

И. А. Бобриков, А. М. Балагуров

Исследование Li-ионных аккумуляторов в реальном времени с помощью нейтронной дифракции

Литиевые аккумуляторы (ЛА) прочно вошли в нашу повседневную жизнь, сейчас их можно найти в самых разнообразных устройствах — от мобильного телефона до авиалайнера. Главными достоинствами ЛА являются низкий саморазряд, сравнительно большая емкость и число циклов заряда–разряда. Эксплуатационные особенности ЛА определяются материалами, которые применяются в качестве анода, катода и (в меньшей степени) сепаратора между ними. Одним из эффективных сочетаний анод–катод являются графит и литий-феррофосфат (LFP). LFP имеет большую теоретическую емкость и низкую стоимость производства, безопасен в эксплуатации и стабилен при высоких температурах. Однако плохая электропроводность LFP ограничивает емкость аккумулятора, и актуальной задачей является поиск путей ее увеличения. Недавно появились работы (например, [1]), в которых показано, что катионное допирование LFP такими элементами, как Ti, Zr, V, Nb, W, улучшает ионную проводимость при больших токах. Изучение структурного поведения LFP, допированного ванадием, при заряде и разряде

I. A. Bobrikov, A. M. Balagurov

Real-Time Neutron Diffraction Study of Li-Ion Batteries

Lithium Batteries (LB) have become an inalienable part of our daily lives; they can now be found in a wide variety of devices from mobile phones to airliners. The main advantages of LB are low self-discharge, a relatively large capacity and a comparatively high number of charge-discharge cycles. Operational features of LB are defined by the materials used as the anode, cathode, and (to a lesser extent) the separator between them. One of the most efficient anode-cathode combinations is graphite and lithium ferrophosphate (LFP). LFP has a large theoretical capacity and low production cost; it is safe to operate and stable at high temperatures. However, poor conductivity of LFP limits the capacity of the battery, thus making it a pressing task to find ways of increasing LFP conductivity. Recent works (for example, [1]) have demonstrated that cationic doping of LFP with the elements, such as Ti, Zr, V, Nb, W, improves ionic conductivity at high currents. The study of structural behavior of vanadium-doped LFP in the process of charging and discharging of the battery has been the task stated in the proposal of an experiment at

аккумулятора — такая задача была поставлена в предложении на эксперимент на реакторе ИБР-2, поданном сотрудниками Национального университета Тсинг-Хуа (Синьчжу, Тайвань). Выбор метода дифракции нейтронов для решения этой задачи совершенно оправдан, так как нейтроны в отличие от рентгеновских лучей хорошо чувствуют легкие элементы (в данном случае литий) и обладают высокой проникающей способностью.

Нейтронные дифракционные эксперименты были выполнены с двумя типами LFP-аккумуляторов на установке ФДВР (фурье-дифрактометр высокого разрешения) [2]. В одном из них в качестве катода был использован чистый LiFePO_4 , в другом — LFP с добавкой около 1% V_2O_5 . Роль анода в обоих аккумуляторах выполнял специально приготовленный графит.



Аккумуляторы заряжались или разряжались с помощью гальваностата KIKUSUI PFX2011 со скоростью $0,1 C$, где C — их полная емкость. Дифракционные данные накапливались непрерывно в процессе эксперимента (режим *in situ*) на ФДВР, работающем в режиме высокой интенсивности, со временем накопления одного дифракционного спектра за 10 мин. Режим высокого разрешения использовался для получения прецизионных структурных данных о материалах анода и катода в аккумуляторах, находящихся в стационарном состоянии (режим *ex situ*). Уникальное высокое разрешение ФДВР помогло идентифицировать многочисленные структурные состояния, сменяющие друг друга в процессе заряда–разряда. Например, при 50%-м заряде аккумулятора дифракционная картина содержала пики, соответствующие шести структурным фазам.

Массив дифракционных данных (в 2D-представлении), полученный в режиме *in situ* в ходе трех циклов заряда–разряда (каждый цикл длился около 23 ч), показан на рис. 2. Астрономическое время (в часах) отложено по оси ординат, межплоскостные расстояния (в Å) — по оси абсцисс. Сверху указаны положения

Рис. 1. Li-ионный аккумулятор (его емкость 10 А·ч) с токовыми выводами, через которые происходила его зарядка и разрядка

the IBR-2 reactor submitted by the members of the National Tsin Hua University (Hsinchu, Taiwan). The choice of neutron diffraction method to solve this problem is absolutely justified, as neutrons, unlike X-rays, are sensitive to light elements (in this case, lithium), and have high penetrability.

Neutron diffraction experiments were performed with two types of LFP-batteries at the HRFD (High-Resolution Fourier Diffractometer) facility [2]. In one of them pure LiFePO_4 was used as the cathode, in the other — LFP doped with about 1% of V_2O_5 served the same purpose. In both batteries tailored graphite served as the anode.

The batteries were charged and discharged by a galvanostat KIKUSUI PFX2011 at the rate of $0.1 C$, where C is their full capacity. Diffraction data were accumulated continuously during the experiment (*in situ* mode) at the HRFD operating in high-intensity mode, the accumulation time of one diffraction spectrum was 10 min. High resolution mode was used to obtain precise structural data on the anode and cathode materials of the batteries in a steady state mode (*ex situ*). Unique high resolution of the HRFD helped to identify numerous structural conditions interchanging each other

in the process of charging and discharging. For example, at 50% battery charge the diffraction pattern demonstrated peaks corresponding to six structural phases.

The diffraction data set (in 2D representation) acquired in the *in situ* mode in the process of three charge/discharge cycles (each cycle lasting about 23 hours) is shown in Fig. 2. The vertical axis shows astronomical time (in hours), the horizontal axis demonstrates the interplanar spacing (in Å). At the top, the positions of the diffraction peaks for the three main structural phases of LFP-batteries, the set of which provides their unique characterization, are given.

The most intense lines in the range of 3.2 to 3.7 Å (the so-called “anode window”) are associated with a graphite electrode. In the range of 2.2–3.2 Å (“cathode window”) several intense peaks of $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ phases are observed.

Evolution of the intense lines in the “anode window” is associated with the transitions between the LiC_n phases, which are formed in the transitions of lithium from LiFePO_4 into graphite and vice versa. Primarily, fully discharged state of the battery is characterized by the diffraction peak

дифракционных пиков для трех основных структурных фаз LFP-аккумуляторов, набор которых их однозначно характеризует.

Самые интенсивные линии в диапазоне от 3,2 до 3,7 Å (так называемое «анодное окно») связаны с графитовым электродом. В диапазоне 2,2–3,2 Å («катодное окно») видны несколько интенсивных пиков от фаз $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$.

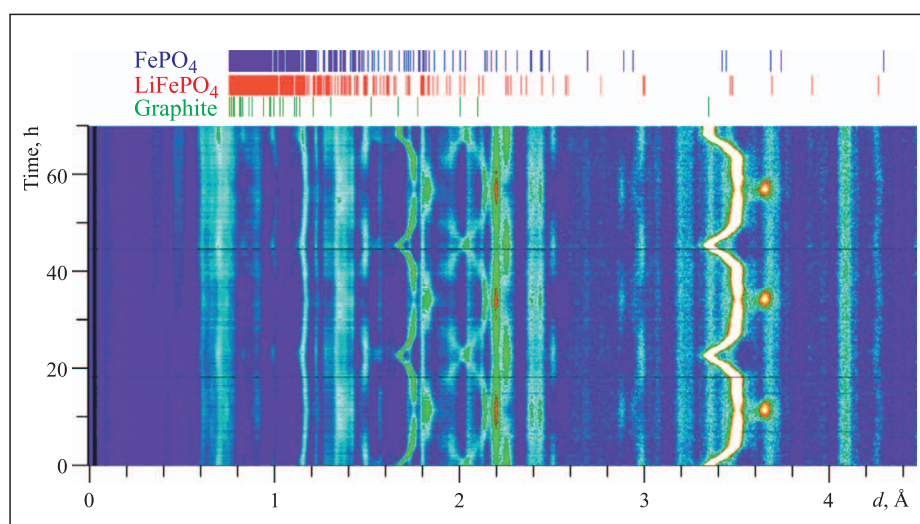
Эволюция интенсивных линий в «анодном окне» связана с переходами между фазами LiC_n , которые образуются при переходах лития из LiFePO_4 в графит и обратно. Начальное, полностью разряженное состояние аккумулятора характеризуется дифракционным пи-

ком от чистого графита с межплоскостным расстоянием $d \approx 3,35$ Å. В полностью заряженном аккумуляторе проявляется фаза LiC_6 (отдельно стоящее пятно при $d \approx 3,7$ Å), соответствующая максимально возможному внедрению лития в графит. Промежуточные фазы LiC_{24} ($d \approx 3,47$ Å) и LiC_{12} ($d \approx 3,52$ Å) хорошо видны в состоянии 50%-го заряда аккумулятора.

Обработка дифракционных данных, показанных на рис.2 и более подробно на рис.3, позволяет проследить за деталями процесса внедрения лития в анод. Видно, в частности, что вначале происходит постепенное накопление Li, фазы LiC_{24} и LiC_{12} существуют некоторое время, затем скачком появляется фаза LiC_6 .

Рис.2. Эволюция дифракционных спектров от LFP-аккумулятора с добавкой ванадия, полученных в ходе трех полных циклов заряда–разряда со скоростью 0,1 C. Вертикальные штрихи сверху указывают позиции дифракционных пиков трех основных структурных фаз в их исходном состоянии

Fig.2. Evolution of the diffraction spectra of a vanadium-doped LFP-battery produced in the course of three complete charge-discharge cycles — at the rate of 0.1 C. Vertical lines at the top indicate the positions of the diffraction peaks of the three main structural phases in their initial state



of pure graphite with an interplanar distance $d \approx 3.35$ Å. A fully charged battery demonstrates a LiC_6 phase (a detached spot at $d \approx 3.7$ Å) corresponding to the maximum possible insertion of lithium into graphite. Intermediate LiC_{24} ($d \approx 3.47$ Å) and LiC_{12} ($d \approx 3.52$ Å) phases are clearly visible at 50% battery charge.

Processing of diffraction data shown in Fig.2 and, in greater detail, in Fig.3, allows tracing the details of the process of lithium insertion into the anode. In particular, it can be observed that at the beginning gradual accumulation of Li occurs; phases LiC_{24} and LiC_{12} are temporary followed by the abruptly emerging LiC_6 phase. Moreover, it can be seen that a part of graphite anode material remains in the initial state. It is illustrated by a non-vanishing light bar at $d \approx 3.35$ Å. In a 3D image of the “anode window” region (Fig.4) it is clearly seen that the processes of emergence of the LiC_6 phase, the occurrence of which features a fully charged state of the battery, are different in the case of pure LFP and LFP doped with vanadium oxide.

One of the targets of this type of experiments is to determine relative content of LiFePO_4 and FePO_4 cathode

phases depending on the battery charge condition. The analysis of the intensities of diffraction reflections allows performing this task with accuracy up to the level of several percent. Thus, for half-charged batteries the content of LiFePO_4 and FePO_4 is 66% and 34% respectively for battery No.1 and 69% and 31% for battery No.2.

Therefore, neutron diffraction experiments with LFP-batteries carried out at the HRFD diffractometer at the IBR-2 pulsed reactor have allowed real-time monitoring of transition processes occurring in their electrodes during charge-discharge cycles. The obtained results allow one to reliably identify emerging structural phases and quantitatively analyze the kinetics of phase transformations in the anode and cathode.

The experiments at the HRFD were conducted in collaboration with Chih-Hao Li, Chih-Wei Hu, Tsan-Yao Chen and Sangaa Deleg. The work was partly supported by RFBR grants (12-02-92200-Mong-a, 12-02-00686-a).

Видно, кроме того, что часть материала графитового анода остается в исходном состоянии. Об этом говорит неисчезающая светлая полоса при $d \approx 3,35 \text{ \AA}$. На 3D-изображении области «анодного окна» (рис. 4) четко видно, что процессы появления LiC_6 -фазы, возникновение которой характеризует полностью заряженное состояние аккумулятора, различаются в случаях чисто LFP и LFP, допированного оксидом ванадия.

Одной из целей подобного типа экспериментов является определение относительного содержания ка-

тодных фаз LiFePO_4 и FePO_4 в зависимости от степени заряда аккумулятора. Анализ интенсивностей дифракционных рефлексов позволяет это сделать с точностью на уровне в несколько процентов. Так, для наполовину заряженных аккумуляторов содержание LiFePO_4 и FePO_4 составляет 66 и 34% для аккумулятора №1 и 69 и 31% для аккумулятора №2 соответственно.

Таким образом, нейтронные дифракционные эксперименты с LFP-аккумуляторами, проведенные на дифрактометре ФДВР импульсного реактора ИБР-2,

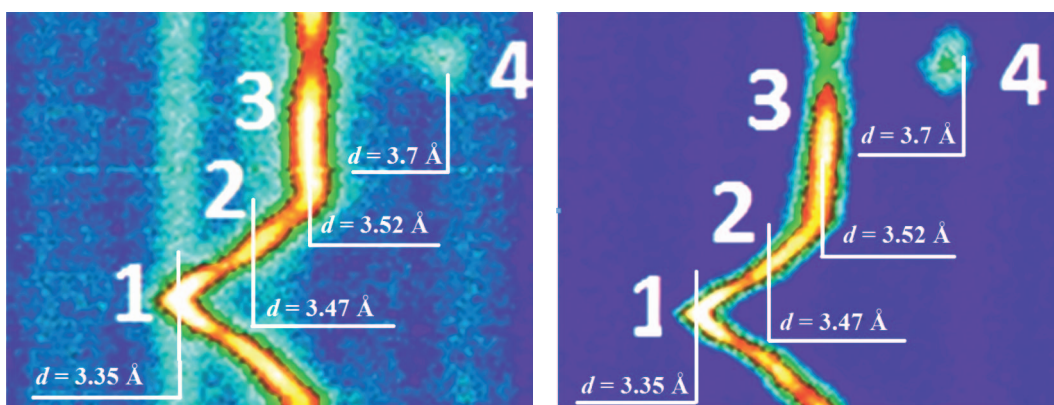


Рис. 3. Область дифракционной 2D-картины в увеличенном масштабе, характеризующая структурные процессы в аноде LFP-аккумулятора. Указаны начальное состояние анода — графит без лития (1, $d \approx 3,35 \text{ \AA}$) и последовательно образующиеся фазы LiC_{24} (2, $d \approx 3,47 \text{ \AA}$), LiC_{12} (3, $d \approx 3,52 \text{ \AA}$) и LiC_6 (4, $d \approx 3,70 \text{ \AA}$) для аккумулятора №1 (слева) и №2 (справа)

Fig. 3. Enlarged 2D diffraction pattern characterizing structural processes in the LFP-battery anode. The initial state of the anode — graphite without lithium (1, $d \approx 3.35 \text{ \AA}$), and sequentially emerging phases LiC_{24} (2, $d \approx 3.47 \text{ \AA}$), LiC_{12} (3, $d \approx 3.52 \text{ \AA}$) and LiC_6 (4, $d \approx 3.70 \text{ \AA}$) for battery No. 1 (left) and No. 2 (right) are specified

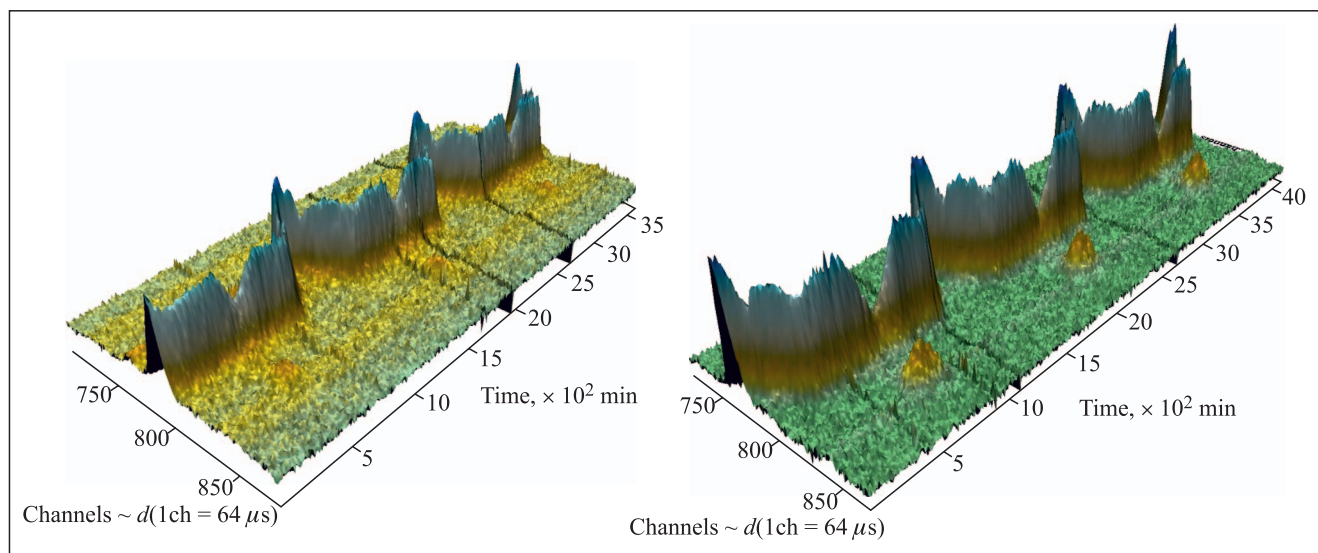


Рис. 4. 3D-визуализация эволюции дифракционного пика от графита в области «анодного окна» для трех циклов заряда-разряда для аккумуляторов №1 (слева) и №2 (справа). Скачкообразное появление фазы LiC_6 особенно хорошо видно для аккумулятора №2, в котором в материал катода добавлен оксид ванадия

Fig. 4. 3D visualization of diffraction peak evolution from graphite in the “anode-window” region for three charge/discharge cycles for battery No. 1 (left) and No. 2 (right). Abrupt emergence of the LiC_6 phase is especially evident for battery No. 2, in which the cathode material is doped with vanadium oxide

позволили в реальном времени проследить за переходными процессами, происходящими в их электродах в ходе циклов заряда–разряда. Полученные результаты позволяют надежно идентифицировать возникающие структурные фазы и количественно проанализировать кинетику фазовых превращений в аноде и катоде.

Эксперименты на ФДВР были выполнены совместно с сотрудниками Центра синхротронных исследований Синьчжу Национального университета Тсинг-Хуа (Тайвань) Чих Хао Ли, Чих Вэй Ху, Цан Яо Чен и сотрудником Института физики и технологии (Улан-Батор, Монголия) Санга Дэлэгом. Работа частично поддерживалась РФФИ (гранты 12-02-92200-Монг-а, 12-02-00686-а).

Список литературы / References

1. *Lee K. T. et al.* // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 435–439.
2. *Balagurov A. M.* // *Neutr. News*. 2005. V. 16. P. 8–12.