

Структурні дослідження електрохімічних інтерфейсів методами малокутового розсіяння нейтронів та нейтронної рефлектومتрії

Студент: Косячкин Егор

Наукові керівники:

д.ф.-м.н., проф., академік НАНУ
Булавін Л.А.

д.ф.-м.н., проф., Авдєєв М.В.

Проблематика роботи

Проблема:

Труднощі у дослідженні динаміки утворення та існування міжфазного твердого шару електроліту (МТШЕ) на границі твердого електроду рідкого електроліту.

Можливе вирішення:

Використання методів малокутового розсіювання нейтронів та нейтронної рефлектметрії для діагностики МТШЕ.

Основна ідея:

Відпрацювати методику діагностики МТШЕ та дослідити динаміку його утворення та існування під час циклічної роботи акумулятора. Дослідити вплив МТШЕ на робочі параметри акумулятора.

Мета роботи

- Розробка методики дослідження МТШЕ у літій-іонових акумуляторах;
- Дослідження динаміки утворення та існування МТШЕ при циклічній роботі акумуляторів;
- Дослідження впливу МТШЕ на робочі параметри літій-іонних акумуляторів.

Поставлені задачі

1. Ознайомитися з теоретичними основами методів нейтронної діагностики;
2. Змодельовати типові задачі нейтронної рефлектиметрії за допомогою ПЗ: MatLab, IgorPRO(Motofit), Parratt32;
3. Підготувати звіт за результатами роботи.

Нейтронна рефлектометрія

Нейтронна рефлектометрія – неруйнівний метод для дослідження ядерних та магнітних густин системи за глибиною в нанорозмірних масштабах, який заснований на реєстрації інтенсивностей падаючої та відбитої від зразка нейтронних хвиль.

Типові задачі нейтронної рефлектометрії

1. Нейтронна хвиля на границі поділу двох напівнескінченних середовищ;
1. Нейтронна хвиля на границі поділу двох напівнескінченних середовищ з тонким шаром речовини між ними;
1. Нейтронна хвиля на границі поділу двох напівнескінченних середовищ з багат шаровою двохкомпонентною системою між ними.

Два напівнескінчених середовища з ідеально рівною границею поділу

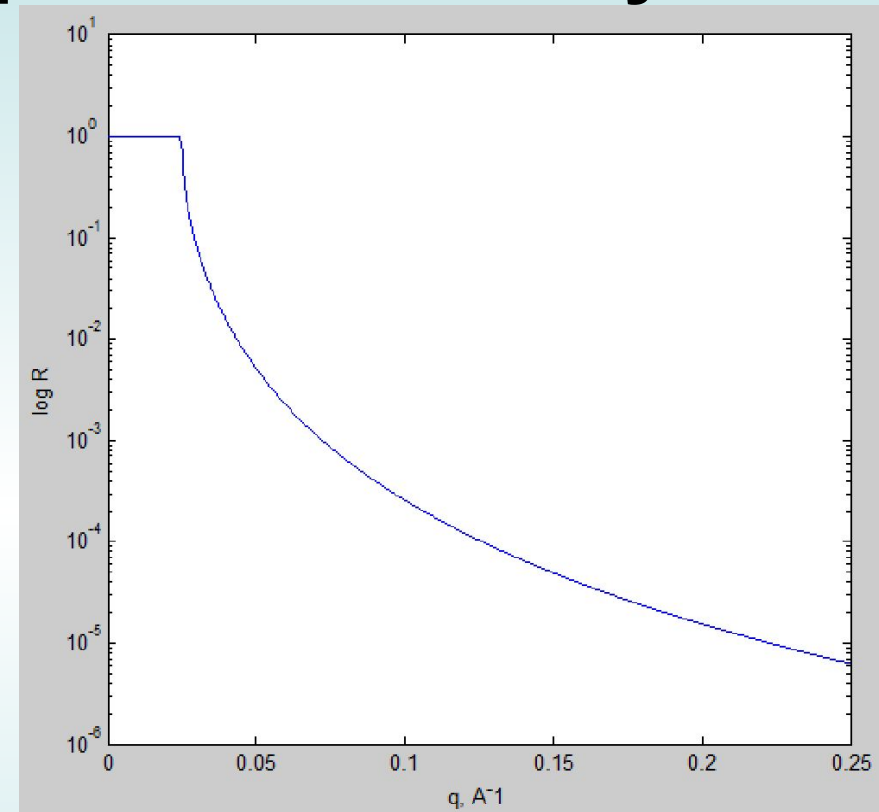
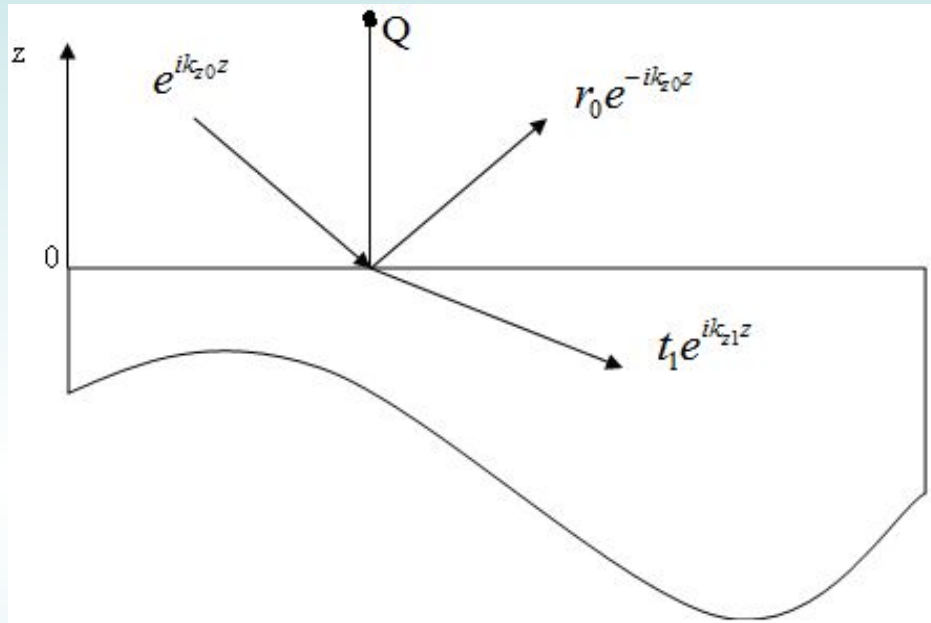
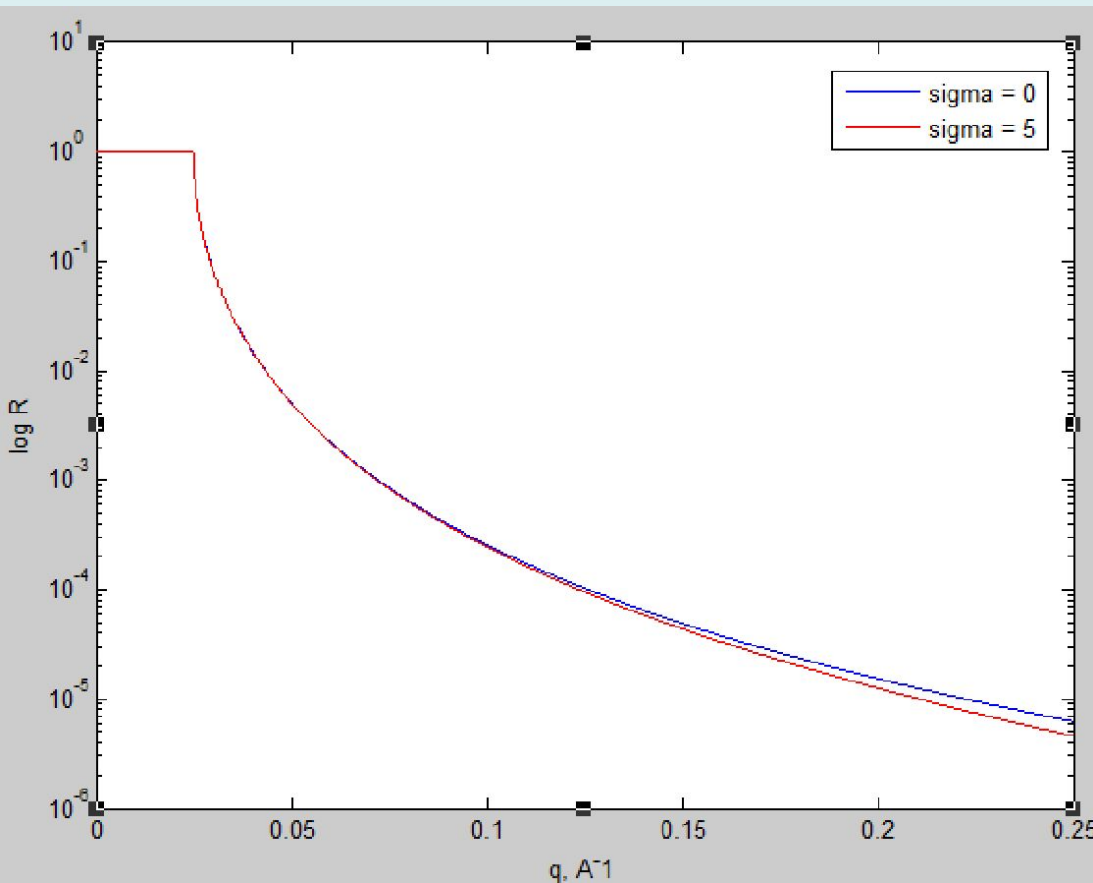


Рис.1. Границя двох середовищ (ліворуч), рефлектометрична крива (праворуч).

$$\theta_c \approx \lambda \sqrt{\frac{\rho}{\pi}}$$

Два напівнескінчених середовища з нерівною границею поділу



- сходінка не прямокутна (краї згладжені);
- Інтенсивність відбитої хвилі має вигляд фактора Дебая-Уоллера:

$$I(k_z) = I_0(k_z) \exp(-q_0 q_1 \langle \sigma \rangle^2)$$

Де $I(k_z)$, $I_0(k_z)$ – відбиті інтенсивності за наявності та відсутності нерівностей поверхні.

$\langle \sigma \rangle^2$ – квадрат середнього відхилення від плоскої поверхні

Рис.2. Вплив нерівності поверхні на рефлектометричну криву.

Два напівнескінчених середовища з проміжним шаром

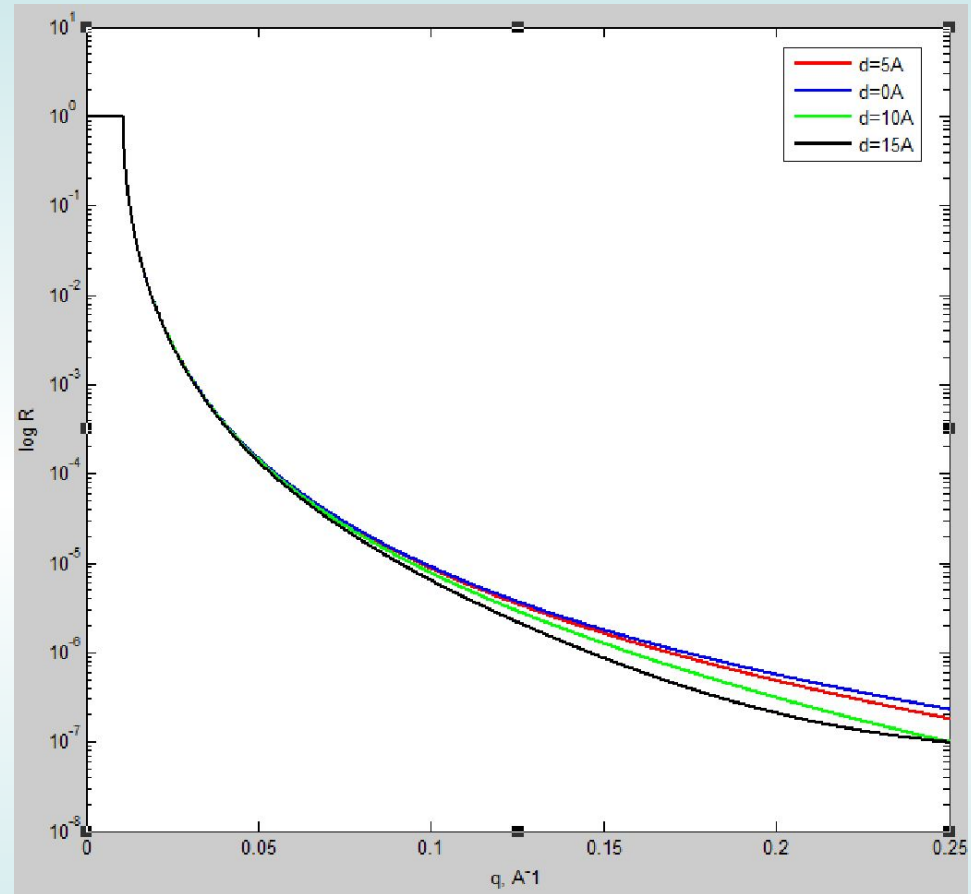
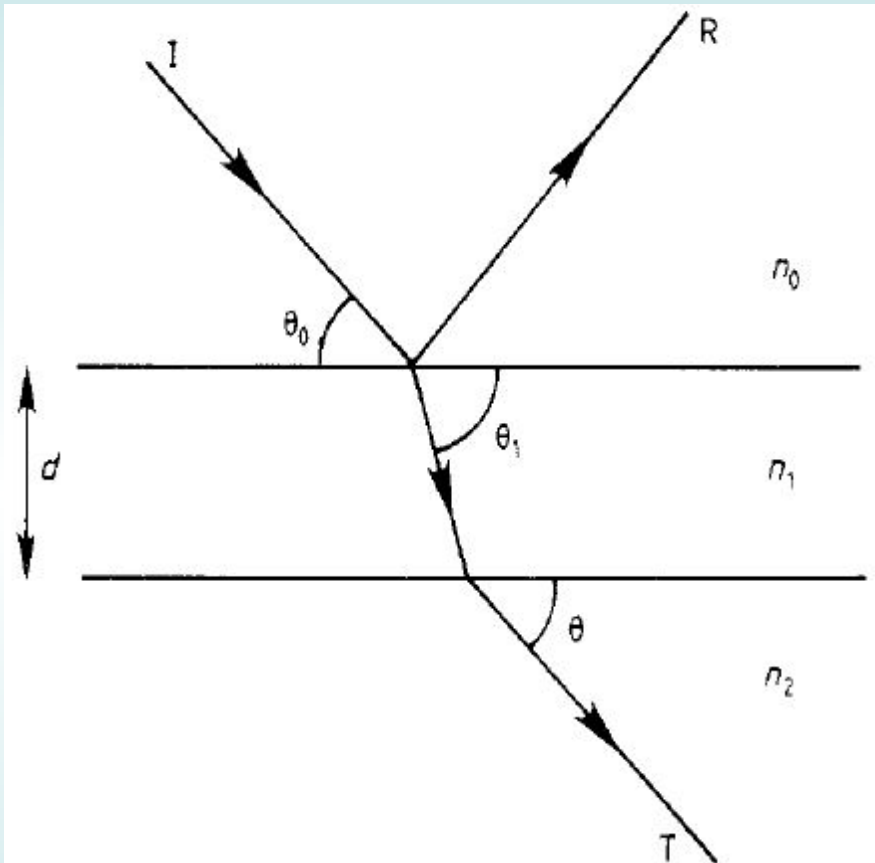
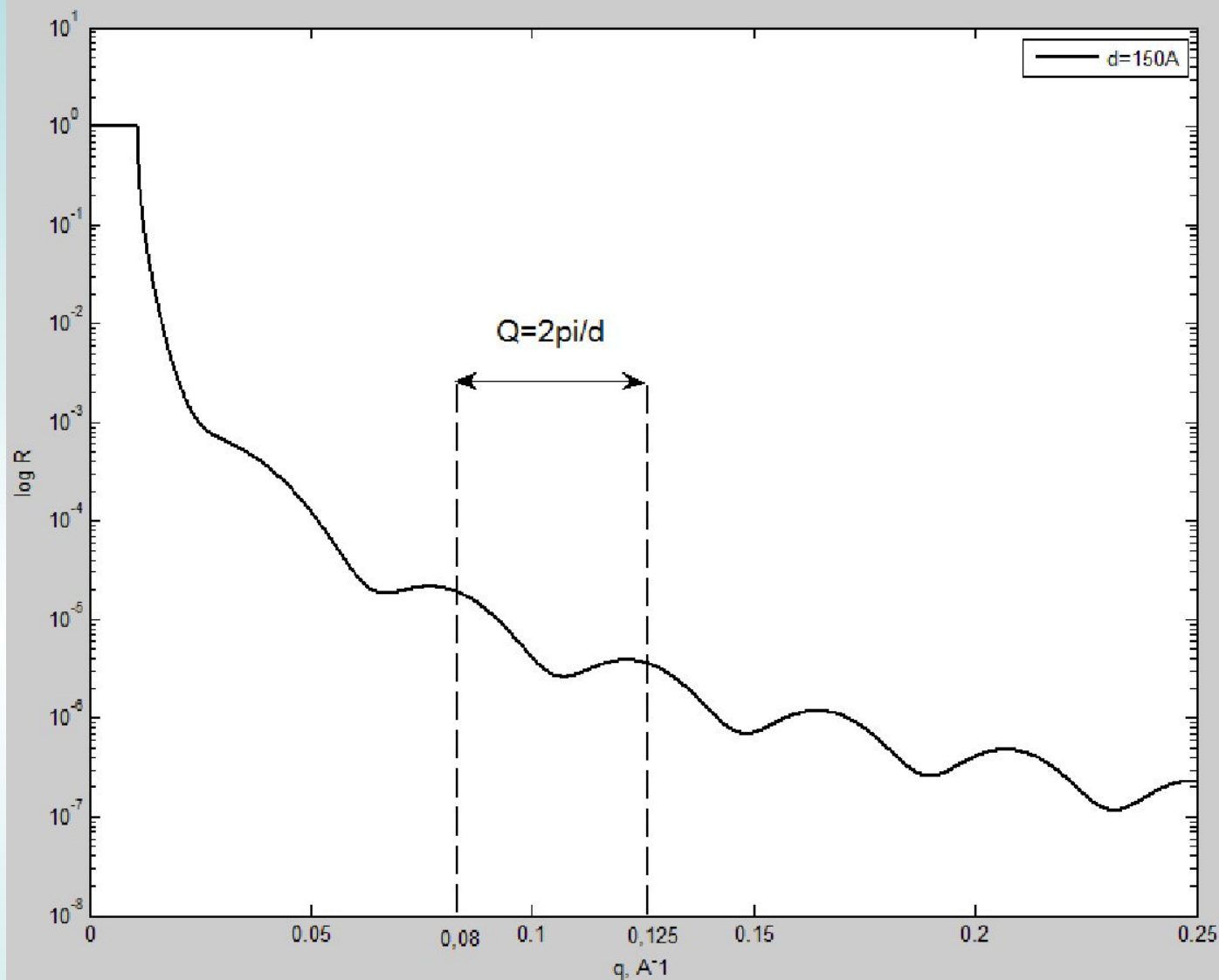


Рис.3. Границя двох середовищ з проміжним шаром (ліворуч), рефлектиметрична крива $\text{Si-SiO}_2\text{-D}_2\text{O}$ (праворуч).

- Рішення хвильового рівняння для потенційного бар'єру шириною d ;
- Метод оптичних матриць;
- Метод ітерацій Паррата;

Рис.4.



150Å.

Рис.4. Рефлектометрична крива $\text{Si-SiO}_2\text{-D}_2\text{O}$ з товщиною SiO_2 , $d=150\text{\AA}$.

- Інтерференційні максимуми знаходяться на відстані $2\pi/d$ (в зворотному просторі).

Багатошарові системи

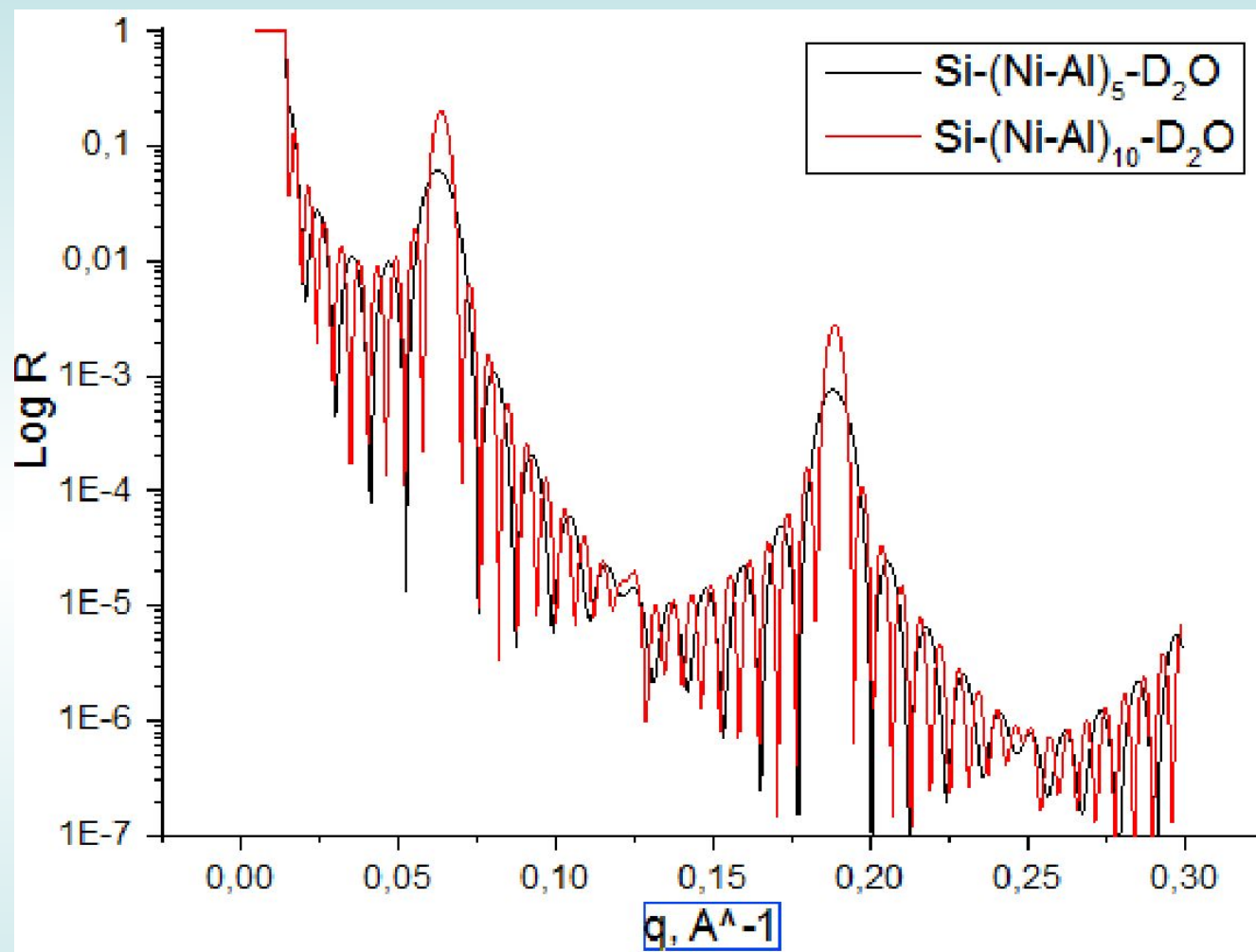


Рис.5. Рефлектометричні криві для багатошарових систем з однаковою товщиною мультишару, але різними кількостями мультишарів

- Метод оптичних матриць;
- Метод ітерацій Паррата (ПО: Parratt32, Motofit)

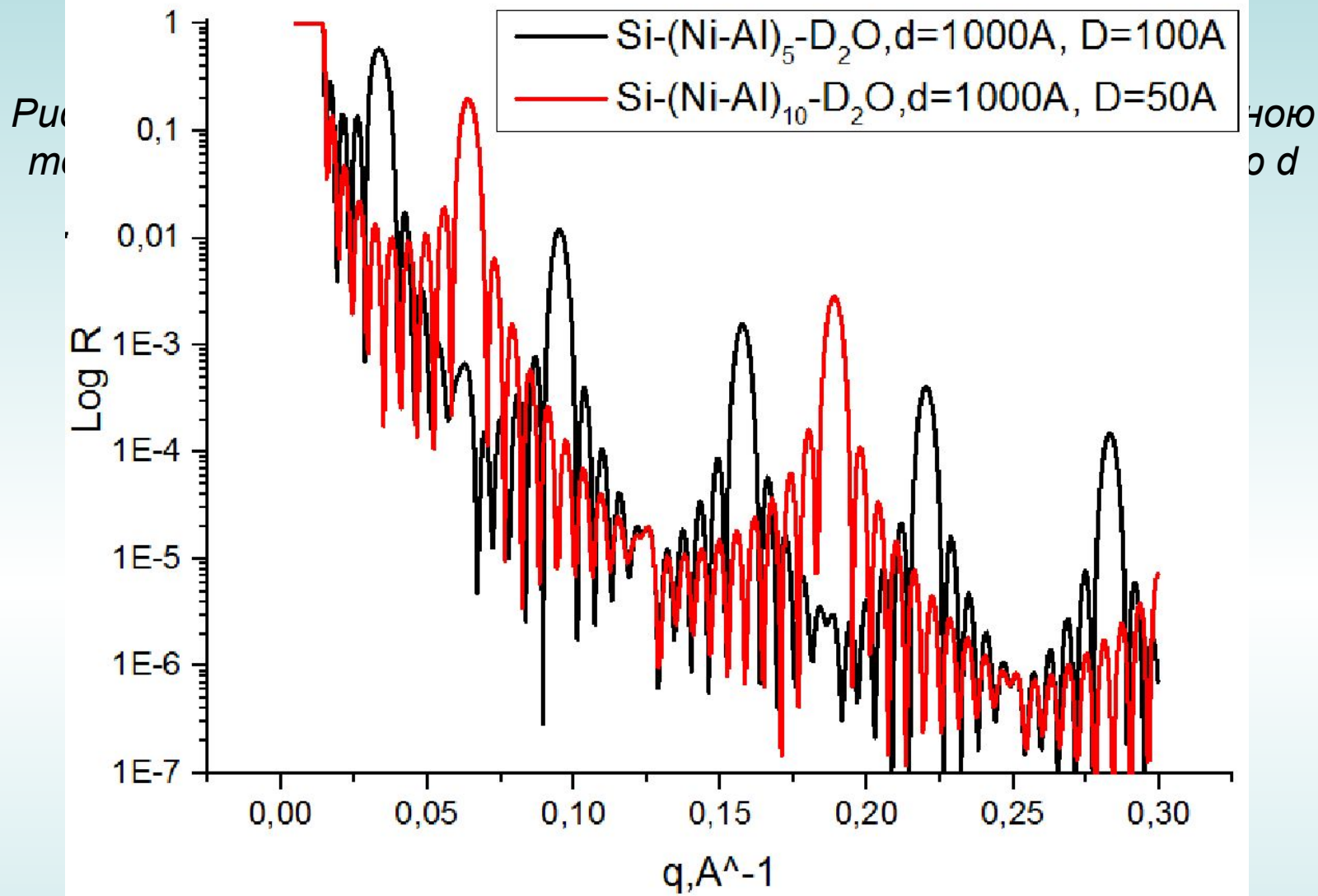


Рис.6. Рефлектометричні криві для багат шарових систем з різною товщиною мультишару D , але однаковою загальною товщиною d

- Відстань між великими піками на рефлектометричній кривій зворотнопропорційна товщині одного мультишару, а між маленькими – товщині всієї багат шарової системи.

Багатошарова система з нерівними границями

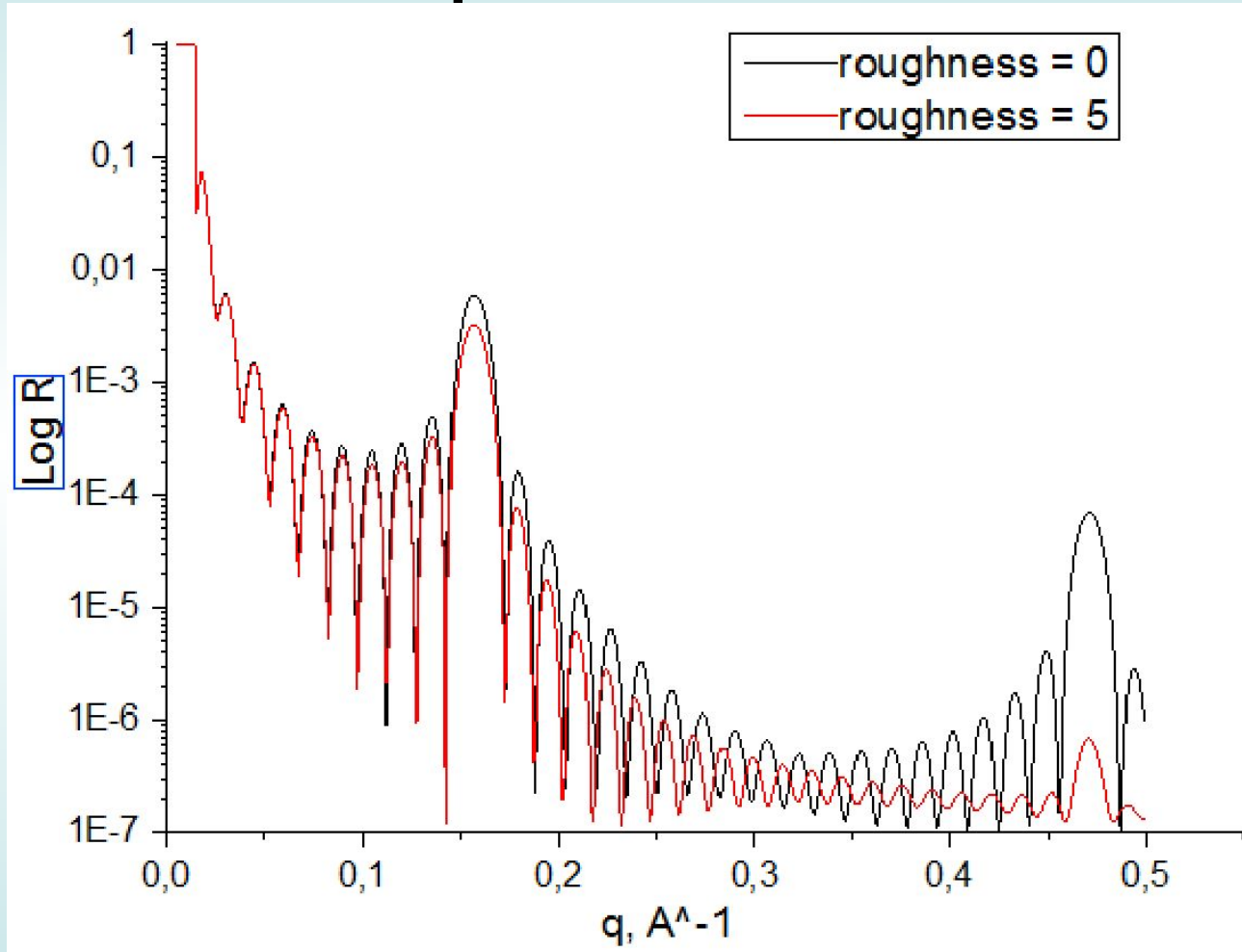


Рис.7. Рефлектометричні криві для багатошарових систем з нерівними границями між шарами

Результати рефлектиметричного експерименту та їх інтерпретація

1. В результаті експерименту отримуємо залежність коефіцієнта відбивання від вектору розсіяння $R(Q)$;
1. Виходячи з початкових відомостей про систему (склад, концентрації, розміри, нерівності/дифузії), в ПО (Parrat, Motofit...) складається модель за допомогою якої відбувається апроксимація експериментальних даних;
1. Змінюючи параметри моделі, досягається мінімальне їх відхилення від реальних параметрів системи.

Висновки

- Розглянуті основні задачі нейтронної рефлектометрії;
- На прикладі розглянутих задач встановлено вплив зміни параметрів системи на рефлектометричну криву;
- Приведена послідовність інтерпретації даних, отриманих з експерименту.

Подальші завдання

1. Ознайомлення, з об'єктами досліджень (літій-іонні акумулятори, електроліти, МТШЕ);
1. За допомогою комп'ютерного моделювання пошук параметрів об'єктів, які суттєво впливають на рефлектометричну криву;
1. Розробка/оптимізація методу нейтронної діагностики об'єктів дослідження;
1. Проведення експериментів по дослідженню електрохімічних інтерфейсів в обраних об'єктах.

Дякую за увагу!