

Dr. Anatolii V. Morozov

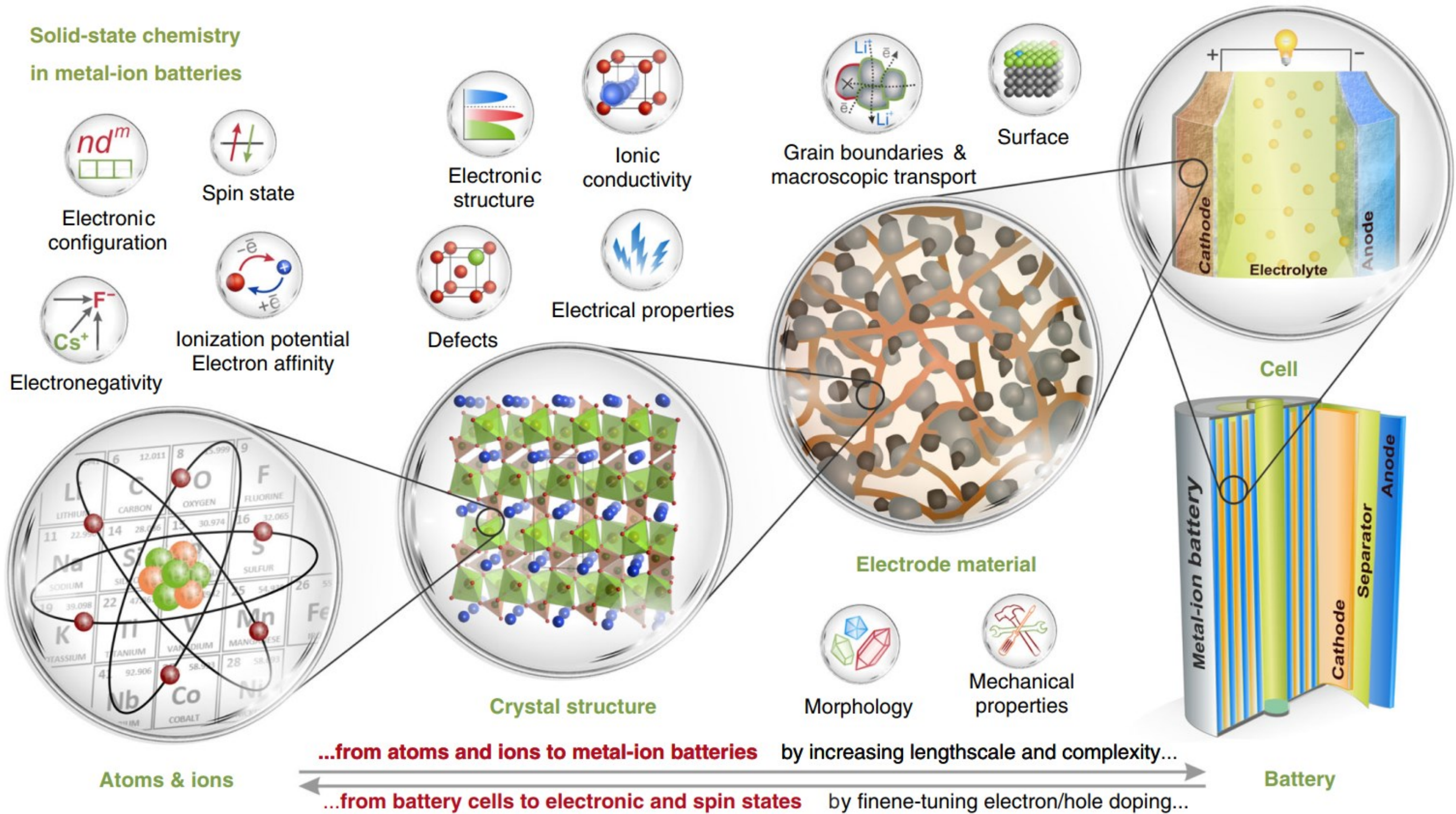
Physicochemical characterization techniques for electrode materials

**Skolkovo Institute of
Science and Technology
CEST**

**Moscow
18 November, 2024**

Skoltech

Твердотельные литий-ионные аккумуляторы (ТЛИА)

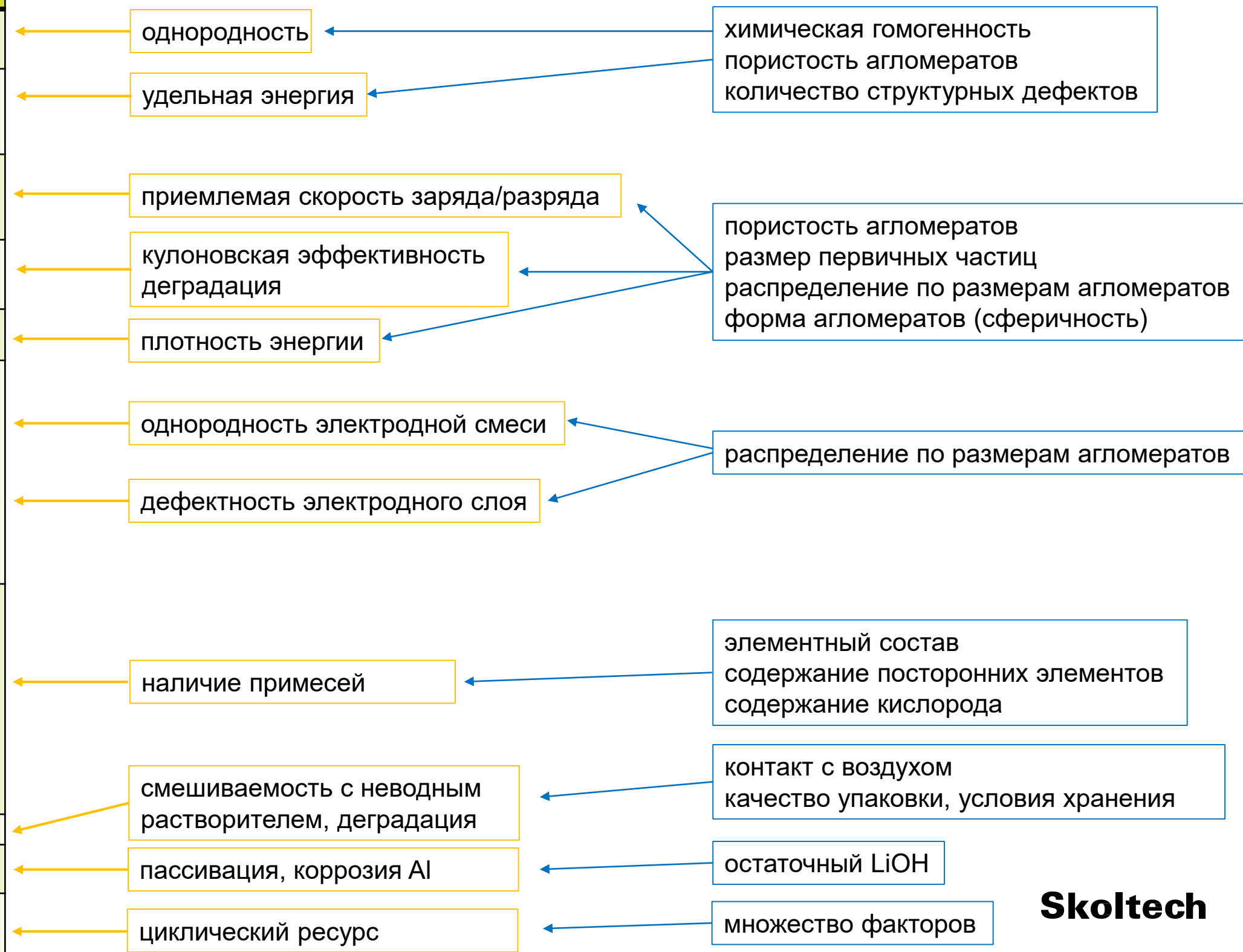


Техническая спецификация катодного материала NMC622

№	Параметр	Значение
1.	Внешний вид	Пепельно-черный порошок
2.	Удельная разрядная емкость, при токах заряда/разряда 0.1C/0.1C, мАч/г, не менее	175
3.	Удельная разрядная емкость, при токах заряда/разряда 0.5C/0.5C, мАч/г, не менее	160
4.	Удельная поверхность, м ² /г, в пределах	0.3–2.5
5.	Плотность утряски, г/см ³ , в пределах	1.9–2.4
6.	Распределение размеров частиц: -D ₁₀ -D ₅₀ -D ₉₀ -D _{макс}	≥ 5 мкм; 9 - 15 мкм; ≤ 25 мкм; ≤ 50 мкм
7.	Идентификация порошка рентгенофазовым анализом с приложением: - дифрактограммы; - фазового состава; - параметров решетки	Соответствие рентгенографическим данным PDF-4 #056-0147) с отклонением в объеме элементарной ячейки не выше 1%.
8.	Содержание влаги, вес.%, не более	0.2
9.	pH водной вытяжки, не более	11.7
10.	Деградация удельной емкости за 300 циклов, %, не более	20

Важно для:

Зависит от:



Техническая спецификация катодного материала NMC622

№	Параметр	Значение
1.	Внешний вид	Пепельно-черный порошок
2.	Удельная разрядная емкость, при токах заряда/разряда 0.1C/0.1C, мАч/г, не менее	175
3.	Удельная разрядная емкость, при токах заряда/разряда 0.5C/0.5C, мАч/г, не менее	160
4.	Удельная поверхность, м ² /г, в пределах	0.3–2.5
5.	Плотность утряски, г/см ³ , в пределах	1.9–2.4
6.	Распределение размеров частиц: -D ₁₀ -D ₅₀ -D ₉₀ -D _{макс}	≥ 5 мкм; 9 - 15 мкм; ≤ 25 мкм; ≤ 50 мкм
7.	Идентификация порошка рентгенофазовым анализом с приложением: - дифрактограммы; - фазового состава; - параметров решетки	Соответствие рентгенографическим данным PDF-4 #056-0147) с отклонением в объеме элементарной ячейки не выше 1%.
8.	Содержание влаги, вес.%, не более	0.2
9.	pH водной вытяжки, не более	11.7
10.	Деградация удельной емкости за 300 циклов, %, не более	20

Методы исследования

органолептический анализ

гальваностатическое циклирование в полуячейке с литиевым анодом

метод адсорбции азота (ВЕТ)

измерение плотности методом утряски

метод динамического светорассеяния

порошковая рентгенография

по разнице масс при высушивании, термогравиметрия

pH-метрия

гальваностатическое циклирование в полуэлементе с литиевым анодом

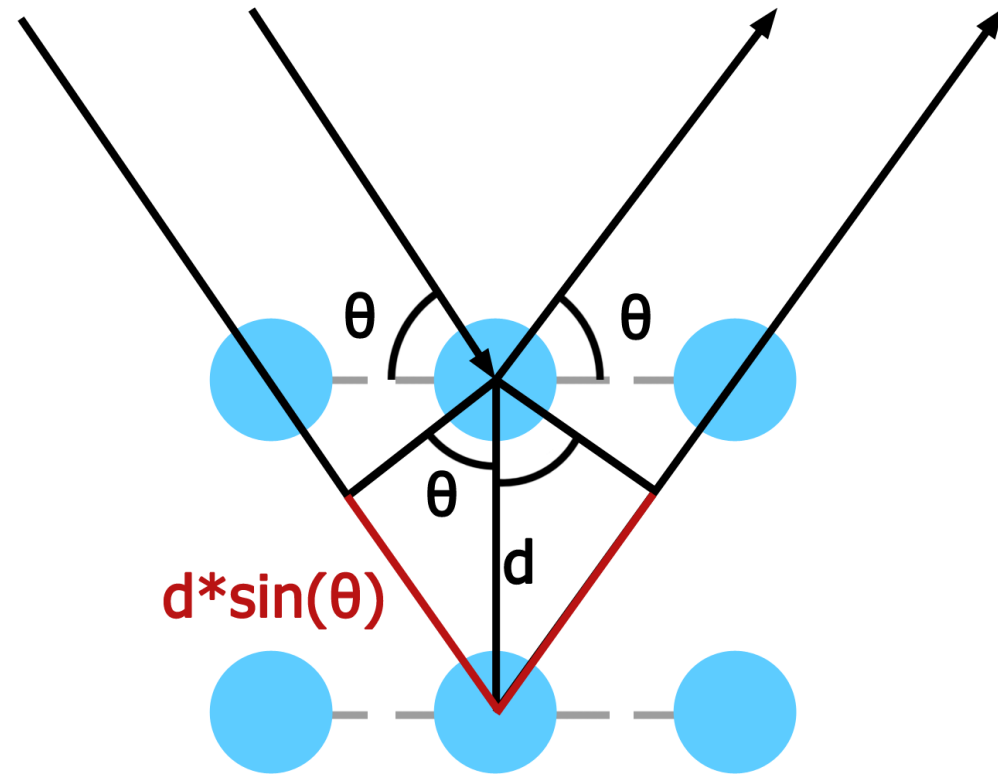
Химический состав

абсорбционная спектроскопия или масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Микроструктура

сканирующая электронная микроскопия

Порошковая рентгеновская дифракция (PXRD)



$$2d \sin \theta = n\lambda, (n = 1, 2, \dots)$$

Уравнение Брэгга-Вульфа

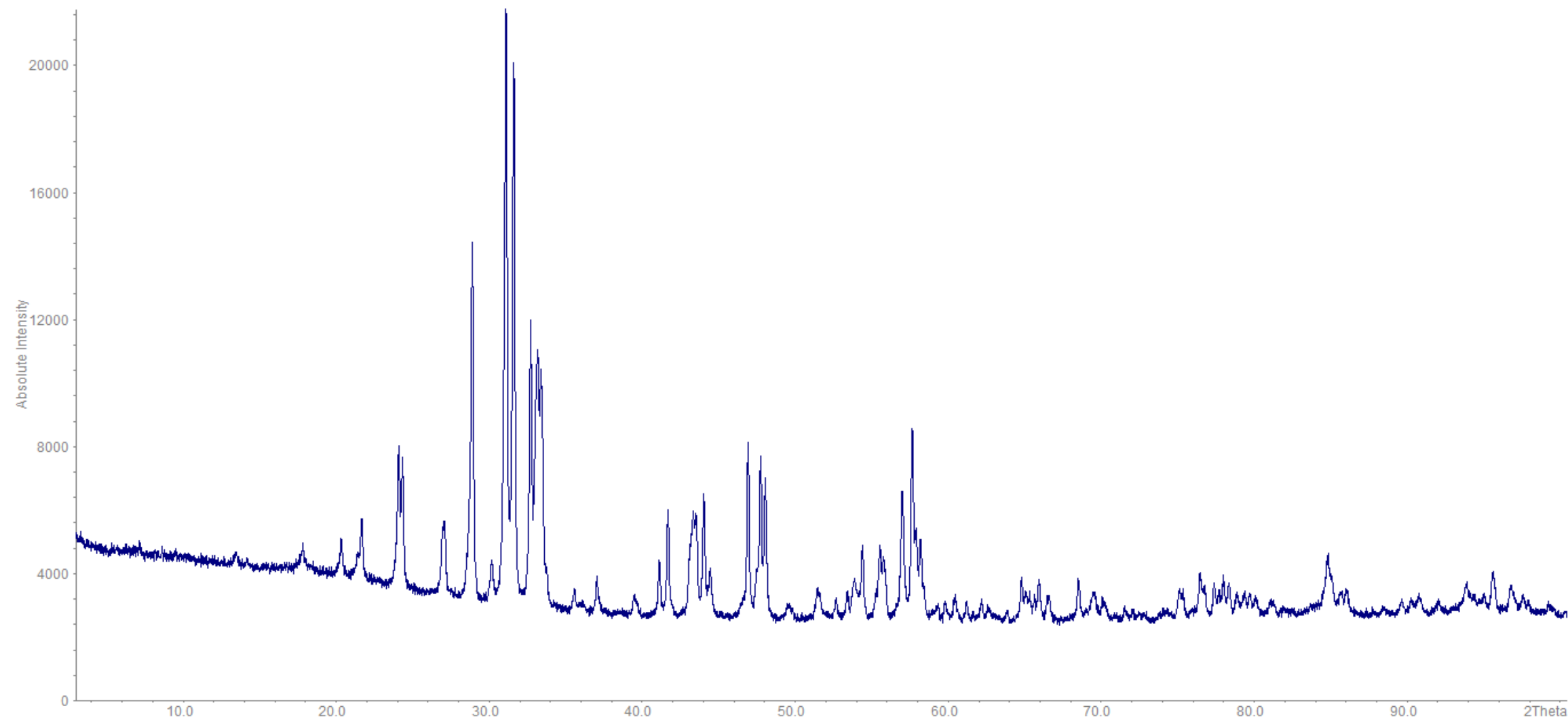


Дифрактометры Huber G670 (слева) и Bruker D8 Advanced (справа) с различной геометрией взаимного расположения узлов

Порошковая рентгеновская дифракция (PXRD)

- Фазовый состав
- Кристаллографическая информация (параметры ячейки, концентрация дефектов и т.д.)

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) – процесс детектирования присутствия в смеси тех или иных соединений (фаз), без определения их количественного содержания.



Фазовый состав. База данных ICDD.



международная базы данных (БД) дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD - International Center for Diffraction Data) - базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File - 2)

The screenshot shows the software interface with search results for PDF # 00-065-0731. The results table is as follows:

GOM	PDF #	QM	Status	I/Ic	Phase	Chemical Formula	Compound Name	Mineral Name	D1 (Å)	D2 (Å)	D3 (Å)
3411	01-075-0489	I	P	17.75		Ba _{8.04} Fe _{3.72} Lu _{1.56} U _{2.68} O ₂₄	Barium Iron Lutetium Uranium Oxide		2.959600	1.708720	2.09275
3191	01-080-7800	S	P	12.01		Ba _{3.97} K _{1.03} Fe ₃ O ₉	Potassium Barium Iron Oxide		2.963560	1.711010	2.09551
3111	00-065-0731	G	P			Fe ₃ O ₄	Iron oxide		2.531750	1.477330	2.9589
2925	01-080-5641	S	P	13.64		Ba ₂ (Ca _{0.67} Fe _{0.33})Nb _{0.5} O _{5.67}	Barium Calcium Iron Niobium Oxide		2.960660	1.709340	2.09350
2855	01-075-0478	I	P	15.68		(Ba ₃ Fe _{0.5} Sc _{1.5} U _{0.9}) ₂ O ₉	Barium Iron Scandium Uranium Oxide		2.962420	1.710360	2.09471
2641	01-080-6023	S	P	3.27		Li ₂ FeTiO ₄	Lithium Iron Titanium Oxide		2.089150	1.477250	2.41234
2432	01-080-4511	I	A	5.26		(Zn _{0.754} Ni _{0.041} Fe _{0.205})(Zn _{0.046} ...	Nickel Zinc Iron Oxide		2.526970	2.963130	1.48157
2413	00-066-0533	I	P	4.97		Co _{0.5} Mg _{0.5} Fe ₂ O ₄	Cobalt Magnesium Iron Oxide		2.528080	1.481440	2.96401
2356	01-078-6083	I	P	13.84		Cs Fe O ₂	Cesium Iron Oxide		2.967020	1.713010	2.53020
2284	01-079-5288	S	P	5.29		Zn((FeCr)O ₄)	Zinc Iron Chromate	Spinel-(Zn,Fe,Cr), syn	2.526360	2.962420	1.48121
2253	01-084-3540	S	P	14.24		Ba(Ca _{0.335} Fe _{0.165} Nb _{0.5})O _{2.775}	Barium Calcium Iron Niobium Oxide		2.958180	1.707910	2.09171
2149	01-072-8247	S	P	3.17		(Li _{0.79} Fe _{0.21})(Li _{0.46} Fe _{0.04} Ti _{1.50})	Lithium Iron Titanium Oxide		4.831790	2.523320	2.09221

Below the table, a diffraction pattern plot shows Intensity vs 2θ (°) with a red curve and blue reference lines.

The screenshot shows a PDF card for Aluminum Oxide (PDF # 46-1212). The card includes the following information:

- Quality: *
- CA# Number: α-Al₂O₃
- Molecular Weight: 101.96
- Volume [ICDD]: 254.81
- D₁: 3.987 D₂: D₃:
- Sys: Hexagonal
- Lattice: Rhomb-centered
- S.G.: R3c [167]
- Cell Parameters: a 4.758 b c 12.99
- SS/ICDD: 525-358(0028.25)
- I/I_{cor}:
- Rad: CuKα
- Lambda: 1.540562
- Filter: d-sp: diffractometer
- Mineral Name: Corundum, syn

The card also features a stick diagram showing Fixed Intensity vs d (Å) with a peak at 1.0990 Å.

Ссылка

Штрих-диаграмма

Качество карточки

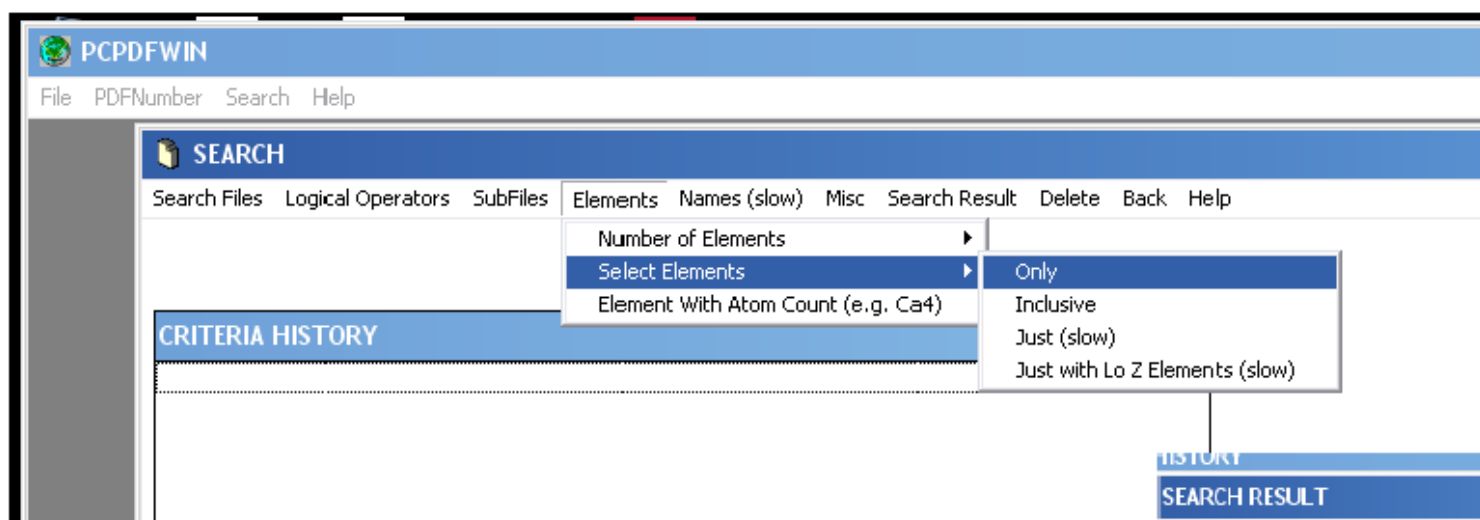
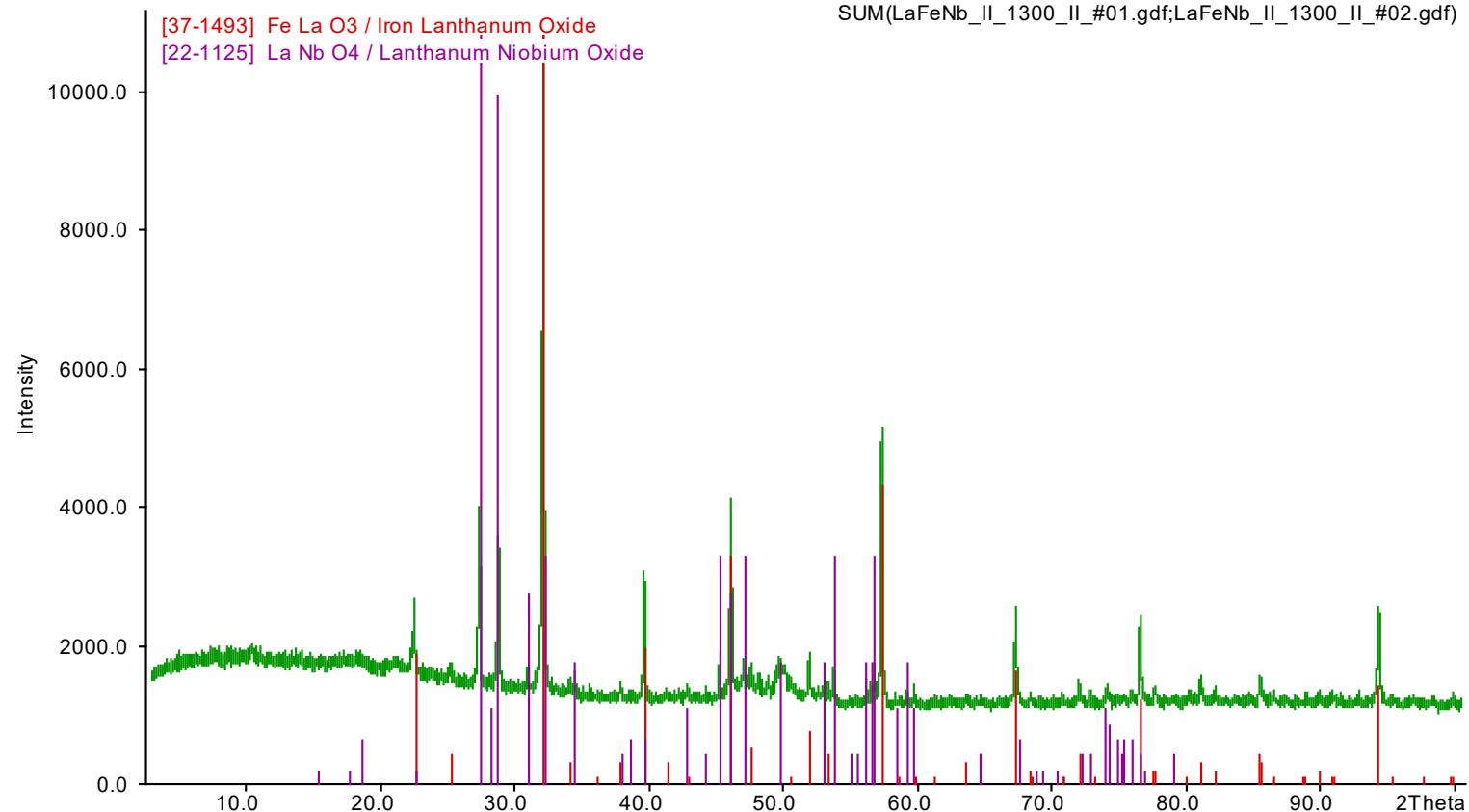
Структурные данные

Номер карточки

- * - высокое качество
- Δ2θ<0.02°
- D – удалённые карточки
- C – рассчитанные
- I – индцированные
- Δ2θ<0.06°
- O – данные низкого качества

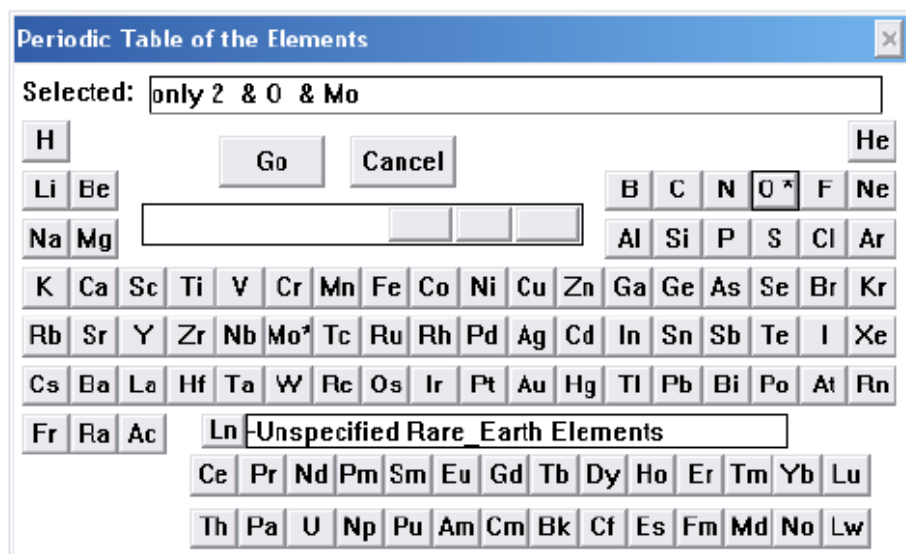
Методы качественного фазового анализа

Метод поиска	Необходимые данные	Параметры поиска
Химические элементы	Химический состав фазы	Соответствие хим. Составу и набора d/I
Ханавальта	d/I	Три самых сильных линии
Финка	d/I	Восемь первых линий

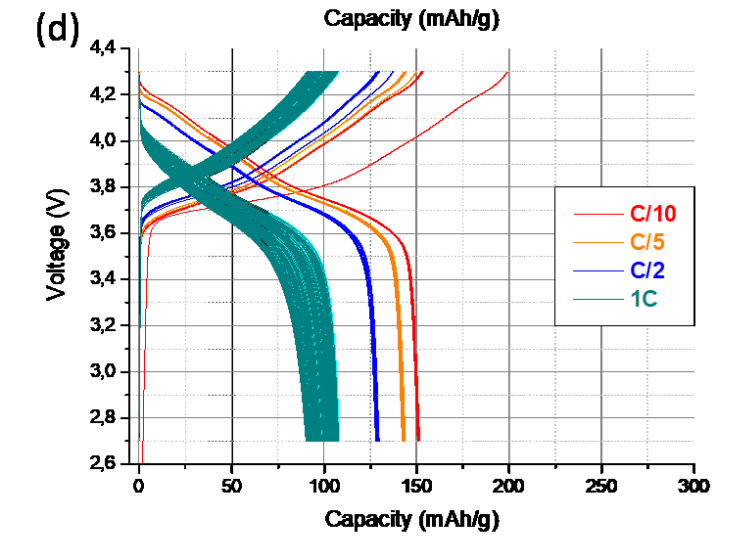
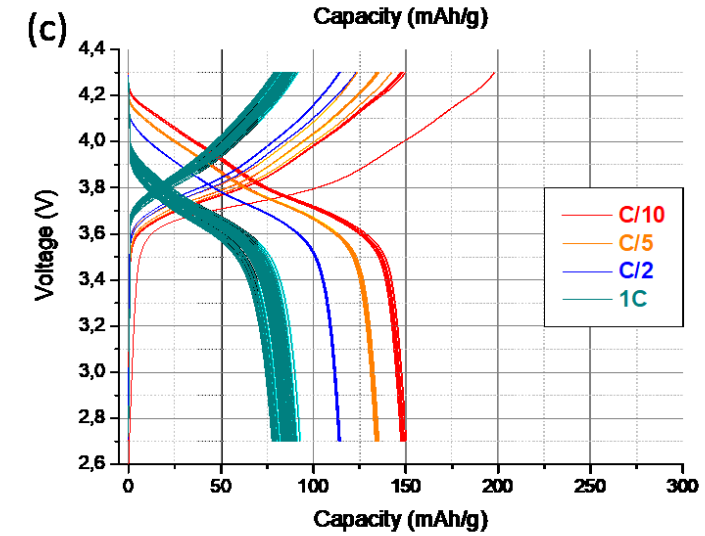
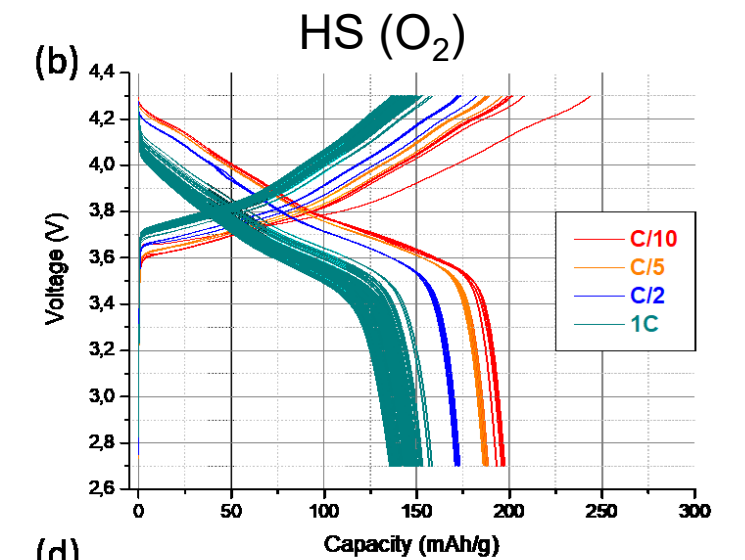
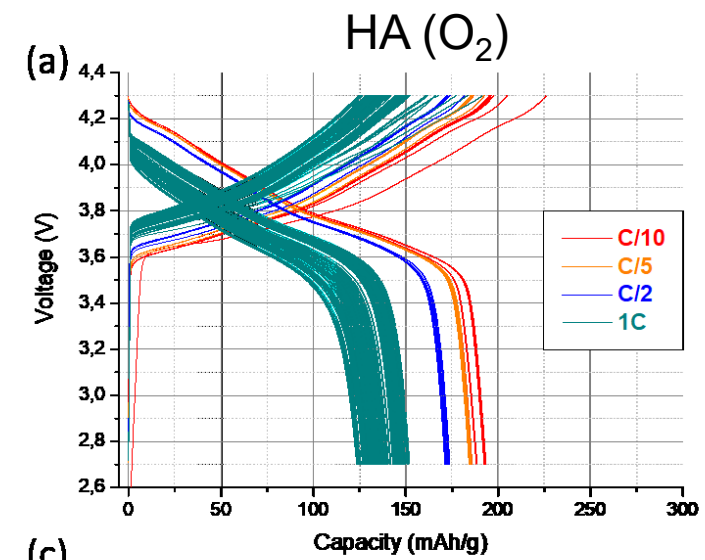
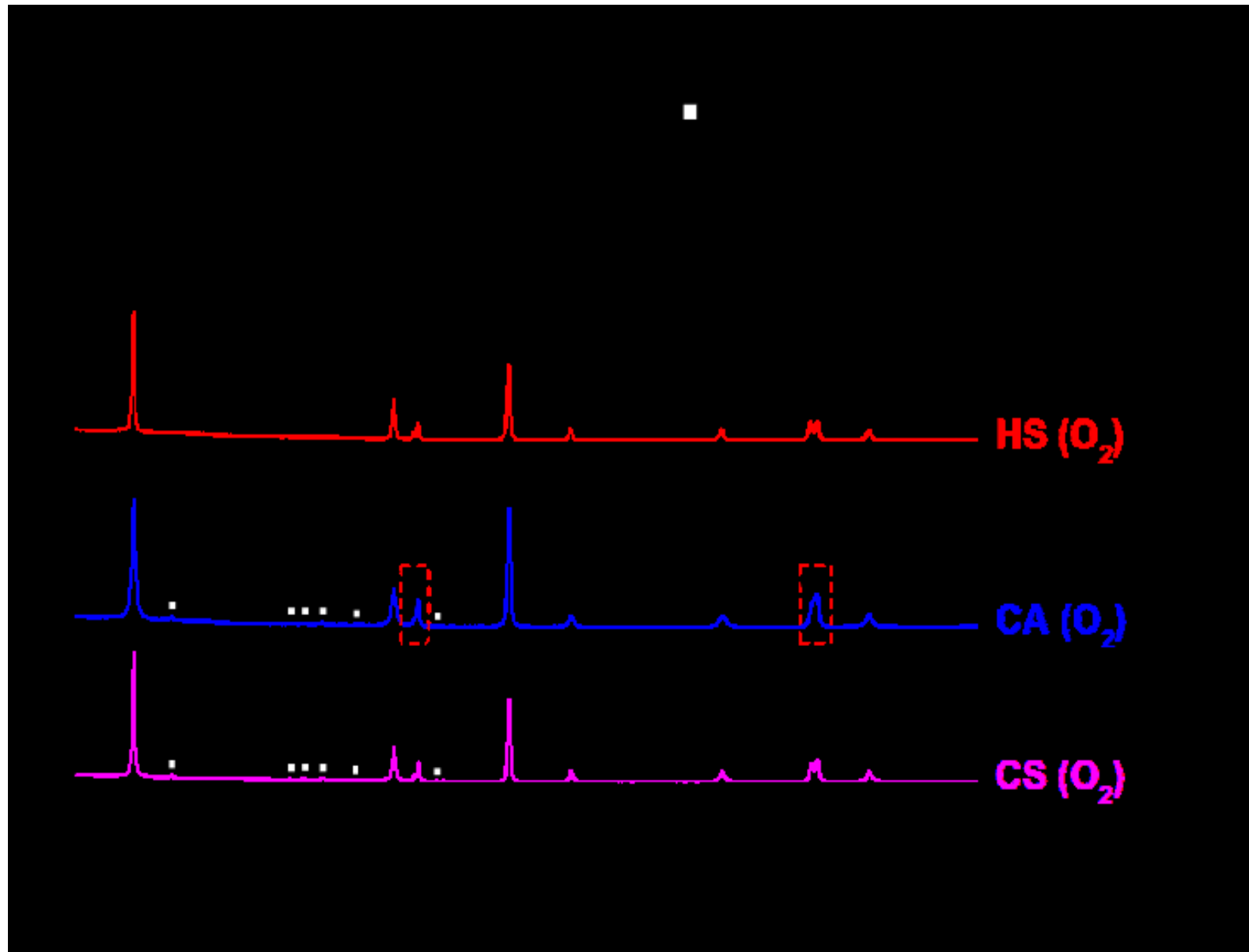


The screenshot shows the 'SEARCH RESULT' window. It displays 'Display Matched Item Number: 1 to 22'. There is a 'Print Search Result' button and 'OK' and 'Cancel' buttons. Below is a table with the following columns: ID, Chemical Name, Chemical Formula, and 3 Strongest Lines.

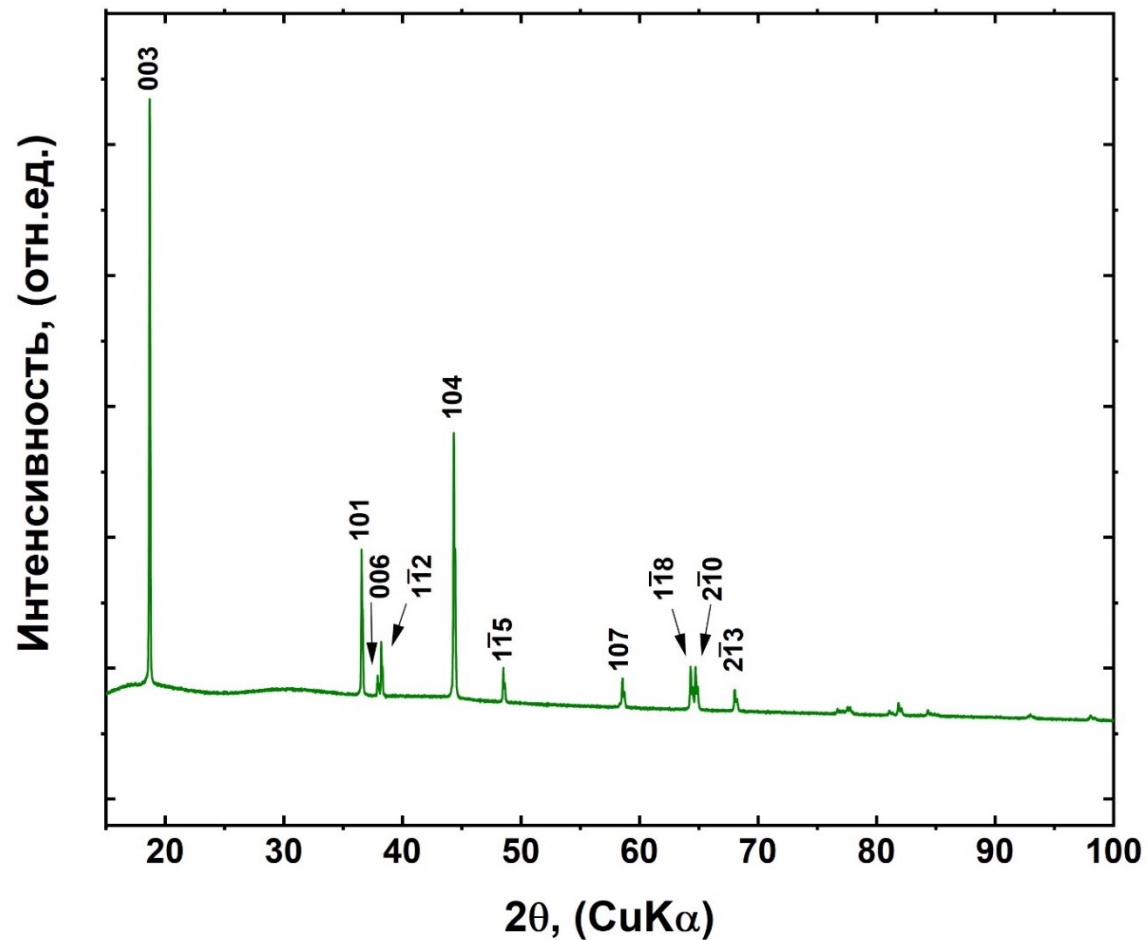
ID	Chemical Name	Chemical Formula	3 Strongest Lines
47-1320	Molybdenum Oxide	Mo O3	3.46 2.30 3.78
47-1081	Molybdenum Oxide	Mo O3	3.80 3.50 1.78
37-1445	Molybdenum Oxide	Mo O3	3.86 3.56 3.43
35-0609	Molybde, syn, Molybdenum Oxide	Mo O3	3.20 3.81 3.40
33-0929	Tugarnovite, Molybdenum Oxide	Mo O2	3.39 2.41 1.70
32-0671	Tugarnovite, syn, Molybdenum Oxide	Mo O2	3.42 2.43 1.71
21-0569	Molybdenum Oxide	Mo O3	3.46 3.12 3.04
13-0345	Molybdenum Oxide	Mo17 O47	2.67 3.95 3.83
13-0142	Molybdenum Oxide	Mo4 O11	3.93 3.60 3.40
12-0753	Molybdenum Oxide	Mo9 O26	3.58 3.37 3.27
12-0617	Molybdenum Oxide	Mo O2.80	3.94 3.03 3.59
09-0209	Molybdenum Oxide	Mo O3	3.92 3.60 3.39
09-0195	Molybdenum Oxide	Mo O2.88	3.58 3.36 3.27
05-0508	Molybde, syn, Molybdenum Oxide	Mo O3	3.20 3.81 3.40
05-0508	Molybdenum Oxide	Mo O3	3.27 3.82 1.85
05-0462	Molybdenum Oxide	Mo O2	3.41 2.42 1.70
05-0441	Molybdenum Oxide	Mo9 O26	3.44 4.03 3.90



Почему это важно?



Кристаллографическая информация о соединении (индицирование)



$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$$

Методы индицирования рентгенограмм

1. Аналитические (вручную)
2. Подбор изоструктурного соединения
3. Автоиндицирование (программы)
4. Метод гомологии

$$2d \sin \theta = n\lambda, (n = 1, 2, \dots)$$

Связь d и параметров элементарной ячейки

Общее выражение для d (т.е. для триклинной сингонии):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Несколько проще для высших сингоний

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Кубическая

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Гексагональная

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

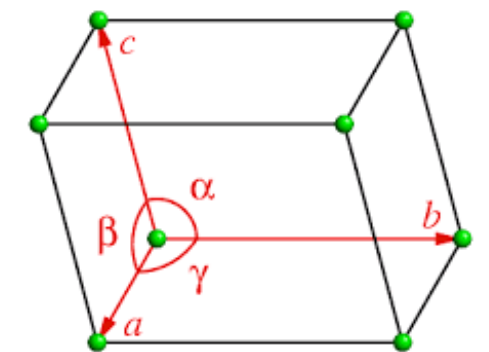
Тетрагональная

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

(Орто)ромбическая

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

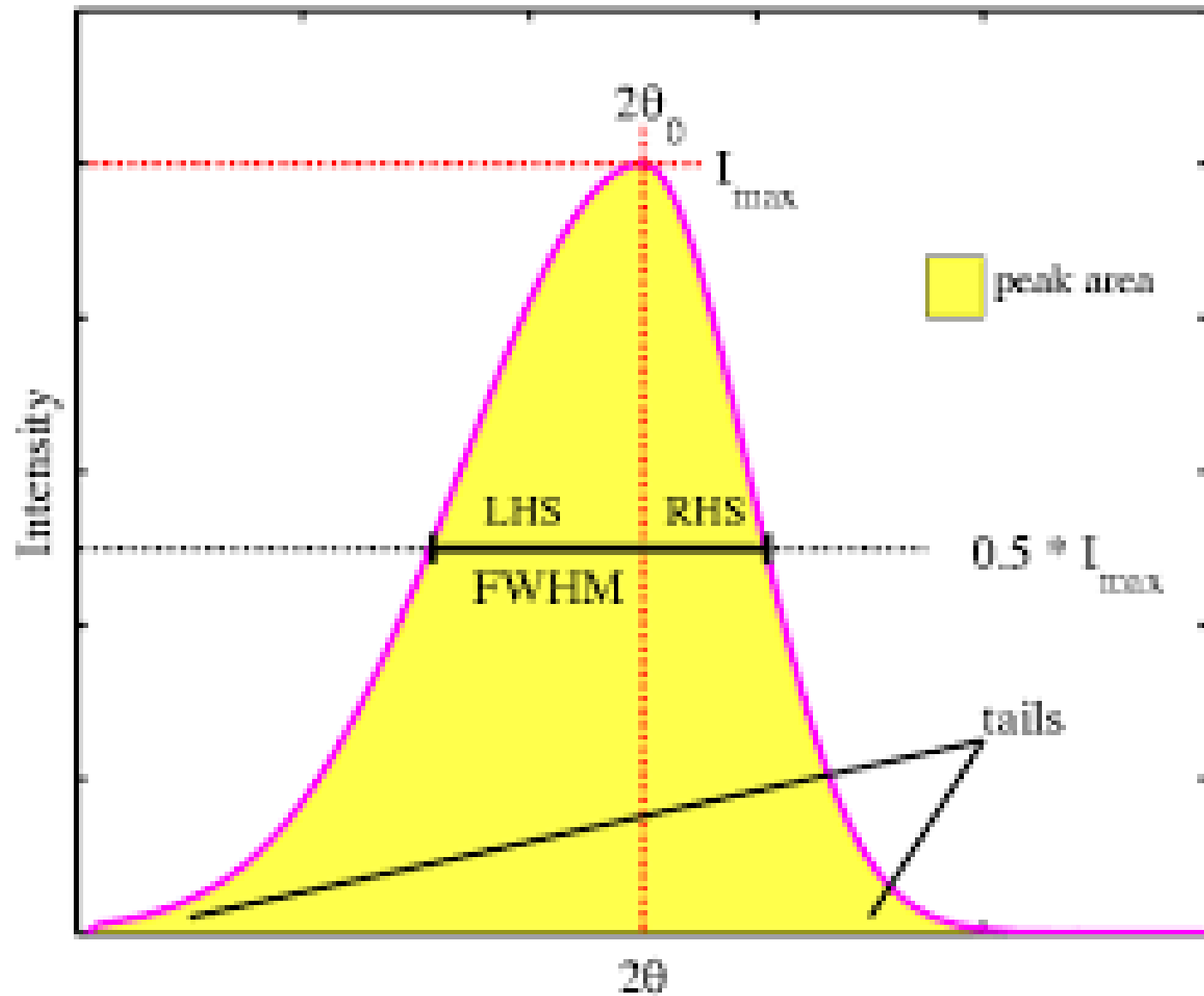
Моноклинная



«Средние сингонии»

Параметры дифракционного максимума

$$2d \sin \theta = n\lambda, (n = 1, 2, \dots)$$

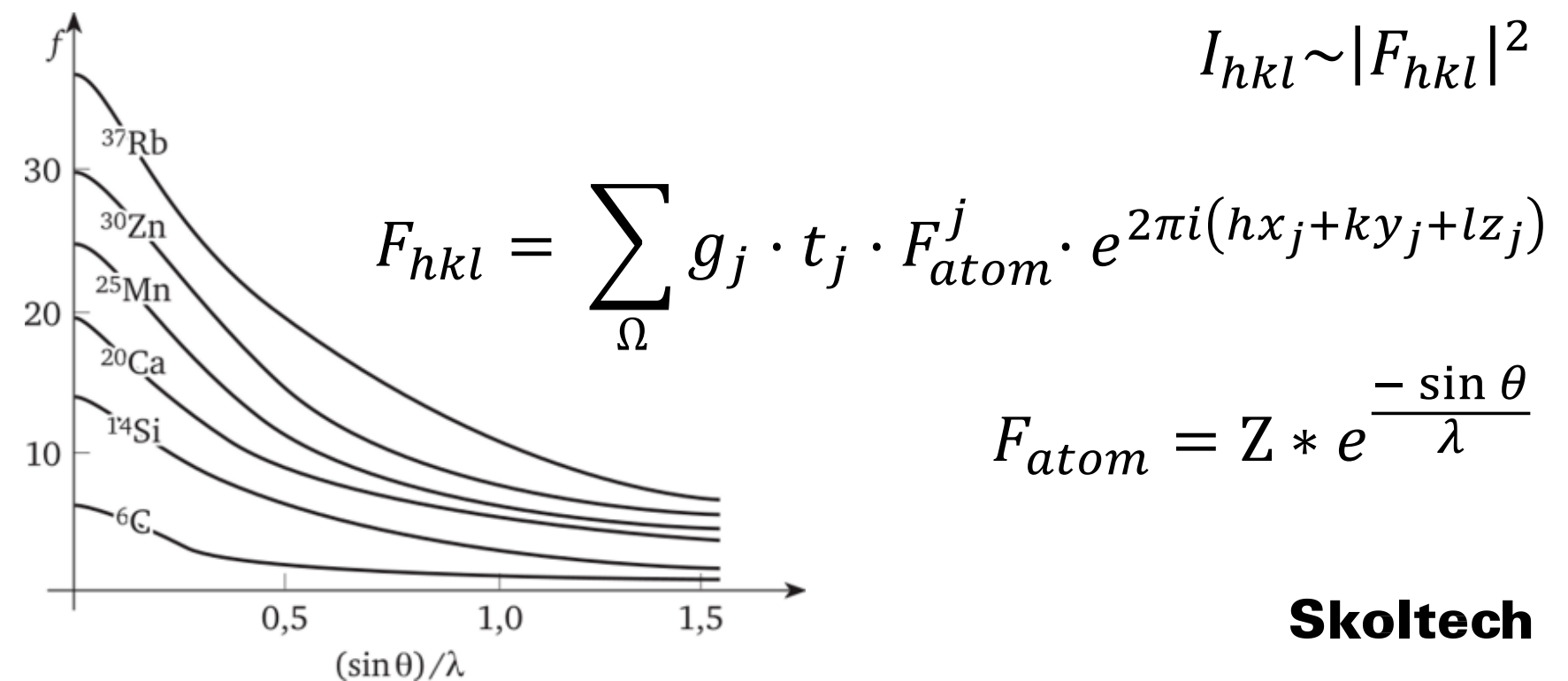


1 зависит от:

d , то есть сингонии и параметров элементарной ячейки

2 зависит от:

- Химической природы атомов
- Мотива их расположения в элементарной ячейке



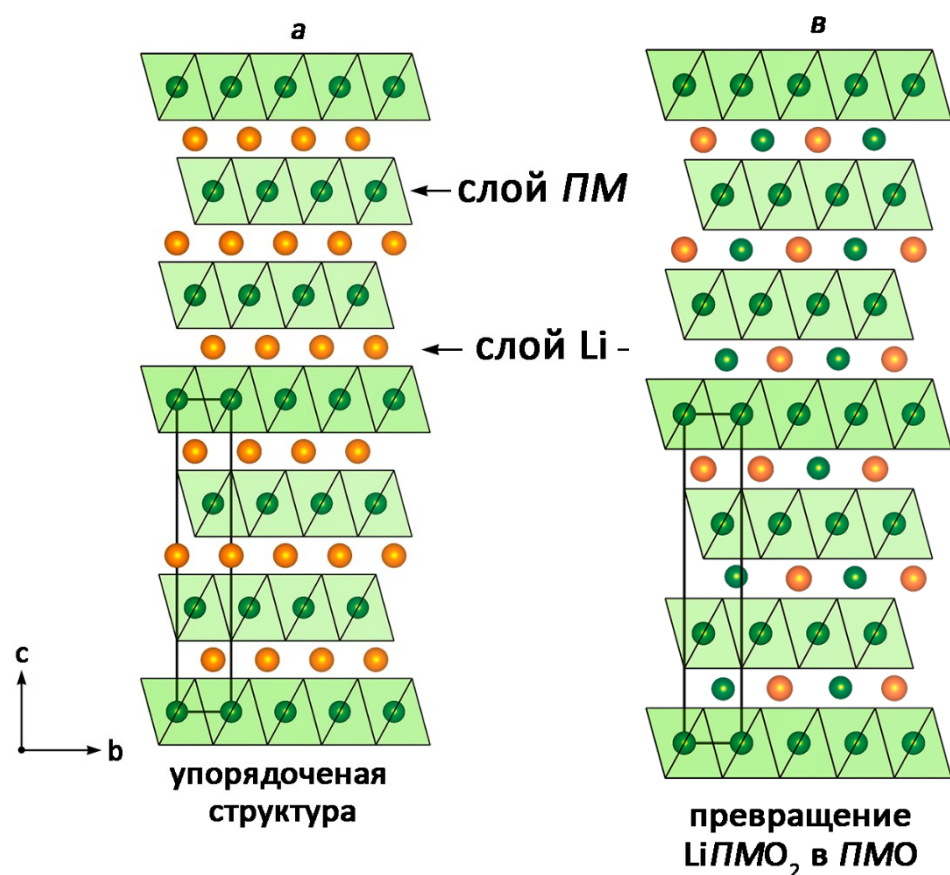
$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$$

$$F_{hkl} = \sum_{\Omega} g_j \cdot t_j \cdot F_{atom}^j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$F_{atom} = Z * e^{\frac{-\sin \theta}{\lambda}}$$

- 1) Положение «центра масс»
- 2) Интегральная интенсивность

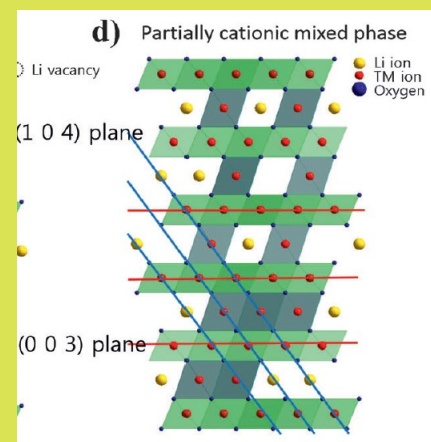
Анализ дефектной структуры



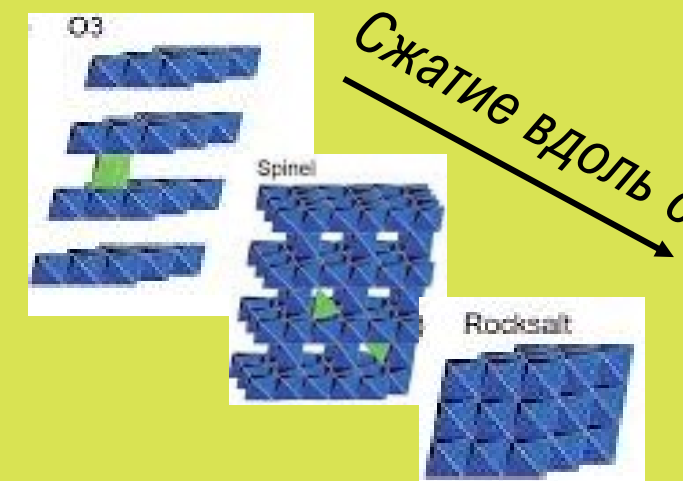
Ni^{2+} (0.69 Å), Li^+ (0.76 Å)

Полуколичественная оценка

Соотношение интенсивностей (003) и (104) рефлексов

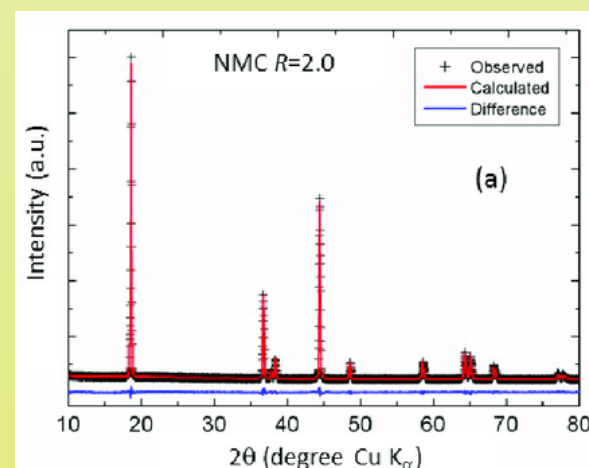


Соотношение a/c



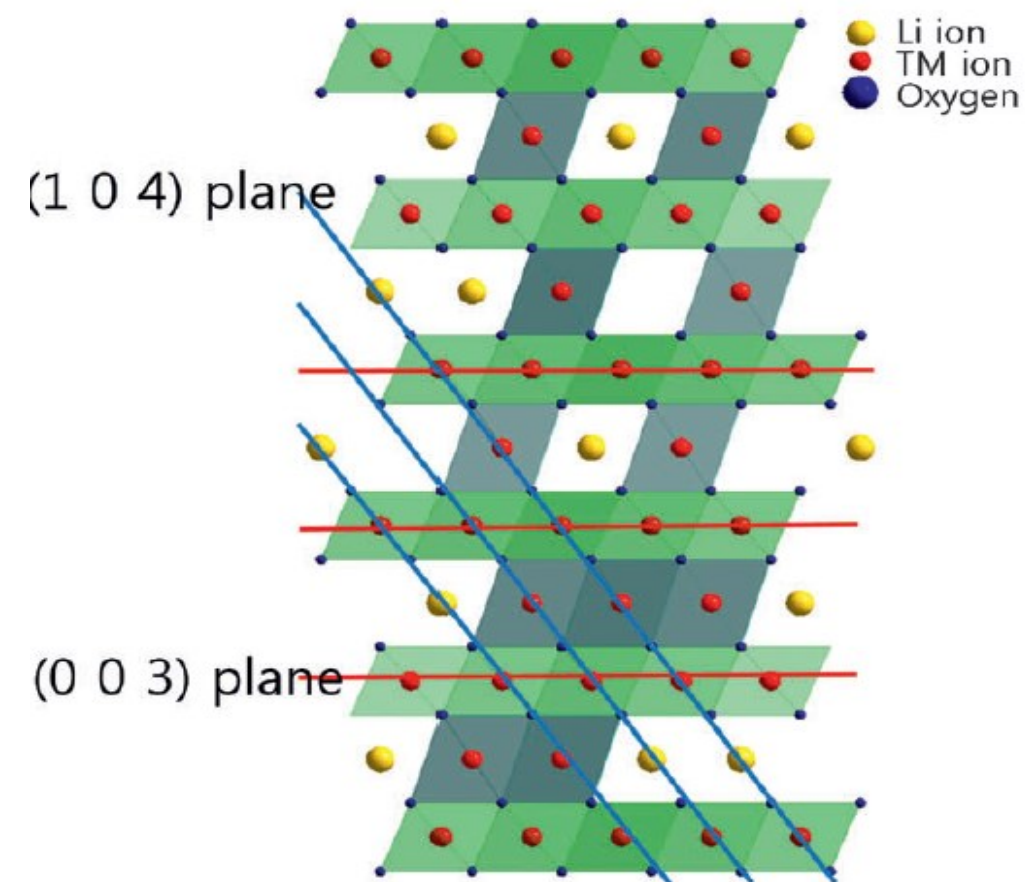
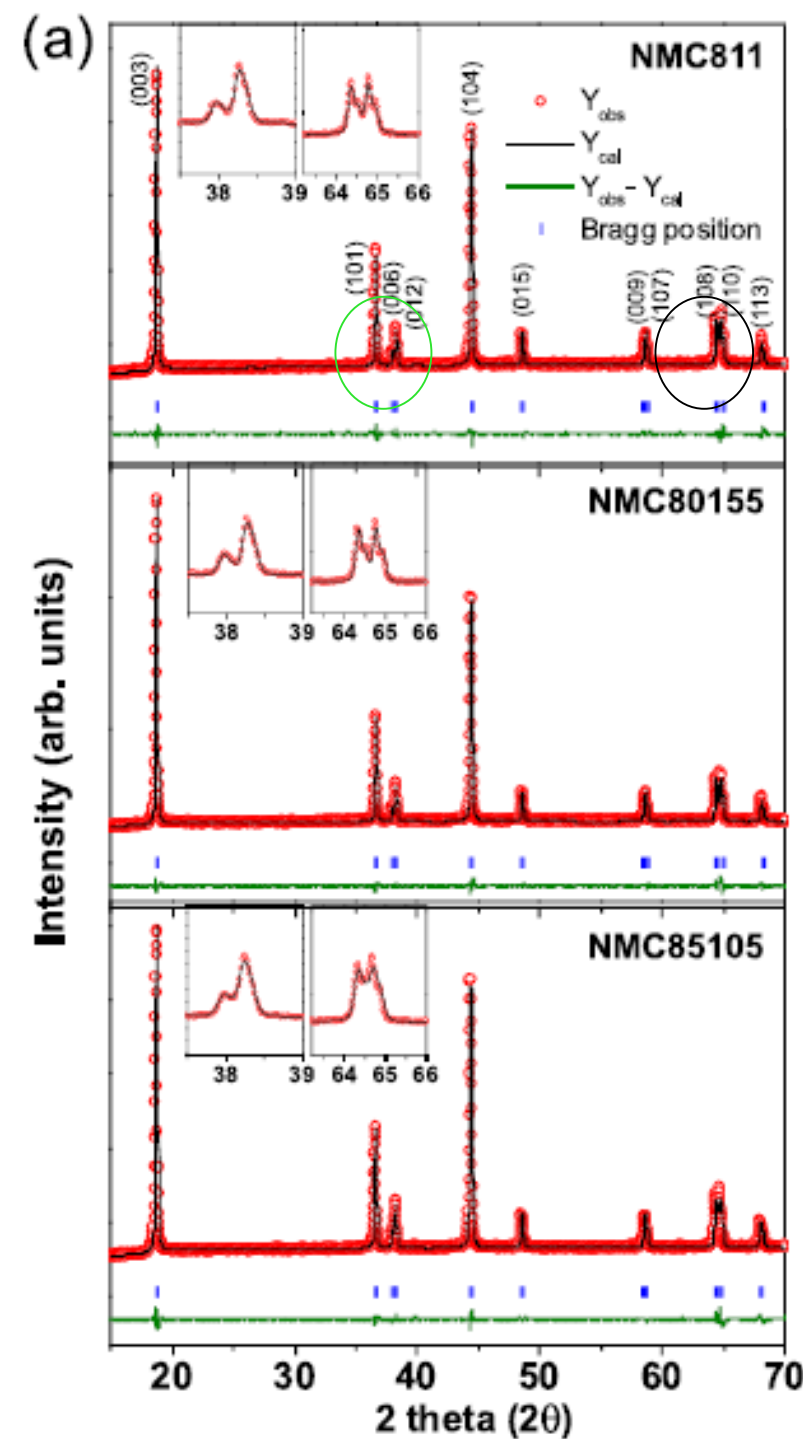
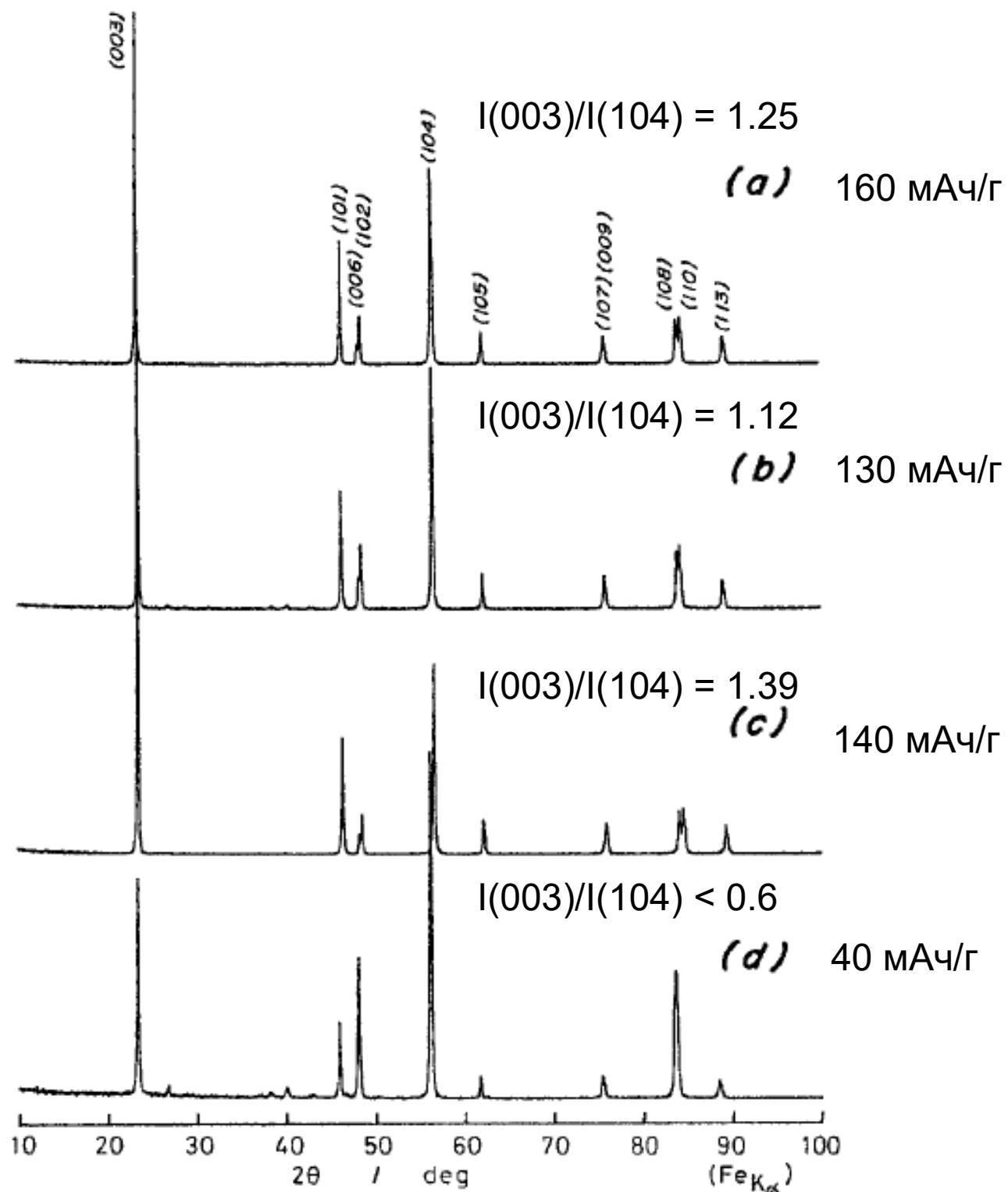
Количественная оценка

Метод Ритвельда



Ni^{2+} в позициях Li^+

Анализ дефектной структуры. Полуколичественная оценка.

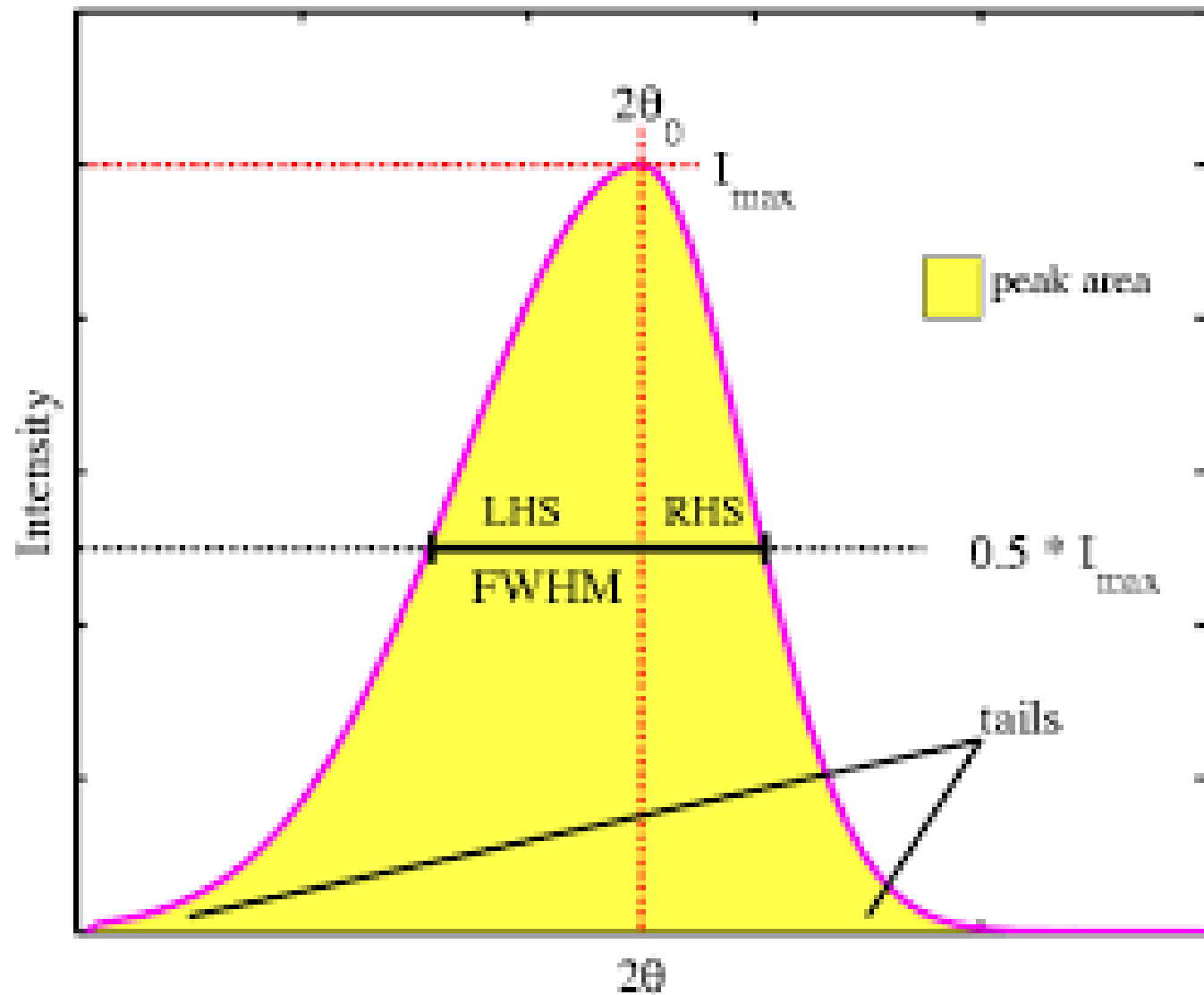


Анализ дефектной структуры. Количественная оценка методом Ритвельда.

Table A1. Rietveld refinement parameters and figures of merit

Sample	Conditions		Phases	a , Å	c , Å	Li-O, Å	TM-O, Å	Z _o	U _{iso} , 10 ⁻² Å ²	Ni in Li sites, %	Li in Ni sites, %	GOF, %	R _p , %	wR _p , %
	XRD source/λ, Å	2θ												
HA	Cu/1.540	10-90	Layered	2.8748(1)	14.2131(8)	2.0810(6)	1.9986(8)	0.24500(9)	0.2713(1)	5.95	4.34	1.39	2.09	2.74
HS	Co/1.789	4-100	Layered	2.8792(6)	14.2308(1)	2.1246(0)	1.9655(0)	0.24036(1)	0.491(2)	4.63	4.86	1.90	2.24	3.21
CA	Cu/1.540		Layered	2.8759(3)	14.2165(3)	2.0862(9)	1.9951(6)	0.24447(9)	0.3146(1)	6.92	3.93	1.47	2.43	3.20
CS	Cu/1.540	10-90	Layered	2.8776(4)	14.2213(3)	2.1040(5)	1.9811(5)	0.24255(3)	0.1943(4)	6.34	1.94	1.38	2.13	2.78
HA (O ₂)	Co/1.789	4-100	Layered	2.8700(9)	14.1987(9)	2.1266(3)	1.9529(5)	0.23945(5)	0.9817(7)	1.82	10.08	1.28	1.89	2.58
HS (O ₂)	Co/1.789	4-100	Layered	2.8733(5)	14.2088(2)	2.1244(5)	1.9685(1)	0.23993(5)	0.0728(5)	2.5	5.6	1.27	2.29	2.96
CA (O ₂)	Co/1.789	4-100	Layered+ Li ₂ CO ₃	2.8738(8)	14.1726(4)	2.1261(9)	1.9533(8)	0.23946(3)	1.1001(4)	5.09	13.03	2.67	3.38	5.02
CS (O ₂)	Co/1.789	4-100	Layered+ Li ₂ CO ₃	2.8722(6)	14.1893(9)	2.1276(6)	1.9532(6)	0.23939(1)	0.1105(4)	4.12	7.9	2.21	2.82	4.23
HS-10.5	Cu/1.540	10-90	Layered	2.8767(1)	14.2167(3)	2.0929(3)	1.9899(1)	0.24437(9)	1.4002(9)	6.27	9.12	1.36	2.64	3.49
HS-11	Cu/1.540	10-90	Layered	2.8765(8)	14.2152(3)	2.0924(2)	1.9900(4)	0.24379(3)	0.2454(0)	5.86	2.21	1.21	2.43	3.10
HS-11.5	Co/1.789	4-100	Layered	2.8782(9)	14.2271(4)	2.1245(1)	1.9644(1)	0.24029(7)	0.1017(1)	4.19	3.37	1.44	2.04	2.86
HS-10.5 (O ₂)	Cu/1.540	10-90	Layered	2.8708(8)	14.1973(6)	2.0961(5)	1.9799(8)	0.24295(2)	0.1801(5)	3.21	4.53	1.44	2.73	3.63
HS-11 (O ₂)	Cu/1.540	10-90	Layered	2.8711(9)	14.2039(5)	2.0938(5)	1.9829(1)	0.24327(5)	0.2439(4)	2.71	5.68	1.19	2.71	3.46
HS-11.5 (O ₂)	Co/1.789	4-100	Layered	2.8740(7)	14.2103(2)	2.1243(0)	1.9593(9)	0.23999(5)	0.0811(7)	2.67	5.73	1.51	2.08	2.85

ОКР и микронапряжения. Построение Уильямсона-Холла.

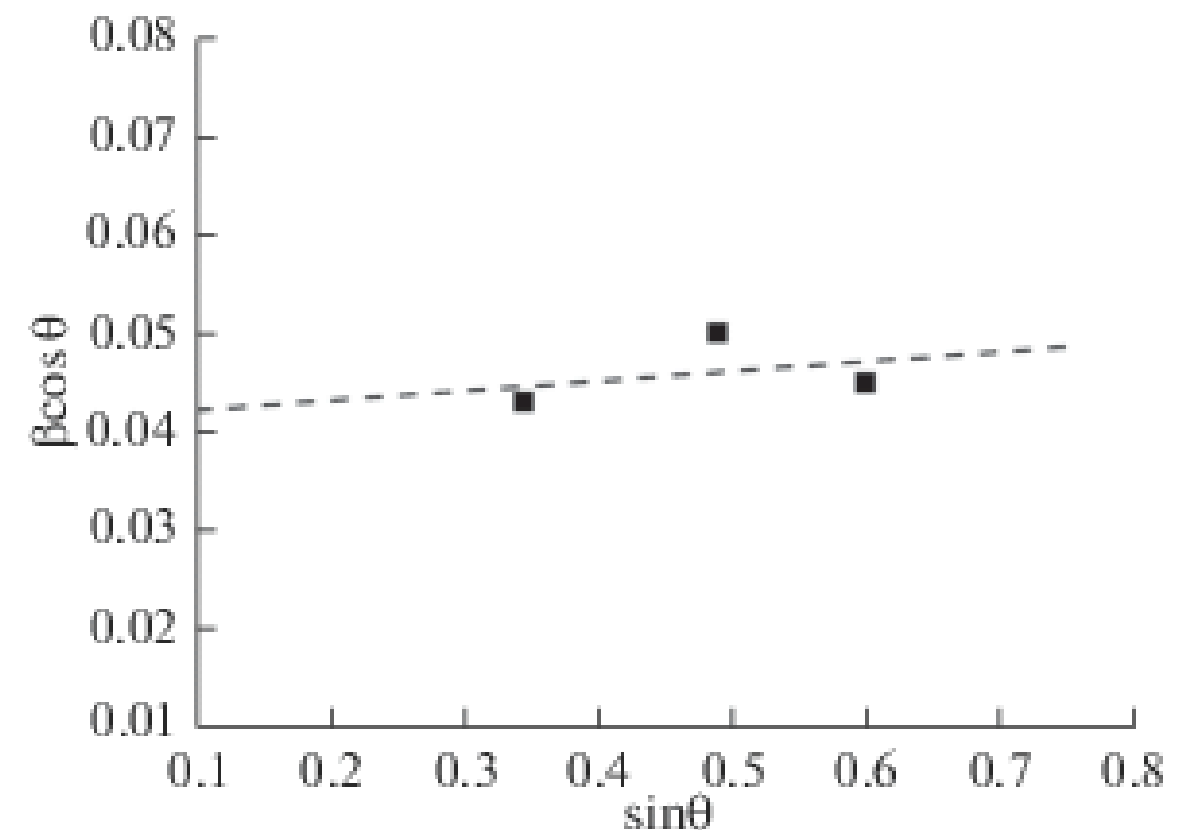


K — константа Шеррера
 λ — длина волны используемого излучения
 β — интегральная ширина пика (в радианах)
 θ — дифракционный угол

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad \beta = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \tan \theta$$

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \tan \theta$$

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \sin \theta$$



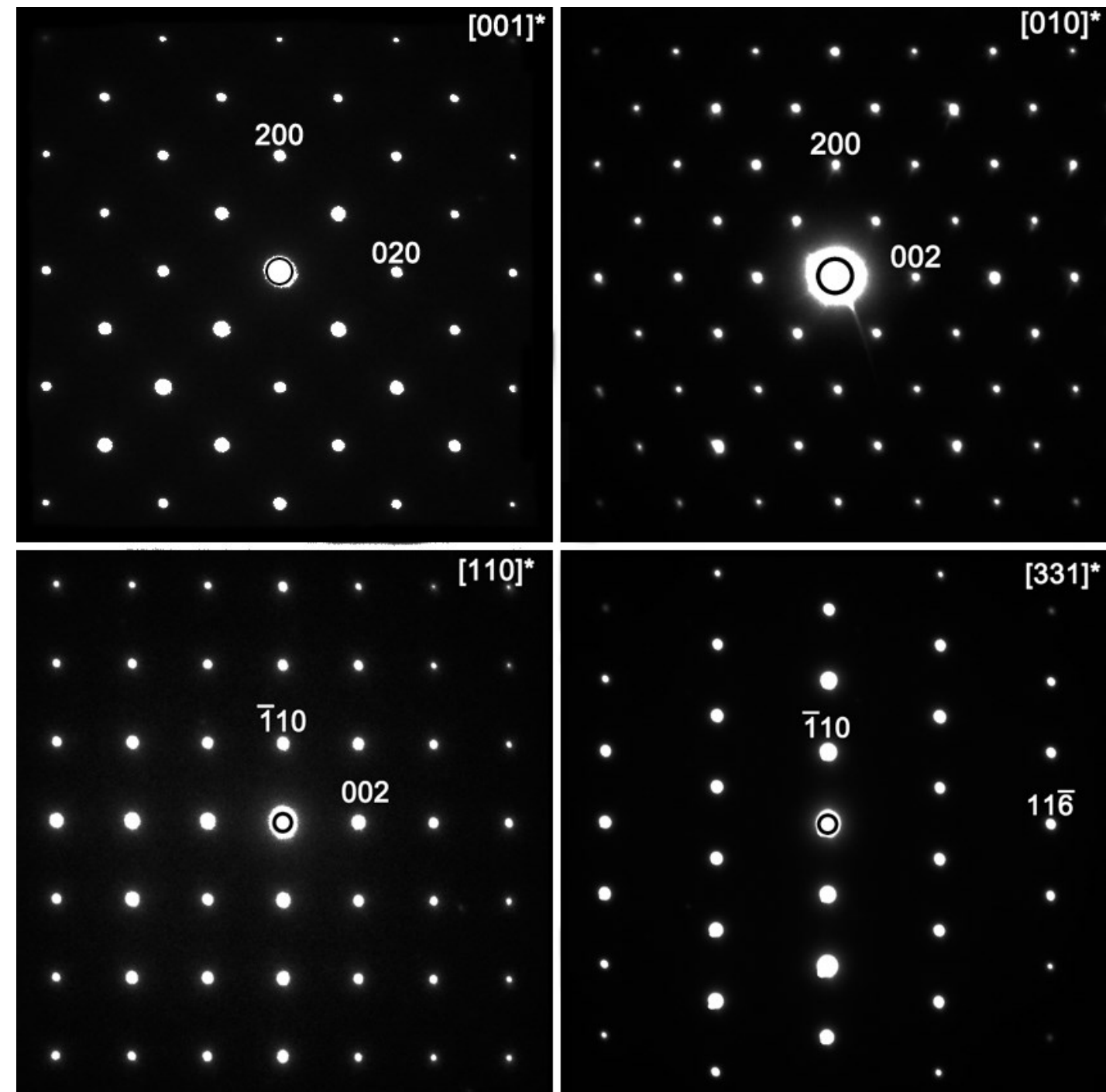
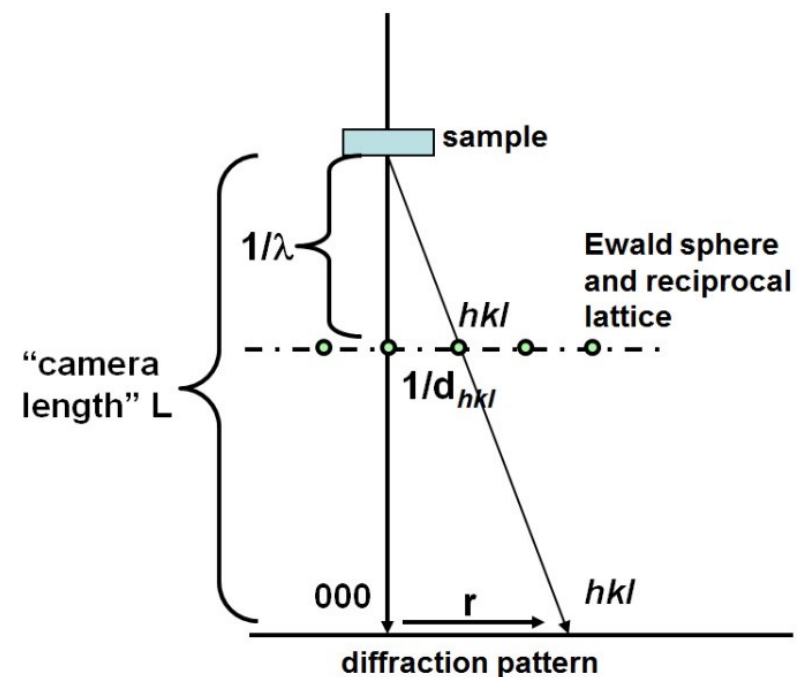
Электронная дифракция

Уравнение Брэгга-Вульфа для дифракции электронов

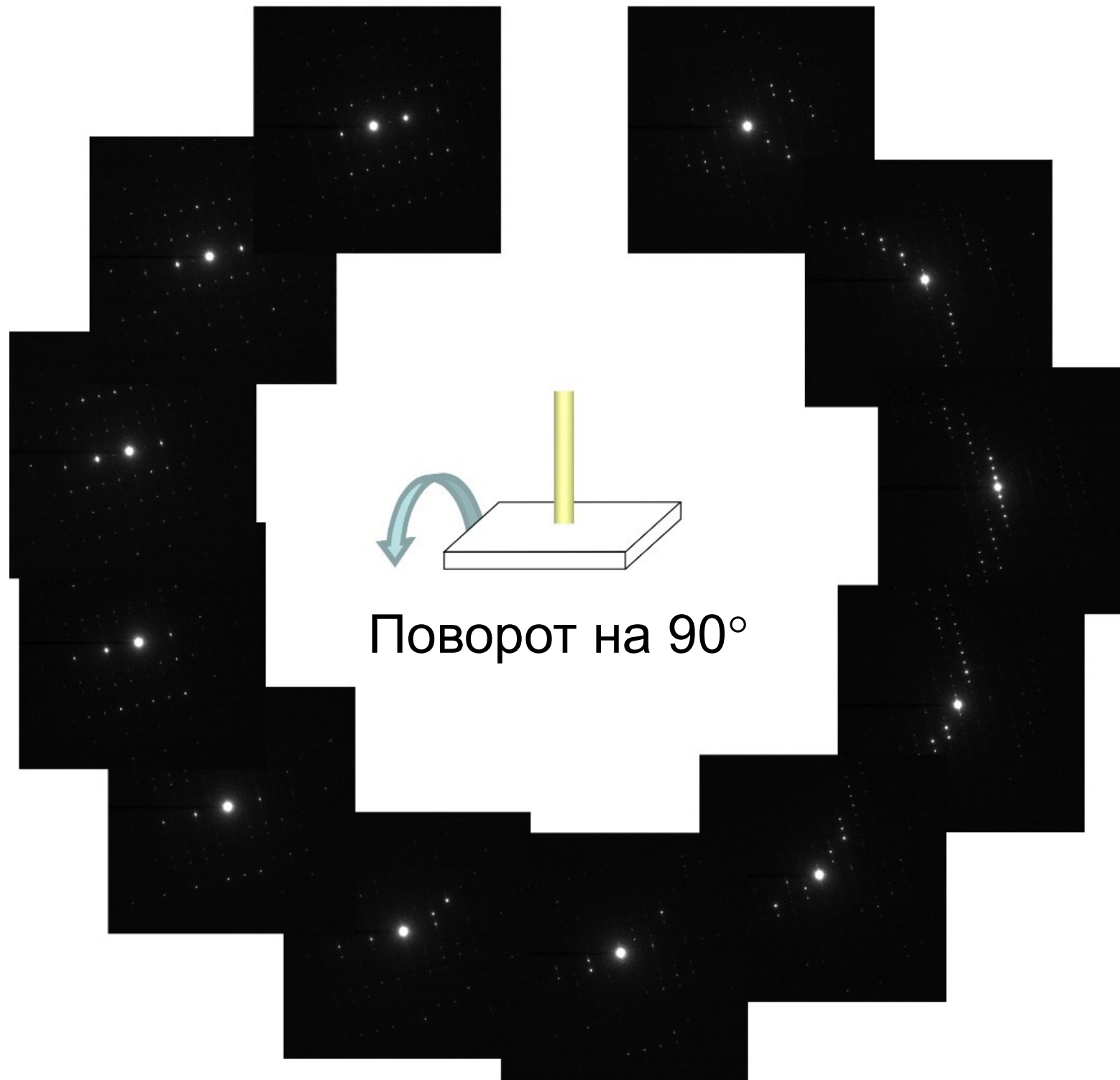
$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \theta - \text{мал}$$

$$\sin \theta \approx \theta$$

$$d_{hkl} \approx \frac{\lambda}{2\theta} \approx \frac{\lambda}{\tan(2\theta)} = \frac{L\lambda}{r}$$



Томография обратного пространства

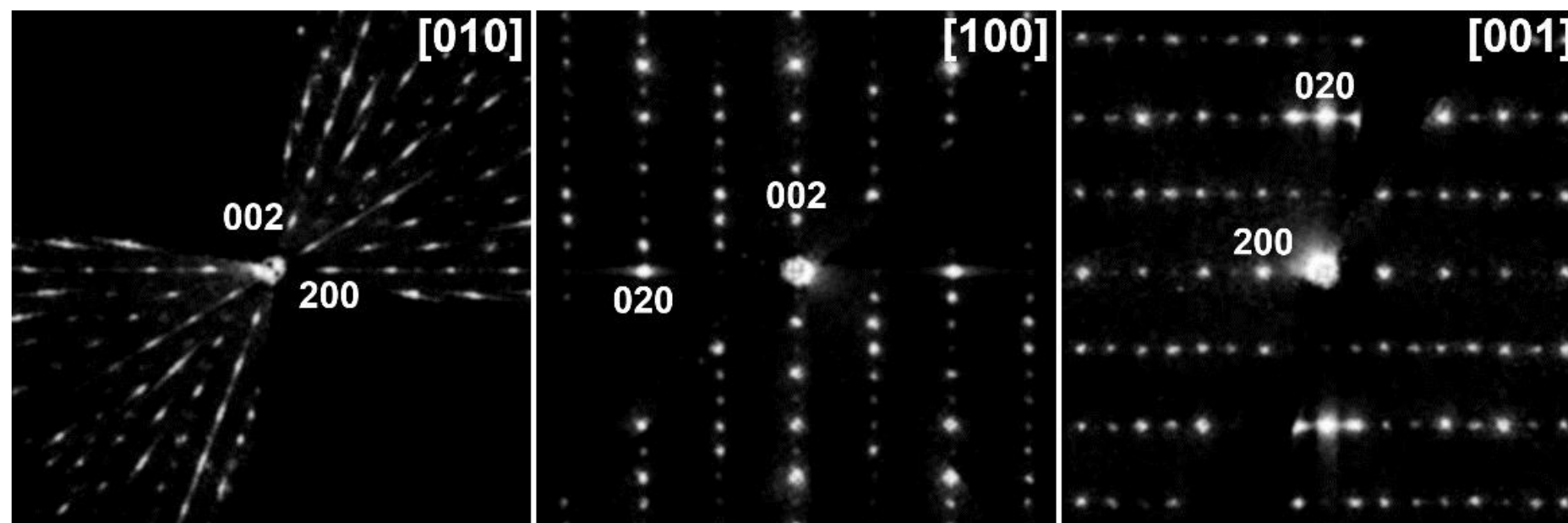


1. Регистрация дифракционных картин каждые 0.5-1°
2. Обработка данных, интегрирование интенсивностей в квази-кинематическом приближении
3. Реконструкция 3D обратного пространства
4. Поиск структурной модели



Томография обратного пространства

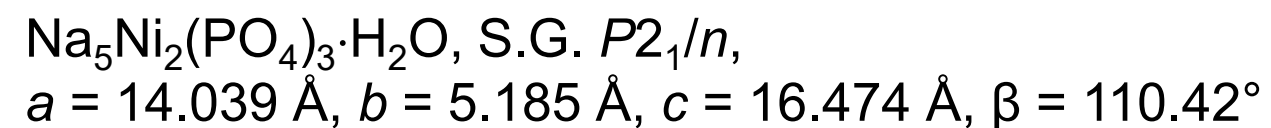
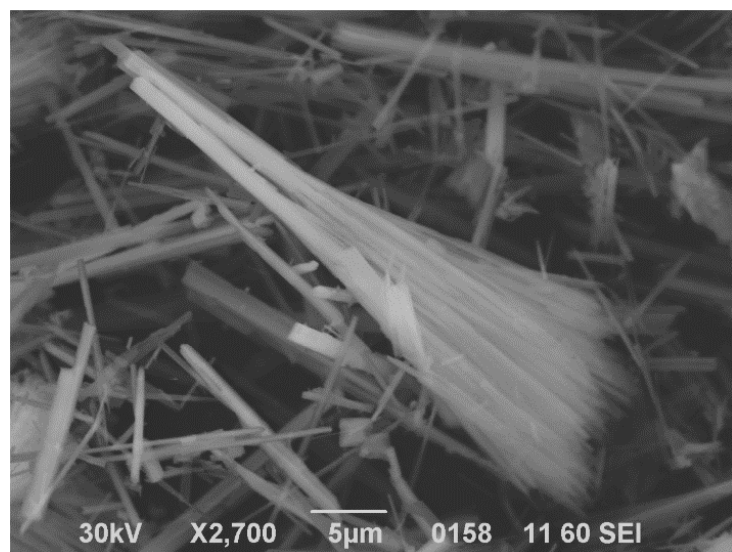
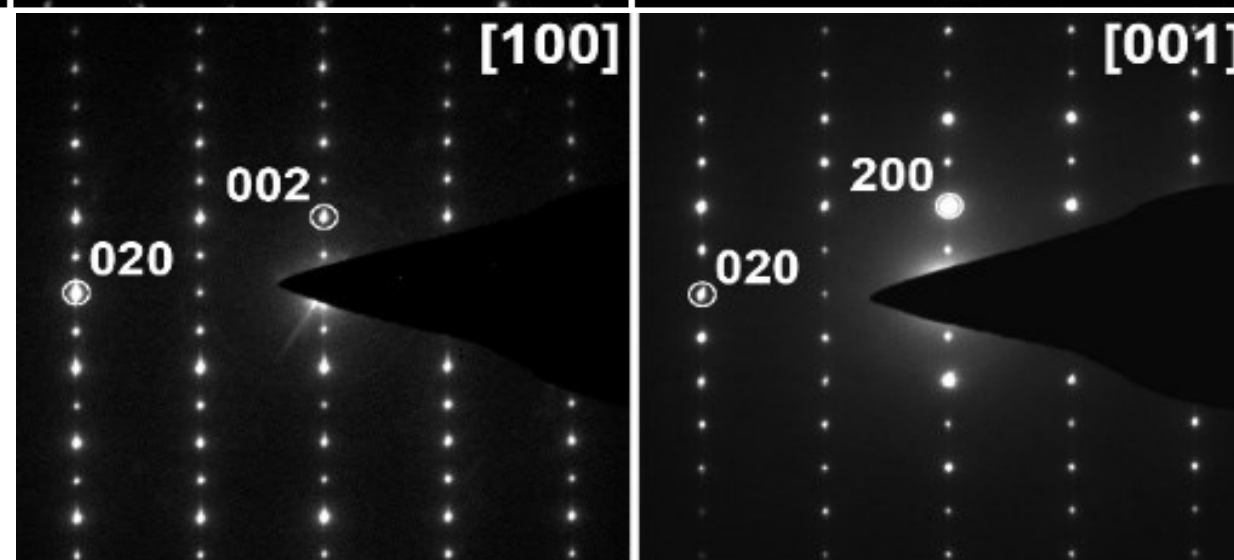
Данные, полученные из эксперимента по томографии обратного пространства



Электронная дифракция



Невозможно получить экспериментально

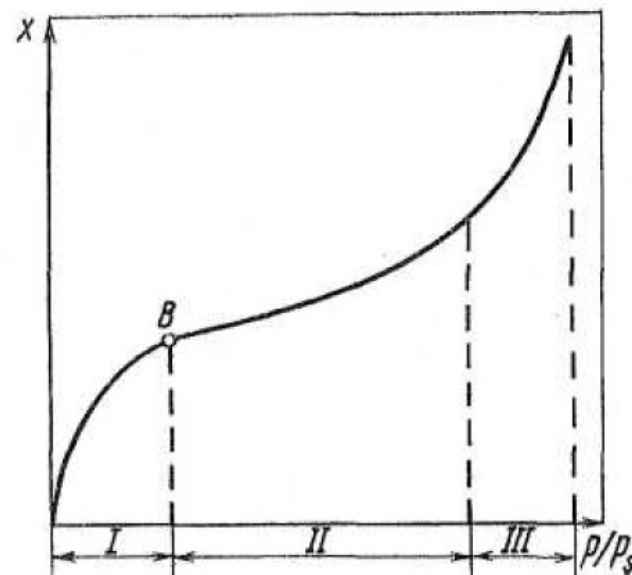


Удельная площадь поверхности

Удельная поверхность твердых тел: $S_{\Sigma} = \left(x_m \frac{N_A}{q}\right) \chi$

x_m - количество адсорбированного вещества, содержащегося в монослое на поверхности; N_A - число Авагадро; q - навеска порошка; χ - площадь, занимаемая одной молекулой газа, адсорбированного в монослое ($\chi(N_2) = 16.2 \text{ \AA}$).

- По точке перегиба изотермы адсорбции

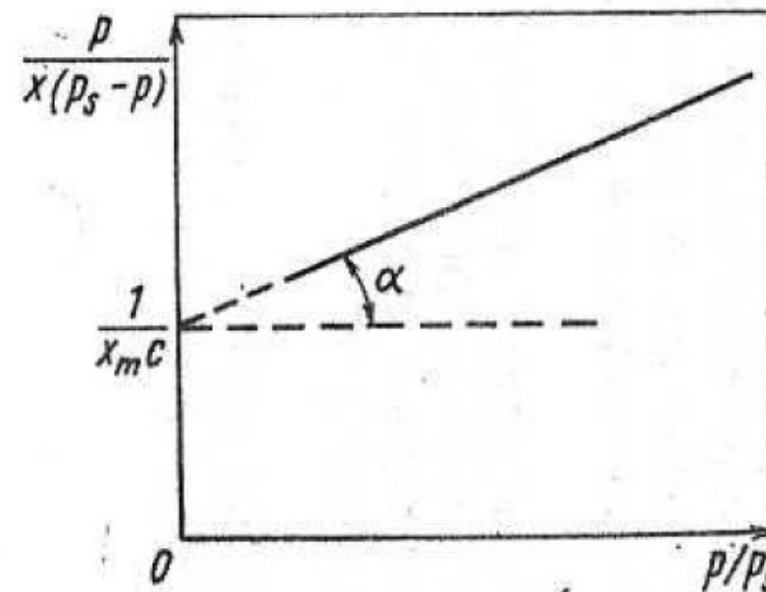


Зависимость количества адсорбированного газа (пара) x от относительного давления p/p_s адсорбата

- По методу Брунауэра-Эммета-Теллера (методу БЭТ)

Уравнение полислойной адсорбции:
$$\frac{p}{x(p_s - p)} = \frac{1}{x_m \cdot c} + \frac{c - 1}{x_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_s}$$

p_s - давление насыщенных паров адсорбата над плоской поверхностью, c - постоянная, зависящая от рода газа и качества твердой поверхности.



Графическое решение уравнения адсорбции БЭТ

Предел измерений: $0.01 \dots 500 \text{ м}^2/\text{г}$,
Погрешность: $\pm(5 \dots 10) \%$ ($p/p_s = 0.05 - 0.35$)

Определение насыпной плотности и плотности утряски

Насыпная плотность порошкового материала – величина массы порошка, приходящейся на единицу объема при свободной его засыпке.

Плотность утряски характеризуется способностью порошка к структурному уплотнению без деформации частиц при механическом вибровстряхивании, когда частицы наиболее компактно перераспределяются в занимаемом объеме.

Зависят от формы частиц и фракционного состава порошка



Волюмометр

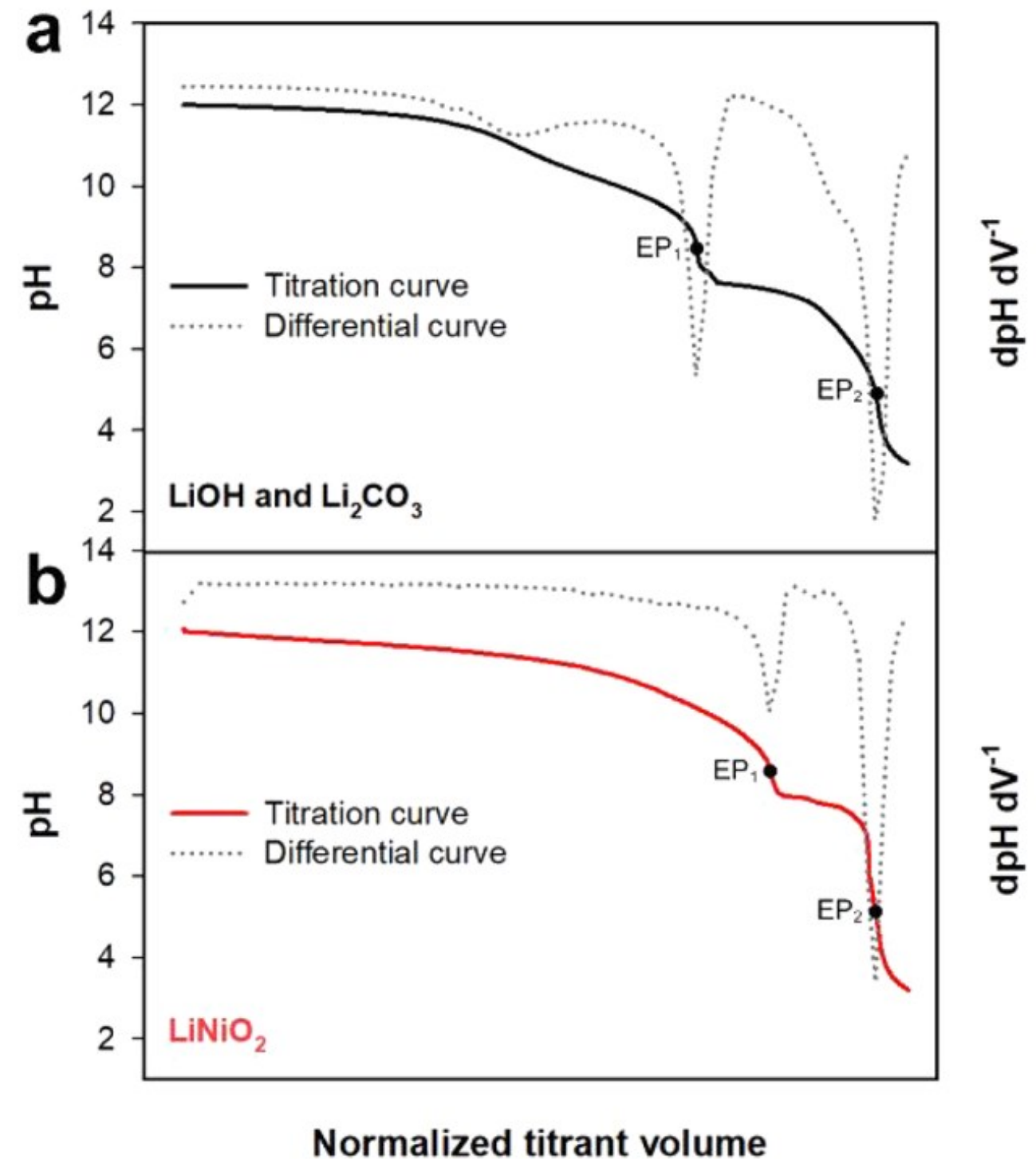
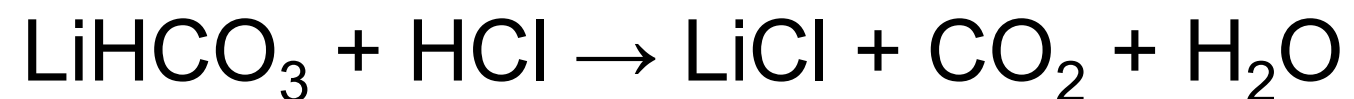
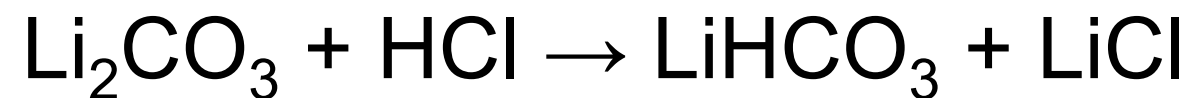
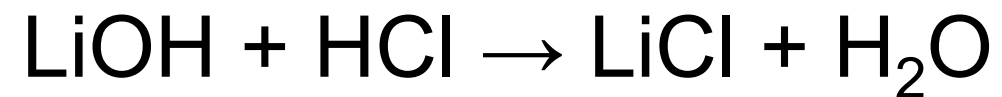
ГОСТ 11035-64



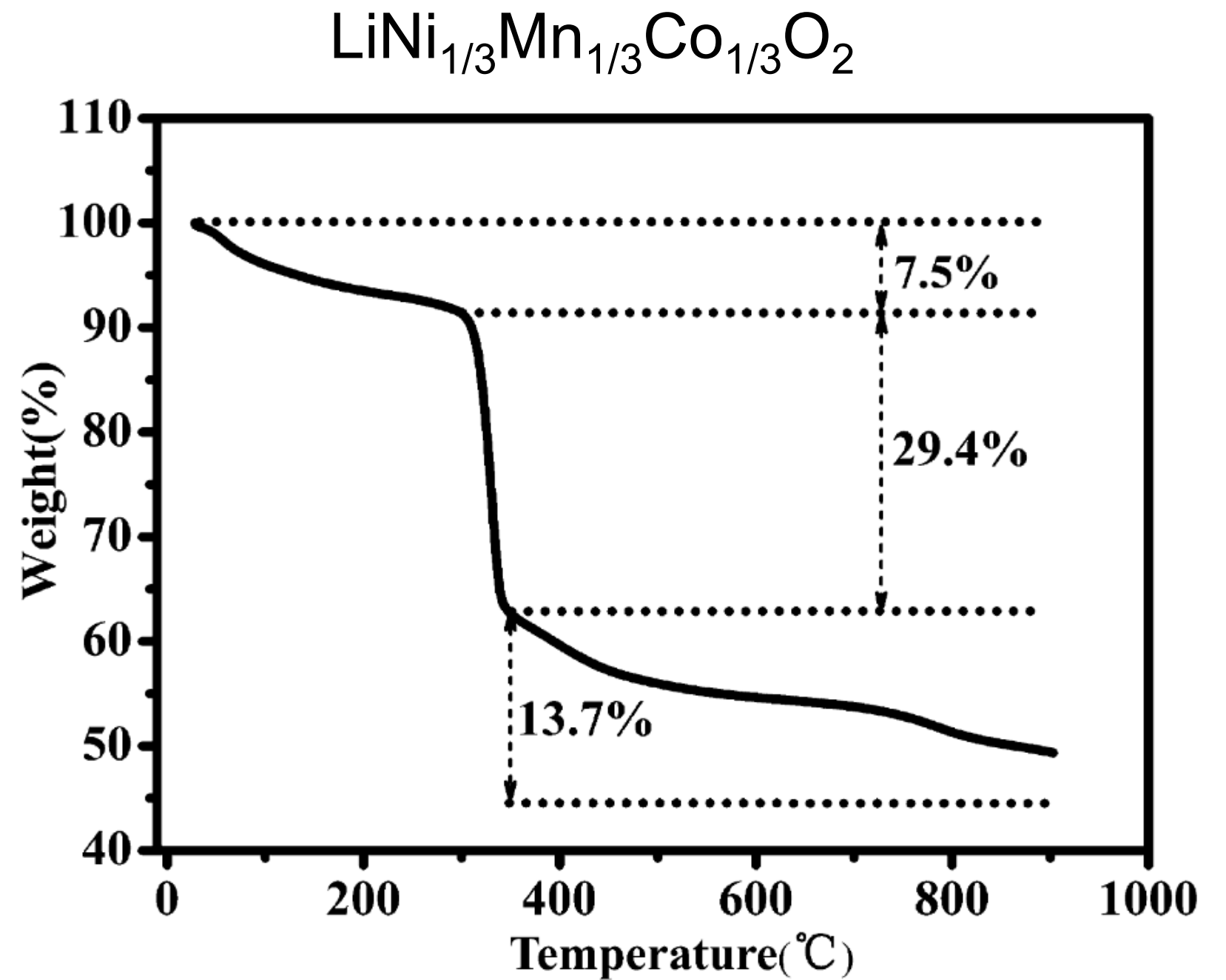
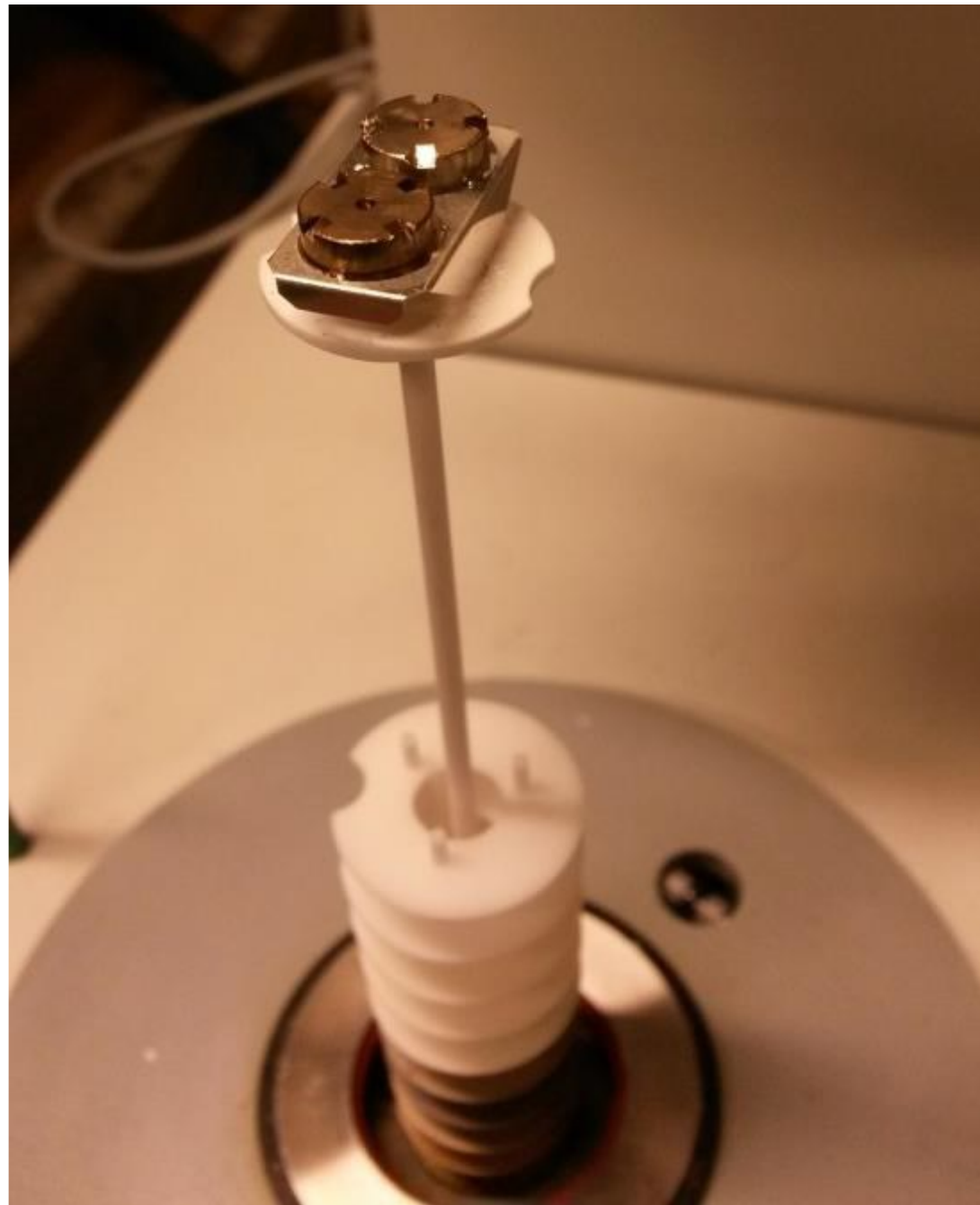
Тестер для определения плотности утряски (Tap density tester)

Skoltech

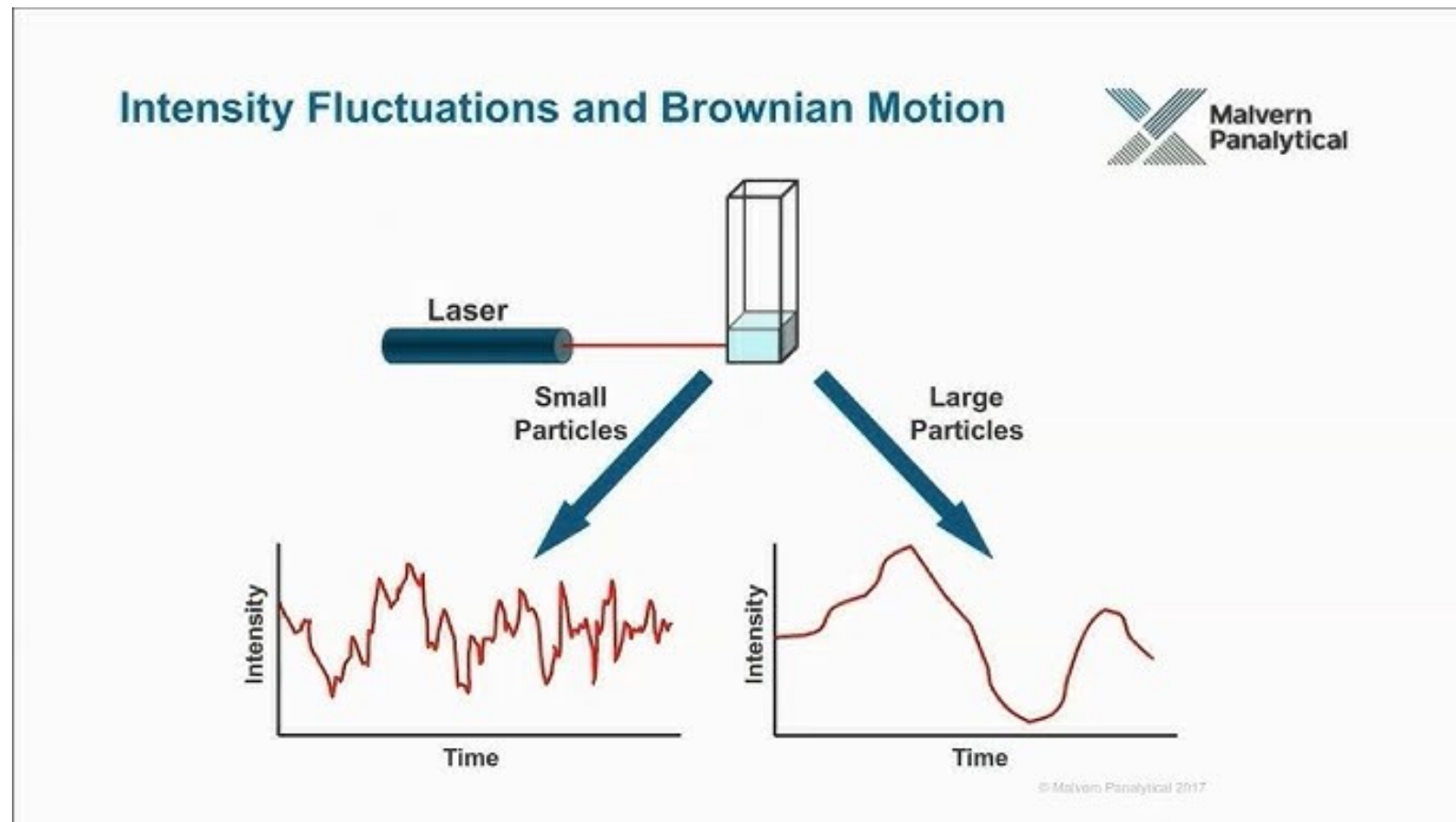
pH водной вытяжки (определение остаточного LiOH)



Термогравиметрия (пределение остаточной H₂O)



Распределение частиц по размерам (DLS)



Уравнение Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}$$

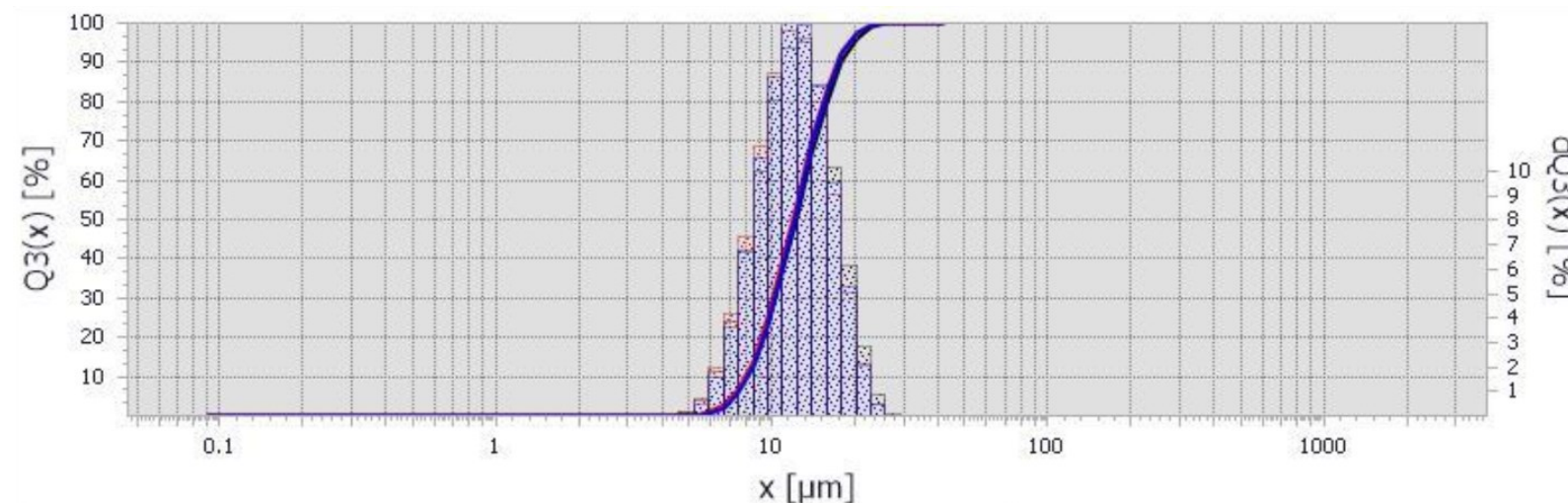
D – коэффициент диффузии («скорость частиц») [$\text{м}^2/\text{с}$]

k_B – постоянная Больцмана [$\text{Дж}/\text{К}$]

T – температура [К]

η – вязкость растворителя [$\text{Па}\cdot\text{с}$]

R_H – Гидродинамический радиус [м]



D10/D50/D90 = 6.7/10.6/15.4 μm

+ Быстро, просто, «дёшево»

- «Сферические» частицы

- Контакт с жидкостью

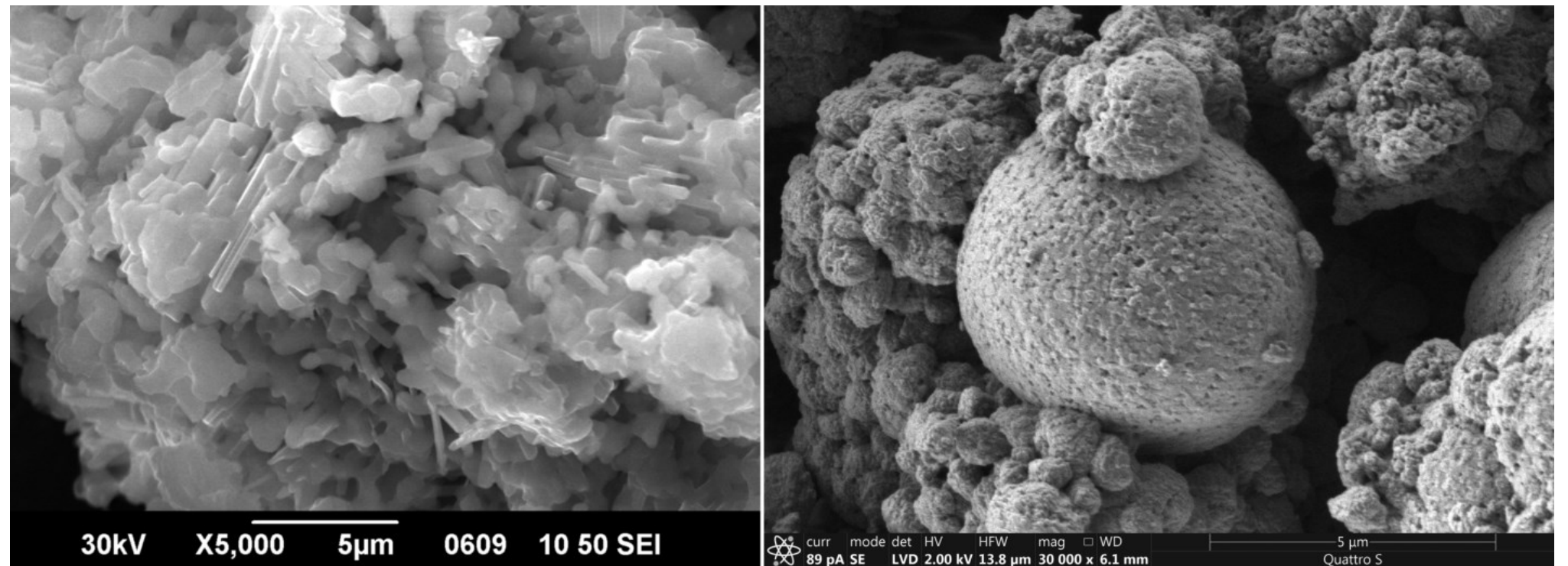
- Агломерация частиц

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Режим вторичных электронов и морфология

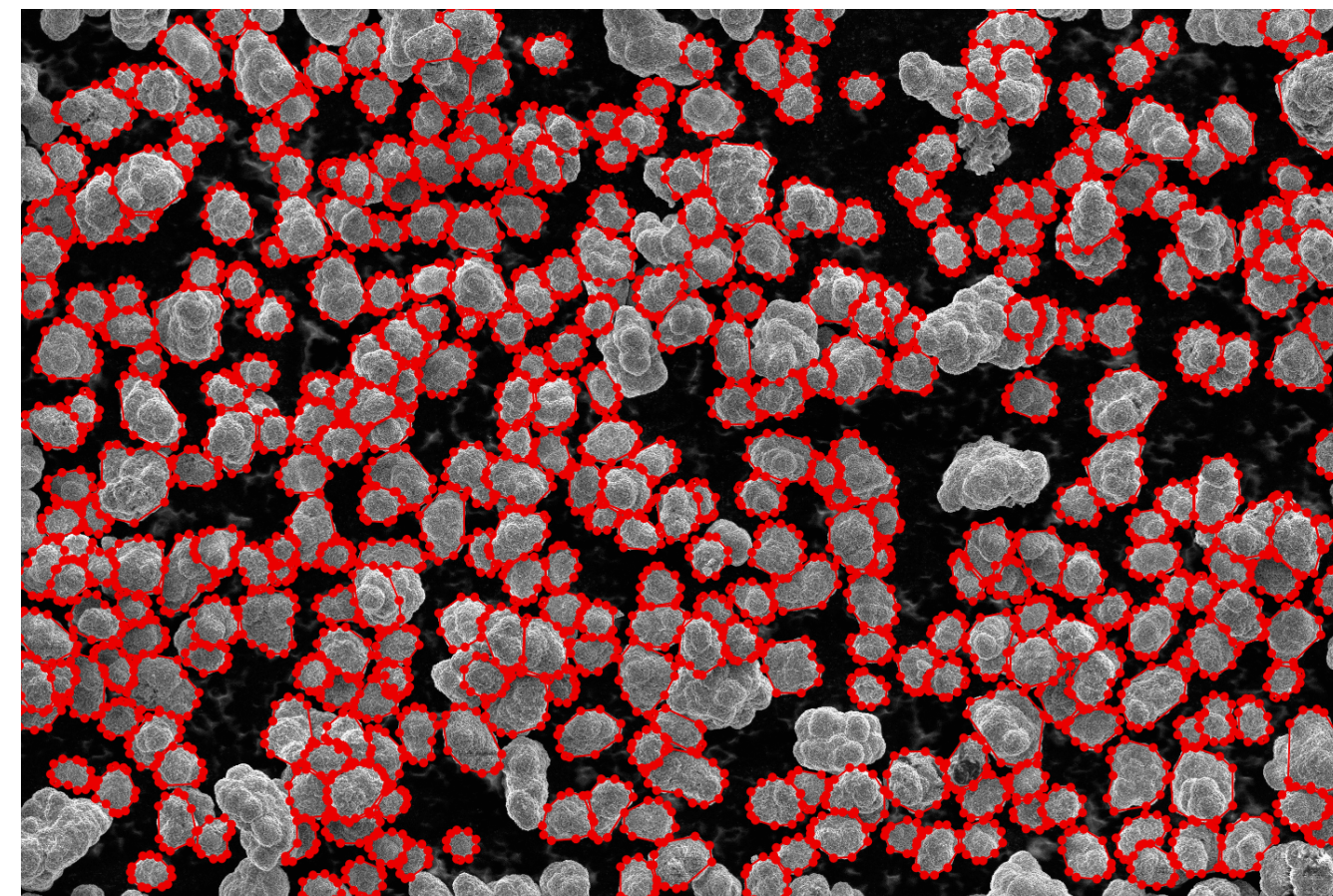
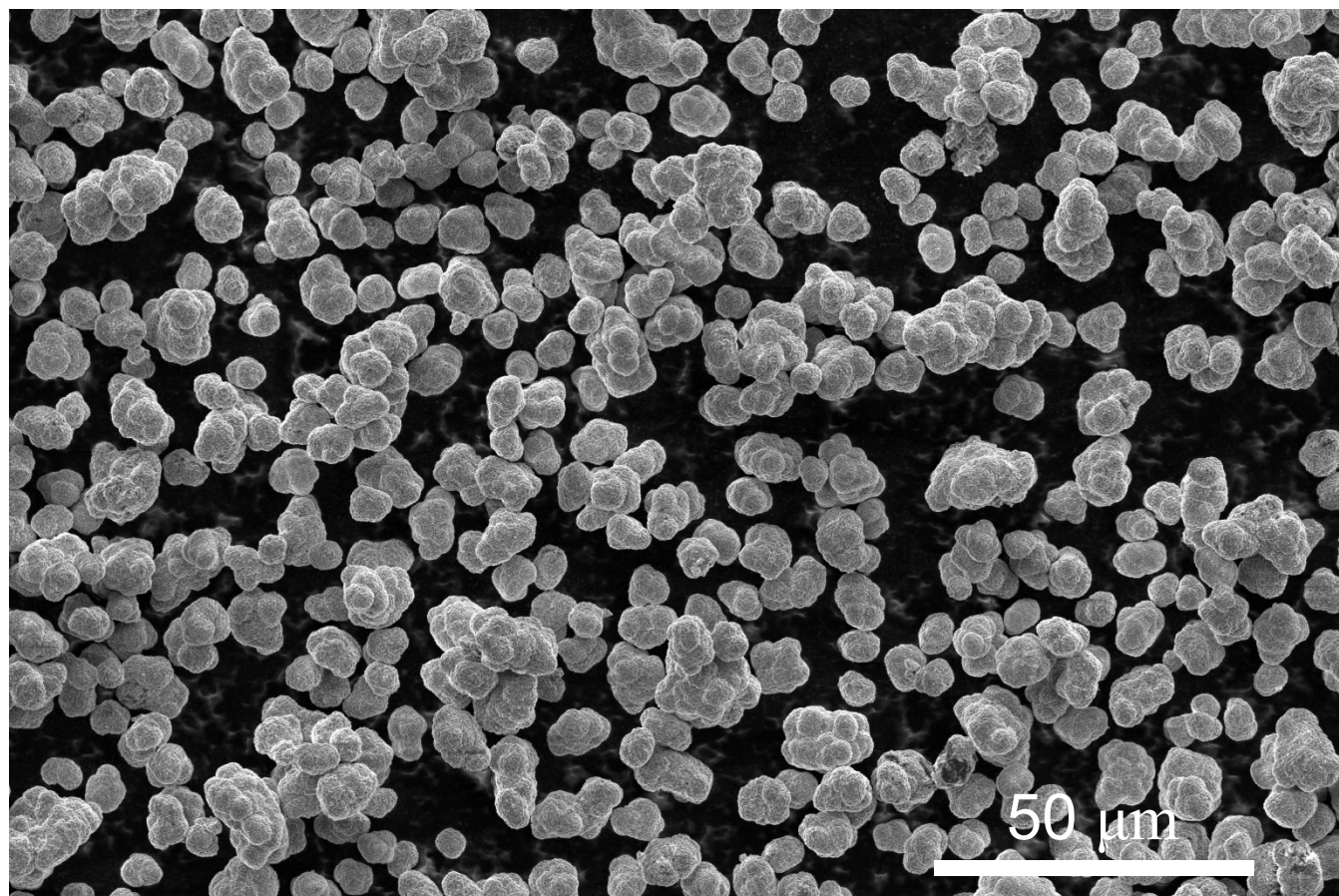


Что влияет на выход вторичных электронов?

- Работа выхода
- Химическая плотность
- Интенсивность первичного пучка
- **Топография поверхности**



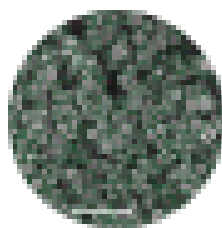
Распределение частиц по размерам (СЭМ)



Received: 23 October 2023 | Accepted: 12 December 2023

DOI: 10.1002/jemt.2441

RESEARCH ARTICLE



Nanoparticles

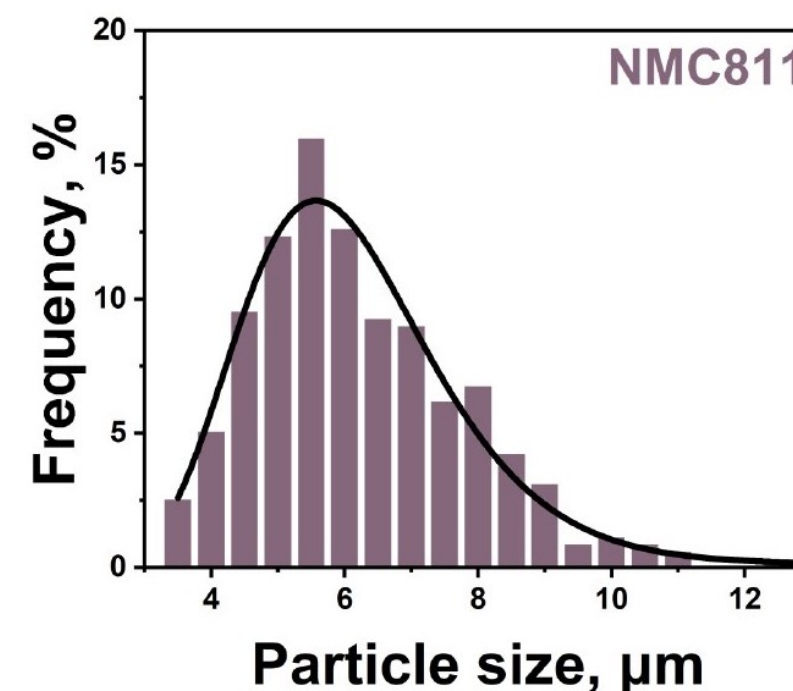
563 участника

MICROSCOPY
ARCH & TECHNIQUE WILEY

of microscopy

DLgram с
images

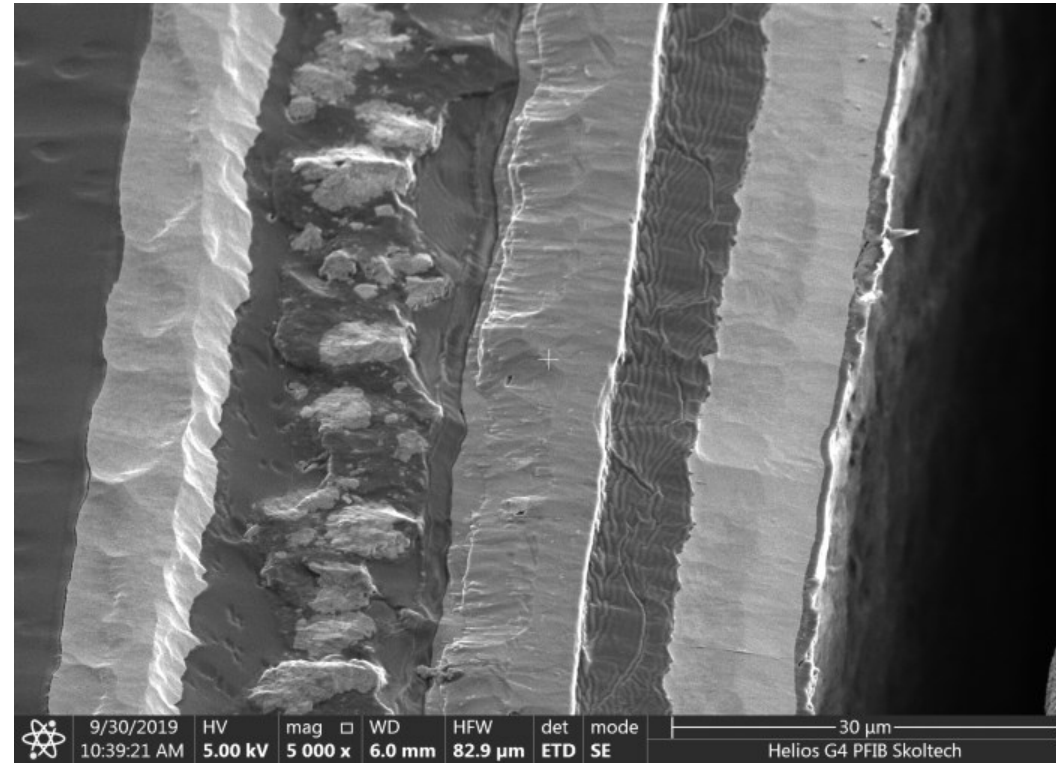
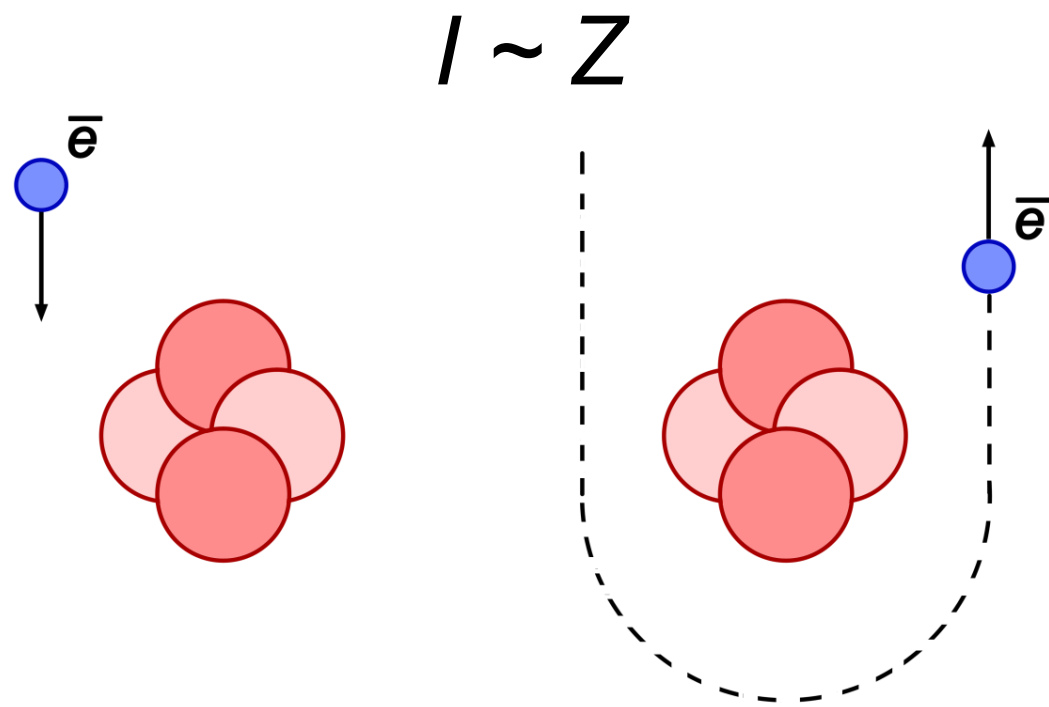
Andrey V. Matveev¹ | Anna V. Nartova^{1,2} | Natalya N. Sankova^{1,3} |
Alexey G. Okunev¹ | https://t.me/nanoparticles_nsk



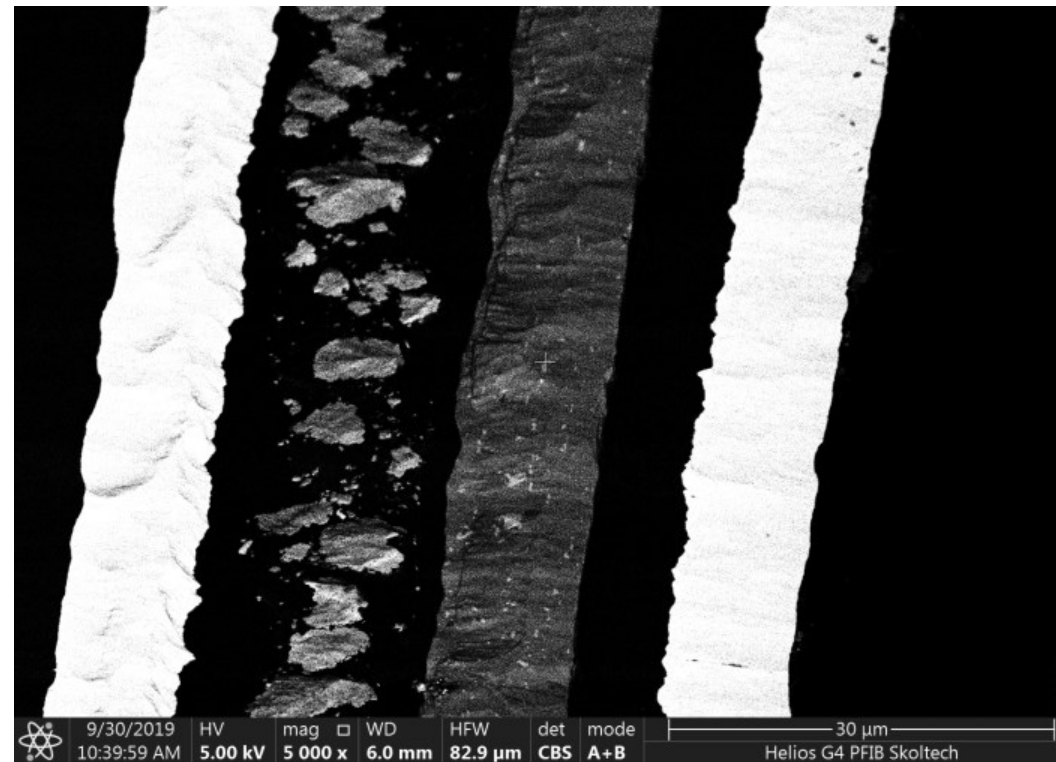
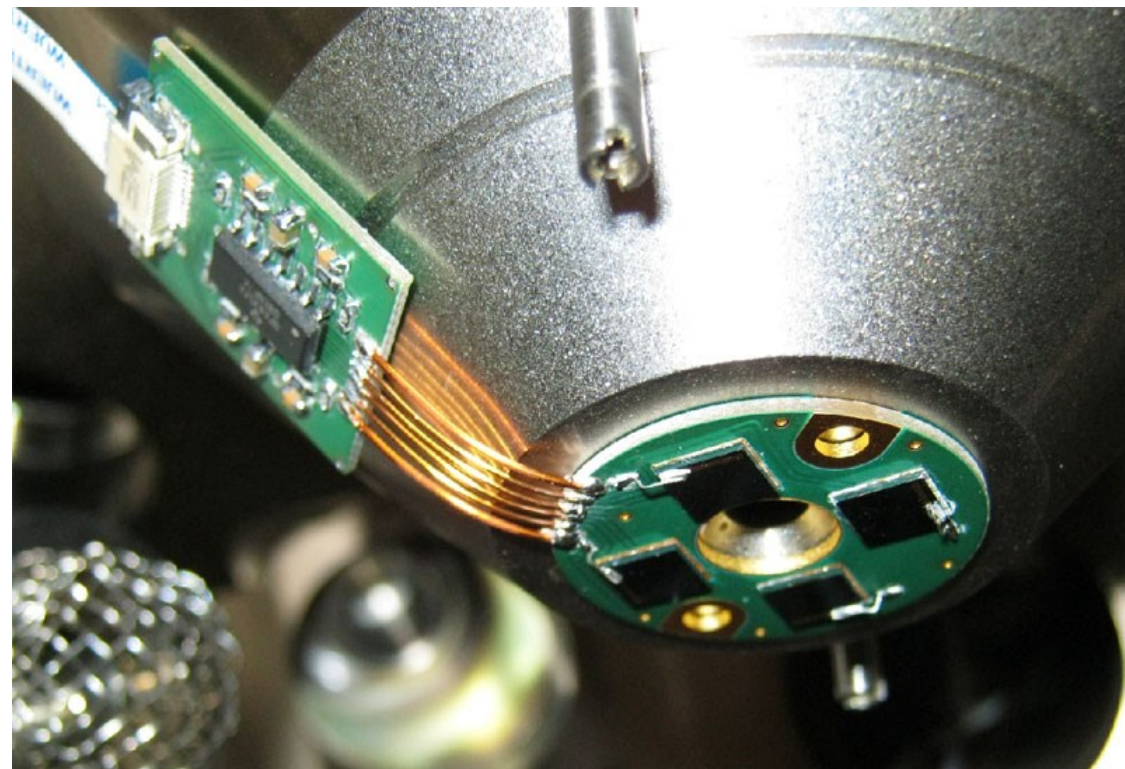
by N.B. Timusheva

Skoltech

СЭМ, режим обратно рассеянных электронов

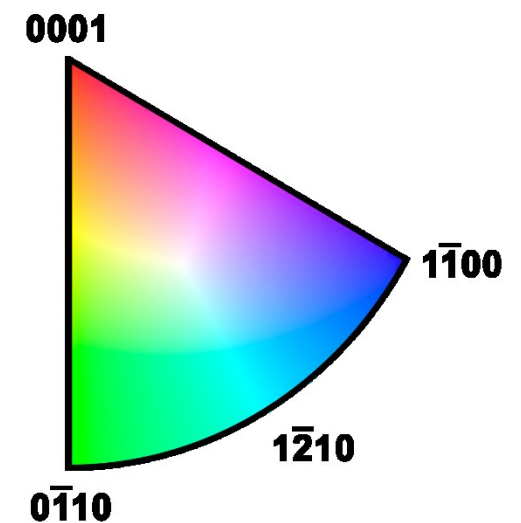
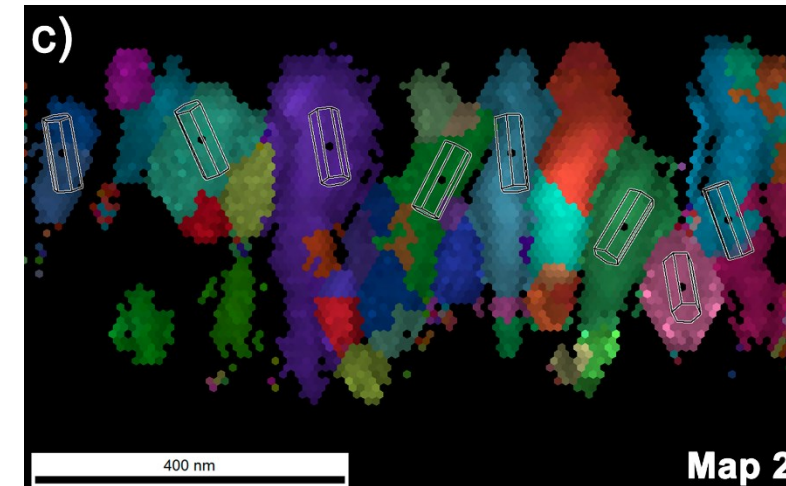
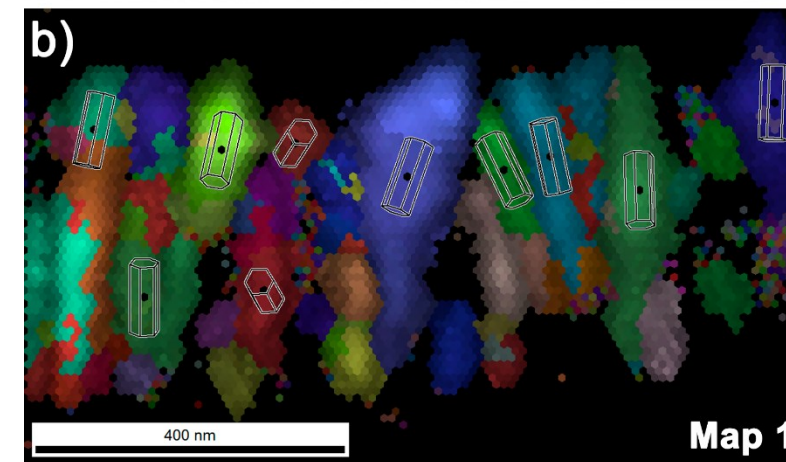
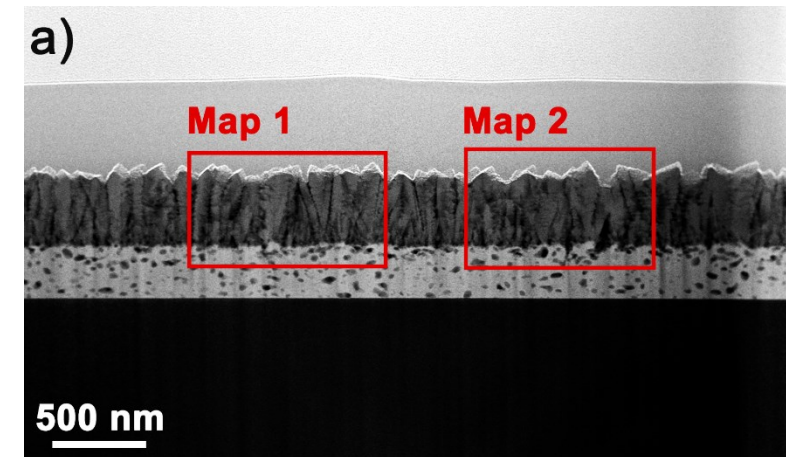
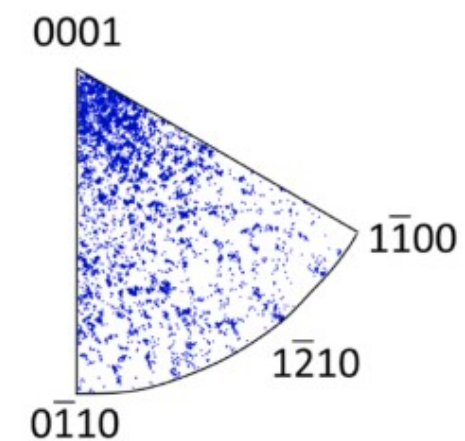
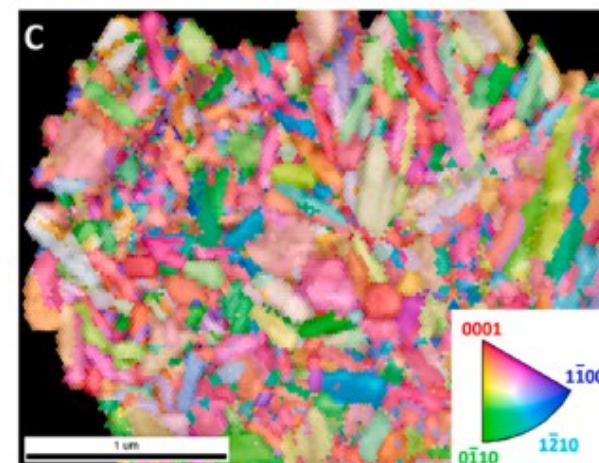
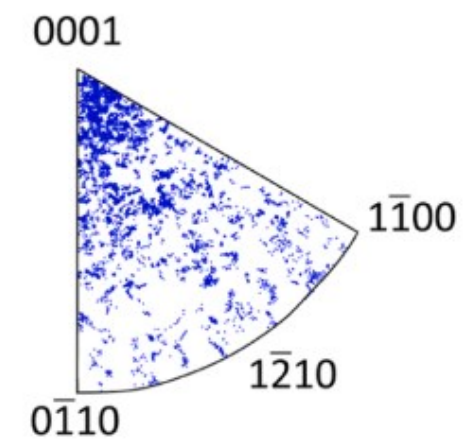
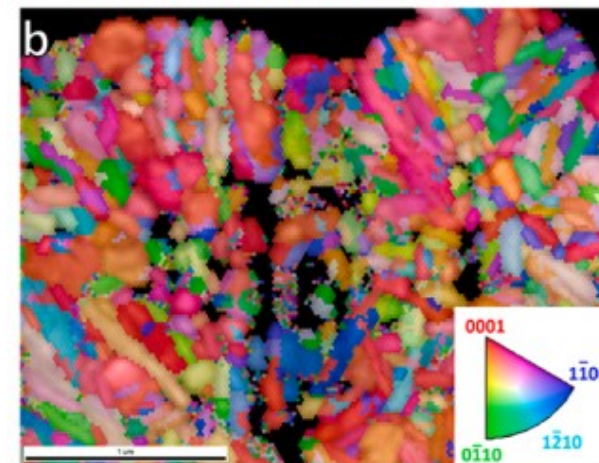
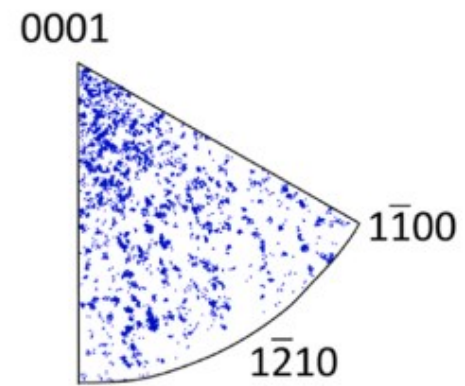
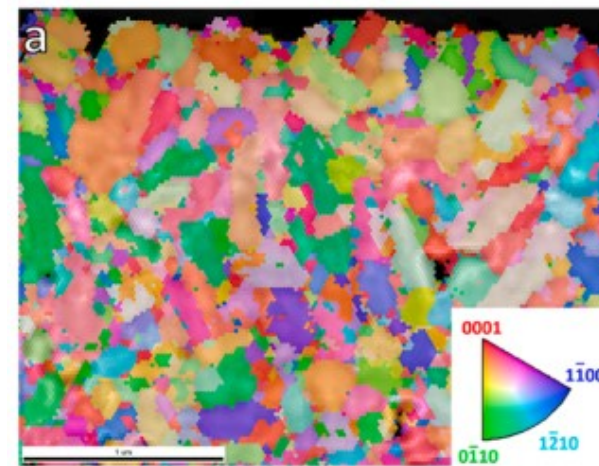
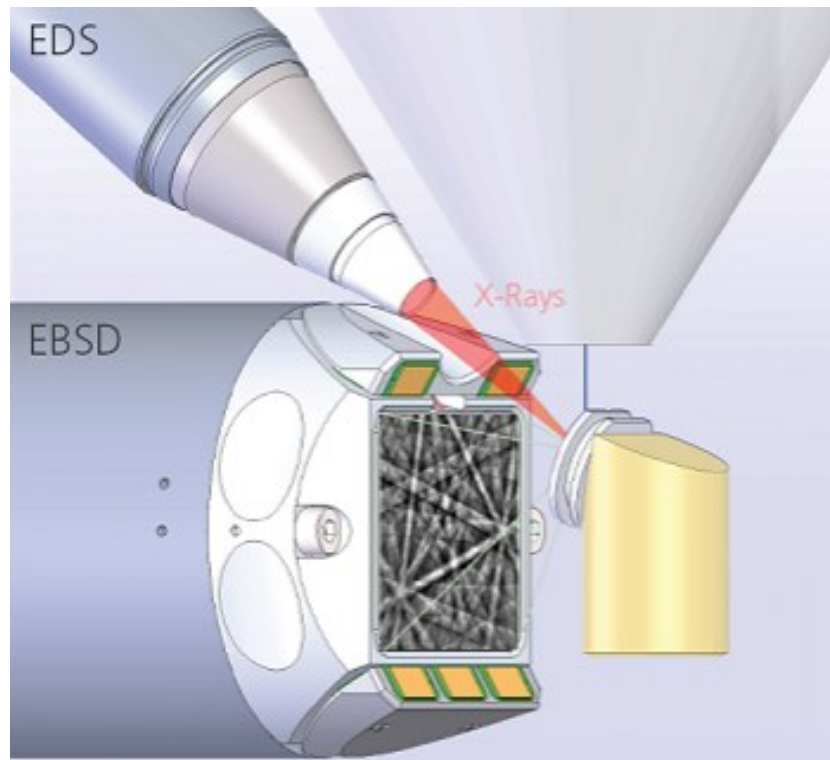


Вторичные e

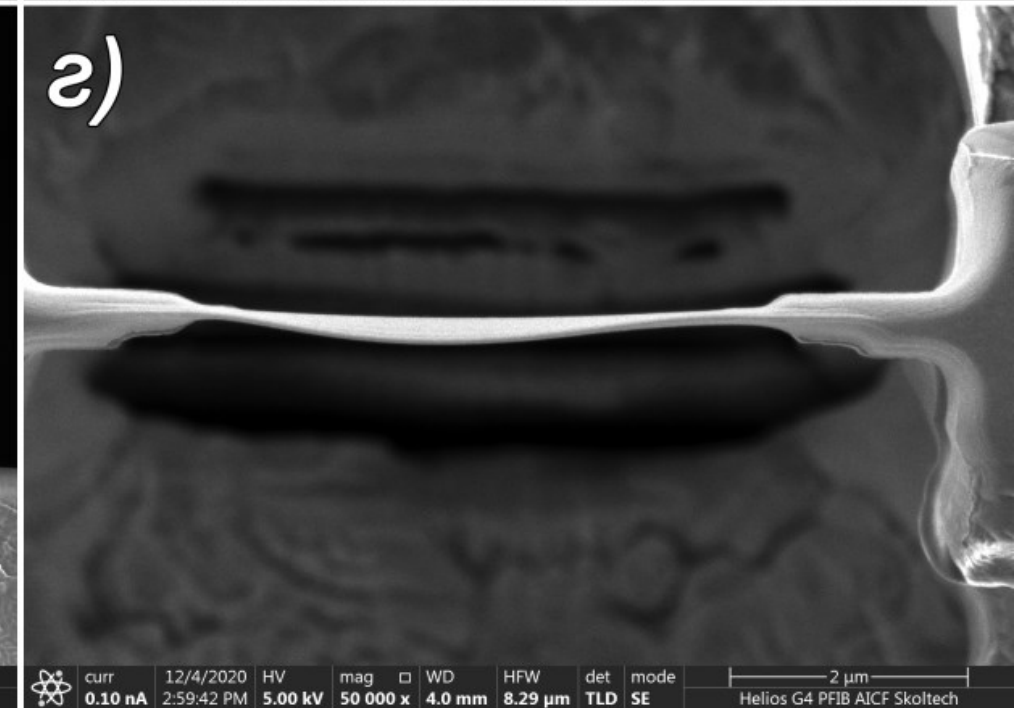
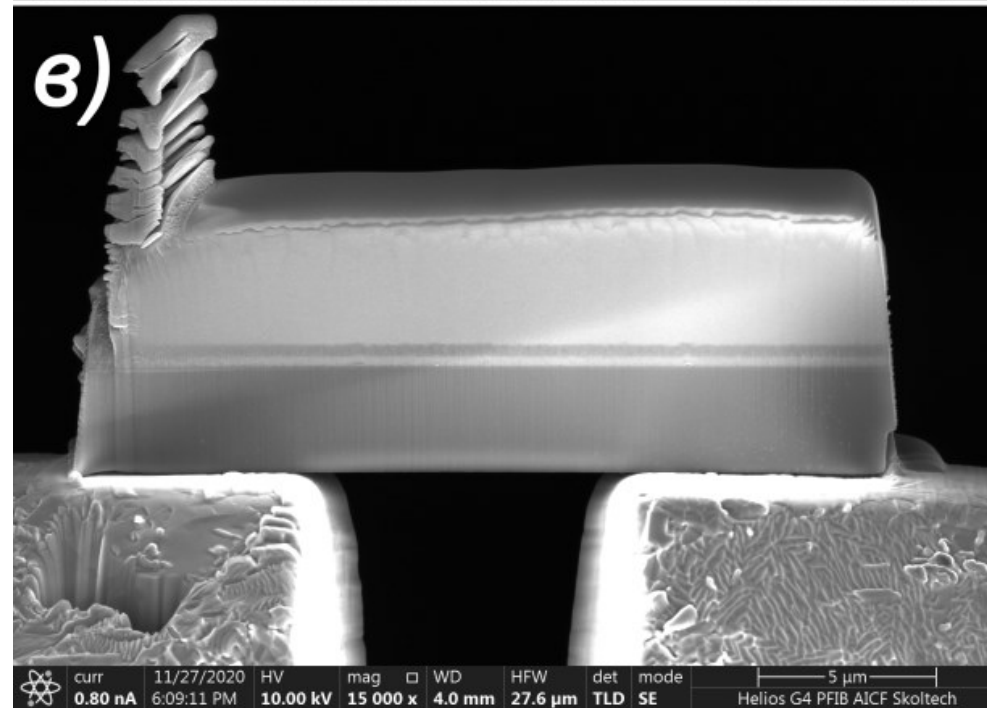
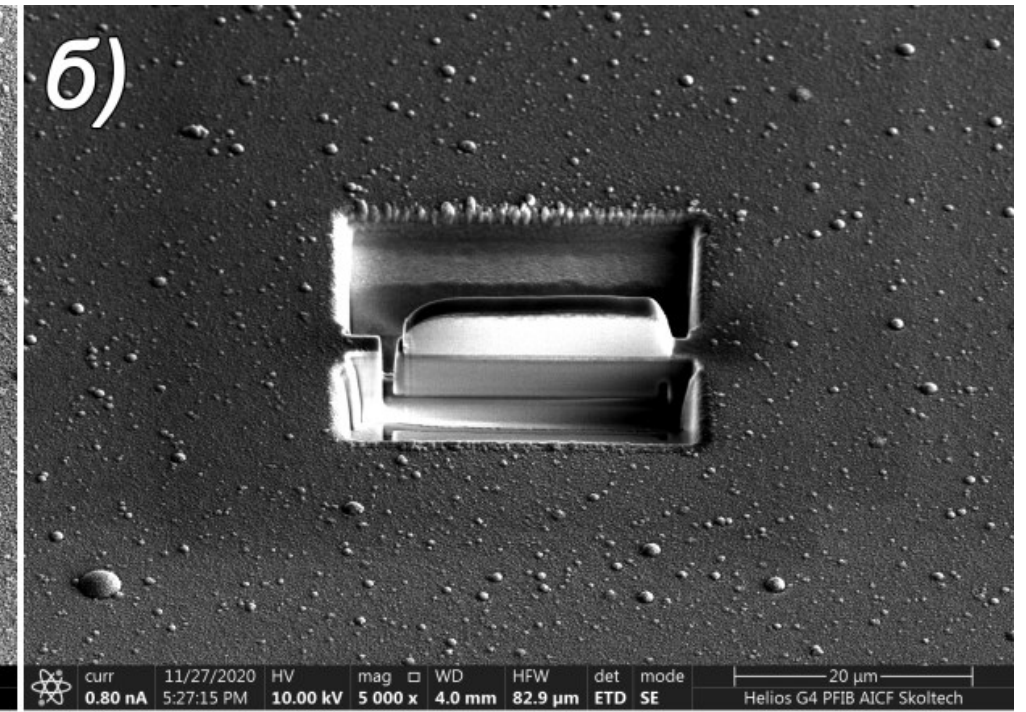
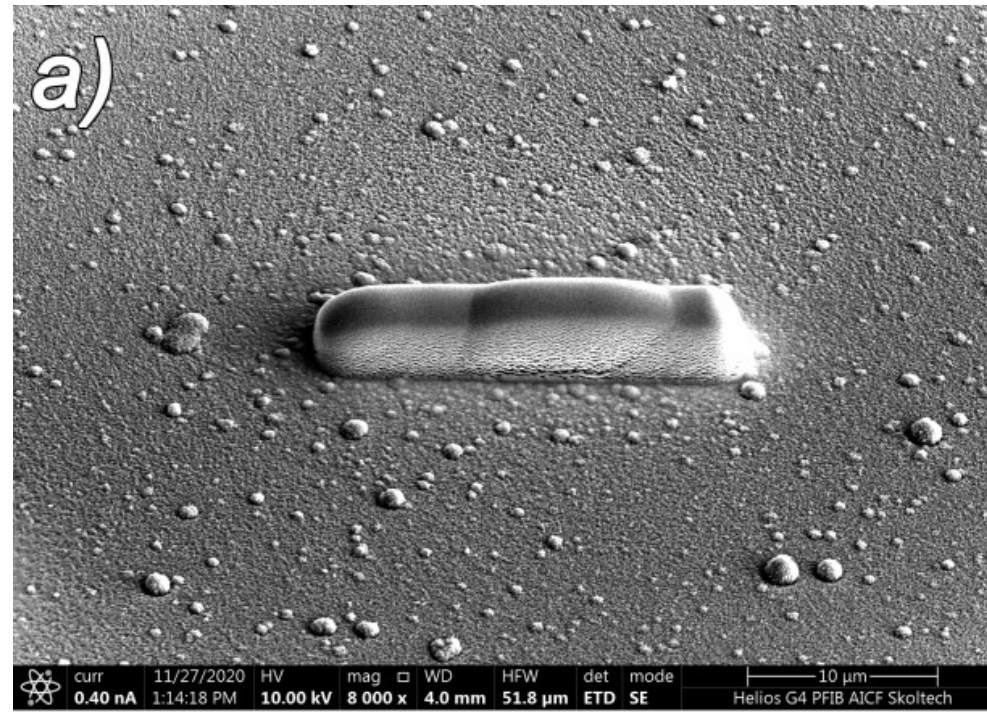
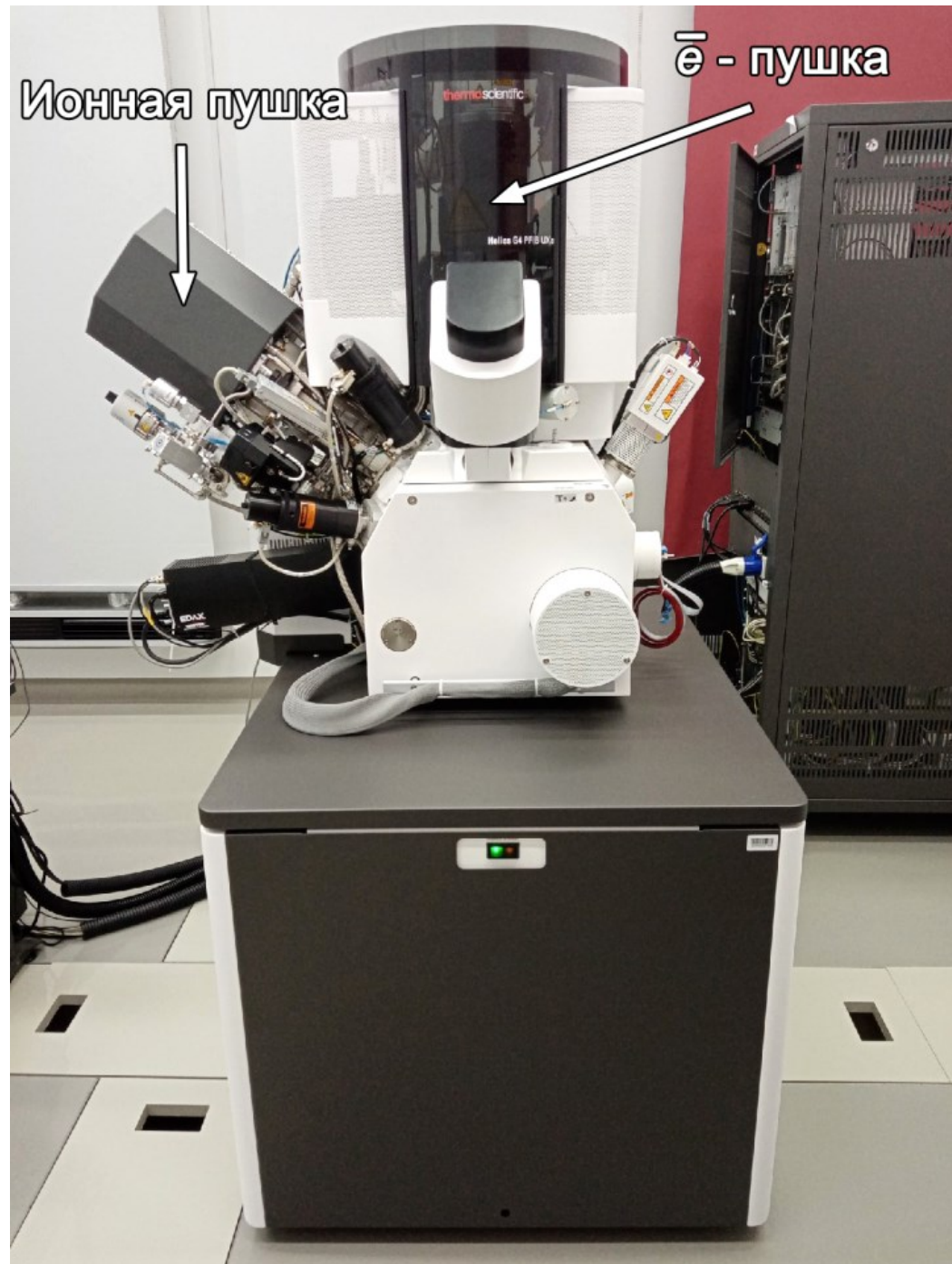


Обратно рассеянные e

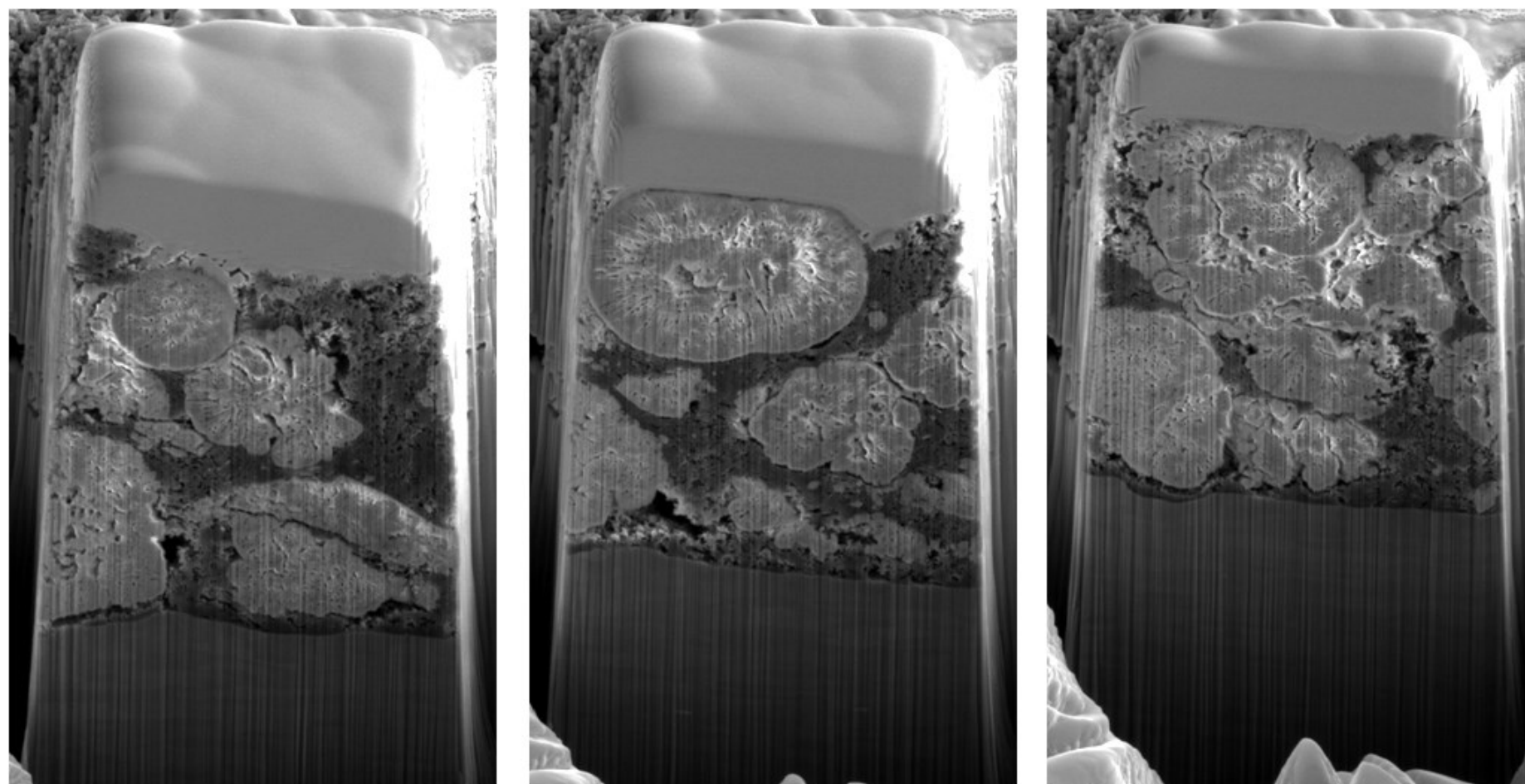
Дифракция обратно рассеянных электронов (ДОРЭ)



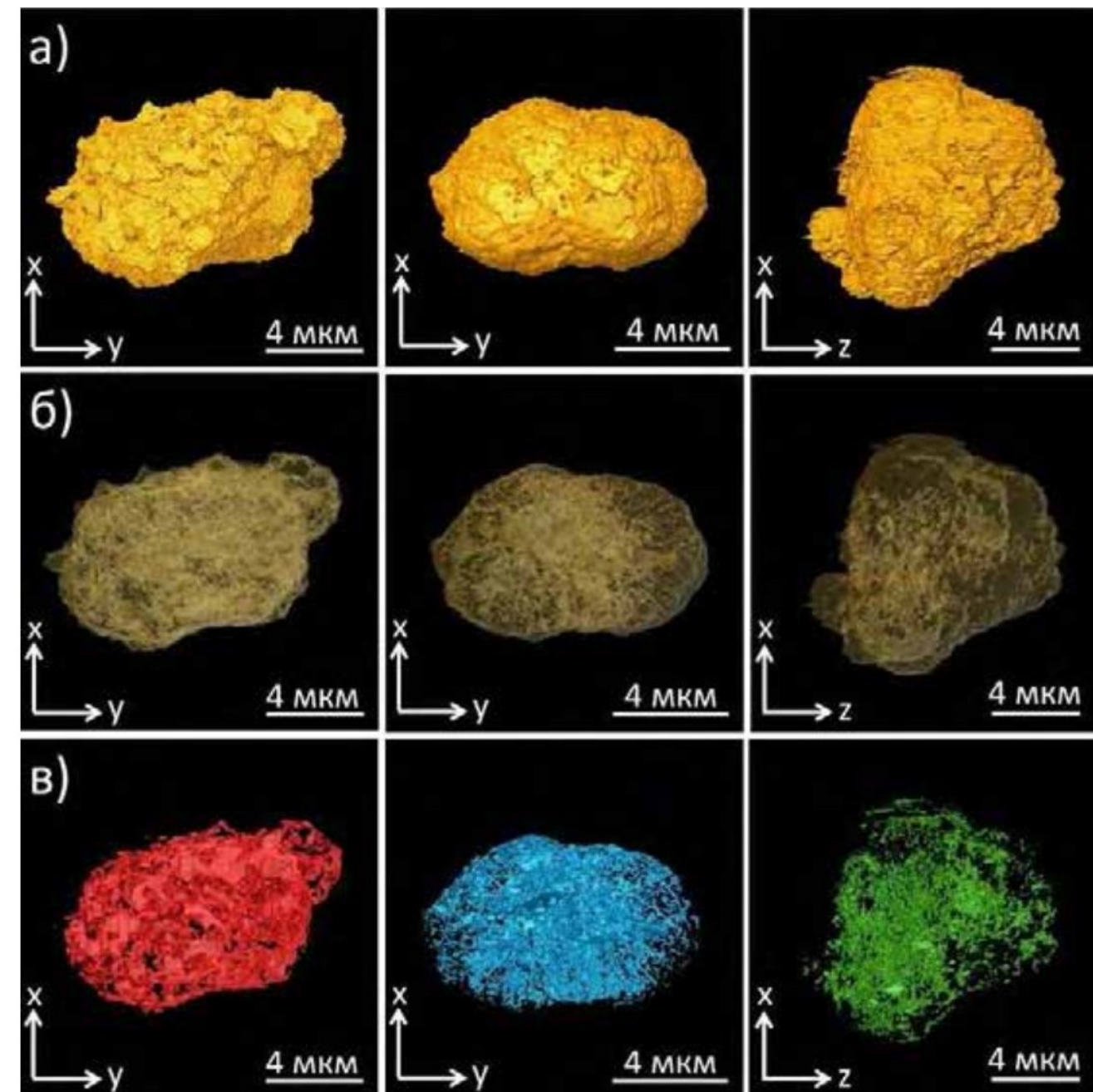
СЭМ с системой сфокусированного ионного пучка



Slice&View

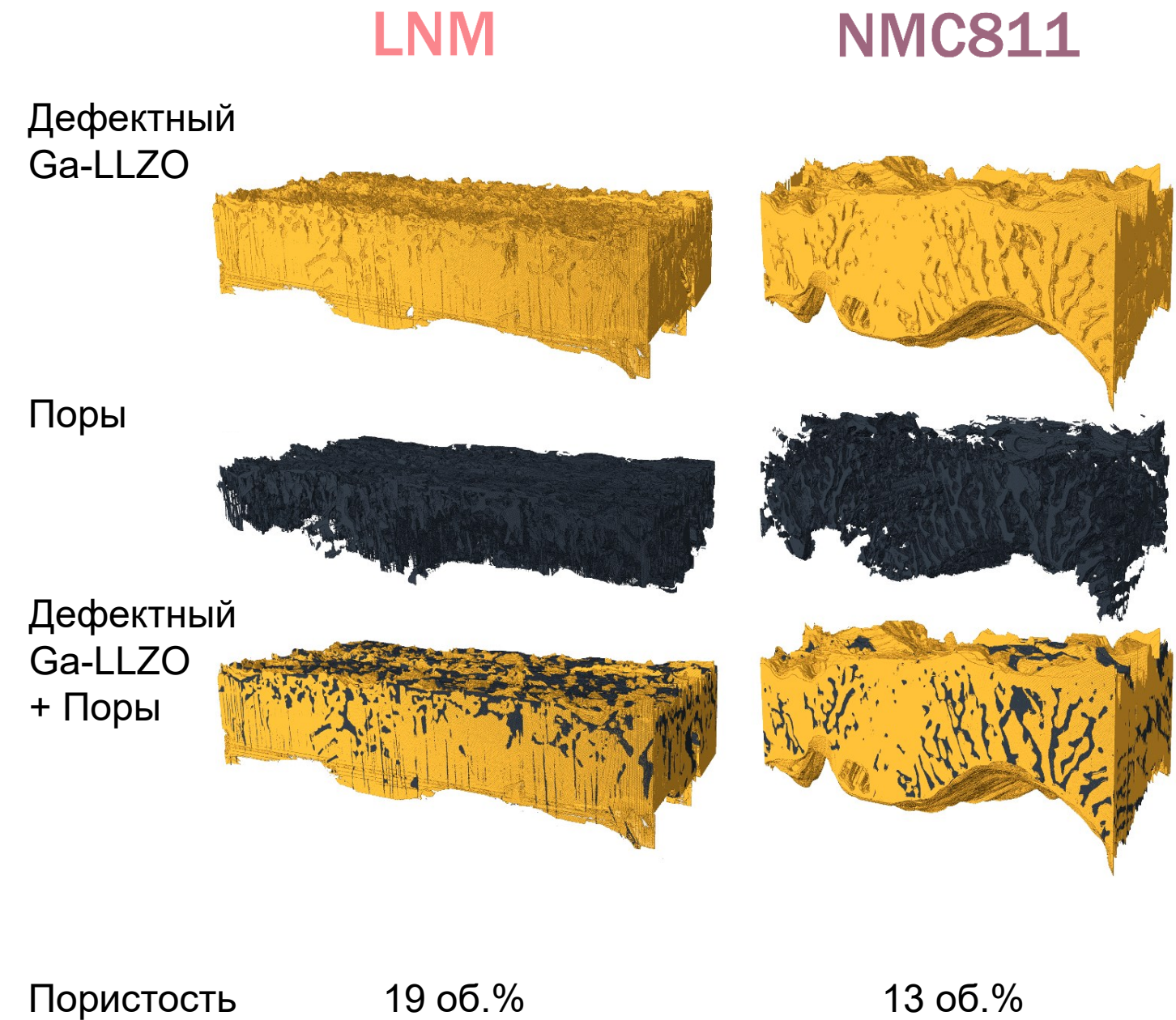
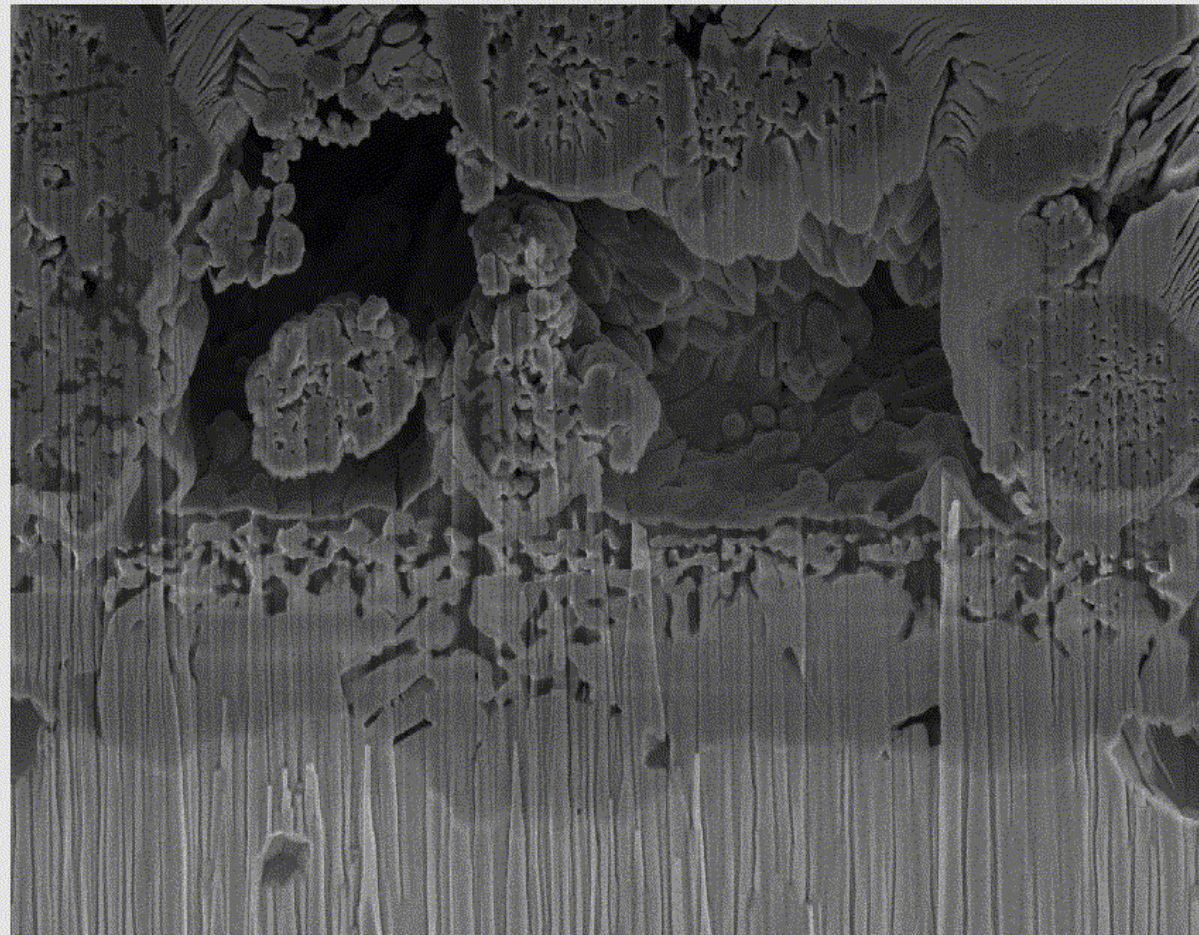


СЭМ-изображения трёх срезов аккумуляторной катодной пасты, полученные на разных этапах эксперимента с использованием технологии Slice&View



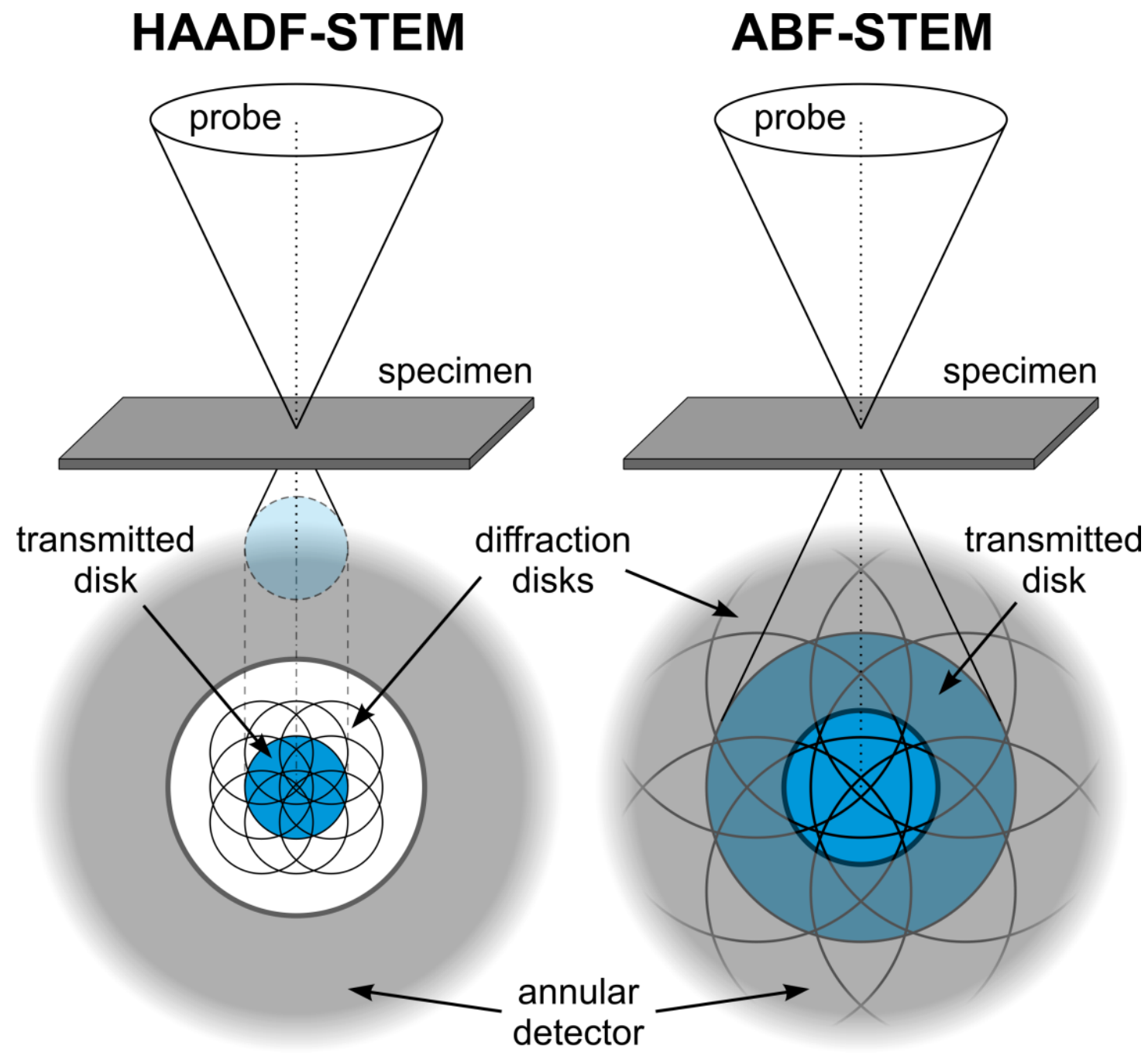
Slice&View: микроструктура интерфейса катод/Ga-LLZO

СЭМ изображения в процессе Slice&View и результаты 3D реконструкции слоя
вблизи границы катод/электролит



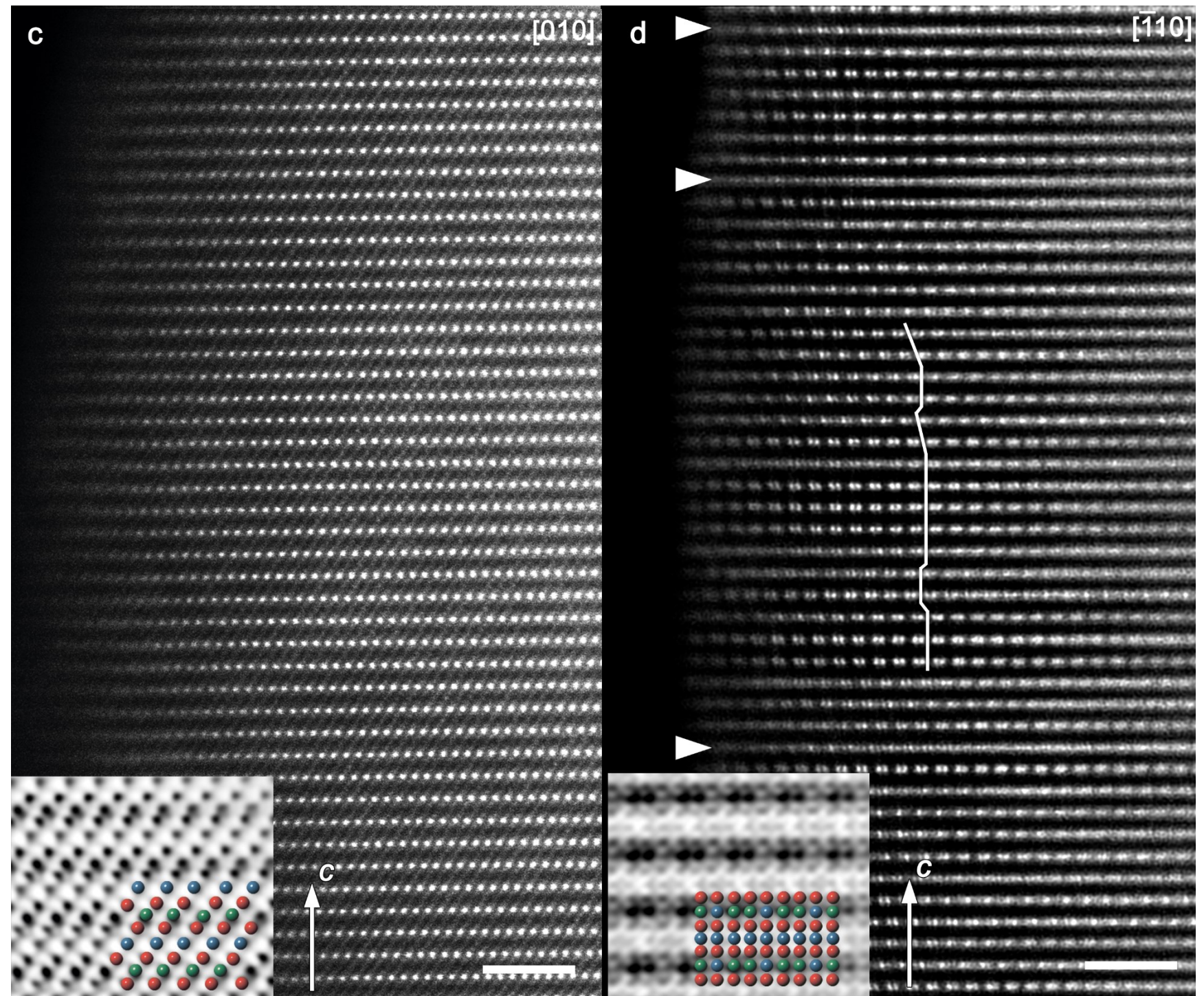
Skoltech

Сканирующая-просвечивающая электронная микроскопия



$$I \sim Z^2$$

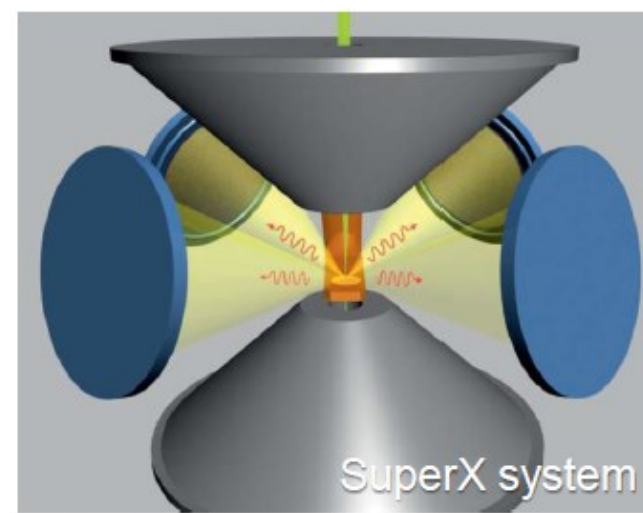
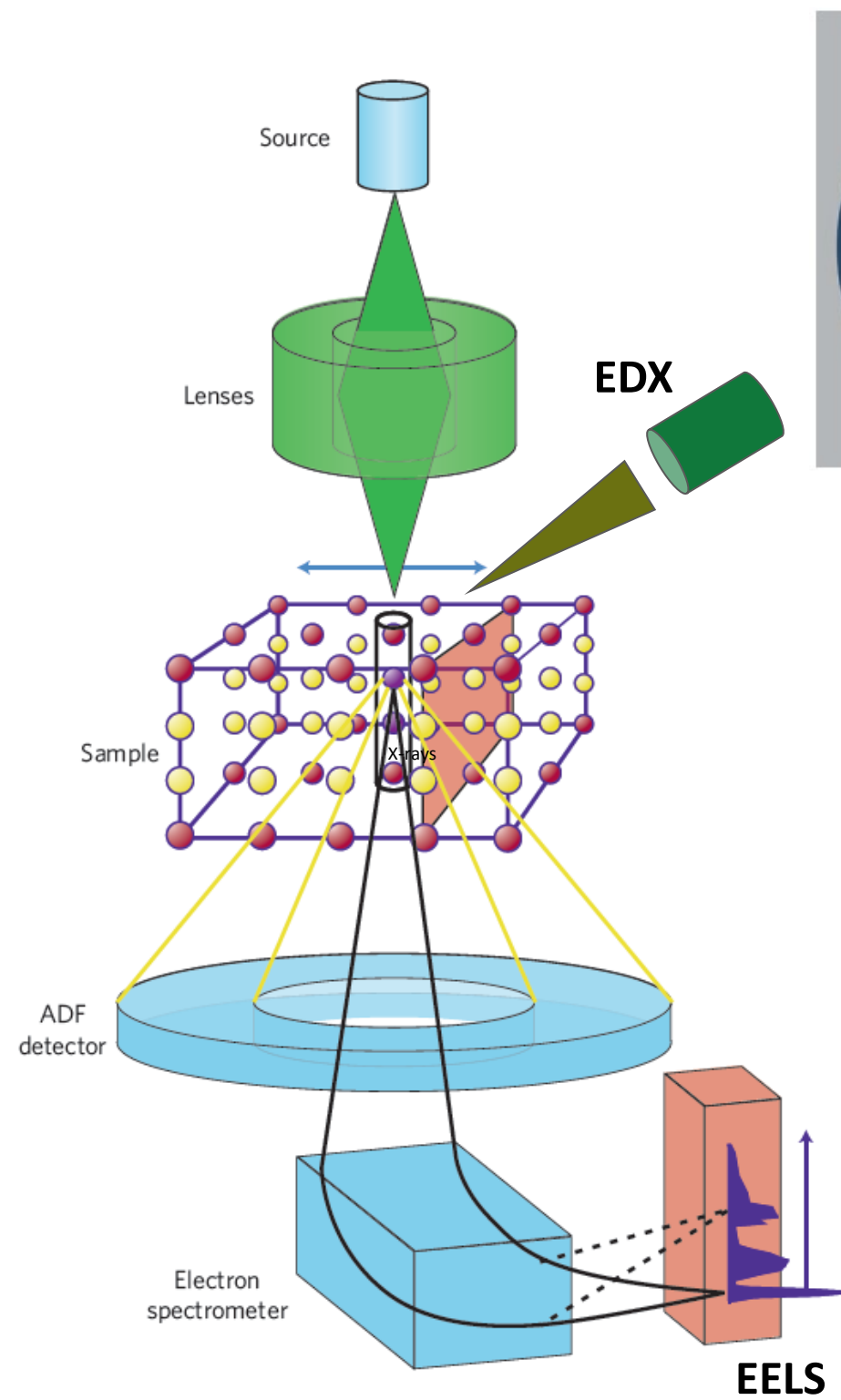
$$I \sim Z^{1/3}$$



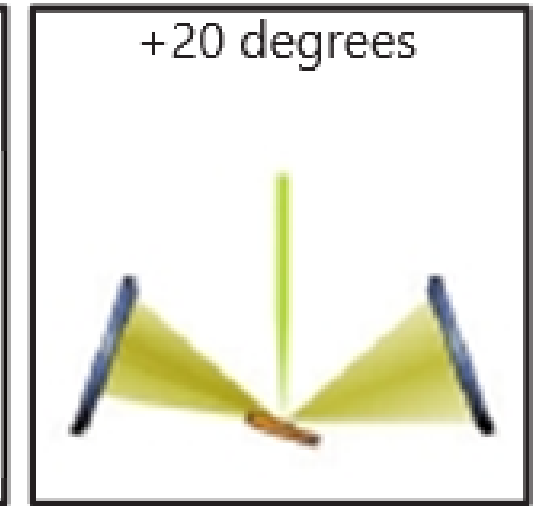
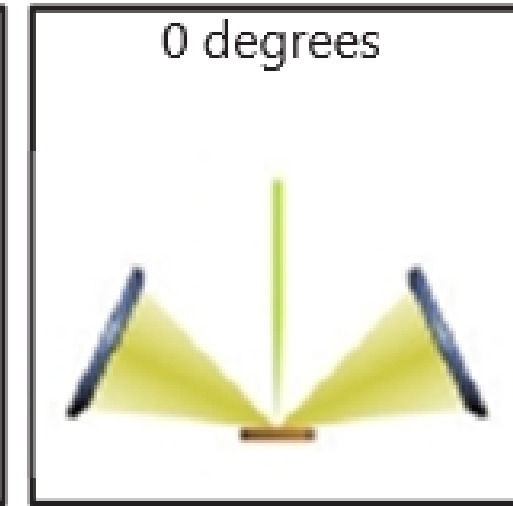
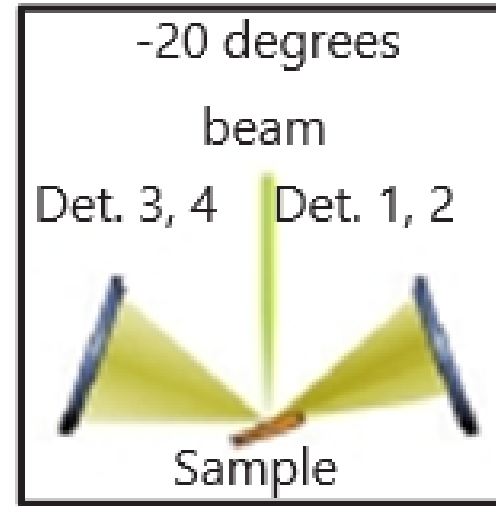
Biao Li et al., Nature Materials 2023, 22, 1370–1379

Skoltech

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

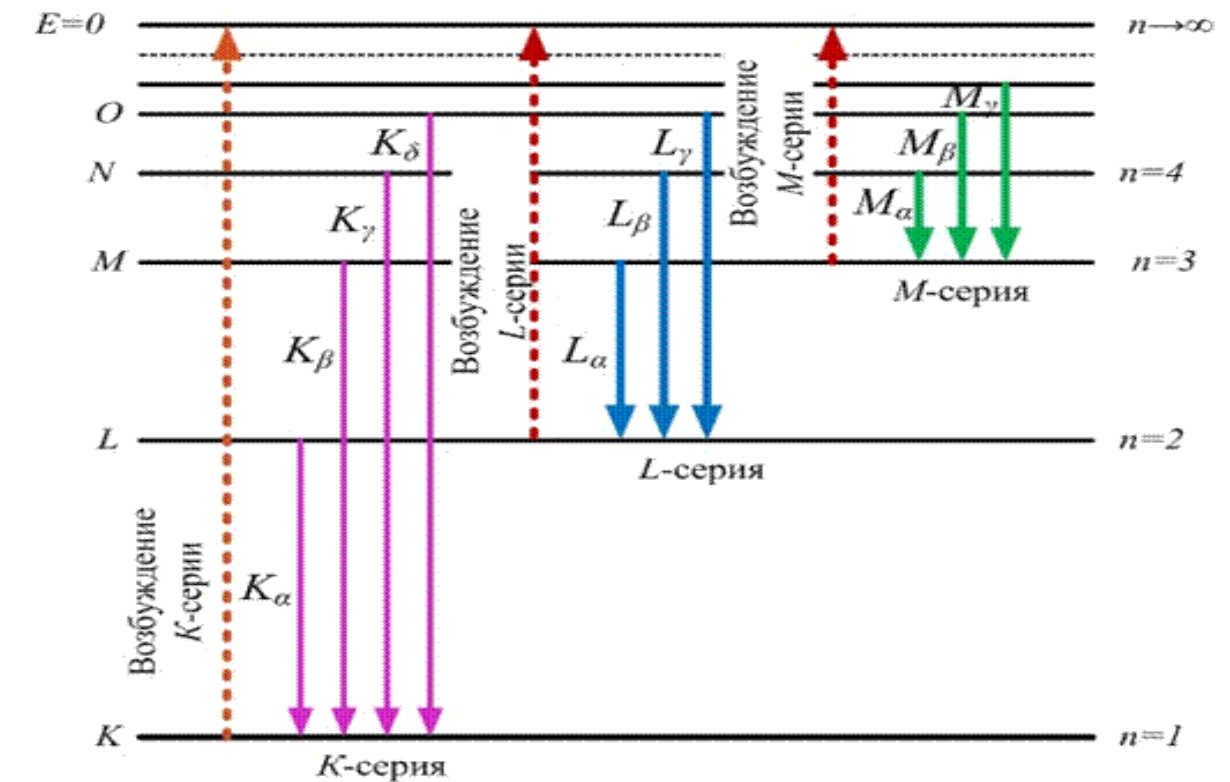
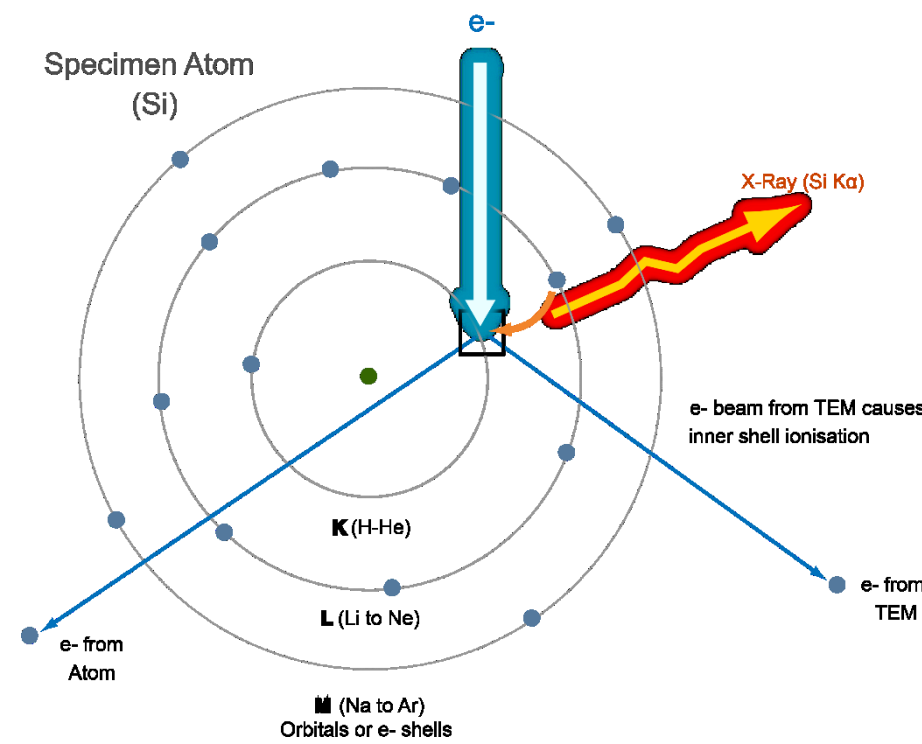


chemical composition



EDX – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Characteristic X-Ray Production

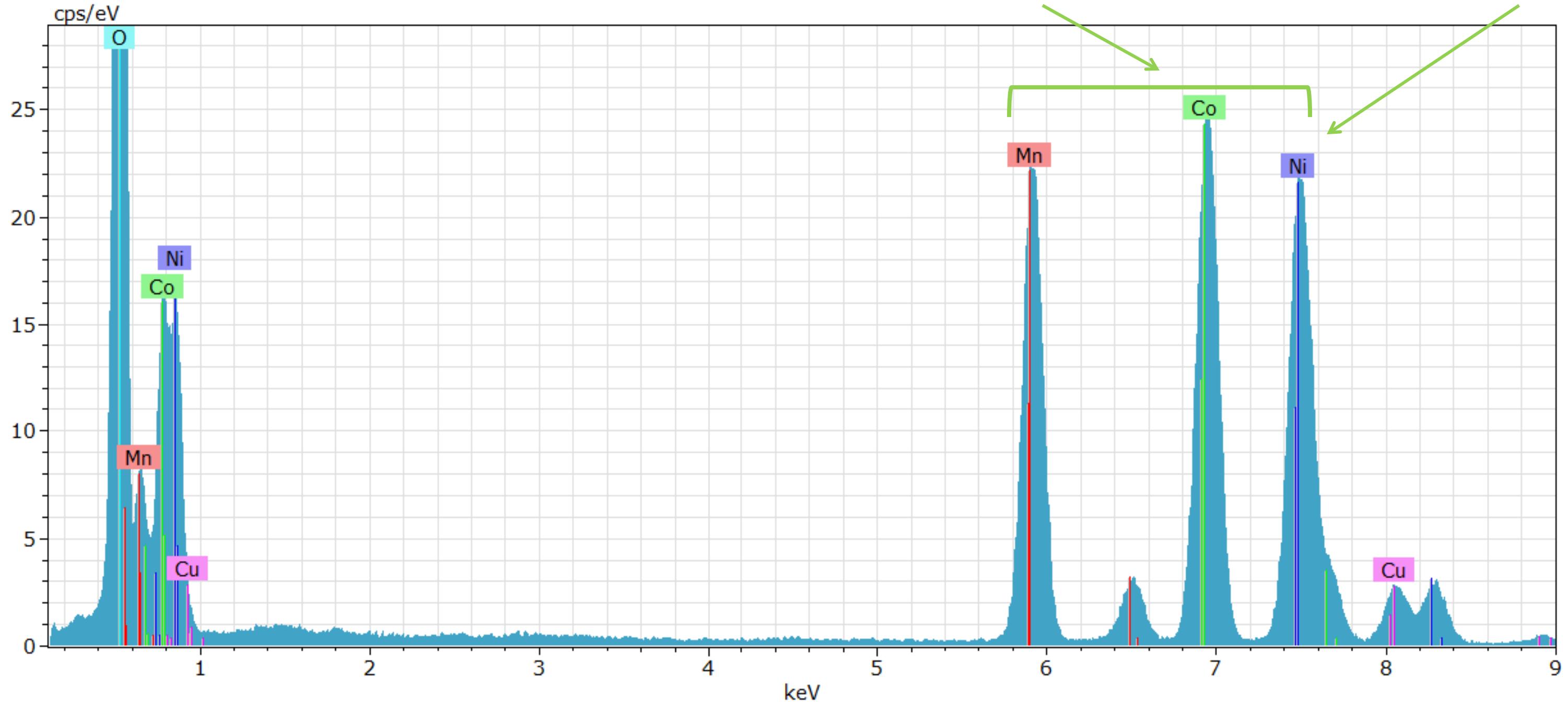


$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ закон Мозли}$$

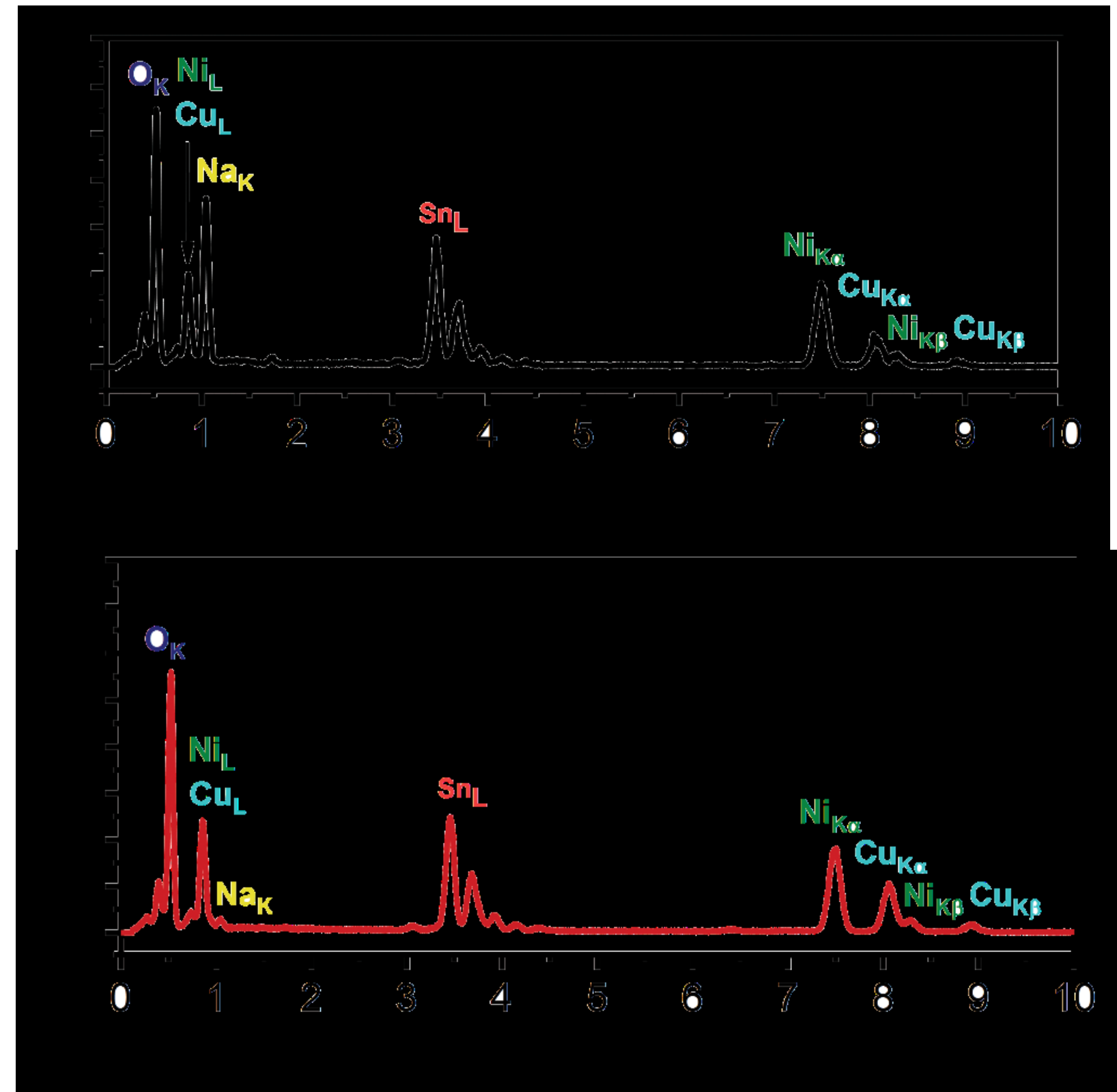
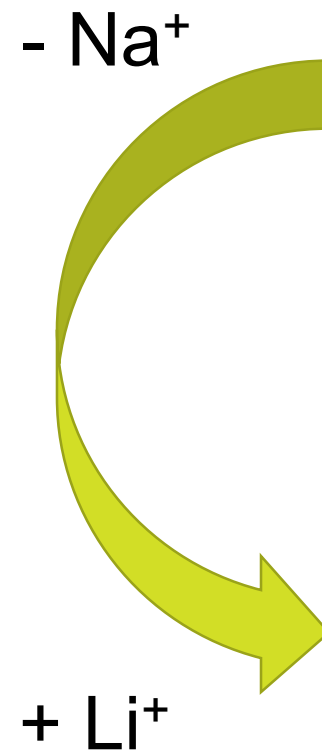
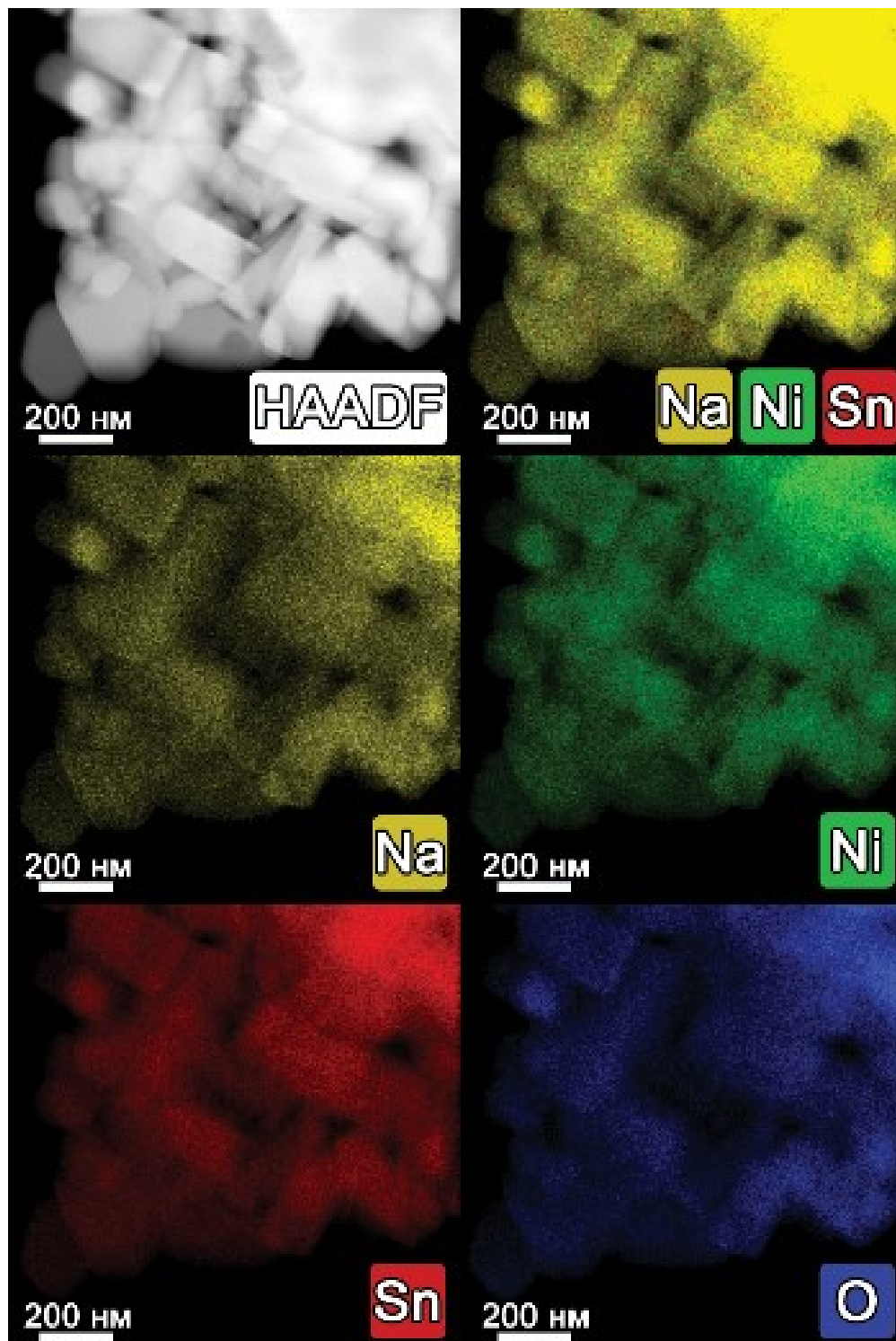
Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС)

Отношение интенсивностей для
определения состава

Положение пиков для
идентификации элементов

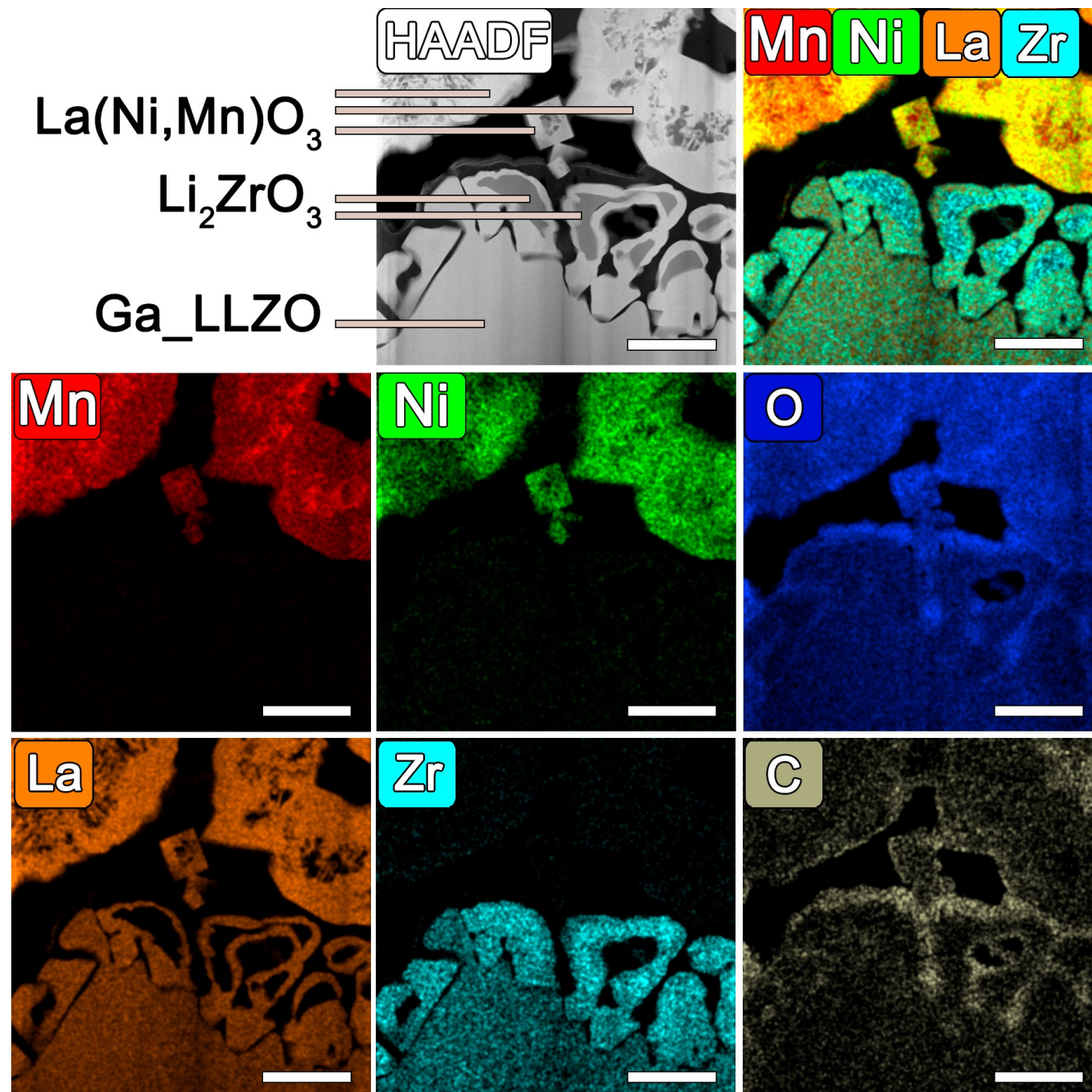


Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС)

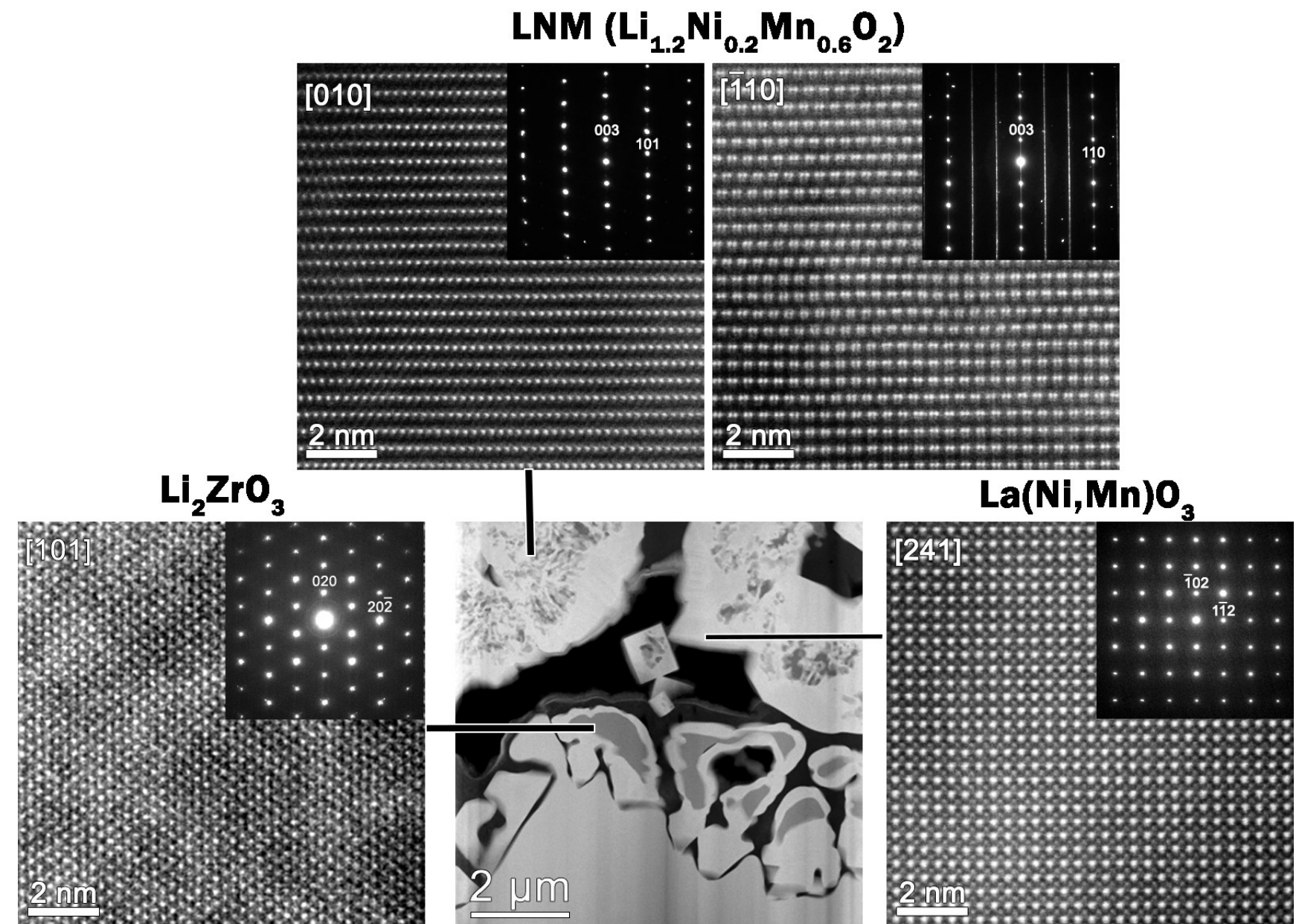


Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС)

СПЭМ-ЭДС карты пространственного распределения элементов на интерфейсе LNM/Ga-LLZO после отжига (900°C)



Изображения темнопольной СПЭМ и ЭД для интерфейса LNM/Ga-LLZO после отжига (900°C)



Skoltech

Определение Li

«Объёмный» метод

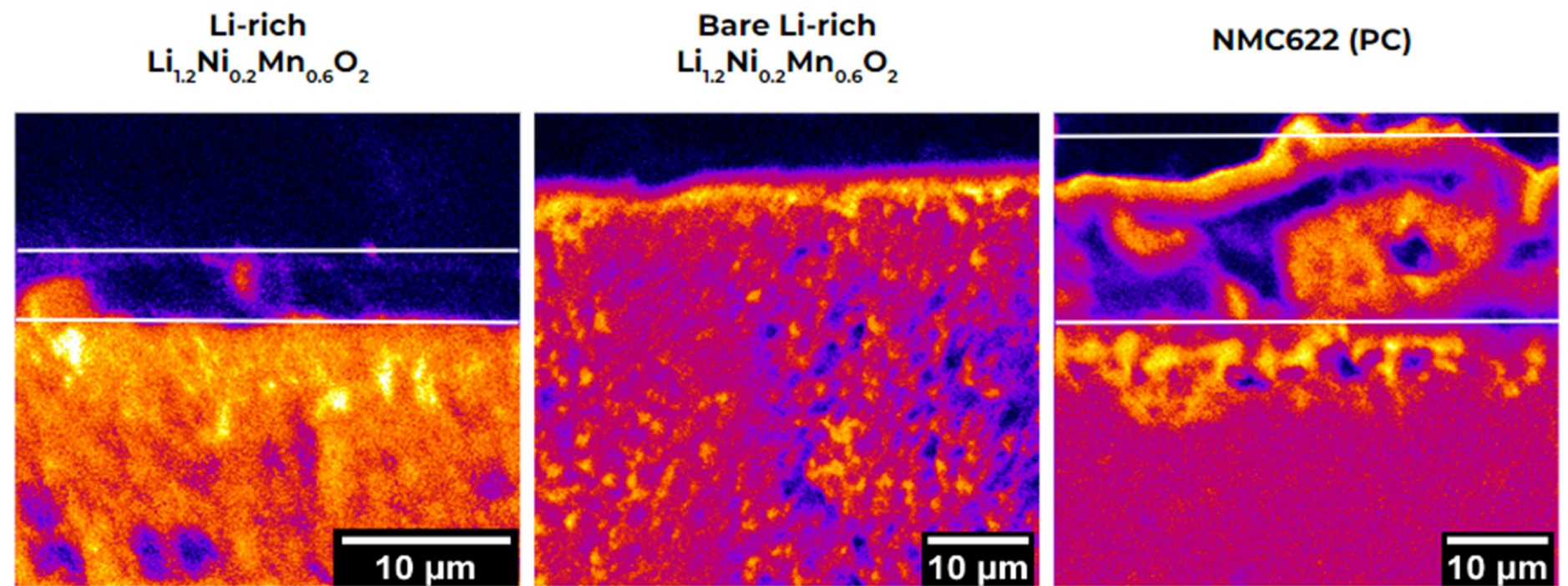
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
(ICP-MS)

Опτικο-эмиссионная спектроскопия с индуктивно
связанной плазмой (ICP-OES)

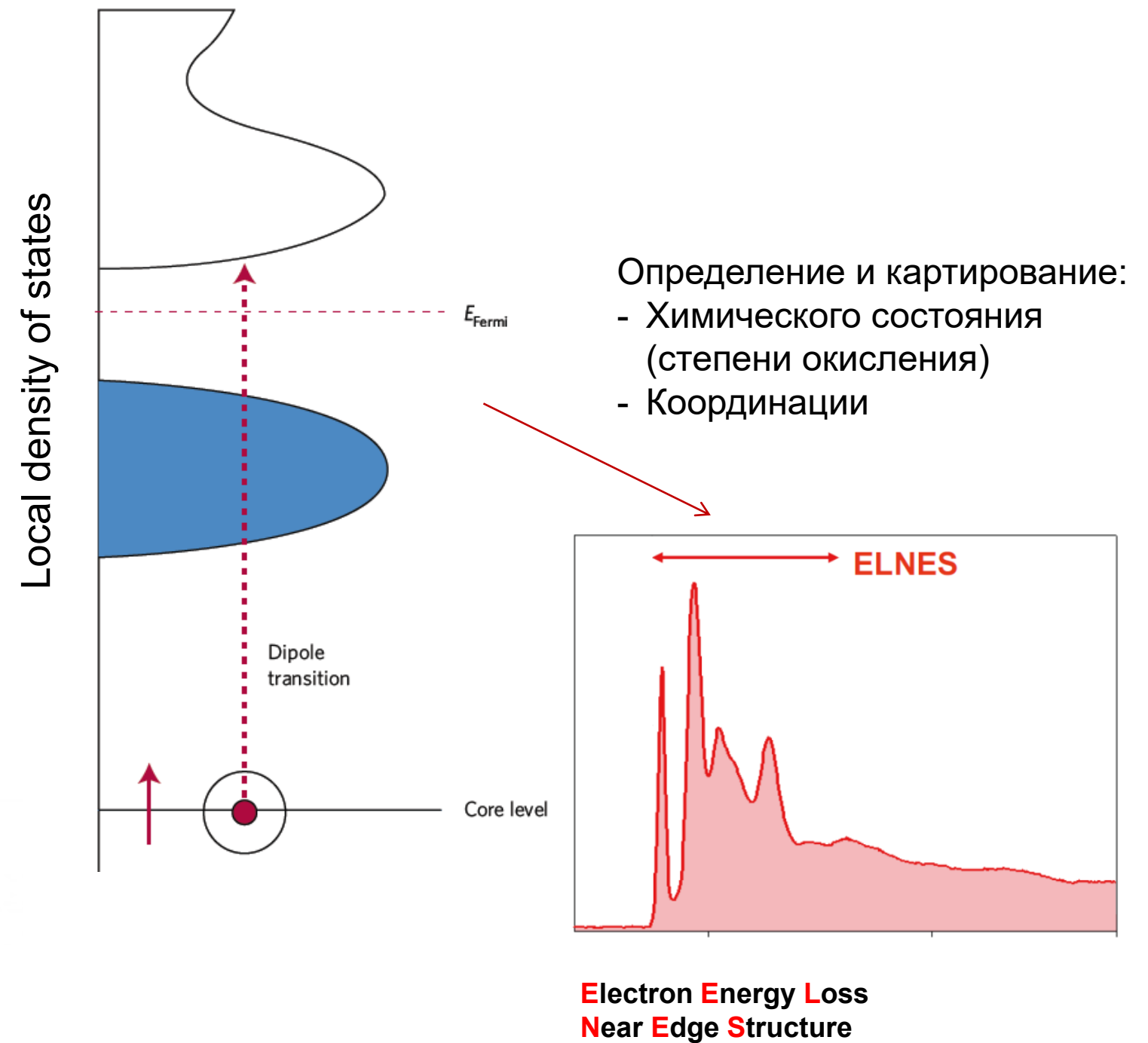
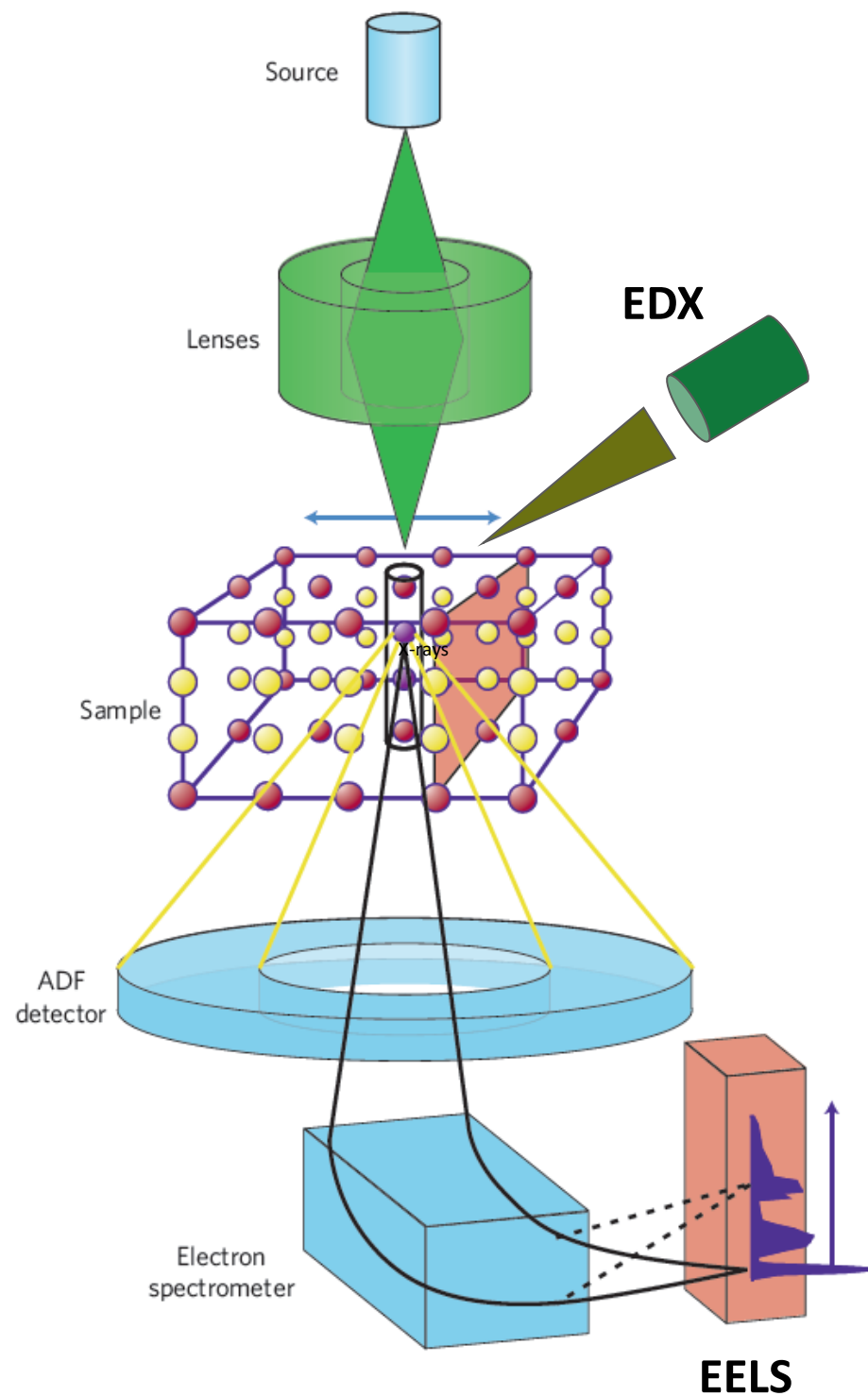


«Локальный» метод

Времяпролётная масс-спектрометрия
вторичных ионов (TOF-SIMS)



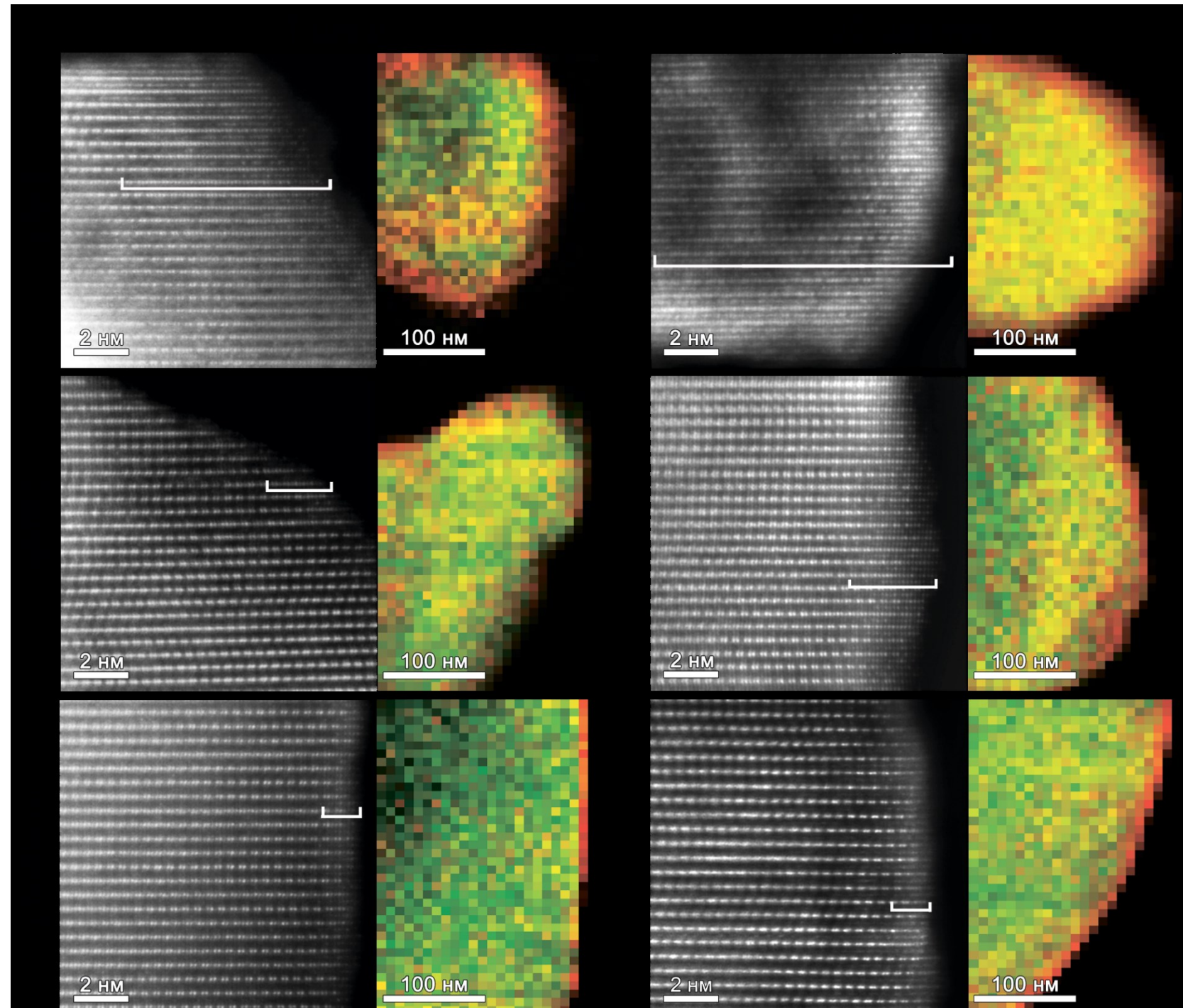
Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ)



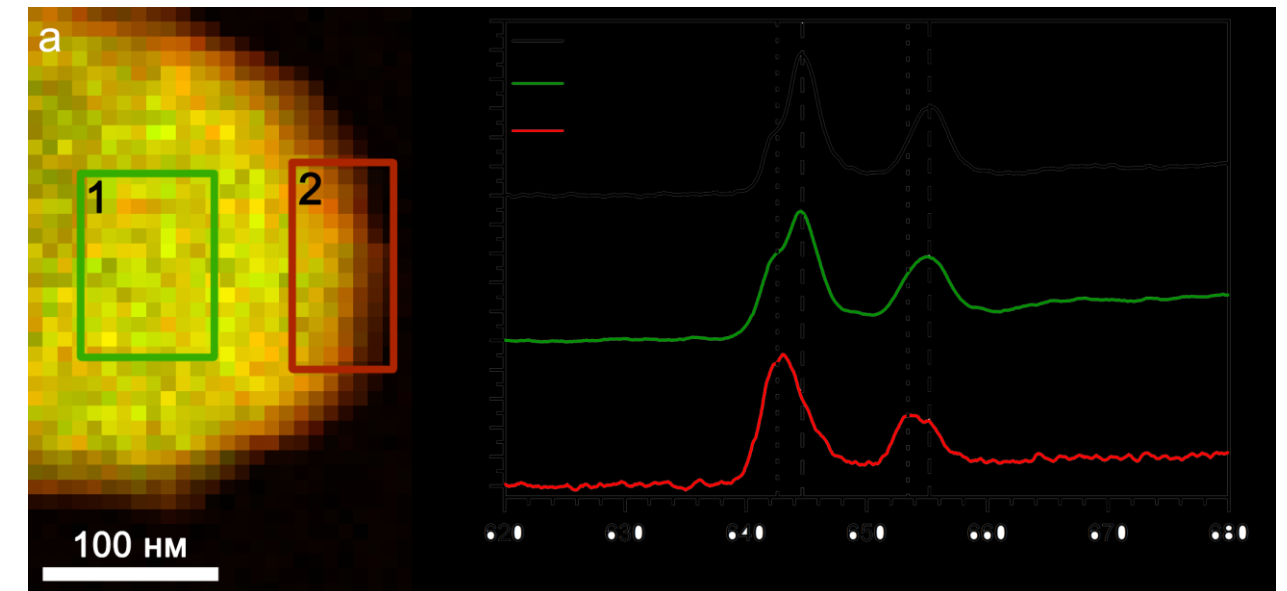
EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy

Skoltech

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ)



$\bar{1}10$ темнопольные СПЭМ изображения высокого разрешения и СПЭМ-СХПЭЭ карты степени окисления Mn



Образец	Степень окисления Mn (после 20 циклов)	
	Объём	Поверхность
LNM	3.5+	2.8+
LNMR5	3.6+	3.0+
LNMR10	3.9+	3.3+

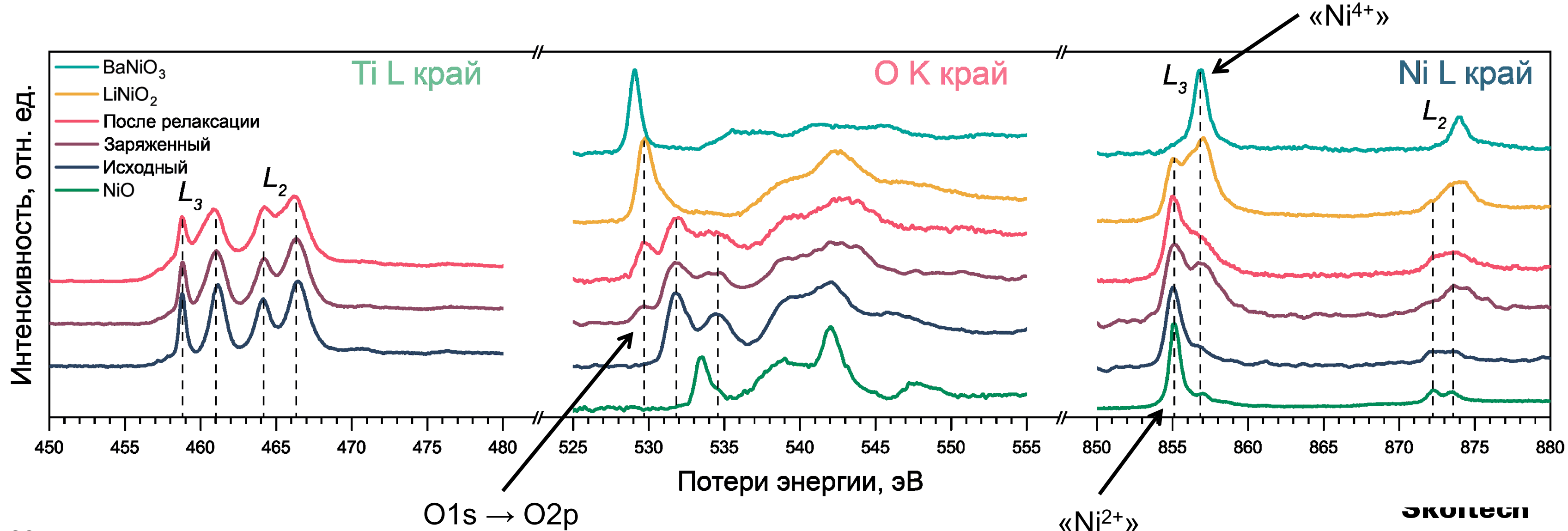
Восстановленные

Окисленные

Skoltech

A.V. Morozov et al., Chem. Mater. 2022, 34, 6779–6791

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ)



Благодарности



**Российский
научный фонд**

проект № 23-73-30003



Спасибо за внимание

