

УДК 53.08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА С ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ ПОСРЕДСТВОМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2021 г. Е. Н. Косячкин^{a, b, *}, И. В. Гапон^{a, c}, А. А. Рулев^{d, e}, Е. Е. Ушакова^{d, e, f},
Д. Меркель^g, Л. А. Булавин^b, М. В. Авдеев^{a, f}, Д. М. Иткис^{d, e}

^aЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская область, 141980 Россия

^bКиевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет,
Киев, 01033 Украина

^cИнститут проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины,
Чернобыль, 07270 Украина

^dФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, 119991 Россия

^eМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

^fГосударственный университет “Дубна”,
Дубна, Московская область, 141982 Россия

^gИсследовательский центр Вигнера, Венгерская академия наук,
Будапешт, 1121 Венгрия

*e-mail: kosiachkin@jinr.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 22.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Все большее и большее использование электрохимических накопителей энергии, в частности литиевых источников тока, требует разработки специальных подходов к изучению процессов, происходящих внутри этих устройств (в том числе на скрытых границах разделения зарядов) в процессе их функционирования. Применение нейтронной рефлектометрии к электрохимическим границам раздела позволяет на новом уровне отслеживать влияние на их эволюцию исходных характеристик поверхностей электродов и окружающих условий, состава электролита, перенапряжения, плотности тока и других параметров. Высокая проникающая способность нейтронов дает возможность изучать сложные системы, близкие по условиям к реальным накопителям. В настоящей работе рассмотрены актуальные вопросы, связанные с развитием методики нейтронной рефлектометрии в режиме зеркального отражения для исследований модельных планарных границ раздела твердый электрод–жидкий электролит. Они включают в себя обеспечение возможностей экспериментов с вариацией контраста на основе изотопного замещения в электролите и повышение чувствительности эксперимента в отношении структуры тонких слоев на поверхности электрода. Адаптация эксперимента по нейтронной рефлектометрии к изучению структуры электрохимических границ раздела представлена на примере рефлектометра ГРЭИНС реактора ИБР-2 (ОИЯИ).

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, зеркальное отражение, электрохимические границы раздела, литий-ионные накопители энергии, переходной слой твердого электролита, электрохимическое осаждение.

DOI: 10.31857/S1028096021080057

ВВЕДЕНИЕ

Резкое увеличение числа портативной электроники и спроса на транспорт с электродвигателями приводит к необходимости развития и улучшения доступных электрохимических накопите-

лей энергии [1, 2]. Их основные характеристики (удельная емкость, ресурс полных рабочих циклов, безопасность) зависят от процессов, протекающих на поверхностях рабочих электродов, которые могут приводить к существенной модификации структуры электрода в приповерхностной

области. Так, в широко распространенных на сегодняшний день литий-ионных накопителях энергии с жидким электролитом на поверхности анода за счет разности химических потенциалов образуется переходной слой твердого электролита (Solid Electrolyte Interphase – SEI), который формируется из продуктов сложного электрохимического взаимодействия ионов лития с молекулами органической основы электролита. Такой, по сути пассивирующий, слой защищает электрод от воздействия химически активного электролита и в то же время способствует более равномерному осаждению ионов лития [3, 4]. Понимание эволюции и регулирование параметров слоя SEI остается актуальной задачей для структурных исследований.

Нейтронная рефлектометрия является одним из немногих методов, с помощью которых можно исследовать структуру скрытых поверхностей электродов, находящихся в контакте с жидким электролитом, в том числе ее эволюцию во время работы аккумуляторной сборки в режимах *in situ* и *operando* [5–7]. Такая возможность обусловлена высокой проникающей способностью нейтронов. Эксперимент по нейтронной рефлектометрии для изучения планарных электрохимических границ раздела требует разработки специальных модельных ячеек. Недавние примеры использования нейтронной рефлектометрии в режиме зеркального отражения касаются определения параметров SEI на анодах разных типов [8, 9] и обогащенных литием слоев при дальнейшем осаждении [10, 11]. Важной особенностью нейтронной рефлектометрии является также возможность варьировать плотность длины рассеяния (ПДР) электролита за счет использования смесей легкой и тяжелой жидкой основы. Это, в свою очередь, поднимает общий вопрос оптимизации начальной конфигурации изучаемой границы раздела в отношении чувствительности метода нейтронной рефлектометрии к появлению тонких (на уровне нескольких нанометров) слоев на поверхности электродов на самых ранних этапах осаждения [10, 12, 13].

В настоящей работе рассмотрены экспериментальные аспекты, определяющие возможности модельной электрохимической ячейки для структурных исследований методом нейтронной рефлектометрии процессов, протекающих на границе анод–жидкий электролит. Они касаются вариации контраста и оптимизации модельных границ раздела с целью детектирования малых изменений кривых отражения при формировании тонких слоев на поверхности электрода. Адаптация эксперимента по нейтронной рефлектометрии к изучению структуры электрохимических границ раздела представлена на примере рефлектометра ГРЭИНС реактора ИБР-2 (ОИЯИ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА

Общая схема эксперимента по нейтронной рефлектометрии с электрохимической ячейкой в режиме зеркального отражения (геометрия “пучок из кристалла”) представлена на рис. 1. Падающий плоскоколлимированный (z -коллимация) пучок нейтронов (волновой вектор \mathbf{k}_i) при прохождении монокристаллической подложки отражается от планарной границы раздела тонкопленочного электрода (напыленного предварительно на подложку) с жидким электролитом под углом, равным углу падения (зеркальное отражение). Отраженный пучок (волновой вектор \mathbf{k}_r) дает интерференционную картину – кривую отражения $R(q_z)$, определяемую как отношение интенсивностей отраженного и падающего пучка, зависящее от проекции вектора рассеяния на ось z (перпендикулярна плоскости образца). Анализ данной зависимости при решении обратной задачи для многослойной структуры позволяет установить распределение ПДР вдоль координаты z (по глубине образца до 100 нм). Профиль ПДР по глубине моделируется в виде многослойной структуры, для каждого слоя задают среднее (в плоскости) значение ПДР, толщину и межслоевую шероховатость. Важно, что начальный профиль определяется заранее из дополнительных нейтронных экспериментов, а также рентгеновской рефлектометрии (для подложки и электрода) с хорошей точностью, так как все параметры подложки, слоя электрода и жидкого электролита близки к номинальным. Задача эксперимента – детектирование новых слоев на электроде, возникающих при замыкании электрической цепи, на основе изменений кривой отражения.

При обеспечении возможности замены растворителя в рабочем объеме ячейки электролитом с разным процентом изотопного замещения водорода на дейтерий меняются взаимные контрасты между компонентами границы раздела (методика вариации контраста) и повышается информативность эксперимента. Зависимость $R(q_z)$ от ПДР электролита дает информацию о пористости переходного слоя, доли лития и жидкой фазы электролита в нем. Также, подбирая ПДР электролита, можно усилить вклад переходного слоя в кривую отражения.

Для проведения эксперимента по вариации контраста жидкого электролита была разработана соответствующая модельная электрохимическая ячейка. На рис. 2 представлены основные компоненты данной ячейки и обозначено ее расположение в позиции образца на рефлектометре ГРЭИНС. В качестве подложки для нанесения металлического анода был выбран монокристалл кремния *I* (Holm GmbH) размером $8.5 \times 5 \times 1.5$ см с шероховатостью меньше 0.5 нм. На поверхность кристалла методом магнетронного напыления наносили анодный слой меди толщиной 50 нм.

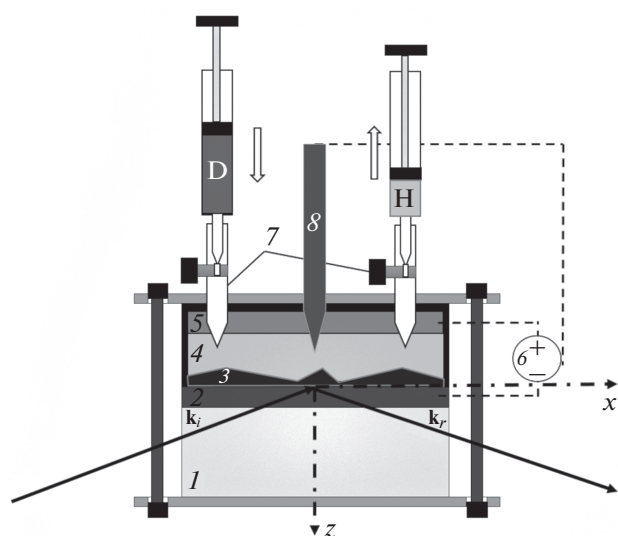


Рис. 1. Общая схема эксперимента по нейтронной рефлектометрии (режим зеркального отражения) с заменого растворителя в электрохимической ячейке: 1 – монокристалл кремния; 2 – металлический анод; 3 – SEI; 4 – жидкий электролит; 5 – катод; 6 – потенциостат; 7 – дозаторы для добавления/удаления жидкой фазы из ячейки; 8 – электрод сравнения.

Для увеличения адгезионных свойств между медью и кристаллом кремния сначала напыляли слой титана толщиной 5 нм (Mirrotron Ltd.). Сверху на кристалл со слоем электрода через уплотняющее кольцо монтировали ванночку 2 из полиэфирэфиркетона (PEEK, выбор материала обусловлен его химической инертностью к большинству растворителей), которая обеспечивала рабочий объем (3.2 мл) для заполнения жидким электролитом. С помощью отверстий 3 и специальных герметичных шприцов-дозаторов заполняли и порционно добавляли электролит заданного состава внутрь рабочего объема и, соответственно, удаляли лишний электролит. Использовали трехэлектродную цепь и дополнительно вводили электрод сравнения (Li^+/Li). Для подключения рабочего электрода, противоэлектродов и электрода сравнения использовали отверстия 4. Для обеспечения герметичности ванночку прижимали к кристаллу с помощью алюминиевых пластин, которые стягивали болтами.

ВАРИАЦИЯ КОНТРАСТА

В качестве демонстрации возможностей электрохимической ячейки приведем эксперимент по нейтронной рефлектометрии с варьированием дейтерированного компонента в электролите: 0.5 М перхлорат лития (LiClO_4) в смеси этиленкарбонат (EC)/диметилкарбонат (DMC) с объемным соотношением 1 : 1. Перед вариацией контраста на медном аноде формировали переходный

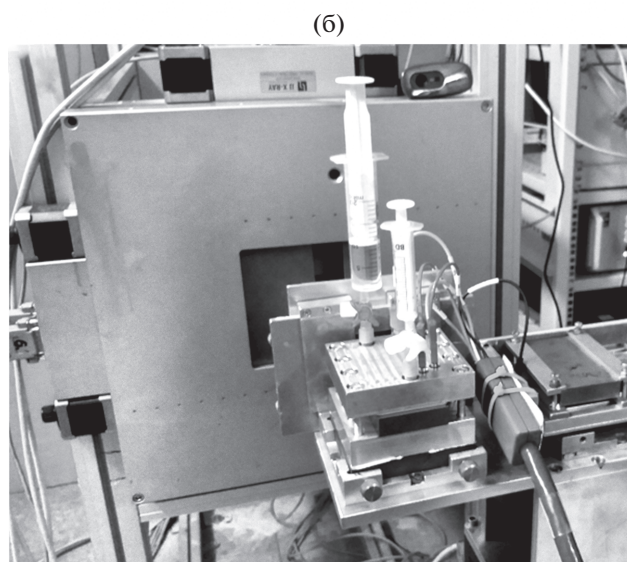
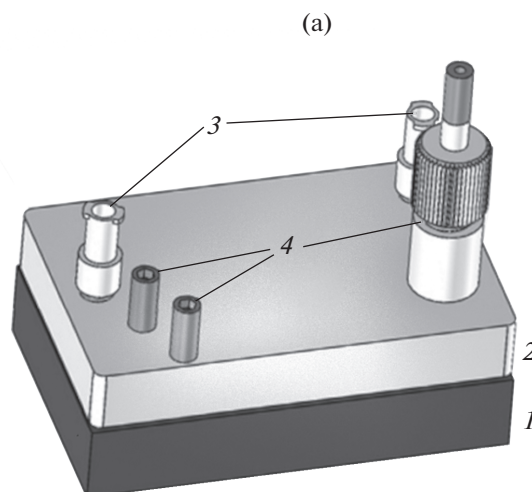


Рис. 2. Электрохимическая ячейка для эксперимента по нейтронной рефлектометрии: а – общий вид функциональной части в сборе (прижимные пластины не показаны): 1 – монокристалл кремния с нанесенным электродным слоем; 2 – ванночка из полиэфирэфиркетона; 3 – отверстия для заполнения рабочего объема ванночки электролитом и промывки объема при вариации контраста; 4 – отверстия для подключения рабочих электродов и электрода сравнения к потенциостату; б – фото ячейки в сборе в позиции образца на рефлектометре ГРЭИНС (ИБР-2, ОИЯИ).

слой при замыкании цепи в потенциостатическом режиме (постоянное напряжение +10 мВ относительно Li^+/Li в течение 50 мин). После этого цепь размыкали и исследовали структуру сформированного слоя. В качестве дейтерированного компонента использовали d-DMC, который добавляли в систему в разных пропорциях в составе раствора 0.5 М LiClO_4 в d-DMC. Объемная доля

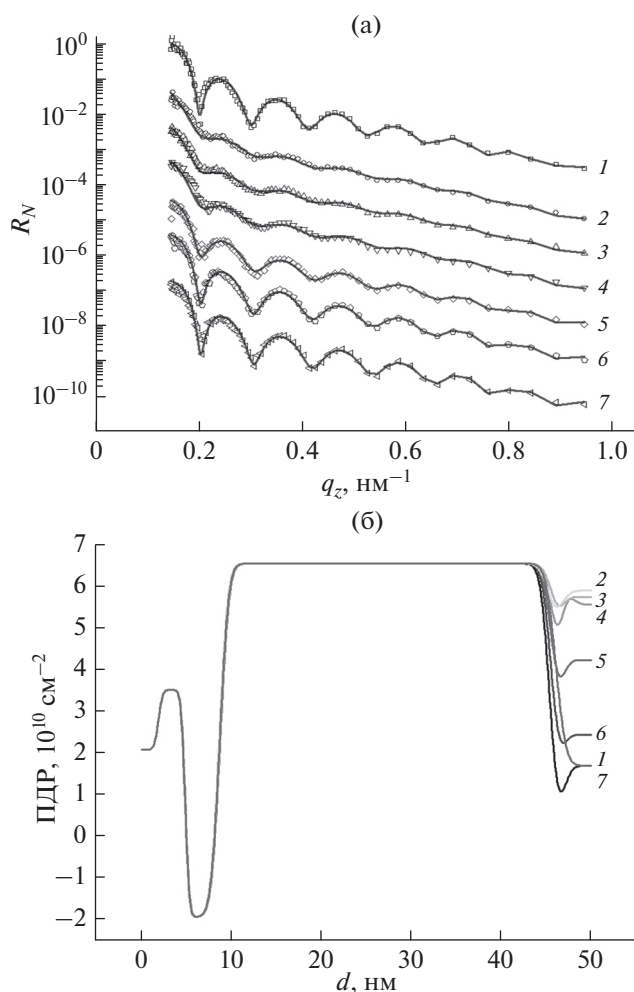


Рис. 3. Кривые зеркального отражения нейтронов на границе раздела металлический электрод–жидкий электролит при разном содержании дейтерированного компонента в электролите (а): 1 – начальная конфигурация при 100% заполнении протонированным электролитом; 2 – осаждение переходного слоя; 3–7 – кривые при объемной концентрации дейтерированного электролита 20, 40, 60, 80 и 90% соответственно. Восстановленные из экспериментальных данных профили ПДР по глубине (б).

заполнения ячейки d-DMS составляла: 20, 40, 60, 80, 90%. При каждом заполнения измеряли кривую отражения.

Измерения методом нейтронной рефлектометрии проводили на времяпролетном рефлектометре ГРЭИНС с горизонтальной плоскостью образца на импульсном реакторе ИБР-2 ОИЯИ (г. Дубна, Россия) [14]. Анализ полученных рефлектометрических кривых осуществляли при помощи формализма Парратта [15] в пакете Motofit для программного обеспечения IGOR Pro [16]. Результаты эксперимента приведены на рис. 3. Каждому этапу эксперимента по вариации контраста соответствует пронумерованная кривая

(рис. 3а) и профили распределения ПДР (рис. 3б). Номера кривых отвечают этапам эксперимента: этап заполнения модельной ячейки полностью протонированным электролитом (кривая 1); формирование SEI из полностью протонированного электролита (кривая 2); пошаговое изменение ПДР электролита за счет добавления дейтерированного компонента (кривые 3–7). ПДР жидкой фазы определяли на основе профилей на рис. 3б. Она варьировалась в диапазоне от 1.69×10^{10} до $5.65 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Обнаруживаемый в данном эксперименте переходный слой характеризуется малой эффективной толщиной 1 нм и сравнимой с толщиной шероховатостью 1 нм. Последнее обстоятельство указывает на сильную неоднородность осаждения на начальном этапе, что не позволяет говорить о сформированном слое с четкой границей и определенной ПДР. Это подтверждается тем фактом, что с ростом ПДР электролита переходный слой характеризуется постоянным (~20%) относительным отклонением ПДР от ПДР электролита при сохранении его эффективной толщины, т.е. эффективное проникновение электролита в слой составляет 80%. Причиной неоднородного осаждения, по-видимому, является неоднородное окисление поверхности меди после изготовления электродного покрытия.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как видно из предыдущего раздела, задача эксперимента по нейтронной рефлектометрии в отношении электрохимических границ раздела состоит в детектировании и характеристике сравнительно тонкого слоя (толщиной до 5 нм) и ПДР, отличающейся на 10–20% от ПДР жидкой среды. Появление SEI вызывает малые (относительно разрешения современных нейтронных рефлектометров) изменения кривых зеркального отражения, величина которых зависит от начального распределения ПДР в окрестности границы раздела. Поэтому в эксперименте стоит проблема оптимизации начального распределения ПДР. Подходы по расчетной оптимизации обозначены в [12, 13]. Стоит заметить, что данные подходы можно использовать и для границ раздела других типов, когда стоит вопрос выделения малого вклада тонкого слоя в кривую отражения на фоне сильно рассеивающего слоя.

Так, чувствительность эксперимента по нейтронной рефлектометрии в отношении структурных характеристик переходного слоя можно повысить за счет уменьшения концентрации компонентов начальной границы раздела. В частности, согласно модельным расчетам уменьшение толщины адгезионного слоя Ti делает пики на кривой отражения от медного анода менее сглаженными, что позволяет с большей точностью фиксировать их изменения при появлении нового слоя. Для определения экспериментальных воз-

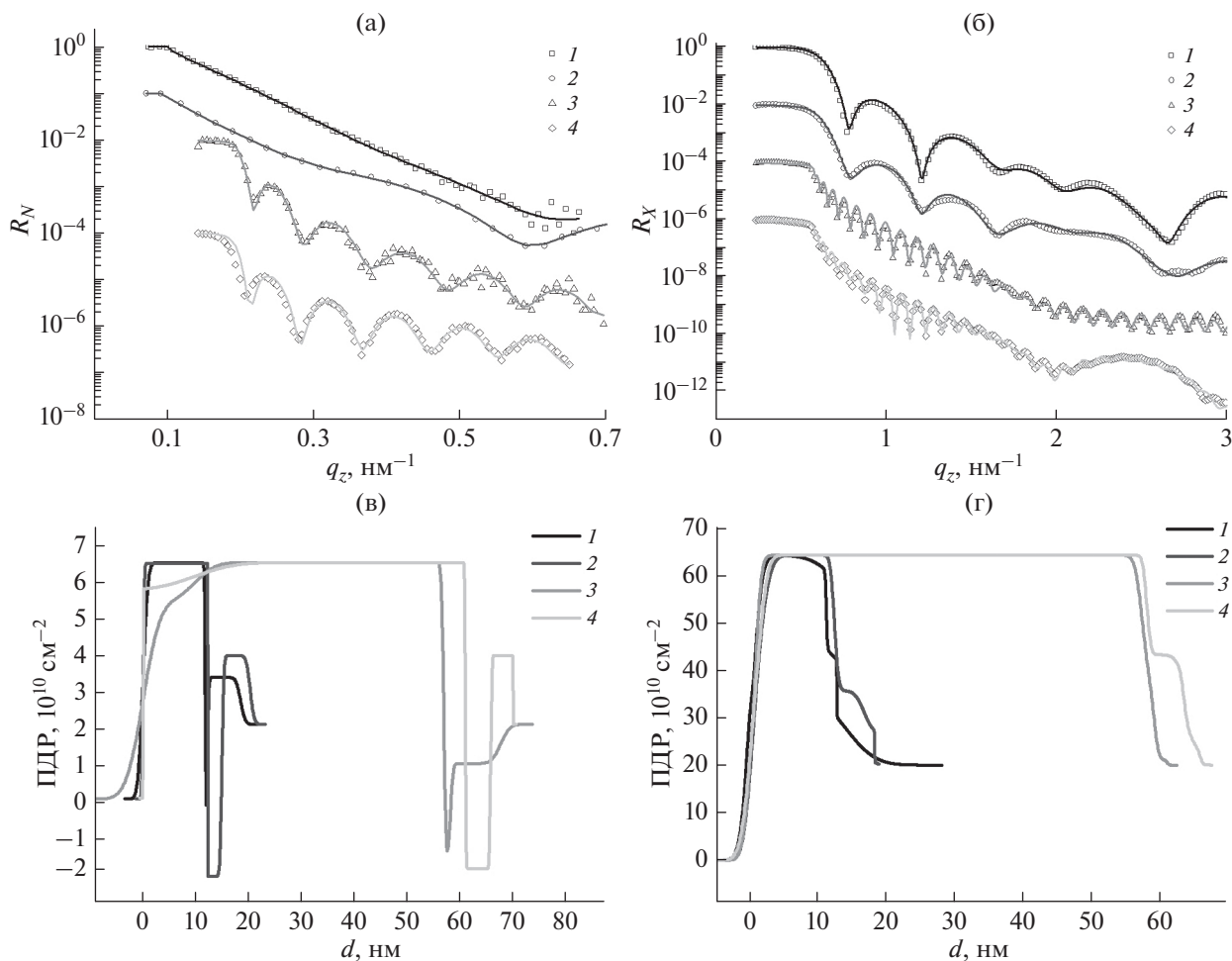


Рис. 4. Кривые отражения нейтронов (а) и рентгеновских лучей (б) на модельных покрытиях Si/Ti/Cu для электрохимической ячейки с разной толщиной слоя Ti и соответствующие восстановленные профили ПДР по глубине для нейтронов (в) и рентгеновских лучей (г) в электродных системах с номинальными толщинами: 1 – 1 нм титана, 10 нм меди; 2 – 3 нм титана, 10 нм меди; 3 – 1 нм титана, 50 нм меди; 4 – 5 нм титана, 50 нм меди.

возможностей данного направления были созданы пробные электродные системы на тонких кремниевых монокристаллических подложках (Mirotron Ltd.) с разной толщиной слоев Cu и Ti. Для оценки качества напыления и получения параметров электродных слоев были проведены эксперименты на рефлектометре GINA Будапештского нейтронного центра (BNC, Budapest, Hungary) (экспериментальные кривые отражения приведены на рис. 4а) и рентгеновской рефлектометрии на установке Empyrean Malvern Panalytical, ОИЯИ (экспериментальные кривые отражения приведены на рис. 4б). Соответствующие профили ПДР структур показаны на рис. 4в, 4г.

В характерном для нейтронных рефлектометров диапазоне векторов рассеяния $0.1\text{--}1 \text{ nm}^{-1}$ на кривые электродные слои с толщиной слоя меди 10 нм не наблюдаются характерные осцилляции по сравнению с кривыми слоев с толщиной слоя меди 50 нм. Также уменьшение толщины слоя титана не ухудшает полученных результатов. Таким

образом, можно сделать вывод, что современные возможности позволяют получать достаточно однородные металлические слои (медь) толщиной 50 нм на монокристалле кремния с ультратонкой (толщина 1 нм) адгезионной прослойкой из титана. Данная система может использоваться в качестве электродного слоя для модельной электрохимической ячейки. В соответствующем анализе профилей ПДР существенно уменьшается количество свободных параметров при решении обратной задачи восстановления профилей ПДР для эксперимента с добавлением жидкого электролита и появлением промежуточного слоя на границе раздела фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная модельная электрохимическая ячейка позволяет с достаточно высоким разрешением (1 нм) проводить исследования методом нейтронной рефлектометрии переходных

слоев на границе металлический анод–электролит, возникающих в ходе процессов в литий-ионных аккумуляторах неинтеркаляционного типа. Вариация контраста жидкого электролита путем использования растворителей с разной степенью дейтерирования расширяет структурную информацию о приэлектродном переходном слое. Оптимизация начальной границы раздела позволяет детектировать данный слой на самых первых этапах его формирования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке ОМУС ОИЯИ 2020 (грант № 20-402-05).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cano Z.P., Banham D.Ye.S., Hintennach A., Lu J., Fowler M., Chen Z.* // *Nature Energy*. 2018. V. 3. № 4. P. 279. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0108-1>
2. *Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D.* // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. № 9. P. 3243.
3. *Sun H.-H., Dolocan A., Weeks J., Rodriguez, R., Heller A., Mullins C.* // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 17782. <https://doi.org/10.1039/c9ta05063a>
4. *Lin Y.-X., Liu Z., Leung K., Chen L.-Q., Lu P., Qi Y.* // *J. Power Sources*. 2016. V. 309. P. 221. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.078>
5. *Itkis D.M., Velasco-Velez J.J., Knop-Gericke A. et al.* // *ChemElectroChem*. 2015. V. 2. P. 1427.
6. *Avdeev M.V., Bobrikov I.A., Petrenko V.I.* // *Phys. Sci. Rev.* 2018. V. 3. P. 20170157.
7. *Dura J.A., Rus E.D., Kienzle P.A., Maranville B.B.* // *Nanolayer Research: Methodology and Technology for Green Chemistry*. Elsevier, 2017. P. 155. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63739-0.00005-0>
8. *Steinhauer M., Stich M., Kurniawan M. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 41. P. 35794. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09181>
9. *Rus E.D., Dura J.A.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. № 50. P. 47553. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b16592>
10. *Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 424. P. 378.
11. *Avdeev M.V., Rulev A.A., Ushakova E.E. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 486. P. 287.
12. *Петренко В.И., Косячкин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 7. С. 20. <https://doi.org/10.7868/S020735281807003X>
13. *Петренко В.И., Косячкин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 3. С. 3.
14. *Авдеев М.В., Боднарчук В.И., Петренко В.И. и др.* // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 6. С. 986.
15. *Parratt L.G.* // *Phys. Rev.* 1954. V. 95. № 2. P. 359. <https://doi.org/10.1103/physrev.95.359>
16. *Nelson A.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. № 2. P. 273.

Experimental Aspects of Structural Studies of the Electrochemical Interfaces with Liquid Electrolytes by Neutron Reflectometry

E. N. Kosiachkin^{1,2,*}, I. V. Gapon^{1,3}, A. A. Rulev^{4,5}, E. E. Ushakova^{4,5,6}, D. Merkel⁷, L. A. Bulavin², M. V. Avdeev^{1,6}, D. M. Itkis^{4,5}

¹Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physics Department, Kiev, 01033 Ukraine

³Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, National Academy of Sciences of Ukraine, Chernobyl, 07270 Ukraine

⁴Semenov Federal Research Center for Chemical Physic, RAS, Moscow, 119991 Russia

⁵Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, 119991 Russia

⁶State University "Dubna", Dubna, Moscow oblast, 141982 Russia

⁷Wigner Research Center, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1121 Hungary

*e-mail: kosiachkin@jinr.ru

The increasing use of electrochemical energy storage devices, in particular lithium current sources, requires the development of special approaches to the study of the processes occurring inside these devices (including at the hidden boundaries of charge separation) during their operation. The application of neutron reflectometry to electrochemical interfaces allows monitoring at a new level the effect on their evolution of the initial characteristics of electrode surfaces and environmental condition, electrolyte composition, overvoltage, current density, and other parameters. The high penetrating power of neutrons makes it possible to study complex systems similar in conditions to real storage devices. In this paper, we consider important issues related to the development of neutron reflectometry in the specular reflection mode for the study of model planar solid electrode–liquid electrolyte interfaces. These include enabling experiments with contrast variation based on isotope substitution in the electrolyte and increasing the sensitivity of the experiment with respect to the structure of thin layers on the electrode surface. The adaptation of the neutron reflectometry experiment for studying the structure of electrochemical interfaces is presented using the example of the GRAINS reflectometer at the IBR-2 reactor (JINR).

Keywords: neutron reflectometry, specular reflection, electrochemical interfaces, lithium-ion energy storage, solid electrolyte transition layer, electrochemical deposition.