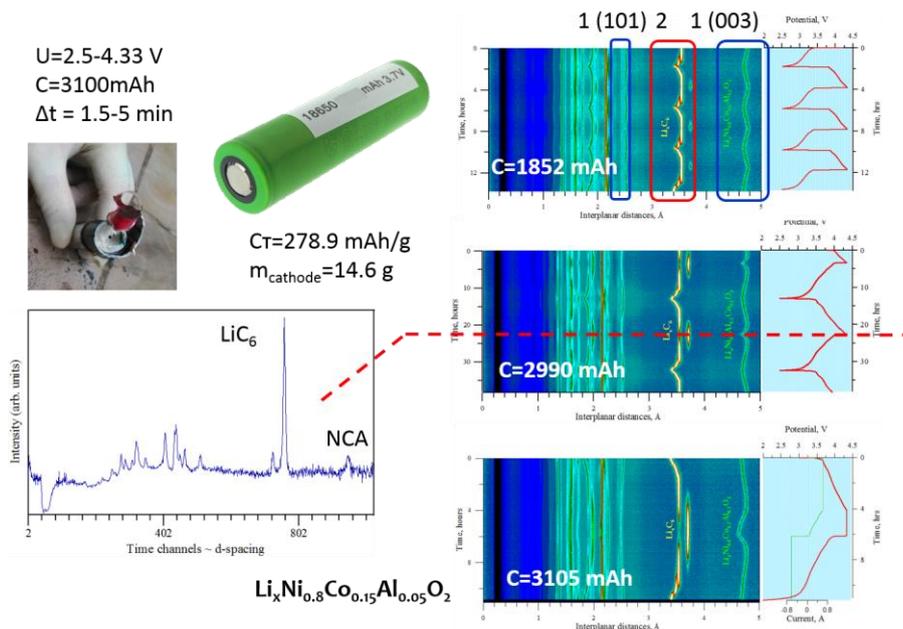


Рис. 5. *Operando* исследование на установке ФДВР реактора ИБР-2 реального химического накопителя энергии.

3. НЕЙТРОННАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ

Применение нейтронной рефлектометрии к плоским границам раздела основано на стандартной схеме (Рис. 6), когда плоский падающий пучок падает и отражается от исследуемой границы через массивный монокристаллический кремниевый блок, покрытый тонкой (толщиной около 50 нм) электродной пленкой, которая находится в контакте с жидким электролитом. Электрическая цепь организована с помощью специальных разъемов через потенциостат, который регулирует потенциал на интерфейсе. Модификация интерфейса, такая как появление так называемого переходного слоя твердого электролита (SEI) в процессе разрядки, вызывает небольшие изменения в глубинных профилях плотности длины рассеяния, которые обнаруживаются по кривым зеркального отражения. Для повышения эффективности ячеек такого типа решались следующие задачи:

1. Оптимизация рефлектометрических ячеек и системы окружения образцов;
2. Синтез сложных гетерогенных пленочных электродов;
3. Дополнительная диагностика поверхностей электродов после экспериментов по рассеянию нейтронов;
4. Обработка кристаллических подложек после экспериментов по рассеянию нейтронов.

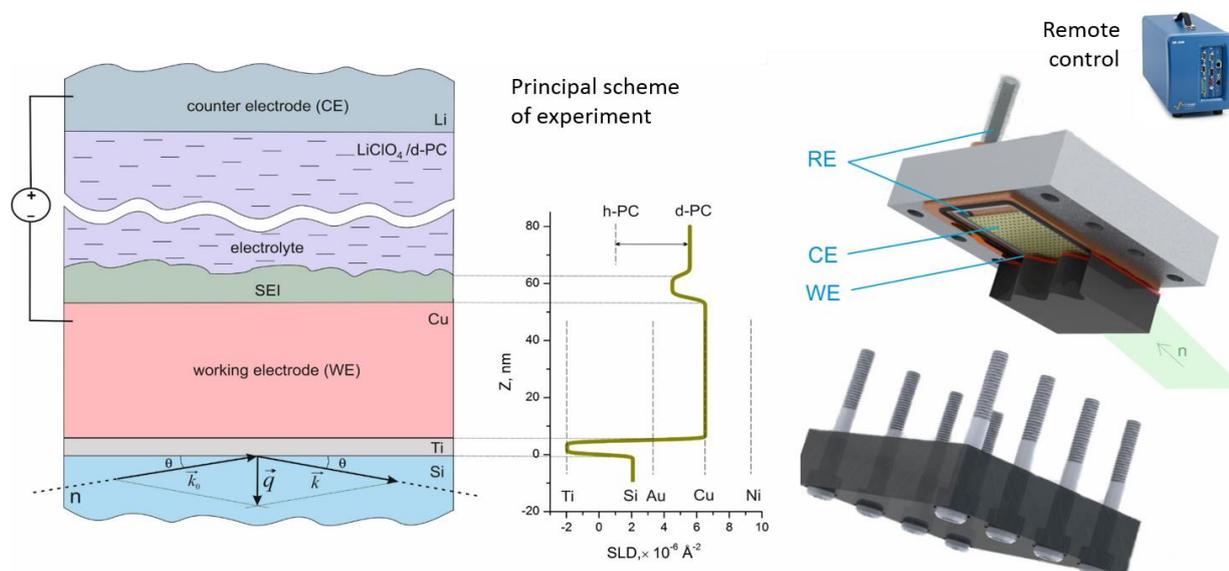


Рис. 6. Принципиальная схема эксперимента по нейтронной рефлектометрии с электрохимической границей раздела и 3D представление соответствующей ячейки: рабочий электрод – тонкопленочный металлический электрод (Ti/Cu) – на массивной кристаллической подложке (Si), находящийся в контакте с жидким электролитом, замыкается через внешнюю цепь (с удаленным внешним контролем через потенциостат) с противоэлектродом (литиевая фольга). Осаждение коллоидного слоя на поверхность рабочего электрода отображается на глубинном профиле плотности длины рассеяния как добавочная особенность, что, в свою очередь проявляется как изменения в модуляции кривой отражения.

В ходе проекта проведено усовершенствование электрохимической ячейки для экспериментов по нейтронной рефлектометрии (Рис. 7). Новый дизайн ячейки в конфигурации «пучок снизу» позволяет проводить ее заполнение электролитом контролируемым образом. Модификация ячейки позволила существенно снизить расход в экспериментах дорогостоящих дейтерированных электролитов, а также сделала возможным проведение экспериментов по вариации контраста с более высокой точностью в отношении контроля соотношения смешиваемых легких и тяжелых компонент электролитов. Сборка ячейки производится в аргоновом боксе. Вся конструкция герметична. Заполнение ячейки и контроль уровня электролита в ячейке обеспечивается шприцами со специальными кранами-дозаторами.

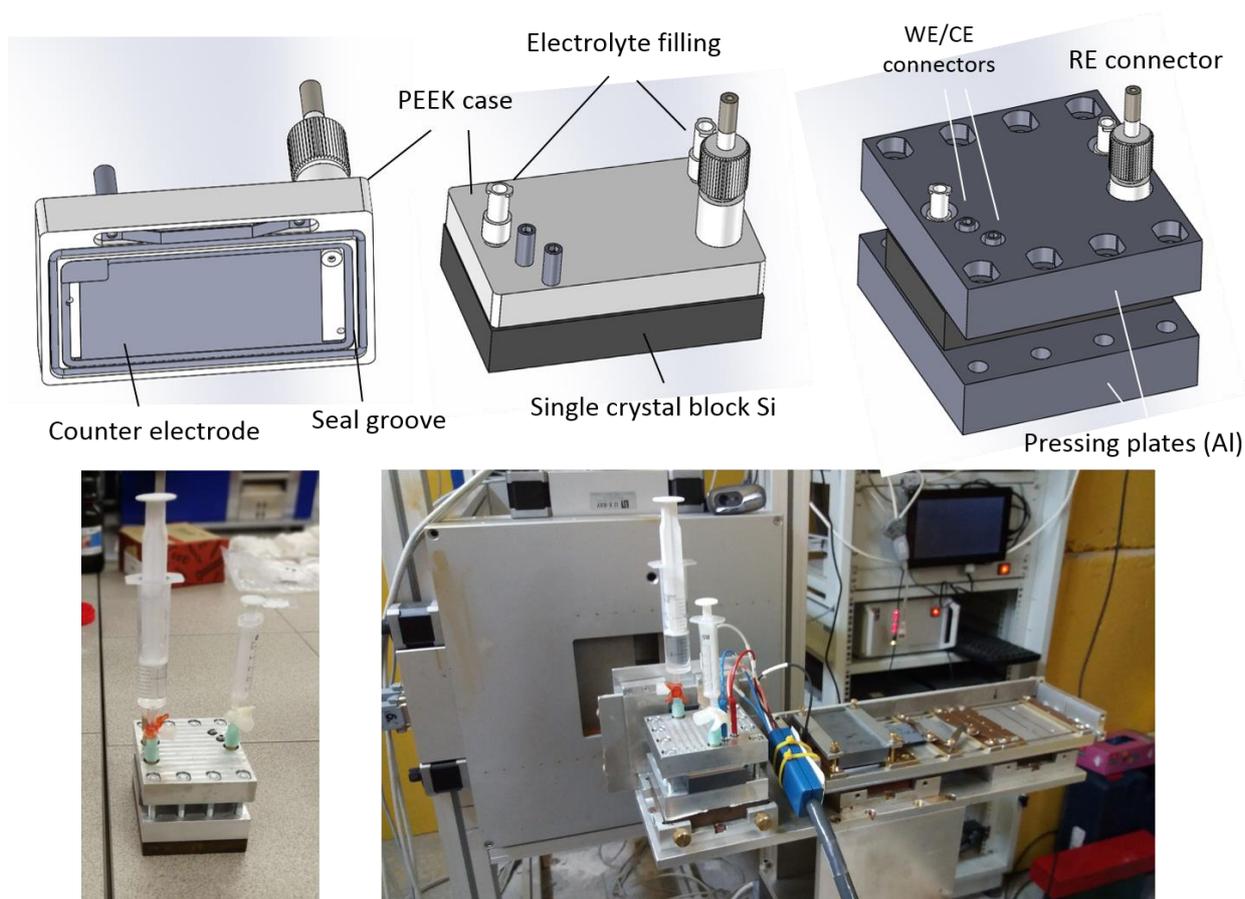


Рис. 7. Принципиальная схема сборки электрохимической ячейки для нейтронной рефлектометрии и фото после сборки и ее монтажа на рефлектометре ГРЭИНС реактора ИБР-2.

На Рис. 8 в качестве примера проиллюстрировано использование данной ячейки в пробном эксперименте по вариации контраста – замене электролита на дейтерированный аналог – для отслеживания образования переходного слоя твердого электролита SEI, возникающего на начальной стадии разрядки ячейки в результате электрохимической активности ионов лития с жидкой основой с последующим осаждением на электрод. Как видно, изменения в модуляциях кривых отражения из-за нового слоя становятся более выраженными при использовании дейтерированного электролита. Все параметры профиля, кроме нового слоя (толщина, шероховатость и среднее значение плотности длины рассеяния) измеряются заранее,

в том числе с помощью рентгеновской рефлектометрии, и фиксируются при моделировании. На Рис. 9 приведен пример *operando* исследования – осаждение лития на металлический электрод и влияние на этот процесс различных модификаций электролита, направленных на подавление дендритообразования на поверхности электрода. В частности, пробуются концентрирование электролита, которое, по существу, подавляет осаждение первичного слоя SEI.

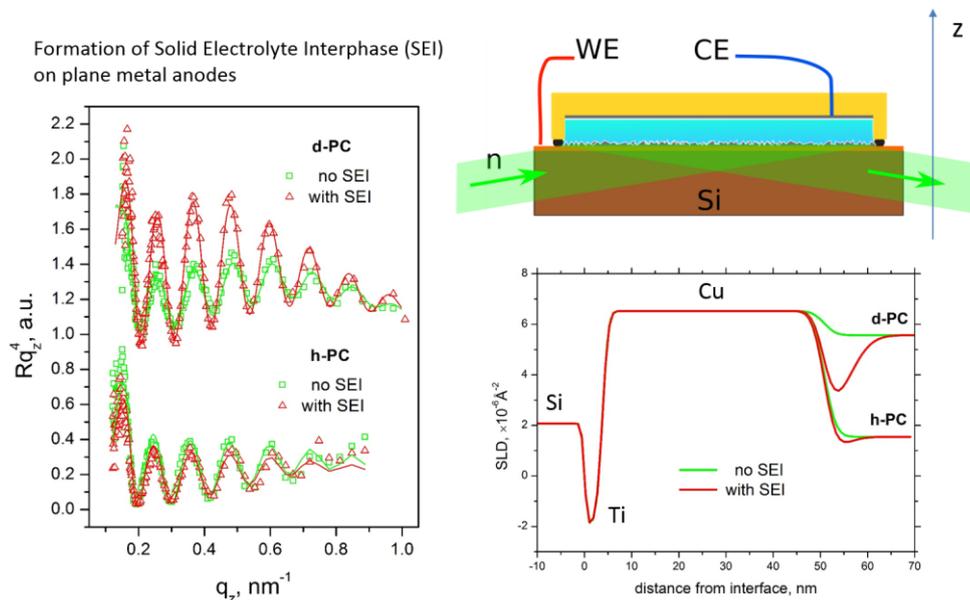


Рис. 8. Детектирование слоя SEI на металлическом рабочем электроде методом нейтронной рефлектометрии зеркального отражения в обычном электролите (пропиленкарбонат, h-PC) и его дейтерированном аналоге (d-PC). Эксперимент проведен на рефлектометре ГРЭИНС реактора ИБР-2.

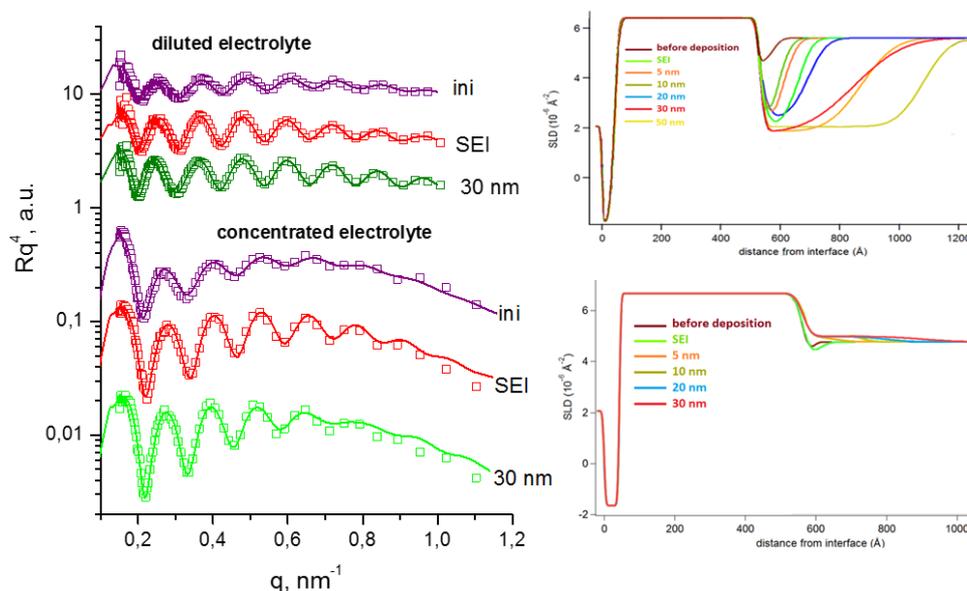


Рис. 9. *Operando* исследование осаждения лития на металлический электрод из жидкого электролита методом нейтронной рефлектометрии зеркального отражения при использовании разбавленного и концентрированного электролитов (дейтерированные аналоги). В подписях к кривым указаны ожидаемые толщины слоев лития при однородном осаждении. Эксперимент проведен на рефлектометре ГРЭИНС реактора ИБР-2.

В ходе проекта рассмотрена задача оптимизации начальной структуры границы раздела «твердое тело – жидкость» в экспериментах *in situ* и *operando* по нейтронной рефлектометрии с целью максимизации слабых изменений в кривых зеркального отражения при небольших изменениях границы раздела (Рис. 10). Последняя моделируется в виде несущего слоя на подложке, который находится в контакте с раствором и на который из раствора с течением времени осаждается адсорбционный слой (толщина слоя до 2000 Å). Предложенная процедура оптимизации отрабатывалась для начальной конфигурации электрохимической границы раздела. Изучение конкретной системы электрохимической границы раздела позволяет ввести ограничения на варьирование параметров границы раздела, что существенно упрощает решение оптимизационной задачи.

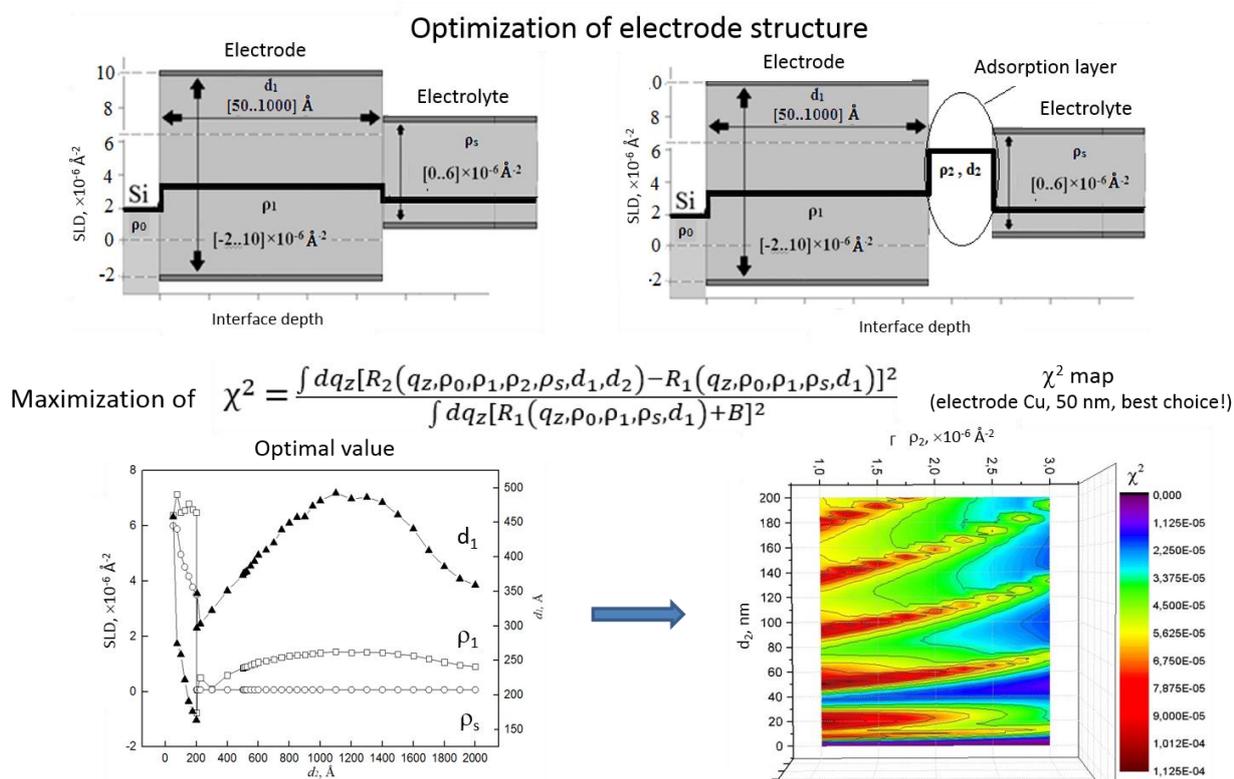


Рис. 10. Схематическое представление задачи оптимизации начальной структуры границы раздела «твердое тело – жидкость» в экспериментах *in situ* и *operando* по нейтронной рефлектометрии зеркального отражения с целью максимизации слабых изменений в кривых зеркального отражения при небольших изменениях границы раздела. При переходе к структуре с дополнительным новым слоем для определения условий наибольшей чувствительности ищутся параметры начального интерфейса через максимизацию функционала χ^2 .

Возможности оптимизации состава границ раздела рассмотрены также экспериментально. В частности, для лучшей адгезии металлического слоя при напылении требуется промежуточный слой (например, титан), что ухудшает чувствительность рефлектометрического эксперимента. В ходе проекта были изготовлены пробные системы с магнетронным напылением (фирма Мирротрон, Венгрия) с минимализацией промежуточного адгезионного слоя титана типа: Si(кристалл)/Ti[0-10 нм]Cu[10-50 нм]. Характеризацию

синтезированных тонкопленочных электродов проводили с помощью нейтронной (рефлектометр GINA, Будапештский нейтронный центр) и рентгеновской (PANalytical, ЛНФ) рефлектометрии. Было получено, что современные экспериментальные возможности по напылению позволяют получать однородную промежуточную пленку титана с толщиной до 1 нм и меньше. При нанесении меди напрямую на кристаллический кремний получены стабильные во времени структуры при отсутствии механических воздействий. Данные электроды могут использоваться в электрохимических ячейках для нейтронной рефлектометрии. Наиболее предпочтительной, с точки зрения качества напыления, является структура с толщиной рабочего электрода (медь) 50 нм.

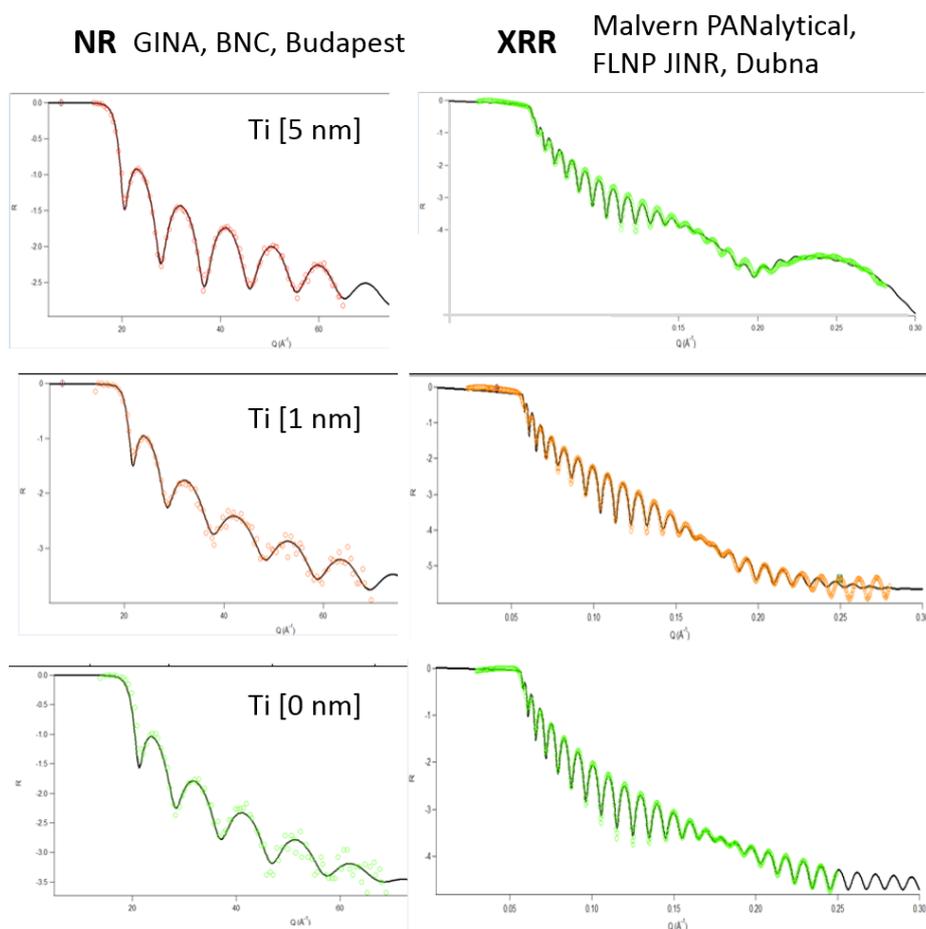


Рис. 11. Характеризация тонкопленочных электродов на кремниевом кристалле с помощью нейтронной рефлектометрии (NR) и рентгеновской рефлектометрии (NR) в рамках изучения возможности уменьшения толщины промежуточного адгезионного слоя титана.

Также для расширения возможностей по вариации контраста в рефлектометрии нейтронов было предложено использовать многослойные структуры на основе ультратонких слоев титана-никеля для изменения средней плотности электрода в квазиоднородном приближении (Рис. 12). Пробные напыления (фирма Мирротрон, Венгрия) и анализ профилей плотности из измерений нейтронной и рентгеновской рефлектометрии показал возможность

реализации данной идеи. Современное оборудование позволяет осуществлять контролируемое напыление таких слоев с толщиной подслоев до 0.5 нм. При этом начальная область кривых отражения, которая захватывается в нейтронных экспериментах ($q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$) хорошо описывается в рамках квазиоднородного приближения (систематическая ошибка не превышает 10%). Таким образом, наряду с изменением плотности длины рассеяния электролита показана возможность изменения плотности электрода.

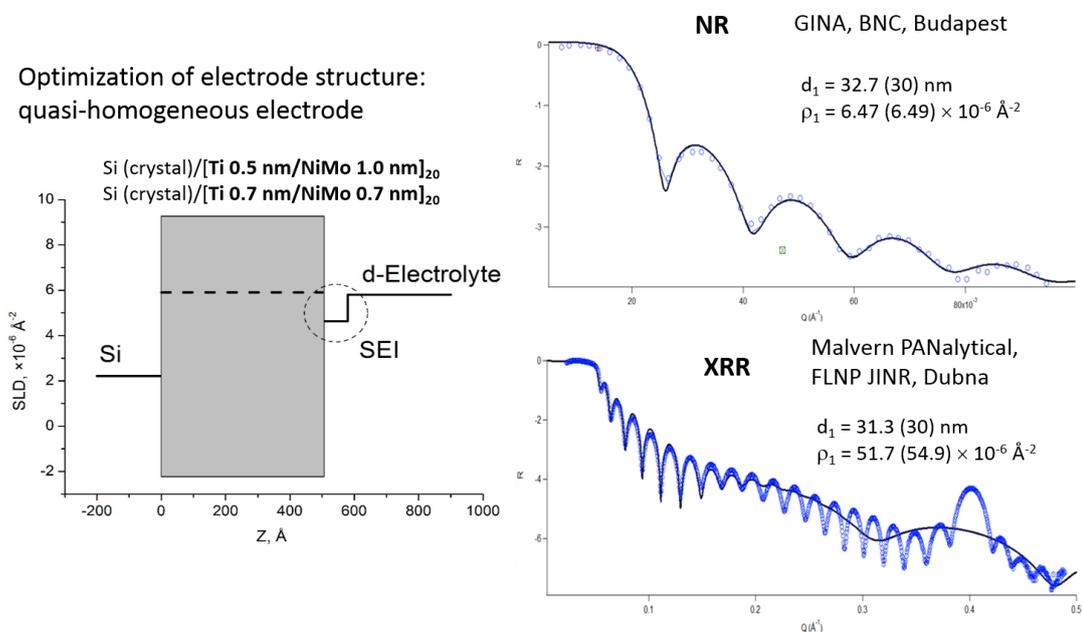


Рис. 12. Регулирование SLD рабочего электрода для дополнительной вариации контраста в НР эксперименте с помощью мультислоя из ультратонких подслоев Ti/Ni с варьированием соотношения толщин подслоев. Примеры обработки экспериментальных кривых нейтронной рефлектометрии (GINA, BNC, Будапешт) и рентгеновской рефлектометрии (PANalytical, ЛНФ ОИЯИ, Дубна) в рамках квазиоднородного приближения.

4. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Третье направление работы связано с электрохимическими границами раздела в пористых материалах, которые используются в перспективных (прежде всего с точки зрения энергоемкости, в несколько раз превышающей емкость литий-ионных аккумуляторов) литий-воздушных аккумуляторах, использующих реакцию взаимодействия лития с кислородом (Рис. 13). Серьезным препятствием в развитии данного типа батарей, однако, является паразитный эффект, пассивация поверхности пор нерастворимым продуктом реакции – перекисью лития. По этой причине разряд блокируется задолго до достижения теоретических пределов.

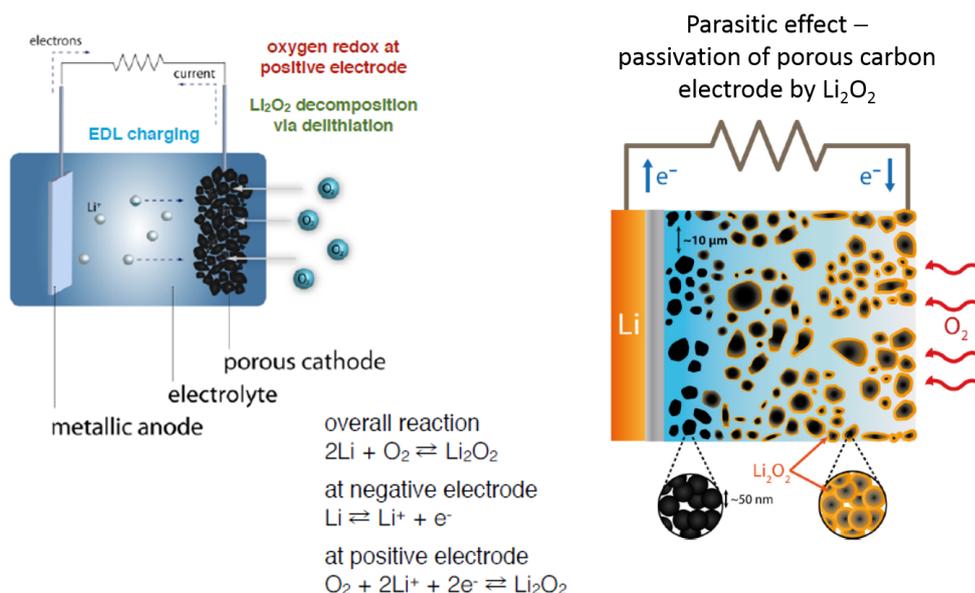


Рис. 13. Принцип действия литий-кислородных электрохимических ячеек (максимальный теоретический энергозапас до 900 Вт ч/кг).

На начальном этапе проекта для отслеживания осаждения перекиси лития в порах углеродного катода использовалось малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) в режиме *ex situ*. Электроды, пропитанные жидким электролитом, разряжались с разным временем разрядки в лабораторных условиях, помещались в кварцевые кюветы, которые запаивались силиконовым клеем, чтобы избежать испарения электролита, и переносились на пучок (Рис. 14). Как результат, была показана перспективность МУРН на основе использования специфической комбинации контрастов компонентов в системе. На Рис. 15 схематически проиллюстрированы три этапа эксперимента с измерением трех типов рассеяния: на исходном сухом электроде; на электроде, пропитанном полностью дейтерированным электролитом; на пропитанном электроде из разряженного электрохимического элемента. Полностью дейтерированный электролит близок по плотности длины рассеяния к углеродной матрице, что объясняет уменьшение рассеяния для пропитанного электрода в результате «затемнения» открытых пор, заполненных электролитом. При осаждении перекиси лития в порах, из-за контраста между новым компонентом и электролитом/углеродной матрицей рассеяние снова увеличивается.

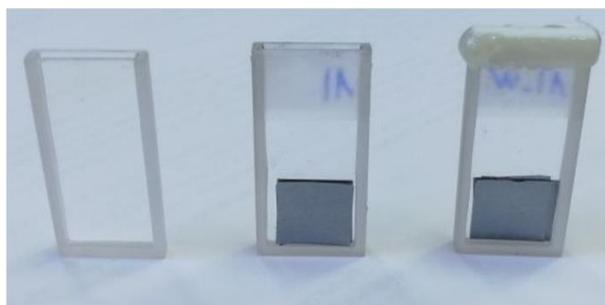
Laboratory Electrochemical Cell



1 cm

Samples for SANS

Background (quartz cell) Dry electrode Soaked electrode



1 cm

Рис. 14. Организация *ex-situ* экспериментов МУРН. Разрядка катодных пластинок осуществлялась в лабораториях химического факультета МГУ и Инжинирингового центра Университета «Дубна». Далее, «мокрый» катодный материал из ячеек переносился в кварцевые кюветы, которые запаивались и отправлялись на пучок.

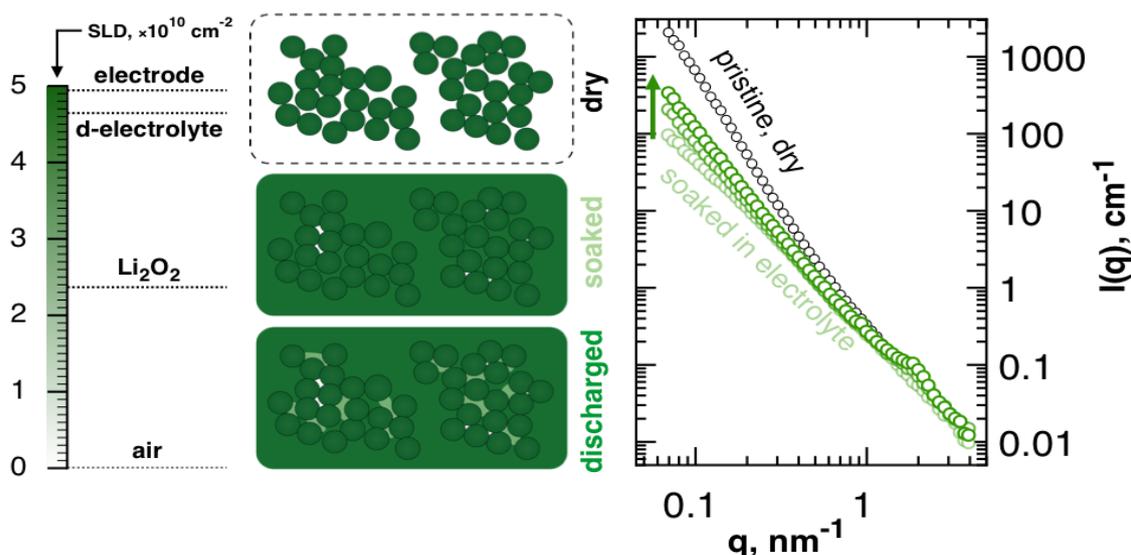


Рис. 15. Три этапа эксперимента МУРН для литий-кислородных ячеек с измерением рассеяния: на исходном сухом электроде; на электроде, пропитанном полностью дейтерированным электролитом; на пропитанном электроде из разряженного электрохимического элемента. Увеличение рассеяния на третьем этапе определяется заполнением пор перекисью лития. Экспериментальные кривые рассеяния получены на установке ЮМО реактора ИБР-2.

В ходе проекта разработана и испытана *operando* ячейка МУРН, принципиальная схема которой приведена на Рис. 16. Сложность создания такой ячейки заключается в том, что, из-за конфигурации эксперимента МУРН (на просвет) наряду с рабочим электродом с электролитом, в пучке находятся дополнительные компоненты (противоэлектрод, полимерная мембрана –

сепаратор с жидким электролитом, регулирующая ион-проводящая мембрана, окна для пучка), которые дают фоновый вклад в рассеяние и таким образом снижают чувствительность эксперимента. Поэтому, на начальном этапе приводилась оптимизация ячейки по материалам. Было измерено МУРН в абсолютных единицах для различных видов компонент ячейки с последующим выбором материалов с минимальным вкладом (Рис. 16). Потом этот выбор согласовывался с электрохимическими характеристиками для обеспечения возможности достаточно быстрой (один день) разрядки. Такое характерное время разрядки необходимо для осуществления *operando* эксперимента на пучке нейтронов; оно соответствует типичному времени на эксперимент на установке МУРН.

В результате разработан (Рис. 17) и испытан (Рис. 18) прототип ячейки. Он основан на стандартной металлической конструкции крестовины с воздухонепроницаемыми фланцами и сапфировыми окнами для нейтронного пучка. Ячейка заполняется кислородом через специальные штуцеры, расположенные на одном из фланцев. На одном из фланцев с сапфировым окном устанавливается цилиндрическая вставка с компонентами по схеме на Рис. 17, включая электроды, сепаратор и мембрану, прижатые друг к другу пружинами. Проведено первое циклирование (разрядка/зарядка), в ходе которого получены кривые рассеяния. Достигнутое эффективное разрешение по времени составляет 10 мин.

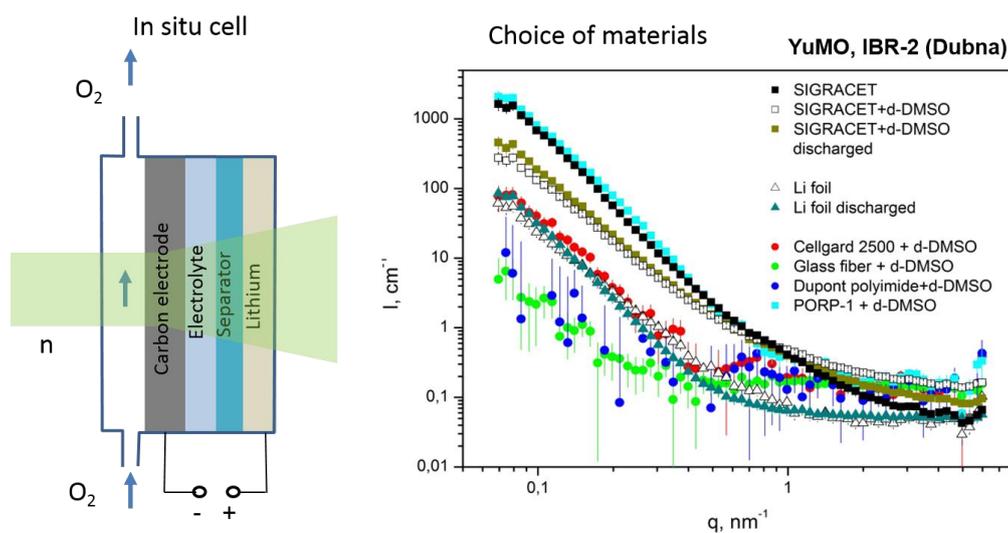


Рис. 16. Принципиальная схема *operando* ячейки МУРН для изучения осаждения перекиси лития в пористый катодный материал в литий-кислородном накопителе энергии и сравнительный анализ экспериментально измеренных вкладов в рассеяние от различных видов компонент ячейки в сухом и смоченном состояниях. Экспериментальные кривые рассеяния получены на установке ЮМО реактора ИБР-2.

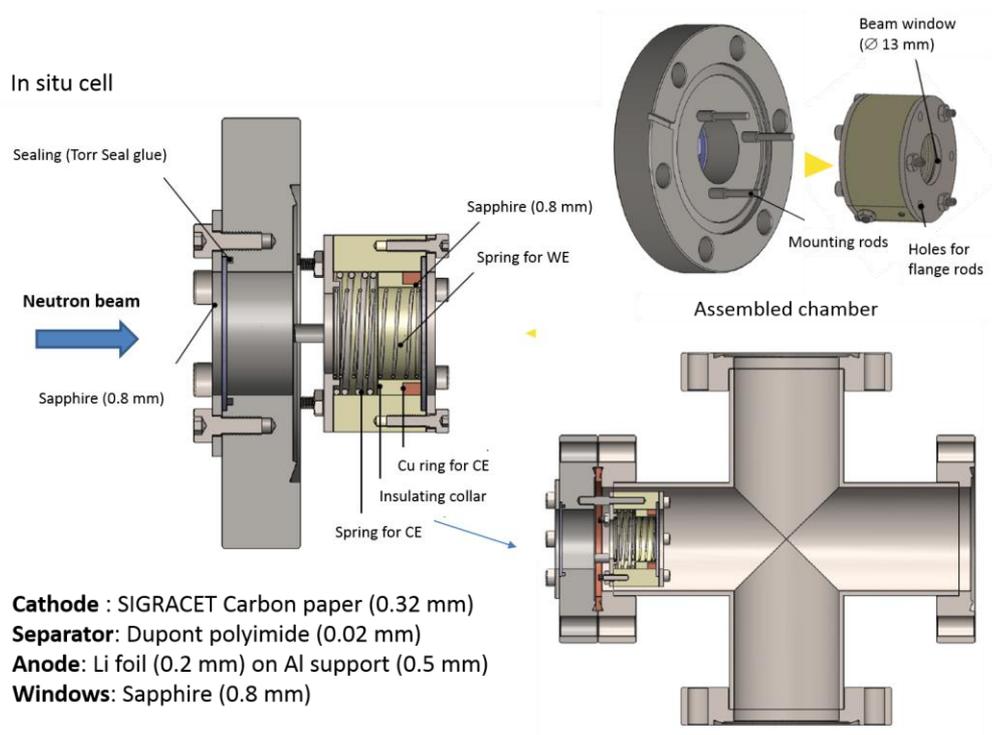


Рис. 17. Принципиальный дизайн *operando* литий-кислородной ячейки для МУРН.

Operando cell

YuMO, IBR-2 (Dubna)

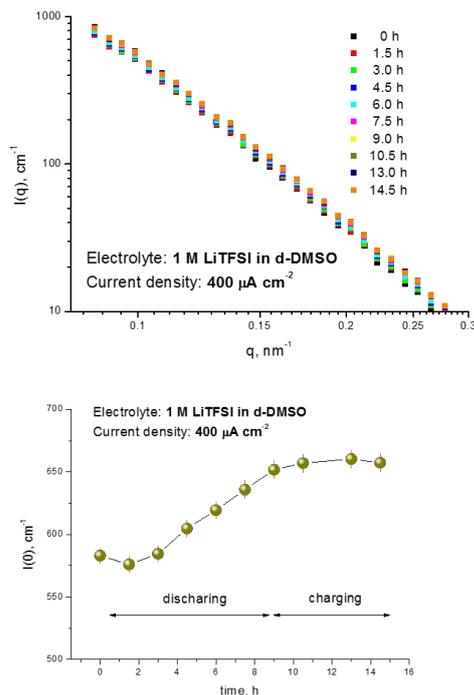
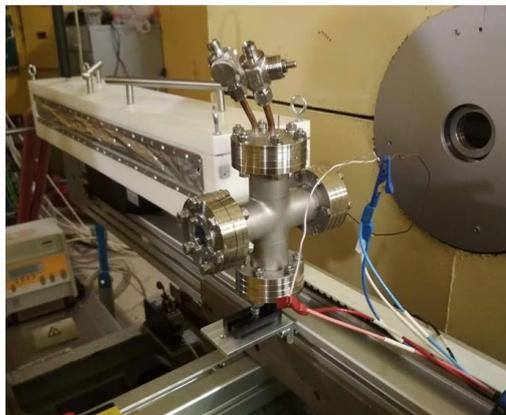


Рис. 18. Установка и результаты тестирования *operando* литий-кислородной ячейки МУРН на установке ЮМО реактора ИБР-2. Углеродный электрод был смочен жидким электролитом на основе дейтерированного диметилсульфоксида (d-DMSO). Проведено первичное циклирование (разряд/заряд).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе реализации проекта было спроектировано, изготовлено и адаптировано следующее оборудование.

Нейтронная дифракция

- Специализированные литий-ионные ячейки для многократного заряда/разряда;
- Система окружения образца для экспериментов в режиме *operando*;
- Линия многоканальной зарядки/разрядки электрохимических ячеек;
- Дополняющие литий-ионные ячейки для рентгеновской дифракции.

Нейтронная рефлектометрия

- Специализированные литий-ионные ячейки с гетерогенными электродами/жидкими электролитами;
- Система окружения образца для экспериментов в режиме *operando*;
- Система хранения и обработки образцов после эксперимента;

Малоугловое рассеяние нейтронов

- Специализированные литий-воздушные ячейки для режима *operando*;
- Система окружения образца для экспериментов в режиме *ex-situ*;
- Система окружения образца для экспериментов в режиме *operando*.

В ходе проекта развивалось сотрудничество с фирмами, непосредственно связанными с производством электрохимических накопителей энергии, включая: ООО «Инжиниринговый Инкубатор» (Дубна), ООО «ЛИТИОН» (Дубна), Московский центр технологий LG (Москва). Поэтапное расширение возможностей электрохимических исследований на различные нейтронные методики способствовало усилению экспериментальной активности. К экспериментальной работе на ИБР-2 с использованием разработок проекта были привлечены исследовательские центры: Московский государственный университет; Саратовский государственный университет, Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук; Петербургский институт ядерной физики, НИЦ «Курчатовский институт»; Будапештский нейтронный центр, Центр энергетических исследований; Физико-технический институт Монгольской академии наук; Китайский институт атомной энергии; Университет Китайской академии наук; Тайваньский университет Циньхуа. В списке литературы приведены публикации, где в той или иной мере использовалось оборудование или подходы, апробированные в ходе проекта.

Расходы по теме -1121- за 2018-2020 гг. на выполнение проекта по статье «материалы и оборудование» составили 450 kUSD.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] I.A.Bobrikov, N.Yu.Samoylova, O.Yu.Ivanshina, R.N.Vasin, S.V.Sumnikov, K.A.Kornieieva, A.M.Balagurov, Abnormal phase-separated state of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ in the first charge: Effect of electrode compaction. *Electrochimica Acta* 265 (2018) 726-735.
- [2] Eremin R, Zolotarev, P., Bobrikov, I., Delithiated states of layered cathode materials: Doping and dispersion interaction effects on the structure. *Journal of Physical Chemistry C* 177 (2018) 02001.
- [3] Ivanishchev, A.V., Bobrikov, I.A., Ivanishcheva, I.A., Ivanshina, O.Y., Study of structural and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ electrode at lithium content variation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 821 (2018) 140-151.
- [4] M.V.Avdeev, I.A.Bobrikov, V.I.Petrenko, Neutron methods for tracking lithium in operating electrodes and interfaces. *Physical Sciences Reviews* (2018) 20170157.
- [5] V.I.Petrenko, Ye.N.Kosiachkin, L.A.Bulavin, M.V.Avdeev, On Enhancement of the Adsorption-Layer Effect at the Metallic Electrode–Liquid Electrolyte Interface in Specular Neutron Reflectometry Experiments, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 12(4) (2018) 651–657.
- [6] V.I.Petrenko, I.V. Gapon, A.A. Rulev, E.E. Ushakova, E.Yu. Kataev, L.V. Yashina, D.M. Itkis, M.V. Avdeev, Studies of electrochemical interfaces by TOF neutron reflectometry at the IBR-2 reactor, *Journal of Physics: Conf. Series* 994 (2018) 012006.
- [7] V.A. Vizgalov, T. Nestler, L.A. Trusov, I.A. Bobrikov, O.I. Ivankov, M.V. Avdeev, M. Motylenko, E. Brendler, A. Vyalikh, D.C. Meyer, D.M. Itkis, Enhancing lithium-ion conductivity in NASICON glass-ceramics by adding yttria, *CrystEngComm* 20 (2018) 1375-1382.
- [8] V.A.Vizgalov, T.Nestler, A.Vyalikh, I.A.Bobrikov, O.I.Ivankov, V.Petrenko, M.V.Avdeev, L.V.Yashina, D.M.Itkis, The role of glass crystallization processes in preparation of high Li-conductive NASICON-type ceramics. *CrystEngComm* 21 (2019) 3106-3115.
- [9] 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. *Applied Surface Science* 486 (2019) 287–291.
- [10] M.V.Avdeev, M.S.Yerdauletov, O.I.Ivankov, S.A.Bocharova, F.S.Napolsky, V.A.Krivchenko, On the effect of carbon additives on the porosity of positive electrodes based on LiFePO_4 for lithium-Ion batteries. *Journal Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 13 (2019) 614-618.
- [11] T.K.Zakharchenko, M.V.Avdeev, A.V.Sergeev, A.V.Chertovich, O.I.Ivankov, V.I.Petrenko, Y.Shao-Horn, L.V.Yashina and D.M.Itkis. Small-angle neutron scattering studies of pore filling in carbon electrodes: mechanisms limiting lithium–air battery capacity. *Nanoscale* 11 (2019) 6838-6845.
- [12] V.I.Petrenko, E.N.Kosyachkin, L.A.Bulavin, M.V.Avdeev, About optimization of the initial interface configuration for *in situ* experiments on neutron reflectometry. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 14 (2) (2020) 215–219.
- [13] P. Napolsky, M. Avdeev, M. Yerdauletov, O. Ivankov, S. Bocharova, S. Ryzhenkova, B. Kaparova, K. Mironovich, D. Burlyaev, V. Krivchenko, On the use of carbon nanotubes in prototyping the high energy density Li-ion batteries. *Energy Technology* (2020) accepted.