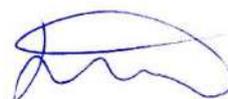


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



РУЛЕВ АЛЕКСЕЙ АНТОНОВИЧ

**РАЗВИТИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ
ПЛАНАРНОГО СЛОЯ ЛИТИЯ ПРИ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ**

1.4.15 – химия твердого тела

1.4.6 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2022

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова

Научные руководители – *Яшина Лада Валерьевна, доктор химических наук*
Иткис Даниил Михайлович, кандидат химических наук

Официальные оппоненты – *Кузнецов Михаил Владимирович, доктор химических наук, профессор, Институт химии твердого тела УрО РАН, директор, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии.*

Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, Уфимский институт химии Уфимского ФИЦ РАН, заведующий отделом электрохимической энергетики

Лысков Николай Викторович, кандидат химических наук, федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, заведующий отделом функциональных материалов для химических источников энергии

Защита диссертации состоится «28» октября 2022 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3, аудитория 446.

E-mail: rulevalexe@gmail.com (Рулев А.А., соискатель) ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/459390914/>

Автореферат разослан «26» сентября 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.8,

кандидат химических наук

 Е.А.Еремина

Общая характеристика работы

Химические источники тока являются одним из ключевых элементов для перехода к зеленой энергетике. В ряде применений, например, транспорте или носимой электронике, критически важной является плотность запасаемой энергии. В этой области литиевые источники тока остаются самыми распространенными из-за своих исключительных характеристик.

В первых коммерческих литиевых аккумуляторах в качестве отрицательного электрода был использован металлический литий. Однако из-за проблем безопасности, вызванных литиевым электродом, от него пришлось отказаться в пользу графита, который образует интеркаляционные соединения с литием. Современное развитие техники требует все больших значений удельной емкости аккумулятора, и в то время, как емкость катодных материалов уже приближается к своему теоретическому пределу, все большее внимание уделяется анодным материалам. Металлический литий остается «святым граалем» в разработке перезаряжаемых химических источников тока (ХИТ).

Проблемы использования металлического лития в перезаряжаемых ХИТ, которые вынудили отказаться от него – это его высокая реакционная способность и существенная морфологическая нестабильность планарных слоев или каких-либо компактных осадков при электроосаждении: литий образует рыхлые структуры с развитой поверхностью, при этом эти анизотропные структуры могут вызывать короткое замыкание или просто терять контакт с электродом, приводя к потере активного лития. Две эти проблемы тесно связаны друг с другом и приводят к пожароопасности аккумуляторов, неустойчивости их параметров и ускоренной потере емкости в ходе циклов разряда-заряда.

Огромные усилия направлены на поиск решения данной проблемы, которое позволило бы использовать литиевый отрицательный электрод в аккумуляторах. Предложенные на данный момент решения пока являются недостаточно эффективными, чтобы их можно было применять в коммерческих устройствах. Поэтому поиск и создание подхода, который бы привел к планарному или компактному осаждению лития, является актуальной задачей.

Одной из причин, по которым пока не удается решить эту проблему, является то, что механизм потери морфологической стабильности фронта кристаллизации до сих пор остается до конца не ясным. В литературе предложено несколько причин такого поведения, однако большой объем экспериментальных данных часто противоречит разным предложенным теориям. По сравнению с классическими представлениями о механизмах нарушения морфологической стабильности фронта кристаллизации, в которой большую роль играют процессы массопереноса в питающей среде, в случае электрокристаллизации лития следует

учитывать большее количество факторов, таких как высокая реакционная способность этого металла и сложность химических процессов формирования интерфейсных слоев, массоперенос ионов лития через него, механические свойства компонентов в системе, распределение электрического поля и т.д. В то же время, понимание механизма является ключевым для рационального поиска способов подавления морфологической нестабильности.

Целью этой работы является установление причин морфологической нестабильности планарного фронта кристаллизации лития при его электроосаждении и механизма ее развития. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Установить влияние процессов массопереноса в электролите на характер осаждения лития, в частности на морфологические особенности литиевых осадков,
2. Установить механизм формирования интерфейсных пассивирующих слоев (solid electrolyte interphase, SEI), в частности реакций лития с компонентами электролита (органическими карбонатами),
3. Установить характер влияния свойств SEI на морфологические особенности осажденного лития,
4. Оценить роль процессов, происходящих в объеме и на поверхности литиевого электрода на характер электроосаждения лития.

Для решения поставленных задач использовали комплекс современных методов. Также были разработаны собственные методики для проведения *operando* исследований. В работе были использованы спектроскопия электрохимического импеданса, циклическая вольтамперометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия поглощения рентгеновского излучения, растровая электронная и ионная микроскопия, дифракция обратно рассеянных электронов, электрохимическое кварцевое микровзвешивание, *operando* нейтронная рефлектометрия и оптическая микроскопия. Также в работе были использованы теоретические методы: молекулярная динамика с использованием силовых полей, полученных при помощи машинного обучения, и расчеты по теории функционала плотности.

Практическая значимость работы:

1. Разработана методика *operando* мониторинга поверхностных слоев в электрохимической ячейке при помощи нейтронной рефлектометрии;
2. Экспериментально показана возможность планарного осаждения лития на литиевом электроде;
3. Выявлены причины потери морфологической стабильности слоя лития; в соответствии с предложенной схемой процессов выявлены основные направления воздействия на систему для стабилизации морфологии слоя лития при

электроосаждении, что важно для разработки литий-металлических аккумуляторов.

Научная новизна проведенных исследований сформулирована в положениях, которые выносятся на защиту:

1. Массоперенос, связанный с электромиграцией ионов, практически не оказывает влияния на морфологию осаждения лития; устранение электромиграционного массопереноса не приводит к осаждению лития в форме компактных и гладких слоев.
2. Реакция лития с циклическими алкилкарбонатами (пропиленкарбонат, этиленкарбонат) может протекать по двум различным механизмам: одноэлектронного восстановления, которое приводит к образованию нерастворимых алкилкарбонатов лития, и двухэлектронного восстановления, которое приводит к образованию алкоксидов лития. В то время как в составе слоя SEI наблюдаются только продукты, являющиеся результатом реализации первого пути, реакции лития с растворами электролитов могут идти параллельно по обоим реакционным путям.
3. Использование высококонцентрированных электролитов приводит к образованию более тонкой и стабильной во времени пассивирующей пленки на литиевом аноде, чем при использовании электролитов с концентрацией до 1 М. При этом количественные изменения характеристик слоя SEI в доступных нам пределах не оказывают влияния на морфологию осаждаемого лития. Морфологическая нестабильность лития связана с самим наличием слоя SEI в органических электролитах.
4. Литий может быть осажден электрохимически в виде планарных слоев на поликристаллический литиевый электрод. Механизм развития морфологической нестабильности планарных слоев лития при электроосаждении включает следующие явления: осаждение лития провоцирует накопление механического напряжения в слое металлического лития. Это напряжение снимается за счет встраивания атомов лития в межзеренные границы в объеме электрода, что приводит к появлению ступеней и выступающих зерен на поверхности. Рост вискерообразования происходит из-за вторичного зародышеобразования и встраивания атомов лития в основания этих зародышей. Причиной этого является существенно более низкая энергия встраивания атома в границу зерен лития, чем в другие доступные места (в объем зерна, на границе Li/SEI). Движение атомов осуществляется по

границам зерен, где подвижность на несколько порядков превышает подвижность атомов в объеме.

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью, согласованностью с описанными в литературе результатами, а также внутренней самосогласованностью. Также достоверность подтверждается публикацией результатов в профильных рецензируемых журналах.

Апробация результатов и публикации. Результаты, описанные в работе, были опубликованы в 4 научных статьях в журналах, индексируемых в Scopus и WoS, а также представлены на 8 российских и международных конференциях. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10072).

Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке цели и задач исследования, в сборе и анализе литературных данных, подготовке образцов и выполнении подавляющего большинства экспериментов и расчетов, в обработке полученных данных, их анализе, систематизации, участии в написании публикаций, а также их представлении на научных конференциях. Часть экспериментальных результатов была получена на установках линий RGBL синхротронного центра BESSY II (Берлин, Германия), линии ГРЕИНС нейтронного реактора ИБР-2 (Дубна, Россия) при участии сотрудников данных установок, а также А.С. Фролова, И.Безуглова, В.И. Петренко, М.В. Авдеева. При этом автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении измерений, а также самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные. Расчёты методом молекулярной динамики были выполнены совместно с А.В.Сергеевым. Отдельные эксперименты были выполнены студентами Е.Кондратьевой и А.Гужеченко в рамках выполнения курсовых и дипломных работ под руководством автора.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, иллюстрирована 74 рисунками и 2 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 200 ссылок. Работа состоит из введения, четырех глав, включая обзор литературы, выводов и списка цитируемой литературы.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования. Далее сформулированы основные результаты работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации является обзором литературы. Описан путь развития литиевых химических источников тока, а также обозначены две основные проблемы использования металлического лития: высокая реакционная способность и морфологическая нестабильность

компактных слоев электроосаждаемого лития. В следующем разделе обзора литературы описана пассивация металлического лития и основные свойства пассивирующей пленки SEI, которая неизбежно покрывает металл в электролите. Описан его химический состав, основные свойства и предполагаемая структура. В третьем разделе описана проблема морфологической нестабильности металлического лития. Описаны различные формы, в которых может осаждаться литий: вискеры и дендриты, а также характерные особенности осаждения лития. Описаны различные механизмы кристаллизации лития: в основаниях растущих вискероидов или на конце. Проведен обзор наблюдений роста литиевых вискероидов вне электролита в вакууме: при физическом напылении, а также в камерах электронных микроскопов на поверхности твердых электролитов. Далее рассмотрены основные механизмы развития морфологической нестабильности, описанные в литературе. Основное внимание уделено группе исследований, описывающих рост вискероидов. Описан механизм роста вискероидов олова и аналогичный механизм, предложенный для лития, а также проведены параллели между литием и оловом. В четвертом разделе описаны основные подходы к подавлению морфологической нестабильности лития, предложенные в литературе. Эти подходы разделены на четыре основные группы: модификация электролита, модификация SEI, модификация электрода и прочие подходы. В заключении сформулированы основные проблемы, препятствующие применению металлического лития в качестве электродов в аккумуляторах.

Вторая глава посвящена работе по изучению влияния процессов массопереноса в электролите на морфологию осадков лития. Обычно в литературе выделяется вклад двух факторов: неоднородная диффузия и электромиграция. Для определения вклада неоднородной электромиграции ее подавляли за счет добавления фонового электролита. Для экспериментов в качестве фоновых электролитов были выбраны перхлораты тетрабутил- и тетраэтиламмония (ТБАП и ТЭАП). Для экспериментов по электроосаждению использовали растворы фоновых электролитов и перхлората лития в пропиленкарбонате (ПК). Влияние фонового электролита на массоперенос было изучено электрохимическими методами, а соответствующая морфология – при помощи *in situ* и *ex situ* оптической микроскопии.

При помощи циклической вольтамперометрии, а также потенциостатической хроноамперометрии было показано, что на литиевом электроде ионы ТБА⁺ и ТЭА⁺ действительно неэлектроактивны, т.е. играют роль фонового электролита. Подобное поведение наблюдается, предположительно, из-за пассивирующей пленки на литии, которая препятствует гетерогенному электронному переносу на крупные катионы ТБА⁺ и ТЭА⁺.

По мере увеличения концентрации фонового электролита снижается величина стационарного тока осаждения лития, что связано с экранированием электрического поля

ионами фонового электролита и соответствующим снижением вклада электромиграционного массопереноса (Рисунок 1).

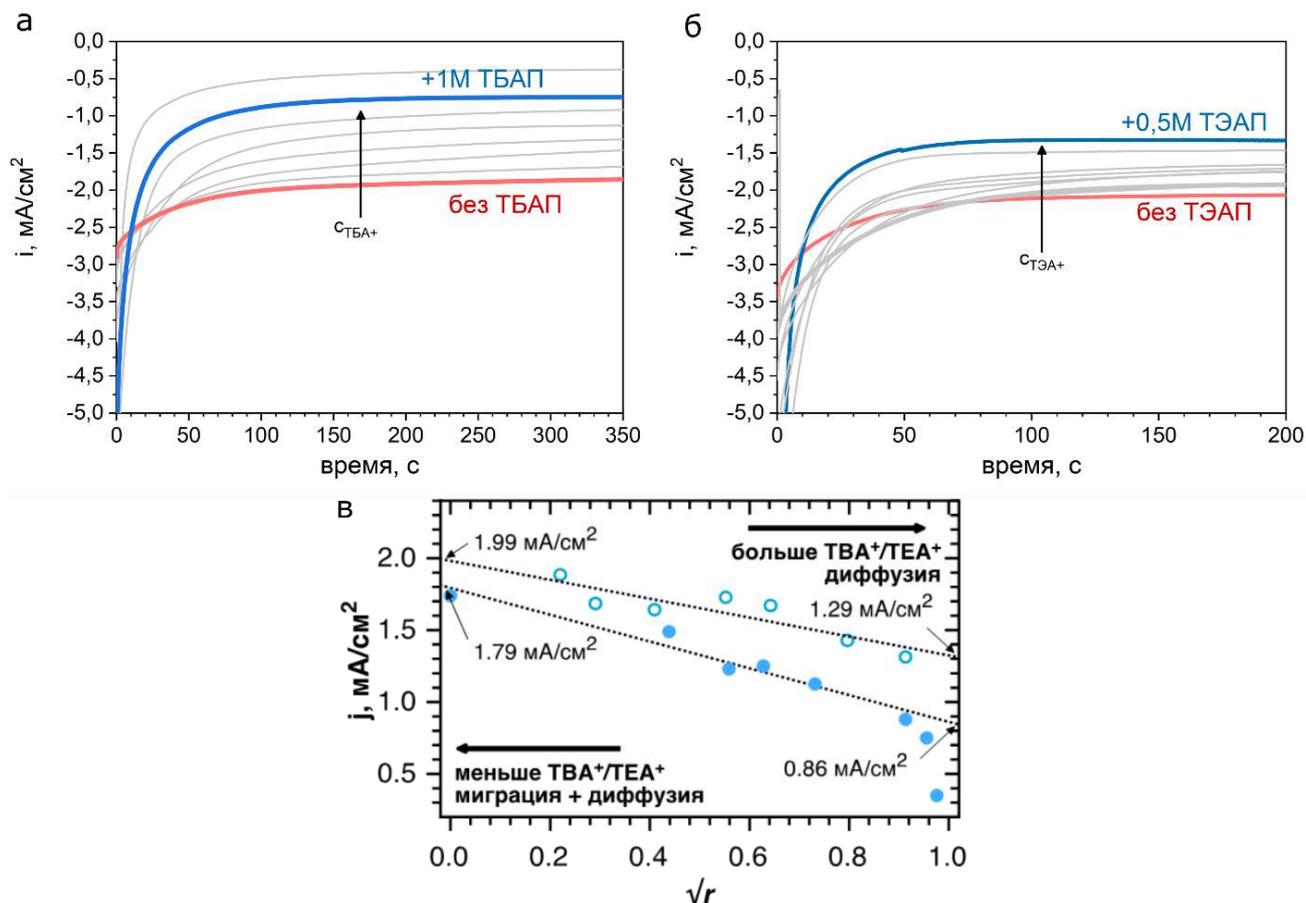


Рисунок 1. (а) Транзиенты тока, измеренные при потенциале -200 мВ отн. Li^+/Li на литиевом дисковом электроде в растворе $0,1$ М $LiClO_4$ и варьируемой концентрации ТБАП (от 0 до 2 М) в ПК. (б) аналогичные транзиенты при добавлении ТЭАП (в) Зависимость стационарной плотности тока, определенной из транзиентов, от \sqrt{r} , где r отображает мольную долю катионов ТБА⁺ среди всех катионов в растворе. Закрашенные круги отображают данные для ТБА⁺, незакрашенные – ТЭА⁺.

Соотношение электромиграционной и диффузионной плотности тока определяется формулой:

$$\frac{I_m}{I_d} = \frac{1 - r}{1 + r}$$

где $r = \frac{c_{K^+}}{c_{K^+} + c_{Li^+}}$, c_{Li^+} – концентрация ионов лития, c_{K^+} – концентрация неэлектроактивных катионов.

При высокой концентрации фонового электролита вклад электромиграционного массопереноса практически полностью подавлен, однако, как показывает оптическая микроскопия, морфология электроосажденного лития не отличается от таковой для исходной системы (Рисунок 2). Также наблюдается рост вискеро́в от основания, а морфология осадков принципиально отличается от дендритной, к которой должны приводить ограничения массопереноса в электролите.

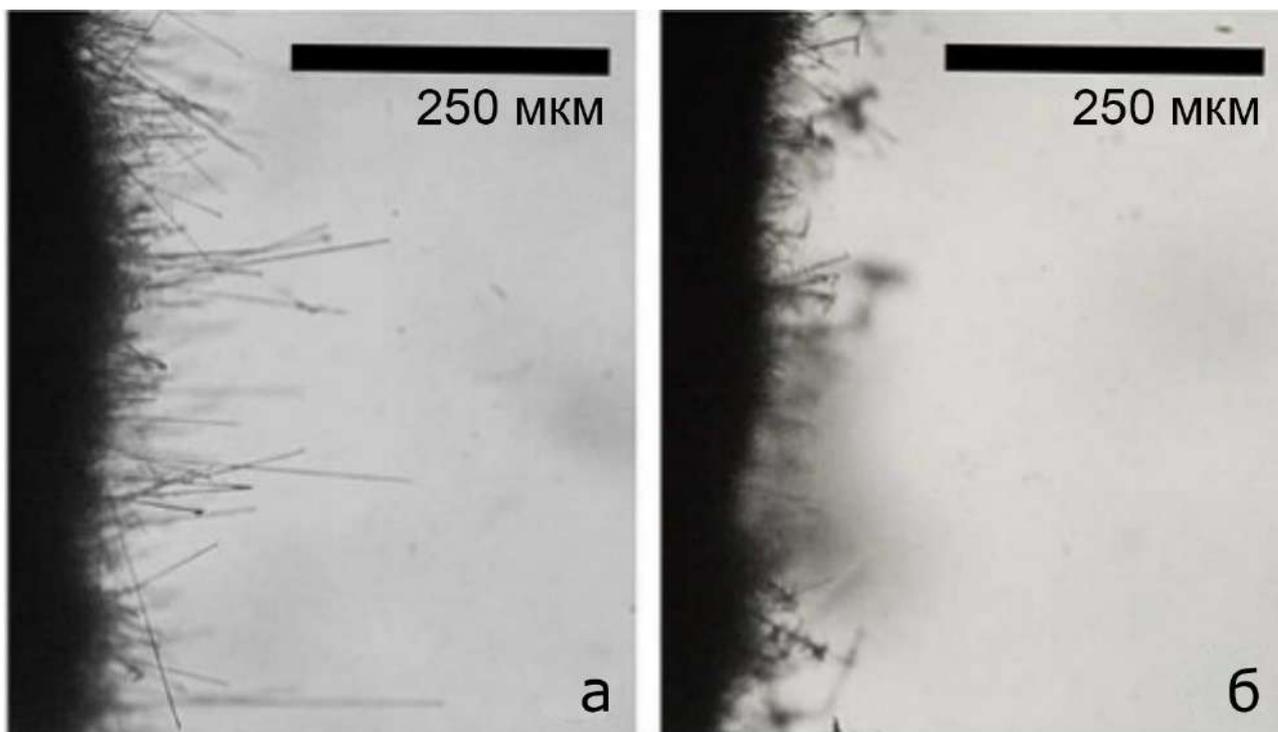


Рисунок 2. Микрофотографии литиевого электрода после осаждения лития из раствора (а) 0,1М LiClO₄ в ПК и (б) 0,1М LiClO₄, 1М ТБАП в ПК в течение 1 часа.

Неоднородный массоперенос в питающей среде (расплаве при кристаллизации, электролите при электроосаждении и т.д.) часто рассматривается как основная причина анизотропного роста при электроосаждении. Кроме диффузионного поля одной из возможных причин называют неоднородность электрического поля вблизи неровностей рельефа, например, вблизи зарождающегося дендрита (т.н. холмика роста). Неоднородности поля должны приводить к существенно неоднородной электромиграции ионов лития и развитию неоднородности морфологии. Однако, сделанные наблюдения подтверждают, что ограниченный массоперенос в жидком электролите не является причиной морфологической нестабильности лития.

Третья глава посвящена изучению пассивирующей пленки SEI на поверхности литиевого электрода и ее влияния на морфологию осажденного лития. В первом разделе главы описаны экспериментальные методы, применяемые в данной части работы. Реакцию лития с растворителями изучали при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения на установке RGBL синхротрона BESSY II. Изучение морфологии и динамики роста SEI было изучено при помощи operando нейтронной рефлектометрии на установке ГРЭИНС реактора ИБР-2 (ОИЯИ), а также при помощи электрохимического кварцевого микровзвешивания, где одна из обкладок резонатора являлась рабочим электродом. Расчеты пути реакции были выполнены методом теории функционала плотности.

Во втором разделе рассмотрены пути и механизмы реакции лития с пропиленкарбонатом (ПК) и этиленкарбонатом (ЭК). В литературе описаны два основных пути реакции лития с пропиленкарбонатом, приводящие к образованию органических карбонатов [1] или пропандиолята лития [2,3] (Рисунок 3). Мы провели модельный эксперимент, где литий реагировал с пропиленкарбонатом или этиленкарбонатом в условиях сверхвысокого вакуума, а состав продуктов был проанализирован методом РФЭС (Рисунок 4). Как показал количественный анализ особенностей на спектрах, основным продуктом реакции оказался пропандиолят лития (Рисунок 4, б). Расчеты методами квантовой химии показывают, что реакция формирования пропандиолята подразумевает два последовательных акта восстановления и идет практически безбарьерно, а реакция, приводящая к образованию карбонатов, дает более энергетически выгодные продукты, но протекает через энергетический барьер. Это может объяснять отличие наблюдаемых в эксперименте продуктов от наблюдаемых в составе SEI карбонатов, как описано в литературе: в условиях модельного эксперимента литий был более доступен для второго восстановления молекулы ПК. Также пропандиолят лития может быть растворим, поэтому его не обнаруживают в составе SEI.

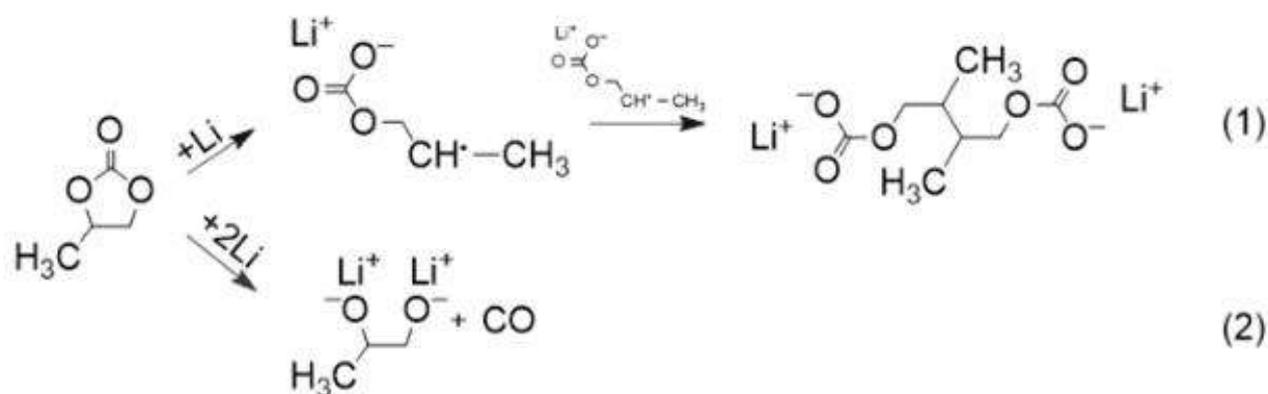


Рисунок 3. Основные пути реакции восстановления пропиленкарбоната металлическим литием, описанные в литературе

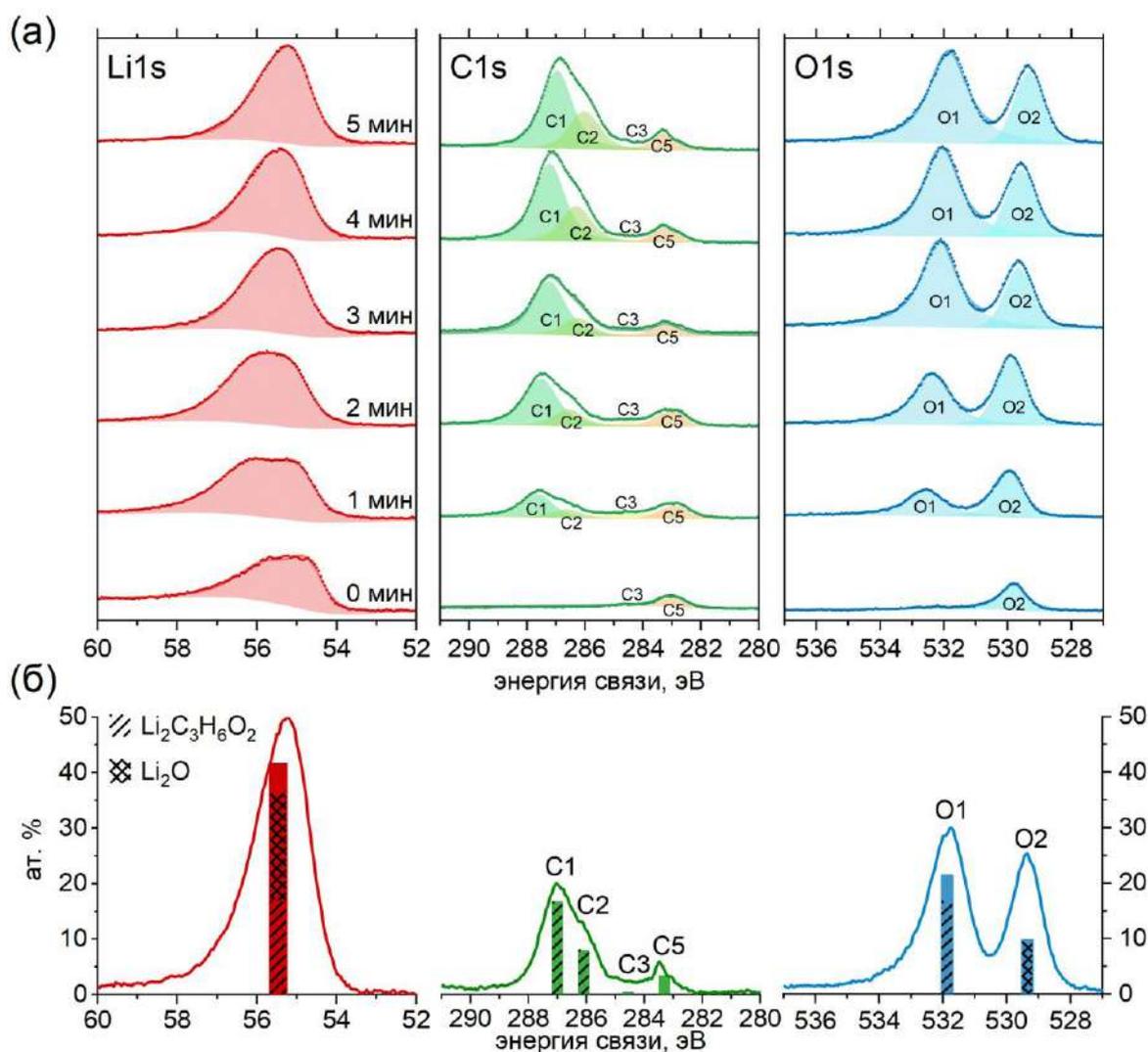


Рисунок 4. Экспозиция лития в парах ПК. (а) Рентгеновские фотоэлектронные спектры, записанные после экспозиции в течение указанного времени. (б) РФЭ спектры в конце эксперимента и иллюстрация количественной обработки спектров в соответствии с предполагаемыми соединениями.

В третьем разделе описано изучение интерфейсных слоев при помощи метода *operando* нейтронной рефлектометрии. Для изучения морфологии пассивирующей пленки SEI была разработана методика *operando* нейтронной рефлектометрии (НР). Было показано, что таким методом можно обнаруживать интерфейсные слои толщиной ~ 1 нм в *operando* режиме (Рисунок 5). Также было показано, что при электроосаждении на медный электрод литий не образует даже тонкий сплошной слой, а сразу теряет морфологическую стабильность и формирует вис커сы, как можно видеть по профилю плотности длин рассеяния нейтронов (ПДР) для формирующегося слоя (Рисунок 5, б). Толщина слоя SEI растет по мере осаждения лития, и составляет величины около 50 нм.

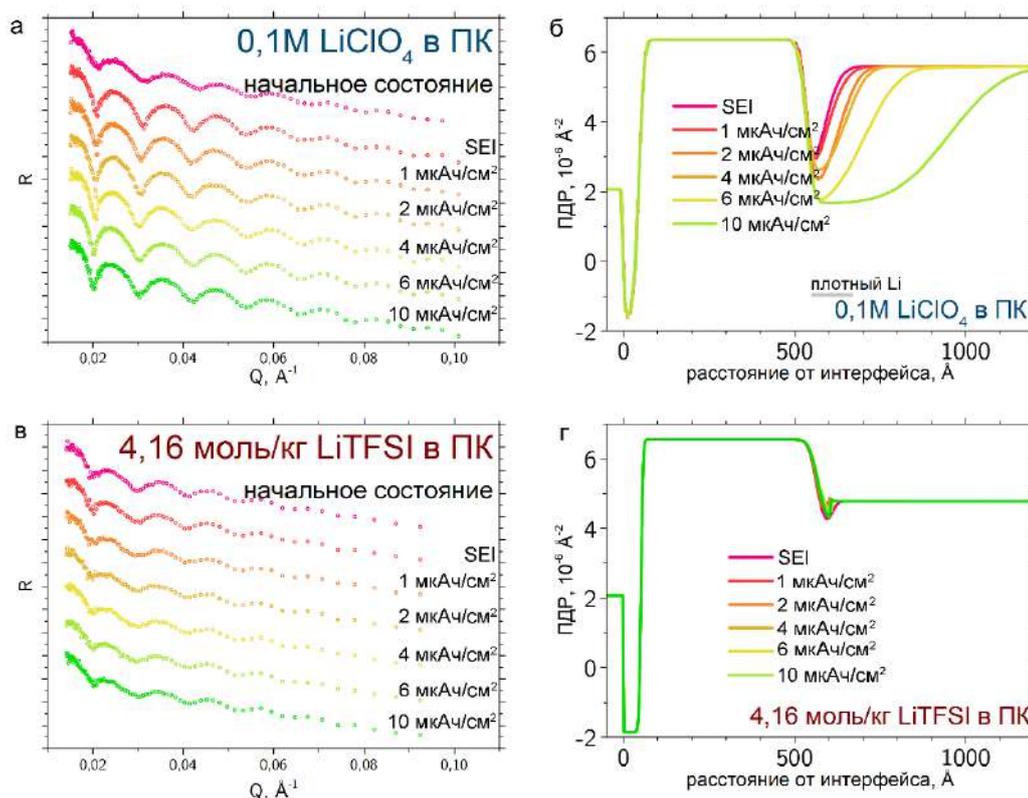


Рисунок 5. (а) Кривые отражения нейтронов при формировании SEI и осаждении лития из 0,08 моль/кг LiClO_4 в ПК (б) восстановленные профили плотности длины рассеяния (ПДР) нейтронов (в) Кривые отражения нейтронов при формировании SEI и осаждении лития из 4,16 моль/кг LiTFSI в ПК (г) восстановленные профили ПДР нейтронов.

В четвертом разделе описано влияние концентрации электролита на пассивацию литиевых электродов. В литературе описан подход к стабилизации растворителя электролита путем использования высококонцентрированных электролитов. Стабилизация растворителя связана с тем, что при высокой концентрации соли все молекулы растворителя участвуют в сольватации, и их активность снижается. При помощи измерения временной зависимости импеданса литиевых электродов, погруженных в раствор трифторметилсульфонилимида лития в пропиленкарбонате, было показано, что скорость роста сопротивления зависит от концентрации электролита. Скорость роста сопротивления была описана формулой:

$$R = \sqrt{R_0 + at}$$

где R_0 – сопротивление начальной пленки SEI, сформированной до погружения электрода в раствор, a – скорость роста сопротивления [4]. Этот параметр оказался минимальным в области высококонцентрированных электролитов (~4 моль/кг) (Рисунок 6). При такой молярности концентрация растворенных ионов приблизительно равна концентрации молекул растворителя.

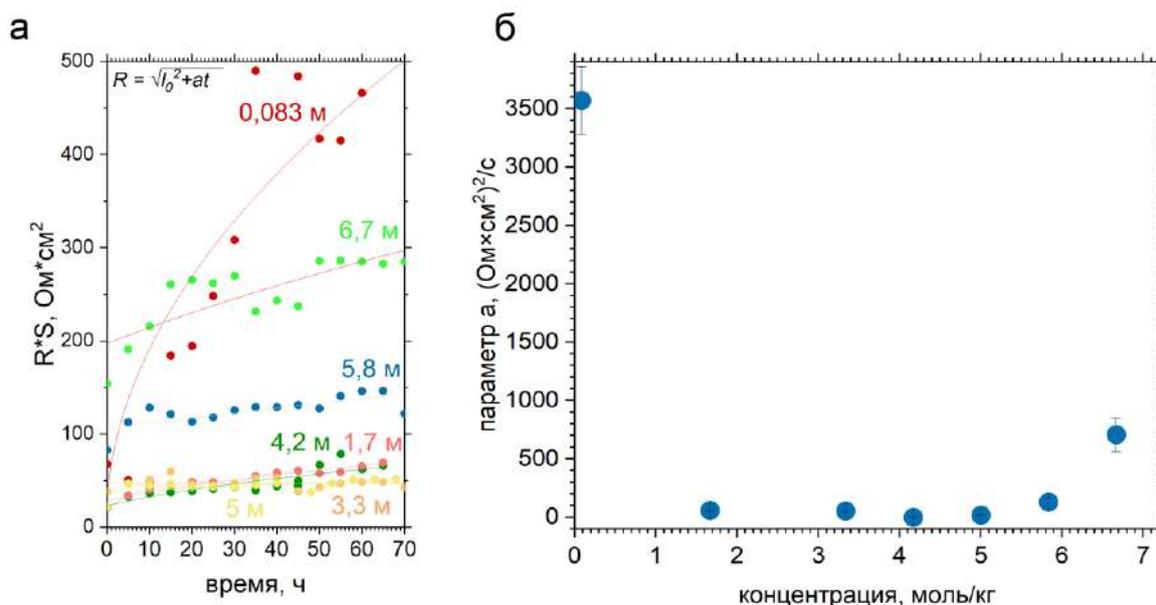


Рисунок 6. (а) Изменение сопротивления электрода, измеренного при помощи спектроскопии электрохимического импеданса в растворах LiTFSI в ПК различной молярности; (б) скорость роста сопротивления литиевого электрода в зависимости от концентрации соли в электролите.

Методом *operando* НР, а также методом электрохимического кварцевого микровзвешивания мы продемонстрировали, что в высококонцентрированных электролитах формируется более тонкий и стабильный SEI (Рисунок 5). При этом по профилям ПДР нейтронов также заметно отсутствие плотного слоя лития на поверхности электрода, а толщина формирующегося SEI составляет около 5 нм на протяжении всего эксперимента, в отличие от SEI, образующегося в разбавленных электролитах, который продолжительно рос на протяжении всего эксперимента.

Морфология литиевых осадков, полученных в результате осаждения из разбавленного раствора соли лития и высококонцентрированного раствора была изучена при помощи оптической микроскопии (Рисунок 7). На рисунке приведены микрофотографии литиевых осадков, которые демонстрируют существенную неоднородность в обоих случаях. Также была измерена кулоновская эффективность осаждения-растворения лития из аналогичных электролитов. В случае высококонцентрированных электролитов (≈ 4 моль/кг LiTFSI в ПК) кулоновская эффективность возростала лишь незначительно и составляла всего около 50%, в то время как в разбавленных кулоновская эффективность достигала приблизительно 40%. Основными причинами такой низкой кулоновской эффективности могут быть необратимая пассивация лития и формирование так называемого «мертвого лития», когда части вискероидов лития теряют электрический контакт с поверхностью электрода. В данном случае низкое значение кулоновской эффективности свидетельствует о незначительности изменений морфологии слоя лития в высококонцентрированных электролитах по сравнению с разбавленными электролитами.

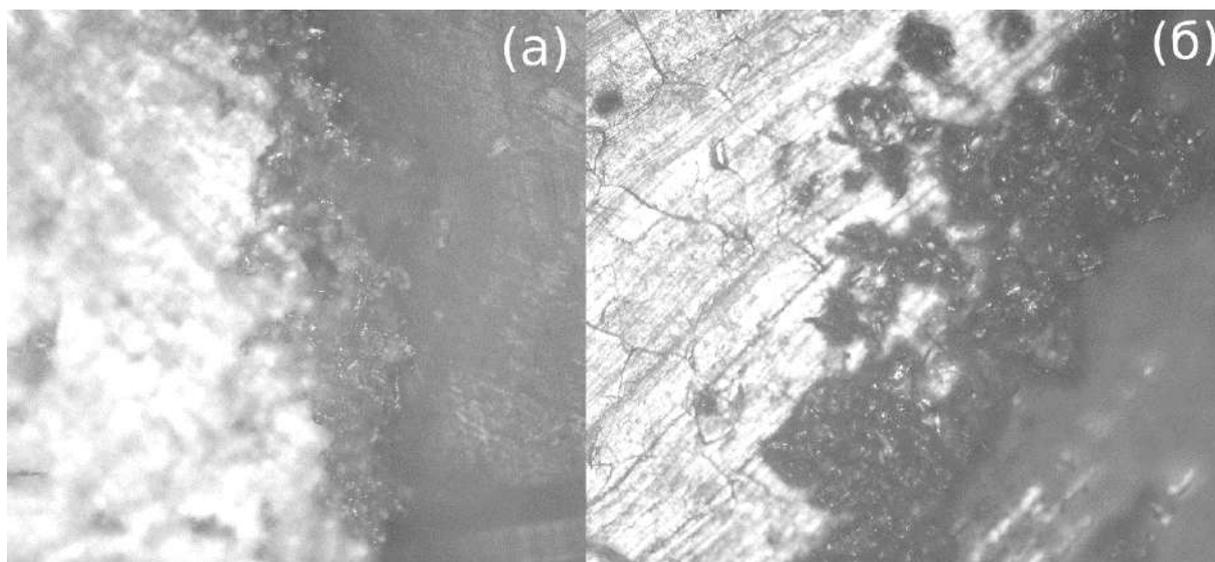


Рисунок 7. Микрофотографии литиевого электрода после электроосаждения лития при 100 мкА/см^2 в течение 10 часов в (а) $0,1\text{М}$ и (б) $4,16$ моль/кг LiTFSI в ПК.

В данной главе было показано, что использование высококонцентрированных электролитов приводит к существенной стабилизации SEI и уменьшению его толщины, однако это практически не оказывает никакого влияния на морфологию лития при электроосаждении. Таким образом, мы считаем, что на морфологию слоя лития влияет лишь сам факт наличия пассивирующей пленки.

В четвертой главе описывается влияние процессов, протекающих внутри самого литиевого электрода, на морфологию слоя лития, осаждаемого на этот электрод. Осаждение лития проводили на литиевые дисковые электроды с маскированными краями (для минимизации краевых эффектов) из растворов перхлората лития в пропиленкарбонате. Изучение осадков проводили при помощи растровой электронной микроскопии, в том числе с изготовлением сечений приповерхностных слоев фокусированным ионным пучком (ФИП), дифракции обратно рассеянных электронов и атомно-силовой микроскопии (АСМ). В последнем случае анализ проводили непосредственно в инертной атмосфере перчаточного бокса, во всех других случаях электроды переносили в камеру электронных или ионных микроскопов без контакта с атмосферой. Были проведены и теоретические расчеты. Моделирование методом молекулярной динамики было выполнено с использованием силовых полей, полученных машинным обучением на результатах расчетов, проведенных методом DFT.

При электрохимическом восстановлении лития на модельных дисковых литиевых поликристаллических электродах наблюдалось продолжительное осаждение без потери морфологической стабильности. Так, при плотности тока 100 мкА/см^2 планарное осаждение протекает в течение не менее 10 часов. Было обнаружено, что при этом на поверхности формируются ступени или полностью выступающие над плоскостью электрода регионы

(Рисунок 8). С помощью дифракции обратно рассеянных электронов было обнаружено, что такие ступени формируются на границах соседних зерен металла. При этом методом АСМ было определено, что высота таких ступеней составляет несколько микрометров, что соответствует ожидаемой толщине осажденного слоя лития. Изучение внутренней микроструктуры зерен в электроде по сечениям, выполненным ФИП, показало, что такие ступени формируются на наклонных границах зерен, причем вышележащее зерно оказывается поднятым над поверхностью.

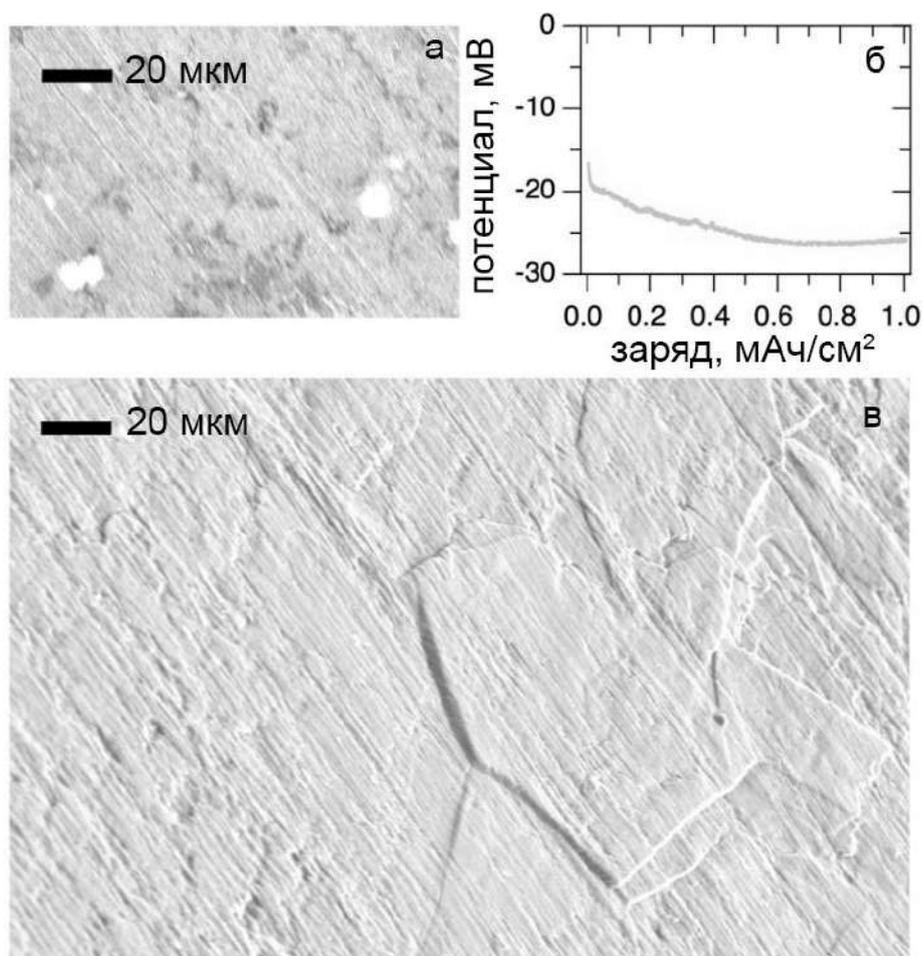


Рисунок 8. Электроосаждение 1 мАч/см^2 лития при плотности тока 100 мкА/см^2 (а) растровая электронная микрофотография исходного электрода (б) кривая гальваностатического осаждения лития (в) микрофотография электрода после осаждения.

При гальваностатическом планарном осаждении лития перенапряжение осаждения растет со временем, что может быть связано с увеличением толщины SEI или накоплением механического напряжения в электроде. При дальнейшем осаждении лития при большей величине пропущенного заряда, или при большей плотности тока осаждения наблюдается падение перенапряжения и формирование рыхлых осадков лития на поверхности электрода (Рисунок 9). Наличие такого минимума напряжения (максимума перенапряжения) считается характерным признаком роста литиевых вискеро́в.

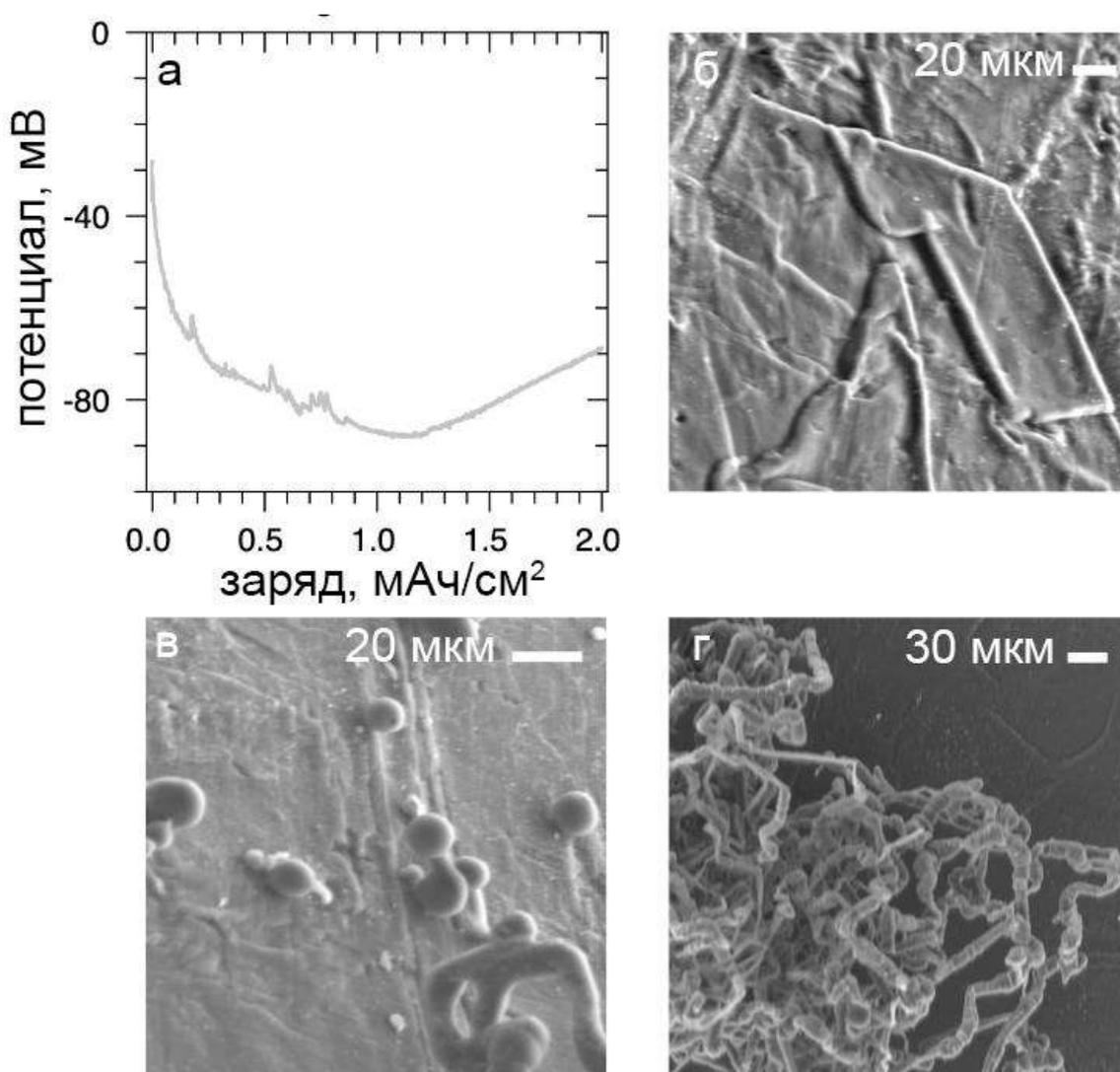


Рисунок 9. Осаждение лития на дисковые электроды с изолированными краями. (а) кривая напряжения при плотности тока 200 мкА/см^2 , соответственно. (б-в) растровые электронные микрофотографии электрода после осаждения.

В соответствии с этими наблюдениями была предложена следующая схема развития морфологической нестабильности (Рисунок 10):

- Сначала атомы лития восстанавливаются на поверхности электрода и встраиваются на интерфейс Li/SEI, а также по границам зерен диффундируют в объем электрода, где достраивают зерна, что приводит к формированию ступеней на границах зерен.
- Из-за сложной структуры внутренних границ зерен механическое напряжение в металле может накапливаться, давая вклад в рост электрохимического перенапряжения. Также увеличивается толщина SEI, что также способствует росту перенапряжения.
- Рост перенапряжения повышает вероятность вторичного зародышеобразования на поверхности электрода, и при достижении критического значения начинают формироваться зародыши сферической формы.

- Возникшие на поверхности зародыши достраиваются у их оснований аналогично большим зернам на первом этапе; таким образом они формируют вис커ры. Дальнейшее разрастание вискеро в длину приводит к увеличению площади электрода и соответствующему снижению перенапряжения.

Таким образом, обе стадии предложенной схемы процесса (планарный рост и рост вискеро в) протекают под действием одной и той же движущей силы – механическим напряжением, создаваемым из-за осаждения атомов, встраивающихся в границы зерен. Массоперенос осуществляется путем твердофазной диффузии по поверхности электрода или границам зерен. Протекающие стадии процесса осаждения лития на металлический литиевый электрод можно также наблюдать и при помощи *operando* оптической микроскопии (Рисунок 10, б).

Описанный механизм аналогичен таковому, описанному для олова [5] с тем отличием, что вискеро в формируются в нашем случае из вторичных зародыше в. Корне вой рост вискеро в также согласуется с рядом наблюдений, описанных в главе 2 и в литературе [6,7].

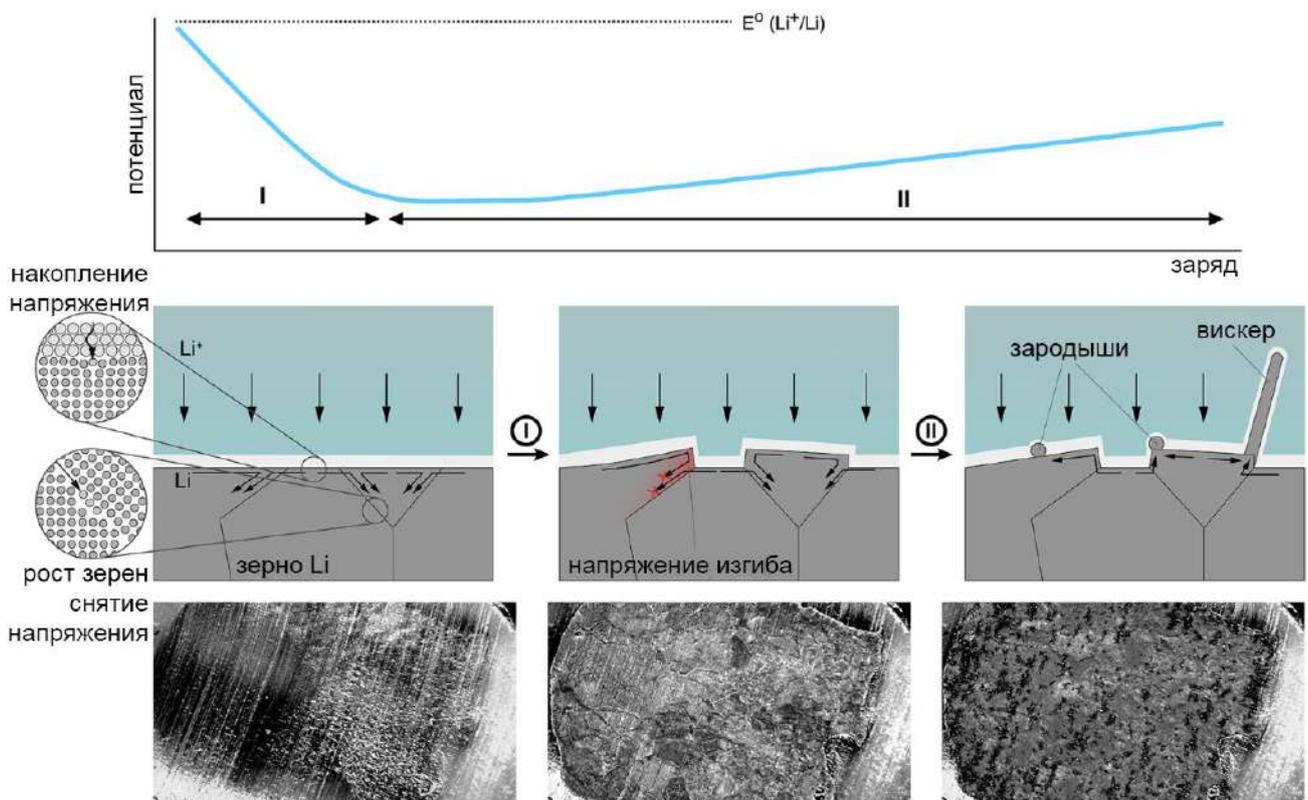


Рисунок 10. Схема предложенного механизма развития морфологической нестабильности и оптические микрофотографии соответствующих стадий осаждения лития.

Таким образом мы считаем, что важную роль в формировании литиевых осадков наблюдаемой морфологии играет твердофазная диффузия лития. По предложенному механизму массоперенос ростового компонента к формирующимся вискерам осуществляется в основном через твердую фазу. У лития скорость твердофазной диффузии может играть существенную роль, поскольку комнатная температура составляет $\approx 2/3$ температуры плавления (соответствует температуре Таммана). Для проверки влияния скорости твердофазного массопереноса мы провели осаждение лития при различных температурах. Показано, что при пониженной температуре и, соответственно, существенно замедленной твердофазной диффузии длительность первой стадии осаждения (планарный рост) сокращается. При этом вторичное зародышеобразование не приводит к росту вискером, а наблюдается рост изотропных частиц. Это говорит о том, что рост вискером также связан с твердофазной диффузией атомов к их основаниям. При повышении температуры твердофазная диффузия ускоряется, что приводит к существенному удлинению первого этапа планарного осаждения и снижению тенденции к зарождению вискером. Эти результаты показывают решающую роль твердофазной диффузии в развитии морфологической неустойчивости.

Для анализа движущих сил и путей массопереноса были проведены расчеты структуры границ зерен методом молекулярной динамики. Силовое поле было получено машинным обучением на результатах расчетов с использованием теории функционала плотности. Полученные с использованием такого силового поля тестовые результаты (температуры и теплоты плавления и т. п.) показали хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Было показано, что по мере добавления атомов в границу энергия границы изменяется периодически, что соответствует послойному росту одного из зерен (Рисунок 11, а). При этом в конфигурациях с минимальной энергией наблюдается низкая подвижность атомов на границе, в то время как в остальных конфигурациях подвижность атомов, относящихся к границе зерен, высока и сопоставима с подвижностью в переохлажденной жидкости (Рисунок 11, б).

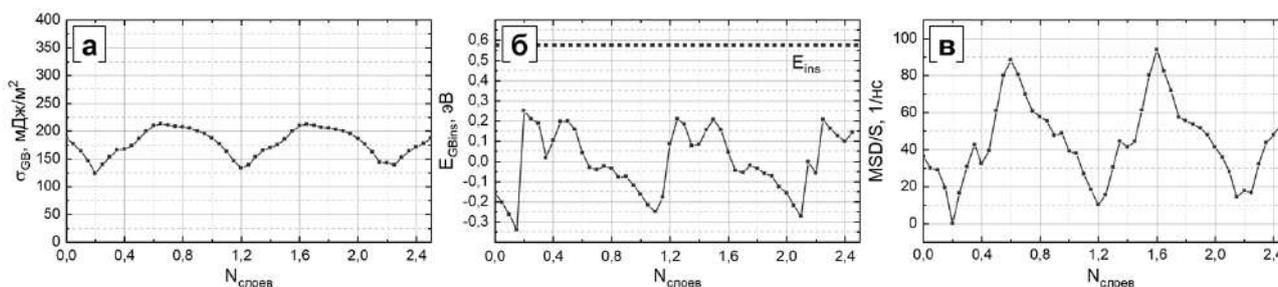


Рисунок 11. Поэтапное добавление атомов лития в межзеренную границу. (а) энергия границы. (б) энергия внедрения атома в границу. (в) поверхностное среднеквадратичное смещение атомов в границе. Количество слоев N рассчитано для 40 атомов лития на слой.

Энергия внедрения атома в межзеренную границу соответствует энергии формирования двумерного зародыша на этой границе для послойного роста одного из кристаллитов. Значения этой величины колеблются от отрицательных до $\approx 0,25$ эВ/атом, что практически в два раза ниже, чем энергия формирования междоузельного атома в объеме кристаллита. Таким образом показано, что межзеренная граница – наиболее выгодное место для реализации послойного роста кристалла путем двумерного зарождения.

Выводы

1. Найдено, что подавление электромиграционного массопереноса в растворе электролита при электроосаждении лития не оказывает влияния на морфологию осадка, и, следовательно, неоднородность массопереноса не является причиной морфологической нестабильности.
2. В модельных экспериментах при помощи РФЭС установлен механизм реакции лития с циклическими алкилкарбонатами, показаны два пути реакции и выявлены условия для их реализации. Найдено, что одноэлектронное восстановление приводит к образованию нерастворимых карбонатов лития, пассивирующих электрод, а при двухэлектронном восстановлении реакция протекает практически безбарьерно и приводит к образованию акилдиольных литиевых соединений.
3. При помощи кварцевого электрохимического микровзвешивания и нейтронной рефлектометрии было показано, что использование высококонцентрированных электролитов приводит к формированию более тонкого и стабильного слоя SEI. Однако такие изменения состава и толщины слоя SEI не оказывают существенного влияния на морфологию осадков лития; мы предполагаем, что в потере морфологической стабильности планарного слоя играет роль наличие пассивирующей пленки, а не её характеристики и их вариация в доступных нам пределах.
4. Для модельных литиевых дисковых электродов впервые было продемонстрировано осаждение планарного слоя лития в течение продолжительного периода времени. Было показано, что такое осаждение осуществляется путем внедрения атомов в межзеренные границы внутри электрода.
5. Найдено, что эволюция морфологии осадков лития состоит в начальном росте планарных слоев с постоянным ростом перенапряжения, вторичном зародышеобразовании, сопровождаемое резким спадом перенапряжения, и дальнейшем разрастанием зародышей в виде нитевидных кристаллов. Установлено влияние параметров процесса на переход от стадии планарного осаждения к стадии анизотропного роста. Выявлена роль твердофазной диффузии как основного механизма транспорта лития к растущим зернами и вискерам. При помощи молекулярно-динамических расчетов была выявлена движущая сила процессов, проводящих к реализации такого механизма, а также продемонстрированы пути для массопереноса лития в пределах электрода. Было показано, что скорость поверхностной диффузии лития (по границам зерен или интерфейсу Li/SEI) существенно превышает скорость объемной и достаточна для обеспечения предложенного механизма.

Список цитируемой литературы

1. Aurbach D. et al. The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency // *J Electroanal Chem.* 1992. Vol. 339, № 1–2. P. 451–471.
2. Rendek, L.J., Chottiner G.S., Scherson D.A. Reactivity of Lithium toward Propylene Carbonate: Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Studies in Ultrahigh Vacuum // *Langmuir.* 2001. Vol. 17, № 3. P. 849–851.
3. Rendek L.J., Chottiner G.S., Scherson D.A. Reactivity of Metallic Lithium Toward γ -Butyrolactone, Propylene Carbonate, and Dioxalane // *J Electrochem Soc.* 2003. Vol. 150, № 3. P. A326.
4. Peled E., Menkin S. Review—SEI: Past, Present and Future // *J Electrochem Soc.* 2017. Vol. 164, № 7. P. A1703–A1719.
5. Smetana J. Theory of Tin Whisker Growth: “The End Game” // *Ieee T Electron Pa M.* 2007. Vol. 30, № 1. P. 11–22.
6. Yamaki J. et al. A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte // *J Power Sources.* 1998. Vol. 74, № 2. P. 219–227.
7. Steiger J., Kramer D., Mönig R. Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium // *J Power Sources.* 2014. Vol. 261. P. 112–119.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Rulev A.A., Sergeev A. V., Yashina L. V., Jacob T., Itkis D.M. Electromigration in Lithium Whisker Formation Plays Insignificant Role during Electroplating // ChemElectroChem. 2019.2. *импакт-фактор Web of Science – 4,782 (70%)*
2. Avdeev M. V, Rulev A.A., Bodnarchuk V.I., Ushakova E.E., Petrenko V.I., Gapon I. V, Tomchuk O. V, Matveev V.A., Pleshanov N.K., Kataev E.Y., Yashina L. V, Itkis D.M. Monitoring of lithium plating by neutron reflectometry // Appl. Surf. Sci. 2017. С. 1–5.4. *импакт-фактор Web of Science – 7,392 (30%)*
3. Rulev A.A., Kondratyeva Y.O., Yashina L. V., Itkis D.M. Lithium Planar Deposition vs Whisker Growth: Crucial Role of Surface Diffusion // J. Phys. Chem. Lett. 2020. С. 10511–10518.5. *импакт-фактор Web of Science – 6,888 (60%)*
4. Rulev A., Frolov A., Doronin S. V., Bezuglov I., Itkis D.M., Yashina L. V. Revising the pathways of Li reaction with organic carbonates // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Т. 19. *импакт-фактор Web of Science – 3,945 (40%)*

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям Ладе Валерьевне Яшиной и Даниилу Михайловичу Иткису. Автор выражает благодарность А. Фролову и С. Доронину за выполнение расчетов методом DFT и А. Сергееву и Е. Кондратьевой за проведение расчетов методом молекулярной динамики. А. Фролову, И. Безуглову, Э. Катаеву и Т. Захарченко за участие в экспериментах на синхротроне, а также всему коллективу российско-немецкой лаборатории Helmholtz-Zentrum Berlin за помощь в проведении экспериментов. Е. Ушаковой и коллективу установки ГРЕИНС ОИЯИ: И. Гапону, В. Петренко и М. Авдееву за помощь в проведении экспериментов по нейтронной рефлектометрии и помощь в обработке результатов. И. Рослякову за выполнение экспериментов по ДОРЭ и И. Иваненко за многочисленные эксперименты на РЭМ с ФИП. Всем коллективу лаборатории химических источников тока за всеобъемлющую помощь и поддержку, а также коллективу лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии за ценные консультации.