

УДК 53.08

## ОБ УСИЛЕНИИ ЭФФЕКТА АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОД–ЖИДКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО ЗЕРКАЛЬНОМУ ОТРАЖЕНИЮ В РЕФЛЕКТОМЕТРИИ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

© 2018 г. В. И. Петренко<sup>1,2,\*</sup>, Е. Н. Косячкин<sup>1,2</sup>, Л. А. Булавин<sup>2</sup>, М. В. Авдеев<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного

института ядерных исследований, 141980 Дубна, Московской области, Россия

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01033 Киев, Украина

<sup>3</sup>Государственный университет “Дубна”, 141982 Дубна, Московская область, Россия

\*E-mail: vip@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 17. 01. 2018 г.

Рассмотрены возможности оптимизации структуры подложка/электрод/электролит для максимального изменения кривых зеркального отражения в экспериментах по нейтронной рефлектометрии на электрохимической границе раздела между металлическим электродом и жидким электролитом, содержащим ионы  $Li^+$ , в процессе функционирования. Выбраны и проанализированы характерные соотношения между плотностями длин рассеяния компонентов, для которых кривые отражения наиболее полно передают информацию о структуре переходного слоя твердого электролита, формирующегося на поверхности электрода в ходе зарядки–разрядки.

**Ключевые слова:** нейтронная рефлектометрия, электрохимические границы раздела, литий-ионные накопители энергии, переходный слой твердого электролита.

DOI: 10.7868/S020735281807003X

### ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные характеристики современных электрохимических накопителей энергии в значительной степени определяются процессами на границах раздела, на которых происходит разделение заряда, вызывающими изменение структуры, состава и химии электродов. Так, литиевые батареи с жидкими электролитами в процессе функционирования характеризуются возникновением на поверхности электродов специфического переходного слоя твердого электролита (SEI – Solid Electrolyte Interphase) [1]. Слой формируется в результате осаждения на электрод продуктов разложения молекул электролита, которые образуются при взаимодействии электролита с литием в процессах зарядки–разрядки. Его состав и структура сильно влияют на эффективность и срок службы электродов. В связи с этим разработка электродов для нового поколения электрохимических аккумуляторов высокой емкости на основе литийсодержащих электролитов требует более глубокого понимания этих процессов.

В настоящее время вызывают большой интерес методы, которые позволяют изучать внутренние

границы раздела электрод–электролит в условиях их функционирования [2]. Нейтронная рефлектометрия – один из таких методов. Благодаря высокой проникающей способности тепловых нейтронов в вещество с помощью нейтронной рефлектометрии можно получить информацию о структурных изменениях скрытых границ раздела. Еще одной важной особенностью метода является возможность изменять на основе изотопного замещения (чаще всего водорода дейтерием) рассеивающий контраст между компонентами границы раздела (включая подложку электрода, электрод и электролит) для лучшего разрешения приповерхностных слоев, которые и представляют сегодня значительный интерес.

Отличие от нейтронной дифракции на электрохимических ячейках [3], направленной на изучение кристаллической структуры электродов в объеме, с помощью нейтронной рефлектометрии исследуют приповерхностную окрестность электрода как со стороны электрода, так и со стороны электролита. В эксперименте [2, 4–10] плоский нейтронный пучок (как правило, в горизонтальной геометрии) проходит через монокристаллическую кремниевую подложку (толщина  $\sim 1$  см), на которую нанесен твердотельный

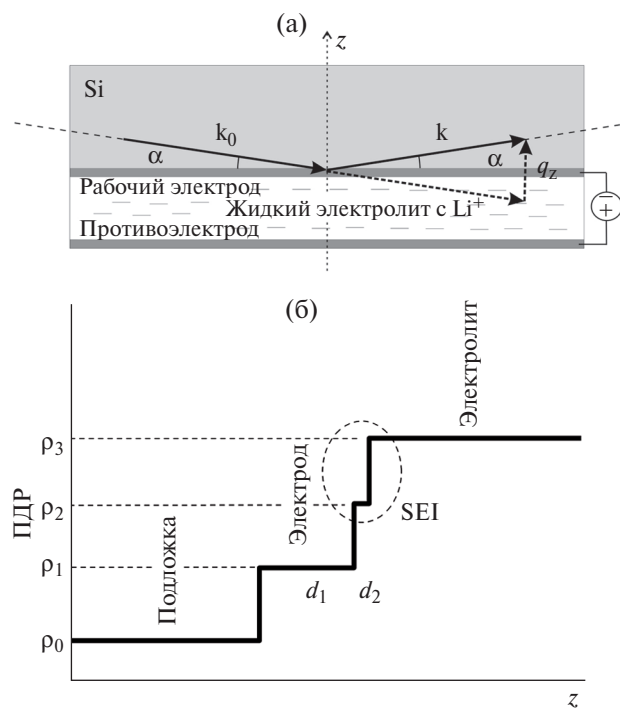
тонкопленочный электрод (толщина менее 100 нм), находящийся в контакте с жидким электролитом, и отражается от плоской границы раздела. Отражательная способность (квадрат модуля коэффициента зеркального отражения) измеряется как функция проекции вектора рассеяния на ось  $Z$ , перпендикулярную границе раздела сред, и используется для получения профиля плотности длины рассеяния (ПДР) вдоль оси  $Z$ . Задача эксперимента заключается в обнаружении и анализе временных изменений профиля ПДР в процессе контролируемой зарядки электрохимической системы при замкнутой электрической цепи. В частности, переходный слой твердого электролита на начальном этапе своего формирования (характерная толщина 4–8 нм, ПДР на 10–20% меньше ПДР электролита) вызывает небольшие (на пределе разрешения нейтронных рефлектометров) изменения начальной модуляции кривых отражения [11, 12]. В связи с этим возникает проблема усиления эффекта таких изменений в эксперименте по нейтронной рефлектометрии, решение которой позволило бы повысить эффективность анализа эволюции электрохимических границ раздела сред для литий-ионных накопителей энергии в режиме реального времени.

В настоящей работе исследованы возможности оптимизации структуры подложка/ электрод/ электролит для максимального изменения кривых зеркального отражения в экспериментах по нейтронной рефлектометрии на электрохимической границе раздела сред между металлическим электродом и жидким электролитом, содержащим ионы  $Li^+$ , путем варьирования компонентов и толщин слоев. Выбраны и на основе моделирования проанализированы характерные соотношения между ПДР компонентов, для которых кривые отражения наиболее полным образом передают информацию о структуре переходного слоя твердого электролита, формирующегося на поверхности электрода в ходе зарядки. Материалы электрода ограничены металлами, что позволяет в реальных экспериментах отделить эффект образования поверхностного слоя от интеркаляции лития в электрод, которая также влияет на кривую отражения и значительно усложняет интерпретацию экспериментальных данных. Таким образом, рассматривается только окрестность поверхности электрода со стороны электролита. Оптимизация проведена с учетом технологических возможностей напыления слоев электрода на подложку.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Принципиальная схема эксперимента по зеркальному отражению тепловых нейтронов на границе раздела твердый электрод–жидкий электролит изображена на рис. 1а. Плоский пучок нейтронов направляется на границу раздела через массивный монокристаллический блок кремния, в который он проникает через достаточно широкий торец (толщина 1.5 см), проходит до исследуемой

границы раздела, отражается и выходит через противоположный торец кристалла. Вследствие практически перпендикулярного падения на торцы кристалла нейтроны от них не отражаются. При этом полное поглощение (падающий пучок плюс отраженный) при проходе через кристалл кремния не превышает 20%. Поверхность кремния покрыта металлической пленкой (рабочий электрод), к которой подведен контакт, замыкающийся через внешнюю цепь на противоположный электрод (находится сверху над подложкой на достаточном расстоянии вне зоны чувствительности нейтронного пучка). Жидкий электролит заполняет герметичный объем между двумя электродами. В процессе зарядки на поверхности металла образуется небольшой (на начальном этапе) переходный слой твердого электролита. Модельный профиль ПДР, соответствующий экспериментальной схеме, представлен на рис. 1б. Одна из задач эксперимента – определение по кривой зеркального отражения  $R(q_z)$  толщины и ПДР нового дополнительного слоя. Чувствительность кривой к появлению такого слоя сложным образом зависит от абсолютных значений и разностей ПДР слоев исходной системы. В общем случае набор ПДР компонентов



**Рис. 1.** Схема эксперимента по зеркальному отражению тепловых нейтронов на границе раздела электрод–электролит с замкнутой цепью (а) и соответствующий профиль ПДР (б). Кругом выделен переходный слой твердого электролита (SEI), который необходимо обнаружить и получить его параметры ( $d_2, \rho_2$ ).  $d_1$  – толщина электрода.

для максимального изменения кривой  $R(q_z)$  при появлении нового слоя должен максимизировать функционал:

$$F = \frac{\int dq_z [R_2(q_z, \rho_0, \rho_1, \rho_2, \rho_{el}, d_1, d_2) - R_1(q_z, \rho_0, \rho_1, \rho_{el}, d_1)]^2}{\int dq_z R_1^2(q_z, \rho_0, \rho_1, \rho_{el}, d_1)}, \quad (1)$$

где  $R_1, R_2$  – отражательные способности  $R(q_z)$  в случае одного и двух слоев на подложке (первый слой – металлический электрод, второй – дополнительный адсорбционный слой, образующийся на электроде в процессе функционирования электрохимической ячейки);  $\rho_0, \rho_1, \rho_2, \rho_{el}$  – ПДР подложки, первого слоя (металлический электрод), второго слоя (адсорбционный слой) и электролита соответственно;  $d_1, d_2$  – толщины первого и второго слоев соответственно. Функционал  $F$  в (1) фактически означает относительное интегральное (по некоторому экспериментальному интервалу  $q_{zmin} - q_{zmax}$ ) изменение кривой отражения при появлении дополнительного слоя с параметрами  $\rho_2, d_2$ , которые нужно определить из экспериментальной кривой  $R(q_z) = R_2(q_z)$ . Выражение (1) подразумевает резкие переходы между слоями в профиле ПДР (как на рис. 16) и не учитывает возможные “шероховатости” слоев, т.е. более плавные переходы от одного слоя к другому. Похожим “паразитным” явлением будет и формирование оксидных слоев – как на подложке (до напыления электрода), так и на электроде. Такие слои относительно тонкие, но, тем не менее, они будут вносить свой вклад в рассеяние и слегка изменять кривую отражения.

Настоящее рассмотрение проблемы необходимо для описания общей картины при формировании дополнительного тонкого слоя и определения условий, при которых данный эффект может быть обнаружен. Введение межслойных шероховатостей и оксидных слоев приводит к усложнению данного решения, однако принципиально не меняет (при умеренных толщинах дополнительных переходных слоев) общей картины.

Полная оптимизация функционала  $F$  при варьировании свободных параметров  $\rho_0, \rho_1, \rho_{el}, d_1$  – сложная задача. Однако из общих соображений можно выделить “особые точки” в фазовом пространстве  $\{\rho_0, \rho_1, \rho_2, \rho_{el}, d_1, d_2\}$ , в которых ожидаются экстремумы или другие особые точки  $F$ . Такие точки определяются условиями парных или тройного равенств ПДР компонентов:  $\rho_0 \neq \rho_1 = \rho_{el}$ ,  $\rho_0 = \rho_1 \neq \rho_{el}$ ,  $\rho_0 = \rho_1 = \rho_{el}$ . Существуют и другие особые точки для  $F$ , как будет показано далее при численном анализе. Наличие экстремума с экспериментальной точки зрения означает, что кривые отражения монотонным образом меняются в окрестности данной точки фазового пространства при варьировании параметров

дополнительного слоя  $\rho_2, d_2$ , и различие между ними определяется плавным сдвигом модулирующей по частоте или амплитуде осциллирующей  $R(q_z)$ .

На практике существуют естественные ограничения на ПДР компонентов. В частности, ПДР подложки может быть зафиксирована, так как кристаллический кремний является, по сути, единственным материалом, который может быть использован в конфигурации, представленной на рис. 1а, т.е.  $\rho_0 = 2.074 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Также ограничен диапазон варьирования ПДР жидких органических электролитов: изотопное замещение H/D дает в итоге характерный интервал для  $\rho_{el}$ , который составляет  $(0-6) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . При равных условиях предпочтение следует отдавать электролиту с большим содержанием изотопа D из-за более низкого некогерентного фона. Наконец, относительно ПДР электрода  $\rho_1$  можно указать дискретный и ограниченный набор значений, соответствующий наиболее распространенным или удобным (с практической точки зрения) материалам. Этот набор был ограничен тремя металлами исходя из доступности и стоимости изготовления тонкопленочного электрода на подложке: медью ( $\rho_1 = 6.524 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ), никелем ( $\rho_1 = 9.408 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) и титаном ( $\rho_1 = -1.925 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). Также были рассмотрены возможные гетероструктуры на их основе. На практике при использовании металлических пленок неизбежно их окисление, что подразумевает появление новых небольших оксидных слоев в профиле ПДР (рис. 16). Такое усложнение профиля сравнимо с проблемой шероховатости и также не рассматривается в работе, которая сконцентрирована на анализе принципиальных соотношений между параметрами системы для поиска максимального эффекта образования дополнительного слоя.

Рассмотрим последовательно характерные случаи, соответствующие ситуации, когда небольшие изменения параметров дополнительного переходного слоя твердого электролита приводят к плавным изменениям кривых отражения. Анализ проводится на основе сравнения модельных кривых отражения (программа Parrat32). Кривые рассчитывали в типичном для нейтронных рефлектометров диапазоне  $q_z = 0.05-2.5 \text{ нм}^{-1}$  с равномерным разрешением  $\Delta q_z/q_z = 0.05$ . Фоновое значение отражательной способности  $10^{-5}$ . Характерные диапазоны изменения параметров переходного слоя твердого электролита на начальном этапе взяты из

предыдущих экспериментов по нейтронной рефлектометрии [10–12]: толщина 0–8 нм, ПДР ниже ПДР электролита на 0–20% при условии положительной ПДР последнего.

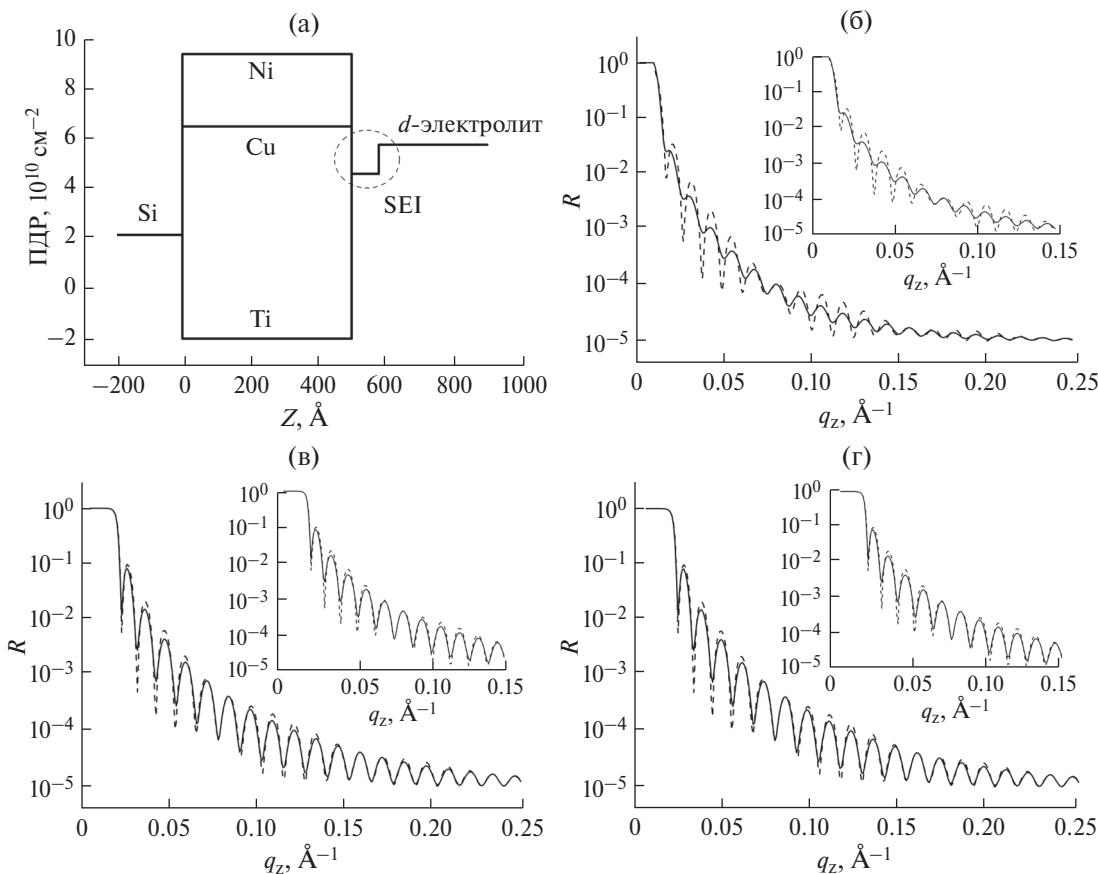
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Однородный электродный слой.** В этом случае для обеспечения высокого контраста между электролитом и кристаллической кремниевой подложкой выгодно использовать полностью дейтерированный электролит. Один слой металлического электрода будет проявляться в  $R(q_z)$  в виде характерных осцилляций с частотой, обратно пропорциональной толщине слоя. Для более надежного определения сдвига частоты и амплитуды вследствие образования нового слоя в эксперименте следует “захватить” как можно больше осцилляций. Исходя из разрешения нейтронных рефлектометров, разумная верхняя граница по толщине слоя составляет ~50 нм.

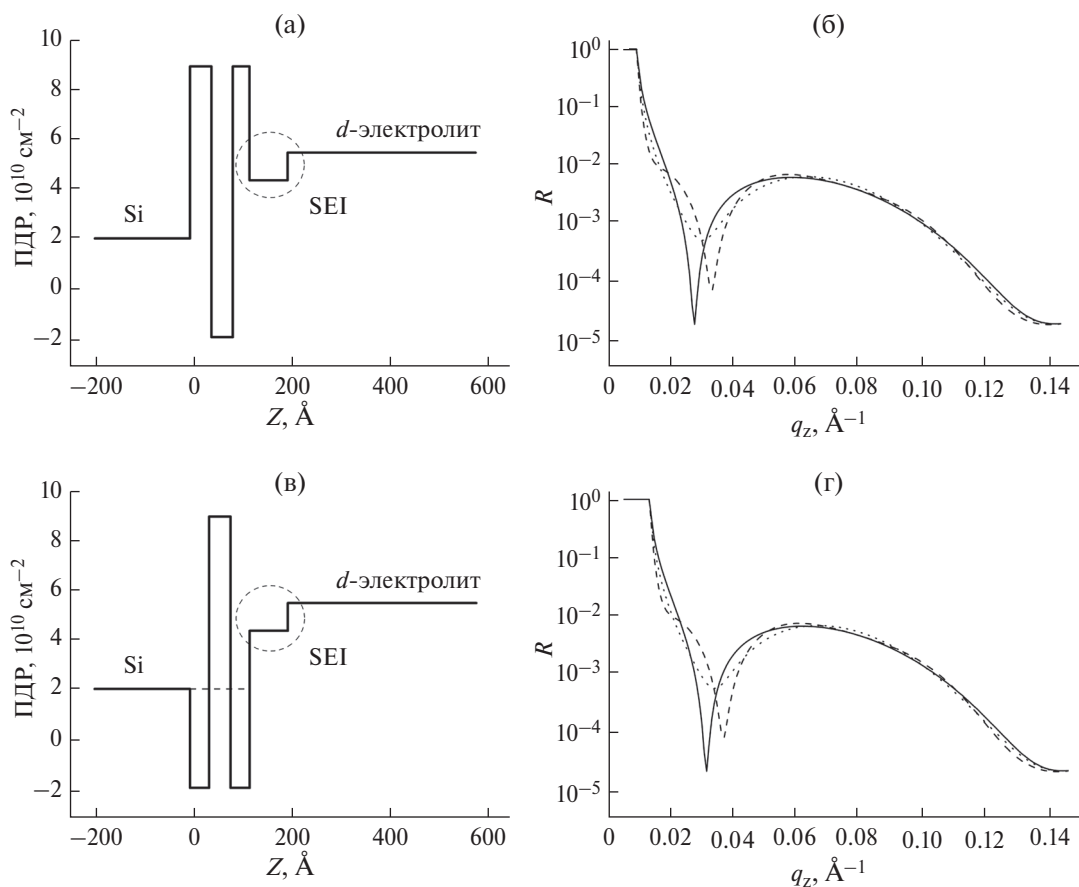
Типичные профили ПДР электрода, состоящего из разных металлов, показаны на рис. 2а. Видно, что

для электродного слоя существует широкий диапазон возможного изменения ПДР относительно ПДР электролита. Расчеты показывают (рис. 2б–г), что самые сильные отклонения от исходной кривой при появлении нового слоя наблюдаются в случае медного электрода, т.е. в ситуации, близкой к условию  $\rho_1 = \rho_{el}$ . Следует отметить, что рассмотренные металлы часто используют при создании различного рода тонкопленочных гетероструктур, однако часто для их напыления требуется наличие так называемого адгезионного слоя. Например, при напылении меди или никеля на кремний необходимо первоначально напылить тонкий (толщиной ~5 нм) слой металла (Ti, Cr) с большей адгезией к кремнию. Наличие такого слоя также будет приводить к дополнительному сглаживанию кривой отражения, как и в случае эффекта шероховатости или оксидного слоя.

**Сильно неоднородный электродный слой.** Электродная пленка может быть организована более сложным образом посредством комбинирования слоев различных металлов. На рис. 3а рассмотрена структура NiMo/Ti/NiMo, представляющая собой



**Рис. 2.** Профили ПДР в случае однородного электродного слоя из различных металлов (а) и соответствующие расчетные кривые отражения для электродного слоя из меди (б), никеля (в) и титана (г). Сплошные линии – начальное состояние; пунктир – эволюция кривых отражения при возникновении дополнительного переходного слоя на электроде с параметрами:  $\rho_2 = 0.8\rho_{el}$ ,  $d_2 = 8$  нм.



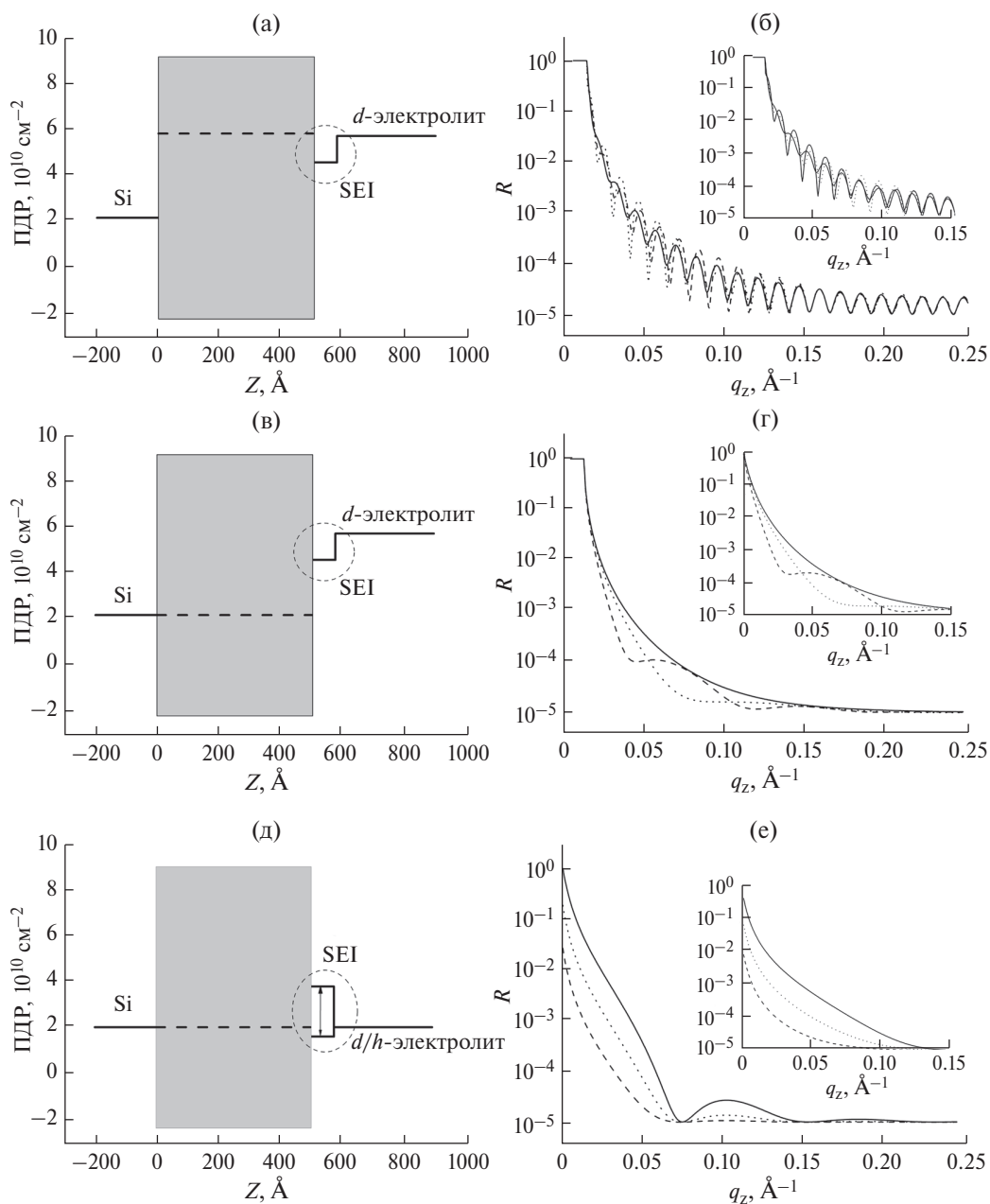
**Рис. 3.** Профили ПДР (а, в) и соответствующие расчетные кривые отражения (б, г) в случае сильно неоднородного электродного слоя из NiMo(45 Å)/Ti(35 Å)/NiMo(45 Å),  $\langle \rho_1 \rangle = \rho_{el}$  (а, б) и Ti(40 Å)/NiMo(45 Å)/Ti(40 Å),  $\langle \rho_1 \rangle = \rho_0$  (в, г). Сплошные линии – начальное состояние; штриховые линии – эволюция кривых отражения при возникновении дополнительного переходного слоя на электроде с параметрами:  $\rho_2 = 0.8\rho_{el}$ ,  $d_2 = 8$  нм; пунктирные линии –  $d_2 = 4$  нм.

комбинацию слоев с сильно различающимися ПДР. Соединение NiMo (90% Ni, ПДР  $8.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) выбрано, так как оно не проявляет магнитные свойства, что исключает дополнительное влияние магнитного рассеяния нейтронов на кривую отражения. Толщины слоев подобраны таким образом, чтобы рассмотренное выше условие соблюдалось для средней ПДР пленки  $\langle \rho_1 \rangle = \rho_{el}$ . Такая структура становится достаточно чувствительной к дополнительному слою, когда ее общая толщина уменьшается до  $\sim 10$  нм. Число осцилляций на кривой отражения при такой толщине уменьшается до двух, и в случае появления нового слоя заметным образом начинает меняться характерный минимум на  $R(q_z)$ . Однако, в отличие от предыдущего случая, его “движения” не равномерны, что затруднит на практике анализ экспериментальных данных из-за явной неустойчивости соответствующего функционала  $F$ .

Интересно, что переход к другому специфическому условию  $\langle \rho_1 \rangle = \rho_0$  (средняя ПДР электрода совпадает с ПДР подложки) дает плавное изменение

первого минимума на кривой отражения (рис. 3б). Пример реализации такого профиля ПДР показан на рис. 3в, где используется обратная по отношению к предыдущему случаю структура Ti/NiMo/Ti, общая толщина которой того же порядка. Вследствие хорошей адгезии титана к кремнию, в противоположность никелю (как первому слою на подложке), эта гетероструктура видится крайне перспективной для детектирования и анализа дополнительного переходного слоя.

**Квазиоднородный электродный гетерослой.** Увеличение числа слоев в гетероструктурах для реализации различных соотношений между ПДР и толщинами слоев влечет практические трудности. В частности, будет накапливаться ошибка определения толщин слоев. Также неизбежно влияние межслойной шероховатости, которое будет расти с увеличением количества слоев и вносить случайный вклад в рассеяние. Тем не менее, интересен предельный случай с большим количеством периодически повторяющихся достаточно тонких слоев, например, бислоя



**Рис. 4.** Профили ПДР (а, в, д) и соответствующие расчетные кривые отражения (б, г, е) в случае квазиоднородного электродного гетерослоя из: [Ti(5 Å)/Ni(11 Å)]<sub>31</sub>,  $\rho_0 \neq \langle \rho_1 \rangle = \rho_{el}$  (а, б); [Ti(10 Å)/Ni(5 Å)]<sub>33</sub>,  $\rho_0 = \langle \rho_1 \rangle \neq \rho_{el}$  (в, г); [Ti/Ni]<sub>n</sub>,  $\rho_0 = \langle \rho_1 \rangle = \rho_{el}$  (д, е). Сплошные линии (б, г) – начальное состояние; штриховые линии – эволюция кривых отражения при возникновении дополнительного переходного слоя на электроде с параметрами:  $\rho_2 = 0.8\rho_{el}$ ,  $d_2 = 8$  нм; пунктирные линии –  $d_2 = 4$  нм. Кривые отражения (е) при характерных толщинах переходного слоя твердого электролита (SEI) 8 и 4 нм (вставка) для ПДР:  $1.6 \times 10^{10}$  (штриховые линии);  $3.0 \times 10^{10}$  (пунктирные линии);  $4.0 \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup> (сплошные линии).

NiMo/Ti, когда можно говорить о квазиоднородной структуре электродного слоя. Тогда, варьируя соотношения между толщинами в бислое, можно получить заданную ПДР в широком диапазоне. Неоднородности структуры имеют место в малом масштабе (менее 1 нм) и проявляются на кривых отражения в области  $q_z > 2.5$  нм<sup>-1</sup>. По существу, такая система

близка к случаю однородного электрода, однако теперь ее ПДР можно управлять, реализуя более точно соотношения между ПДР компонентов на границе раздела. Три характерные комбинации ПДР представлены на рис. 4. Случай  $\langle \rho_1 \rangle = \rho_{el}$  (рис. 4а) фактически является улучшенным случаем использования медного электрода (рис. 2б). Случай  $\langle \rho_1 \rangle = \rho_0$

при сохранении высокой ПДР электролита (рис. 4б) характеризуется сильными изменениями кривой отражения при росте дополнительного переходного слоя. С одной стороны, это позволяет надежно определять появление такого слоя. С другой стороны, его точная характеристика будет затруднена из-за сильной чувствительности к ошибкам в экспериментальных данных. Наконец, третий случай  $\langle \rho_1 \rangle = \rho_0 = \rho_{cl}$  (рис. 4в) видится наиболее перспективным для точного анализа параметров переходного слоя. Из-за полной компенсации рассеяния на подложке, электроде и растворителе рассеяние полностью определяется параметрами исследуемого переходного слоя. На кривой отражения появляется слабо выраженный минимум. С ростом толщины слоя положение этого минимума изменяется слабо, что позволяет надежно описывать изменения параметров слоя при его эволюции. Единственным недостатком данной конфигурации является малая отражательная способность. Для соответствующих измерений в широком диапазоне  $q_z$  требуется, чтобы фон был достаточно низким. Подъем абсолютного значения ПДР компонентов границы раздела улучшил бы ситуацию, но он ограничен ПДР подложки  $\rho_0$ , которая фиксирована в экспериментах такого рода.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках анализа возможностей детектирования и характеристики переходного слоя твердого электролита на поверхности электрода методом нейтронной рефлектометрии в режиме зеркального отражения рассмотрено несколько соотношений между параметрами компонентов системы, при которых, несмотря на слабые в целом изменения, удается в той или иной мере проследить эволюцию адсорбционного слоя. Как первый шаг, для простоты рассмотрены металлические электроды. По этой же причине опущены вопросы влияния паразитных эффектов, включая шероховатость и окисление электрода и других компонентов на воздухе. Рассмотрение различных случаев, чувствительных к появлению адсорбционного слоя, необходимо для более широкого применения

нейтронной рефлектометрии в структурных исследованиях электрохимических границ раздела, для создания которых используют многочисленные комбинации материалов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-12-01540).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Verma P., Maire P., Novák P. // *Electrochim. Acta* 2010. V. 55. P. 6332.
2. Itkis D.M., Velasco-Velez J.J., Knop-Gericke A., Vyalikh A., Avdeev M.V., Yashina L.V. // *ChemElectroChem*. 2015. V. 2. P. 1427.
3. Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Samoylova N.Y., Drozhzhin O.A., Antipov E.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83. P. 1120.
4. Veith G.M., Baggetto L., Sacci R.L., Unocic R.R., Tenhaeff W.E., Browning J.F. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 3081.
5. Veith G.M., Doucet M., Baldwin J.K., Sacci R.L., Fears T.M., Wang Y., Browning J.F. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 20339.
6. Seidlhofer B.-K., Jerliu B., Trapp M., Hüger E., Risse S., Cubitt R., Schmidt H., Steitz R., Ballauff M. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 7458.
7. Fears T.M., Doucet M., Browning J.F., Baldwin J.K.S., Winiarz J.G., Kaiser H., Taub H., Sacci R.L., Veith G.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 13927.
8. Veith G.M., Doucet M., Sacci R.L., Vacaliuc B., Baldwin J.K.S., Browning J.F. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 6326.
9. Jerliu B., Hüger E., Horisberger M., Stahn J., Schmidt H. // *J. Power Sources*. 2017. V. 359. P. 415.
10. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I., Ushakova E.E., Petrenko V.I., Gapon I.V., Tomchuk O.V., Matveev V.A., Pleshanov N.K., Kataev E. Yu., Yashina L.V., Itkis D.M. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 424. P. 378.
11. Lauw Y., Rodopoulos T., Gross M., Nelson A., Gardner R., Horne M.D. // *Rev. Sci. Instrum.* 2010. V. 81. P. 074101.
12. Owejan J.E., Owejan J.P., De Caluwe S.C., Dura J.A. // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 2133.

## On the Enhancement of the Effect of Adsorption Layer at the Metal Electrode–Liquid Electrolyte Interface in Specular Neutron Reflectometry Experiments

V. I. Petrenko, Ye. N. Kosyachkin, L. A. Bulavin, M. V. Avdeev

The possibilities of optimizing the substrate/electrode/electrolyte structure to obtain maximum changes in specular reflectivity curves in neutron reflectometry experiments with functioning electrochemical interfaces between the metal electrode and the liquid electrolyte containing  $\text{Li}^+$  ions are considered. The characteristic relations between the scattering length densities of the components for which reflectivity curves most completely provide information about the structure of the transition layer of solid electrolyte interphase formed on the electrode surface during charge–discharge processes are determined and analyzed.

**Keywords:** neutron reflectometry, electrochemical interfaces, lithium-ion energy storage devices, solid electrolyte interphase.