

PЗ-2014-46

А. М. Балагуров¹, И. А. Бобриков¹, Н. Ю. Самойлова^{1,2},
О. А. Дрожжин³, Е. В. Антипов³

**ПРИМЕНЕНИЕ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ
ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ
В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ**

Направлено в журнал «Успехи химии»

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

² Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д. В. Скобельцына МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

³ Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва

Применение рассеяния нейтронов для анализа процессов в литий-ионных аккумуляторах

Представлен обзор использования рассеяния нейтронов для изучения структуры материалов, применяемых в малогабаритных источниках электрического тока (в основном в литий-ионных аккумуляторах), и для изучения структурных перестроек этих материалов в ходе электрохимических процессов. Рассмотрены приложения нескольких основных методик: дифракции, малоуглового и неупругого рассеяния нейтронов, нейтронной рефлектометрии и интроскопии. Приведена информация о возможностях нейтронных исследований, уже проводящихся на современных источниках нейтронов, и рассмотрен ряд характерных экспериментов. Представлены результаты некоторых исследований литийсодержащих материалов и литий-ионных аккумуляторов, выполненных на импульсном реакторе ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна).

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2014

Neutron Scattering for Lithium-Ion Batteries: Analysis of Materials and Processes

The use of neutron scattering to study the structure of materials used in portable power sources (mainly lithium-ion batteries) and to examine the structural changes of these materials during the electrochemical processes is reviewed. We consider the applications of several basic techniques: diffraction, small angle and inelastic neutron scattering, neutron reflectometry and neutron imaging. The experimental facilities that already exist in advanced neutron sources and a series of representative experiments are reviewed. The results of some studies of lithium-containing materials and lithium-ion batteries performed at the IBR-2 pulsed research reactor at the Joint Institute for Nuclear Research (Dubna) are presented.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2014

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время быстро развиваются междисциплинарные научные исследования новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), что напрямую связано с решением проблем постепенного истощения природных источников энергии, ухудшения экологической среды и энергосбережения. Основные преимущества ЛИА по сравнению с другими типами аккумуляторов уже хорошо известны и заключаются в существенно большей удельной запасаемой энергии и большем количестве обратимых циклов заряда–разряда, что в значительной степени определяется свойствами электродных материалов, в первую очередь катода. Наиболее важными для практического использования свойствами катодного материала являются: а) высокая удельная емкость, б) высокий потенциал окислительно-восстановительного процесса, протекающего при извлечении–внедрении лития и одновременном окислении–восстановлении переходного металла, в) высокие значения электронной и литий-ионной проводимостей и г) низкие величины объемных изменений, происходящих при зарядных и разрядных процессах. Эти ключевые свойства материала определяются в первую очередь его кристаллической структурой, поэтому основную роль в открытии новых катодных материалов для ЛИА и оптимизации их электрохимических свойств играют кристаллохимические исследования.

В оригинальной статье Д. Гуденафа с коллегами [1], опубликованной в 1980 г., выбор LiCoO_2 в качестве возможного катодного материала для ЛИА был сделан на основе анализа его кристаллической структуры типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$, производной от структуры NaCl , слоистый характер которой с послойным упорядоченным расположением катионов лития и кобальта предопределяет возможность быстрого двумерного транспорта лития для обратимых интеркаляционных процессов, протекающих при заряде–разряде аккумулятора. Это открытие явилось научной основой для возникновения через десятилетие индустрии литий-ионных источников энергии для портативной электроники. Быстрый рост их производства и расширение областей применения — вплоть до использования в электромобилях, робототехнике, самолетах и стационарных крупных накопителях для аккумуляции энергии от ее возобновляемых источников и сглаживания нагрузок в электрических

сетях — диктовали необходимость совершенствования как технических параметров аккумуляторов, так и требований к безопасности устройств, цене и экологическим характеристикам. В результате интенсивных исследований были открыты новые разнообразные классы катодных материалов со структурами типа шпинели (LiMn_2O_4), оливина (LiFePO_4), насикона ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$), вюрцита ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$), а также разнообразные сульфаты, фторидофосфаты и фторидосульфаты переходных металлов и лития, демонстрирующие способность к обратимой интеркаляции лития. Указание на возможность использования LiFePO_4 в качестве безопасного, дешевого и экологически чистого материала для ЛИА явилось еще одним значимым открытием, сделанным Д. Гуденафом с коллегами в 1997 г. [2]. Важность этой работы заключалась еще и в существенном расширении возможных областей поиска новых материалов среди неорганических соединений с полианионными группировками. По сравнению со сложными оксидами подобные материалы демонстрируют лучшую стабильность к термическим воздействиям и многократному циклированию. Подробное описание кристаллических структур этих соединений дано в многочисленных обзорных статьях, например, в работах [3, 4].

Естественно, что кристаллографические методы исследования широко применяются для выяснения особенностей строения катодных материалов для ЛИА, включая и промежуточные состояния при заряде–разряде материала. Наиболее активно используются рентгеновская (синхротронная) дифракция и электронная микроскопия. Дифракция нейтронов применяется заметно реже, но ее бурное развитие на современных источниках нейтронов и целый ряд уникальных особенностей взаимодействия нейтронов с веществом постепенно превращают этот метод в один из обязательных именно в исследованиях структуры катодных материалов, а также структурных процессов в ходе заряда–разряда реальных аккумуляторов.

Для изучения атомной и магнитной структур материалов, используемых в батареях, аккумуляторах, топливных элементах, и их трансформации при изменении внешних условий дифракция тепловых нейтронов, характерная энергия которых составляет около 0,02 эВ, а длина волны — около 1,8 Å, с успехом применяется уже много лет. В последние годы технический прогресс позволил привлечь дифракцию нейтронов и к изучению переходных явлений в материалах источников электрического тока, происходящих в них непосредственно в ходе электрохимических процессов. Более того, уже появились работы, в которых дифракция нейтронов применена для анализа поведения материалов катода и анода не только в специально изготовленных, адаптированных к нейтронному эксперименту электрохимических ячейках, но и в коммерческих аккумуляторах. Достоинства этого метода оказались настолько существенны, что в течение последних 10 лет в большинстве современных нейтронных центров были начаты целенаправленные эксперименты с аккумуляторами различных типов.

Помимо дифракции, которая является основным способом получения информации о структуре кристаллических материалов на атомном уровне, т. е. на масштабе долей нанометра, для исследований аккумуляторов начали активно применять малоугловое рассеяние нейтронов, нейтронную рефлектометрию и интроскопию. Эти методы позволяют получить новые сведения о поведении вещества (не только кристаллического) на следующих по отношению к атомному масштабам размеров. В случае малоуглового рассеяния и рефлектометрии анализу поддаются особенности структуры с характерными размерами от единиц до десятков (иногда сотен) нанометров, а в случае интроскопии речь, как правило, идет о десятках микрометров. С помощью неупругого и квазиупругого рассеяния нейтронов можно, в принципе, получить информацию о динамике колебательного движения атомов и, стало быть, о характере межатомных взаимодействий и о диффузионных процессах в среде.

В публикациях уже можно найти статьи обзорного плана, в которых рассматриваются некоторые важные с точки зрения изучения электродных материалов особенности взаимодействия тепловых нейтронов с веществом и нейтронные экспериментальные методики, позволяющие получать информацию в режиме *in situ* (см., например, работы [5, 6]) на стационарных источниках нейтронов. В самое последнее время начали появляться работы по литий-ионным аккумуляторам, выполненные на современных импульсных источниках нейтронов с использованием метода времени пролета [7, 8], который предоставляет некоторые дополнительные возможности в *in situ* экспериментах.

В настоящем обзоре рассмотрены приложения дифракции и некоторых других типов рассеяния нейтронов для изучения структуры материалов, использующихся в ЛИА, и для изучения переходных процессов в них. Приведена информация о возможностях нейтронных исследований, уже проводящихся на современных источниках нейтронов, и рассмотрен ряд характерных экспериментов. Кроме того, в обзоре обсуждаются результаты недавно начавшихся дифракционных исследований литийсодержащих материалов и литий-ионных аккумуляторов на импульсном реакторе ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна).

Действие типичного литий-ионного аккумулятора иллюстрирует рис. 1. Показаны процесс разряда (переход ионов лития из анода в катод) и основные материалы, вносящие вклад в дифракционную картину при *in situ* экспериментах: анод (Li_xC_6), катод ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$), токовые коллекторы (как правило, Cu и Al) и органический электролит, разделяющий анод и катод. При заряде аккумулятора анод (в данном случае специально приготовленный графит) постепенно насыщается литием, переходя в состояние LiC_6 . В качестве катода кроме LiCoO_2 используются различные материалы, например, смешанные оксиды лития, никеля, марганца и кобальта ($\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$), литий-феррофосфат (LiFePO_4) и др. При оптимальной скорости заряда характерное

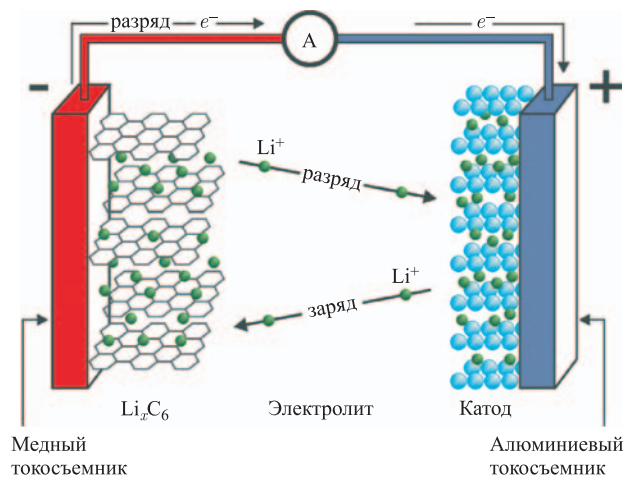


Рис. 1. Иллюстрация работы типичного литий-ионного аккумулятора. Показан процесс разряда — переход лития из анода (в исходном состоянии — графит) через сепаратор (органический электролит) в катод (LiCoO_2 , LiFePO_4 и др. материалы). Токосъемниками служат металлические пластины, как правило, из меди и алюминия

время диффузии катионов Li^+ и соответствующих структурных изменений в материалах аккумулятора составляет десятки минут. Эта оценка определяет время, за которое необходимо измерять дифрактограммы с приемлемой статистикой, если эксперимент ведется в реальном времени.

1. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕЙТРОНОВ С ВЕЩЕСТВОМ

С точки зрения изучения структуры материалов, применяемых в источниках электрического тока, и процессов, в них происходящих, важны следующие особенности взаимодействия тепловых нейтронов с веществом, радикально отличающие их от рентгеновских лучей (синхротронного излучения):

- высокая чувствительность к легким элементам;
- способность различать элементы с близкими атомными номерами;
- способность различать изотопы;
- независимость когерентной длины рассеяния от переданного импульса;
- большое сечение магнитного взаимодействия;
- высокая проникающая способность.

Именно эти особенности позволяют в нейтронных экспериментах получать информацию, которая, как правило, не может быть получена другими методами.

Легкие элементы (водород, литий, углерод, кислород, фтор) являются наиболее важными для функционирования источников тока, и знание их положения в структуре необходимо для понимания *redox*-процессов. Рентгеновские лучи или совсем «не видят» эти элементы, или не дают необходимой точности при определении их положения в структуре. Наоборот, изучение атомной структуры гидридов, оксидов — классическая ниша применения дифракции нейтронов. Например, величины когерентных длин рассеяния (они, в отличие от рентгеновских лучей, могут быть как положительными, так и отрицательными) перечисленных элементов, которые определяют их вклад в интенсивность дифракционных пиков, составляют $b_{\text{H}} = -3,74$, $b_{\text{Li}} = -1,90$, $b_{\text{C}} = 6,65$, $b_{\text{O}} = 5,80$, $b_{\text{F}} = 5,65$ (здесь и далее длины рассеяния приведены в единицах ферми, $1 \text{ фм} = 10^{-13} \text{ см}$). Для катионов, обычно входящих в состав электродных материалов, эти величины составляют $b_{\text{Mn}} = -3,73$, $b_{\text{Co}} = 2,49$, $b_{\text{Ni}} = 10,30$, т.е. они примерно такие же, как и для легких элементов.

Многие материалы, из которых изготавливаются электроды в источниках тока, содержат несколько различных катионов, как, например, в соединении $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, которое рассматривалось как перспективный катодный материал литий-ионного аккумулятора [9]. Так как *3d*-металлы рассеивают рентгеновские лучи практически одинаково, определение их размещения по кристаллографическим позициям и возможного упорядочения наиболее точно можно выполнить только с помощью дифракции нейтронов.

В некоторых сложных случаях для уточнения позиций атомов в структуре привлекается «изотопное контрастирование», особенно если длины рассеяния изотопов имеют не только заметно разные величины, но и разные знаки. В первую очередь это относится к изотопам водорода и лития. Например, замещение водорода ($b_{\text{H}} = -3,74$) на дейтерий ($b_{\text{D}} = 6,67$) позволяет надежно уточнять позиции этих атомов в структуре и определять их степень доступности для обмена. То же самое относится к изотопам лития: $b = 2,00$ для ${}^6\text{Li}$ и $b = -2,22$ для ${}^7\text{Li}$. Помимо дифракции изотопное замещение широко применяется в малоугловом рассеянии нейтронов для контрастирования тех или иных областей многофазных объектов.

Специфика ядерного взаимодействия нейтронов с атомами приводит к независимости когерентной длины рассеяния от переданного импульса. Соответственно, уменьшение интенсивности нейтронных дифракционных пиков с ростом переданного импульса происходит только вследствие теплового движения атомов, тогда как в случае рентгеновских лучей заметное влияние оказывает атомный формфактор. Эта особенность позволяет значительно расширять наблюдаемый диапазон межплоскостных расстояний и более уверенно определять характеристики теплового движения.

Взаимодействие тепловых нейтронов с магнитными моментами атомов по величине сопоставимо с их ядерным взаимодействием. Это позволяет в

дифракционном эксперименте получить сведения и о магнитной структуре вещества — положениях, величинах и направлениях магнитных моментов. Эта информация, безусловно, важна для материалов с $3d$ -элементами (Ni, Mn, Co, Fe), в которых при изменении температуры возможны магнитные фазовые переходы, влияющие на их макроскопические свойства.

Сечения поглощения тепловых нейтронов велики только для некоторых изотопов редкоземельных элементов, а также для ${}^6\text{Li}$ (в аккумуляторах используется естественная смесь изотопов лития, и поглощение ею нейтронов невелико), ${}^{10}\text{B}$ и ${}^{113}\text{Cd}$. Для остальных элементов и изотопов сечения поглощения в большинстве случаев (в частности, для всех $3d$ -металлов) не превышают нескольких барн ($1 \text{ б} = 10^{-24} \text{ см}^2$). Соответственно, линейные коэффициенты поглощения тепловых нейтронов в веществе в тысячи раз меньше, чем для рентгеновских лучей. Высокая проникающая способность тепловых нейтронов дает возможность сравнительно простой организации *in situ* экспериментов с модельными электрохимическими ячейками и реальными источниками тока, представляющими собой объемные объекты.

2. СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ НЕЙТРОННЫХ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

В настоящее время в мире действует около 20 современных исследовательских источников нейтронов, и на многих из них в той или иной степени ведутся работы с электрохимическими источниками тока. Для их успеха необходимо, чтобы выполнялись некоторые специфические требования, основными из которых являются:

- сравнительно большая средняя мощность источника: больше 10 МВт для стационарного реактора, больше 200 кВт для импульсного источника;
- наличие дифрактометра высокого разрешения (ДВР) с $\Delta d/d \approx 2 \cdot 10^{-3}$, на котором возможно прецизионное определение атомной структуры;
- наличие дифрактометра высокой светосилы (ДВС) для *in situ* экспериментов (в литературе также встречается название *in operando*), на котором можно измерить полный дифракционный спектр от стандартного поликристаллического образца (например, керамики Al_2O_3) с $V \approx 1 \text{ см}^3$ за несколько минут;
- одновременно измеряемый на ДВС интервал межплоскостных расстояний должен быть достаточно велик, как минимум $0,7\text{--}10 \text{ \AA}$;
- наличие устройств, необходимых для задания условий на образце (температуры, газовой среды, влажности и т. д.), и электрохимических ячеек для *in situ* экспериментов.

В полной мере все эти требования выполняются лишь в нескольких нейтронных центрах. Прежде всего следует упомянуть стационарные источники

HFR (ILL, Франция), SINQ (PSI, Швейцария), FRM-II (TUM, Германия), NIST (США) и ANSTO (Австралия), импульсные источники ISIS (Великобритания), SNS (США) и J-SNS (Япония). В России эти требования выполняются только на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне.

На стационарных источниках (кроме SINQ, это обычные ядерные реакторы) эксперименты ставятся на нейтронных спектрометрах с монохроматическим пучком нейтронов, развертка дифрактограмм проводится по углу рассеяния (рис. 2). С методической точки зрения при использовании монохроматического пучка постройка дифракционного эксперимента одинакова на источниках нейтронов, рентгеновских лучей или синхротронного излучения.

Примером исследования, выполненного на реакторе ANSTO (Сидней), является работа [10], в которой в режиме *in situ* изучался коммерческий литий-ионный аккумулятор с размерами $45 \times 45 \times 5$ мм и с катодом на основе LiCoO_2 . Эксперименты проведены на дифрактометре Wombat при длине волны нейтронов $\lambda = 2,41 \text{ \AA}$. Позиционно-чувствительный детектор охватывал 120° по углу рассеяния, что позволяло регистрировать дифракционные спектры в интервале межплоскостных расстояний $1,35 \leq d_{hkl} \leq 6,28 \text{ \AA}$.

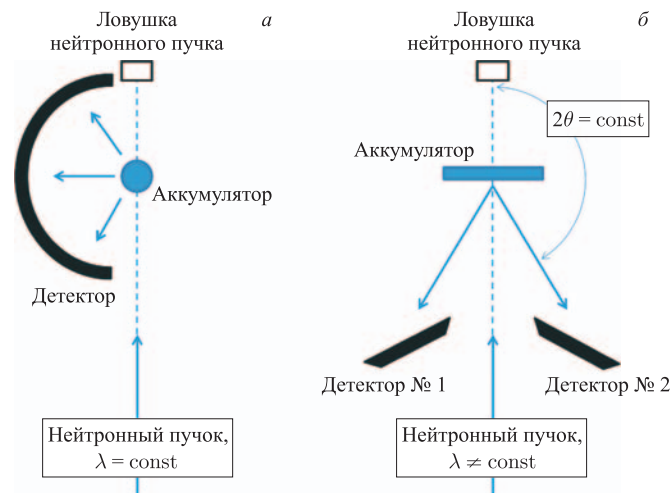


Рис. 2. Типичные геометрии эксперимента для случаев монохроматического (а) и «белого» (б) пучков нейтронов. Для случая $\lambda = \text{const}$ рассеянные нейтроны регистрируются одним большим позиционно-чувствительным детектором с разверткой по углу рассеяния. В случае «белого» пучка используются несколько отдельных детекторов, расположенных при фиксированных углах рассеяния. Развертка дифракционного спектра ведется по длине волны нейтрона. При развертке спектра по углу рассеяния цилиндрическая форма батареи является оптимальной

Полное время эксперимента, за которое были проведены разряд, заряд и финальный разряд аккумулятора (1,5 цикла), составило 59 ч. Нейтронограммы измерялись непрерывно в течение этого времени с записью спектра каждые 5 мин.

В этих экспериментах удалось установить, что материал катода состоит из слоистой модификации LiCoO_2 -структуры и ее кубической (типа шпинели) формы. Обе модификации участвуют в процессах внедрения–экстракции лития, проходя через несколько структурных состояний. Для полностью заряженного аккумулятора только 64 % материала графитового анода находилось в конечном состоянии LiC_6 , остальная его часть состояла из фаз с меньшим содержанием лития.

На импульсных источниках нейтронов работа, как правило, ведется в широком интервале длин волн с использованием метода времени пролета (TOF-метод) и, соответственно, развертка дифрактограмм проводится по длине волны нейтрона (рис. 2). При этом появляется возможность накопления дифракционных и других видов спектров при фиксированных положениях образца и детекторов, что позволяет выбрать оптимальную ориентацию ячейки или аккумулятора относительно направлений падающего и рассеянного пучков нейтронов и, соответственно, минимизировать трудности, связанные с их сложной внутренней структурой. В то же время следует отметить, что эксперименты, проводимые на дифрактометре с монохроматическим пучком нейтронов, отличает более высокая степень прецизионности получаемых структурных данных, так как в этом случае требуется меньшее число поправок для перехода от интенсивностей к структурным факторам.

Примером исследования, выполненного на импульсном источнике нейтронов SNS (Ок-Ридж), является работа [8], в которой сравнивались структурные изменения двух составов на основе LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) с разным содержанием лития и разным набором катионов M в ходе их циклирования в электрохимической ячейке. *In situ* эксперименты проведены на установке VULCAN, дифракционные спектры измерялись в интервале межплоскостных расстояний $0,5 \leq d_{hkl} \leq 2,5 \text{ \AA}$. Источник нейтронов SNS работал на мощности 800 кВт, время набора одной нейтронограммы составляло 60 мин.

Полного структурного анализа полученных данных не проводилось, количественно анализировались только изменения параметров элементарных ячеек анода (графит) и катода. Тем не менее удалось установить, что материал с избытком лития уже в ходе первого цикла заряда–разряда испытывает необратимые структурные изменения, что авторы связывают с потерей кислорода, тогда как классический состав ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) ведет себя вполне обратимым образом.

С точки зрения только научных аргументов стационарные и импульсные источники нейтронов следует рассматривать как взаимодополняющие, а не

альтернативные. Разная постановка эксперимента на них приводит к тому, что исследование одного и того же объекта на дифрактометрах с близкими основными параметрами (светосила, разрешение) дает несколько различную информацию. Основными причинами различий являются разный интервал межплоскостных расстояний, различное соотношение эффекта и фона в разных участках спектра, различие в поправках, вводимых в интенсивности при переходе к структурным факторам, и т. д. В сложных с научной точки зрения случаях совместный анализ данных, полученных на стационарных и импульсных источниках нейтронов, позволяет, как правило, делать более обоснованные выводы.

3. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

За последние несколько лет опубликовано множество статей по применению дифракции нейтронов в исследованиях источников тока, и уже можно обозначить несколько сформировавшихся направлений, по которым идет работа:

- структурный анализ новых электродных материалов;
- изучение структурных переходов в электродных материалах при изменении внешних условий;
- *in situ* изучение структурных процессов в электродах в ходе *redox*-процессов в модельных условиях;
- *in situ* исследования структурных процессов в электродах в реальных коммерческих устройствах;
- изучение процессов деградации структуры электродных материалов.

Тип нейтронного дифрактометра выбирается исходя из задачи и сложности структуры материала. Как правило, начальный этап исследований проводится на дифрактометре со средним уровнем разрешения и с достаточно высокой светосилой. Последующий прецизионный анализ структуры ведется на дифрактометрах высокого разрешения. Эксперименты *in situ* выполняются на специализированных светосильных дифрактометрах в режиме реального времени.

Важным направлением применения рассеяния нейтронов может быть изучение микроструктуры электродов и состояния их поверхности, так как оба фактора в значительной степени определяют свойства аккумулятора (см., например, работу [11]). Но из-за сложности задачи исследования по этому направлению пока только начинаются.

Далее перечисленные направления нейтронных исследований аккумуляторов иллюстрируются примерами, взятыми из опубликованных работ и из нашей практики.

4. ПРИМЕРЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1. Структурный анализ литийсодержащих материалов. При нейтронном структурном анализе Li-материалов следует учитывать некоторые специфические особенности взаимодействия нейтронов с атомами лития. Естественная смесь изотопов лития (92,5 % ${}^7\text{Li}$ и 7,5 % ${}^6\text{Li}$) имеет небольшую отрицательную когерентную длину рассеяния нейтронов $b_{\text{coh}} = -1,90$ фм, что позволяет надежно определять положение лития в ячейке на фоне других атомов с положительными длинами рассеяния. Изотопы лития сильно различаются по величине сечения поглощения (0,045 б у ${}^7\text{Li}$, 940 б у ${}^6\text{Li}$), и в сложных случаях использование изотопа ${}^7\text{Li}$ может существенно улучшить качество экспериментальных данных. Однако в оксидах атомное количество лития, как правило, не превышает 20 % и использование естественной смеси изотопов вполне допустимо.

Примером нейтронного дифракционного уточнения как атомной, так и магнитной структур одного из широко применяемых катодных материалов LiFePO_4 и его делитированной формы FePO_4 является работа [12]. Основной задачей было сравнение магнитных структур этих двух составов, имеющих схожий тип кристаллической структуры и отличающихся (помимо содержания Li) валентностью железа (Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно). Атомная структура LiFePO_4 представляет собой комбинацию слегка искаженных октаэдров FeO_6 и тетраэдров PO_4 , между которыми находятся ионы Li^+ (рис. 3). Набор дифракционных данных проведен на дифрактометре высокой светосилы D20 (ILL, Гренобль), что позволило использовать сравнительно небольшое количество порошка (~ 1 г) и провести подробное сканирование по температуре в интервале 2–300 К. Для LiFePO_4 и FePO_4 был подтвержден одинаковый тип атомной структуры: пространственная группа Pnma, параметры ячейки $a = 10,338 \text{ \AA}$, $b = 6,011 \text{ \AA}$, $c = 4,695 \text{ \AA}$ для 1-го и $a = 9,760 \text{ \AA}$, $b = 5,752 \text{ \AA}$, $c = 4,756 \text{ \AA}$ для 2-го соединения. Точность определения межатомных расстояний между катионами и кислородом составила от 0,002 до 0,004 \AA . Возникновение (при охлаждении) дальнего антиферромагнитного порядка зафиксировано при 52 К для LiFePO_4 и при 125 К для FePO_4 . Уточненная абсолютная величина магнитного момента при $T = 2$ К составила 4,19(5) μ_B для Fe^{2+} в LiFePO_4 , что немного больше, чем максимально возможный спиновый момент (4 μ_B). Возможно, это связано с небольшим орбитальным вкладом в полный момент. Для FePO_4 величина магнитного момента при $T = 2$ К составила 4,15(3) μ_B , что наоборот немного меньше, чем номинальный спиновый момент для Fe^{3+} (5 μ_B). Конфигурации магнитных моментов ионов железа соответствуют А-типу антиферромагнитной структуры для обоих соединений с небольшой примесью G-типа в случае FePO_4 , что согласуется с проведенным симметричным анализом.

Структурный анализ литийсодержащих составов $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, основной задачей которого было определение факторов заполнения катионами кристаллографических позиций, проведен в работах [9, 13]. Их успеху способствовал совместный анализ данных рентгеновской и нейтронной дифракции и резонансного рассеяния рентгеновских лучей, что позволило ввести систему ограничений на заполнения катионами отдельных позиций и заметно снизить корреляции между параметрами.

Структура первого из составов уточнялась в рамках группы R-3m; было показано, что Mn, Ni и Co статистически заполняют позицию в базисной плоскости гексагональной структуры, куда входят и 2 % Li, замещающие катионы Ni. Авторы объясняют это тем, что зарядовое состояние Ni в этой структуре составляет +2 и его ионный радиус (0,83 Å) близок к радиусу Li^+ (0,9 Å). Изменение состава катионов во втором, обогащенном литием,

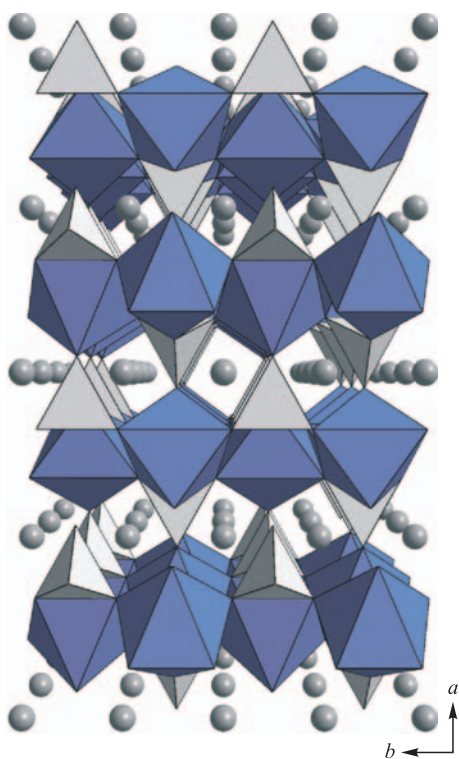


Рис. 3. Общий вид структуры LiFePO_4 (пространственная группа Pnma). Показаны октаэдры FeO_6 , тетраэдры PO_4 и ионы лития между ними

соединении привело к радикальному изменению структуры, в частности, симметрия понизилась с ромбоэдрической до моноклинной. Большая часть Ni находится в этом составе в низкоспиновом состоянии $+3$ и его радиус ($0,7 \text{ \AA}$) близок к радиусам Mn^{4+} ($0,67 \text{ \AA}$) и низкоспинового Co^{3+} ($0,685 \text{ \AA}$). Заполнение возможных структурных позиций ионами Mn и Ni заметно отличается от статистического, тогда как распределение по позициям ионов Co близко к статистическому. Стоит отметить, что определенная по дифракционным данным стехиометрия — $\text{Li}_{1,165(36)}\text{Mn}_{0,402(13)}\text{Ni}_{0,323(16)}\text{Co}_{0,109(32)}\text{O}_2$ — весьма хорошо совпадает с исходно заложенной.

В этих работах продемонстрировано, что положение лития в структуре можно фиксировать с необходимой ($\sim 0,01 \text{ \AA}$) точностью, а заполнение катионами позиций определять с точностью на уровне нескольких процентов. Именно такая точность оптимальна для анализа структурных особенностей, влияющих на диффузию лития в ходе процессов заряда–разряда.

4.2. Дифракционное определение возможных путей диффузии лития в структуре. Одной из актуальных задач структурного анализа соединений с литий-ионной проводимостью является визуализация путей диффузии лития. В серии работ, выполненных группой М. Яшима (их обзор см. в работе [14]), показано, как по нейтронным дифракционным данным, полученным при увеличении температуры, с помощью анализа распределений рассеивающей ядерной плотности по методу максимума энтропии (MEM — maximum entropy method) можно проследить постепенный переход тепловых колебаний лития в его непрерывную диффузию.

Подробное описание этой процедуры для Li_xFePO_4 приведено в работе [15]. Эксперименты были выполнены с порошком, приготовленным на основе изотопа ^7Li (обогащение 99,9 %), что позволило уменьшить поглощение и некогерентный фон и увеличить контраст. Данные набирались на двух нейтронных дифрактометрах, один из которых располагался на импульсном источнике нейтронов (использовался TOF-метод), другой — на стационарном реакторе. Дифрактометры обладали взаимно дополняющими характеристиками по диапазону переданных импульсов и разрешающей способности, и данные, полученные на них, обрабатывались далее совместно.

Предварительный рентгеновский анализ показал, что в узком температурном интервале 600–630 К существует термодинамически стабильное по дефектам лития однофазное состояние, соответствующее составу $\text{Li}_{0,6}\text{FePO}_4$. Структура уточнялась по методу Ритвельда, и далее строились карты плотности распределения когерентных длин рассеяния для различных сечений элементарной ячейки. На рис. 4, где сравниваются распределения в двух разных сечениях элементарной ячейки, хорошо видна делокализация ионов лития вдоль направления $[010]$ структуры (пространственная группа Pnma). Естественно предположить, что именно вдоль этого пути происходит диффузия лития при использовании LiFePO_4 в качестве катода.

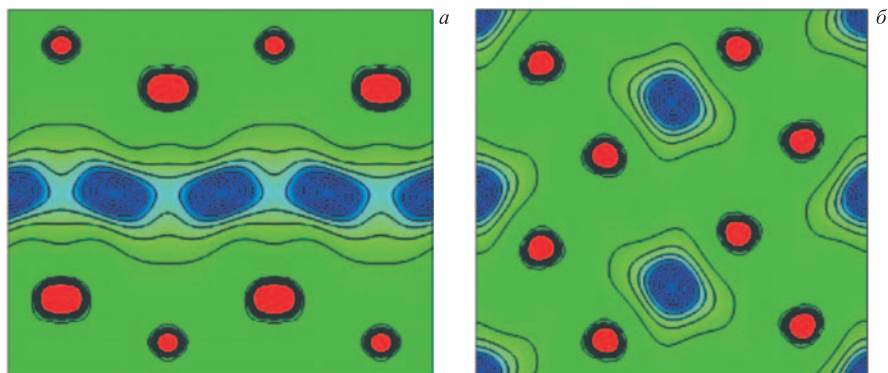


Рис. 4. Распределение плотности ядерной когерентной длины рассеяния (b_{coh}) для $\text{Li}_{0,6}\text{FePO}_4$ ($T = 620$ К), вычисленное на основе нейтронных дифракционных данных с использованием МЕМ-метода. Синий цвет соответствует отрицательной плотности (т. е. ядрам лития), красный — положительной (Fe, P, O). Слева (а) показано сечение элементарной ячейки, перпендикулярное оси c ($z = 0,5$), с горизонтальной осью вдоль направления $[010]$. Справа (б) показано сечение элементарной ячейки, перпендикулярное оси b ($y = 0,5$), с горизонтальной осью вдоль направления $[100]$. На рис. а видно, что при высокой температуре литий делокализуется вдоль слегка искривленных одномерных цепочек по направлению $[010]$. Рисунок взят из работы [15] с разрешения Macmillan Publishers Ltd.: Nature Materials, Copyright 2008

Аналогичные расчеты, выполненные для других ионных проводников, показали [14], что варианты диффузионных путей полностью определяются особенностями структуры конкретного соединения. Например, миграция лития в соединении $\text{La}_{0,62}\text{Li}_{0,16}\text{TiO}_3$ происходит вдоль направлений $[110]$ структуры (пространственная группа Cmnm) в сечении $z = 1/2$, т. е. имеет двумерный характер.

4.3. Изучение структурных перестроек в электродах в модельных условиях. Внутреннее устройство химических источников тока довольно сложное как по разнообразию присутствующих материалов, так и по топологии их расположения. Соответственно дифракционные спектры от электродов, находящихся в реальных источниках, зачастую получают слишком сложными и невысокого качества. Извлечь из них детальную информацию о структурных перестройках в электродах непосредственно в ходе процессов заряда-разряда часто не удается. Решение этой задачи возможно при использовании специальных электрохимических ячеек, конструкция которых максимально приближена к реальной, но более проста прежде всего с геометрической точки зрения.

В литературе уже есть примеры ячеек (см. работы [16–28]), адаптированных для работы с конкретными веществами на существующих нейтронных

дифрактометрах (их примеры показаны на рис. 5). Первые ячейки для *in situ* нейтронных дифракционных исследований электродных материалов были цилиндрической геометрии и содержали ~ 5 г исследуемого вещества. Ячейка, описанная в работе [16], была сконструирована для экспериментов на стационарном реакторе (Studsvik, Швеция) по изучению процесса экстракции Li^+ из $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. По нейтронным дифракционным спектрам был определен состав конечного состояния $\text{Li}_{0,85}\text{Mn}_2\text{O}_4$, содержание лития в котором хорошо соответствует данным, определенным по полному заряду, прошедшему в цепи. Модификация этой ячейки использовалась в работе [17] для *in situ* изучения фазового перехода $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \lambda\text{-MnO}_2$ при электрохимической экстракции Li^+ из структуры шпинели.

В работе [18] разработана ячейка, адаптированная к использованию на дифрактометре высокого разрешения HRPT (PSI, Швейцария), для изучения процессов, протекающих в литиевых батареях. Дизайн ячейки напоминает

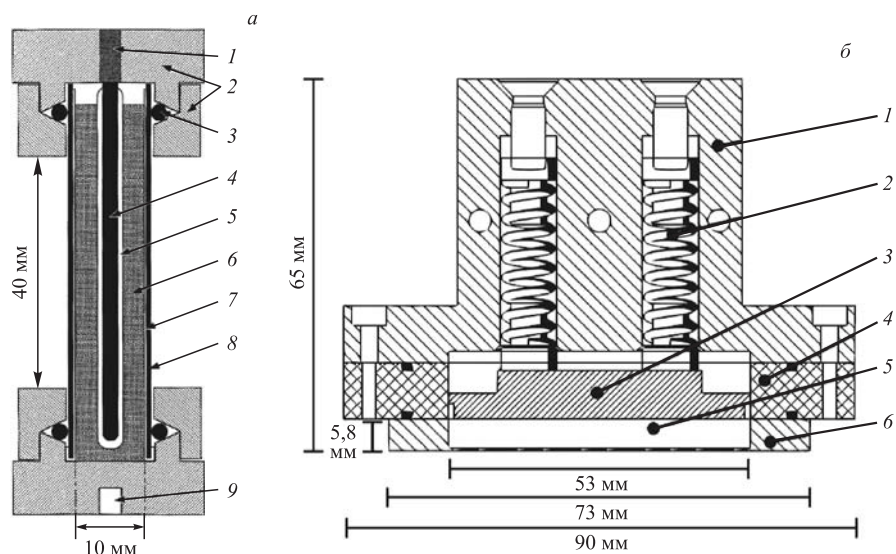


Рис. 5. Примеры электрохимических ячеек, использованных в работах [16] (а) и [18] (б) для модельных экспериментов (рисунки использованы с разрешения International Union of Crystallography). На схеме ячейки показаны (рис. а): 1 — контакт для Li-анода; 2 — латунные втулки; 3 — уплотнитель; 4 — Li-анод; 5 — твердый полимерный электролит и сепаратор; 6 — смесь электродного материала, электролита и углеродной сажи; 7 — 100-нм слой золотого токосъемника; 8 — трубка Rughex®; 9 — держатель. На рис. б: 1 — крышка ячейки; 2 — пружины и клапаны; 3 — медный токосъемник, покрывающий пластину Li-анода; 4 — корпус ячейки; 5 — отсек для массы рабочего электрода; 6 — алюминиевый токосъемник

увеличенную батарею таблеточного типа (от англ. *coin cell*) (рис. 5, б). Эксперименты были проведены с несколькими составами, в частности, с катодными соединениями LiNiO_2 , $\text{Li}_{1,1}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0,9}\text{O}_2$ [18] и анодным соединением $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [19]. Высокая разрешающая способность и светосила HRPT позволили получать дифракционные спектры высокого качества. В работе [19] была прослежена эволюция параметров решетки, кислородной позиции и количественного соотношения литированных фаз ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) в процессе заряда–разряда. Модификация этой ячейки позволила уменьшить массу используемого катодного вещества до 200–300 мг и при этом достаточно четко наблюдать структурные изменения в электродах [20].

Процесс интеркаляции лития в структуру MoS_2 , рассматриваемого как возможный анодный материал, изучался *in situ* в электрохимической ячейке, в некоторой степени копирующей дизайн реальных цилиндрических литий-ионных батарей [21]. В экспериментах, выполненных на уже упомянутом дифрактометре Wombat (ANSTO), было определено, что постепенное насыщение литием кристаллического MoS_2 переводит его сначала в промежуточную кристаллическую фазу Li_xMoS_2 (точное значение x определить не удалось), а затем в конечную фазу LiMoS_2 , находящуюся в слабоупорядоченном, полуаморфном состоянии (длина когерентности составляла $\sim 50 \text{ \AA}$).

Результаты этих и многих других работ показывают, что модельные эксперименты в электрохимических ячейках могут давать важную информацию о структурных перестройках активных материалов в ходе процессов заряда–разряда источника тока.

4.4. Изучение структурных процессов в электродах реальных устройств.

Фактически параллельно с исследованиями электродных материалов и процессов в специализированных электрохимических ячейках нейтронные дифракционные эксперименты стали проводить с коммерчески доступными аккумуляторами. В литературе уже появились сообщения о работах, выполненных с аккумуляторами, имеющими графитовый анод и катоды, изготовленные из LiCoO_2 [7, 10, 29, 30], $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ [8, 31, 32] или LiFePO_4 [33, 34].

В одной из первых работ с реальными устройствами [7] изучались процессы заряда–разряда коммерческого аккумулятора на основе LiCoO_2 производства Saehan Enertech, Inc. с номинальной емкостью 2,4 А·ч. Светосила дифрактометра позволяла получать спектры с приемлемой статистикой за 15 мин. После полного заряда аккумулятора до 4,15 В спектры измерялись после каждого частичного разряда ($\sim 18\%$ от полной емкости) и выдержки при разомкнутой цепи для установления равновесия, что заняло около 5 ч. Дифракционные спектры, содержащие пики от анода, катода, коллекторов тока и фон от электролита, обрабатывались по методу Ритвельда в многофазном режиме в диапазоне межплоскостных расстояний 1,30–1,65 Å. Авторы

этой работы не проводили уточнения содержания Li в материале катода, так как неопределенности, связанные с поправками на текстуру и с ограниченным интервалом межплоскостных расстояний, оказались слишком велики. Удалось установить только, что при разряде происходит сильное сжатие структуры LiCoO_2 вдоль c -оси. Помимо дифракционных пиков от материала катода в спектре присутствовали пики, связанные с анодом, который в заряженном состоянии аккумулятора представлял собой интеркалированный литием графит (фаза LiC_6). По изменениям межплоскостного расстояния для одного из дифракционных пиков от анода в ходе его деинтеркаляции при разряде аккумулятора наблюдался эффект «стадий», соответствующих переходам между фазами LiC_6 , LiC_{12} и т. д.

В существенно более подробной работе [29] исследовались структурные переходы в электродах цилиндрического коммерческого аккумулятора (тип 18650, номинальная емкость $2,6 \text{ A} \cdot \text{ч}$). Нейтронные дифракционные эксперименты, выполненные в режиме высокого разрешения на дифрактометре SPODI (реактор FRM II) выявили кроме двух хорошо изученных фаз LiC_6 и LiC_{12} присутствие еще семи фаз интеркалированного литием графита Li_xC_6 при $x = 0-0,5$, возникающих и исчезающих в ходе заряда и разряда аккумулятора. В нейтронограммах, соответствующих переходу $\text{LiC}_{12} \rightarrow \text{C}$, при малых углах 2θ возникали дополнительные дифракционные пики, свидетельствующие о структурной модуляции в плоскости (ab) графита. Для объяснения сверхструктуры авторы использовали модель «скрученного бислоя» (от англ. *twist bilayer*), согласно которой модуляция возникает при скрутке двух соседних слоев графита на некоторый угол. На основании полученных результатов было сделано предположение о возможной модуляционной природе фаз Li_xC_6 при $x < 0,5$.

Усталостные процессы в аналогичном аккумуляторе исследованы в работе [30]. Электрохимические измерения показали потерю емкости аккумулятором на 21,9 % при 25°C и на 12,8 % при 50°C после 1000 циклов заряда-разряда. Количественный анализ дифракционных спектров по методу Ритвелда показал корреляцию потери емкости с уменьшением заселенности Li в Li_xCoO_2 при увеличении числа циклов заряда-разряда. После тысячекратного циклирования аккумулятора заселенность Li уменьшилась на $\sim 21\%$ (с 0,5 до 0,39 при полном заряде и с 0,94 до 0,75 при полном разряде) при 25°C и только на $\sim 12\%$ при 50°C . С ростом числа циклов заряда-разряда в полностью заряженном аккумуляторе наблюдается систематическое уменьшение весовой доли LiC_6 и увеличение весовой доли LiC_{12} , причем эти деградационные изменения анода проявляются сильнее при более низкой температуре.

В работе [33] исследовался цилиндрический аккумулятор на основе LiFePO_4 в процессе поэтапного разряда аккумулятора от полностью заряженного состояния до полностью разряженного и обратно с 30-минутным

шагом в 10 % SOC (SOC–state-of-charge). Определена эволюция интенсивности идентифицированных фаз LiC_6 , LiC_{12} , LiC_{24} в процессе циклирования аккумулятора и обнаружена ранее не описанная интеркаляционная фаза, существующая в диапазоне 5–15 % SOC, по предположению авторов, являющаяся фазой LiC_{48} . Кроме того, при анализе дифракционных картин методом Ритвельда получена количественная зависимость содержания фаз LiFePO_4 и FePO_4 от заряда аккумулятора. Показано, что в полностью разряженном аккумуляторе остается около 26 % FePO_4 , не перешедшего в LiFePO_4 .

5. ДРУГИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Помимо дифракции важная информация о материалах и процессах в аккумуляторах может быть получена с помощью других типов рассеяния нейтронов в веществе. Например, сведения о динамике легких атомов в материале можно получить из экспериментально измеренного сечения некогерентного неупругого рассеяния нейтронов. Этот метод особенно эффективен при изучении динамики водорода и водородных групп, так как сечение некогерентного рассеяния протонов более чем в 10 раз превосходит сечения для атомов металлов и кислорода. Кроме того, спектры неупругого рассеяния нейтронов в отличие от оптических спектров лишены каких-либо симметричных ограничений и дают полную картину колебаний в исследуемых соединениях. Примером совместного применения дифракции и неупругого рассеяния нейтронов является работа [35], в которой на основе полученных данных о структуре и динамике гидроксида $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ проведено моделирование структуры и колебательного спектра нестабильного оксогидроксида никеля, $\beta\text{-NiOOH}$.

Квазиупругое рассеяние, т. е. рассеяние с передачей очень малых энергий, можно использовать для анализа диффузии атомов в жидких и твердых средах. С помощью этого метода можно получить информацию о коэффициенте диффузии ионов в электролитах аккумуляторов и его изменениях в зависимости от температуры или каких-либо модифицирующих добавок (см., например, работу [36]).

В отличие от дифракции, имеющей дело с атомной структурой кристаллов, малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) применяется для исследований структуры на надатомном уровне, например, для определения геометрических характеристик больших молекул в растворах, агрегатов поверхностно-активных веществ, полимеров, флуктуаций состава и кластеризации вещества и т. д. Этот метод часто является незаменимым для получения прямой структурной информации о системах с хаотическим и частично упорядоченным расположением неоднородностей плотности. Современные установки мало-

углового рассеяния позволяют перекрыть огромный диапазон характерных размеров неоднородностей — от 10 до 10 000 Å. Возможность избирательного изотопного замещения в отдельных частях изучаемого объекта зачастую делает малоугловое рассеяние нейтронов единственным методом получения информации о структуре на этом масштабе размеров. В обзоре [5] приведен пример использования МУРН при заряде–разряде литиевого аккумулятора и показано, что при большой частоте циклирования интенсивность рассеяния нейтронов на аноде увеличивается. Авторы связали этот эффект с постепенным растрескиванием частиц графита, что дает дополнительный вклад в интенсивность рассеяния.

Под нейтронной рефлектометрией понимается зеркальное отражение нейтронов от внешних или внутренних поверхностей раздела сред с разной средней длиной когерентного рассеяния. Это явление полностью аналогично зеркальному отражению света, но поскольку коэффициент преломления для нейтронов очень мало отличается от единицы, полное отражение возможно только под малыми углами (как правило, критический угол составляет несколько угловых минут). Этот метод пока не нашел широкого применения в исследовании аккумуляторов, но первые примеры в литературе уже появились. Особенностью метода является его чувствительность к изменению рассеивающей плотности в направлении, перпендикулярном поверхности раздела, в том числе к толщине однородного слоя. В работе [37] продемонстрирована возможность сканирования интерфейса, представляющего собой слой твердого электролита, на глубину до 10 нм с разрешением ~ 1 нм в режиме *in situ*. На современных нейтронных рефлектометрах можно использовать поляризованный первичный пучок нейтронов, что позволяет выделять магнитный вклад в коэффициент отражения. Кроме того, на них помимо зеркального отражения регистрируется диффузное рассеяние, возникающее из-за несовершенства отражающего слоя. Его анализ позволяет оценивать величину шероховатости или несплошности поверхности.

С использованием тепловых нейтронов возможна интроскопия реальных устройств (радиографические и томографические эксперименты). Например, в работе [38], выполненной на реакторе в NIST (США), на специализированной радиографической установке (*NIST neutron imaging facility*) проведены предварительные эксперименты по изучению миграции водорода в щелочной батарее АА-типа в ходе ее разряда. Полученные изображения внутреннего сечения батареи показаны на рис. 6, где видны анод в центре, сепаратор как окружность в средней части сечения и катод на периферии. Различные цвета соответствуют различной степени поглощения нейтронов в конструкционных материалах батареи. По изменениям цветов, связанных с миграцией водорода в ходе разряда, можно получить количественные оценки его содержания, информацию о кинетике процесса, однородности материалов по отношению ко входу–выходу водорода и т. д. Более подробно результаты, полученные в

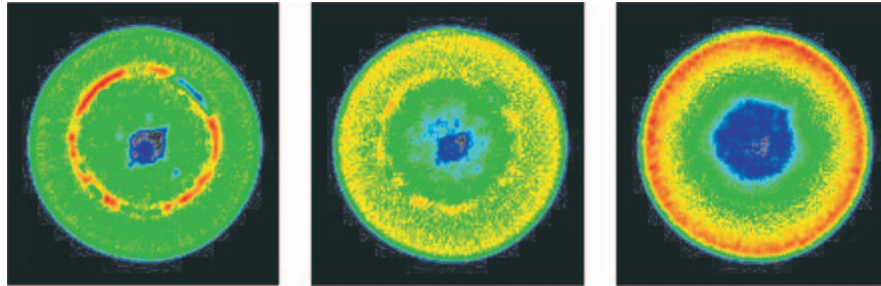


Рис. 6. Последовательность нейтронных томограмм, полученных от поперечного сечения щелочной батареи АА-типа в ходе ее разряда [38]. Различные цвета соответствуют различной степени поглощения нейтронов в материале, что можно связать с содержанием в нем водорода. На сечении слева показано исходное (заряженное) состояние, в центре — состояние после 17,5 ч разряда током 50 мА, справа — состояние после 52,5 ч разряда током 50 мА. По изменению поглощения нейтронов можно проследить за миграцией водорода

продолжение этих исследований, изложены в работах [39,40], где, в частности, показано, как радиография позволяет детально наблюдать набухание электродов в ходе заряда аккумулятора.

Короткий обзор возможностей и ограничений метода интроскопии литий-ионных аккумуляторов представлен в недавней работе [41].

6. ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО РАССЕЯНИЮ НЕЙТРОНОВ НА РЕАКТОРЕ ИБР-2

Высокопоточный импульсный исследовательский реактор ИБР-2 работает в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований в Дубне с 1984 г. За прошедшее время на нем создан современный комплекс спектрометров (рис. 7), состоящий из шести дифрактометров (HRFD, DN-2, DN-6, SKAT, EPSILON, FSD), спектрометра малоуглового рассеяния (YuMO), трех рефлектометров (REMUR, REFLEX-P, GRAINS) и двух спектрометров неупругого рассеяния (NERA, DIN-2PI). На всех спектрометрах на ИБР-2 для развертки спектров рассеяния используется метод времени пролета. В ходе проведенной модернизации, которая завершилась в 2011 г., были заменены все основные функциональные узлы реактора, а срок его последующей эксплуатации продлен до 2030 г. Особенности фактически нового реактора являются рекордный импульсный поток нейтронов (до $10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и предстоящий ввод в строй нескольких холодных замедлителей. Информация об ИБР-2 содержится в работе [42] и на

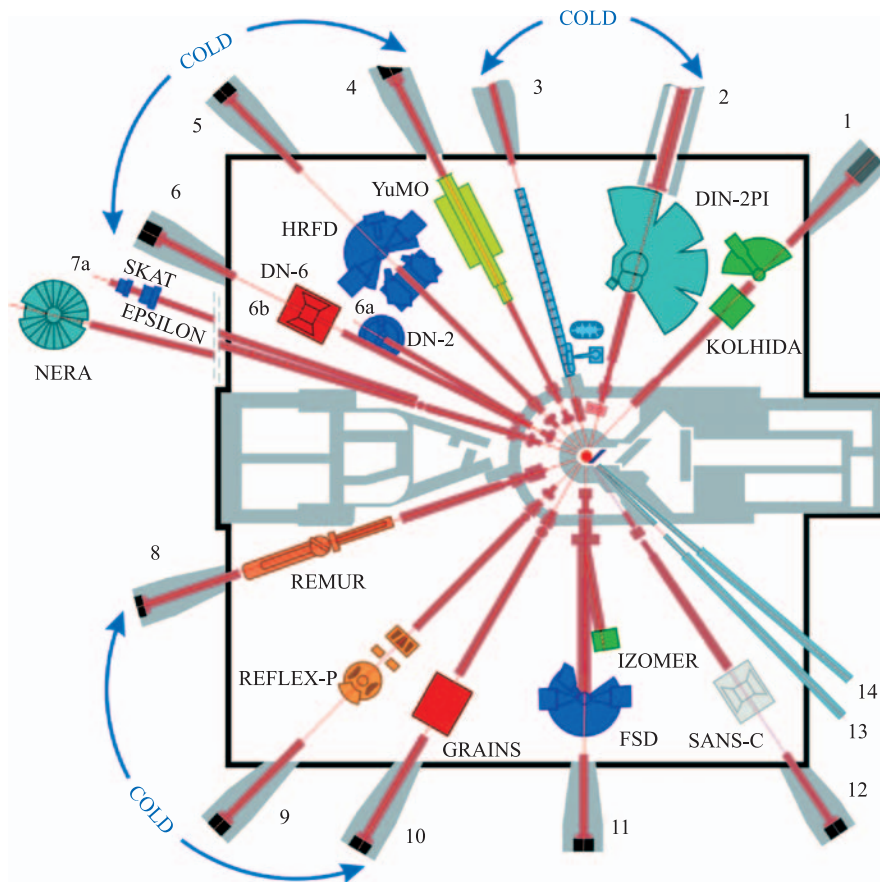


Рис. 7. Схема экспериментальных залов на реакторе ИБР-2. Реактор расположен в центре, через каналы в биологической защите выведены нейтронные пучки, на которых расположены спектрометры. Красным обозначены спектрометры (GRAINS и DN-6), которые находятся в стадии создания. Холодные замедлители (обозначены «cold») на каналах 2–3, 4–6 и 8–10 вводятся в действие поэтапно

сайте ЛНФ (<http://fnp.jinr.ru/>). На этом же сайте размещена информация о процедуре подачи и приема заявок на проведение экспериментов на спектрометрах ИБР-2.

В стадии создания на ИБР-2 находится установка для нейтронной радиографии и томографии и специализированный дифрактометр для экспериментов в реальном времени (RTD), который заменит DN-2. Особенностью RTD будет многодетекторная система регистрации рассеянных нейтронов, включа-

ющая детекторные блоки на малых углах рассеяния (для регистрации МУРН), на углах, близких к 90° (область средних и больших d_{hkl}), и на больших углах рассеяния (область средних и малых d_{hkl}). Это позволит перекрыть диапазон по межплоскостным расстояниям от 1 до 30 \AA с разрешением на уровне 1–5 %. Кроме того, для RTD создается необходимая аппаратура для задания условий на образце, в том числе адаптированная электрохимическая ячейка.

6.1. Структурные эксперименты на ИБР-2. Для структурных экспериментов на ИБР-2 в основном используется фурье-дифрактометр высокого разрешения (HRFD) [43] с корреляционным методом набора данных. Его важной особенностью является возможность работы в двух режимах регистрации дифракционных спектров: высокого разрешения по межплоскостному расстоянию (с использованием фурье-прерывателя и корреляционной электроники, $\Delta d/d \approx 0,001$) и высокой светосилы (обычный TOF-метод, $\Delta d/d \approx 0,01$). Помимо определения или уточнения атомной и магнитной структур на HRFD возможен анализ микроструктуры образца — характерных размеров когерентно рассеивающих блоков и микродеформаций в кристаллитах. Конечные размеры блоков и наличие микродеформаций влияют на ширину дифракционных пиков, причем их вклады в ширину пиков по-разному зависят от d_{hkl} , что позволяет их разделить. HRFD является дифрактометром по времени пролета, функцию разрешения которого можно записать в виде простой аналитической формулы. Измеряемые на нем ширины дифракционных пиков, W_{hkl} , зависят от d_{hkl} следующим образом:

$$W^2 = C_1 + (C_2 + C_3) d^2 + C_4 d^4,$$

где константы C_1 и C_2 определяются функцией разрешения дифрактометра; $C_3 \sim \varepsilon^2$, $C_4 \sim (1/L)^2$, ε — микродеформация, L — характерный размер когерентно рассеивающих блоков. Зная функцию разрешения и строя зависимость $W^2(d^2)$ в достаточно большом диапазоне межплоскостных расстояний, можно найти ε и L .

Пример структурного исследования соединения с литием, Li_2BeD_4 , выполненного на HRFD, содержится в работе [44]. Эта работа явилась одним из первых примеров определения структуры трехкомпонентного гидрида, состоящего из трех легких атомов. Структура была решена *ab initio* в результате совместного анализа рентгеновских и нейтронных дифракционных данных. Она оказалась моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) с $V_c \approx 500 \text{ \AA}^3$, состоящей из почти регулярных тетраэдров BeD_4 (расстояния Li–D варьируются в интервале $1,40\text{--}1,44 \text{ \AA}$) и атомов Li в пустотах между ними (рис. 8). Длины связей в многогранниках (октаэдрах и тетраэдрах) LiD_n флуктуируют в пределах $1,88\text{--}2,18 \text{ \AA}$.

В уже цитированной работе [35] по структуре и динамике гидроксида никеля, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, используемого в качестве катода в никель-кадмиевых аккумуляторах, определялась морфология частиц образца. На рис. 9, *a* показаны

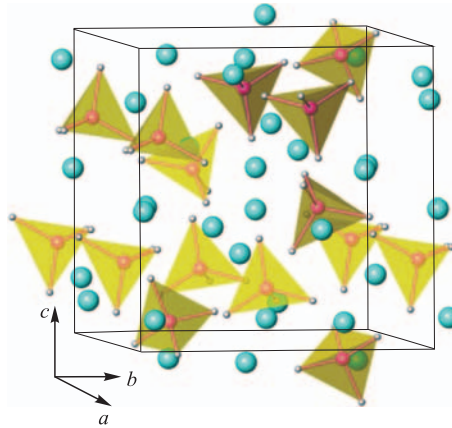


Рис. 8. Кристаллическая структура Li_2BeD_4 . Атомы Be находятся внутри тетраэдров BeD_4 , ионы Li^+ изображены шариками. Рисунок взят из работы [44] с разрешения American Chemical Society, Copyright 2004

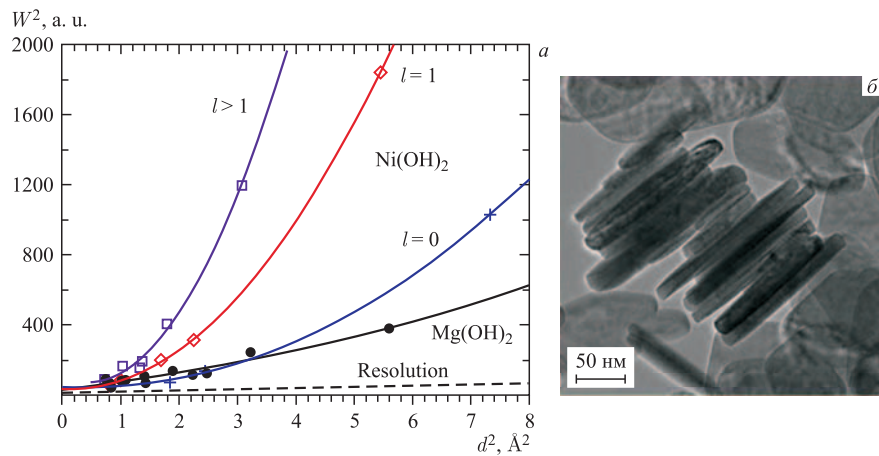


Рис. 9. *a*) Зависимость ширины дифракционных пиков $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (для различных значений индекса l) и Mg(OH)_2 (для всех hkl) от d_{hkl} (рисунок взят из работы [35] с разрешения Elsevier, Copyright 2010). Сплошные линии — аппроксимация многочленом четвертой степени, пунктирной линией показан вклад от функции разрешения дифрактометра. Анализ этих зависимостей показал, что рассеивающие области в $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ имеют форму дисков диаметром $\sim 350 \text{ \AA}$ и толщиной $\sim 150 \text{ \AA}$. *б*) Изображение частиц в $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, полученное с помощью электронной микроскопии (рисунок взят из работы [45] с разрешения Elsevier, Copyright 2005). Видно, что частицы действительно имеют форму дисков, их диаметр $\sim 1500 \text{ \AA}$, толщина $\sim 200 \text{ \AA}$. Расхождение в оценке размеров может быть связано с аморфной структурой внешней области дисков, не вносящей вклад в дифракцию

экспериментальные данные по ширинам дифракционных пиков от $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-Mg}(\text{OH})_2$. Анизотропия ширины в зависимости от индексов Миллера позволила установить, что частицы $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ имеют дискообразную форму, и определить их характерные размеры. Эти результаты удалось получить благодаря высокой разрешающей способности HRFD. Они оказались в хорошем согласии с данными электронной микроскопии (рис. 9, б) [45].

Похожая задача решалась в работе [46], в которой изучалось поведение атомной и магнитной структур нанопорошков NiO с точки зрения образования ими когерентно рассеивающих доменов. Оказалось, что при уменьшении размеров кристаллитов вплоть до $L \approx 140$ нм «дифракционные» размеры кристаллических и магнитных областей (т.е. областей с дальним порядком) практически совпадают. Но переход к размеру кристаллитов $L \approx 100$ нм привел к резкому (в 2,5 раза) различию между ними (рис. 10). Это может означать, что дальний магнитный порядок сохраняется только в центральной области кристаллита, тогда как на его периферии порядок отсутствует.

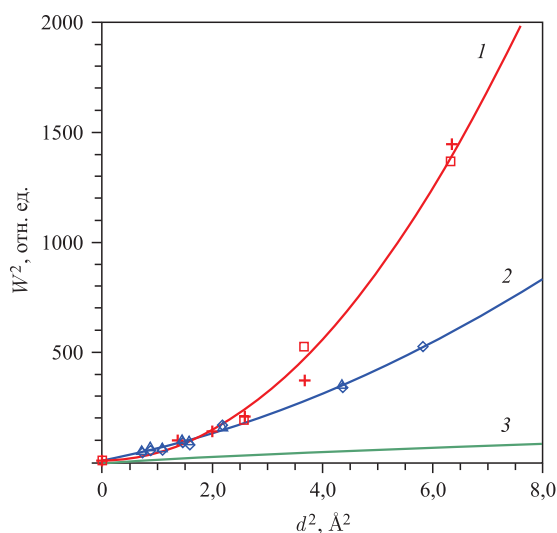


Рис. 10. Ширины магнитных (1) и кристаллических (2) дифракционных пиков в образце NiO с размерами кристаллитов $L \approx 100$ нм и функция разрешения дифрактометра (3), измеренная со стандартным образцом. Так же как на рис. 9, а нелинейность кривых, проведенных через экспериментальные точки, свидетельствует о конечности размеров кристаллических и магнитных доменов. Из этих данных следует, что «дифракционный» размер кристаллических областей совпадает с ожидаемым, $L = (98 \pm 4)$ нм, тогда как размер упорядоченных магнитных областей составляет около 40 нм

6.2. Эксперименты в реальном времени на ИБР-2. На ИБР-2 дифракционные *in situ* эксперименты в реальном времени — изучение переходных процессов в кристаллических материалах — возможны на установках HRFD и DN-2. Эксперименты такого типа проводились на DN-2 еще в 1990-х гг., его высокая светосила позволяла регистрировать дифракционные спектры за времена порядка 1 мин [47]. Обычно использовался параметрический режим, т. е. постепенное изменение какого-либо внешнего параметра (температуры, влажности, электрического потенциала и т. д.) в некотором заданном интервале.

В *in situ* эксперименте на DN-2 подробная информация была получена относительно структурного фазового перехода в замещенном феррите меди ($\text{CuLi}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$) [48], обладающем интересными магнитными и диэлектрическими свойствами. При нагревании до 740 К в нем происходит обратимый (с гистерезисом около 50 К) структурный переход из тетрагональной фазы $I4_1/amd$ в более симметричную кубическую фазу $Fd\bar{3}m$. На рис. 11 показаны изменения дифракционных спектров в характерном интервале межплоскостных расстояний при непрерывном нагревании от 400 до 800 К и последующем охлаждении до 400 К. При этом время измерения одного дифракционного спектра составляло 80 с. Помимо более-менее очевидных изменений параметров элементарной ячейки и координат атома кислорода в этом эксперименте удалось выяснить, что при переходе между фазами возникают сильные анизотропные микронапряжения на их границах.

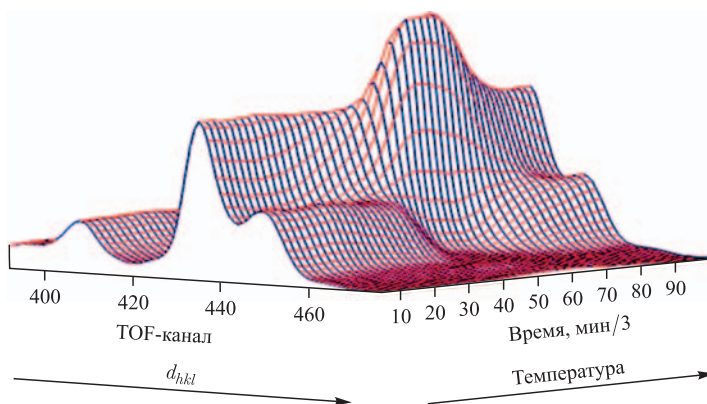


Рис. 11. Характерный участок дифракционных спектров (регистрация каждые 80 с) от замещенного феррита меди $\text{CuLi}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ при его непрерывном нагревании от 400 до 800 К и последующем охлаждении до 400 К [48]. В начале шкалы время–температура образец находится при $T = 400$ К, к середине шкалы нагревается до 800 К со скоростью около 5° в минуту, затем с такой же скоростью охлаждается. Изменение формы дифракционных пиков происходит из-за перехода из тетрагональной фазы в кубическую (при 740 К) и обратно

6.3. Эксперименты с литий-ионными аккумуляторами на ИБР-2. Систематические исследования источников электрического тока на спектрометрах ИБР-2 начались сравнительно недавно и пока ограничиваются только дифракционными экспериментами. Интересные результаты были получены [49] при исследованиях двух плоских аккумуляторов (рис. 12), в одном из которых в качестве положительного электрода (катода) был использован чистый LiFePO_4 (литий-феррофосфат, LFP, аккумулятор № 1, емкость $\sim 2 \text{ А} \cdot \text{ч}$), а в другом — литий-феррофосфат с добавкой оксида ванадия ($\text{LiFePO}_4 : V_x$, $x \approx 0,01$, LFPV, аккумулятор № 2, емкость $\sim 10 \text{ А} \cdot \text{ч}$). Анодом в обоих аккумуляторах являлся специально приготовленный графит.

Аккумуляторы заряжались и разряжались с помощью гальваностата со скоростью $C/10$ (C — емкость аккумулятора) в интервале напряжений от 2,5 до 3,8 В. Дифракционные данные накапливались на HRFD (мода высокой интенсивности, среднего разрешения) со временем накопления одного дифракционного спектра 10 мин (режим *real time-in situ*). Высокое разрешение использовалось для получения данных по фазовому составу и структуре материалов анода и катода, находящихся в стационарном состоянии при определенной степени заряда. 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 20 ч), показан на рис. 13. Астрономическое время (в часах) отложено по оси ординат, межплоскостные расстояния (в Å) — по оси абсцисс. Сверху указаны положения дифракционных пиков для трех основных структурных фаз LFP-аккумулятора, 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 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$.

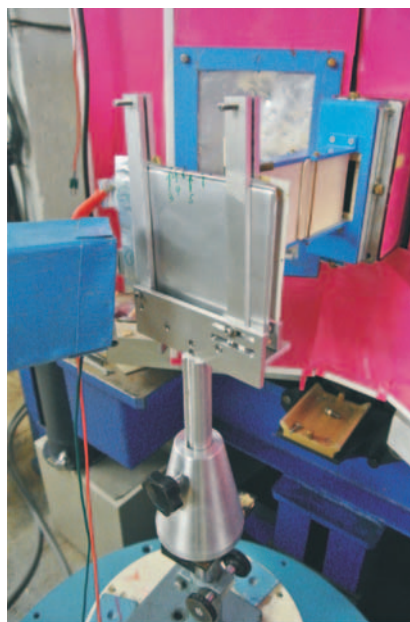


Рис. 12. Аккумулятор емкостью 10 А · ч (в центре рисунка) во время нейтронного дифракционного эксперимента. Справа видны элементы коллиматора, формирующего нейтронный пучок на аккумуляторе

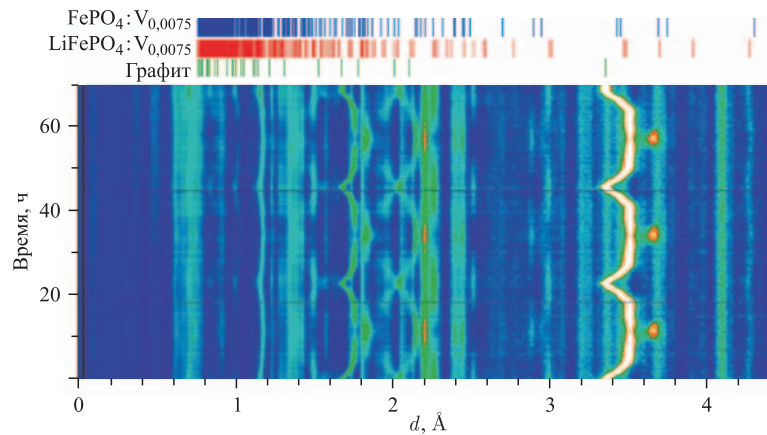


Рис. 13. Эволюция дифракционных спектров от LFP-аккумулятора с добавкой ванадия, полученных в ходе трех полных циклов заряда–разряда со скоростью $C/10$. Вертикальные штрихи сверху указывают позиции дифракционных пиков трех основных структурных фаз в их исходном состоянии

Одной из целей подобного типа экспериментов является определение относительного содержания катодных фаз LiFePO_4 и FePO_4 в зависимости от степени заряда аккумулятора. Анализ дифрактограмм по методу Ритвельда позволяет это сделать с точностью на уровне 5%. В полностью разряженном, наполовину заряженном и полностью заряженном состояниях аккумуляторов относительное содержание фаз FePO_4 и LiFePO_4 для аккумулятора № 1 составляет соответственно 43/57, 66/34, 93/7. Для аккумулятора № 2 эти соотношения меняются на 37/63, 69/31, 100/0. Отсюда следует, в частности, что LFPV с точки зрения выхода из него ионов лития действует более эффективно, чем LFP. Кроме того, эти цифры говорят о том, что значимая доля катодного материала не участвует в процессе перехода лития в анод и обратно.

Анализ дифракционных пиков, содержащихся в «анодном окне», позволил в деталях проследить стадийность процесса внедрения лития в графит с последовательным образованием нескольких LiC_n -фаз (рис. 14). Вначале наблюдается постепенное увеличение расстояния между слоями углерода, т. е. литий внедряется между слоями. На следующей стадии период увеличивается незначительно, что соответствует внедрению ионов лития в базисные плоскости структуры графита. Образование при заряде конечной LiC_6 -фазы хорошо фиксируется по скачкообразному появлению дифракционного пика при $d \approx 3,67 \text{ \AA}$. В состоянии полного заряда фаза LiC_6 занимает около 50% исходного объема графитового электрода, остальной объем занят неполностью насыщенными литием фазами (в основном LiC_{12}). В аккумуляторе LFPV

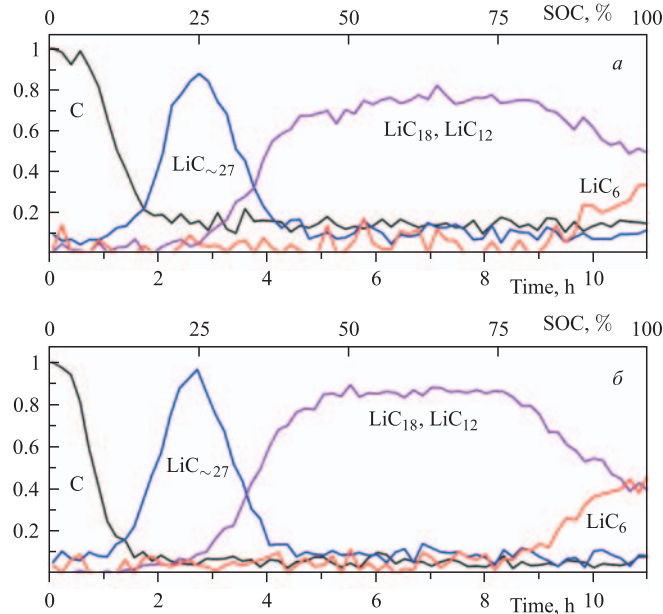


Рис. 14. Содержание различных LiC_n -фаз для LFP-аккумулятора (а) и LFPV-аккумулятора (б) в ходе одного цикла заряда как функции времени (нижняя шкала) или SOC (верхняя шкала), восстановленные из относительных изменений интенсивности соответствующих дифракционных пиков. Видно, что в конце цикла заряда материал анода находится в неоднородном по содержанию лития состоянии и что в случае LFPV-катода большая доля объема анода переходит в фазу LiC_6 . Рисунок взят из работы [49] с разрешения Elsevier, Copyright 2014

в состоянии LiC_6 переходит бóльшая на $\sim 10\%$ доля материала анода, чем в аккумуляторе с обычным LiFePO_4 .

Для уточнения структурных характеристик материалов, применявшихся для изготовления катодов аккумуляторов, на HRFD были проведены измерения дифракционных спектров от порошков LiFePO_4 и $\text{LiFePO}_4 \cdot V_\delta$, $\delta = 0,75, 2$ и 5% (рис. 15) при нескольких значениях температуры. Атомная структура всех составов хорошо соответствует известной из литературы [12]: координаты атомов практически совпадают для всех δ . Попытки определить, какой из катионов замещается ванадием при допировании им LiFePO_4 , не дали определенного результата — уточнение структуры $\text{LiFePO}_4 \cdot V_\delta$ с $\delta = 2$ и 5% указывало на появление некоторого количества вакансий в позициях как Li и Fe, так и P. Однако из-за сильных корреляций между факторами заполнения и тепловыми факторами атомов достоверность этого результата невысока. В наиболее точно определяемых по дифракционным данным вели-

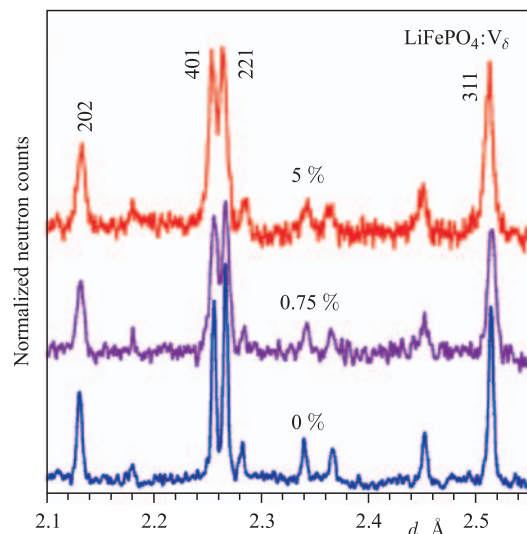


Рис. 15. Характерный участок дифракционных спектров от LiFePO_4 с различным содержанием ванадия (цифры около кривых), измеренных в режиме высокого разрешения. Ширина пиков и некогерентный фон увеличиваются с ростом содержания ванадия. Указаны индексы Миллера для наиболее интенсивных пиков. Рисунок взят из работы [49] с разрешения Elsevier, Copyright 2014

чинах — параметрах элементарной ячейки — наблюдаются заметные изменения при допировании ванадием (рис. 16), что, по-видимому, свидетельствует о его внедрении в структуру.

В порошках $\text{LiFePO}_4:\text{V}_\delta$ при $\delta = 0,75\%$ и особенно при $\delta = 5\%$ зафиксировано сильное изменение микроструктурных характеристик по отношению к чистому LFP, проявляющееся в уширении дифракционных пиков с ростом δ . Анализ показал, что это уширение связано с эффектом размера (рис. 17), т. е. внедрение ванадия в структуру LiFePO_4 приводит к значительному (с нескольких тысяч до $\sim 400 \text{ \AA}$) уменьшению характерных размеров областей когерентного рассеяния нейтронов. Этот эффект можно интерпретировать как значительное увеличение степени дефектности структуры, что коррелирует с лучшими электрохимическими свойствами LFPV по сравнению с LFP.

Таким образом, нейтронные дифракционные эксперименты с LFP- и LFPV-аккумуляторами, проведенные на дифрактометре HRFD импульсного реактора ИБР-2, позволили в реальном времени проследить за переходными процессами, происходящими в их электродах в ходе циклов заряда–разряда. Полученные данные позволяют надежно идентифицировать возникающие

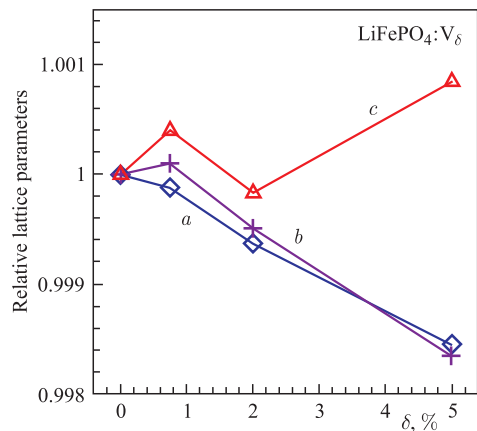


Рис. 16. Относительные изменения параметров ромбической ячейки $\text{LiFePO}_4\text{:V}_\delta$ при внедрении в него ванадия. Точки получены по результатам измерения на HRFD порошков с $\delta = 0, 0,75, 2$ и 5% . Рисунок взят из работы [49] с разрешения Elsevier, Copyright 2014

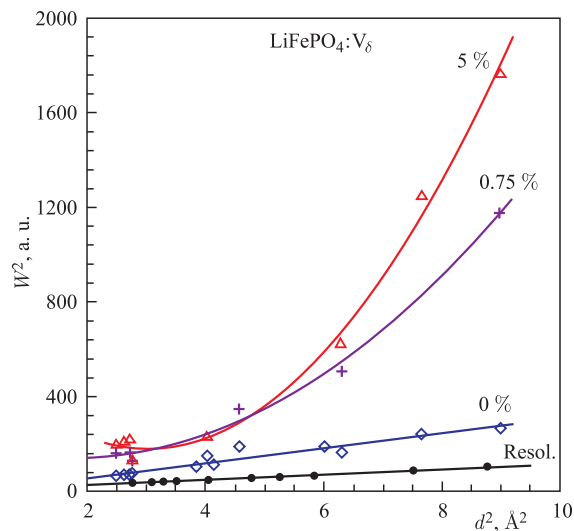


Рис. 17. Зависимости ширин дифракционных пиков от межплоскостного расстояния. Ширины пиков исходного LiFePO_4 ($\delta = 0$) укладываются на линейную зависимость, тогда как ширины пиков LiFePO_4 с ванадием имеют вид парабол, что связано с малым размером областей когерентного рассеяния. Нижняя линия соответствует функции разрешения дифрактометра, измеренной со стандартным образцом. Рисунок взят из работы [49] с разрешения Elsevier, Copyright 2014

структурные фазы и, в принципе, количественно проанализировать кинетику фазовых превращений в аноде и катоде. Важной особенностью этих экспериментов является возможность переключения между двумя различными модами работы дифрактометра — высокой интенсивности и высокого разрешения — без изменений в геометрии рассеяния. Очевидно, что TOF-дифракция на HRFD является исключительно перспективным методом исследования материалов, входящих в состав литий-ионных аккумуляторов, и переходных процессов в них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Накопленный опыт применения рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в исследованиях малогабаритных источников электрического тока позволяет утверждать, что именно эти методы играют ключевую роль в получении информации, необходимой для глубокого понимания происходящих в них процессов. Ее учет позволяет надеяться на продвижение в усовершенствовании эксплуатационных характеристик источников тока.

Уже сформировалась стратегия изучения новых материалов для аккумуляторов. На начальном этапе выясняется, насколько материал может быть перспективен с электрохимической точки зрения, затем начинается детальное изучение его атомной структуры с использованием рентгеновских лучей, а затем и нейтронов. Нейтронные эксперименты позволяют продвинуться в понимании структурных особенностей материала — уточняется распределение катионов, анализируется поведение в широком диапазоне температур, определяются магнитные свойства. Как правило, наилучшие результаты получаются при совместном (комплементарном) применении рентгеновских лучей или синхротронного излучения и нейтронов. Нет сомнений, что далее интенсивность структурных исследований электрохимических материалов с использованием дифракции и, более широко, рассеяния нейтронов будет только нарастать.

Перспективы этих работ на реакторе ИБР-2 вполне ясны. Уже существующие спектрометры обеспечивают уровень исследований, вполне сопоставимый с мировым. Новые возможности появятся, когда на ИБР-2 войдет в строй специализированная установка для нейтронных интроскопических экспериментов. На ней будут реализованы варианты анализа, существующие на уже действующих современных установках (см., например, работу [50]) и некоторые дополнительные, заключающиеся в возможности организации повышенного контраста при регистрации прошедшего через образец нейтронного пучка в различных интервалах длин волн.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-00896) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-00686-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
2. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
3. J. B. Goodenough, Y. Kim. *Chem. Mater.*, **22**, 587 (2010).
4. C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Rev.*, **113**, 6552 (2013).
5. H. Wang, R. G. Downing, J. A. Dura, D. S. Hussey. In *Polymers for Energy Storage and Delivery: Polyelectrolytes for Batteries and Fuel Cells*. (Eds. K. Page, C. Soles, J. Runt). Washington, Amer. Chem. Soc., New York, 2012 (ACS Symposium Series, Vol. 1096). P. 91.
6. N. Sharma, V. K. Peterson. *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 1849 (2012).
7. M. A. Rodriguez, D. Ingersoll, S. C. Vogel, D. J. Williams. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A8 (2004).
8. H. Liu, C. R. Fell, K. An, L. Cai, Y. S. Meng. *J. Power Sources*, **240**, 772 (2013).
9. P. S. Whitfield, I. J. Davidson, P. W. Stephens, L. M. D. Cranswick, I. P. Swainson. *Z. Kristallogr. Suppl.*, **26**, 483 (2007).
10. N. Sharma, V. K. Peterson, M. M. Elcombe, M. Avdeev, A. J. Studer, N. Blagojevic, R. Yusoff, N. Kamarulzaman. *J. Power Sources*, **195**, 8258 (2010).
11. J. Li, J. Zhang, X. Zhang, C. Yang, N. Xu, B. Xia. *Electrochim. Acta*, **55**, 927 (2010).
12. G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier. *Chem. Mater.*, **15**, 4082 (2003).
13. P. S. Whitfield, I. J. Davidson, L. M. D. Cranswick, I. P. Swainson, P. W. Stephens. In *Advances in X-ray Analysis — Proceedings of the Denver X-ray Conference. Vol. 49*, 2005. P.149.
14. M. Yashima. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 1055 (2009).
15. S.-I. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada. *Nat. Mater.*, **7**, 707 (2008).
16. Ö. Bergstöm, A. M. Andersson, K. Edström, T. Gustafsson. *J. Appl. Cryst.*, **31**, 823 (1998).
17. H. Berg, H. Rundlöf, J. O. Thomas. *Solid State Ionics*, **144**, 65 (2001).
18. F. Rosciano, M. Holzapfel, W. Scheifele, P. Novák. *J. Appl. Cryst.*, **41**, 690 (2008).
19. J.-F. Colin, V. Godbole, P. Novák. *Electrochem. Commun.*, **12**, 804 (2010).
20. V. A. Godbole, M. Hess, C. Villevieille, H. Kaiser, J.-F. Colin, P. Novák. *RSC Adv.* **3**, 757 (2013).
21. N. Sharma, G. Du, A. J. Studer, Z. Guo, V. K. Peterson. *Solid State Ionics*, **199-200**, 37 (2011).
22. F. Barde, M. R. Palacin, Y. Chabre, O. Isnard, J.-M. Tarascon. *Chem. Mater.*, **16**, 3936 (2004).
23. J. J. Biendicho, M. Roberts, C. Offer, D. Noréus, E. Widenkvist, R. I. Smith, G. Svensson, K. Edström, S. T. Norberg, S. G. Eriksson, S. Hull. *J. Power Sources*, **248**, 900 (2014).
24. G. Du, N. Sharma, V. K. Peterson, J. A. Kimpton, D. Jia, Z. Guo. *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3990 (2011).

25. N. Sharma, M. V. Reddy, G. Du, S. Adams, B. V. R. Chowdari, Z. Guo, V. K. Peterson. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 21473 (2011).
26. N. Sharma, X. Guo, G. Du, Z. Guo, J. Wang, Z. Wang, V. K. Peterson. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7867 (2012).
27. J. Bianchini, B. Leriche, J.-L. Laborier, L. Gendrin, E. Suard, L. Croguennec, C. Masquelier. *J. Am. Chem. Soc.*, **160**, A2176 (2013).
28. W. K. Pang, N. Sharma, V. K. Peterson, J.-J. Shiu, S.-H. Wu. *J. Power Sources*, **246**, 464 (2014).
29. A. Senyshyn, O. Dolotko, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Fuss, H. Ehrenberg. *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3198 (2013).
30. O. Dolotko, A. Senyshyn, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, F. Scheiba, H. Ehrenberg. *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A2082 (2012).
31. X.-L. Wang, K. An, L. Cai, Z. Feng, S. E. Nagler, C. Daniel, K. J. Rhodes, A. D. Stoica, H. D. Skorpenske, C. Liang, W. Zhang, J. Kim, Y. Qi, S. J. Harris. *Sci. Rep.*, **2**, 747 (2012).
32. O. Dolotko, A. Senyshyn, M. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Ehrenberg. *J. Power Sources*, **255**, 197 (2014).
33. M. A. Rodriguez, M. H. van Benthem, D. Ingersoll, S. C. Vogel, H. M. Reiche. *Powder Diffr.*, **25**, 143 (2010).
34. C.-W. Hu, N. Sharma, C.-Y. Chiang, H.-C. Su, V. K. Peterson, H.-W. Hsieh, Y.-F. Lin, W.-C. Chou, B.-Y. Shew, C.-H. Lee. *J. Power Sources*, **244**, 158 (2013).
35. V. Yu. Kazimirov, M. B. Smirnov, L. Bourgeois, L. Guerlou-Demourgues, L. Servant, A. M. Balagurov, I. Natkaniec, N. R. Khasanova, E. V. Antipov. *Solid State Ionics*, **181**, 1764 (2010).
36. S. K. Fullerton-Shirey, J. K. Maranas. *Macromolecules*, **42**, 2142 (2009).
37. J. E. Owejan, J. P. Owejan, S. C. DeCaluwe, J. A. Dura. *Chem. Mater.*, **24**, 2133 (2012).
38. D. Hussey. In *216th ECS Meeting Abstracts*, 2009. Abstract 234.
39. G. V. Riley, D. S. Hussey, D. L. Jacobson. *ECS Transactions*, **25**, 75 (2010).
40. J. B. Siegel, X. Lin, A. G. Stefanopoulou, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, D. Gorsich. *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A523 (2011).
41. L. G. Butler, E. H. Lehmann, B. Schillinger. *Phys. Procedia*, **43**, 331 (2013).
42. V. L. Aksenov. *Crystallogr. Rep.*, **52**, 372 (2007) [*Кристаллография*, **52**, 396 (2007)].
43. A. M. Balagurov. *Neutron News*, **16**, 8 (2005).
44. B. M. Bulychev, R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov, D. V. Sheptyakov, S. N. Bushmeleva, A. M. Balagurov. *Inorg. Chem.*, **43**, 6371 (2004).
45. D. Chen, L. Gao. *Chem. Phys. Lett.*, **405**, 159 (2005).
46. A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov, J. Grabis, D. Jakovlevs, A. Kuzmin, M. Maiorov, N. Mironova-Ulmane. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **49**, 012021 (2013).
47. A. M. Balagurov, G. M. Mironova. *Mater. Sci. Forum*, **133-136**, 397 (1993).
48. A. M. Balagurov, E. P. Kozlova, G. M. Mironova, I. Jacyna-Onyszkiewicz. *Phys. Stat. Sol. (A)*, **136**, 57 (1993).
49. I. A. Bobrikov, A. M. Balagurov, C.-W. Hu, C.-H. Lee, T.-Y. Chen, S. Deleg, D. A. Balagurov. *J. Power Sources*, **258**, 356 (2014).
50. E. H. Lehmann, P. Vontobel, G. Frei, G. Kuehne, A. Kaestner. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **651**, 1 (2011).

Получено 10 июня 2014 г.

Редактор *Е. В. Сабаева*

Подписано в печать 26.08.2014.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 2,3. Уч.-изд. л. 2,7. Тираж 235 экз. Заказ № 58318.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/