

*И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, Н. Ю. Самойлова,
С. В. Сумников, О. Ю. Иваньшина, Р. Н. Васин*

Применение дифракции нейтронов для изучения трансформации структуры и микроструктуры электродных материалов литий-ионных аккумуляторов

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) давно стали неотъемлемой частью большинства современных портативных электрических устройств: они активно внедряются в автотранспорт как основной источник энергии и используются как накопители энергии на электростанциях. Большое количество ученых и инженеров работают над улучшением характеристик ЛИА, основные из которых — энергоемкость, скорость заряда-разряда, безопасность эксплуатации. Работа в этом направлении требует детального понимания всех процессов, происходящих в элементах аккумулятора во время его работы.

Основные характеристики и принципы функционирования современных ЛИА определяются прежде всего параметрами кристаллической структуры и элементным составом материалов электродов — катода и анода, являющихся ключевыми компонентами таких аккумуляторов (рис. 1). Катод обычно представляет собой сложный оксид на основе лития и переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni), а в качестве анода в подавляющем большинстве случаев выступает синтетический графит различных марок с различной микроструктурой, реже используется оксид титаната лития или металлический литий. Все эти материалы имеют

*I. A. Bobrikov, A. M. Balagurov, N. Yu. Samoylova,
S. V. Sumnikov, O. Yu. Ivanshina, R. N. Vasin*

Application of Neutron Diffraction to Study Structural and Microstructural Transformations of Electrode Materials of Lithium-Ion Batteries

Lithium-ion batteries (LIB) have long become an integral component of most modern portable electrical devices; they are actively introduced in automobiles as the major power source and used as energy storage devices for power plants. A large number of scientists and engineers are working to improve LIB characteristics, the main of which are energy storage capacity, charge-discharge rate, and safety of operation. This work requires a thorough understanding of all processes occurring in battery components during operation.

The main characteristics and principles of operation of modern lithium-ion batteries are primarily determined by the parameters of the crystal structure and elemental composition of materials of electrodes (cathode and anode), which are the key components of such batteries (Fig. 1). The cathode is usually a complex oxide based on lithium and transition metals (Mn, Fe, Co, Ni), while the anode in the vast majority of cases is synthetic graphite of various grades with different microstructures (lithium titanate oxide or lithium metal is more rarely used). All these

кристаллическую структуру, которая исследуется с помощью дифракции коротковолновых излучений — рентгеновского, синхротронного или нейтронного. При этом благодаря высокой проникающей способности и тому, что сечение рассеяния нейтронов случайным образом зависит от номера элемента, дифракция нейтронов проявила себя как уникальный метод исследования электродных материалов. Особенности сечения рассеяния нейтронов на химических элементах позволяют успешно проводить изучение структур, содержащих легкие элементы (например, Li, O), и различать положение в структуре элементов с близкими атомными номерами (например, Mn, Fe, Co, Ni). Их высокая проникающая способность обеспечивает возможность исследовать структурные и микрострук-

турные трансформации электродов непосредственно в реальном устройстве и в реальном времени его эксплуатации (рис. 2).

Наша научная группа одной из первых провела эксперименты по исследованию методом дифракции нейтронов функционирования электродов ЛИА в реальном времени. Первые дифракционные эксперименты были проведены на одном из нейтронных дифрактометров на импульсном реакторе ИБР-2 в 2012 г., предварительные результаты были опубликованы в «Новостях ОИЯИ» в 2013 г., а в 2014 г. опубликованы первые полноформатные научные работы [1, 2]. С того времени нам удалось охватить в своих исследованиях все основные типы структур используемых в ЛИА катодных и анодных материалов, заинтересовать в сотрудни-

Рис. 1. *a*) Иллюстрация работы литий-ионного аккумулятора. Показан процесс заряда — переход лития из анода (литированного графита или металлического лития) через сепаратор (органический электролит) в катод (обычно LiCoO_2 , LiFePO_4 и другие материалы). В качестве токосъемников обычно используются медь и алюминий. *b*) Электрохимическая ячейка (1) во время эксперимента на дифрактометре ФДВР, 2 — коллиматор нейтронов, 3 — входные окна детекторов нейтронов. Падающие и рассеянные нейтроны показаны стрелками. Рис. 1–3 взяты из [6]

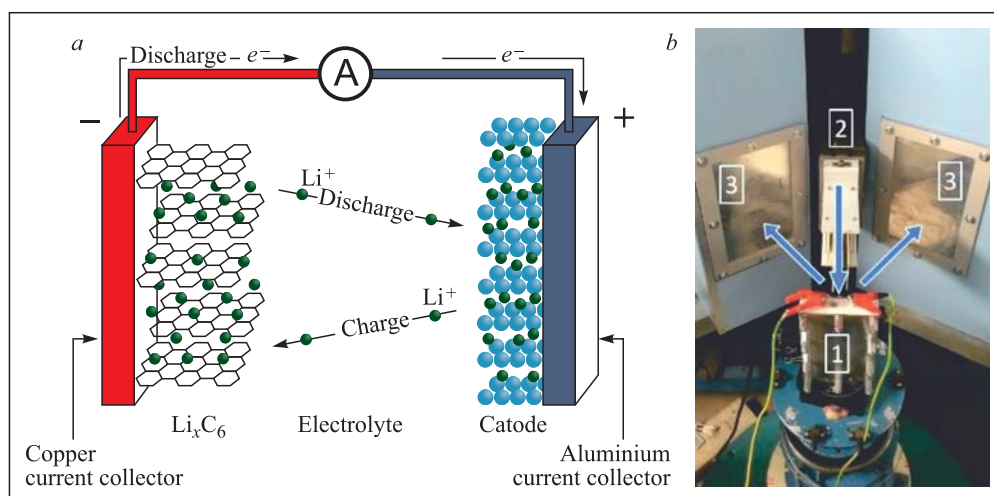


Fig. 1. *a*) Illustration of the operation of Li-ion batteries. The charging process is shown — transition of lithium from the anode (lithium graphite or metallic lithium) through a separator (organic electrolyte) to the cathode (usually LiCoO_2 , LiFePO_4 and other materials). Copper and aluminium are usually used as current collectors. *b*) Electrochemical cell (1) during the experiment at the HRFD diffractometer, (2) neutron collimator, (3) entrance windows of neutron detectors. Incident and scattered neutrons are shown by arrows. Figures 1–3 are taken from [6]

materials have a crystal structure, which is studied using short-wave (X-ray, synchrotron or neutron) diffraction methods, among which neutron diffraction has proved to be a unique technique for studying electrode materials due to its high penetration power and the fact that the neutron scattering cross section randomly depends on the element's atomic number. The specific features of the neutron scattering cross section for chemical elements make it possible to successfully study structures containing light elements (e.g., Li, O), and distinguish the position of elements with

close atomic numbers (e.g., Mn, Fe, Co, Ni). The high penetration power of neutrons allows studying structural and microstructural transformations of electrodes directly in a real device and in real time during its operation (Fig. 2).

Our research group was one of the first to conduct neutron diffraction experiments to study the operation of LIB electrodes in real time. The first diffraction experiments were carried out on one of the neutron diffractometers of the IBR-2 pulsed reactor in 2012; preliminary results were reported in “JINR News” in 2013 and in 2014; first full-

честве большое количество научных групп в России, а также за рубежом (МГУ, СарГУ, ИХТТМ СО РАН, ИЦ «Сколково», Национальный университет Цинь Хуа (Тайвань)), синтезирующих новые электродные материалы. В результате выполненных исследований была детально изучена трансформация кристаллической структуры и микроструктуры оливиноподобных катодных материалов в процессе их электрохимического циклирования, определена причина положительного влияния на емкость таких катодов сверхмалых добавок

ванадия [1]; изучена последовательность структурных переходов в анодном материале между литированными фазами графита в процессе интеркаляции-деинтеркаляции лития [1, 3, 4]; исследована фазовая стабильность ряда слоистых катодных материалов, выполнено численное моделирование структурных процессов [5]; объяснено anomalous поведение структуры таких электродов в процессе циклирования [4].

В одной из последних наших работ по теме исследования электродов в реальном времени было продол-

Рис. 2. В процессе заряда-разряда электрохимической ячейки (или аккумулятора) происходят изменения в кристаллической структуре электродов, которые, в свою очередь, приводят к изменению положения и интенсивности дифракционных пиков. Сверху показан пример дифрактограммы, основной вклад в которую вносят катодный материал (NCA) и литиевый анод. PE — сепаратор, NB — нитрид бора. Ниже показана 2D-эволюция такой дифрактограммы в процессе заряда-разряда. Значения напряжения и тока в процессе заряда-разряда показаны на графике справа

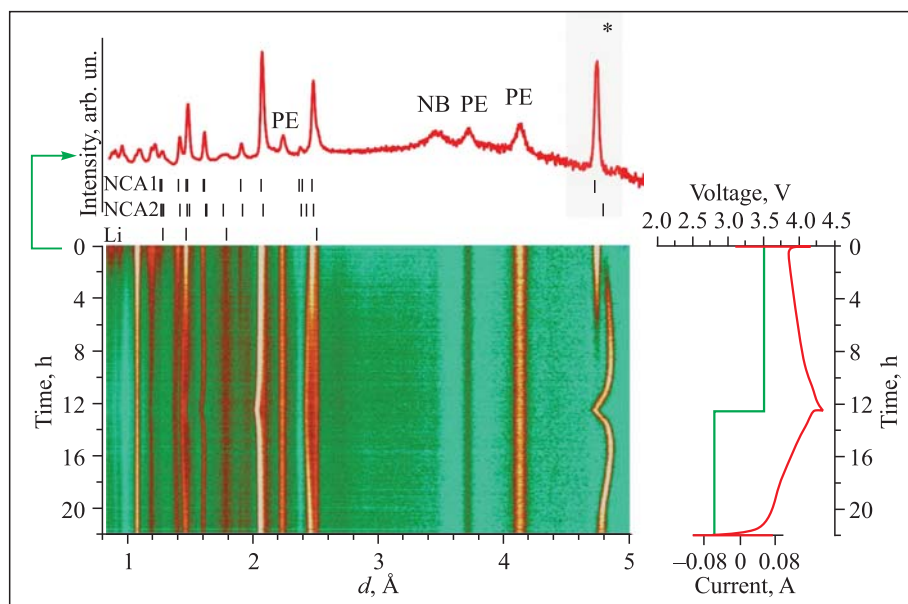


Fig. 2. During charge-discharge of the electrochemical cell (or battery), the crystal structure of the electrodes undergoes changes, which, in turn, lead to a change in the position and intensity of the diffraction peaks. Top: example of a diffraction pattern with the main contribution by cathode material (NCA) and lithium anode. PE — separator, NB — boron nitride. Bottom: 2D evolution of this diffraction pattern during charge-discharge. The voltage and current values during charge-discharge are shown in the graph on the right

length scientific papers were published [1, 2]. Since then, in our investigations we have managed to cover all the main types of structures used in LIB cathode and anode materials, and to establish cooperation with a large number of scientific groups in Russia and abroad that are engaged in the synthesis of new electrode materials (Moscow State University, Saratov State University, the Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, the Skolkovo Innovation Center, the National Tsing Hua University). Based on the results of the performed investigations, we have studied in detail the transformation of the crystal structure and microstructure of olivine-like cathode ma-

terials during their electrochemical cycling, and identified the cause of the positive effect of addition of ultra-small amounts of vanadium on the capacity of these cathodes [1]; the sequence of structural transitions in the anode material between the lithiated phases of graphite in the process of intercalation–deintercalation of lithium was studied [1, 3, 4]; the phase stability of a number of layered cathode materials was investigated, the numerical simulation of a number of structural processes was performed [5], and the anomalous behavior of the structure of these electrodes during cycling was explained [4].

In one of our recent research studies aimed at investigating electrodes in real time, we continued to in-

жено изучение фазовой стабильности катодного материала $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ в процессе заряда-разряда с акцентом на исследование поведения структуры катода в первом формовочном цикле [6]. Для этого потребовалось дополнительно разработать специальные электрохимические ячейки и даже создать небольшую лабораторию для самостоятельного изготовления электродов ЛИА. В результате исследования, впервые с помощью нейтронов, было зафиксировано двухфазное структурное состояние, возникающее при первом цикле заряда слоистого катодного материала, исчезающее при дальнейшем его разряде и больше не проявляющееся в последующих циклах. Благодаря особенно-

стям проведенного эксперимента, который заключался в исследовании серии электродов с разной степенью прокатки, появление двухфазного состояния удалось объяснить. Оказалось, что причина фазового расслоения лежит в морфологии частиц катодного материала, получаемого методом соосаждения, представляющих собой фрамбонды (вторичные частицы в форме шара, размеры $\sim 5\text{--}10$ мкм), состоящие, в свою очередь, из множества кристаллитов (первичные частицы, размеры $\sim 0.2\text{--}0.5$ мкм). Такая микроструктура и низкая ионная проводимость катодного материала приводят к поэтапной активизации первичных частиц катода, что и проявляет себя на дифрактограмме как сосуще-

Рис. 3. Иллюстрация процесса структурного фазового расслоения, наблюдаемого в слоистом катоде $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) при первом заряде. Слева направо: электронно-микроскопическая фотография частицы катода; схематичное изображение такой частицы в процессе первого заряда, где NCA1 и NCA2 — неактивированная и активированная структурные фазы; их проявление на эволюции нейтронного дифракционного пика от катодного материала

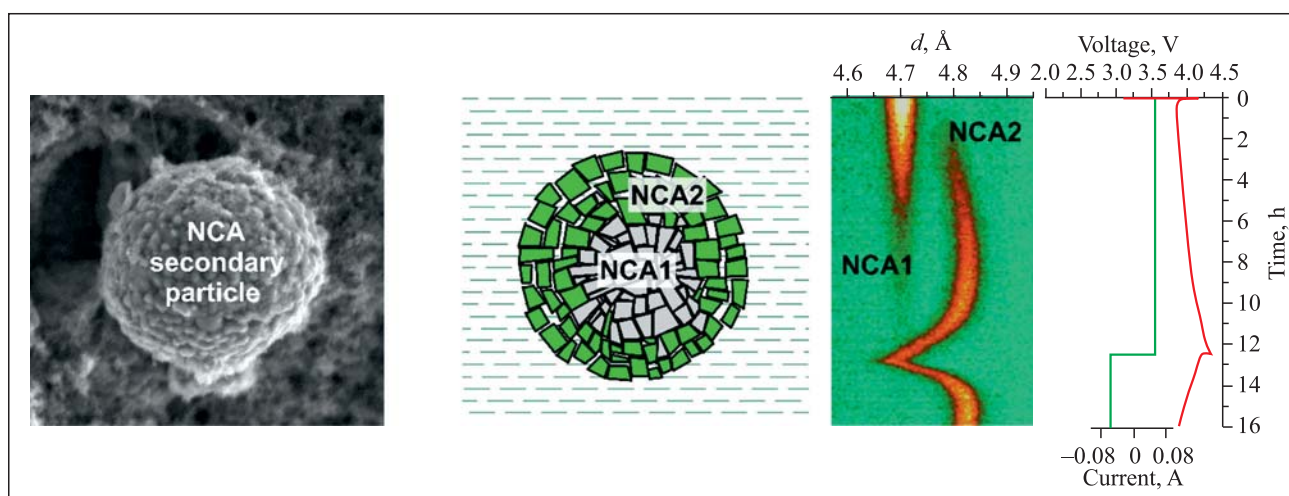


Fig. 3. Illustration of the structural phase separation process observed in the layered cathode $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) during the first charge. From left to right: SEM image of a cathode particle; schematic representation of this particle during the first charge, where NCA1 and NCA2 are non-activated and activated structural phases; their manifestation in the evolution of the neutron diffraction peak from the cathode material

investigate the phase stability of the cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ during charge-discharge with a focus on the behavior of the cathode structure in the first cycle [6]. For these purposes we designed specialized electrochemical cells and organized a special laboratory for local production of LIB electrodes for research. As a result of the study, for the first time using neutrons, a two-phase structural state was recorded that occurs during the first charge cycle of a layered cathode material and disappears when it is further discharged, and no longer appears in subsequent cycles. We managed to explain this effect due to the fact that the study was performed with a series of electrodes rolled with different degrees of compaction. It turned out that the cause of the phase separation is de-

termined by the morphology of particles of the cathode material obtained by co-precipitation — sphere-like fimbroids (secondary particles, sizes $\sim 5\text{--}10$ μm) composed of crystallites (primary particles, sizes $\sim 0.2\text{--}0.5$ μm). Such kind of microstructure and low ionic conductivity of the cathode material lead to gradual activation of the cathode primary particles, which manifests itself in the diffraction pattern as the coexistence of two structural phases (Fig. 3). A high compaction degree of the electrodes (more than 25% of the initial thickness) results in partial destruction of fimbroids, thus reducing the effect of phase separation.

Summing up, it should be said that the performed work allowed us not only to obtain a number of important scientific results, but also to demonstrate the exceptional

ствование двух структурных фаз (рис. 3). Сильная прокатка электродов (более 25% от начальной толщины) приводит к частичному разрушению фрамбонидов и уменьшает эффект фазового расслоения.

В заключение следует сказать, что проведенная работа не только позволила получить ряд важных научных результатов, но и показала исключительные возможности метода дифракции нейтронов для исследования в реальном времени структурных и микроструктурных процессов в таких сложных многокомпонентных объектах, как современные электрохимические источники тока. Успех дифракционных исследований стимулировал интерес к изучению процессов в ЛИА с помощью других методик, развитых в ЛНФ на реакторе ИБР-2, а именно рефлектометрии и малоуглового рассеяния нейтронов.

Список литературы

1. Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Chih-Wei Hu, Chih-Hao Lee, Deleg S., Balagurov D.A. Structural Evolution in LiFePO₄-Based Battery Materials: In-Situ and Ex-Situ Time-of-Flight Neutron Diffraction Study // *J. Power Sources*. 2014. V. 258. P. 356–364.

2. Балагуров А.М., Бобриков И.А., Самойлова Н.Ю., Дрожжин О.А., Антипов Е.В. Применение рассеяния нейтронов для анализа процессов в Li-источниках электрического тока // *Успехи химии*. 2014. Т. 83, № 12. С. 1120–1134.

3. Бобриков И.А., Самойлова Н.Ю., Балагуров Д.А., Иваньшина О.Ю., Дрожжин О.А., Балагуров А.М. Анализ структурных трансформаций в литий-ионном аккумуляторе с помощью дифракции нейтронов // *Электрохимия*. 2017. Т. 53, № 2. С. 198–207.

4. Bobrikov I.A., Samoylova N. Yu., Sumnikov S. V., Ivanshina O. Yu., Vasin R. N., Beskrovnyi A. I., Balagurov A. M. In-Situ Time-of-Fight Neutron Diffraction Study of the Structure Evolution of Electrode Materials in Commercial Battery with LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathode // *J. Power Sources*. 2017. V. 372. P. 74–81.

5. Eremin R.A., Zolotarev P.N., Ivanshina O. Yu., Bobrikov I.A. Li(Ni,Co,Al)O₂ Cathode Delithiation: A Combination of Topological Analysis, Density Functional Theory, Neutron Diffraction, and Machine Learning Techniques // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121, No. 51. P. 28293–28305.

6. Bobrikov I.A., Samoylova N. Yu., Ivanshina O. Yu., Sumnikov S. V., Vasin R. N., Korneeva E. A., Balagurov A. M. Abnormal Phase-Separated State of Li_xNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ in the First Charge: Effect of Electrode Compaction // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 265. P. 726.

capabilities of the neutron diffraction method for real-time investigation of structural and microstructural processes in such complex multicomponent objects as modern electrochemical current sources. The success of diffraction studies stimulated further interest in studying processes in lithium-ion batteries at IBR-2 of FLNP using other neutron scattering techniques, including reflectometry and small-angle scattering.

References

1. Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Chih-Wei Hu, Chih-Hao Lee, Deleg S., Balagurov D.A. Structural Evolution in LiFePO₄-Based Battery Materials: In-Situ and Ex-Situ Time-of-Flight Neutron Diffraction Study // *J. Power Sources*. 2014. V. 258. P. 356–364.

2. Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Samoylova N. Yu., Drozhzhin O.A., Antipov E.V. Neutron Scattering for Analysis of Processes in Lithium-Ion Batteries // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83, No. 12. P. 1120–1134.

3. Bobrikov I.A., Samoylova N. Yu., Balagurov D.A., Ivanshina O. Yu., Drozhzhin O.A., Balagurov A. M. Neutron Diffraction

Analysis of Structural Transformations in Lithium-Ion Batteries // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53, No. 2. P. 178–186.

4. Bobrikov I.A., Samoylova N. Yu., Sumnikov S. V., Ivanshina O. Yu., Vasin R. N., Beskrovnyi A. I., Balagurov A. M. In-Situ Time-of-Fight Neutron Diffraction Study of the Structure Evolution of Electrode Materials in Commercial Battery with LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathode // *J. Power Sources*. 2017. V. 372. P. 74–81.

5. Eremin R.A., Zolotarev P.N., Ivanshina O. Yu., Bobrikov I.A. Li(Ni,Co,Al)O₂ Cathode Delithiation: A Combination of Topological Analysis, Density Functional Theory, Neutron Diffraction, and Machine Learning Techniques // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121, No. 51. P. 28293–28305.

6. Bobrikov I.A., Samoylova N. Yu., Ivanshina O. Yu., Sumnikov S. V., Vasin R. N., Korneeva E. A., Balagurov A. M. Abnormal Phase-Separated State of Li_xNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ in the First Charge: Effect of Electrode Compaction // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 265. P. 726.