

АНОТАЦІЯ

Косячкін Є.М. Структура електрохімічних інтерфейсів, визначена з даних нейтронної та рентгенівської рефлектометрії – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі природничих наук за спеціальністю 104 «фізика та астрономія» – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2023.

Дисертація складається зі вступу, чотирьох оригінальних розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку.

У вступі висвітлено актуальність вибраної теми дослідження та сформульовано *мету дисертаційної роботи* – вивчення нанорозмірного приповерхневого шару на границі поділу рідинна система – тверде тіло і його параметрів (товщина, густина довжини розсіяння нейтронів, шорсткість, пористість), на прикладі дослідження структури міжфазного твердого шару електроліту на границі твердого електроду з рідким електролітом у літій – іонних акумуляторах. *Об'єктом дослідження* є параметри (товщина, густина довжини розсіяння нейтронів, шорсткість, пористість) нанорозмірного приповерхневого міжфазного твердого шару електроліту на поверхні контакту металевого електроду з рідким електролітом та процес їх еволюції під час заряду акумулятора, а також під впливом домішок тетрабутиламоніюперхлорату до рідкого електроліту. *Предметом дослідження* є нанорозмірний приповерхневий шар на границі контакту твердого металевого електроду з рідким електролітом.

Структурні параметри приповерхневих шарів рідинних систем становлять значний інтерес при дослідженні процесів, які відбуваються на границі поділу рідкого середовища з твердим або газоподібним середовищем. Так, наприклад, структура досліджуваного у роботі нанорозмірного приповерхневого шару міжфазного твердого електроліту має значний вплив на основні характеристики літій – іонних акумуляторів (питома ємність, надійність, безпечність, швидкість

заряду). Вивчення процесів, які є основою формування та еволюції приповерхневого міжфазного твердого шару електроліту під час роботи акумулятора є однією з задач молекулярної фізики, а прикладним аспектом отриманої інформації є вдосконалення літій – іонних акумуляторів.

Дослідження структурних характеристик приповерхневого міжфазного твердого шару електроліту у модельній електрохімічній комірці з мідним електродом та дейтерованим рідким електролітом проводилося за допомогою нейтронної рефлектометрії, яка є унікальною для вирішення таких задач.

Вперше було запропоновано та проведено процедуру оптимізації параметрів експериментальної комірки (на прикладі електрохімічної комірки: оптимізація параметрів металевого електроду та рідкого електроліту) з метою підвищення чутливості методу нейтронної рефлектометрії до спостереження тонких (порядку 20 Å) приповерхневих шарів. На основі результатів оптимізації розроблено та створено експериментальну електрохімічну модельну комірку літій – іонних акумуляторів з металевим електродом та рідким електролітом. В комірці реалізовано метод варіації нейтронного контрасту за рахунок зміни ізотопного складу рідкого електроліту. Запропоновано використання багат шарових систем Ti/NiMo як компонентів підкладки, що дозволяє в однорідному наближенні квазінеперервно варіювати густину довжини розсіяння нейтронів твердого електроду.

Експериментально встановлено можливість дослідженні структури приповерхневого міжфазного твердого шару електроліту товщиною від 10 Å. Експериментально визначені параметри міжфазного твердого шару електроліту, який утворюється на мідному електроді модельної комірки при прикладанні потенціалу +10 мВ відносно Li/Li⁺ контрольного електроду протягом 15 хвилин. Досліджено вплив модифікації дейтерованого електроліту додаванням тетрабутиламоніємперхлорату на параметри міжфазного твердого шару електроліту та міграцію іонів літію в модельній комірці.

Перший розділ присвячений огляду ядерно-фізичних методів дослідження рідин та рідинних систем у об'ємній фазі та на границі поділу фаз. Наступні підрозділи описують теоретичні основи взаємодії нейтронного та рентгенівського випромінювання з речовиною, а також методи нейтронної та рентгенівської рефлектометрії, які активно використовуються для вивчення структури та динаміки нанорозмірних приповерхневих шарів. Наводиться теоретичне обґрунтування методів та приклад можливого використання комплементарних один до одного експериментів з нейтронної та рентгенівської рефлектометрії для вивчення структури приповерхневих шарів у різних системах.

У другому розділі обґрунтовується використання нанорозмірного приповерхневого шару електроліту на границі поділу електрод-електроліт у літій-іонних акумуляторах як предмет дослідження для вивчення його властивостей та динаміки, а також впливу хімічних домішок до рідкого електроліту на параметри приповерхневого шару. У зв'язку з цим, висвітлюється стан розвитку сучасних хімічних джерел струму, зокрема, літій-іонних акумуляторів. Поряд з викладенням основних понять і положень про будову та електрохімічні процеси, які є основою формування приповерхневого шару електроліту та роботи літій-іонних акумуляторів, у розділі також наводяться проблеми, які підкреслюють необхідність вивчення процесу утворення, структури та еволюції приповерхневих нанорозмірних шарів на границі електрод-електроліт.

Третій розділ присвячений процедурі оптимізації параметрів експериментальної комірки з метою підвищення чутливості методу нейтронної рефлектометрії до спостереження тонких приповерхневих шарів (на прикладі приповерхневого шару твердого електроліту). За допомогою запропонованого алгоритму було отримано параметри (густина дожини розсіяння нейтронів та товщину) металевого електроду та рідкого електроліту, при яких метод нейтронної рефлектометрії є найбільш чутливим для дослідження структури

нанорозмірних приповерхневих шарів міжфазного твердого електроліту. Запропоновано, також, використання багатошарових систем Ti/NiMo як компонентів підкладки експериментальної комірки, що дозволяє в однорідному наближенні квазінеперервно варіювати густину довжини розсіяння нейтронів. За результатами оптимізації розроблено модельну електрохімічну комірку, з можливістю заміни рідкого електроліту для реалізації методу варіації контрасту, для проведення експериментів з нейтронної рефлектометрії при дослідженні структури та динаміки нанорозмірного приповерхневого шару електроліту на границі поділу середовищ твердий електрод - рідкий електроліт.

У четвертому розділі описані результати експериментальної роботи по вивченню параметрів нанорозмірного приповерхневого міжфазного твердого шару електроліту за допомогою методу нейтронної рефлектометрії. Експериментально встановлена можливість дослідження міжфазного твердого шару електроліту товщиною від 10 Å. Встановлено структуру міжфазного твердого шару електроліту з товщиною 50 Å, який формується на границі поділу мідного електроду з протонованим або дейтерованим електролітом. Досліджено подальшу еволюцію структурних параметрів шару при подальшому заряді акумулятора (до значення товщини приповерхневого шару 500 Å, що співпадає з товщиною приповерхневого шару у реальних літій-іонних акумуляторах). Проаналізовано вплив модифікації дейтерованого рідкого електроліту на приповерхневий шар та міграцію іонів літію всередині акумулятора, шляхом додаванням до рідкого електроліту тетрабутиламоніюперхлорату.

Ключові слова: приповерхневі шари, міжфазний твердий шар електроліту, рідкі електроліти, літій – іонні акумулятори, електрохімічні інтерфейси, нейтронна рефлектометрія, рентгенівська рефлектометрія.

SUMMARY

Kosiachkin Ye. M. The structure of electrochemical interfaces, determined by neutron and X-ray reflectometry.– Manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 "Physics and Astronomy". – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2023.

The dissertation consists of an introduction, four original chapters, conclusions, a list of used sources, and an appendix. The introduction highlights the relevance of the chosen research topic and formulates the aim of the dissertation - studying the nanoscale interfacial layer at the interface of a liquid system - solid body and its parameters (thickness, neutron scattering length density, roughness, porosity). This is exemplified by investigating the structure of the solid electrolyte interface layer on the interface of a solid electrode with a liquid electrolyte in lithium-ion batteries. The research object is the parameters (thickness, neutron scattering length density, roughness, porosity) of the nanoscale solid electrolyte interface layer on the contact surface of a metal electrode with a liquid electrolyte, and the evolution of these parameters during the battery charging process and under the influence of tetrabutylammonium perchlorate impurities in the liquid electrolyte. The subject of the research is the nanoscale interfacial layer at the contact interface of a solid metal electrode with a liquid electrolyte.

Structural parameters of interfacial layers in liquid systems are of significant interest in studying processes occurring at the interface between a liquid medium and a solid or gaseous medium. For example, the structure of the investigated nanoscale interfacial layer of the solid electrolyte in this work significantly influences the key characteristics of lithium-ion batteries (specific capacity, reliability, safety, charging speed). Investigating the processes that underlie the formation and evolution of the solid electrolyte interface layer during the battery operation is one of the tasks of molecular physics, and the applied aspect of the obtained information is the improvement of lithium-ion batteries.

The research on the structural characteristics of the solid electrolyte interface layer in a model electrochemical cell with a copper electrode and deuterated liquid electrolyte was conducted using neutron reflectometry, a unique method for solving such problems.

For the first time, a procedure for optimizing the parameters of the experimental cell (in the case of an electrochemical cell: optimization of the parameters of the metal electrode and liquid electrolyte) was proposed and implemented to increase the sensitivity of neutron reflectometry to observe thin (on the order of 20 Å) interfacial layers. Based on the optimization results, an experimental electrochemical model cell for lithium-ion batteries with a metal electrode and liquid electrolyte was developed and created. The cell implements a method of varying neutron contrast by changing the isotopic composition of the liquid electrolyte. The use of Ti/NiMo multilayer systems as components of the substrate is proposed, allowing quasi-continuous variation of the neutron scattering length density of the solid electrode.

It was experimentally established that it is possible to study the structure of the solid electrolyte interface layer with a thickness of 10 Å. The parameters of the solid electrolyte interface layer formed on the copper electrode of the model cell when applying a potential of +10 mV relative to the Li/Li⁺ reference electrode for 15 minutes were experimentally determined. The influence of the modification of the deuterated electrolyte by adding tetra-butylammonium perchlorate on the parameters of the solid electrolyte interface layer and the migration of lithium ions in the model cell was investigated.

The first chapter is dedicated to an overview of nuclear-physical methods for studying liquids and liquid systems in the bulk phase and at the phase boundary. The subsequent subsections describe the theoretical foundations of the interaction of neutron and X-ray radiation with matter, as well as neutron and X-ray reflectometry methods actively used to investigate the structure and dynamics of nanoscale interfacial layers. The theoretical justification of these methods and an example of possible

complementary experiments using neutron and X-ray reflectometry to study the structure of interfacial layers in different systems are provided.

In the second chapter, the use of the nanoscale solid electrolyte interface layer at the electrode-electrolyte interface in lithium-ion batteries is justified as the subject of research to study its properties, dynamics, and the influence of chemical impurities in the liquid electrolyte on the parameters of the interfacial layer. In this context, the development of modern power sources, particularly lithium-ion batteries, is highlighted. Alongside presenting fundamental concepts and principles of the structure and electrochemical processes underlying the formation of the interfacial electrolyte layer and the operation of lithium-ion batteries, the chapter also addresses issues emphasizing the necessity of studying the process of formation, structure, and evolution of nanoscale interfacial layers at the electrode-electrolyte interface.

The third chapter focuses on the optimization procedure of experimental cell parameters to increase the sensitivity of the neutron reflectometry method to observe thin interfacial layers (using the example of the solid electrolyte interface layer). Using the proposed algorithm, parameters (neutron scattering length density and thickness) of the metal electrode and liquid electrolyte were obtained, at which the neutron reflectometry method is most sensitive to the investigation of the structure of nanoscale interfacial layers of the solid electrolyte interface. The use of Ti/NiMo multilayer systems as components of the experimental cell substrate is also proposed, allowing quasi-continuous variation of the neutron scattering length density of the solid electrode. Based on optimization results, a model electrochemical cell was developed, with the possibility of replacing the liquid electrolyte to implement the contrast variation method for conducting neutron reflectometry experiments when studying the structure and dynamics of the nanoscale interfacial layer of the electrolyte at the boundary of the solid electrode-liquid electrolyte system.

The fourth chapter describes the results of experimental work on studying the parameters of the nanoscale solid electrolyte interface layer using the neutron reflectometry method. The possibility of investigating the solid electrolyte interface

layer with a thickness of 10 Å was experimentally established. The structure of the 50 Å solid electrolyte interface layer formed at the interface of the copper electrode with protonated or deuterated electrolyte was determined. The further evolution of the structural parameters of the layer during further battery charging (up to a thickness of the interfacial layer of 500 Å, coinciding with the thickness of the interfacial layer in real lithium-ion batteries) was investigated. The impact of the modification of the deuterated liquid electrolyte on the interfacial layer and the migration of lithium ions within the battery, achieved by adding tetra-butylammonium perchlorate to the liquid electrolyte, was analyzed.

Key words: interfacial layers, solid electrolyte interface, liquid electrolytes, lithium - ion batteries, electrochemical interfaces, neutron reflectometry, X-Ray reflectometry.