

УДК 53.08

НАНОРАЗМЕРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2023 г. М. Ердаулетов^{a, b, c}, М. В. Авдеев^{a, d, *}, А. А. Томчук^a,
Ф. С. Напольский^d, Д. М. Джансейтов^{b, c}, В. А. Кривченко^d

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

^bИнститут ядерной физики, Министерство энергетики Республики Казахстан,
Алматы, 050032 Казахстан

^cЕвразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
Астана, 010000 Казахстан

^dГосударственный университет “Дубна”,
Дубна, Московская область, 141980 Россия

*e-mail: avd@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 28.08.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Продолжена адаптация методов рассеяния нейтронов для исследований микроструктуры электродных материалов литий-ионных аккумуляторов с целью улучшения их удельного энергонакопления. С помощью малоуглового рассеяния тепловых нейтронов исследовано влияние проводящих углеродных добавок (графена и оксида графена) на пористую структуру электродов с разными основами, включая LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiNiMnCoO_2 . Для разделения рассеяния на закрытых и открытых порах электроды смачивали типичным жидким электролитом с дейтерированной жидкой основой (диметилкарбонатом), что приводило к компенсации рассеяния на открытых порах. Установлено, что электропроводящие углеродные добавки в разной степени изменяют пористость электрода и влияют на смачиваемость материалов как за счет различной степени внедрения в поры исходного материала, так и за счет воздействия на исходную матрицу. Также обнаружено универсальное влияние на рассеяние полимерного связующего (поливинилиденфторида).

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, катодные материалы, пористость, литий-ионные накопители энергии.

DOI: 10.31857/S1028096023040052, **EDN:** JYHLTO

ВВЕДЕНИЕ

Ограничения в использовании ископаемых источников энергии и тенденции перехода на более экологичные источники обуславливают снижение доли потребления углеводородной энергии, в особенности в области транспортных средств. Внедрению источников новых типов препятствуют недостатки их емкостных и мощностных характеристик. Преодолеть эти недостатки можно с помощью перезаряжаемых химических источников тока. Наряду с использованием в транспорте химические источники тока имеют большие перспективы в сфере “зеленой” энергетики, где необходимо выравнивание нагрузки в электрических сетях, частоты, а также в моменты потери выработки энергии на ветровых или приливных

электростанциях. В связи с этим актуальной задачей является поиск и разработка эффективных перезаряжаемых химических источников тока [1–5].

Среди химических источников тока наиболее активно используют литий-ионные аккумуляторы. Увеличение их удельной энергии/мощности в последние годы достигают главным образом за счет оптимизации покрытий электродов, в частности, модификации структуры распространенных электродных материалов. В настоящей работе представлены результаты систематических исследований микроструктуры электродных покрытий при добавлении в них проводящих углеродных добавок. Информация о микроструктуре получена с помощью малоуглового рассеяния тепловых ней-

тронов. Благодаря высокой проникающей способности нейтронного излучения этот метод позволяет изучать промышленные системы в рамках неразрушающего контроля. В [6] методом малоуглового рассеяния нейтронов исследовано влияние проводящих углеродных добавок (сажи, графена, углеродных нанотрубок) на пористую структуру положительных электродов на основе феррофосфата лития LiFePO_4 . Для разделения рассеяния на закрытых и открытых порах использовано смачивание электрода в дейтерированном электролите, которое позволяет компенсировать рассеяние на открытых порах. Обнаружено, что используемые добавки в разной степени меняют пористость электродов и влияют на смачиваемость материала как за счет разной эффективности встраивания в поры исходного материала, так и за счет воздействия на матрицу феррофосфата лития.

В настоящей работе аналогичным образом исследована микроструктура катодных и анодных покрытий на основе LiFePO_4 (LFP), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), LiNiMnCoO_2 (NMC) при добавлении в них углеродных компонентов на основе графена (графена, оксида графена).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Сухие компоненты электродных паст – коммерческие порошки LFP, LTO, NMC, проводящие добавки и коммерческий полимерный связующий компонент Solef 5130 на основе поливинилиденфторида (ПВДФ). Сухие компоненты добавляли в N-метилпирролидон. Далее раствор интенсивно перемешивали в течение 6 ч при температуре 60°C . Доля сухих веществ в растворе составляла 60–80 мг/мл. После этого суспензию с помощью ракеля наносили на алюминиевую фольгу (толщина 20 мкм) и сушили при температуре 60°C . В качестве проводящих добавок использовали коммерческий графен (Gr) и оксид графена ECGO10V [7]. Массовые доли компонентов в исследуемых образцах составляли: LFP – 94%, ECGO10V – 1%, Solef5130 – 5%; LFP – 94%, Gr – 1%, Solef5130 – 5%; LTO – 94%, ECGO10V – 1%, Solef5130 – 5%; LTO – 94%, Gr – 1%, Solef5130 – 5%; NMC – 94%, ECGO10V – 1%, Solef5130 – 5%; NMC – 94%, Gr – 1%, Solef5130 – 5%.

В качестве образца сравнения использовали покрытия без проводящих добавок: LFP – 95%, Solef5130 – 5%; LTO – 95%, Solef5130 – 5%; NMC – 95%, Solef5130 – 5%. Толщина электродных слоев в виде пасты варьировалась от 200 до 800 мкм. Соответственно, после сушки толщина электродов варьировалась от 60 до 90 мкм.

Образцы смачивали 1 М раствором перхлората лития (LiClO_4 , Sigma Aldrich) в дейтерированном диметилкарбонате d_6 -DMC (EQ Laborato-

ries GmbH, Германия). Данный раствор был выбран как близкий по составу к электролиту, используемому в лабораторных аккумуляторах.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов проводили на времяпролетной малоугловой установке ЮМО импульсного реактора ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ (Дубна, Россия) [8]. Интенсивность рассеяния (дифференциальное сечение рассеяния, приведенное к единичному объему образца), усредненную по радиальному углу φ на детекторе большой площади (размер 90 см, разрешение 1 см), измеряли как функцию модуля вектора рассеяния $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, где θ – угол рассеяния, λ – длина волны нейтронов в диапазоне 0.07–0.4 нм. Для получения кривых рассеяния в диапазоне $q = 0.08$ – 4.0 нм^{-1} использовали два детектора, расположенных за образцом на расстояниях 4.5 и 13 м соответственно. Для калибровки интенсивности на абсолютные единицы применяли ванадиевый стандарт. Для увеличения сигнала электродные образцы на подложке (размер $1 \times 1 \text{ см}$) упаковывали в плотные стеки по пять электродов и помещали в плоские кварцевые кюветы. В случае смоченных электродов кюветы запаивали герметичным клеем и хранили до начала нейтронных экспериментов в атмосфере высокочистого аргона в герметично запаянных алюминиевых пакетах. Температуру образца (20°C) во время эксперимента поддерживали с помощью термостата с автоматическим контролем. Первичную обработку данных выполняли с помощью программы SAS [9]. Для получения кривых рассеяния непосредственно на электроде отдельно измеряли и вычитали при коррекции кривую рассеяния на тонкой алюминиевой подложке (стек из пяти подложек), помещенной в кварцевую кювету.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электродные материалы без добавок

На рис. 1 представлены экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов на электродных покрытиях без добавок в сухом и смоченном состояниях. Сглаженный вид кривых рассеяния соответствует наличию полидисперсных пор в образцах. Аналогично предыдущим исследованиям смачивание дейтерированным электролитом приводит к увеличению сигнала некогерентного фона при больших Q , связанного с вкладом в рассеяние проникшего в поры электролита. Также на рис. 1 представлены кривые рассеяния алюминиевой подложкой (измерено отдельно). Как и ожидалось, рассеяние на ней существенно меньше по сравнению с кривыми для электродных покрытий. В случае сухих материалов имеется небольшая разница в фоновых подложках. В случае смоченных материалов фоновые подложки неразличимы для трех видов материалов.

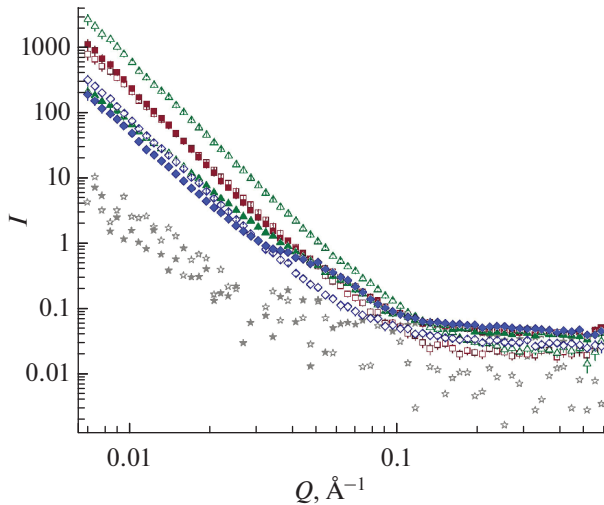


Рис. 1. Экспериментальные кривые рассеяния МУРН на электродных покрытиях LTO (квадраты), LFP (треугольники), NMC (ромбы) без добавок в сухом (пустые символы) и смоченном (закрашенные символы) состояниях. Показаны также кривые рассеяния для алюминиевой подложки (звездочки), на которую наносили электродные материалы, в тех же условиях.

При малых $Q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ (соответствующий диапазон в прямом пространстве $D > 125 \text{ \AA}$) кривые рассеяния для разных электродных материалов существенно различаются. В случае сухих материалов (рис. 2а) наблюдается существенная разница в абсолютных значениях интенсивности рассеяния при одинаковом степенном спадении с ростом Q , отвечающем закону Порода:

$$I \sim Q^{-4}. \quad (1)$$

Различие в абсолютных значениях отражает факт разных концентраций рассеивающих объектов в образцах, что коррелирует с фоновой подложкой при больших $Q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. На вставке к рис. 1а показаны зависимости $IQ^4(Q)$, для которых отклонение от константы при больших Q определяется фоновой подложкой. Видно, что чем меньше концентрация рассеивающих объектов (пор), тем плотнее матрица и тем больше некогерентный фон. При смачивании (рис. 1б), как и в [1, 6], интенсивность понижается при малых Q . Хотя степенной характер зависимостей сохраняется, наблюдается существенное отклонение показателя от -4 в (1) в случае двухфазной гладкой границы. Отклонение от закона Порода может быть вызвано специфической организацией границы раздела [10], влиянием на структуру пор внешних условий [11] или неоднородностью фазового состава [12, 13]. Из сравнительного анализа следует, что наиболее сильные изменения имеют место в случае LFP. В случае NMC тоже можно видеть понижение, но менее значительное. Для LTO в диапазоне $Q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ($D > 125 \text{ \AA}$) изменения наиболее

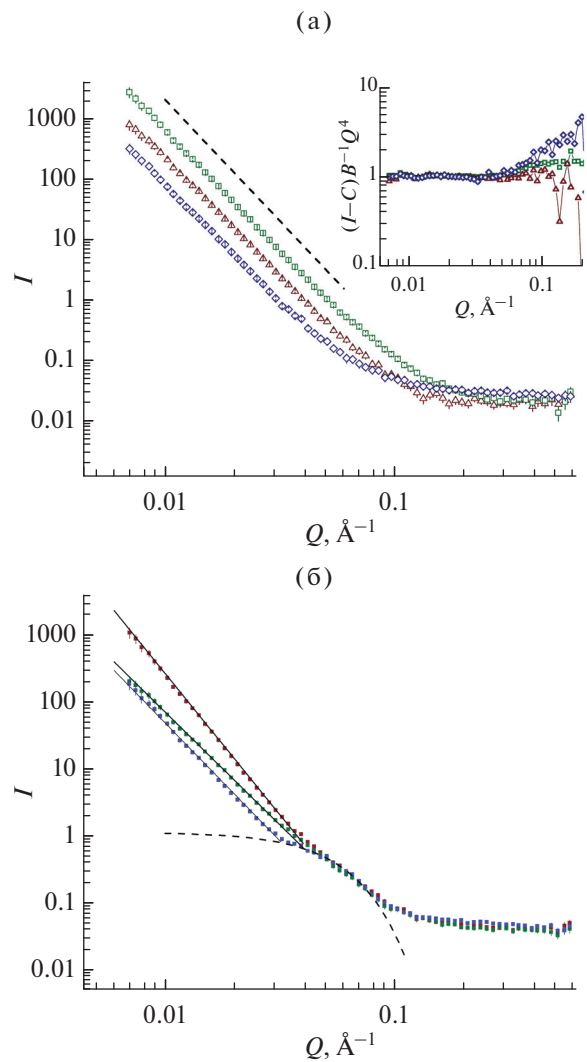


Рис. 2. Сравнение экспериментальных кривых рассеяния (точки) на электродных покрытиях LFP (квадраты), LTO (треугольники), NMC (ромбы) без добавок: а – сухие образцы, пунктирная линия демонстрирует закон Порода (1) в виде $I = BQ^{-4}$, на вставке – зависимости $(I-C)B^{-1}Q^4$ от Q , C – некогерентный фон при больших Q ; б – смоченные образцы, сплошные линии соответствуют степенным зависимостям $I \sim Q^{-3.37}$ (LFP), $I \sim Q^{-4.42}$ (LTO), $I \sim Q^{-3.52}$ (NMC), пунктирной линией выделен режим Гинье с соответствующим приближением (2), $R_g = 32.3 \text{ \AA}$.

слабые. Об отличии от режима Порода (1) можно судить по характерному степенному спадению интенсивности с ростом Q (рис. 2б). Для всех матриц выход на режим Гинье при самых малых Q не наблюдается ни в сухом, ни в смоченном состояниях. Таким образом, размер пор не фиксируется, т.е. он превышает чувствительность эксперимента (максимальный размер 900 \AA).

Специфическая особенность при смачивании – наблюдение на кривых рассеяния при средних Q (диапазон $0.05-0.1 \text{ \AA}^{-1}$) плеча, одинакового для

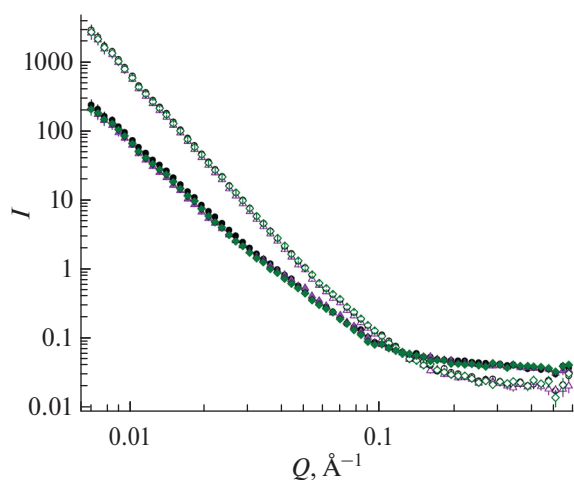


Рис. 3. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сухого (пустые символы) и смоченного (закрашенные символы) электрода LFP без добавок (ромбы) и с добавками 1% графена (кружки) и оксида графена (треугольники).

всех трех электродных материалов. Приближение Гинье

$$I \sim \exp(-R_g^2 Q^2 / 3) \quad (2)$$

для данного плеча (рис. 2б) дает средний радиус инерции $R_g = 32 \text{ \AA}$. Учитывая тот факт, что одинаковым для трех систем является наличие связующего полимера Solef 5130 (5 мас. %), наличие плеча связали со структурированием полимера. Так как концентрации пор и степенное поведение кривых рассеяния различны, плечо проявляется на кривых рассеяния в разной степени. Ранее в экспериментах с LFP наличие данного плеча определяли по отклонению от степенной зависимости [1, 6]. Здесь сравнение трех материалов четко указывает, что это плечо имеет место. То, что оно проявляется по-разному в разных образцах, может быть следствием соотношения плотностей длин рассеяния: $\rho_{\text{Solef}} < \rho_{\text{LTO}} < \rho_{\text{LFP}} < \rho_{\text{NMC}} < \rho_{\text{D-el}}$. ПВДФ лучше всего контрастирует при смачивании, а в случае сухого LTO эффект наиболее слабый. Таким образом, факт совпадения кривых рассеяния для всех смоченных матриц в абсолютных единицах в диапазоне $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA}^{-1}$ свидетельствует о преимущественном вкладе в рассеяние клубков/глобул ПВДФ с характерным радиусом инерции $\sim 30 \text{ \AA}$.

Учитывая факт заполнения электролитом только открытых пор, можно заключить, что, поскольку рассеяние на несмоченных образцах электродов всех типов соотносится с рассеянием Порода, открытые поры занимают существенно большую объемную долю в образцах, и они имеют более гладкую поверхность по сравнению с закрытыми порами.

Электродные материалы с добавками

Добавление графена в качестве проводящей добавки в матрицу LFP исследовали ранее при сравнении со стандартной добавкой в виде сажи C45 [6]. В целом текущие измерения повторяют результаты предыдущих экспериментов, в которых образцы, модифицированные графеном, показали слабый эффект. Тем не менее образцы LFP с содержанием коммерческого графена 1% дают эффект (рис. 3), более близкий к эффекту от добавления сажи C45 [6] – улучшение смачивания пор без изменения исходной структуры катода. В то же время при добавлении 1% оксида графена ECGO10V интенсивность рассеяния слабо, но систематически понижается, что говорит об уменьшении контраста. Таким образом, можно сделать вывод о частичном заполнении субмикронных пор данной углеродной добавкой.

Модифицированный LTO проявляет наименьший эффект при малых Q при смачивании d -электролитом (рис. 4). Тем не менее наблюдаемый рост интенсивности рассеяния при больших Q подтверждает смачивание открытых пор. В случае сухой системы LTO добавки приводят к явлениям, аналогичным для системы LFP. Добавки двух видов обуславливают одинаковое поведение кривых рассеяния при малых и средних Q и понижение интенсивности при больших Q . Кривые рассеяния смоченных образцов практически неразличимы. Наибольший эффект наблюдается для коммерческого графена в сухом образце. В случае LFP и NMC такого изменения нет. Возможное объяснение – частичное замещение водородсодержащего ПВДФ в порах при синтезе электрода на основе LTO.

Наибольшие качественные изменения кривых рассеяния наблюдаются в катодах на основе NMC. В случае сухих образцов NMC (рис. 5а) добавление графена не меняет кривую рассеяния. В то же время добавление коммерческого графена систематически повышает сигнал, аналогично добавлению сажи C45 [6], т.е. имеет место лучшее проникновение электролита в материал без изменения структуры исходного материала. Заполнение открытых пор электролитом приводит (рис. 5б) к понижению сигнала при малых Q . Случаи исходной матрицы и материала с добавлением коммерческого графена очень близки, что указывает на равномерное встраивание графена в NMC при синтезе катодного покрытия, так как плотности длин рассеяния данных компонентов близки.

Самым сложным образом ведет себя система NMC + ECGO10V + Solef 5130, так как, несмотря на понижение сигнала при самых малых Q при смачивании, уже начиная с $Q \sim 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ($D < 300 \text{ \AA}$) сигнал начинает превышать рассеяние сухим образцом. По-видимому, структурирование здесь происходит особенным образом, приводя к наи-

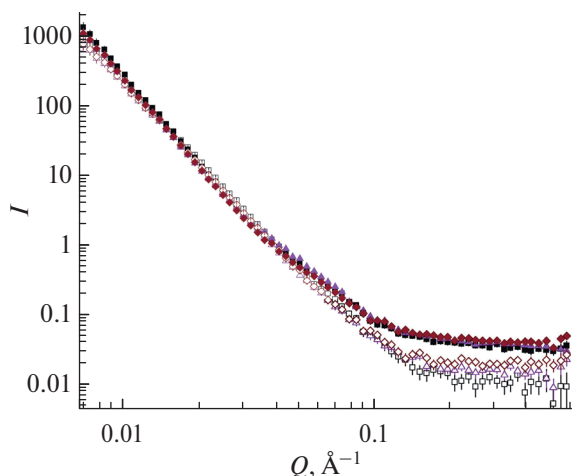


Рис. 4. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сухого (пустые символы) и смоченного (закрашенные символы) электрода LTO без добавок (ромбы) и с добавками 1% графена (квадраты) и оксида графена (треугольники).

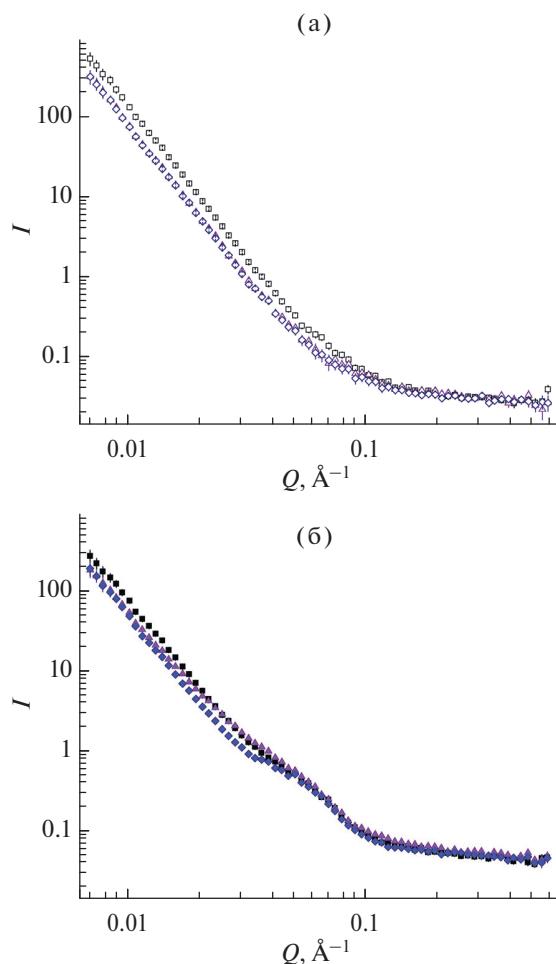


Рис. 5. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для электрода NMC без добавок (ромбы) и с добавками 1% графена (квадраты) и оксида графена (треугольники): а – сухой электрод; б – смоченный электрод.

более сильному эффекту рассеяния на ПВДФ. Последний дает существенно больший вклад и при меньших Q (больших размерах) по сравнению с другими исследуемыми системами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов проведена оценка эффективности встраивания углеродных добавок на основе графена в электродные материалы различных типов (LFP, LTO, NMC) для литий-ионных аккумуляторов с жидкими электролитами. Получено, что в диапазоне размеров $100 < D < 1000 \text{ \AA}$ углеродные добавки заметным образом меняют пористость исходного электрода материала. Данные изменения коррелируют со смачиваемостью материала жидким электролитом. Применение вариации контраста (использование дейтерированной жидкой основы электролита) позволило качественно оценить эффективность встраивания углеродных добавок в электродное покрытие. Также обнаружено структурирование связующего полимера (ПВДФ): во всех электродных покрытиях наблюдаются клубки с характерным радиусом инерции 32 \AA . Наибольшие относительные изменения из-за добавок наблюдались в системе на основе NMC, что объясняется его меньшей, по сравнению с другими материалами, исходной пористостью. В этом случае наряду с изменением пористости из-за встраивания добавок существенный вклад в рассеяние дают клубки связующего полимера.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках программы сотрудничества ОИЯИ–Республика Казахстан. Авторы благодарят А.И. Иванькова и А.В. Томчука за помощь в проведении эксперимента и обработке экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Napolskiy F., Avdeev M., Yerdautov M. et al. // Energy Technol. 2020. V. 8. P. 2000146.*
2. *Mei W., Chen H., Suna J., Wang Q. // Sustain. Energy Fuels. 2019. V. 3. P. 148.*
3. *Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. // Mater. Today. 2015. V. 18. P. 252.*
4. *Liu X.-M., Huang Z.D., Oh S. et al. // Composites Sci. Tech. 2012. V. 72. P. 121.*
5. *Claye A., Fischer J., Huffman C. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 2845.*
6. *Авдеев М.В., Ердаулетов М.С., Иваньков О.И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон, и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 57.*
7. *Jiao X., Kirianova A.V., Xu X., et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2023., in press.*

8. *Kuklin A.I., Ivankov A.I., Soloviov D.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 994. P. 1.*
9. *Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012020.*
10. *Tomchuk O.V., Volkov D.S., Bulavin L.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 794.*
11. *Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Aksenov V.L. et al. // Fuller. Nanotubes Carbon Nanostr. 2022. V. 30. № 1. P. 171.*
12. *Vizgalov V.A., Nestler T., Trusov L.A. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 1375.*
13. *Vizgalov V.A., Nestler T., Vyalikh A. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. P. 3106.*

Nanoscale Structure of Positive Electrodes for Lithium-Ion Batteries with Graphene-Based Additives according to Small-Angle Neutron Scattering

**M. Yerdauletov^{1, 2, 3}, M. V. Avdeev^{1, 4, *}, A. A. Tomchuk¹, F. S. Napolskiy⁴,
D. M. Djanseitov^{2, 3}, V. A. Krivchenko⁴**

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

²*Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032 Kazakhstan*

³*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010000 Kazakhstan*

⁴*Dubna State University, Dubna, Moscow region, 141980 Russia*

**e-mail: avd@nf.jinr.ru*

The adaptation of neutron scattering methods for studying the microstructure of electrode materials of lithium-ion batteries was continued in order to improve their characteristics with respect to specific energy. Using small-angle scattering of thermal neutrons, the effect of conductive carbon additives (graphene and graphene oxide) on the porous structure of electrodes made from LiFePO₄, Li₄Ti₅O₁₂ and LiNiMnCoO₂ was studied. To separate the scattering by closed and open pores, the electrodes were wetted with a typical liquid electrolyte with a deuterated liquid carrier (dimethyl carbonate), which led to the matching of scattering by open pores. It was established that the electrically conductive carbon additives changed the electrode porosity to varying degrees and affected the wettability of materials both due to different degrees of penetration into the pores of the source material and due to the effect on the initial matrix. A universal effect on the scattering of polymer binder (polyvinylidene fluoride) was also found.

Keywords: small-angle neutron scattering, cathode materials, porosity, lithium-ion energy storage devices.