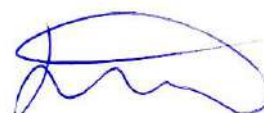


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи



Рулев Алексей Антонович

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

1.4.15 – химия твердого тела

1.4.6 – электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н. в.н.с. Яшина Л. В.

к.х.н. в.н.с. Иткис Д. М.

Москва, 2022

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы	8
1.1 Введение.....	8
1.2. Пассивация: структура и свойства SEI.	12
Заключение.....	15
1.3. Литиевые вис커еры	16
1.3.1. Различные формы лития	16
1.3.2. Механизмы развития морфологической неустойчивости.	26
1.4. Способы подавления морфологической неустойчивости	30
1.4.1. Модификация электролита	30
1.4.2. Дизайн SEI	32
1.4.3. Дизайн электрода	33
1.4.4. Прочее	34
1.5. Заключение.....	34
Глава 2. Влияние процессов массопереноса в электролите на морфологию литиевых осадков	36
2.1. Реактивы, материалы и экспериментальные методики	37
2.2. Результаты исследования процессов массопереноса в электролите.....	40
2.3. Заключение.....	52
Глава 3. Формирование интерфейсных слоев (SEI) в процессе электроосаждения лития, его состав, структура и влияние на характер осаждения.....	54
3.1. Методики исследований.....	55
3.2. Результаты исследования интерфейсных слоев (SEI) и их влияния на морфологию литиевых осадков	62
3.2.1. Реакция лития с растворителем электролита	62
3.2.2. Результаты исследования слоев SEI при осаждении лития в <i>operando</i> условиях при помощи нейтронной рефлектометрии	76

3.2.3. Влияние состава и толщины SEI на морфологию литиевых осадков.....	83
3.3. Заключение.....	92
Глава 4. Влияние процессов массопереноса в объеме электрода на электрокристаллизацию лития	94
4.1. Реактивы, материалы и методики	94
4.2. Результаты исследования влияния процессов массопереноса в объеме электрода на электрокристаллизацию лития	100
4.2.1. Выявление условий осаждения планарного слоя лития.....	100
4.2.2. Эволюция литиевых осадков и механизм развития морфологической неустойчивости.....	107
4.2.3. Роль твердофазной диффузии в процессах электрокристаллизации лития	113
4.3. Заключение.....	123
Выводы.....	125
Список литературы	127
Приложение 1	139

Введение

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 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 неустойчивости.

Целью этой работы является установление причин морфологической неустойчивости 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 междоузельные 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.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Общая характеристика проблемы

Литий-ионные аккумуляторы стали одной из ключевых технологий перехода к возобновляемой энергетике. За счет своих выдающихся характеристик они стали одними из наиболее распространенных химических источников тока (ХИТ) в портативных устройствах и электромобилях. Современные литий-ионные аккумуляторы обладают удельной энергией около 250 Вт·ч/кг, циклической устойчивостью в несколько тысяч циклов, диапазоном рабочих температур $-20 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1] и возможностью быстрого заряда до 80% емкости за 30 минут [2]. Тем не менее, по плотности запасаемой энергии существующие аккумуляторы сильно уступают углеводородному топливу [3], а именно эта характеристика определяет экономическую целесообразность использования электротранспорта.

Среди возможных направлений дальнейшего развития химических источников тока с большей удельной емкостью основными являются литий-серные и твердотельные литий-металлические аккумуляторы. Твердотельные аккумуляторы предполагают использование катодов из литий-ионных аккумуляторов [4], твердого электролита и металлического литиевого анода, а литий-серные аккумуляторы используют реакцию образования сульфида лития в качестве токообразующей реакции [5].

Литий серные и твердотельные аккумуляторы объединяет использование металлического лития в качестве анода. Хотя анод составляет относительно небольшую часть массы аккумулятора ($\approx 20\%$ в современных литий-ионных аккумуляторах, Рисунок 1), использование металлического лития вместо графита позволит существенно увеличить удельную емкость анода. Теоретическая удельная емкость графита, используемого в современных литий-ионных аккумуляторах, составляет 339 мА·ч/г (здесь и далее удельная емкость различных материалов приведена на литированную форму, в данном случае LiC_6 , для корректного сравнения с металлическим литием), в то время как удельная емкость лития составляет 3860 мА·ч/г. Также, в литий-серных и литий-воздушных аккумуляторах использование литиевой фольги в качестве анода было бы выгодно с технологической точки зрения, поскольку в составе катодов при сборке не содержится литий.

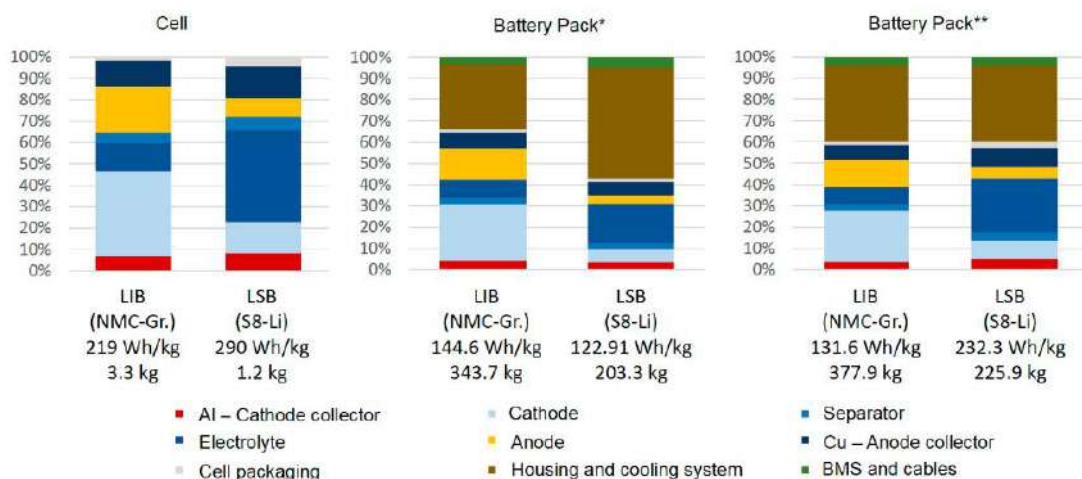


Рисунок 1. Разбивка массы литий-ионных и литий-серных аккумуляторов и аккумуляторных батарей по компонентам [6].

Идея использовать металлический литий в качестве анода появилась еще в самом начале эры литиевых источников тока. Первые коммерческие перезаряжаемые литиевые аккумуляторы Molisec содержали металлическую литиевую фольгу в качестве отрицательного электрода, и сульфид молибдена в качестве положительного электрода [7]. Однако, эти аккумуляторы были весьма небезопасны и часто возгорались самопроизвольно, либо от небольших механических повреждений, поэтому литий-металлические источники тока не получили широкого развития.

Расцвет литиевых источников тока начался с созданием литий-ионных аккумуляторов, где и в положительном, и в отрицательном электроде литий содержится в форме ионов. Это стало возможным благодаря использованию в отрицательном электроде углеродных материалов, в которые интеркалируется литий. В середине 80-х Акира Йосино предложил использовать в качестве анода нефтяной кокс [8]. Этот момент считается рождением литий-ионных аккумуляторов; в дальнейшем нефтяной кокс был заменен на графит, который используется и в современных аккумуляторах. Это важное достижение открыло эру литий-ионных химических источников тока, что было отмечено Нобелевской премией в 2019 году. Еще в 1986 г. Йосино показал, что использование интеркаляционных материалов сделало литий-ионные аккумуляторы существенно более стабильными, безопасными и долговечными, чем литий-металлические аккумуляторы [9].

Как уже говорилось выше, металлические литиевые аноды вызывали существенные проблемы с безопасностью аккумуляторов, в которых они использовались. Они связаны с рядом присущих литию свойств: его высокой реакционной способностью и морфологической нестабильностью при электроосаждении. Металлический литий в качестве анода является «бескаркасным» материалом, то есть формально, будет обладать бесконечно большим

относительным объемным расширением. Помимо этого, он осаждается существенно неоднородно: как показало внутреннее исследование компании Molicel, возгорания их аккумуляторов были связаны с внутренним коротким замыканием, вызванным прорастанием литиевых «дендритов». Высокая реакционная способность лития также является существенной проблемой: литий является очень сильным восстановителем и реагирует со всеми растворителями, которые можно использовать в составе электролита [10]; эта проблема присуща и графитовым электродам, где литированная форма обладает практически такими же восстановительными свойствами. На практике эта проблема решается за счет использования электролитов, в которых литий (или графит) покрывается стабильной пассивирующей пленкой – SEI (solid electrolyte interphase), которая проводит ионы лития. Однако, в совокупности с морфологической нестабильностью это снова становится существенной проблемой: неоднородные литиевые осадки обладают чрезвычайно высокой удельной площадью поверхности; вся эта поверхность покрывается слоем SEI, на формирование которого расходуется как активный литий, что снижает емкость ячейки, так и электролит, что увеличивает её внутреннее сопротивление.

Обозначенные проблемы заставили на время забыть об использовании металлических анодов. Графитовый анод дал аккумуляторам возможности циклирования и позволил избежать этих проблем. К тому же, анодные материалы обладают большей удельной емкостью, и аноды составляют меньшую долю массы ячейки, чем катоды (Рисунок 1). Дальнейший прогресс в литий-ионных аккумуляторах в основном осуществлялся за счет развития катодных материалов: теоретическая удельная емкость литий-ионных ячеек выросла от 80 Вт·ч/г с LiCoO_2 , использовавшегося в первых коммерческих ячейках, до 250 с использованием современных высоковольтных материалов [11]; все это время анодный материал оставался без существенных изменений. Предпринимаются попытки поиска альтернативных анодных материалов с увеличенной удельной емкостью, наиболее перспективными из которых являются материалы на основе кремния и олова, с которыми литий образует соединения состава $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [12] и $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ [13]. Хотя такие материалы обладают более высокой емкостью, чем у графита (1866 и 789 мА·ч/г соответственно), их использование затрудняется объемным расширением анодного материала при литировании-делитировании, которое составляет до 300-400%, что приводит к растрескиванию материала и деградации аккумулятора. Решить эти проблемы предполагается путем использования наноструктур или композитных материалов. Поскольку такие материалы обладают существенными собственными проблемами, они не смогли повсеместно заменить графит, а поскольку их характеристики далеки от характеристик металлического лития,

металлический литиевый анод по-прежнему остается «святым граалем» среди анодных материалов.

О морфологической нестабильности известно еще с 1970-х годов, когда впервые были предложены перезаряжаемые литиевые источники тока [14]. После того, как решение проблемы анода было найдено, интерес к металлическому литию угас. В настоящее время наблюдается возрождение интереса к литиевым анодам [15], вызванное развитием новых систем на основе лития, описанных выше, а также тем фактом, что удельная емкость литий-ионных аккумуляторов практически достигла своего теоретического предела. Будучи лучшим с точки зрения удельной емкости анодным материалом с превосходными характеристиками, он привлекает большое внимание исследователей, которые ищут подходы к решению обозначенных проблем. Несмотря на оптимистичные заявления в большинстве публикаций, функционирующие аккумуляторы с жидким электролитом и металлическим анодом так и остаются коммерчески недоступны, а описанные подходы, как правило, демонстрируют превосходные характеристики лишь при циклировании при параметрах, далеких от практических нужд, как представлено на рисунке 2.

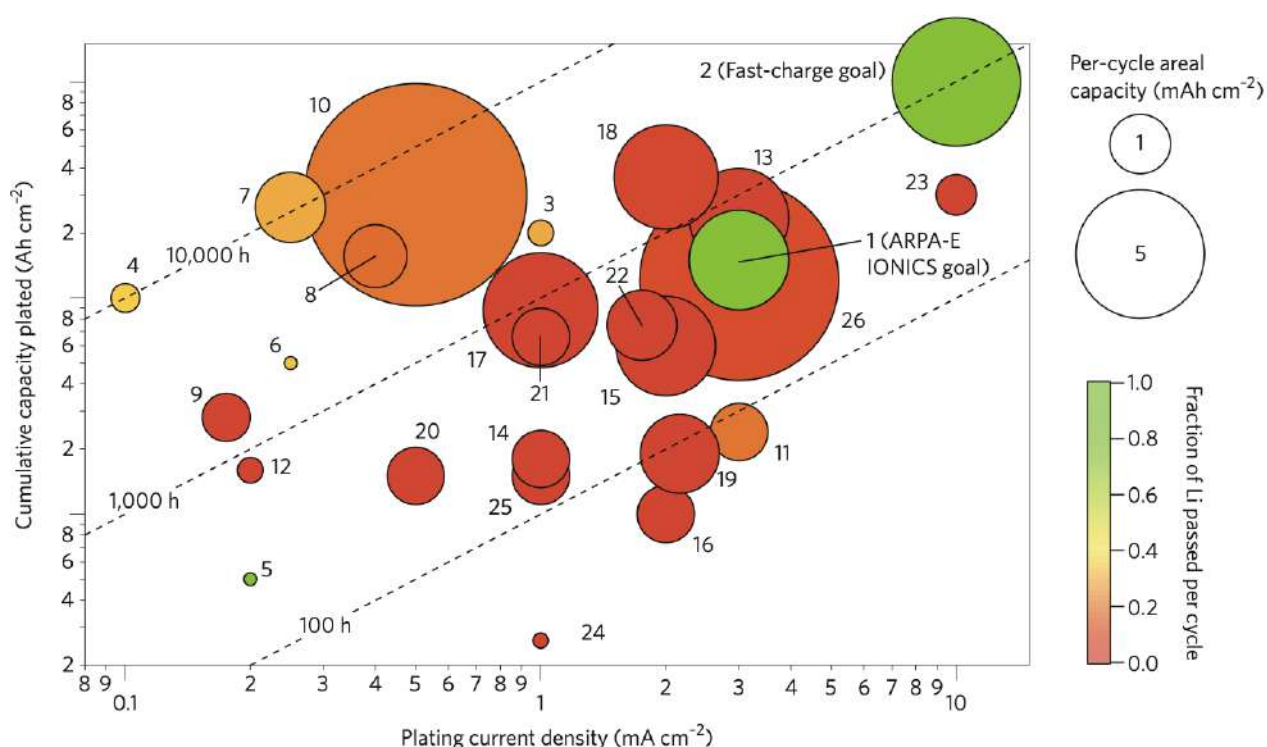


Рисунок 2. Параметры циклирования описанных в литературе подходов к подавлению морфологической нестабильности и целевые параметры для реальных устройств. Ссылки приведены в работе [16].

Как видно из диаграммы, как правило, описанные системы циклируются в избытке металлического лития, что не позволяет достоверно судить об однородности осаждения лития. Также, в большинстве случаев плотность тока также существенно ниже, чем это требуется для

реальных устройств. Большинство предложенных подходов не работают в реальных условиях, что говорит о том, что поиски способов создать устойчиво работающий литий-металлический аккумулятор должны продолжаться.

1.2. Пассивация анода. Структура и свойства SEI.

Как уже говорилось выше, одна из важных свойств металлического лития – его чрезвычайно высокая реакционная способность. Он имеет очень низкий равновесный потенциал $-3,05$ В отн. СВЭ [17], то есть является сильным восстановителем. Он может гореть во многих средах (воздух, вода, песок и т.д.), что вызывает большие проблемы безопасности его использования. Из-за чрезвычайно высокой реакционной способности литий покрыт пассивирующим слоем продуктов взаимодействия даже в условиях аргонового бокса [18] или сверхвысокого вакуума [19], поэтому в любых экспериментальных условиях не будет наблюдаться чистой поверхности металлического лития.

Равновесный потенциал лития оказывается ниже потенциала системы с сольватированным электроном. Такой электрон восстанавливает как большинство растворителей, так и анионов [20]. Даже при существовании сверхстабильного растворителя, формирование сольватированного электрона будет приводить к быстрому саморазряду ячейки. Поэтому, литиевый электрод термодинамически нестабилен в любой системе. Его стабилизации обычно добиваются кинетически: для литий-металлических аккумуляторов выбираются те электролиты, с которыми он реагирует с образованием пассивирующей пленки SEI. Как правило, в качестве электролитов для литиевых аккумуляторов используются растворы различных солей, таких как LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 или LiTFSI (трифторметилсульфонилимид лития). В качестве растворителя обычно используются циклические или линейные сложные эфиры угольной кислоты (пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диметилкарбонат и т.д.), простые линейные и циклические эфиры (диметоксиэтан, тетраэтиленгликольдиметиловый эфир, тетрагидрофуран, 1,3-диоксолан) и сульфоны (диметилсульфоксид, триметилсульфит) [21]. Потенциал восстановления большинства из них находится около 1 В отн. Li^+/Li [22], что приводит к формированию SEI как на литии, так и других анодных материалах.

Термин SEI был предложен в 1979 году для описания поведения щелочных и щелочноземельных металлов в органических растворителях [23]. Этот слой представляет собой фазу, состоящую из продуктов реакции лития с электролитом, которая обладает ионной проводимостью, что допускает дальнейшее осаждение или растворение лития. Изучение его состава и свойств чрезвычайно сложно, поскольку он может состоять из метастабильных компонентов, деградирующих на воздухе и даже просто в отсутствие контакта с раствором электролита [24], а его морфология может существенно изменяться при пробоподготовке. Этот слой называют самым важным и, при этом, самым малоизученным твердым электролитом в литий-ионных аккумуляторах [25].

Химический состав, морфология и прочие свойства SEI являются предметами активных исследований. Использование большого количества методик позволило достаточно подробно описать химический состав SEI и его морфологию. Много внимания уделяется не только анализу продуктов реакции, но и механизмам восстановления органических электролитов для стабилизации электролита. В последние годы большое количество усилий было потрачено на установление продуктов реакции пропиленкарбоната (ПК) или этиленкарбоната (ЭК) с металлическим литием. Эти электролиты весьма широко используются как в литий-ионных, так и в литий-металлических аккумуляторах, а также являются основными компонентами, формирующими устойчивый SEI. Одни из первых исследований восстановления ПК на углеродных электродах предположили в качестве основного продукта восстановления ПК карбонаты лития. Дальнейшие исследования при помощи рентгенофазового анализа показали, что SEI состоит из полимерной матрицы с небольшим содержанием кристаллитов Li_2CO_3 . В ранних работах Орбаха было показано, что основными продуктами реакции лития с органическими карбонатами являются литиевые соли алкилкарбонатов [26]. Далее эти наблюдения были подтверждены при сравнении ИК и РФЭ спектров чистых соединений со спектрами, измеренными на электроде [27]. Такие алкилкарбонаты оказываются весьма нестабильными, и в присутствии следовых количеств воды реагируют далее до конечного продукта карбоната лития [28]. В то же время, промежуточные радикальные интермедиаты могут вступать в реакции радикальной полимеризации, приводя к образованию на поверхности лития сетки кросс-сшитых полимерных продуктов [29]. В дальнейших экспериментах, где литий был разрезан непосредственно в электролите для предотвращения возможных исходных загрязнений поверхности, в SEI была найдена смесь различных соединений, среди которых основную часть составляли органические карбонаты лития [30]. В дальнейшем эти наблюдения были многократно подтверждены как экспериментально [31,32], так и расчетами на уровне

теории функционала плотности [33]. В целом, считается, что основными продуктами восстановления циклических карбонатов являются органические полукарбонаты лития, в то время как для линейных алкилкарбонатов (например, диметилкарбоната) – алкоголяты лития, предположительно растворимые в соответствующем алкилкарбонате [33].

Помимо указанных органических компонентов, на литиевых электродах обнаруживается и большое количество неорганических соединений. Основными соединениями являются Li_2O , Li_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$, LiOH , LiF , Li_3N , LiI , в зависимости от наличия тех или иных элементов в составе электролита [22]. Как правило, при наличии фторсодержащих солей в электролите (таких как LiPF_6) основным неорганическим компонентом будет наиболее термодинамически стабильный LiF , образующийся в результате гидролиза аниона.

В ранних моделях микроструктуры SEI как правило, выделяли 2 слоя: внутренний плотный слой вблизи поверхности металла, который в основном состоит из неорганических компонентов и внешний рыхлый слой, состоящий из органических продуктов восстановления растворителя [23]. Такая модель подтверждается результатами профилирования химического состава слоя при помощи РФЭС в сочетании с ионным травлением [30], а также непосредственным наблюдением в ПЭМ [34]. По современным представлениям микроструктура SEI является гораздо более сложной и представляет собой мозаику микрофаз различных компонентов (Рисунок 3) [35]. В то же время, в целом двухслойная структура SEI сохраняется [36], хотя оба слоя также являются многофазными.

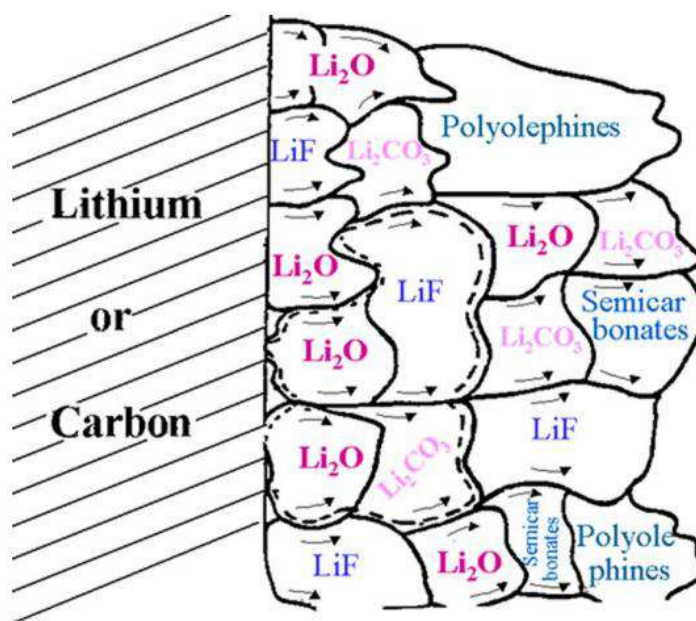


Рисунок 3. Схематичное изображение микрофазной структуры SEI [37].

Проводимость SEI также обусловлена его микрофазной структурой. При описании его электрохимических свойств на основе годографов импеданса эквивалентная схема содержит большое количество параллельных RC-элементов, соответствующих объемной и поверхностной проводимости разных компонентов. Наибольший вклад в сопротивление вносит именно внутренний неорганический слой; на основе сопоставления теоретической проводимости отдельных неорганических компонентов и измеренного сопротивления SEI были сделаны выводы о том, что именно высокая дефектность SEI и большая площадь межфазных границ обуславливают относительно высокую ионную проводимость слоя SEI.

Сопротивление SEI на литиевых электродах обычно лежит в диапазоне 10-1000 Ом·см², а толщина составляет ~10-100 нм. Также важно знать механические свойства SEI. Как правило, жесткость и упругость SEI определяют при помощи АСМ. Результаты таких измерений дают широкий диапазон значений модуля упругости от 16 МПа для внешнего рыхлого слоя до 3,8 ГПа для внутреннего жесткого слоя [38–40]; в то же время, аналогичная величина, измеренная методом акустического резонанса, имеет значения ~50 ГПа [41]. Такой большой разброс значений может быть связан с высокой чувствительностью SEI к атмосфере, особенностями пробоподготовки или материалом подложки. Жесткость и упругость внутреннего слоя могут существенно превышать модуль упругости металлического лития, который составляет ~1,9 ГПа [42].

Обобщая вышесказанное можно отметить, что SEI неизбежно присутствует на поверхности литиевого электрода в любых экспериментально возможных условиях. Изучению SEI посвящено много работ, которые позволили достоверно установить его химический состав и основные электрохимические свойства. В то же время, некоторые его компоненты могут быть метастабильными, а толщина слоя малой, что затрудняет его детальный анализ. Также, состав и свойства могут варьироваться в весьма широком диапазоне в зависимости от состава электролита и условий циклирования. Некоторые данные показывают, что именно наличие SEI вносит наибольший вклад в перенапряжение ячеек с жидким электролитом, а также существенно влияет на стабильность анода. Таким образом, SEI является одним из наиболее важных компонентов ячейки, который при этом труднее всего поддается изучению.

1.3. Морфология литиевых осадков. Формирование вискеро́в

Проблема морфологической нестабильности лития была известна с самого начала литиевой эры в 1970-х годах, когда впервые было предложено использовать литий в химических источниках тока [14]. Тогда авторы исследования наблюдали существенно неоднородное осаждение лития из электролита на основе пропиленкарбоната в виде мохообразных сильно развитых структур. Рост дендритов при электроосаждении является весьма распространенным явлением для других металлов, например серебра [43], меди [44], цинка [45] или олова [46], поэтому и неоднородные литиевые осадки первоначально были отнесены к дендритам. При этом более позднее детальное изучение осаждения показало, что в некоторых случаях морфология таких осадков существенно отличается от дендритной. Так, Ямаки и соавторы использовали термин «вискеро́в» для описания морфологии осаждения лития, которую они наблюдали в динамике при помощи оптической микроскопии и затем в РЭМ [47]. Дальнейшие исследования показали большое разнообразие форм, в которых может осаждаться металлический литий. Наблюдались различные комбинации вискеро́в и изотропных частиц, ветвящиеся или мохообразные структуры. В некоторых условиях в гелевых или полимерных электролитах действительно наблюдались и истинные дендриты [48,49]. Вопрос того, чем являются эти структуры (дендриты или вискеро́в) – это не просто вопрос терминологии. Осаждение с разной морфологией определяется различными механизмами, что означает, что и подходы к подавлению этой морфологии тоже должны быть различны.

В литературе описаны и другие примеры морфологической нестабильности лития, например образование ямок при растворении лития [50]. Таким образом, проблема морфологической нестабильности лития не ограничивается лишь ростом «дендритов», а является гораздо более общей и нуждается в комплексном рассмотрении.

1.3.1. Различные формы роста лития

По определению, дендриты – это скелетные монокристаллы с фрактальной древовидной морфологией [51]. Основные направления роста и ветви формируются особыми направлениями решетки, и геометрия дендритов полностью определяется кристаллической структурой и энергией различных граней. Рост дендритов при электроосаждении – это достаточно распространенное явление. Обычно дендриты растут из-за тенденции к самоускоряющемуся росту небольших выступов (т.н. холмиков роста) либо вершин габитуса ограненных кристаллов:

при электроосаждении вблизи поверхности формируется градиент концентрации осаждаемых ионов, поэтому любые выступы попадают в область большей концентрации и ускоренной диффузии, и осаждение на них будет происходить быстрее. Теория дендритного осаждения достаточно хорошо изучена, и разработано большое количество моделей для различных металлов. Такие модели уделяют внимание особенностям и ограничениям массопереноса, в основном, диффузии. Они рассматривают разницу в скорости диффузии к концу дендрита и к плоскости электрода. Одна из важных моделей была разработана Бартоном и Бокрисом для дендритов серебра [52]. В этой модели скорость роста дендритов связывается со скоростью формирования диффузионного слоя; таким образом, подразумевается существенная зависимость между переходом к дендритному росту и плотностью тока, концентрацией электролита и пропущенным зарядом. Так, при каждой концентрации существует величина критического тока, ниже которой рост дендритов не наблюдается, а при больших плотностях тока существует «инкубационный период», пока формируется диффузионный слой, а дендриты не растут. Позднее, Аогаки и соавторы установили, что этот период определяется временем, когда концентрация ионов металла на поверхности электрода станет равна нулю [53]. Это время известно как время Санда [54], которое впоследствии стало часто использоваться как критерий начала роста литиевых дендритов [55,56]. Далее, Шазальвьель также указал на то, что при таких условиях заряд электрода перестает экранироваться ионами, и электрическое поле также начинает вносить существенный вклад в неоднородное осаждение: вблизи поверхности с большой кривизной напряженность электрического поля выше, поэтому и электромиграция будет давать более существенный вклад [57]. Позже эти модели были адаптированы и для случая осаждения лития, в том числе включая в расчет пластично-эластичное поведение полимерных электролитов [58,59].

Тем не менее, обычно наблюдаемая морфология электроосажденного лития существенно отличается от дендритной. При помощи криоэлектронной микроскопии высокого разрешения (просвечивающая и растровая электронная микроскопия) было обнаружено, что эти рыхлые осадки, которые были названы дендритами, в действительности состоят из комбинации вискероидов и изотропных частиц с характерным размером ~ 100 нм (Рисунок 4) [34]. Изгибы и ответвления при этом, кажется, имеют скорее случайный, а не систематический характер.

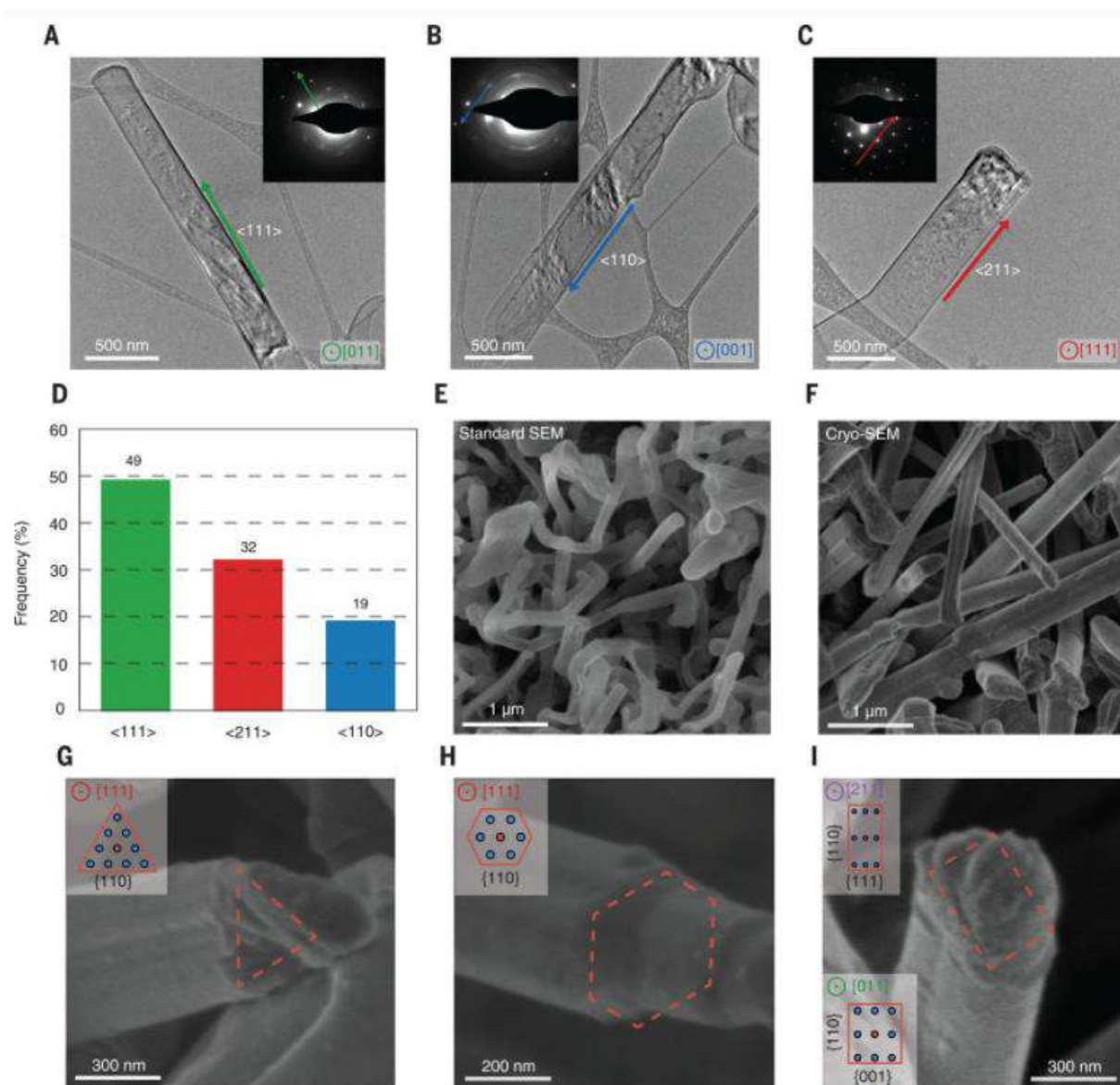


Рисунок 4. Исследование литиевых осадков при помощи криоэлектронной микроскопии. (А-С) изображения ПЭМ и соответствующие дифракционные изображения для выбранной точки. (D) статистика распределения кристаллографических направлений роста вискеро. (E) стандартное изображение РЭМ литиевых осадков. (F) криоэлектронное РЭМ изображение литиевых осадков. (G-I) криоэлектронные изображения вискеро с диаграммами предполагаемых сечений и кристаллографических ориентаций. [34]

Критической плотности тока, как и ее зависимости от концентрации электролита, по-видимому, также не существует. Рост литиевых вискеро наблюдается даже при весьма низкой плотности тока ~ 100 мкА/см², что существенно ниже, чем то, что предполагается теориями дендритного роста [60].

Одно из первых детальных наблюдений морфологии лития было проведено Ямаки и соавторами при помощи РЭМ [47,61]. Они наблюдали длинные вискеро диаметром ~ 100 нм с небольшими частицами на их вершинах. Аналогичные результаты позднее были получены Штайгером и др., которые использовали и *in situ* оптическую, и электронную микроскопию [60].

Осадки, которые обычно описывают как «мохообразные» на основе оптических изображений, в действительности оказываются составлены из комбинации частиц и игл субмикронного масштаба. Поскольку литий является весьма мягким и легкоплавким металлом, электронный пучок существенно повреждает такие тонкие структуры, как литиевые вискеры. Поэтому лишь недавно удалось достаточно подробно изучить морфологию литиевых вискероидов с использованием криоэлектронной микроскопии [34,62]. Она показала, что литиевые вискеры являются практически бездефектными монокристаллами (в некоторых случаях вискеры растут вдоль винтовых дислокаций [63]; по-видимому, для лития это неверно).

На рисунке 4 приведены изображения литиевых вискероидов, полученные криоэлектронной микроскопией. Как показало исследование, классическая микроскопия без охлаждения образца существенно повреждает микроструктуру литиевых игл, в то время как криоэлектронная микроскопия позволяет исследовать исходную структуру (Рисунок 4, E, F). Авторы работы показали, что направления роста вискероидов в большинстве случаев представлены разнообразными низкоиндексными кристаллографическими осями. Надо отметить, что на рисунках G-I направления и структура сечений носят лишь гипотетический характер, а в действительности форма сечения литиевых вискероидов является достаточно без выраженной кристаллографической огранки боковых поверхностей. При этом форма сечения остается неизменной по всей длине вискероида.

При использовании оптической микроскопии с небольшим увеличением также удастся наблюдать различные макроскопические морфологии осаждения: в дополнение к росту отдельных игл [58,64] наблюдается также рост «кустов», «деревьев» или «мха» [65]. Детальный анализ таких осадков также показывает, что в большинстве случаев они также представляют собой различные комбинации частиц и игл [66]. Различные морфологии, наблюдаемые на разных масштабах, представлены на рисунке 5.

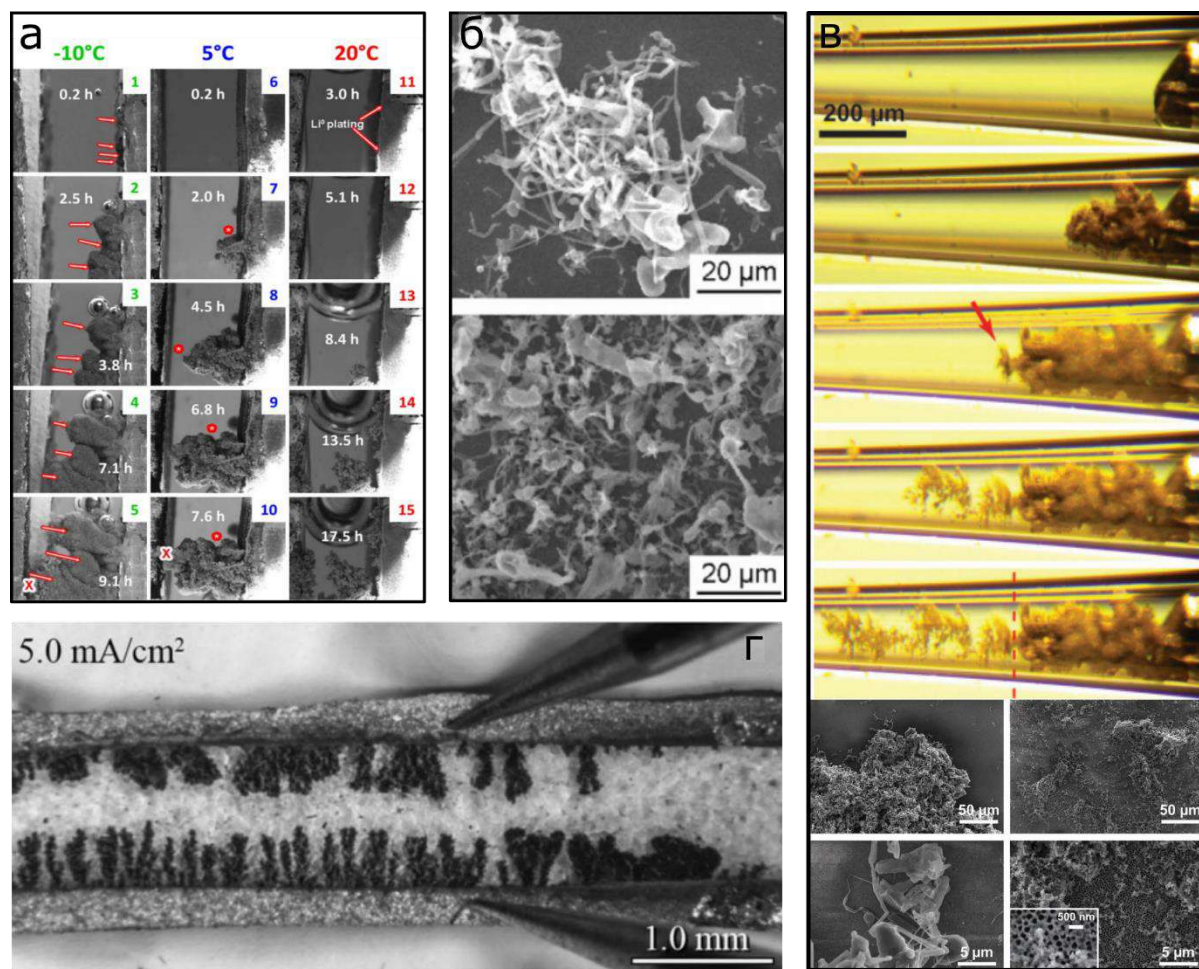


Рисунок 5. Различные морфологии лития, наблюдаемые при помощи оптической и электронной микроскопии. (а) оптические микрофотографии изменения морфологии от «мха» до «деревьев» при увеличении температуры осаждения лития [65]. (б) РЭМ изображения литиевых игл и частиц, полученных осаждением лития при 150 мкА/см^2 [66]. (в) оптические микрофотографии перехода от роста «мха» к дендритам и соответствующие РЭМ изображения: 1,2 – вис커сы и частицы, 3,4 – дендриты [67]. (г) дендриты лития в полимерном электролите [49].

В то же время, в некоторых экспериментах наблюдается действительно дендритная морфология. Так, литиевые дендриты наблюдали в гелевых или полимерных электролитах (Рисунок 5, г) [49], а также в жидких электролитах при достаточно высокой плотности тока [67]. Отличие в морфологии становится заметно как на макромасштабе, так и на микромасштабе: РЭМ показывает, что дендритный литий состоит из более мелких частиц с характерным размером $\sim 10 \text{ нм}$, в котором отсутствуют четко выраженные иглы или отдельные частицы (Рисунок 5, в).

Таким образом, большое разнообразие внешних форм, описанных в литературе, возникает из-за мультимасштабности механизмов морфологической неустойчивости. На микромасштабе все описанные особенности морфологии можно разделить на два принципиально разных класса: дендритная морфология и комбинация вискеро- и частиц. При росте вискеро- и частиц условия кристаллизации влияют на соотношение массы вискеро- и частиц, структуру вискеро- (толщину,

количество изломов или ответвлений), что порождает различные морфологии на макромасштабе.

Дискуссионным является вопрос о механизме роста таких осадков. Известно, что рост дендритов предполагает послойное осаждение лития на конце растущего кристалла. При том, что в большинстве случаев осадки не являются дендритами в строгом смысле, другие варианты также возможны. Нишикава и соавторы провели одни из первых наблюдений за осаждением лития при помощи *in situ* оптической микроскопии [68]. Изучение динамики роста позволило заметить, что при электроосаждении вискер раскачивается и поворачивается так, как будто его рост происходит на основании, где он прикрепляется к поверхности (Рисунок 6). Подобное поведение было предложено Ямаки на основе морфологии образовавшихся вискеров, которые имели небольшие частицы на конце (аналогичные частицы хорошо заметны, например, на рисунке 4, F). Позднее также были сделаны аналогичные наблюдения, которые позволили сказать, что как минимум в некоторых случаях действительно происходит «корневой» рост вискеров [69].

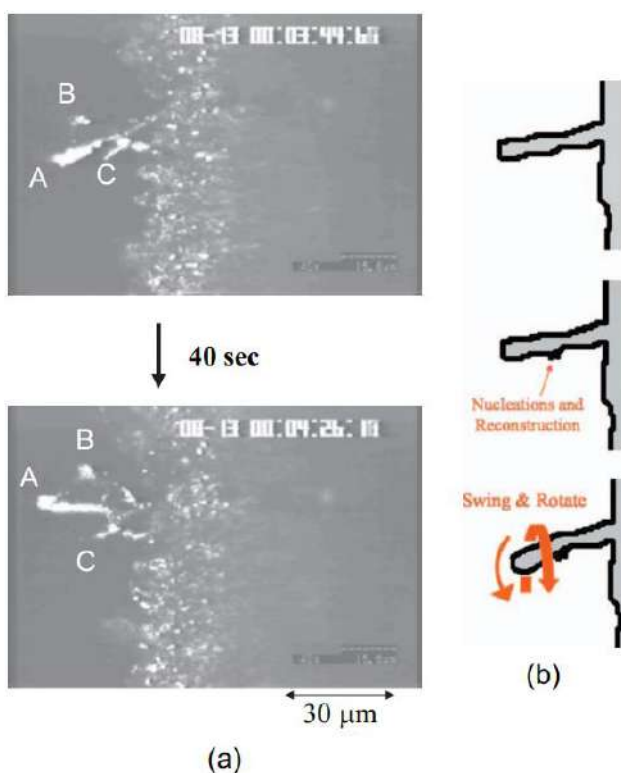


Рисунок 6. (а) Раскачивающееся движение литиевого вискера в 0,25M LiClO₄ в ПК. Точки обозначают одни и те же концы вискера. (б) схема движения вискера при росте.

Кажущийся корневой рост наблюдался при помощи *in situ* ПЭМ [70–72]. В таких экспериментах используется ячейка с окнами из нитрида кремния и тонким слоем жидкости, прозрачным для электронов. К результатам таких наблюдений следует подходить с

осторожностью, поскольку известно, что пучок электронов может существенно повреждать как SEI [71], так и литий. При этом, такие эксперименты дают изображение при наиболее высоком увеличении среди всех *in situ* методов, и позволяют детально отслеживать изменение морфологии. Один из этих экспериментов показал наличие комбинации корневого роста вискеро- и осадочного лития на поверхность, т.е. на боковую поверхность и конец растущего вискера, что приводит к его утолщению и формированию изотропных частиц (Рисунок 7) [72], что может свидетельствовать об одновременной реализации двух режимов осаждения.

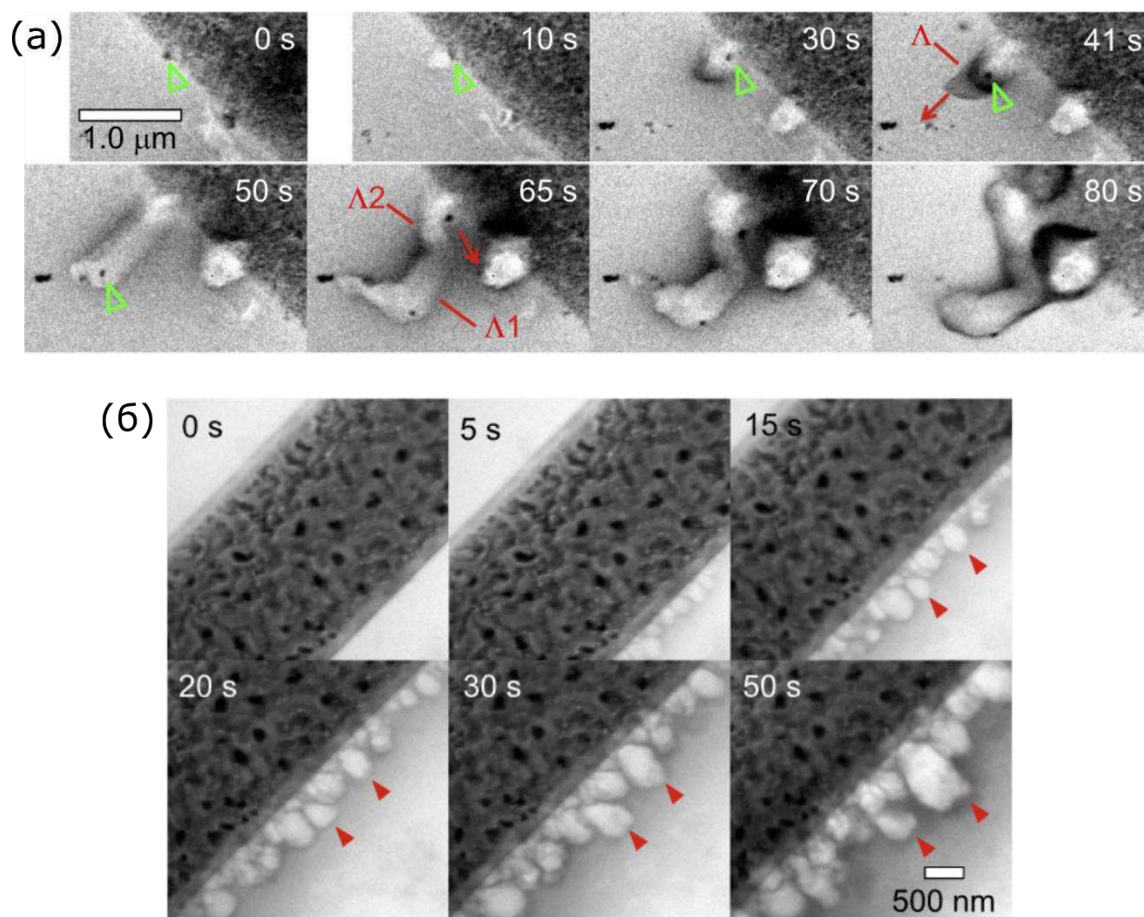


Рисунок 7. (а) Изображение растущего литиевого вискера при помощи *in situ* ПЭМ. Зеленая стрелка указывает на неизменяющуюся часть на конце вискера, Δ , $\Delta 1$ и $\Delta 2$ – длину соответствующих сегментов вискера. (б) рост изотропных частиц путем осаждения на боковую поверхность зародыша. [72].

Как было предложено в работах Ямаки, корневой рост связан с накоплением механического напряжения в электроде при осаждении лития, а рост вискеро-вызван пластическим «вытеканием» лития через трещины в SEI. Для исследования вопроса, формируются ли вискеры металлом из электрода или свежесосажденным литием, было проведено исследование осаждения при помощи *in situ* ЯМР с изотопными метками [73]. На фольгу из ^6Li был осажден литий из электролита с естественным содержанием изотопов (92% ^7Li). Дизайн эксперимента позволил разделить сигнал от металлического лития в зависимости от ориентации поверхности,

и таким образом определить, какой изотоп формирует вис커ры. Результаты показали, что вис커ры также имели естественный изотопный состав. Хотя этот эксперимент не позволил однозначно ответить, растет ли вискер с конца или у основания, он показал, что вис커ры формируются из свежесосажденного лития из электролита, а не из лития, составляющего электрод.

Говоря про рост вискеро́в от основания, важно отметить и ряд экспериментов, где рост литиевых вискеро́в наблюдался вне электролита. Например, в работе [74] при физическом вакуумном осаждении лития на подложку сформировались вис커ры, практически идентичные таким, которые выросли при электроосаждении в жидком электролите (Рисунок 8, (i)). Рост литиевых вискеро́в в вакууме наблюдался и в различных экспериментах при электроосаждении в твердотельных ячейках в камере РЭМ. В экспериментах использовалась ячейка с литиевым электродом, покрытым твердым электролитом, на котором лежал углеродный рабочий электрод. При осаждении лития на рабочий электрод наблюдался рост вискеро́в на стороне электрода, обращенной к вакууму (Рисунок 8, (ii)-(iv)) [75–77]. Рост вискеро́в также наблюдался и при восстановлении лития на поверхности твердого электролита электронным пучком [78]. В другом аналогичном эксперименте была показана существенная зависимость морфологии частиц на поверхности электрода от давления остаточных паров в камере микроскопа (Рисунок 8, (iv))[79]. При изменении давления паров от 10^{-7} до 10^{-5} Па морфология менялась от изотропных частиц к нитевидным кристаллам и снова к изотропным частицам. Изменение морфологии связано со скоростью пассивации поверхности лития, что также подчеркивает важную роль SEI в этом процессе в случае жидких электролитов.

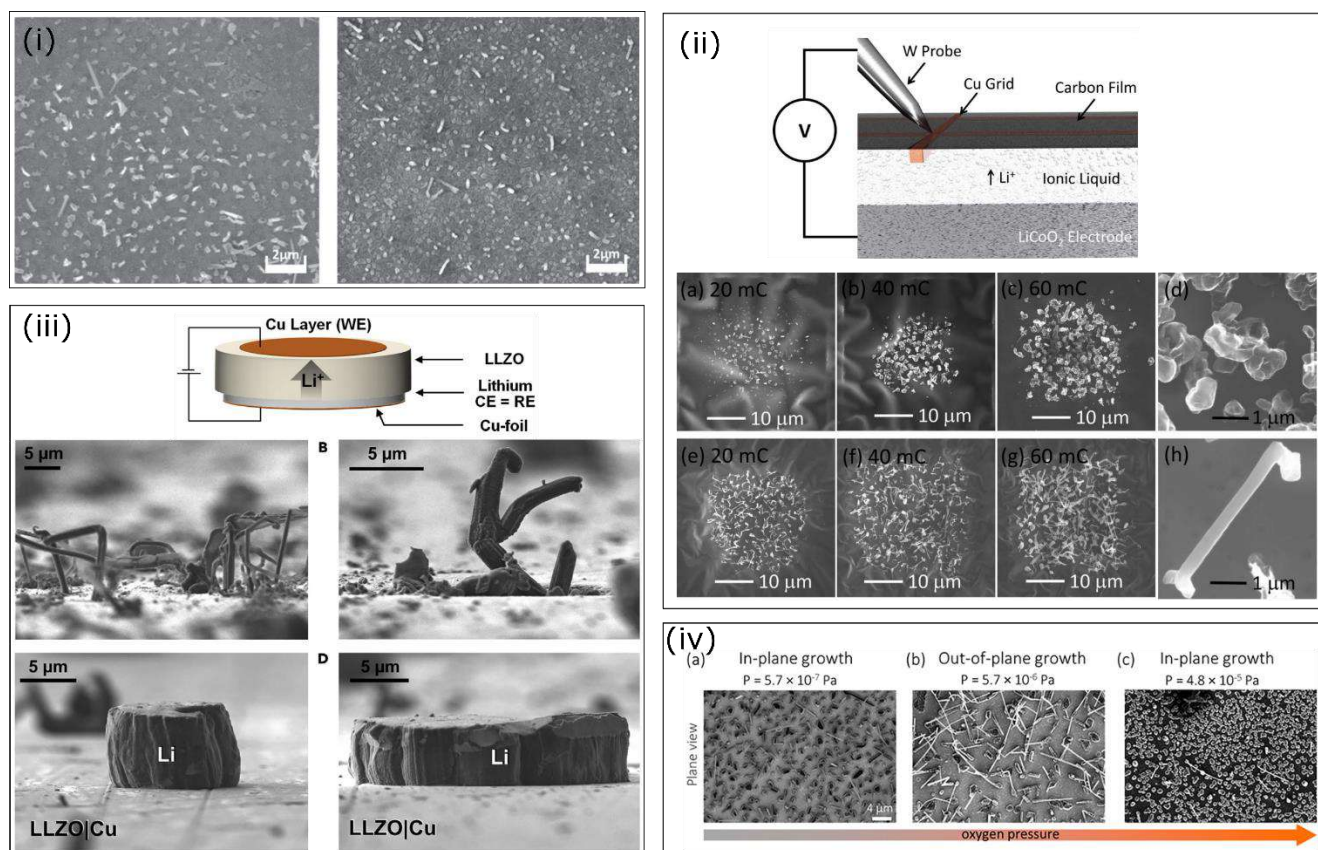


Рисунок 8. Рост литиевых вискеров в вакууме. (i) вискеры, образовавшиеся в результате (a) электроосаждения и (б) после физического вакуумного напыления лития [74]. (ii) рост литиевых вискеров на поверхности углеродной пленки в камере электронного микроскопа: схема электрохимической ячейки и РЭМ изображения литиевых игл на поверхности [75]. (iii) рост литиевых вискеров на медном электроде при электроосаждении в камере РЭМ [78]. (iv) зависимость морфологии лития от давления паров в камере РЭМ при осаждении на углеродный электрод: (a) планарное осаждение, $P = 5,7 \cdot 10^{-7}$ Па. (b) рост вискеров, $P = 5,7 \cdot 10^{-6}$ Па. (c) образование изотропных частиц, $P = 4,8 \cdot 10^{-5}$ Па. [79]

В другой серии экспериментов литий осаждался внутри камеры ПЭМ на конце кантилевера атомно-силового микроскопа, который выступал в роли рабочего электрода (Рисунок 9, а) [80,81]. Кантилевер с напыленным на него слоем металла был подведен к металлическому литию. Оказалось, что естественная оксидная пленка в таком случае может играть роль твердого электролита. При пропускании тока ионы лития диффундировали через слой оксида и восстанавливались на конце иглы кантилевера. Это позволило наблюдать рост единичного зерна лития при высоком разрешении. При осаждении на игле сначала появлялся зародыш, из которого впоследствии в сторону противоэлектрода вырастал вискер. Рост вискера также напоминал корневой, однако в некоторых экспериментах наблюдалось и осаждение на боковой поверхности вискера (Рисунок 9, б). Другой режим осаждения был описан Штайгером и соавторами на основе наблюдения роста вискеров при помощи *in situ* оптической микроскопии.

Авторы отметили, что наблюдается удлинение не только основания вискера, но и его средних частей между изломами, что авторы связывают с осаждением лития на узлах в середине [82].

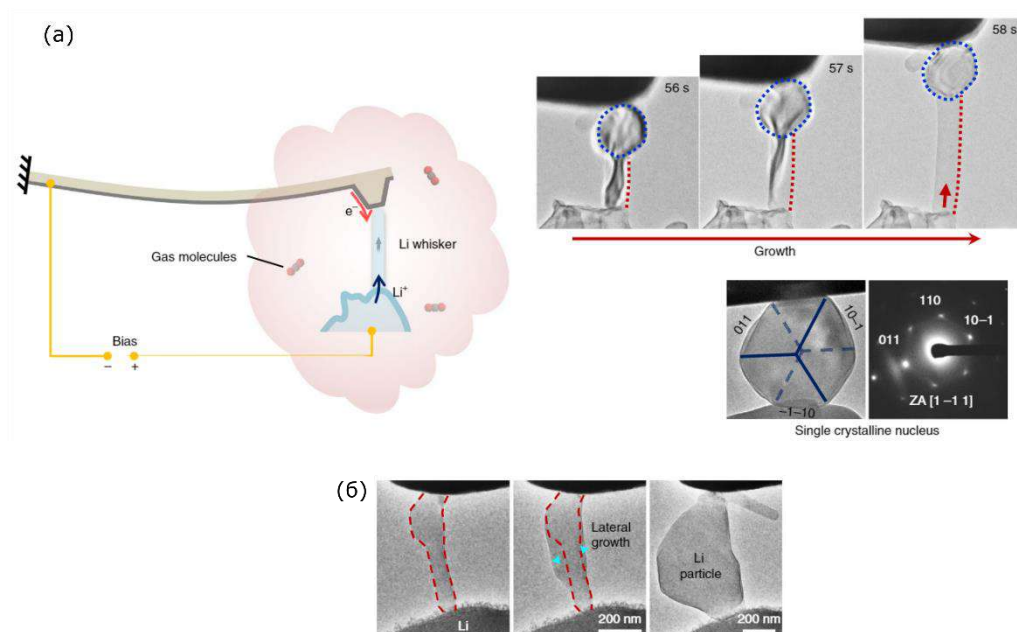


Рисунок 9. рост литиевого вискера в камере ПЭМ на игле кантилевера. (а) Схема эксперимента и раскадровка роста литиевого вискера и электронная дифрактограмма частицы лития. (б) Последовательные изображения ПЭМ, показывающие осаждения лития на боковой поверхности вискера [80].

Описанные выше результаты показывают, что литий может осаждаться не только в большом разнообразии форм, а атомы лития встраиваться в различных частях растущего кристалла (в основаниях вискеро́в, на боковые поверхности). Режимы роста могут сменяться при различных плотностях тока, пропущенном заряде или составе электролита. Баи и соавторы предложили использовать емкость Санда (по аналогии с временем Санда) как критерий переключения режима осаждения лития с вискеро́в к дендритам [67,83,84]. Величина этой емкости связана с плотностью тока, составом электролита и другими условиями. После протекания этой емкости приэлектродный слой становится обеднен ионами лития, и рост переключается на осаждение лития на поверхности, что приводит к росту дендритов. Надо отметить, что дендритный рост чаще наблюдается в полимерных электролитах на высокой плотности тока, что связано с их низкой проводимостью. В жидких электролитах дендритный рост наблюдается при плотности тока $\approx 50 \text{ mA/cm}^2$ [83], что существенно превышает практические нужды (Рисунок 2). Таким образом, можно заключить, что разные режимы осаждения могут сосуществовать и конкурировать, а их соотношение будет определять морфологию осадка лития.

1.3.2. Механизмы развития морфологической неустойчивости

Как говорилось выше, можно выделить две принципиально различные формы роста кристаллов лития: вис커сы и дендриты, которые формируются в результате действия двух принципиально разных механизмов. Механизм роста дендритов хорошо изучен на примере других металлов, и предсказания, сделанные на его основе, хорошо согласуются с наблюдаемыми результатами, а рост именно литиевых дендритов не должен наблюдаться в условиях реальных аккумуляторов. В то же время рост нитевидных кристаллов является насущной проблемой, а их формирование изучено гораздо меньше, предложенные механизмы часто противоречат друг другу или наблюдаемым фактам. Рост вискероидов при электроосаждении распространен гораздо меньше, подобные структуры наблюдаются в основном при для щелочных металлов. Здесь мы рассмотрим основные механизмы формирования литиевых вискероидов, предложенные в литературе.

Основываясь на своих наблюдениях длинных вискероидов с частицами на концах, Ямаки и соавторы предложили механизм их роста [47]. В соответствии с этим механизмом, при осаждении лития под SEI накапливается механическое напряжение из-за неоднородности этого процесса. В итоге SEI трескается, и литиевые вискероиды выдавливаются через образовавшиеся трещины, что приводит к их раскачиванию и поворотам. В рамках этой модели литий рассматривается как ньютоновская жидкость, что является достаточно грубым допущением, за которое эта модель позже была подвергнута критике [59], и долгое время оставалась вне поля зрения основного потока работ по металлическому литию.

Ямаки и соавторы отмечали, что рост литиевых вискероидов напоминает рост нитевидных кристаллов металлического олова. Последний процесс является еще одним примером разрушения материалов в результате роста вискероидов [85]: такие вискероиды растут на оловянных покрытиях на медных контактах [86], либо при термическом циклировании оловянных покрытий [87]. Хотя эта проблема также известна достаточно давно, механизм роста нитевидных кристаллов был достоверно установлен лишь в середине 2000-х годов [88,89]. Когда олово нанесено на медную подложку, медь постепенно диффундирует в пленку и образует интерметаллид Cu_6Sn_5 . Из-за внедрения меди в слой олова в нем возникает механическое сжимающее напряжение. Аналогичным образом, сжимающее напряжение возникает при термическом циклировании пленки олова из-за разности коэффициента термического расширения с подложкой. Это механическое напряжение приводит к транспорту атомов к приповерхностным наклонным границам зерен, что приводит к тому, что эти зерна

«выдавливаются», формируя вис커сы. Размер зерен олова совпадает с типичным размером растущих вискеро́в [90], а описанную выше схему удалось наблюдать непосредственно на поперечных сечениях пленки олова, выполненных фокусированным ионным пучком (Рисунок 10).

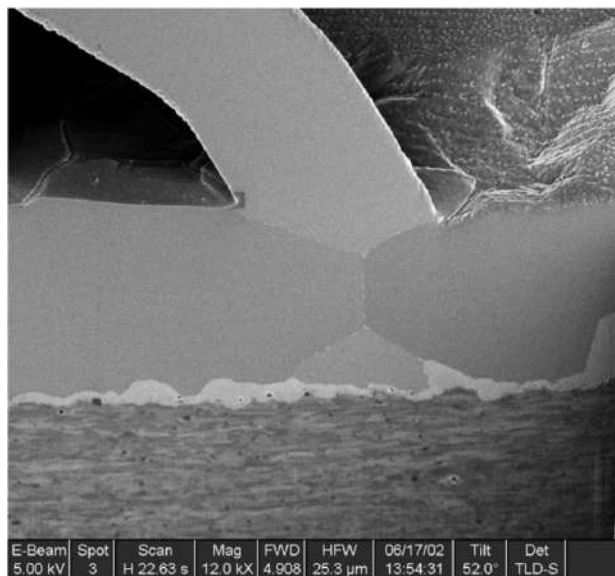


Рисунок 10. Сечение основания растущего оловянного вискера, выполненное ФИП [88].

На рисунке приведено изображение типичного сечения основания вискера олова. Кристаллографический контраст электронного микроскопа позволяет четко наблюдать зеренную структуру: видны наклонные границы лежащего на поверхности зерна. Также четко виден слой интерметаллида (белый слой внизу), формирование которого создало механическое напряжение.

Помимо тенденции к росту вискеро́в, литий и олово имеют много других общих свойств. Это наличие пассивирующей пленки на поверхности (оксид у олова и SEI у лития), относительно низкая энергия решетки у двух металлов (что проявляется в мягкости и низкой температуре плавления – 181 °С и 232 °С у лития и олова, соответственно). Недавно теория роста оловянных вискеро́в была перенесена и на случай лития [91] (Рисунок 10). Авторы работы обнаружили, что при осаждении лития на подложку возникает существенное латеральное механическое напряжение; если это напряжение будет снято в результате деформации подложки, то рост вискеро́в не будет наблюдаться. Существование механических напряжений в металлических слоях, полученных электроосаждением – достаточно распространенное явление [92,93]. В случае лития это напряжение становится причиной роста вискеро́в, что, вероятно, связано с высокой подвижностью атомов в металлическом литии.

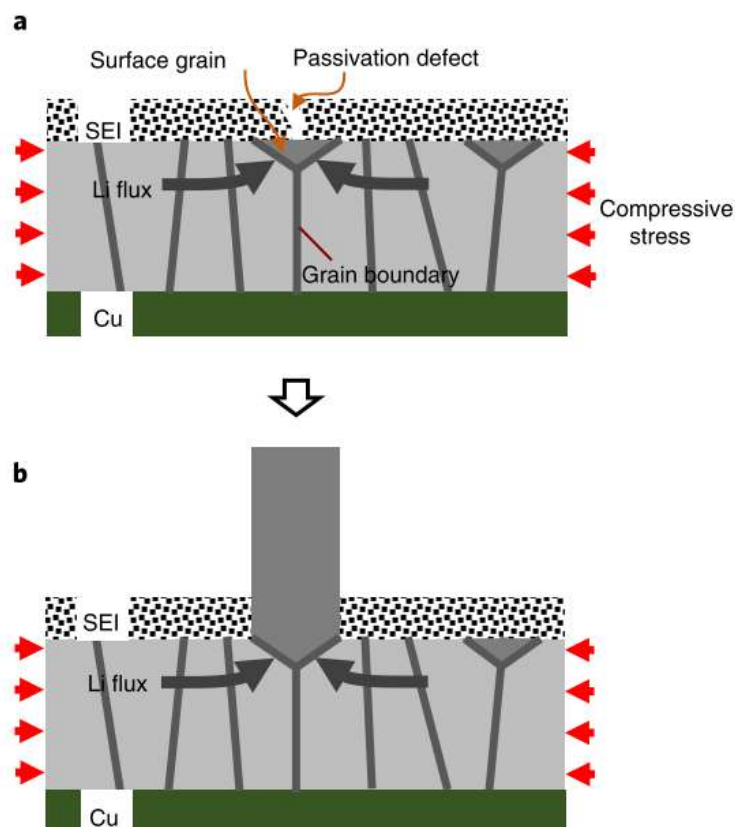


Рисунок 11. Схема формирования литиевых вискеро в результате накопления механического напряжения и транспорта лития к основанию зерна [91].

Концептуально предложенная схема воспроизводит схему роста оловянных вискеро. Осаждение лития под SEI, который является более жестким, чем металлический литий, создает в слое металла сжимающее напряжение. Оценки величины этого напряжения указывают, что оно может достигать ~ 100 Мпа. Накопленное напряжение приводит к транспорту атомов лития к наклонным границам поверхностных зерен, либо к местам с дефектами или неоднородностью SEI. Равномерному осаждению на поверхности мешает именно наличие SEI. Благодаря росту вискера, неограниченному сверху, напряжение снимается за счет дальнейшего транспорта атомов к основанию.

Другой механизм был предложен Штайгером и соавторами на основе их наблюдения роста вискеро между изломами [60,74,82]. Также авторы, как и другие группы, отмечали, что на концах вискеро находятся частицы, отличающиеся по форме сечения от остального вискера. Согласно предложенному механизму, эти частицы или изломы вискеро могут иметь другой химический состав (например, это могут быть включения в SEI), так что они облегчают осаждение лития. Таким образом, рост вискеро объясняется механизмом, аналогичным механизму «пар-жидкость-кристалл», по которому растут, например, вискеро кремния [94]. В дальнейших исследованиях было предложено, что точками предпочтительного осаждения являются не

включения соединений лития, а дефекты в самом металле, такие как границы зерен или дислокации [95].

Методом рентгеновской микротомографии было обнаружено, что перед ростом литиевого вискера под поверхностью металла наблюдается наличие неких структур, дающих контраст на томограмме [96]. Эти наблюдения могут подтверждать влияние различных неоднородностей химического состава на формирование литиевых вискеро́в, как это было описано выше. Также в ряде работ предлагается механизм роста вискеро́в из-за неоднородности SEI. Орбахом и соавторами было показано, что транспорт ионов через SEI – лимитирующая стадия электроосаждения лития, поэтому «вторичное» распределение тока (в пределах SEI) может играть ключевую роль в морфологической нестабильности [97]. Ранние модели предполагали основной причиной потери морфологической стабильности именно первоначальную неоднородность пассивирующей пленки, которая приводила к неоднородному осаждению, приводящему к растрескиванию пленки и усугублению неоднородности [98,99]. Такие механизмы не объясняли существенной анизотропии растущих вискеро́в и кажущийся рост от корня. Ряд более поздних механизмов предполагает существенное влияние SEI на микроструктуру осаждающегося лития. Так, было показано, что некоторые компоненты SEI могут быть не только ионными, но и электронными проводниками [100]. Из-за этого такие компоненты «вмешиваются» в растущий слой лития, нарушая его микроструктуру настолько, что осаждающийся слой лития становится аморфным [101]. Криоэлектронная ПЭМ также показала, что в то время, как изотропные частицы лития, образующиеся при электроосаждении, являются в основном аморфными, вискеро́в являются кристаллическими [102,103]. На основе этих наблюдений был предложен механизм роста вискеро́в, согласно которому в формирующемся аморфном слое возникают кристаллические зародыши, и аморфный литий постепенно кристаллизуется у его основания, достраивая этот зародыш.

Большинство описанных механизмов предполагают существенную роль транспорта атомов лития в самом электроде. Действительно, расчеты методом теории функционала плотности показывают, что скорость поверхностной диффузии лития может быть очень высокой, и литий перемещается практически без барьера [104], что наблюдается и в экспериментах [105]. Расчеты диффузии лития по интерфейсу $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}$ также показывают, что скорость диффузии на нем в 3 раза превышает скорость диффузии в оксиде. Высокая скорость диффузии по границе металл/оксид также наблюдалась и для других металлов [106]. Таким образом, высокая подвижность атомов в металле и еще более высокая диффузия по поверхности делают возможными реализацию описанных выше механизмов.

Из вышеописанного можно сделать вывод о том, что тенденция к формированию вискеров связана с фундаментальными свойствами лития. В реальных условиях он всегда будет проявлять склонность к их формированию. На наблюдаемую морфологию оказывает влияние соотношение между скоростью трех процессов: зародышеобразования, корневого роста вискеров и поверхностного осаждения лития. Описанные выше механизмы также не являются взаимоисключающими и действовать на разных масштабах. Морфология лития может иерархически определяться влиянием различных факторов, проявляющих себя на разных масштабах, что делает проблему комплексной и мультимасштабной.

1.4. Способы подавления морфологической нестабильности

Как уже упоминалось выше, огромное количество работ посвящено попыткам создать стабильно работающий литиевый анод. Из-за отсутствия согласия относительно механизма потери морфологической стабильности такие подходы часто носят эмпирический характер и не подразумевают какого-либо теоретически обоснованного механизма действия. Также, из вышеописанного можно сделать вывод о мультимасштабности проблемы морфологической нестабильности, поэтому многие описанные подходы будут успешно работать лишь при ограниченных условиях циклирования. Различные описанные в литературе подходы плохо поддаются классификации, поскольку подразумевают разные механизмы морфологической нестабильности; мы классифицировали их по разным компонентам аккумулятора, на которые направлены манипуляции: это электролит (жидкий или твердый), SEI и сам электрод, т.е. токосъемник.

1.4.1. Модификация электролита

В классическом электроосаждении металлов для получения гладких осадков используются различные блескообразователи и выравнивающие добавки [107]. Обычно механизм их действия направлен на специфическую адсорбцию на определенных кристаллографических гранях или на существенно выступающих частях электрода. Для лития подобные подходы затруднены тем, что, во-первых, большинство классических блескообразователей будут неустойчивы при потенциале осаждения лития, а во-вторых, при осаждении лития в принципе отсутствует контакт металла с жидким электролитом, поскольку между ними есть промежуточная фаза SEI. В литературе,

посвященной осаждению лития, встречаются предложения использовать аналогичные подходы, однако, с учетом вышесказанного, реальный эффект этих методик остается под вопросом.

Так, было предложено добавлять в раствор катионы цезия в очень малой концентрации [108]. Снижение концентрации позволило бы снизить равновесный потенциал восстановления цезия, сделав его ниже потенциала Li^+/Li . Катионы цезия, концентрируясь вблизи поверхности на зарождающихся вискерах, должны были бы электростатически отталкивать ионы лития, предотвращая его дальнейшее осаждение на концах вискеро́в или дендритов. Применение такого подхода позволило добиться однородного осаждения лития. Однако, дальнейшие исследования показали, что при этом литий осаждается не в виде гладкого слоя, а массивом плотноупакованных вертикальных столбиков [109], а аналогичного эффекта можно добиться и за счет добавления следовых количеств воды [110]. Таким образом, по-видимому, механизм воздействия заключается в воздействии на другие факторы. Аналогичный подход был реализован с использованием хлорида гексадецилтриметиламмония. При концентрации 1,2 ммоль добавки наблюдалось существенно более равномерное осаждение лития, которое объяснялось адсорбцией катиона, который электростатически отталкивает литий. Стабилизировать распределение электрического поля в ячейке также предлагалось путем добавления наночастиц, поверхность которых модифицирована ионной жидкостью [111]. Для аналогичных целей было предложено использовать, например, нанолиты нитрида бора, которые ложатся на формирующийся зародыш и блокируют дальнейшее осаждение лития на нем [112].

Существенная группа подходов подразумевает использование различных добавок в электролит, которые стабилизируют или модифицируют SEI. Так, различные добавки, такие как фторэтиленкарбонат [113], винилкарбонат [114] и даже HF [115,116] создают самостабилизирующийся защитный слой на поверхности лития, что приводит к более равномерному осаждению. Такие подходы предполагают, что неоднородность или растрескивание SEI являются триггером для роста дендритов или вискеро́в, и создание равномерного и стабильного SEI непосредственно в ячейке должно способствовать планарному осаждению.

В другой группе подходов предлагается использование добавок, которые тем или иным образом облегчают зародышеобразование лития на подложке, что приводит к осаждению в целом равномерного слоя. Так, предлагается использовать гексафторацетилацетон, который образует комплексы с литием. За счет этого при осаждении лития растет перенапряжение, поскольку окисленная форма в электролите связана сильнее. Такой рост перенапряжения

позволяет преодолеть барьер зародышеобразования, и зародыши образуются равномерно по всей поверхности электрода [117].

Отдельным направлением в модификации электролита можно назвать использование твердых электролитов. Так, ранее было показано, что приложение давления к электроду подавляет рост вискеро́в. Для достижения такого эффекта с использованием твердых электролитов необходимо использовать электролит с модулем сдвига, существенно превышающим модуль сдвига металлического лития [118]. Большинство керамических твердых электролитов уже выполняют это условие. Наиболее распространенный ион-проводящий полимер полиэтиленоксид обладает весьма невысоким модулем сдвига, поэтому для подавления роста вискеро́в предлагается использовать механически прочные блок-сополимеры [119,120] или полимер-керамические композиты [121]. Подобный подход возможен и с использованием жидких электролитов: по-видимому, вискеро́ы (в отличие от дендритов) имеют определенный минимальный диаметр ~ 100 нм, поэтому нанопористые сепараторы будут практически непроницаемы для литиевых вискеро́в, эффективно предотвращая возможность короткого замыкания [83,122].

1.4.2. Дизайн SEI

Данный подход направлен на создание стабильного, равномерного и высокопроводящего искусственного слоя SEI на поверхности электрода. Часть подобных подходов, где состав SEI меняется *in situ* за счет добавок в электролит, была описана выше. Также, существует ряд подходов, в которых предполагается создание стабильного SEI на литии еще до сборки ячейки. Например, предлагается наносить на поверхность лития слой твердого электролита; он будет не только обеспечивать равномерный транспорт лития и гарантировать устойчивость интерфейса, но и механически подавлять рост вискеро́в аналогично использованию объемных мембран твердого электролита. Один из наиболее популярных твердых электролитов, применяемых для этих целей – LIPON, который может быть нанесен методом физического осаждения в вакууме [123,124]. Также в качестве таких покрытий предлагается использование различных полимерных слоев, например создания «эластичного» покрытия из силоксанов [125,126].

Некоторые подходы к модификации поверхности лития направлены на изменение процесса зародышеобразования или ускорение транспорта по поверхности. Например, создание тонкого слоя сплава лития с индием на поверхности существенно ускоряет поверхностную диффузию, приводя к равномерному перераспределению лития [127]. Аналогичным образом предлагалось использовать листы графена, нанесенного на сепаратор [128]. Также было описано нанесение на

поверхность магния путем его восстановления из раствора его соли. Магний образует сплав с литием на поверхности, что модифицирует его микроструктуру, облегчает вторичное зародышеобразование и приводит к равномерному осаждению лития [129].

Большое количество других подходов подробно рассмотрено в различных обзорах [130–132]. Одним из существенных недостатков таких подходов является то, что после потери морфологической стабильности такие слои, как правило, перестают оказывать влияние на морфологию. Хотя во многих работах предлагается создание самозалечивающихся слоев [133], циклические характеристики таких электродов все еще недостаточны для их использования в реальных устройствах.

1.4.3. Дизайн электрода

Одно из достаточно новых направлений подавления морфологической нестабильности – модификация электрода, т.е. поверхности токосъемника. Одно из решений было предложено на основе предположения о роли механического напряжения в формировании вискерообразования. Для снятия напряжения предлагалось использовать в качестве токосъемника тонкий слой меди, нанесенный на мягкую подложку из полидиметилсилоксана [91]. При осаждении лития на электроде образуются складки, за счет чего снимается механическое напряжение, и литий начинает осаждаться равномерно.

Поскольку плотность тока может также играть существенную роль в формировании той или иной морфологии литиевых осадков, большое количество работ описывает использование пористых электродов для равномерного осаждения лития [134–138]. Таким образом понижается локальная плотность тока, и литий осаждается относительно гладко. Дополнением к этому методу стало предложение использовать «литофильные» материалы для электрода, либо наносить различные частицы, облегчающие зародышеобразование. В качестве таких материалов предлагается использовать допированные углеродные материалы или наночастицы других металлов [139–142]. Большая площадь поверхности также важна для таких материалов, поскольку литофильная поверхность помогает гладкому осаждению лишь тонкого слоя лития.

Основываясь на идее о том, что литиевые вискеры должны иметь минимальный диаметр для существенного анизотропного роста, было предложено использовать непроводящие нанопористые электроды. При использовании электродов на основе литий-проводящей керамики [143] или оксида меди (II) [144] наблюдалось гладкое осаждение лития, который постепенно заполняет поры подобно жидкости. Такое поведение связано с увеличением пластичности материала при переходе к наномасштабам: вопреки закону Холла-Петча, у

материалов с низкой температурой плавления теоретическая прочность существенно снижается при уменьшении размера частиц [145]. При приближении к температуре Таммана ($\approx 2/3 T_{пл}$, для лития $\approx 30^\circ\text{C}$) наблюдается смена доминирующего механизма пластичности: вместо дислокационного, являющегося основным при низкой температуре, начинает преобладать диффузионный, который связан с поверхностной диффузией и усиливается по мере уменьшения размера [146].

1.4.4. Прочее

К прочим подходам к равномерному осаждению лития можно отнести подходы, использующие особые протоколы пропускания тока, например заряд небольшими импульсами [147,148]. Такие подходы предполагают, что в пределах импульса не возникает устойчивый градиент концентрации, а зародышеобразование происходит одновременно и равномерно, что приводит к более гладкой морфологии. Также было показано, что обеспечение конвекции в ячейке также может привести к более равномерному осаждению [149], поэтому предлагается использовать конвекционные ячейки для стабильной работы литиевого электрода [150].

К сожалению, большинство таких подходов плохо совместимы с реальными условиями эксплуатации аккумуляторов. Также, они демонстрируют удовлетворительные результаты лишь в лабораторных условиях, что говорит об ограниченности их реального воздействия на морфологию лития. То же можно сказать о большинстве вышеописанных методов: несмотря на оптимистичные заявления в публикациях, металлический литиевый анод так и не достиг устойчивости, которая сделала бы возможным его использование в коммерческих устройствах.

1.5. Заключение

Проблема морфологической нестабильности лития – один из основных барьеров на пути к созданию более высокочемических литий-металлических аккумуляторов. Об этой проблеме было известно достаточно давно как о проблеме роста «дендритов», однако многолетнее ее изучение показало, что эта проблема гораздо более широкая. Как видно из обзора литературы, проблема морфологической нестабильности лития является комплексной и связана скорее с фундаментальными свойствами лития, а не с влиянием питающей среды.

Одним из ключевых таких свойств лития является его высокая реакционная способность. Согласно большинству рассмотренных механизмов потери морфологической стабильности

лития, именно пассивирующий слой, образующийся в ходе реакции лития с электролитом, играет ключевую роль в формировании вискеров. В свою очередь, процесс пассивации, на который расходуется и электролит, и активный литий – это один из факторов, который делает потерю морфологической стабильности серьезной проблемой.

Большие усилия сфокусированы на поиске способа решения этой проблемы, однако, как можно судить по отсутствию коммерческой реализации таких решений, они пока не увенчались успехом. Для осуществления более осмысленного поиска таких решений большое количество работ также посвящено и попыткам установить фундаментальный механизм потери морфологической стабильности планарных слоев. В последние годы в этом был достигнут определенный прогресс, в том числе и благодаря новейшим методам, таким как криоэлектронная микроскопия, рентгеновская томография и т.д. Хотя общего согласия насчет механизма нет, различные наблюдения подчеркивают важность основных факторов. Это наличие пассивирующей пленки на поверхности, микроструктура осаждающегося лития и массоперенос лития в твердой фазе в пределах электрода.

Отсутствие согласия относительно единого механизма также может быть связано с тем, что он может отсутствовать в принципе: многие предложенные механизмы могут сосуществовать, внося вклад в развитие морфологической нестабильности в разных соотношениях и на разных масштабах. Большое количество таких факторов приводит к появлению различных морфологических особенностей, которые наблюдаются на разных масштабах. Их взаимодействие в разных соотношениях привело к появлению целого «ботанического сада» описанных в литературе форм, в которых осаждается литий: мох, кусты, деревья, дендриты, иглы. Такое разнообразие вновь подчеркивает мультимасштабность явлений кристаллизации лития.

Таким образом, проблема поиска фундаментального механизма и способа подавления морфологической нестабильности по-прежнему остается актуальной.

Глава 2. Влияние процессов массопереноса в электролите на морфологию литиевых осадков

Традиционно ограничения массопереноса в электролите являются ключевой причиной роста дендритов при электрокристаллизации. В бинарном электролите массоперенос обусловлен двумя ключевыми факторами: диффузией, вызванной градиентом концентрации (или градиентом активности) и электромиграцией, вызванной градиентом электрического поля. При электроосаждении лития в стационарном состоянии проводимость обусловлена исключительно массопереносом лития, поэтому вклад суммарный ток можно описать вкладом диффузионного и миграционного тока:

$$I = I_m + I_d = E\sigma_{Li^+} - D_{Li^+}\nabla C_{Li^+}F \quad (1)$$

где I_m I_d – диффузионный и миграционный ток, соответственно, σ – парциальная проводимость, D – коэффициент диффузии, C – концентрация, F – постоянная Фарадея. Как диффузия, так и электромиграция могут быть существенно неоднородными и приводить к прогрессирующему развитию любых неоднородностей на поверхности электрода.

При добавлении фонового электролита миграционные токи существенно снижаются за счет экранирования электрического поля неэлектроактивными ионами, которые перераспределяются в растворе, и в стационарном состоянии подавляют миграционный ток. Так, подобный подход был предложен в работе [151], где в качестве фонового электролита предлагалось использовать разбавленный раствор соли цезия. В случае осаждения металлического лития данный подход затруднен одним из самых низких потенциалов восстановления лития $-3,05$ В отн. H_2/H^+ [17]. При таком потенциале большинство катионов тоже будет восстанавливаться, поэтому не будут являться инертными. В описанной выше работе низкая концентрация катионов цезия использовалась для снижения его равновесного окислительно-восстановительного потенциала в соответствии с уравнением Нернста. Однако, в реальности для подавления миграционного тока концентрация фонового электролита должна существенно превышать концентрацию электроактивного катиона: для тринарного электролита, содержащего электроактивные катионы лития, неэлектроактивные катионы K^+ и анионы A^- в стационарном состоянии при установившемся нернстовском слое парциальные токи будут выражаться уравнениями:

$$I_{Li^+} = I = I_m + I_d = E\sigma_{Li^+} - D_{Li^+}\nabla C_{Li^+}F$$

$$\begin{aligned}
 I_{K^+} &= 0 = E\sigma_{K^+} - D_{K^+}\nabla C_{K^+}F \\
 I_{A^-} &= 0 = E\sigma_{A^-} + D_{A^-}\nabla C_{A^-}F
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

где I – суммарный ток, протекающий через электроды, I_{Li^+} , I_{K^+} , I_{A^-} – парциальные токи соответствующих ионов, σ_i – парциальные проводимости, D_i – коэффициенты диффузии, ∇C_i – градиенты концентрации. С учетом уравнения электронейтральности и соотношения Эйнштейна, для разбавленных растворов получаем (вывод в приложении 1):

$$\begin{aligned}
 \frac{I_m}{I_d} &= \frac{1-r}{1+r} \\
 I &= I_m + I_d = I_d \frac{2}{1+r}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

где $r = \frac{C_{K^+}}{C_{K^+} + C_{Li^+}}$. Действительно, при условии $C_{K^+} \gg C_{Li^+}$ миграционный ток ионов лития будет стремиться к нулю, однако при малой концентрации практически никакого влияния на величину миграционных токов не будет. Дальнейшие эксперименты по осаждению лития в присутствии катионов цезия также показали, что его влияние, по-видимому, заключалось в других факторах [110].

В данной главе для выявления роли процессов массопереноса в электролите на электроосаждение лития применялся аналогичный подход, но в качестве неэлектроактивных катионов были выбраны катионы тетрабутиламмония (ТБА) и тетраэтиламмония (ТЭА).

2.1. Реактивы, материалы и экспериментальные методики

Для приготовления электролитов использовался пропиленкарбонат (ПК) (Sigma Aldrich) и соли $LiClO_4$, перхлорат тетрабутиламмония (ТБАП), перхлорат тетраэтиламмония (ТЭАП) (Sigma Aldrich). Предварительно растворитель был высушен над молекулярными ситами, а перхлораты были использованы в исходном виде. Влажность электролитов была проверена при помощи титратора по Карлу-Фишеру, и составляла не более 10 ppm для всех использованных электролитов.

Все ячейки для электрохимических измерений были собраны в аргоновом перчаточном боксе с остаточным содержанием паров воды не более 5 ppm и паров кислорода не более 50 ppm. Циклирование ячеек осуществлялось с использованием гальванопотенциостата Biologic SAS SP-300.

Циклические вольтамперограммы растворов были измерены в трехэлектродных ячейках с рабочим никелевым дисковым электродом для растворов солей и платиновым микроэлектродом для чистого растворителя. Поскольку платиновый микроэлектрод обладает малой площадью, сила тока, протекающего в такой ячейке, будет очень низкой, и проводимости растворителя за счет примесей будет достаточно для обеспечения такого тока. Таким образом, использование платинового микроэлектрода позволяет проводить измерения в чистом растворителе, без внесения дополнительных электролитов [152]. В качестве противоэлектрода была использована литиевая фольга, в качестве электрода сравнения была использована серебряная проволока, погруженная в раствор 0,1М ТБАП, 0,01М AgNO_3 в ацетонитриле. Пространство электрода сравнения было отделено от основного объема ячейки пористым стеклом Vycor (Corning Glass). Потенциал электрода сравнения был откалиброван относительно пары ферроцений/ферроцен методом циклической вольтамперометрии в растворе 0,02М ферроцена, 0,5М LiClO_4 в пропиленкарбонате. Потенциал полуволны составил 0,35 В относительно серебряного электрода сравнения. Равновесный потенциал лития был пересчитан с учетом табличных значений потенциала ферроцена и лития. Циклическая вольтамперометрия выполнялась при скорости развертки 50 мВ/с.

Транзиенты тока были измерены в потенциостатическом режиме. Измерения проводились в трехэлектродных ячейках, где в качестве противоэлектрода был использован металлический литий, в качестве электрода сравнения – серебряный электрод, описанный выше, а в качестве рабочего электрода – литиевый или никелевый дисковый электроды. Для приготовления литиевого дискового электрода металлический литий впрессовывали в трубочку из полиэфирэфиркетона, а затем срезался скальпелем. Таким образом, в экспериментах была чистая поверхность лития с плоской геометрией. Электроды размещались на расстоянии ~5-10 мм друг от друга в ячейке; объем электролита в ячейке составлял около 2 мл. В одном из экспериментов было включено перемешивание электролита при помощи магнитного якорька. Транзиенты тока регистрировали при перенапряжении -200 мВ отн. Li^+/Li ; при таком перенапряжении, в соответствии с уравнением Нернста, концентрация лития вблизи электрода будет близка к нулю. Из транзиентов тока была определена величина стационарного тока. Как правило, значение тока переставало меняться приблизительно через 100 секунд и сохраняло постоянное значение в течение ~100 секунд после, поэтому определение стационарного значения не составляло труда. В некоторых случаях наблюдался дальнейший рост модуля тока, связанный с осаждением лития и ростом площади поверхности электрода; в таких случаях за

значение стационарного тока было взято минимальное по модулю значение. Далее везде указывается значение модуля стационарного тока.

Измерение проводимости было выполнено при помощи двух платиновых стержней длиной 5 мм, вплавленных в стекло на расстоянии 4 мм. Измерения проводились при температуре 25 °С. Температура поддерживалась при помощи термостатирующей рубашки ячейки. Платиновые электроды помещались в исследуемый раствор, выдерживались в течение 10 минут для достижения температурного равновесия, и затем измерялся спектр импеданса, и сопротивление электролита определялось по высокочастотной отсечке на действительной оси в координатах Найквиста. Кондуктометр был откалиброван с использованием 0,01 М раствора KCl в воде, сопротивление которого считалось равным 1413 мкСм/см.

Для наблюдения за морфологией лития *in situ* при помощи оптического микроскопа была использована двухэлектродная ячейка с прозрачными окнами. Схема ячейки приведена на рисунке 12.

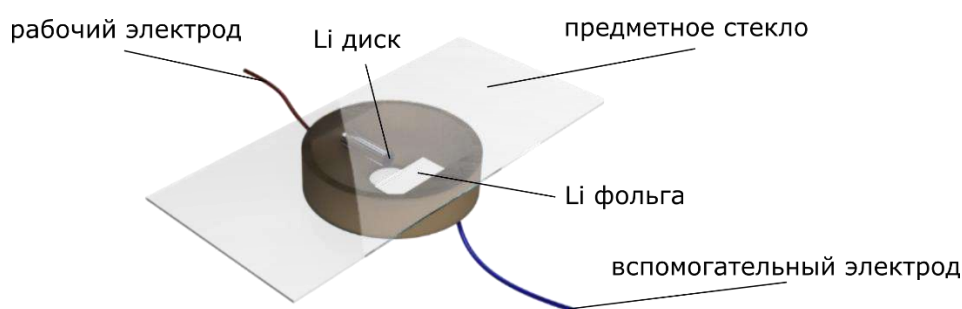


Рисунок 12. Схема ячейки для *in situ* оптической микроскопии.

В качестве рабочего электрода в ячейке был использован стеклянный капилляр с внутренним диаметром 1 мм. В капилляр был впрессован металлический литий, который потом был срезан скальпелем аналогично литиевому дисковому электроду. В качестве противоэлектрода использовалась литиевая фольга. Далее, в ячейку заливали электролит и помещали под микроскоп. Съемка проводилась с использованием микроскопа Eclipse 600pol (Nikon) в проходящем свете с интервалом 2 минуты между кадрами. При съемке оптическая ось микроскопа была параллельна плоскости электрода. Осаждение лития проводилось в гальваностатическом режиме в течение 1 часа при плотности тока 500 мкА/см².

Для оценки линейной скорости роста литиевых игл по микрофотографиям были взяты кадры с интервалом 240 секунд между ними. Поскольку плоскость электрода была немного наклонена относительно оптической оси, невозможно определить начальное положение основания растущих игл. Длина была измерена относительно видимой поверхности электрода, определенной с первого кадра, где не наблюдается игл. Далее, кадры были совмещены и

выровнены относительно других частей ячейки, и длина на последующих кадрах измерялась относительно этого положения. Поскольку оптический микроскоп обладает небольшой глубиной резкости, считалось, что четко видимые иглы находятся в одной плоскости, перпендикулярной оси микроскопа, и их длина определялась по размеру на микрофотографии без учета наклона относительно этой плоскости. За величину удаления иглы от плоскости электрода была взята длина проекции иглы на горизонтальную ось.

2.2. Результаты исследования процессов массопереноса в электролите

В качестве потенциальных неэлектроактивных катионов были выбраны тетрабутиламмоний $((C_4H_9)_4N^+)$ и тетраэтиламмоний $((C_2H_5)_4N^+)$, поскольку они обладают достаточно большим радиусом, чтобы не проникать через пассивирующий слой, а также содержат большую инертную оболочку из алкильных цепочек. На начальном этапе исследования их электроактивность была проверена методом циклической вольтамперометрии на никелевом электроде, а также на платиновом микроэлектроде. Результаты приведены на рисунке 13, а. Видно, что при наличии ионов лития в растворе (красная кривая) восстановительный процесс начинается при потенциале -3.4 В отн. Ag^+/Ag и на обратном ходе развертки заканчивается при ≈ -3.2 В, что хорошо согласуется с табличным значением окислительно-восстановительного потенциала лития. Более низкий потенциал начала осаждения лития при катодной развертке связан с перенапряжением зародышеобразования лития [153]. В электролитах, содержащих ТБА и ТЭА в отсутствие лития (синяя и голубая кривые) катодный процесс начинается при ≈ -3.4 В отн. Ag^+/Ag как на прямой, так и на обратной развертке. Вольтамперограмма, полученная для чистого пропиленкарбоната, совпадает с вольтамперограммами, измеренными в присутствии фоновых электролитов, что позволяет предположить, что наблюдаемый процесс связан с реакциями с участием растворителя. Примечательно, что на литиевом электроде разложение пропиленкарбоната приводит к пассивации электрода (подробнее будет рассмотрено в главе 3), которой не наблюдается в отсутствие катионов лития: на обратной развертке, как и на последующих циклах, сила тока не снижается, как это должно происходить при пассивации. Таким образом, предположительно, выбранные катионы можно считать неэлектроактивными при потенциале осаждения лития.

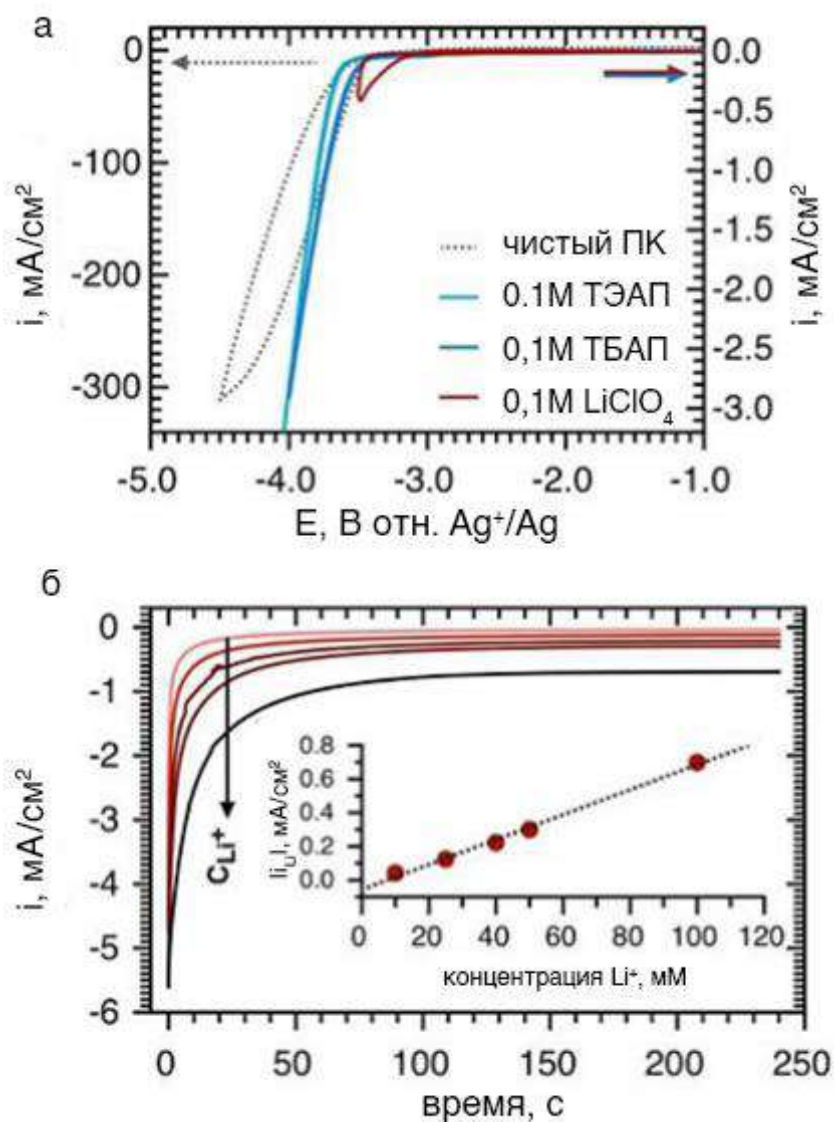


Рисунок 13. Циклические вольтамперограммы, снятые на никелевых дисковых электродах в 0,1 М растворе LiClO₄, ТБАП и ТЭАП в пропиленкарбонате (плотность тока на правой оси) и вольтамперограмма в чистом ПК, снятая на платиновом микроэлектроде (плотность тока на левой оси). (б) транзиенты тока, измеренные при -200 мВ отн. Li⁺/Li на литиевом электроде в растворе 1 М ТБАП и варьируемой концентрации LiClO₄. Стрелка отображает увеличение концентрации Li⁺. Вставка показывает зависимость стационарного тока, определенного из транзиентов, от концентрации лития.

Поскольку присутствие катионов лития оказывает существенное влияние на пассивацию электрода, электроактивность вышеописанных катионов была исследована в тернарных электролитах. Для того, чтобы разделить предполагаемый вклад разных компонентов концентрация лития варьировалась в диапазоне от 10 до 100 ммоль/л в присутствии 1 моль/л ТБА. Литий осаждали в потенциостатических условиях при перенапряжении -200 мВ относительно равновесного. Хроноамперограммы приведены на рисунке 13, б. В таких условиях концентрация лития в приэлектродной области близка к нулю, и формируется стационарный

диффузионный слой Нернста, а массоперенос обусловлен в основном диффузией; с учетом уравнения (2) и закона диффузии Фика плотность тока при этом определяется уравнением:

$$i = nFD \frac{c_0}{\delta} \quad (4)$$

где c_0 – концентрация в объеме, δ – толщина диффузионного слоя. Величина δ определяется температурой и вязкостью, и при небольшой вариации концентрации соли лития изменение его толщины будет незначительно, поэтому стационарный ток линейно зависит от концентрации в объеме. На рисунке 13, б приведены транзиенты тока осаждения лития. Зависимость стационарного тока от концентрации лития в растворе описывается линейной функцией, проходящей через ноль. Это свидетельствует о том, что в данных условиях, несмотря на наличие значительно большей концентрации ТБА, протекание электрического тока связано исключительно с ионами лития. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в данных условиях выбранные катионы выступают в роли неэлектроактивных.

Примечательно, что на то, будут ли катионы ТБА или ТЭА проявлять электроактивность, влияет наличие ионов лития в электролите. В результате разложения пропиленкарбоната пассивация анода происходит только в присутствии катионов лития. Возможно, именно пассивирующий слой SEI, который образуется только в присутствии катионов лития, блокирует доступ объемных катионов ТБА и ТЭА к поверхности электрода. Для подтверждения влияния пассивации на электроактивность ТБА мы измерили транзиенты тока в растворе ТБАП на литиевом и никелевом электродах, которые приведены на рисунке 14. На никелевом электроде наблюдается протекание тока, выходящего со временем на стационарное значение, в то время как на литиевом ток быстро снижается до нуля. Это происходит из-за пассивации литиевого электрода сразу после погружения в электролит. Протекание тока в начальный момент может быть связано с восстановлением катионов лития, попавших в раствор в результате окисления электрода. Остается до конца неясным, связан ли процесс, протекающий на никелевом электроде с катионами ТБА или ТЭА или с разложением пропиленкарбоната, однако можно достоверно утверждать, что в условиях осаждения лития на литиевый электрод ТБА и ТЭА действительно неэлектроактивны, и именно пассивирующий слой играет определяющую роль.

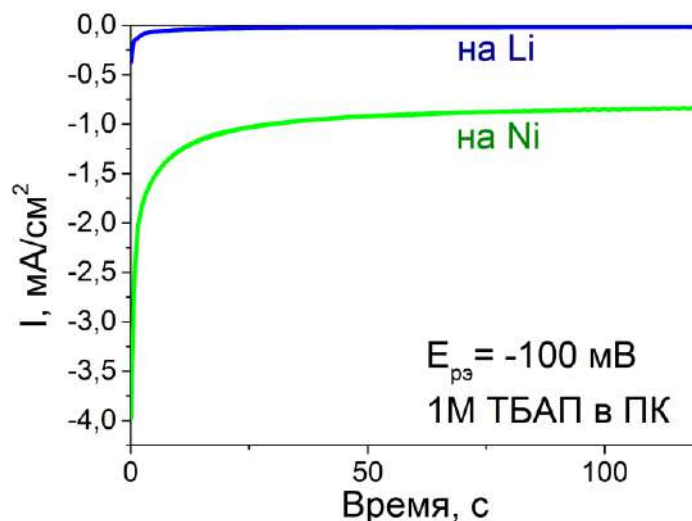


Рисунок 14. Транзиенты тока на литиевом и никелевом электроде.

Для проверки влияния фонового электролита на массоперенос в растворе были измерены транзиенты тока осаждения лития в потенциостатическом режиме при постоянной концентрации соли лития и изменении концентрации соли тетрабутиламмония или тетраэтиламмония. Полученные транзиенты тока приведены на рисунке 16. Видно, что добавление фонового электролита приводит к снижению стационарного тока, что дополнительно подтверждает его неэлектроактивность. При этом, величина силы тока в начальный момент, напротив, увеличивается, что связано с увеличением суммарной проводимости электролита, содержащего фоновый электролит. Соответствующие данные приводятся на рисунке 15.

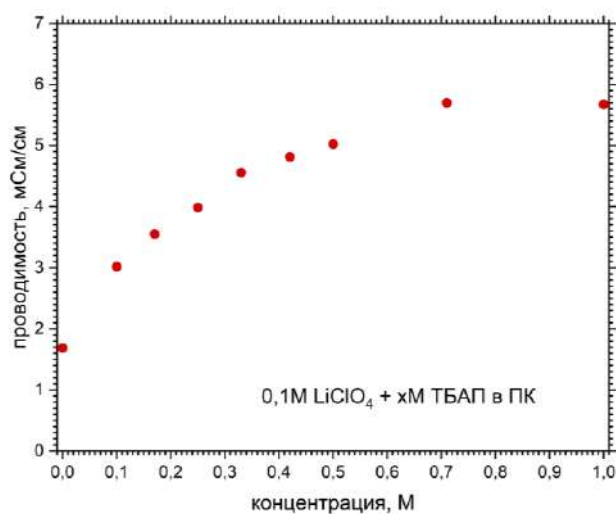


Рисунок 15. Проводимость раствора с $0,1 \text{ M LiClO}_4$ и варьируемой концентрацией ТБАП в ПК

Используя подход, предложенный Ньюманом [154], мы проанализировали зависимость стационарного тока IL от $r^{1/2}$ из уравнения (3), который характеризует долю неэлектроактивных катионов ко всем катионам в растворе. Так, случай $r = 0$ соответствует бинарному электролиту без фонового электролита, а $r = 1$ – когда концентрация фонового электролита бесконечно больше концентрации электроактивных катионов. Как было показано Ньюманом, предельный (стационарный) ток линейно зависит от $\sqrt{r}$, что хорошо согласуется с наблюдаемыми результатами (Рисунок 16, б). При большой концентрации фонового электролита неэлектроактивные ионы перераспределяются в электролите в электрическом поле до тех пор, пока создаваемое ими электрическое поле не скомпенсирует внешнее поле. Это схематически показано на рисунке 17. Таким образом, в соответствии с уравнением (3) при $r = 0$:

$$I_d = I_m$$

$$I = I_d + I_m = 2I_d$$

то есть массоперенос обусловлен и электромиграцией, и диффузией, которые вносят равный вклад в массоперенос, а при $r = 1$

$$I_m = 0$$

$$I = I_d$$

и массоперенос обеспечивается только диффузией. То есть, поскольку в идеальных растворах величина стационарного диффузионного тока не зависит от наличия и концентрации фонового электролита (отклонение от идеальных растворов будет рассмотрено ниже), стационарный ток при $r = 1$ будет в два раза ниже, чем без фонового электролита. Хотя такие условия невозможно создать в эксперименте, экстраполяция полученных результатов на $r = 1$ дает результат, хорошо согласующийся с теорией: без фонового электролита плотность тока i составила 1.79 мА/см^2 , а линейная экстраполяция на $r = 1$ дает значение плотности тока $i = 0.86 \text{ мА/см}^2$. Резкое падение тока при больших концентрациях ТБАП (Рисунок 16 а, $\sqrt{r} > 0.95$) связано с существенным ростом вязкости электролита из-за большой концентрации растворенной соли [155] (1М и 2М ТБАП).

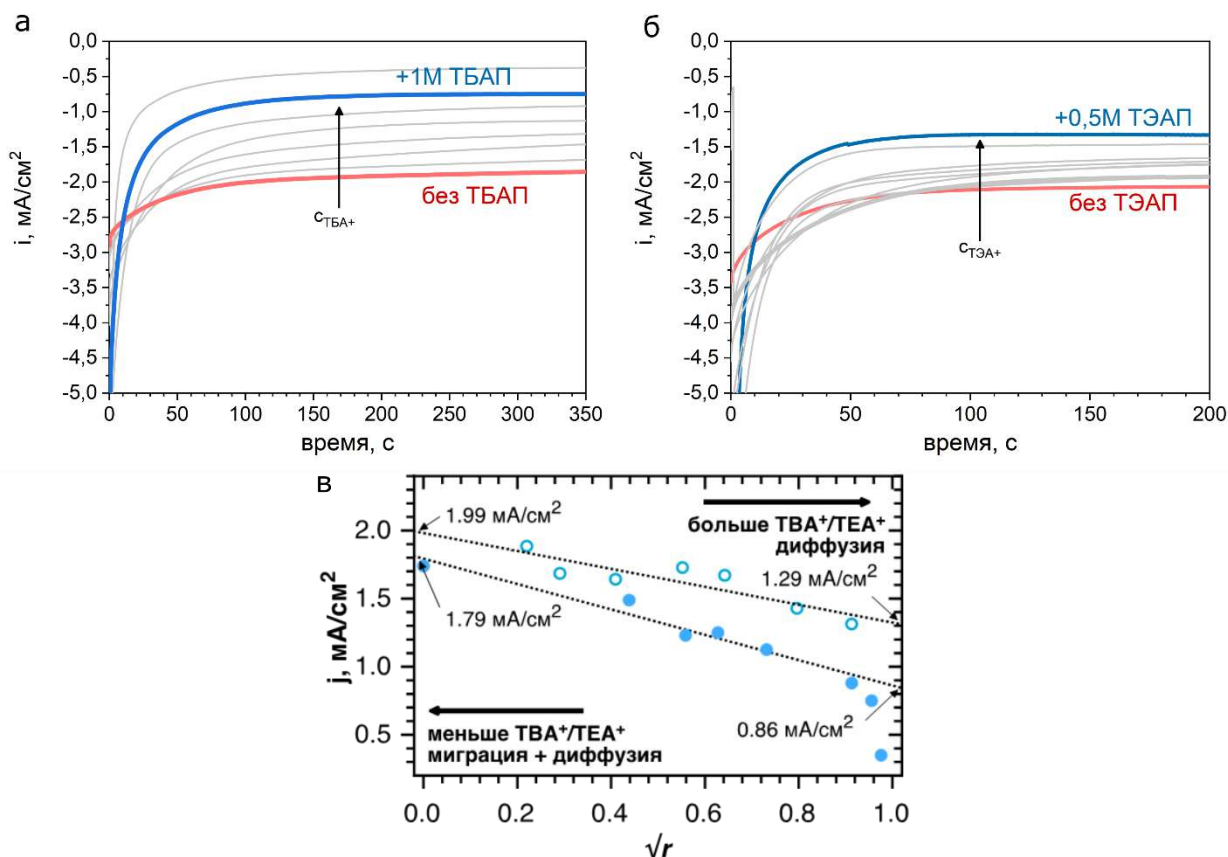


Рисунок 16. (а) Транзиенты тока, измеренные при -200 мВ отн. Li^+/Li на литиевом дисковом электроде в растворе 0,1 М LiClO_4 и варьируемой концентрации ТБАП (от 0 до 2 М) в ПК. (б) аналогичные транзиенты при добавлении ТЭАП (в) Зависимость стационарной плотности тока, определенной из транзиентов, от $\sqrt{r}$, где r отображает мольную долю катионов ТБА среди всех катионов в растворе. Закрашенные круги отображают данные для ТБА, незакрашенные – ТЭА. Пунктирные линии представляют линейную аппроксимацию.

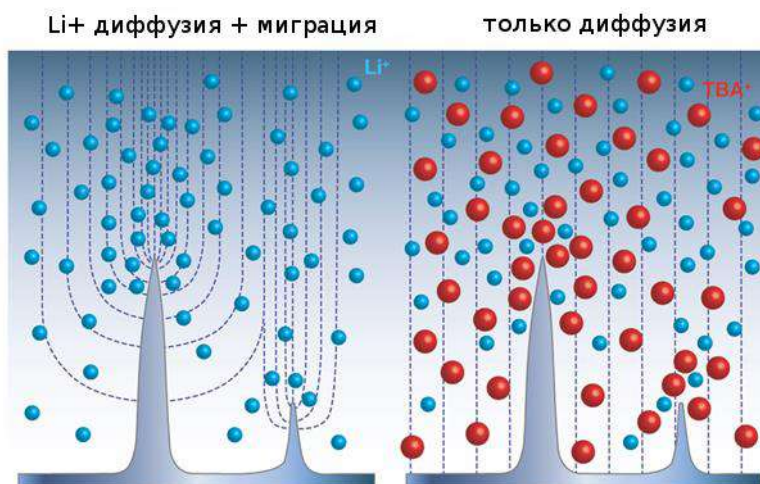


Рисунок 17. Схема массопереноса и линий тока без фонового электролита и в присутствии фонового электролита

В присутствии большой концентрации фонового электролита транзистент тока осаждения лития хорошо описывается уравнением Коттрелла:

$$i(t) = \frac{nFD_0^{\frac{1}{2}}c_0^*}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

В билигарифмических координатах в начальный момент времени транзистент тока имеет наклон ≈ -0.5 , что говорит о том, что массоперенос описывается уравнением диффузии и осуществляется только диффузией на протяжении всего времени осаждения с начального момента времени (Рисунок 18). Далее наблюдается отклонение от уравнения Коттрелла, поскольку существенный вклад начинает вносить конвекция в объеме электролита за пределами стационарного слоя. В отсутствии фонового электролита транзистенты тока не описываются уравнением Коттрелла из-за переменного вклада электромиграционного массопереноса.

Хотя расчеты, о которых говорилось выше, выполнены для разбавленных растворов, некоторые допущения позволяют нам распространить их и на достаточно концентрированные растворы, такие как 0.5М ТБАП и 0.1М LiClO₄. В общем случае, для неразбавленных растворов, соотношение между диффузионным и миграционным токами будет выражаться как:

$$\frac{I_m}{I_d} = \frac{\frac{\sigma_{Li^+}}{D_{Li^+}}}{\left(\frac{\sigma_{ClO_4^-}}{D_{ClO_4^-}} + \frac{\sigma_{K^+}}{D_{K^+}}\right)} \quad (6)$$

где величины с индексом *K* соответствуют неэлектроактивному катиону (ТБА или ТЭА). Как видно из результатов измерения проводимости раствора, скорость роста суммарной проводимости раствора действительно отклоняется от линейной в области больших концентраций, что является отклонением от теории разбавленных растворов. Такое отклонение, в первую очередь, связано с изменением вязкости раствора. Тем не менее, влияние свойств раствора одинаково на параметры различных ионов [156], поэтому одинаковое относительное изменение величин в формуле (6) приведет к результатам, схожим с полученными Ньюманом.

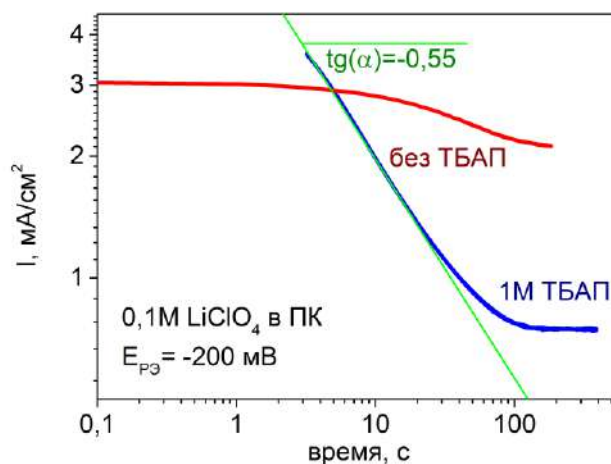


Рисунок 18. Транзиенты тока осаждения лития при добавлении ТБАП в логарифмических координатах.

Наблюдаемые изменения в стационарном токе также могут быть связаны с изменением толщины стационарного нернстовского слоя, поскольку она тоже сильно зависит от свойств раствора. В случае электроосаждения лития реализовать условия контролируемой конвекции действительно оказывается сложно из-за сильно неоднородной морфологии осаждающегося лития, и следовательно, неплоского электрода. Однако, в области достаточно разбавленных растворов вязкость электролита меняется слабо [157], а наблюдаемое изменение стационарного тока позволяет предположить отсутствие существенного влияния свойств электролита на толщину нернстовского слоя.

Для того, чтобы подтвердить, что наблюдаемый стационарный ток связан с формированием диффузионного слоя, а не с иными факторами, например с кинетическими ограничениями или пассивацией, мы провели аналогичный эксперимент с перемешиванием электролита, результаты которого приведены на рисунке 19. Как видно, в момент включения перемешивания электролита сила тока резко возрастает. Наблюдаемые скачки тока связаны, вероятно, с отламыванием частиц лития от электрода (т.н. «мертвый литий»). Экстраполяция транзиента тока после включения перемешивания на начальный момент времени практически совпадает с наблюдавшейся в начальный момент силой тока; в дальнейшем, сила тока начинает возрастать из-за увеличения площади электрода вследствие роста неоднородных литиевых осадков.

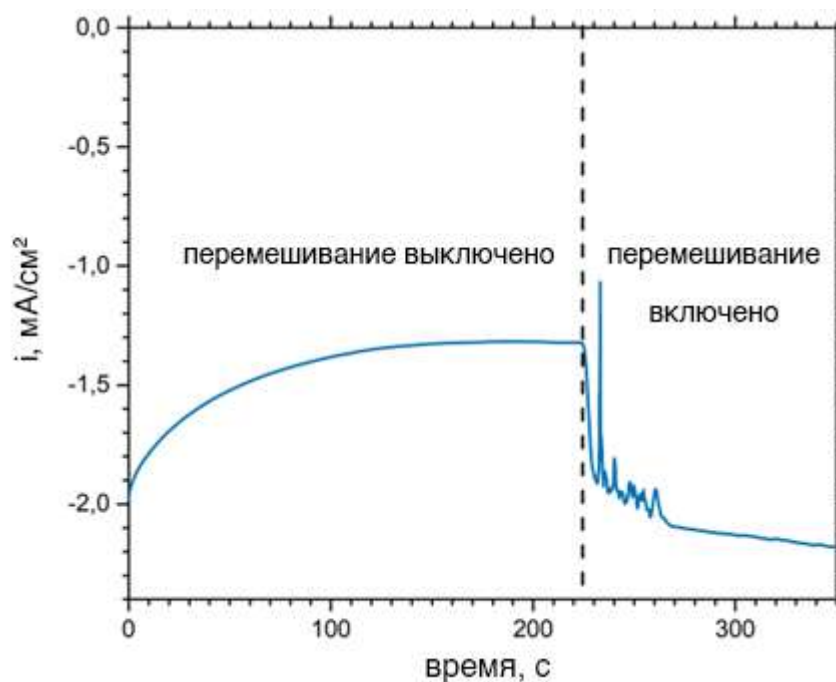


Рисунок 19. Транзиент тока осаждения лития на литиевый электрод при -200 мВ отн. Li^+/Li без перемешивания и при включении перемешивания.

Далее мы оценили влияние миграционного массопереноса на морфологию электроосажденного лития при помощи *in situ* оптической микроскопии. Для этого мы использовали электролит, содержащий 0.1M LiClO_4 и 1M ТБАП или ТЭАП; при этом $r \approx 0.9$, то есть, согласно линейной зависимости на рисунке 16, миграционный ток отвечает за $\approx 4.4\%$ от всего массопереноса. Тем не менее, отличия в наблюдаемой морфологии оказались несущественными. Типичные примеры приведены на рисунке 20. То есть в присутствии большой концентрации фонового электролита по-прежнему наблюдается рост существенно анизотропных форм при осаждении лития. Также важно отметить, что наблюдаемая морфология сильно отличается от дендритной: на электроде видны отдельные иглы или различные иглы с изломами или ответвлениями. Таким образом, миграционный массоперенос и, следовательно, неоднородность электрического поля вблизи поверхности с большой кривизной, очевидно, не являются основными причинами морфологической нестабильности планарных осадков электроосажденного лития.

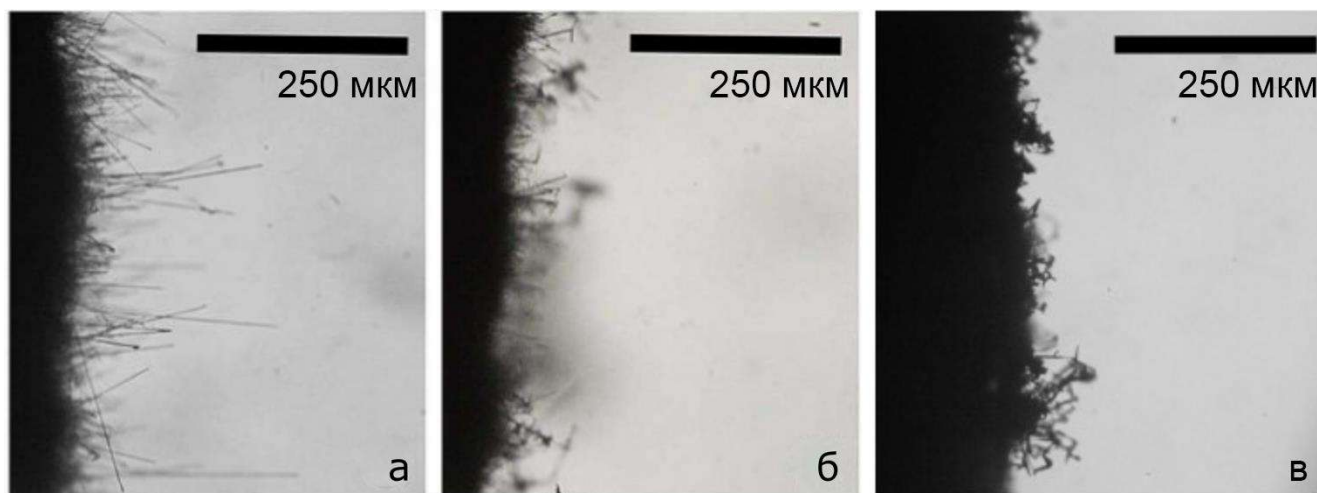


Рисунок 20. *Operando* оптические микрофотографии лития, осажденного на литиевый электрод из растворов (а) 0,1 М LiClO_4 в ПК, (б) 0,1 М LiClO_4 , 1 М ТБАП в ПК, (в) 0,1 М LiClO_4 , 1 М ТЭАП в ПК. Во всех случаях осаждение проводилось при плотности 500 мкА/см^2 в течение 1 часа, что соответствует 2,5 мкм плотного слоя лития. Приведенные снимки сделаны через 30 минут после начала осаждения.

Рассуждения, приведенные выше, относятся к случаю полубесконечной диффузии к плоскому электроду. Хотя исходная геометрия электрода действительно близка к идеальной за счет использования дисковых электродов, в процессе осаждения лития, как видно из микрофотографий, морфология электрода существенно меняется, форма фронта нестационарна. Толщину диффузионного слоя можно оценить из величины стационарного тока: при концентрации перхлората лития 0,1 моль/л и ТБАП 1 моль/л стационарный ток составляет $\approx 1 \text{ мА/см}^2$. При такой концентрации электролита коэффициент диффузии лития в пропиленкарбонате можно оценить $\approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [157,158]. Таким образом, из уравнения (4) можно определить толщину диффузионного слоя, которая будет составлять $\approx 100 \text{ мкм}$. Из измеренных транзиентов тока можно определить, что диффузионный слой такой толщины устанавливается за время $\sim 100 \text{ с}$.

Из *in situ* оптических микрофотографий, полученных в процессе осаждения лития из приведенного электролита, можно определить кинетические параметры кристаллизации лития. На рисунке 21 приведен пример последовательных микрофотографии электрода в процессе осаждения лития, с интервалом 240 секунд между кадрами. На основании полученных фотографий мы оценили линейную скорость роста литиевых игл и скорость движения фронта кристаллизации лития. Для этого по микрофотографиям были оценены длины отдельных игл, а также среднее удаление конца растущей иглы от плоскости электрода. Пример полученных данных приведен на рисунке (Рисунок 22).

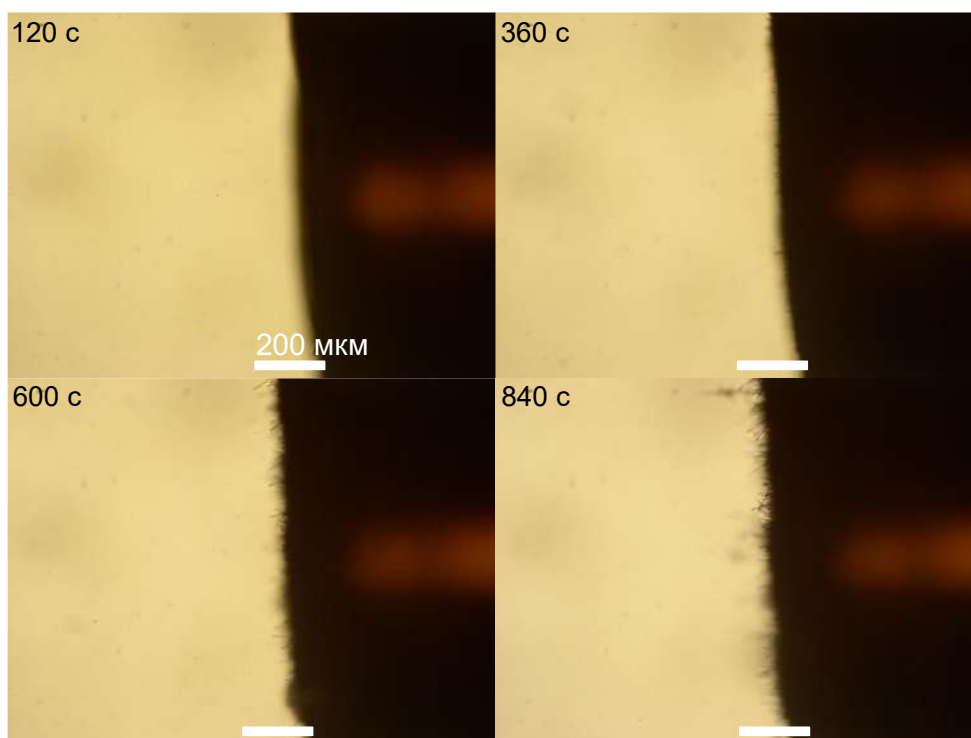


Рисунок 21. Изображения, полученные при помощи *in situ* оптической микроскопии, при осаждении лития при плотности тока 500 мкА/см^2 в $0,1 \text{ М LiClO}_4$ в ПК с интервалом 240 секунд

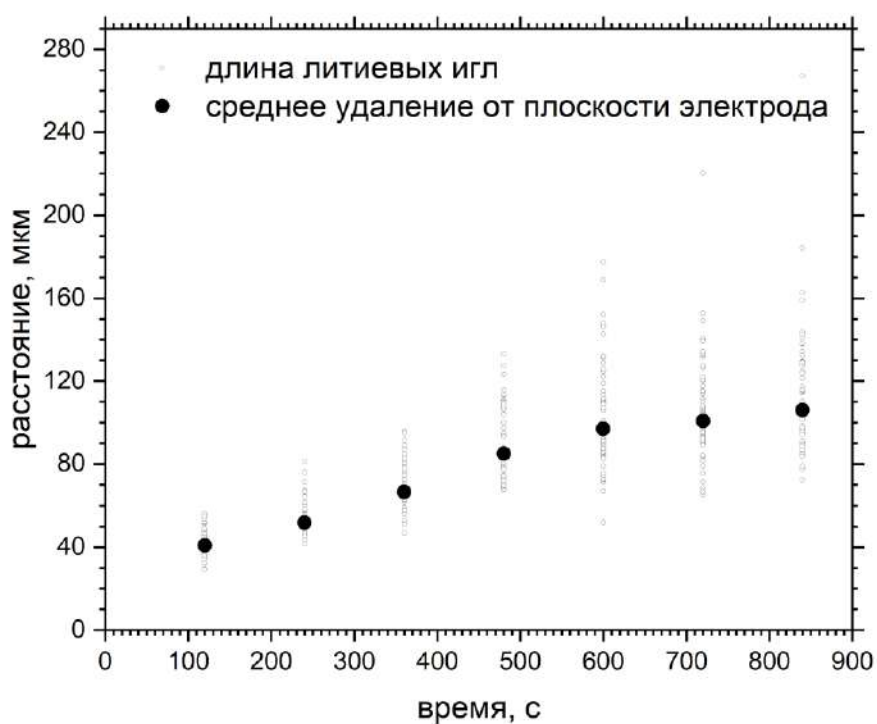


Рисунок 22. Длина литиевых игл и их среднее удаление от плоскости электрода в $0,1 \text{ М LiClO}_4$ в ПК при гальваностатическом осаждении при плотности тока 500 мкА/см^2 .

На первом снимке, полученном через 360 секунд после начала осаждения, не удалось различить растущие висеры, что может быть связано с небольшим наклоном плоскости

электрода к оптической оси микроскопа. Далее, на микрофотографиях становятся различимы отдельные литиевые иглы, что позволяет оценить скорость их удлинения. Как длина литиевых игл, так и удаление их концов от плоскости электрода (т.е. движение фронта кристаллизации) начинают линейно возрастать. К сожалению, низкая глубина резкости оптического микроскопа не позволяет отследить индивидуально динамику удлинения каждого вискера, однако становится возможным судить о статистических параметрах набора вискероидов. Так, средняя скорость удлинения игл вглубь электролита составляет $\sim 0,12$ мкм/с, а максимальная – $0,3$ мкм/с. Таким образом, скорость движения фронта кристаллизации приблизительно на порядок ниже, чем скорость формирования диффузионного слоя, и их прораствание вглубь электролита не будет оказывать существенного влияния на массоперенос к концам растущих вискероидов.

Следует отметить, что в контексте влияния электромиграции или затрудненного массопереноса на морфологическую нестабильность лития часто упоминается такой критерий как время Санда. Это время, за которое концентрация электролита в приэлектродной области падает до нуля; согласно теориям [57], в этот момент электрическое поле перестает экранироваться, а малейшие неровности на поверхности сразу попадают в область большей концентрации ионов лития и начинают расти несоизмеримо быстрее. При этом, для стабильности реализации такой схемы роста, растущий вискер должен проникать вглубь электролита со скоростью, превышающей скорость обеднения электролита по ионам лития. В противном случае, отличие скорости осаждения на конце вискера от скорости осаждения на плоскости электрода будет соответствовать различию толщины диффузионного слоя перед растущим вискероидом и перед плоскостью электрода. В случае, когда диффузионный слой формируется существенно быстрее, чем в него проникает вискер, разницу в скорости осаждения можно было бы оценить в десятки процентов; в то же время, из микрофотографий видно, что скорость роста вискероидов существенно превышает скорость осаждения на плоскость. Подробнее вопросы планарного осаждения и влияния падения концентрации электролита в момент времени, соответствующий времени Санда, будут рассмотрены далее в Главе 4.

Можно отметить, что наблюдаемая на микрофотографиях морфология осадков лития существенно отличается от дендритной, которая должна наблюдаться при затрудненном массопереносе. Вместо этого на электроде растут отдельные иглы, толщина которых при дальнейшем росте практически не изменяется, а также наблюдаются иглы с изломами или ответвлениями. Более того, если на конце иглы наблюдаются изломы или узлы, позволяющие отслеживать динамику роста иглы, в некоторых случаях можно видеть, что форма конца иглы остается неизменной в процессе осаждения, в то время как длина такой иглы может

увеличиваться (Рисунок 23). Подобные явления наблюдались как в присутствии, так и в отсутствии фоновой электролиты. Это позволяет предположить, что как минимум в некоторых случаях рост иглы осуществляется не путем встраивания атомов на конце растущего вискера, а за счет их встраивания в основание или под изломом. Подобные наблюдения уже были описаны в литературе: так, наблюдался рост литиевых вискероов от основания, а также между двумя изломами в середине растущего вискера [47,60]. Такое поведение также не согласуется с существенным влиянием массопереноса в электролите и предполагает наличие альтернативного механизма, приводящего к морфологической неустойчивости.

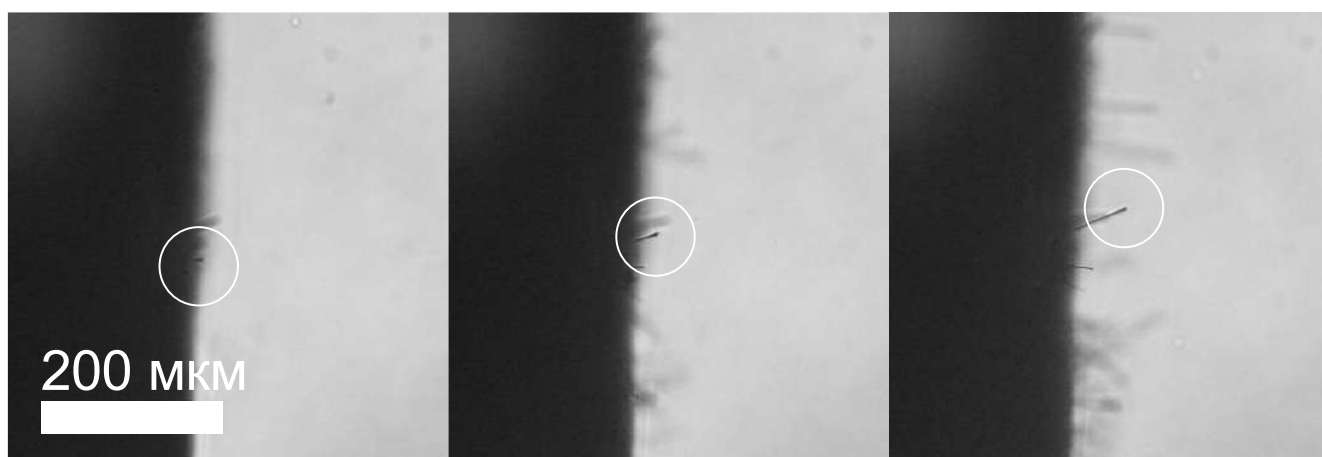


Рисунок 23. Последовательные микрофотографии при осаждении из 0.1М LiClO₄ при плотности тока 500 мкА/см² с интервалом 120 секунд.

2.3. Заключение

Подводя итоги данной части работы, можно отметить, что неоднородный массоперенос в питающей среде (расплаве при кристаллизации, электролите при электроосаждении и т.д.) часто рассматривается как основная причина анизотропного роста при электроосаждении. Это доказательно было показано для случая роста дендритов при электроосаждении олова, серебра, меди [52]. Предпринимались попытки распространить этот механизм и на литий. 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.

В классической электрохимии часто пренебрегают вкладом электромиграции, поскольку она устраняется за счет наличия фоновой электролиты. Однако для лития поиск фоновой

электролита становится непростой задачей, поскольку осаждение лития происходит при очень низком потенциале. Она была решена, и нами было показано, что катионы тетрабутил- и тетраэтиламмония будут неэлектроактивны за счет наличия пассивирующей пленки на поверхности лития. Далее мы показали, что добавление такого фонового электролита приводит к подавлению тока электромиграции, однако, это практически не оказывает влияния на морфологию электроосаждаемого лития. Более того, наблюдения за осаждением лития при помощи *in situ* оптической микроскопии показали, что морфология электроосажденного лития существенно отличается от дендритной: литий осаждается в виде игл, как минимум некоторые из которых удлиняются за счет осаждения атомов в основание, а не на конце растущей иглы. Подобные наблюдения уже были описаны в литературе; более того, в литературе также описаны случаи роста литиевых вискеро́в и вне жидкого электролита: на поверхности углерода, граничащей с вакуумом [75–77]; на подложке, на которую осуществлялось вакуумное напыление лития [74]; в вакууме в камере просвечивающего электронного микроскопа [80,81]. Все эти наблюдения подтверждают, что ограниченный массоперенос в жидком электролите не является причиной морфологической нестабильности лития.

В литературе утверждается, что литий может осаждаться в различных формах, включающих вискеры или истинные дендриты в зависимости от условий электроосаждения [67]. Дендриты при этом наблюдаются лишь при весьма высокой плотности тока, которая существенно превышает практические нужды. Такое поведение предполагает наличие различных механизмов, обеспечивающих рост вискеро́в или дендритов. Осаждение лития может быть комплексным процессом, где на морфологию влияют как ограничения в электролите, так и другие факторы; результаты, полученные в этой главе, позволяют утверждать, что помимо ограничений массопереноса есть и другие, более существенные факторы, определяющие морфологическую нестабильность планарного фронта кристаллизации для лития; по-видимому, тенденция к анизотропному росту, хотя и не отменяет возможность планарного осаждения, является его характерной чертой, и устранение неоднородного массопереноса в электролите не позволит решить эту проблему.

Глава 3. Формирование интерфейсных слоев (SEI) в процессе электроосаждения лития, его состав, структура и влияние на характер осаждения

Одна из характерных черт металлического лития – его высокая реакционная способность. Это приводит к тому, что поверхность металла всегда покрыта слоем, полностью или частично пассивирующим поверхность. Этот слой существенно влияет на морфологию осадков, и, вероятно, является одним из ключевых факторов, провоцирующим рост вискероов. В случае контакта металла с раствором электролита такой слой называется “solid electrolyte interphase” (SEI). SEI является одним из самых важных компонентов аккумулятора и в то же время остается малоизученным. Как показано в литературе, литий может реагировать со всеми компонентами электролита, включая растворитель и растворенную соль, а также различные примеси, такие как вода или растворенные газы. При этом образуется большое количество различных продуктов, разделить которые зачастую очень сложно. Кроме того, компоненты SEI тоже могут быть нестабильны, поэтому их анализ тоже является весьма сложной задачей, и часто результаты показывают не истинное состояние SEI, а слой, измененный в процессе пробоподготовки.

Для устранения перечисленных трудностей на начальном этапе исследования мы исследовали реакцию металлического лития с органическими карбонатами (пропиленкарбонатом и этиленкарбонатом) в максимально чистых идеализированных условиях.

В литературе описаны два основных механизма восстановления пропиленкарбоната металлическим литием (Рисунок 24). Условно их можно разделить на одноэлектронный механизм и двухэлектронный. Одноэлектронный механизм (1) ведет к образованию алкилкарбонатов лития, которые обычно обнаруживаются в экспериментах в жидких электролитах [159]. Ключевой точкой этого механизма является формирование радикальных анионов, которые могут димеризоваться или атаковать другие молекулы растворителя с образованием олигомерных продуктов похожей природы. Двухэлектронный механизм (2) приводит к образованию дилитиевых диалкоксидов, которые были обнаружены в экспериментах с газообразными реагентами [160,161]. В связи с этим перед нами стояла задача получения воспроизводимых данных путем проведения экспериментов в наиболее чистых условиях, а также выявления факторов, влияющих на реализацию одноэлектронного и двухэлектронного механизма (пути реакции).

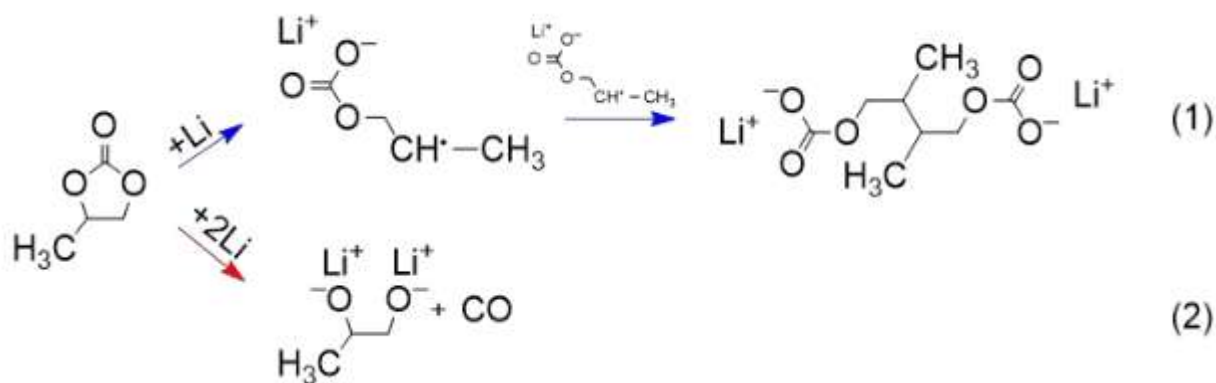


Рисунок 24. Основные пути реакции восстановления пропиленкарбоната металлическим литием, описанные в литературе

В дальнейшем мы исследовали образование SEI в процессе электроосаждения лития. Поскольку компоненты SEI могут быть нестабильны, *operando* или *in situ* методы являются чрезвычайно важными для изучения процессов. Нейтронные методы обладают рядом существенных преимуществ: они являются неразрушающими, нейтроны обладают высокой проникающей способностью, в отличие от рентгеновских методов, позволяют детектировать атомы лития. В настоящей работе применялся метод нейтронной рефлектометрии, позволяющий исследовать образование тонких слоев различного состава, а также морфологию гетерограниц в условиях *operando*.

Для выявления влияния SEI на характер осаждения лития мы использовали такой подход как изменение толщины слоя SEI при помощи изменения концентрации электролита в том числе в области, отвечающей суперконцентрированным электролитам.

3.1. Методики исследований

Моделирование реакционных путей было выполнено при помощи расчетов в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием гибридного функционала CAM-B3LYP [162] и базисного набора 31+(2d,2p)G в пакете Gaussian09 [163]. Оптимизация геометрии в точках локального минимума проводилась по алгоритму Берни [164], а в седловых точках – по квадратичному синхронному переходному методу QST-3 [165]. Свободная энергия компонентов была рассчитана при температуре 298,15 K с использованием встроенного термодимического модуля.

Эксперименты по изучению реакции при помощи РФЭС были выполнены на российско-немецкой линии в Helmholtz Zentrum, Берлин. Экспериментальная установка состояла из камеры пробоподготовки и камеры анализа, которая оснащена полусферическим анализатором электронов Specs Phoibos 150. Базовое давление в камере пробоподготовки составляло $9 \cdot 10^{-10}$ мбар и $5 \cdot 10^{-10}$ мбар в камере анализа. Напыление лития осуществлялось непосредственно в камере, поскольку очистка литиевой фольги ионным травлением оказалась неэффективной. В качестве подложки для напыления использовали монокристалл никеля, поскольку он не образует сплавов с литием [166]. Перед экспериментами поверхность кристалла была очищена путем 100 циклов травления ионами аргона и отжига при 600 °C. После каждого эксперимента поверхность очищали единичным циклом травления и отжига. Использовались 2 варианта проведения экспериментов.

В первом наборе экспериментов литий был осажден на кристалл никеля из источника лития (SAES Getters) в течение 5 минут. При напылении давление в камере возрастало до $8 \cdot 10^{-9}$ мбар. Затем из предварительно откачанной колбы с ПК, присоединенной к камере пробоподготовки, напускались пары ПК до давления $3 \cdot 10^{-8}$ мбар. Аналогичный эксперимент был проведен с напылением на поликристаллический графен на медной фольге. Подложки очищались нагревом фольги до 300 °C в течение нескольких часов в камере пробоподготовки до снижения остаточного давления до исходного значения.

Для другой серии экспериментов литий осаждали непосредственно в парах ПК или ЭК при давлении паров $1 \cdot 10^{-7}$ мбар с измерением РФЭС между осаждениями. После последнего осаждения образец дополнительно выдерживали в парах для того, чтобы убедиться в том, что реакция протекла до конца.

Фотоэмиссионные спектры разных элементов были сняты при различной энергии фотонов таким образом, чтобы кинетическая энергия фотоэлектронов составляла ≈ 200 эВ. Энергия фотонов была откалибрована по линии Au 4f. Спектры были обработаны сверткой функций Гаусса/Лоренца и фоном по Тугаарду с использованием программы Unifit 2014. Состав был определен путем нормирования интенсивности пиков на универсальные сечения фотоэмиссии [167] и на поток фотонов данной энергии. Спектры поглощения рентгеновского излучения были получены в режиме измерения полного электронного выхода при угле падения фотонов 55°, что соответствует измерению нормальной эмиссии.

Для исследования формирования слоя SEI и особенностей электроосаждения лития применялась нейтронная рефлектометрия. Для эксперимента по *operando* нейтронной рефлектометрии была разработана трехэлектродная электрохимическая ячейка, схема которой

приведена на рисунке 25. В качестве рабочего электрода была использована сложная структура, в основе которой был монокристалл кремния размером 8,5x5x1,5 см (Holm GmbH) с шероховатостью исходной поверхности $<0,5$ нм и ориентацией рабочей поверхности (111). На кристалл предварительно осадили слой титана толщиной 5 нм для улучшения адгезии, и меди 50 нм - материала рабочего электрода (ПИЯФ, Гатчина). Перед экспериментами поверхность электрода промывали ацетоном и высушивали на воздухе. Сначала гетероструктуру охарактеризовали при помощи рентгеновской рефлектометрии в геометрии пучка с воздуха, и уточнили толщину слоев меди и титана, которую считали фиксированными при последующем анализе рефлектометрических кривых (Рисунок 26). Подгонка профиля плотности длины рассеяния (ПДР) под экспериментальную кривую была выполнена при помощи метода Парратта при помощи пакета Motofit для программы Igor Pro [168]. Для корректной обработки на профиль были добавлены промежуточный диффузный слой Cu/Ti толщиной ≈ 2 нм, а также слой оксида на поверхности меди, который может отображать как окисленную поверхность, так и существенную шероховатость.

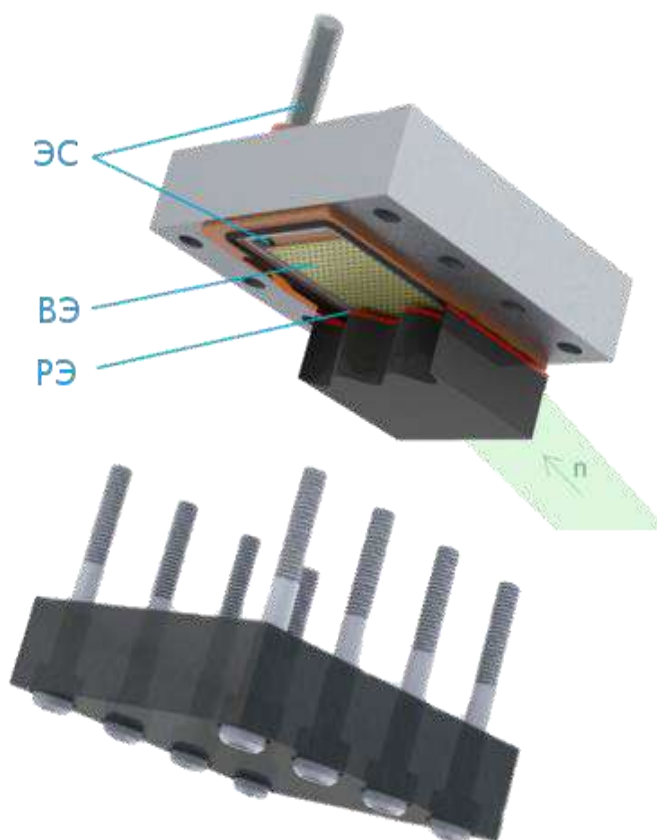


Рисунок 25. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки для *operando* нейтронной рефлектометрии. ЭС – электрод сравнения, ВЭ – вспомогательный электрод, РЭ – рабочий электрод.

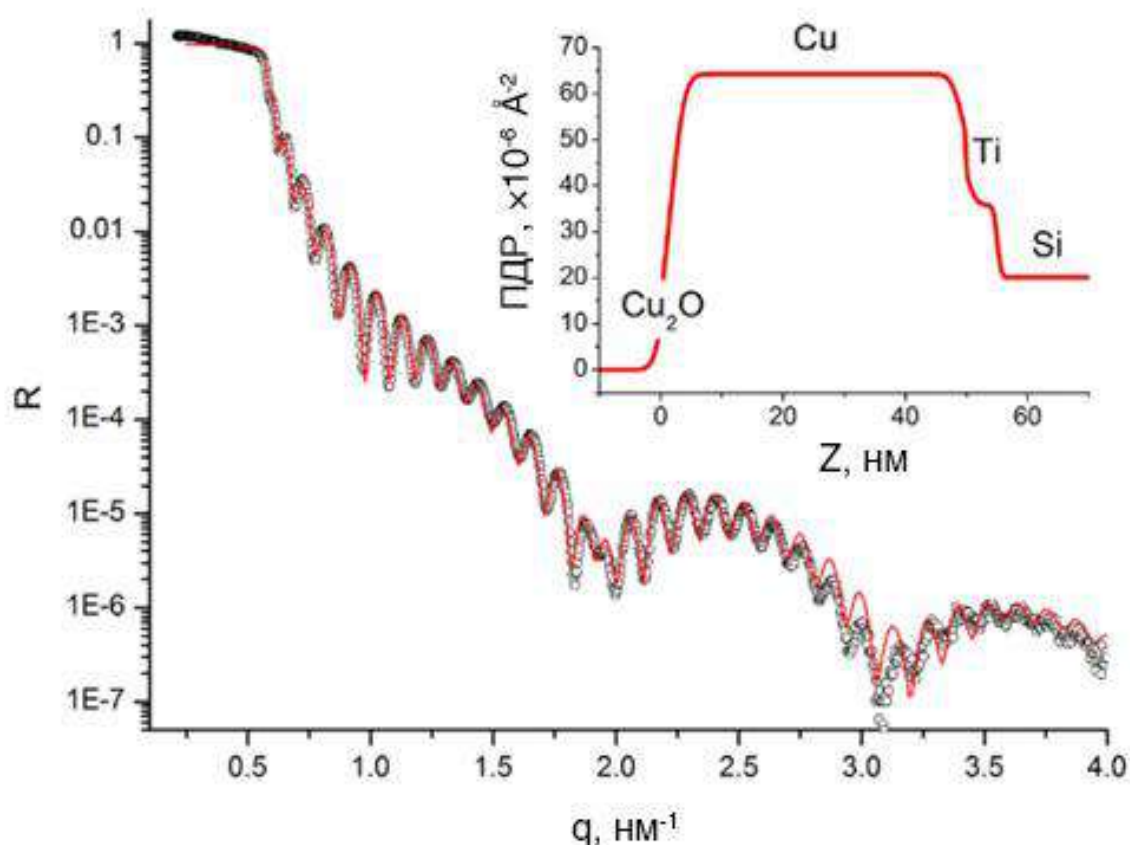


Рисунок 26. Кривые рентгеновской рефлектометрии и полученный профиль ПДР поверхности электрода.

В экспериментах по осаждению лития в качестве противозэлектрода использовалась литиевая фольга (China Energy Lithium, Ltd), которую впрессовали на никелевую сетку. В качестве электрода сравнения использовали серебряный электрод, аналогичный описанному в главе 2, отделенный от основного объема пористым стеклом. Ячейка была собрана в аргоновом боксе с давлением паров воды и кислорода ниже 0,1 и 1 ppm, соответственно. Через капилляр к ячейке был подсоединен шприц с электролитом, и ячейка была заполнена электролитом непосредственно на установке после первого цикла измерений. При заполнении ко второму выходу ячейки также был подключен пустой шприц. Объем залитого электролита составил около 3 мл, что совпадает с рассчитанным объемом камеры и свидетельствует об отсутствии существенного количества пузырей в ячейке. В качестве электролита использовался 0,1M раствор LiClO_4 в ПК-d6 или 4,16 моль/кг раствор LiTFSI в ПК-d6.

Нейтронная рефлектометрия (НР) проводилась на установке ГРЕИНС на исследовательском реакторе ИБР-2, Дубна. На установке горизонтальный плоский пучок заходил через торец кристалла сверху под фиксированным углом и отражался от рабочего электрода. Регистрация спектров проводилась при помощи времяпролетного анализатора - 2D позиционно-чувствительного детектора (размер детектора 20x20 см, разрешение 2x2 мм, расстояние от

образца до детектора 3 м). Интенсивность отраженного пучка усреднялась по горизонтальной оси детектора. Интенсивность строилась как функция от вектора рассеяния $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\theta \approx 4\pi\theta/\lambda$, где ϑ – фиксированный угол падения = 5 мрад, λ – длина волны нейтронов в рабочем диапазоне 0,1 – 0,6 нм. Интенсивность исходного пучка была измерена в отдельном эксперименте на прямом пучке. Полученные кривые были обработаны по алгоритму Парратта, как описано выше.

Для оценки количества лития в SEI, детектированном методом НР, мы брали в расчет изменение ПДР и толщину слоя, появляющегося на профиле в результате осаждения лития. Все изменение ПДР этого слоя мы связываем с добавлением атомов лития в этот слой, поскольку его сечение рассеяния нейтронов сильнее всего отличается от сечений рассеяния других атомов, которые предполагаются в наличии в SEI. Плотность SEI считалась равной плотности электролита; такое допущение кажется справедливым, поскольку известные величины для основных предполагаемых компонентов SEI, не более чем в 2 раза превышает плотность электролита (Таблица 1)

Таблица 1. Параметры возможных компонентов SEI

компонент	Плотность, г/см ³	ПДР, $\cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
Li металл	0,53	-0.873 $\cdot 10^{-6}$
0,1M LiClO ₄ в ПК-D6	1,25	5.33 $\cdot 10^{-6}$
Li ₂ O	2,01	0,81 $\cdot 10^{-6}$
Li ₂ CO ₃	2,11	3,48 $\cdot 10^{-6}$
LiCl	2,07	2,26 $\cdot 10^{-6}$

Поэтому далее для простоты оценки все снижение ПДР было отнесено к возрастанию концентрации лития; количество лития в слое оценили по формуле:

$$\text{ПДР}_{SEI} = x\text{ПДР}_{Li} + (1 - x)\text{ПДР}_{эл}$$

где ПДР_{*i*} – плотность длины рассеяния материала (*i* – Li, SEI, электролит), плотность которого взята $\approx 1,2 \text{ г/см}^3$. Для оценки заряда, протекшего при этой реакции, было принято, что появление одного атома лития в SEI связано с восстановлением одной молекулы растворителя. Таким образом, с учетом небольшой вариации плотностей и ПДР предполагаемых компонентов, мы считаем, что полученные расчеты будут отличаться не более чем в 1-2 раза от реального заряда, связанного со сформированным SEI.

В экспериментах по исследованию влияния концентрации электролита на формирование SEI литиевый дисковый электрод был погружен в раствор 0,1 М LiClO₄ или различной концентрации

LiTFSI в ПК на длительное время. С интервалами в 1 час измерялся импеданс ячейки при потенциале разомкнутой цепи. В качестве электрода сравнения использовался металлический литий, в качестве противоэлектрода – скрученная спиралью платиновая проволока. Измерение импеданса проводили с использованием потенциостата Bio-Logic SP-300 в диапазоне частот 5 МГц-10 мГц. Во время всего измерения ячейка находилась внутри аргонного перчаточного бокса с содержанием кислорода и паров воды не выше 10 и 0,1 ppm, соответственно. Влажность электролита была измерена в начале и конце эксперимента при помощи титратора Карла-Фишера и составляла не выше 10 ppm. Типичный вид годографа импеданса приведен на рисунке 27, а. Годографы были обработаны при помощи эквивалентной схемы, представленной на рисунке (б), которая включает сопротивление R_1 , соответствующее электрическому сопротивлению проводов, и три группы параллельно соединенных элементов R/CPE (constant phase element, элемент постоянной фазы), которые описывают наблюдаемые на годографе сегменты окружностей.

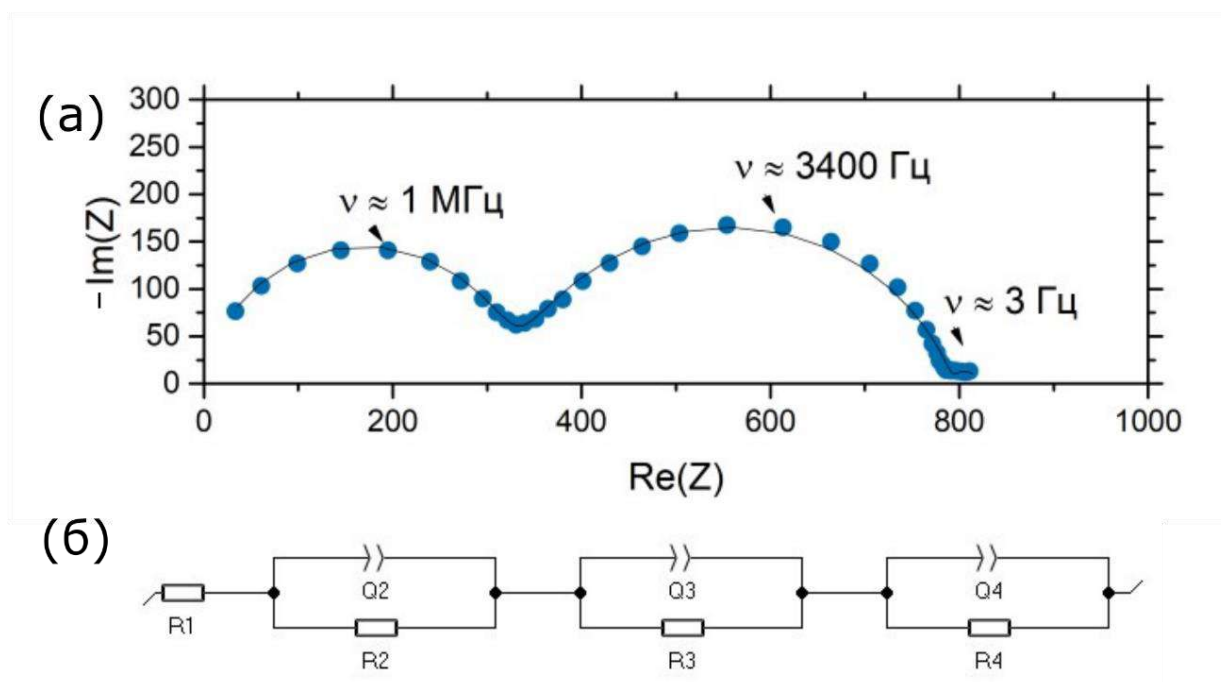


Рисунок 27. (а) Экспериментальный годограф литиевого электрода в 2М растворе LiTFSI в ПК после 20 часов выдерживания в электролите и модельный годограф эквивалентной схемы

Полуокружность в области высоких частот была отнесена к ионной проводимости в жидком электролите. Полуокружность в области низких частот ~ 1 Гц относится к реакции с переносом заряда, а полуокружность в среднем диапазоне была отнесена к сопротивлению SEI [169].

Для оценки толщины и стабильности SEI был использован метод электрохимического кварцевого микровзвешивания. Для этого была разработана и изготовлена ячейка, где в качестве рабочего электрода выступает одна из обкладок кварцевого резонатора (Рисунок 28). Кварцевый

резонатор был закреплен в ячейке так, что одна из его обкладок впоследствии покрывалась жидким электролитом. В экспериментах были использованы резонаторы с никелевыми обкладками, обладающими шероховатостью менее 5 нм. Резонансная частота измерялась при помощи микровесов Seiko QCM922A, подключенных к потенциостату Bio-Logic MPG-2. Сначала для оценки вязкости электролита регистрировался сдвиг резонансной частоты при заполнении ячейки исследуемым электролитом. Далее, проводилось потенциостатическое формирование SEI при непрерывной записи сдвига резонансной частоты. В качестве электрода сравнения и противоэлектрода были использованы литиевые электроды. Сборка ячеек и измерения проводились внутри аргонового бокса.

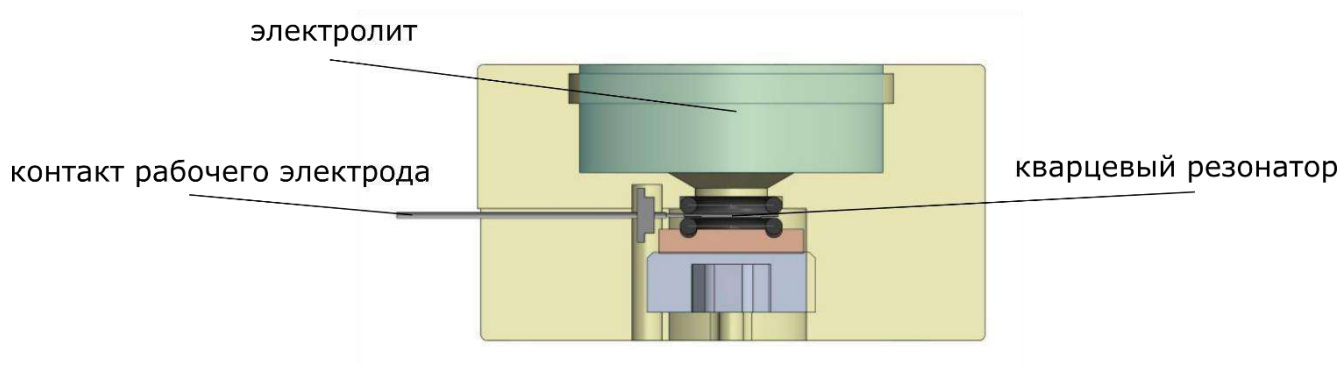


Рисунок 28. Схема электрохимической ячейки для кварцевого микровзвешивания.

Для морфологических исследований использовали трехэлектродную ячейку, где все электроды были литиевыми дисковыми электродами. Осаждение проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 мкА/см^2 в течение 10 часов в различных электролитах. После осаждения рабочий электрод был промыт чистым ПК, высушен в шлюзе аргонового бокса и помещен в герметичный контейнер со стеклянным окном. Далее поверхность была изучена при помощи оптического микроскопа Eclipse 600pol (Nikon) перпендикулярно поверхности электрода.

Для измерения кулоновской эффективности были использованы двухэлектродные ячейки кнопочного типа. В качестве рабочего электрода применяли никелевые диски диаметром 1,6 см, в качестве противоэлектрода – литиевые диски того же диаметра. Между электродами помещался полипропиленовый сепаратор (НПО «Уфим»), пропитанный исследуемым электролитом. Перед сборкой все компоненты ячейки кроме литиевой фольги были высушены при нагреве до 70°C под вакуумом в течение 15 часов. Далее ячейки герметично спрессовывались и циклировались в гальваностатическом режиме при плотности тока 50, 100 и 200 мкА/см^2 со временем осаждения 1 ч и ограничением по потенциалу при растворении в 1 В отн. Li^+/Li . Кулоновская эффективность была определена как отношение заряда, протекшего при

осаждении к заряду, протекшему при растворении до достижения ограничивающего потенциала.

3.2. Результаты исследования интерфейсных слоев (SEI) и их влияния на морфологию литиевых осадков

3.2.1. Реакция лития с растворителем электролита

На первом этапе проводилось изучение взаимодействия металлического лития с растворителем электролита. Теоретическое исследование включало квантово-химическое моделирование двух возможных путей реакции, одноэлектронного и двухэлектронного восстановления, в рамках теории функционала плотности (ТФП) в отсутствии среды (в вакууме). Энергетическая диаграмма реакции приведена на рисунке 29.

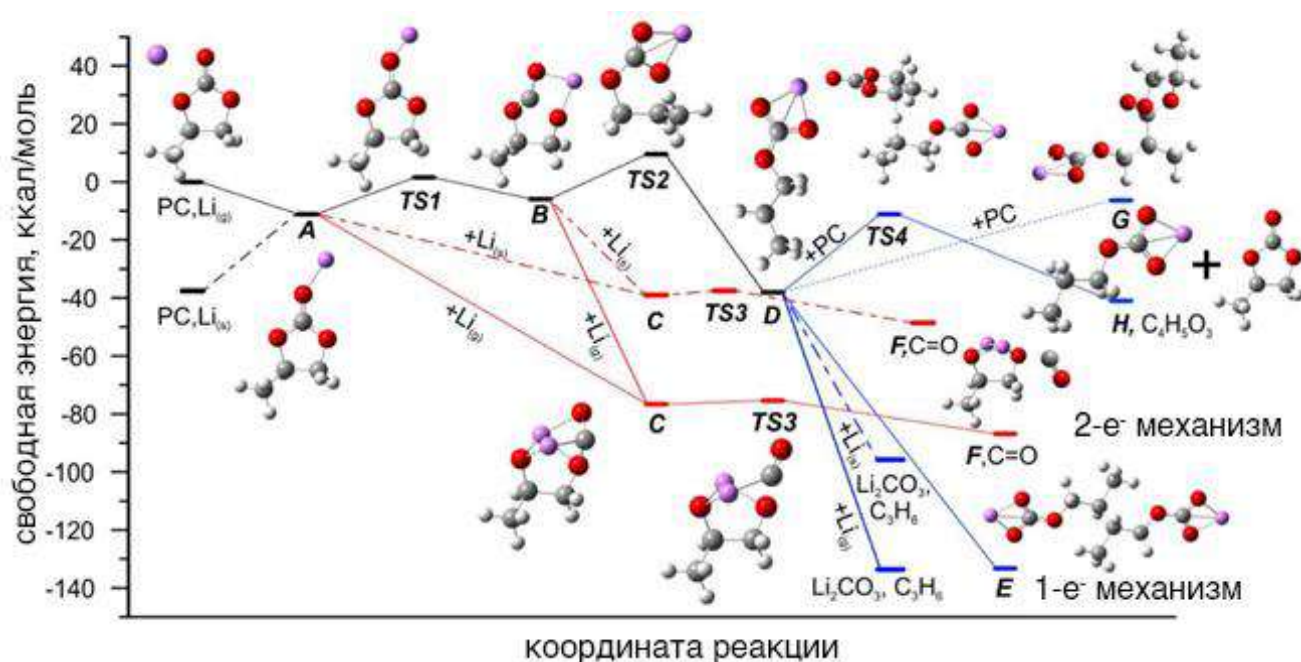


Рисунок 29. Энергетическая диаграмма реакции пропиленкарбоната с литием, рассчитанная методом DFT. Синие линии соответствуют одноэлектронному восстановлению, красные – двухэлектронному.

Согласно полученным данным при приближении атома лития к молекуле ПК литий связывается с карбонатным атомом кислорода с переносом одного электрона от лития на молекулу ПК с образованием соединения А, что приводит к увеличению общей энергии системы по сравнению с атомом лития в металле. В таком соединении длина связи Li-O составляет 1,85 Å,

что на $0,15 \text{ \AA}$ больше, чем в алкоксиде *F*. Следуя по пути одноэлектронного механизма, далее соединение *A* превращается в соединение *B*, где литий координируется двумя атомами кислорода. Энергетический барьер такой реакции составляет около 15 ккал/моль. В структуре *B* присутствует неспаренный электрон, который делокализован между углеродом и двумя атомами кислорода в карбонатном фрагменте. Эта структура может претерпеть изомеризацию с последующим переносом неспаренного электрона на алкильный фрагмент и разрывом связи C-O, что приведет к ионной паре *D*, состоящей из катиона лития и радикального аниона. Энергетический барьер через промежуточное соединение *TS2* составляет порядка 20 ккал/моль. Далее реакция может протекать по трем различным механизмам.

Радикал *D* может быть восстановлен еще одним атомом лития с выделением пропилена и образованием карбоната лития, что сопровождается существенным выделением энергии и общим тепловым эффектом реакции ≈ -95 ккал/моль. Альтернативным путем реакции является перенос протона от пропиленового фрагмента другой молекулы пропиленкарбоната с образованием алкилкарбоната *H* и другого радикала $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3^\cdot$. Такая реакция имеет небольшой тепловой эффект и барьер около 20 ккал/моль. Наконец, структура *D* может подвергнуться димеризации, давая алкилдикарбонат *E*, который имеет наименьшую энергию из возможных продуктов и считается основным продуктом одноэлектронного восстановления.

Как *A*, так и *B* могут подвергаться второй стадии восстановления другим атомом лития (или на поверхности поляризованного электрода в сочетании с ионом лития из электролита), что приведет к образованию структуры *C*. В сравнении со структурами, получающимися в результате одноэлектронного механизма, описанного выше, структура *C* не содержит ни неспаренных электронов, ни ненасыщенных связей, поэтому не вступает в дальнейшие радикальные реакции или реакции с переносом электрона от атома лития. По этой причине, после элиминирования молекулы CO структура *C* переходит через переходное состояние *TS3* в пропан-1,2-диолят лития, который является основным продуктом двухэлектронного восстановления. Хотя алкилкарбонаты являются более энергетически выгодными продуктами, чем диалкоксиды, это единственный возможный продукт после второго восстановления; более того, далее реакция является практически безбарьерной, что делает ее более предпочтительной с точки зрения кинетики. Таким образом, второй акт восстановления на стадии *A* или *B* является поворотной точкой, определяющей конечный продукт.

Для оценки реакционной способности металлического лития, расчеты также были выполнены с поправкой на энергию когезии лития (≈ 38 ккал/моль [170]). Это привело к увеличению ΔG стадий (и уменьшению их теплового эффекта), включающих добавление

дополнительного атома лития (пути, отмеченные «Li(s)» на диаграмме). Это приводит к тому, что оба пути реакции проходят через существенный энергетический барьер (структура А). При этом, такой подход не учитывает адсорбцию промежуточного продукта, которая должна снижать его энергию. В то время как одноэлектронный механизм практически не изменяется, продукты двухэлектронного восстановления становятся менее выгодными; тем не менее, описанные ранее закономерности (безбарьерная реакция и т.д.) по-прежнему сохраняются.

Ожидаемо, для этиленкарбоната наблюдается весьма похожее поведение. Результаты моделирования приведены на рисунке (Рисунок 30). За исключением других продуктов (этилен вместо пропилена и т.д.), качественно механизм реакции не отличается от реакции с пропиленкарбонатом, и общие тренды, описанные выше, сохраняются. Здесь также основными продуктами являются алкилкарбонаты или двузамещенный этиленгликолят натрия.

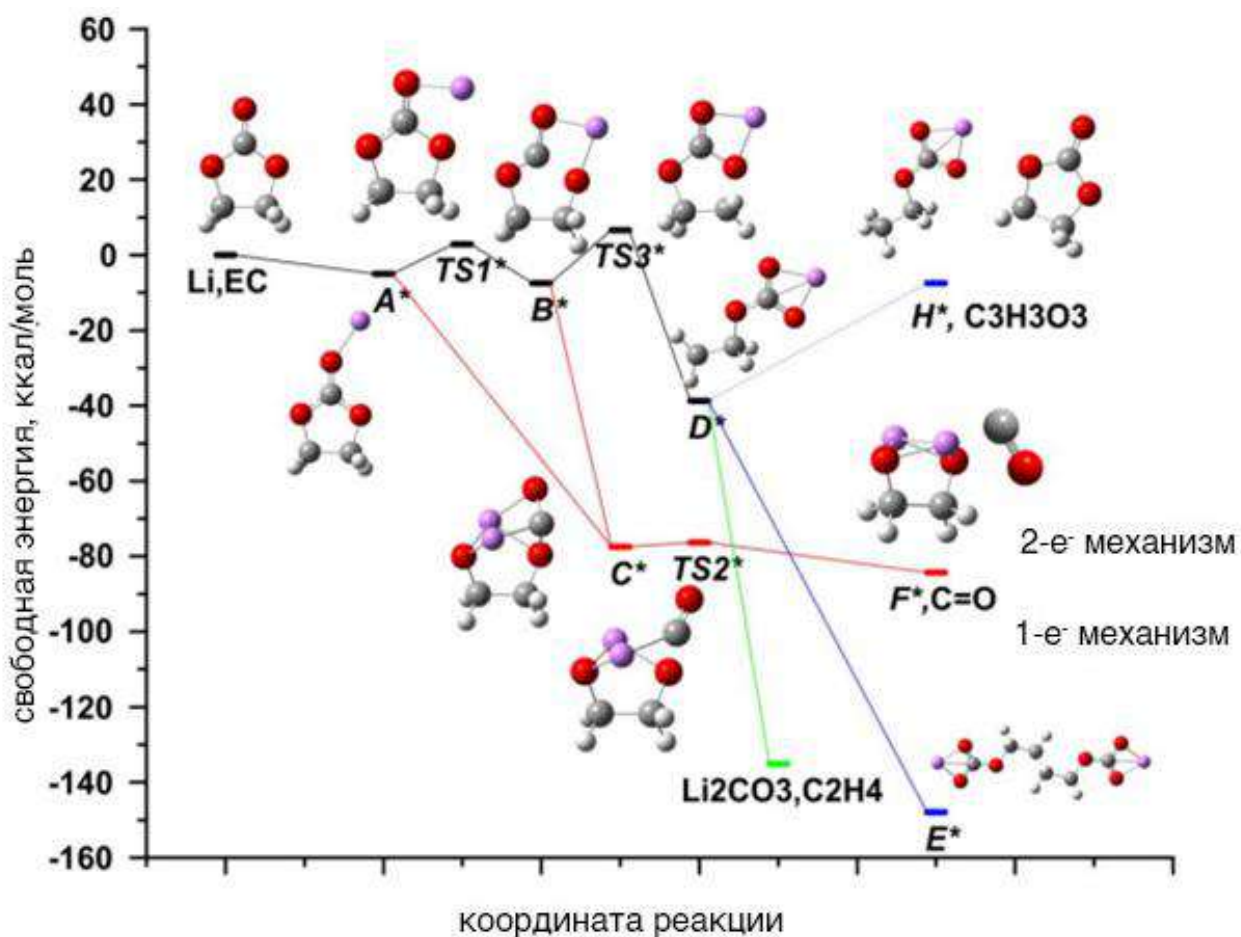


Рисунок 30. Энергетическая диаграмма реакции этиленкарбоната с литием, рассчитанная методом DFT. Синим цветом отмечен путь реакции одноэлектронного восстановления, красным – двухэлектронного восстановления, зеленым – двухэлектронного восстановления с образованием карбоната лития.

Теоретические расчеты подкрепляют возможность двух различных механизмов реакции между литием и органическими карбонатами. Одноэлектронное восстановление приводит к

образованию различных литиевых карбонатов, а двухэлектронное восстановление – к образованию дилитиевых диалкоксидов. Расчеты позволили выделить основные закономерности и тенденции в проявлении этих двух путей: одноэлектронное восстановление более выгодно термодинамически, в то время как двухэлектронное – кинетически. При этом необходим большой избыток металлического лития, что может быть весьма затруднено в условиях реакции с жидким электролитом, когда литий покрыт пассивирующей пленкой, что снижает вероятность образования диалкоксидов.

Для экспериментального определения продуктов и механизма реакции мы провели эксперимент с использованием наиболее чистых из возможных экспериментальных условий. Для этого эксперименты проводились в камере спектрометра со сверхвысоким вакуумом с последующим переносом образца в камеру анализа РФЭС без контакта с атмосферой. При съемке РФЭ-спектров энергия фотонов подбиралась таким образом, чтобы кинетическая энергия фотоэлектронов для пиков определенных элементов составляла 200 эВ. Благодаря этому глубина выхода фотоэлектронов для всех элементов была одинаковой, что позволило осуществить точный количественный анализ с учетом сечений фотоионизации, которые хорошо работают для кинетических энергий не меньше 200 эВ, и в то же время сохранить высокую поверхностную чувствительность. Такая энергия также позволяет сохранить высокую элементную чувствительность, поскольку энергия фотонов достаточно близка к порогу ионизации.

На спектрах C 1s пик, соответствующий карбонату, как правило, является очень характерным и достаточно сильно отличается от остальных. Он имеет самую высокую (в отсутствии связей C-F) энергию связи около 290,5 эВ. Положение карбонатного пика на спектрах C 1s совпадает для ПК, органических и неорганических карбонатов совпадает [171,172], поэтому различить такие продукты по спектру C 1s невозможно; при этом, такие карбонаты существенно различаются в спектрах O 1s, поскольку такие атомы кислорода существенно неэквивалентны. Особенности на спектрах C 1s с энергиями связи между 285-289 эВ гораздо сложнее интерпретировать, поскольку в этой области накладывается много возможных вариантов функциональных групп со слабо отличающимися химическими сдвигами. Пропандиолят лития должен иметь два компонента в спектре углерода, один из которых расположен около 285 эВ, и отвечает группе CH_3^- , и около 285,5-286,1 эВ, отвечающие углероду, связанному с кислородом в алкоксидной группе [173]. В то же время, Рендек и соавторы отнесли пики при 286,2 и 287,1 эВ к диалкоксиду лития [161], используя в качестве дополнительного метода ИК-спектроскопию; такое завышение энергий по сравнению с ожидаемым может быть связано с подзарядкой поверхности. Спектры

полуорганических карбонатов были детально изучены Дедривером и соавторами [172], и их можно без труда отличить от спектров диалкоксида. Для более полной идентификации, помимо анализа энергий связи, мы выполнили количественный анализ с учетом наличия разных функциональных групп.

В первой серии экспериментов на подложку напыляли металлический литий, который затем экспонировали в парах пропиленкарбоната или этиленкарбоната небольшими порциями с анализом поверхности между экспозициями. Литий напылялся на предварительно очищенную поверхность никелевого кристалла (111). Никель был выбран в качестве подложки, поскольку он не образует соединений с литием [174]. Полученные в результате экспериментов спектры приведены на рисунке 31.

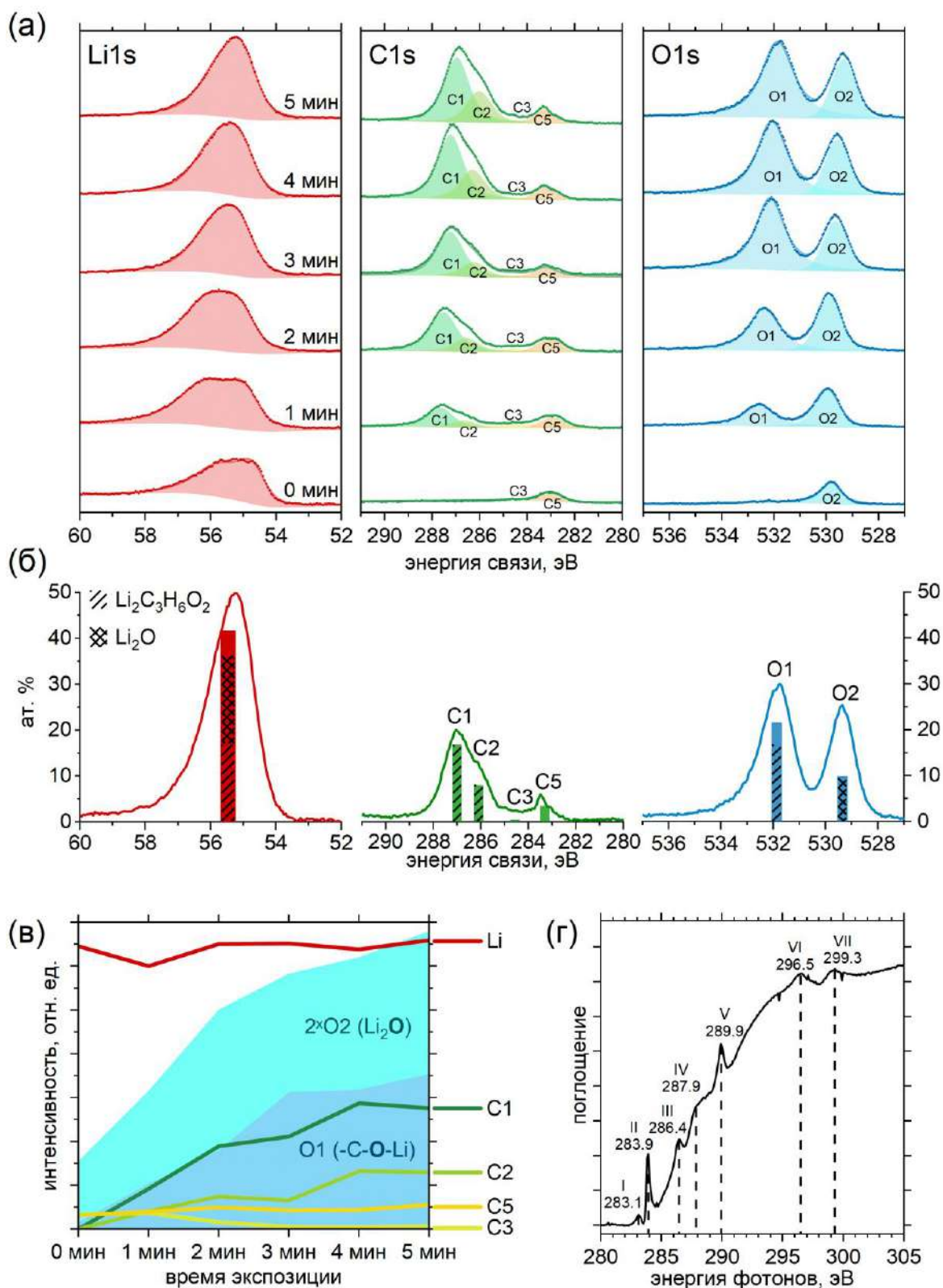


Рисунок 31. Экспозиция лития в парах ПК. (а) Рентгеновские фотоэлектронные спектры, записанные после экспозиции в течение указанного времени. (б) РФЭ спектры в конце эксперимента и иллюстрация количественной обработки спектров в соответствии с предполагаемыми соединениями. (в) зависимость рассчитанных атомных концентраций различных компонентов спектра от времени экспозиции. (г) спектры поглощения рентгена на крае СК в финальный момент эксперимента.

Во-первых, стоит отметить, что остаточное давление паров в камере при напылении лития составляло $\sim 10^{-8}$ мбар во время напыления и не больше $1 \cdot 10^{-9}$ мбар непосредственно до и после напыления. При этом, даже при таком низком остаточном давлении на исходных спектрах (Рисунок 31, а, 0 мин) обнаруживается небольшое содержание кислорода (пик O2), углерода (пики C3 и C5) и сильно уширенный пик металлического лития. Пик кислорода при энергии связи $\approx 529,8$ эВ, соответствует оксиду. При кинетической энергии фотоэлектронов в 200 эВ глубина их выхода составляет порядка 1-10 нм, то есть при таких условиях литий частично покрыт окисленным слоем; однако, этот слой недостаточно толстый и позволяет детектировать металлический литий, лежащий под оксидом. Отметим также, что на спектрах исходной подложки до напыления лития (Рисунок 33) кислород не наблюдался. Примесные пики углерода остаются практически неизменными на протяжении всего эксперимента и составляют приблизительно 5,5 ат. % от общей интенсивности пика углерода на момент окончания эксперимента. Такая чрезвычайная чувствительность лития подтверждает его высокую реакционную способность и особую важность экспериментов *in situ* или в высокочистых условиях.

Спектр Li 1s в начальный момент можно разделить на несколько компонентов, где компонента с меньшей энергией связи, отвечающий металлическому литию, доминирует. Остальные компоненты можно отнести к окисленным формам лития или литиевым кластерам, для которых энергия связи будет размерно-зависимая.

По мере экспозиции в парах ПК в спектрах C 1s начинают появляться четко различимые компоненты C1 и C2 при энергии связи 287,7 и 286,8 эВ, соответственно. Никаких особенностей на спектрах C 1s при более высокой энергии связи не обнаружено, что позволяет достоверно судить об отсутствии карбонатных (как неорганических, так и органических) соединений. Интенсивность пиков C1 и C2 растет по мере дальнейшей реакции с ПК. На спектрах O 1s при этом появляется пик O1, а интенсивность пика O2, соответствующего кислороду, понемногу увеличивается. Из этого можно заключить, что пики C1, C2 и O1 соответствуют основному продукту реакции. Пик O2 предположительно связан с формированием оксида лития из остаточных газов или в ходе побочных реакций. Отличие энергии связи C1 и C2 составляет около 0,9 эВ и может быть отнесено к атомам -C-O-Li и -CH₃, соответственно. Эта разница хорошо совпадает с ожидаемыми значениями 0,7-1,3 эВ [173] для алифатических атомов и атомов -C-O-Li. Также, похожий спектр был приведен в [161], где продукты были дополнительно подтверждены ИК-спектроскопией.

Примечательно, что количественный анализ интенсивностей этих сигналов показывает, что интенсивность пиков C1, C2 и O1 увеличиваются в точном соотношении $C1:C2:O1 = 2:1:2$, что в точности соответствует предполагаемому продукту, пропандиоляту лития. Результаты количественного определения приведены на рисунке 31, b и c. На рисунке b приведены спектры в конце эксперимента; столбики соответствуют атомной доле тех или иных пиков на спектрах, рассчитанных с учетом сечения фотоионизации и интенсивности пучка фотонов данной энергии, а заштрихованные области – стехиометрическому соотношению компонентов для оксида лития и пропандиолята. Доля лития, относящегося к оксиду или пропандиоляту, была рассчитана из соответствующих спектров углерода. К концу эксперимента практически весь литий прореагировал с образованием этих двух продуктов. На рисунке 31, c показана эволюция атомного состава образца. Как видно, соотношение интенсивности пиков C1, C2 и O1 остается практически неизменным в течение всего эксперимента. Доля примесных пиков C3 и C5 не меняется. На момент окончания эксперимента весь литий оказался связан либо с оксидом, либо с пропандиолятом. Таким образом, основными продуктами реакции, обнаруженными в этом модельном эксперименте, можно считать оксид лития и пропан-1,2 диолит лития.

Вопрос появления оксида лития заслуживает дополнительного рассмотрения. Он может образовываться как из разложения продукта реакции с пропиленкарбонатом, так и в результате окисления лития остаточными газами, что было описано в литературе [19], а также наблюдалось в начальный момент. Мы провели дополнительный расчет возможного пути превращения пропандиолята лития в оксид: энергетическая диаграмма приведена на рисунке 32. Как показал расчет, такая реакция будет энергетически невыгодна, а также будет иметь весьма высокий энергетический барьер, поэтому разложение продукта без дополнительных реагентов (например, газообразного кислорода) до оксида лития кажется маловероятным, и основным источником оксида мы считаем побочные реакции с примесными газами.

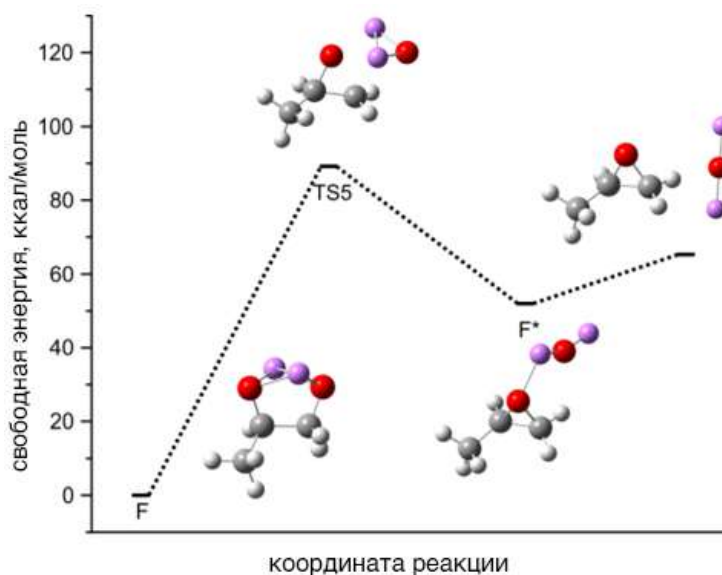


Рисунок 32. Энергетическая диаграмма реакции превращения пропандиолята лития в оксид лития, рассчитанная методом DFT.

Спектры поглощения рентгеновских лучей, измеренные в конце реакции, приведены на рисунке 31, d. На нем четко наблюдаются особенности, обозначенные I-VII. Небольшой пик I и особенность II отвечают C=C π -резонансу в ненасыщенных алкиленовых фрагментах, которые мы относим к примесям на поверхности. Особенности III и IV мы относим к C-H σ^* -резонансу в алкильных фрагментах [175,176]. Выраженный пик V может быть отнесен к π^* -резонансу C-O. Это является характерным признаком наличия карбонатных фрагментов. Две последние особенности, VI и VII, соответствуют σ^* -резонансу C-C и C-H, соответственно [177]. Присутствие пика V, присущего карбонатам, расходится с данными РФЭС, где не было обнаружено пиков, отвечающих карбонату при чувствительности метода ~ 0.1 ат.%. Стоит отметить, что количественный анализ спектров поглощения сложен, поэтому даже незначительные количества продукта могут давать интенсивные пики в спектрах. В данном случае можно предположить, что какие-либо карбонаты лития все же присутствуют, однако их количество слишком мало, чтобы считать их основными продуктами реакции.

Поскольку описанный выше эксперимент показал, что поверхность металлического лития неизбежно загрязняется даже в сверхвысоком вакууме, во второй серии экспериментов литий напылялся на подложку непосредственно в парах пропиленкарбоната или этиленкарбоната, и впоследствии продукты анализировали аналогичным образом. Эксперимент осуществлялся в аналогичных условиях с осаждением продуктов на никелевую подложку. Оказалось, что чистая поверхность никеля также реагирует с органическими карбонатами (Рисунок 33). Поэтому, другая серия аналогичных экспериментов была проведена с использованием подложки из однослойного графена, выращенного на медной фольге.

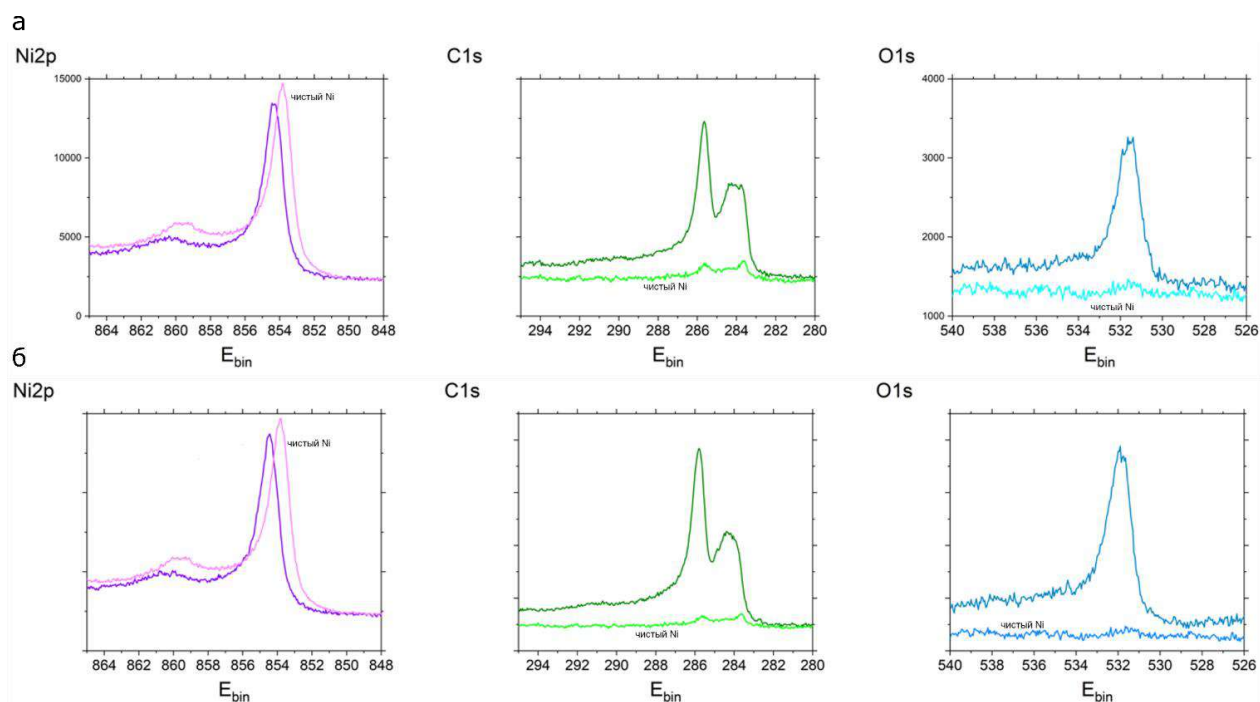


Рисунок 33. Экспозиция никелевого кристалла (111) в парах ПК (а) и ЭК (б). Спектры Ni 2p, C 1s и O 1s до и после экспонирования.

Графен показал себя инертным по отношению к ПК или ЭК. Более того, сдвиг пика графена на C 1s спектре зависит от концентрации лития, что связано с переносом электрона от атомов лития на π -систему графена [178]. При осаждении лития в парах ПК или ЭК мы наблюдали именно такие изменения (Рисунок 34), что позволяет сказать, что некоторые атомы лития долетают до подложки, не прореагировав с растворителем, что обеспечивает избыток лития в данных условиях. При этом, наличие углерода и существенное уширение пика графена на спектре C 1s затрудняют анализ продуктов, поэтому дальнейший количественный анализ был выполнен на никелевой подложке.

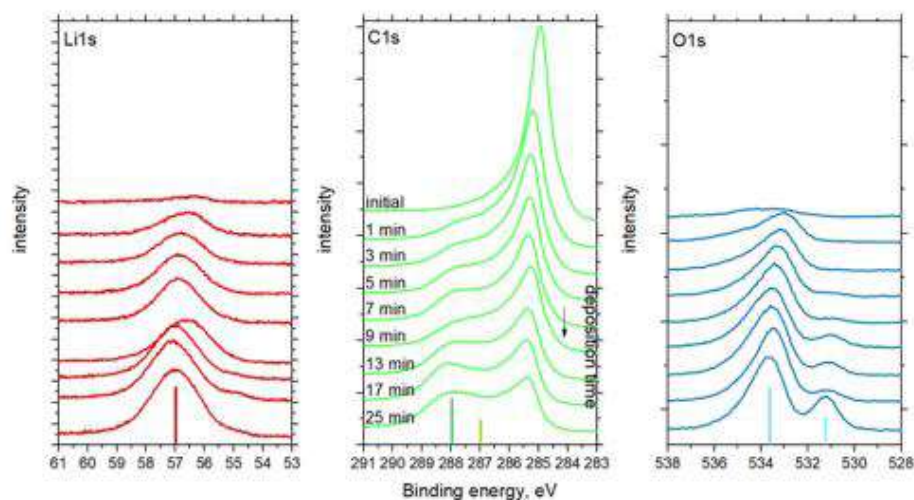


Рисунок 34. Осаждение лития на графен в парах ПК. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Li 1s, C 1s и O 1s.

Результаты экспериментов по напылению лития на кристалл никеля (111) в парах пропиленкарбоната и этиленкарбоната приведены на рисунках 35 и 36.

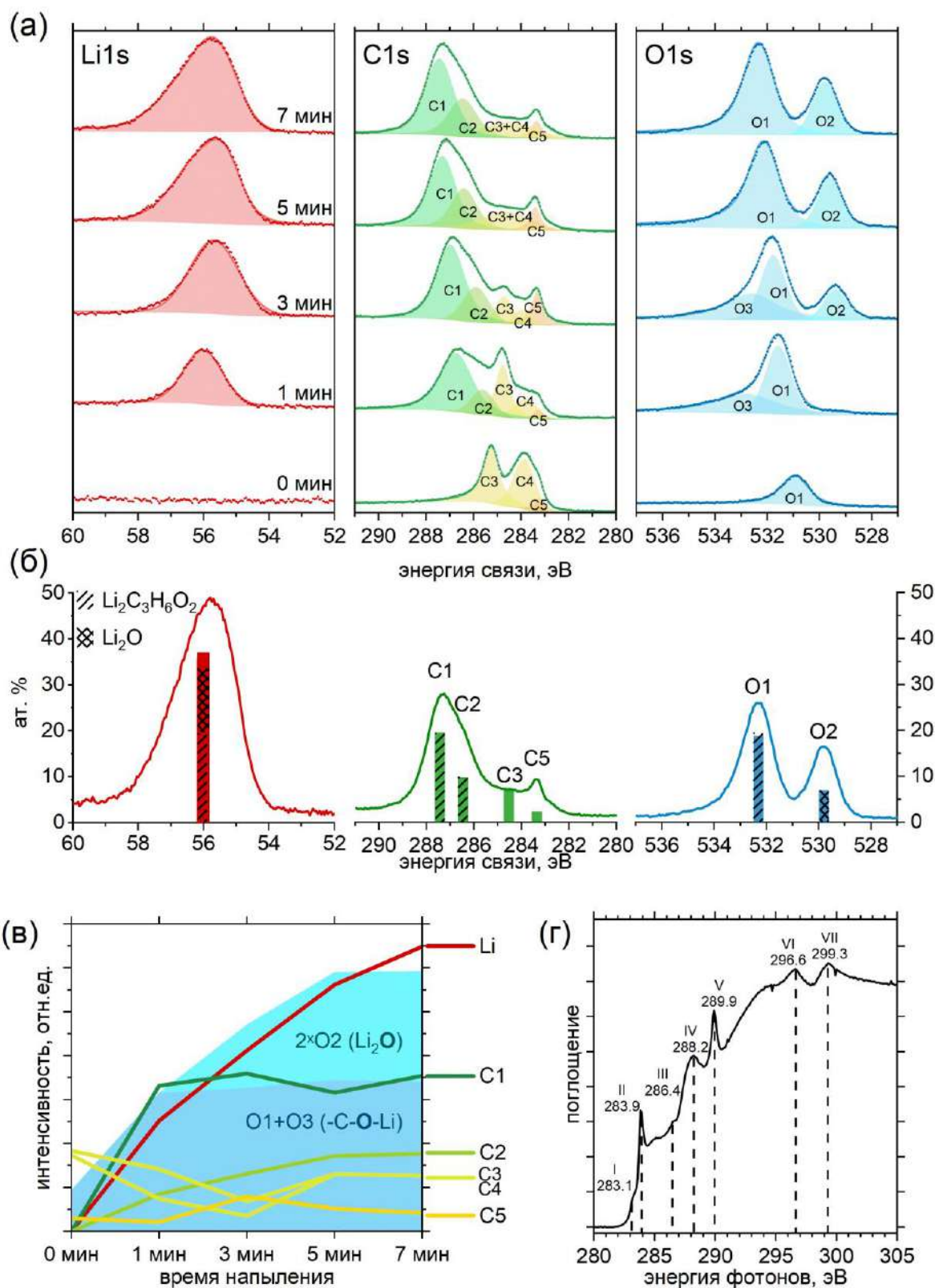


Рисунок 35. Напыление лития в парах ПК. (а) Рентгеновские фотоэлектронные спектры, записанные после напыления в течение указанного времени. (б) РФЭ спектры в конце эксперимента и иллюстрация количественной обработки спектров в соответствии с предполагаемыми соединениями. (в) зависимость рассчитанных атомных концентраций

различных компонентов спектра от времени экспозиции. (г) спектры поглощения рентгена на крае СК в финальный момент эксперимента.

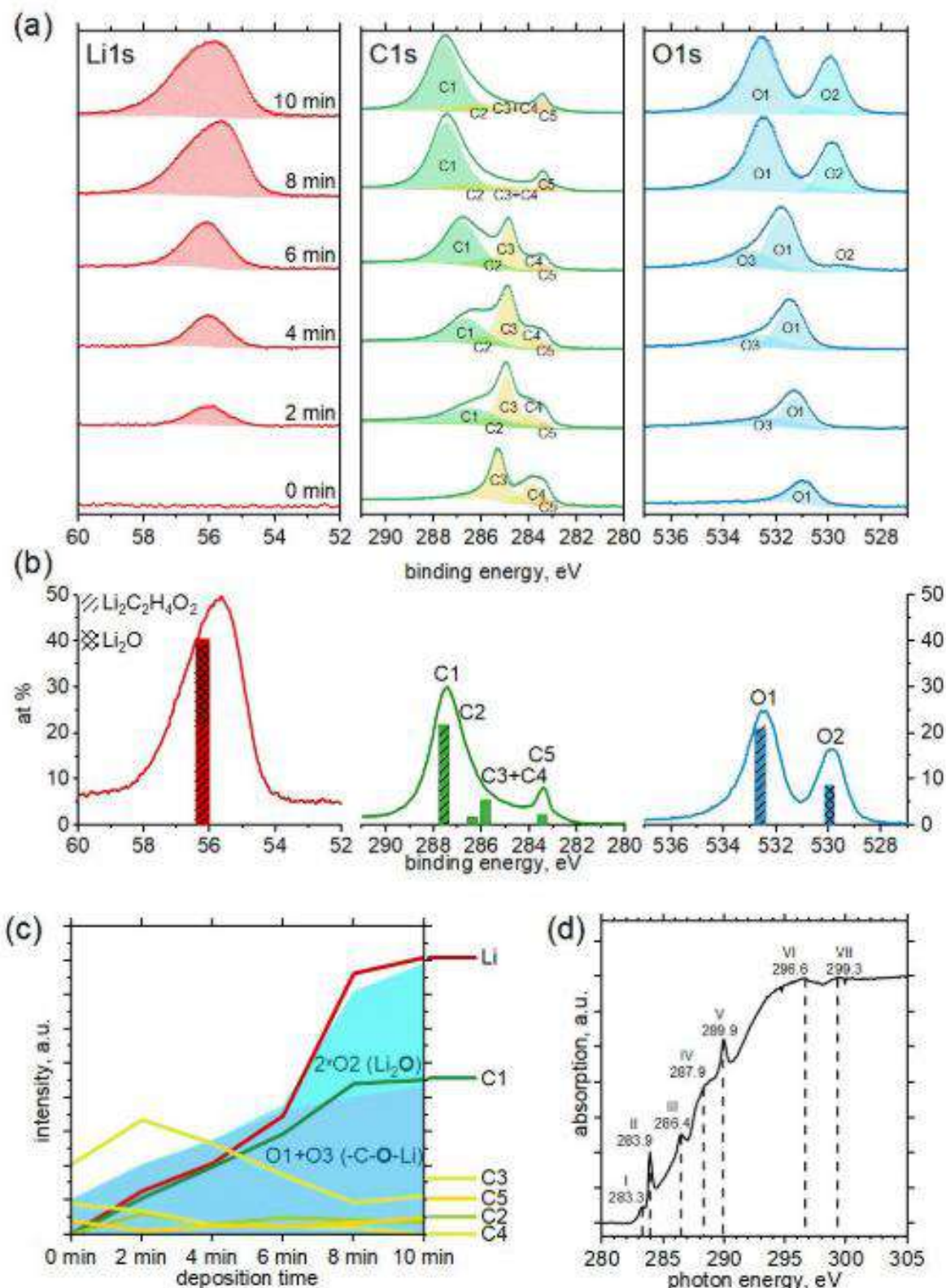


Рисунок 36. Напыление лития в парах ЭК. (а) Рентгеновские фотоэлектронные спектры, записанные после напыления в течение указанного времени. (б) РФЭ спектры в конце эксперимента и иллюстрация количественной обработки спектров в соответствии с предполагаемыми соединениями. (в) зависимость рассчитанных атомных концентраций

различных компонентов спектра от времени экспозиции. (г) спектры поглощения рентгена на крае СК в финальный момент эксперимента.

Интенсивность пиков C3, C4 и C5, которые, вероятно, связаны с продуктами реакции никеля с растворителями, убывает по ходу эксперимента, поскольку исходная поверхность никеля постепенно закрывается продуктами реакции с литием. На более поздних стадиях пики C3 и C4 становятся практически неразделимы между собой, поэтому мы оценивали лишь их суммарную интенсивность. В тот момент, когда спектры практически перестали меняться при дальнейшем осаждении лития, мы провели дополнительную экспозицию образца в парах растворителей. При этом никаких дополнительных изменений в спектрах не было обнаружено, что свидетельствует о том, что весь литий уже прореагировал с ПК/ЭК.

Для идентификации химического состава полученных соединений мы использовали такой же подход, как и в случае реакции с напыленным литием. Результаты взаимодействия лития с ПК аналогичны описанным ранее. Единственным отличием является то, что количество лития растет одновременно с ростом количества продуктов. При этом, суммарное количество двух продуктов всегда соответствует количеству обнаруженного лития, как видно из рисунка 35, с. Похожие особенности наблюдаются и на спектрах, полученных при напылении лития на графен, однако там, количественное описание спектров существенно затруднено пиком графена на спектрах углерода. В случае реакции с этиленкарбонатом наиболее существенным отличием является практически полное отсутствие пика C2 на спектре C 1s, который мы ранее отнесли к алкильному углероду -CH₃. Аналогичным образом, на спектрах поглощения продуктов реакции с этиленкарбонатом особенность VII, которую мы отнесли к σ^* -резонансу CH, является гораздо менее выраженной, чем на спектрах продуктов реакции с пропиленкарбонатом.

Таким образом, здесь, также как и в реакции с напыленным литием, основными продуктами также являются алкандиолаты лития (пропандиолят и этандиолят, соответственно) и оксид лития. В данной схеме эксперимента вначале наблюдается лишь накопление основного продукта, и появление оксида наблюдается лишь спустя некоторое время после начала напыления лития.

Хотя многочисленные исследования фиксируют наличие карбоната и органических полукарбонатов в качестве основных продуктов реакции лития с ПК и ЭК, наши результаты, наряду с другими сообщениями [160,161] четко показывают возможность наличия другого продукта этой реакции – алкандиолята лития. Основное отличие двух типов экспериментов заключается в том, что в первых, где обнаруживаются карбонаты, происходит реакция лития с жидким растворителем или электролитом на его основе, а во-вторых – с парами растворителя,

наполняющими вакуумную камеру. Тот факт, что алкандиолы обнаруживаются лишь во втором типе экспериментов, которые, на первый взгляд, далеки от реальных систем, может быть связан с двумя основными факторами.

Во-первых, в экспериментах с жидким электролитом литий уже неизбежно покрыт пассивирующим слоем еще до погружения металла в электролит [19]. При контакте с электролитом SEI формируется и растет в течение достаточно продолжительного времени. Этот слой обычно имеет весьма высокую проводимость ионов лития, но блокирует транспорт электронов, что и обуславливает его пассивирующий эффект. Это может способствовать протеканию реакции по одноэлектронному механизму, поскольку вероятность второго акта восстановления существенно снижена.

Вторым важным фактором является то, что эксперименты, обнаруживающие в качестве основного продукта реакции карбонаты, включают детектирование только нерастворимых продуктов реакции. Хотя очевидно, что только такие продукты могут составлять SEI, это далеко не гарантирует, что они будут являться именно основными продуктами. Насколько нам известно, растворимость алкандиолов лития в органических карбонатах не была изучена экспериментально; общие представления позволяют предположить, что они будут обладать некоторую их растворимость. Таким образом, двухэлектронный механизм приводит к образованию (предположительно) растворимого соединения и газа, которые никак не могли бы быть обнаружены в экспериментах, изучающих поверхность электрода после его извлечения из растворителя и сушки. По-видимому, два механизма являются конкурирующими процессами и могут протекать параллельно: в наших экспериментах на спектрах рентгеновского поглощения даже были обнаружены особенности, свидетельствующие о наличии карбонатов, т.е. продуктов одноэлектронного восстановления, в системе. При этом, количественный анализ говорит о существенном доминировании продуктов двухэлектронного восстановления. Рассуждения, приведенные выше, могут и не привести к существенному изменению в балансе между двумя путями. Поэтому, алкандиолы могут являться основными продуктами и в жидких электролитах; это подтверждается и тем, что CO, который является побочным продуктом двухэлектронного восстановления, был обнаружен при анализе электролита и выделенных газов [179].

Таким образом, нами было показано, что в ходе реакции пропиленкарбоната или этиленкарбоната с литием возможны два основных конкурирующих пути реакции. Первый из них, одноэлектронное восстановление алкилкарбоната, приводит к образованию различных карбонатов лития, которые составляют основную часть органического или неорганического слоя

SEI. Второй путь – двухэлектронное восстановление – приводит к образованию алкандиолятов лития, которые, по-видимому, являются растворимыми, поскольку не обнаруживаются в составе SEI. Количественное соотношение продуктов этих двух путей остается неясным, однако некоторые факторы позволяют судить о доминировании именно второго механизма. Это может объяснять, например, продолжительную коррозию лития в карбонатных электролитах и необходимость использовать различные добавки для более эффективной его пассивации.

3.2.2. Результаты исследования слоев SEI при осаждении лития в *operando* условиях при помощи нейтронной рефлектометрии

Нейтронная рефлектометрия – метод, чувствительный к составу слоев и морфологии интерфейсов, который может быть реализован в условиях *operando*, что обуславливает его уникальность. В экспериментах по зеркальному отражению нейтронов измеряется зависимость показателя отражения от вектора q , компонента изменения импульса нейтронов при отражении, нормального к плоскости интерфейса (Рисунок 37, ось z). Обычно отражение нейтронов наблюдается на очень гладких поверхностях при малых скользких углах. Зависимость показателя отражения от вектора q позволяет затем восстановить одномерный профиль плотности длины рассеяния (ПДР) по нормали к отражающей поверхности. Плотность длины рассеяния нейтронов является характеристикой материала и определяется суммой ПДР отдельных атомов, составляющих материал, умноженное на их атомную концентрацию; таким образом, ПДР косвенно связана с химическим составом слоя. Типичное разрешение нейтронных рефлектометров позволяет изучать слои толщиной порядка 100 нм. Нижний предел толщины сложным образом зависит от контраста ПДР и шероховатости слоев. Изучение электрохимического интерфейса между 50-нм медным электродом и 1М раствором LiPF₆ в смеси дейтерированного этиленкарбоната и протонированного диэтилкарбоната (1:2 по объему) показало, что существенные изменения рефлектометрических кривых, связанное с образованием обогащенного литием SEI можно обнаружить, когда его ПДР снижается приблизительно на 10% по сравнению с электролитом, а толщина превышает 4 нм [180].

Поскольку нейтроны весьма слабо взаимодействуют с веществом, в экспериментах требуется использование электродов большой площади. Размер электрода, использованного в наших экспериментах, составляет 8,5х5 см. Преимуществом данного подхода является то, что

получаемая информация усредняется по площади всего электрода, и позволяет количественно характеризовать морфологию.

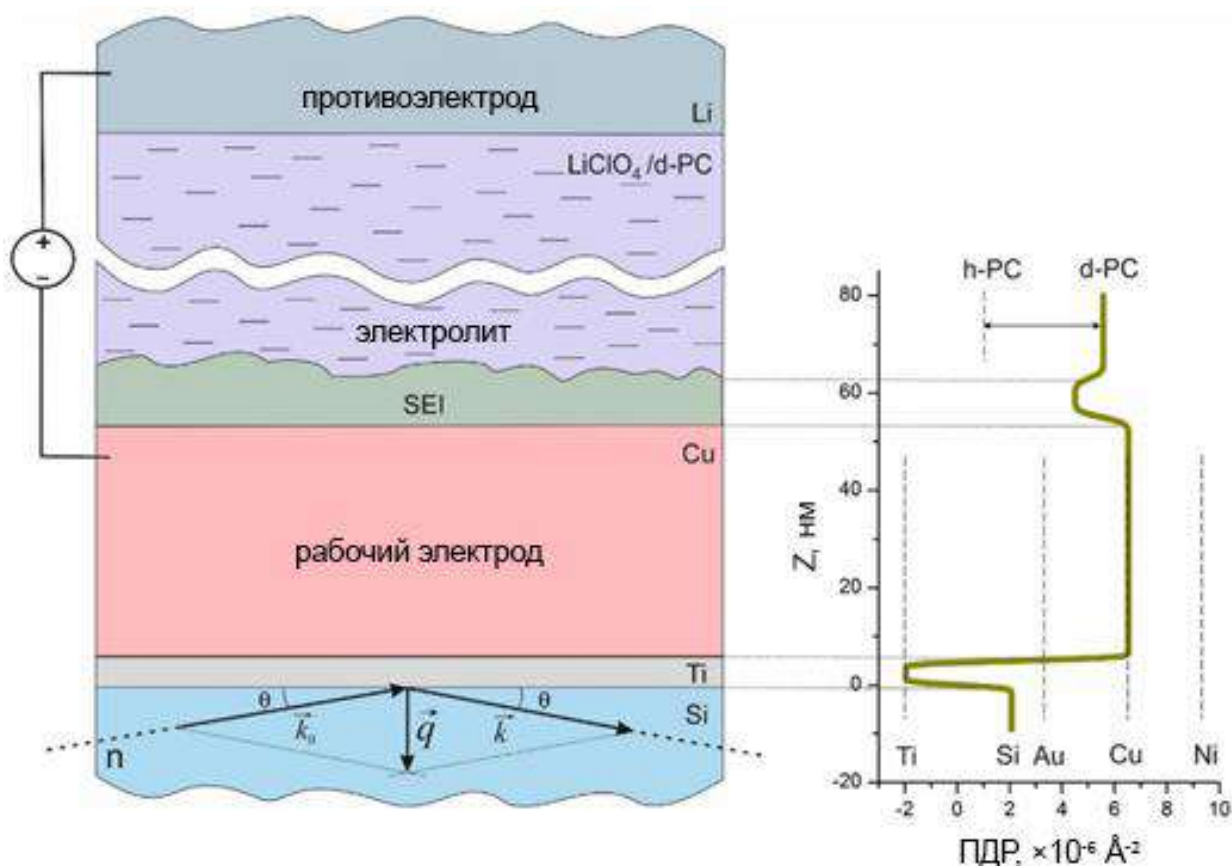


Рисунок 37. Схема эксперимента по зеркальному отражению нейтронов: схематическое изображение ячейки и профиль ПДР рабочего электрода.

Для того, чтобы увеличить чувствительность метода, то есть изменения кривой отражения нейтронов при формировании SEI и осаждении лития, необходимо рассмотреть комбинацию ПДР всех компонентов, участвующих в системе. Хотя полная оптимизация является весьма сложной задачей, наилучшую комбинацию можно вывести из общих принципов: при формировании SEI или осаждении металла поверхностный слой будет обогащаться литием, что приведет к снижению его ПДР по сравнению с любыми возможными компонентами системы. В оптимальных условиях отражение нейтронов должно происходить только с формирующегося слоя SEI. В данном случае, в качестве подложки для электрода использовался монокристалл кремния, поскольку он является идеальным материалом с точки зрения прозрачности для нейтронов, а также потому, что методики напыления металлов в данном случае детально отработаны. Таким образом, ПДР подложки невозможно варьировать, и в эксперименте необходимо сблизить ПДР электродного материала и электролита.

Поскольку слой SEI должен быть обогащен литием, который имеет низкую ПДР, необходимо использовать существенно контрастирующие с ним вещества. Среди возможных компонентов была выбрана медь и дейтерированные растворители, поскольку дейтерий имеет существенно более высокую ПДР (Рисунок 38).

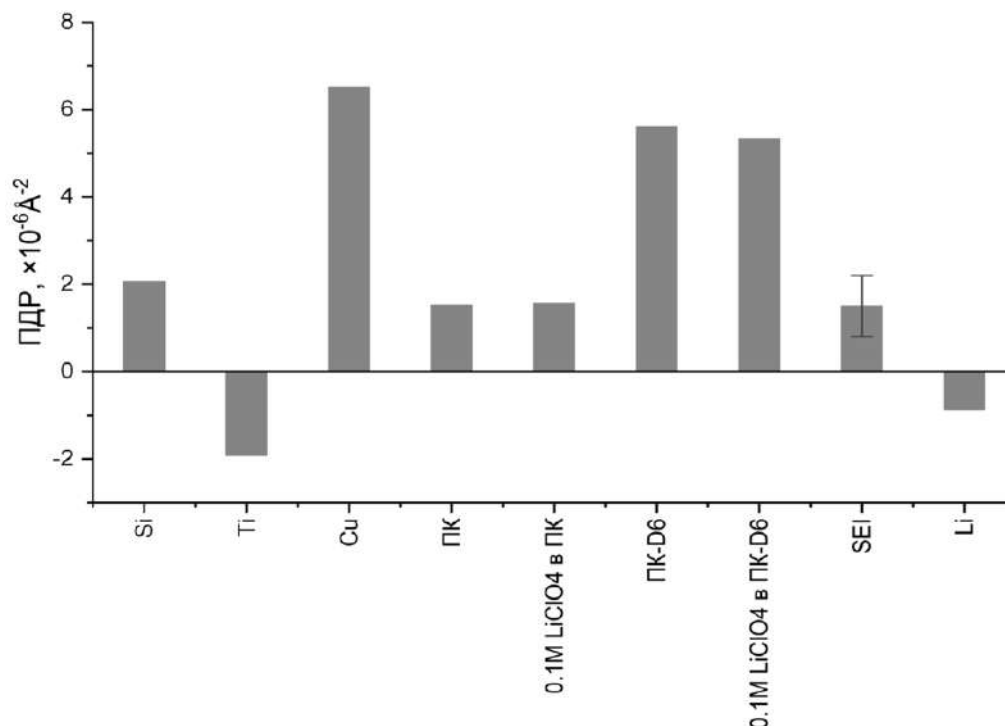


Рисунок 38. ПДР разных компонентов ячейки.

На основании полученных ранее данных о составе SEI мы промоделировали кривые отражения нейтронов при формировании SEI на поверхности медного электрода, напыленного на кремниевую подложку (Рисунок 39). Как видно, при использовании протонированного растворителя изменение профиля ПДР весьма мало (красная область), и изменение кривой отражения также является незначительным. При использовании дейтерированного пропиленкарбоната образование такого же по характеристикам SEI приводит к существенному изменению профиля ПДР, и к сильным изменениям в кривой отражения, которые можно будет детектировать экспериментально.

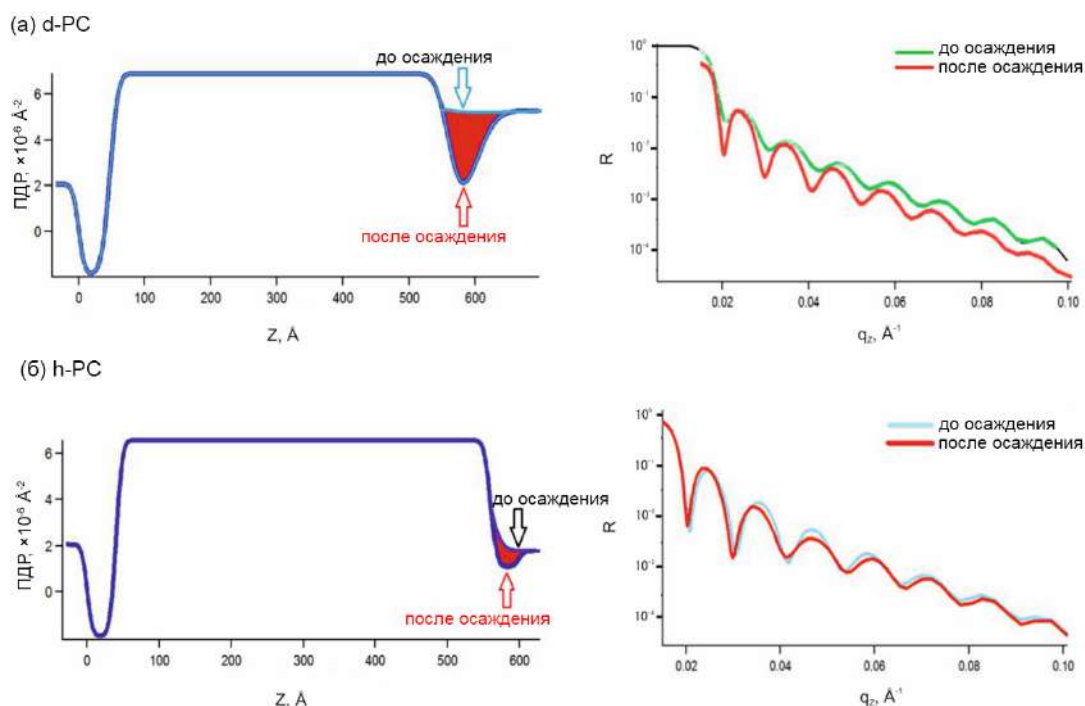


Рисунок 39. Модельные профили ПДР и кривые отражения нейтронов в протонированном и дейтерированном растворителе до и после формирования SEI.

В экспериментах нейтронной рефлектометрии мы сначала сформировали SEI в потенциостатическом режиме, а затем проводили осаждение лития порциями в гальваностатическом режиме. Измерение рефлектометрических кривых занимает достаточно долгое время (4-8 часов), и оно проводилось при потенциале разомкнутой цепи. Электрохимические кривые, исходные рефлектометрические кривые и моделированные профили ПДР приведены на рисунке 40.

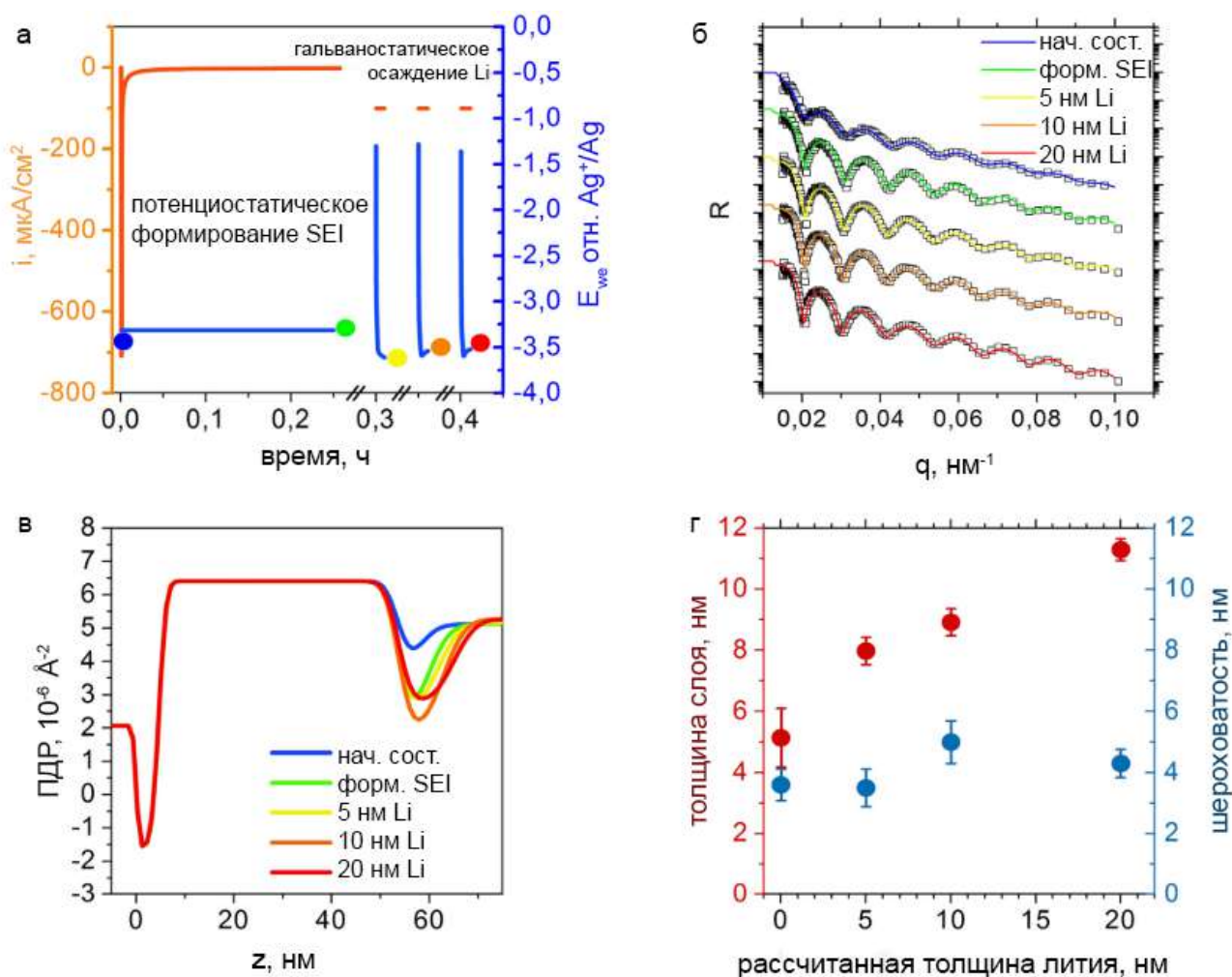


Рисунок 40. Осаждение лития при измерении *operando* нейтронной рефлектометрии. (а) Временная зависимость протекающего тока и напряжения рабочего электрода ячейки. (б) экспериментальные кривые отражения нейтронов (точки) и результаты обработки (линии). (в) модельные профили ПДР. (г) зависимость средней толщины и шероховатости слоя на поверхности от рассчитанной из электрохимических данных толщины лития.

В первую очередь стоит отметить, что описание профиля ПДР для начального этапа - после заливки электролита и до поляризации электрода - потребовало добавления дополнительного слоя между медным электродом и электролитом. Этот слой имеет диффузный характер, толщину ~ 1 нм и ПДР порядка $2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Хотя его описание требует дальнейшего подробного рассмотрения, можно предположить формирование электрического двойного слоя, обогащенного ионами лития.

Далее, в потенциостатическом режиме был сформирован слой SEI. Для этого ячейка выдерживалась при потенциале +10 мВ отн. Li^+/Li , что гарантировало отсутствие осаждения металлического лития, однако создало условия для формирования SEI, похожие на литиевый электрод. Ожидаемо, сила тока в процессе эксперимента резко снизилась до околонулевых значений, что свидетельствует об эффективной пассивации электрода. При этом протекший

заряд составил $5,5 \text{ мкА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$. Возникновение такой пассивирующей пленки на поверхности привело к изменению рефлектометрических кривых в соответствии с предварительным моделированием. Изменения описываются появлением на профиле ПДР диффузного слоя с толщиной $\approx 5 \text{ нм}$ и шероховатостью $\approx 3,5 \text{ нм}$, что говорит о его высокой рыхлости (в дополнение к слою, описанному выше). ПДР получившегося слоя приблизительно на 10% ниже, чем ПДР растворителя. Оценка количества лития в этом слое исходя из уменьшения ПДР показывает, что заряд, потребовавшийся на формирование такого слоя, составляет $\sim 0,2 \text{ мкА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$, что на порядок ниже, чем суммарный протекший заряд. В то время как реальное количество может отличаться от оценки в 1-2 раза, расхождение на порядок очевидно позволяет судить о действительной разнице между зарядом, затраченным на формирование пассивирующего слоя, и фактически протекшим зарядом.

Такое расхождение может быть объяснено двумя факторами: во-первых, сформировавшийся слой в действительности может быть существенно диффузным, и, следовательно, более протяженным в объем электролита, однако погрешность метода не позволяет обнаружить такой диффузный слой. Также, образовавшийся слой может быть латерально неоднородным по толщине, что снова затрудняет интерпретацию методом нейтронной рефлектометрии. Тем не менее, другие методы также обнаруживают SEI толщиной $\sim 1-10 \text{ нм}$ [62], что говорит о правдоподобности полученных результатов и оценок его толщины.

Во-вторых, как было описано выше, существенная доля продуктов восстановления ПК может быть растворимыми. Так, исходя из оценок результатов эксперимента по рефлектометрии, $\sim 1-10\%$ протекшего заряда привело к формированию нерастворимого SEI, а остальной ток, предположительно, привел именно к образованию продуктов, которые не остались на электроде, т.е., возможно, были растворимыми. Таким образом, полученные результаты подтверждают описанные выше рассуждения о возможных механизмах восстановления ПК на электроде.

В то время как ПДР поверхностного слоя, заложенная в модель, действительно близка к ПДР гипотетических компонентов SEI (Рисунок 46), на итоговом профиле это значение остается весьма высоким из-за высокого параметра шероховатости слоя, сопоставимого по величине с толщиной самого слоя. Это может объясняться высокой шероховатостью поверхности: неровности поверхности порядка длины когерентности нейтронов, которая составляет $\sim 1 \text{ нм}$, будут не видны для тепловых нейтронов и на профиле будет видна лишь усредненная картина. Также возможно, что в действительности слой SEI является очень пористым и пропитанным электролитом; в то время как большинство экспериментов по изучению его морфологии

свидетельствует о том, что SEI является плотным поликристаллическим слоем, такие методы показываю SEI, искаженный пробоподготовкой. Как было показано ранее, его компоненты могут быть весьма неустойчивы, и лишь *operando/in situ* эксперименты отображают его реальную структуру. С использованием *operando* НР нами показано, что в действительности SEI является весьма рыхлым слоем, в значительной степени пропитанным жидким электролитом.

Далее литий осаждался на электроде в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 мкА/см^2 . Потенциал рабочего электрода при этом быстро опускался ниже нуля относительно Li^+/Li , после чего стабилизировался около $-0,2 \text{ В}$ отн. Li^+/Li . Общий вид всех кривых соответствует процессу осаждения лития на металлическую подложку, когда вначале перенапряжение растет по модулю из-за образования зародышей, а затем снижается при разрастании зародышей и росте игл, приводящем к росту площади поверхности.

Изменения рефлектометрических кривых после осаждения лития и соответствующих им профилей ПДР продолжает повторять тренд, наблюдаемый в начале при формировании SEI. Осаждение лития, ожидаемо, приводит к дальнейшему постепенному утолщению слоя, обогащенного литием (Рисунок 40, d). ПДР этого слоя также постепенно понижается по мере осаждения лития, достигая значений $\approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$.

В первую очередь надо отметить, что ПДР образовавшегося слоя существенно выше, чем у металлического лития (Таблица 1). В то же время, разрешения данного метода должно хватать для обнаружения слоев, имеющих толщину порядка величины шероховатости исходной поверхности, то есть $\sim 1 \text{ нм}$. Таким образом, НР позволила бы обнаружить слой лития такой толщины, чего не наблюдается в эксперименте. Это позволяет достоверно утверждать, что при электроосаждении лития на медь даже при относительно малой плотности тока отсутствует образование сплошного слоя, и морфологическая нестабильность развивается с самого начального момента.

На рисунке 40, d приведена зависимость толщины слоя на профиле ПДР от расчетной толщины слоя лития, посчитанной с условием гладкого осаждения плотного слоя лития со 100% выходом по току. В то время как эти две величины одного порядка, ПДР этого слоя существенно ниже, чем значение, которое должно быть у плотного слоя металлического лития. Очевидно, что в реальности выход по току составляет намного меньше 100%, однако возможные побочные процессы должны приводить к восстановлению электролита, что связано с образованием соединений с литием, то есть обогащению слоя атомами лития с тем же выходом по току и соответствующим снижением ПДР. Значит, большая часть электроосажденного лития остается невидимой для нейтронной рефлектометрии.

Возможной причиной такого расхождения, т.е. «невидимости» лития, является его существенная неоднородность при осаждении. Как было показано в главе 1 и 2, при осаждении литий образует длинные иглы диаметром ~ 1 мкм. Такие иглы могут быть расположены на электроде весьма редко, но при этом проникать в электролит на относительно большие расстояния ~ 100 мкм; таким образом их средняя объемная плотность будет очень низкой. Кроме того, при такой геометрии они не внесут вклад в зеркальное отражение нейтронов, поскольку расположены реже чем длина когерентности тепловых нейтронов и представляют существенную неоднородность на поверхности.

3.2.3. Влияние состава и толщины SEI на морфологию литиевых осадков

Один из перспективных способов изменения состава и толщины SEI – изменение концентрации электролита и использование высококонцентрированных электролитов. Считается, что в растворах с концентрацией соли, где концентрация ионов близка к концентрации молекул самого растворителя, имеет место эффект понижения активности молекул растворителя за счет «растворения растворителя в соли».

Для реализации этой идеи мы использовали растворы трифторметилсульфонимида лития (LiTFSI) в пропиленкарбонате. Для проверки стабилизации электролита за счет увеличения концентрации соли мы измеряли импеданс литиевого электрода, погруженного в раствор с некоторыми интервалами времени в течение длительного периода. Сопротивления SEI, полученные из обработки годографов импеданса, приведены на рисунке 41.

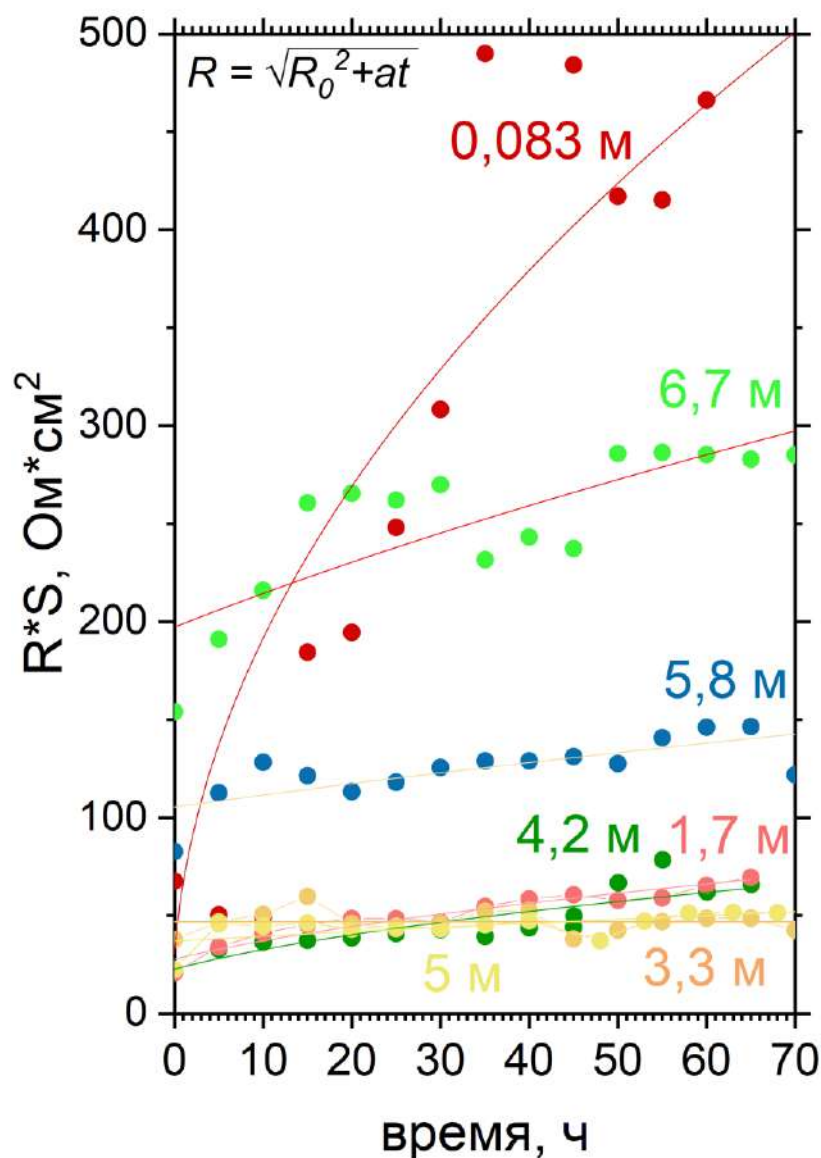


Рисунок 41. Изменение сопротивления SEI, полученного из измерений импеданса в растворах LiTFSI в ПК различной молярности, указанной на графике, со временем.

Для оценки скорости роста сопротивления динамику его изменения со временем можно описать уравнением вида $R = \sqrt{R_0^2 + at}$, где t – время, R_0 – начальное сопротивление SEI, a – скорость роста сопротивления [20]. Из-за неконтролируемой исходной шероховатости электрода и его площади сопротивление в начальный момент может варьироваться случайным образом. Зависимость коэффициента a от молярности растворителя приведена на рисунке 42

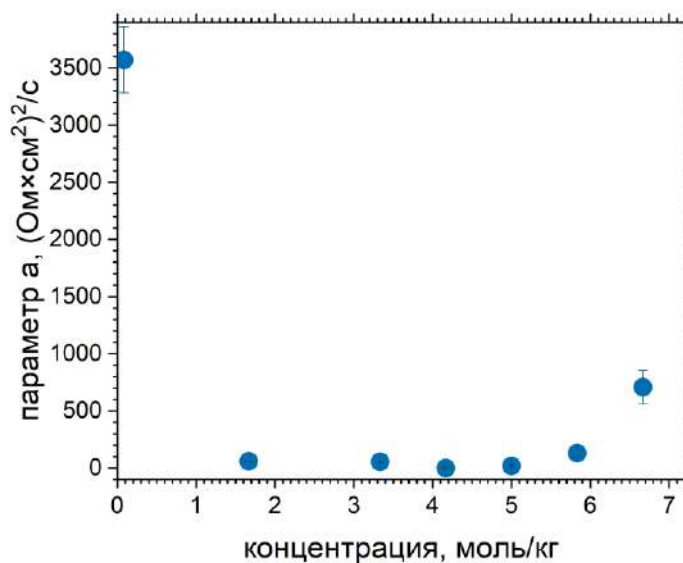


Рисунок 42. Зависимость скорости роста сопротивления SEI от моляльности электролита.

При невысокой концентрации $\approx 0,1$ моль/кг скорость роста практически не зависит от аниона, что говорит о преимущественной роли растворителя в формировании SEI. Далее, при увеличении концентрации, скорость роста сопротивления быстро снижается, достигая минимального значения при моляльности около 4 моль/кг. После этого скорость роста сопротивления вновь начинает увеличиваться.

Моляльность около 4 моль/кг соответствует мольному соотношению растворенных ионов и молекул растворителя $\approx 1:1$ (4,2 моль Li, 4,2 моль TFSI на 9,8 моль ПК). Вероятно, при такой концентрации наблюдается наименьшая активность обоих компонентов электролита, а при дальнейшем повышении концентрации существенную роль в пассивацию может вносить восстановление аниона. В последующих экспериментах мы использовали раствор 4,16 моль/кг LiTFSI в ПК как наиболее стабильный высококонцентрированный электролит.

Для дальнейшего подтверждения стабилизации SEI в высококонцентрированных электролитах мы исследовали формирование SEI методом электрохимического кварцевого микровзвешивания. Для этого по аналогии с экспериментом по нейтронной рефлектометрии на обкладку кварцевого резонатора было подано напряжение 10 мВ отн. Li^+/Li , и параллельно с силой тока регистрировался сдвиг резонансной частоты (Рисунок 43). Далее электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи.

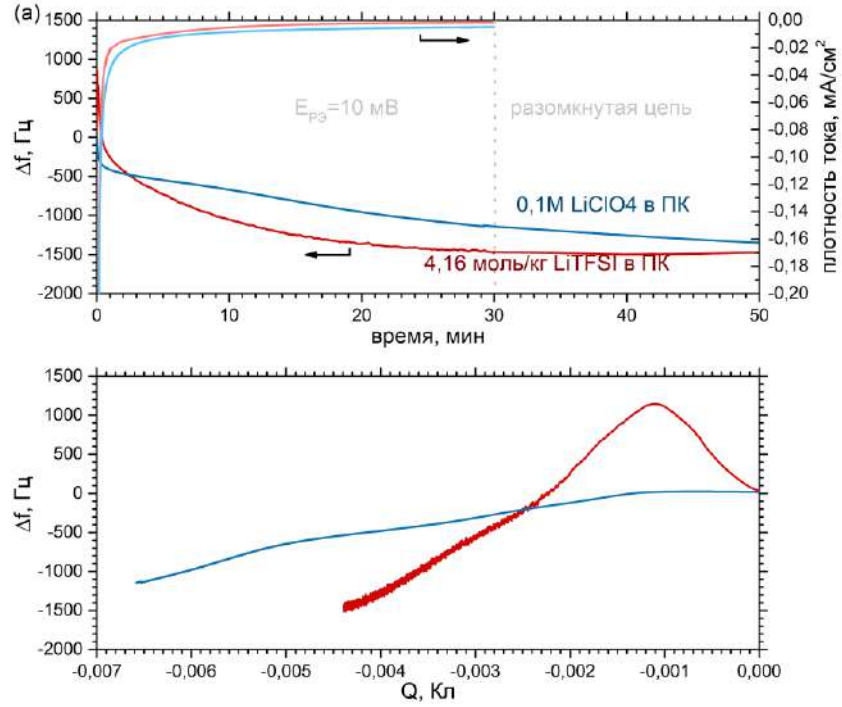


Рисунок 43. Изменение резонансной частоты кварцевого электрода при формировании SEI (а) от времени и (б) от протекшего заряда в разбавленном и концентрированном электролите.

Сдвиг резонансной частоты связан с приростом массы на обкладке кварцевого резонатора в соответствии с уравнением Сауэрбрея:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 m n}{(\mu_q \rho_q)^{\frac{1}{2}}} = C_f m \quad (7)$$

где f_0 – исходная частота резонанса (в данном случае ≈ 9 МГц), μ_q и ρ_q – модуль сдвига и плотность кристалла (величина $\sqrt{\mu_q \rho_q}$ так же называется механическим импедансом кварцевого резонатора, Z_q), n – номер гармоники (в данном случае 1), C_f – постоянная для определенного кристалла (≈ -186 Гц·см²/мкг для использовавшихся кристаллов с резонансной частотой ≈ 9 МГц). Также, сдвиг резонансной частоты связан с погружением резонатора в вязкоупругую среду; изменение частоты при этом характеризуется формулой:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{-1}{\pi Z_q} \sqrt{\frac{\eta_{ж} \rho_{ж} \omega}{2}} \left(1 + 3\sqrt{\pi} \frac{h_r^2}{l_r \delta} - 2 \frac{h_r^2}{\delta^2} \right) \quad (8)$$

где $\eta_{ж}$ и $\rho_{ж}$ – вязкость и плотность жидкости, ω – циклическая частота, h_r и l_r – характерные нормальный и латеральный размеры шероховатости, δ – глубина проникновения механической сдвиговой волны в жидкость ($\sim 1 \div 10$ нм) [181]. При использовании достаточно гладких электродов, таких как исходные поверхности резонаторов, второй и третий члены выражения в скобках будут стремиться к нулю, поэтому сдвиг резонансной частоты при погружении резонатора в раствор позволит определить коэффициент перед скобкой. Для 0,1 М LiClO₄ в ПК

или 4,16 моль/кг LiTFSI в ПК эти сдвиги составили -3446 Гц и -27685 Гц, соответственно. Как было показано ранее, формирующийся SEI будет существенно шероховатым; к сожалению, достоверно определить параметры его шероховатости *in situ* не представляется возможным; также невозможно и отделить вклад прироста массы на электроде от вклада вязкого трения в сдвиг резонансной частоты, поэтому дальнейшие рассуждения будут носить лишь качественный характер. Остается очевидным, что в случае высококонцентрированного электролита такая же шероховатость будет вносить существенно больший вклад в сдвиг резонансной частоты, чем для разбавленного электролита.

При поляризации электрода наблюдается резкое падение силы тока, так же как это было в эксперименте с нейтронной рефлектометрией. При этом в высококонцентрированном протекающий ток был существенно ниже на протяжении всего эксперимента, и суммарный заряд (Рисунок 43, б) оказался приблизительно в 1,5 раз ниже.

Изменение резонансной частоты в двух случаях также существенно различается. В высококонцентрированном электролите вначале наблюдается положительный сдвиг резонансной частоты. Это связано с образованием диффузионного слоя, обедненного ионами; этот слой имеет существенно более низкую вязкость, поэтому наблюдается положительный сдвиг f . Далее плотность тока резко падает, диффузионный слой исчезает, и резонансная частота быстро возвращается к исходному значению. Затем она снижается практически линейно с протекающим зарядом и, по мере того как сила тока асимптотически устремляется к нулю, стабилизируется и практически не изменяется после снятия поляризации.

В разбавленном электролите отсутствует начальный максимум, поскольку вязкость раствора слабо зависит от малой концентрации соли. Практически сразу резонансная частота начинает убывать с протеканием заряда. При этом на зависимости Δf от заряда наблюдаются два перегиба, и угол наклона увеличивается. Это может свидетельствовать о возрастании шероховатости SEI помимо увеличения его толщины. Примечательно также и то, что резонансная частота продолжает убывать и после снятия поляризации. Это говорит о том, что образовавшийся слой метастабилен и продолжает реагировать с электролитом в дальнейшем.

Как упоминалось выше, этот метод не позволил нам охарактеризовать морфологию из-за сложного влияния разных факторов на резонансную частоту. Для оценки морфологии мы провели эксперименты по нейтронной рефлектометрии, аналогичные описанным выше. Полученные кривые и моделированные профили приведены на рисунке 44.

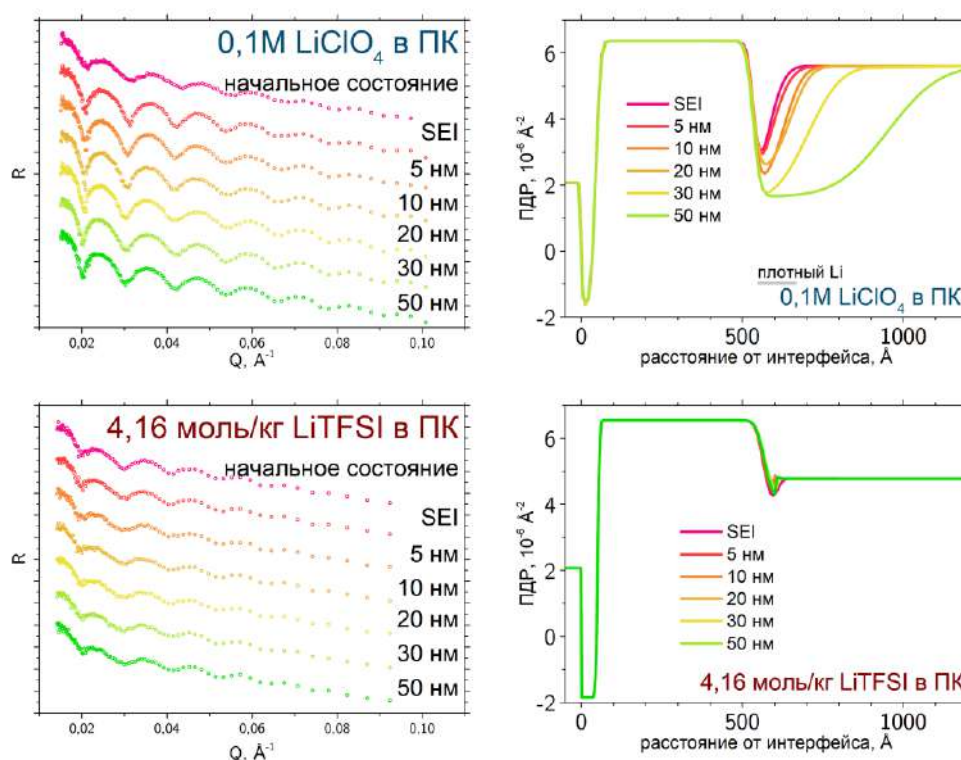


Рисунок 44. Operando нейтронная рефлектометрия разбавленных и высококонцентрированных электролитов: исходные кривые отражения нейтронов и восстановленные профили ПДР при формировании SEI и осаждении Li.

Так в высококонцентрированном электролите наблюдается существенное отличие рефлектометрических кривых от результатов, полученных для разбавленного электролита. Исходные кривые практически не изменяются на протяжении всего эксперимента, и рассчитанные профили ПДР показывают наличие очень стабильного и тонкого SEI. Параметры этого слоя приведены на рисунке 45

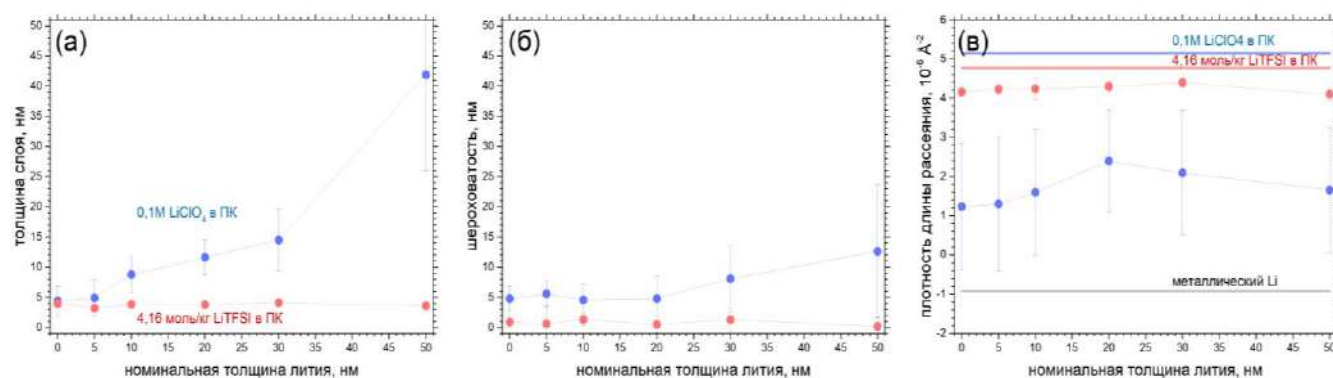


Рисунок 45. Параметры интерфейсного слоя на поверхности электрода на профиле ПДР, полученные в результате обработки кривых отражения нейтронов.

В отличие от разбавленного раствора, где и толщина, и шероховатость слоя постоянно растут по мере осаждения, в высококонцентрированном электролите SEI стабилен по всем параметрам. Также стоит обратить внимание на посчитанную ПДР слоев. В случае разбавленного раствора,

ПДР, заложенная в модель профиля, составляет $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, что вполне соответствует возможным составляющим SEI (Рисунок 46). В высококонцентрированном же электролите это значение существенно выше и приближается к значению ПДР самого электролита. Предположительно, это свидетельствует о более низкой массовой доле лития в SEI, либо о высокой шероховатости этого слоя, что не позволяет адекватно описать его моделью плоских слоев.

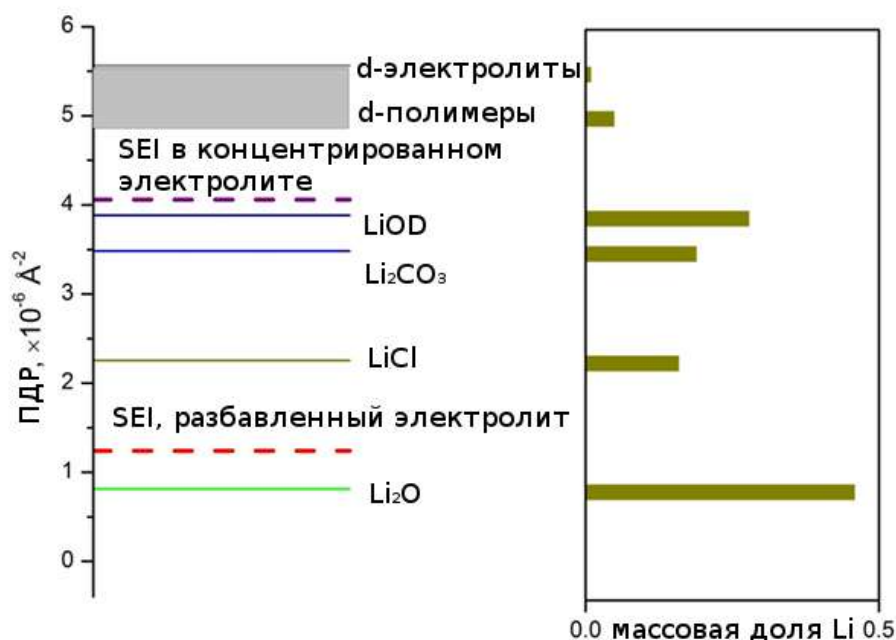


Рисунок 46. ПДР нейтронов для возможных компонентов SEI и электролитов, а также значения параметров, полученные в эксперименте.

Несмотря на то, что SEI в высококонцентрированных электролитах оказался намного более стабильным и тонким, при осаждении лития вновь не наблюдается ни плотного слоя лития, ни обогащения приповерхностного слоя литием. Причины отсутствия какого-либо влияния осаждения лития на кривые НР описано выше. Таким образом, никакого эффекта на морфологию литиевых осадков стабилизация SEI и уменьшение его толщины не произвели.

Для более детальной оценки влияния концентрации электролита на морфологию лития при электроосаждении проводили микроскопическое исследование поверхности литиевых дисковых электродов, на которые в разных электролитах в гальваностатическом режиме осаждался литий (Рисунок 47). На микрофотографиях показан край литиевого электрода, на котором видны темные пятна – литиевые дендриты или вис커еры. Между двумя образцами отсутствуют какие-либо существенные различия, которые позволили бы сказать, что тонкий и стабильный SEI, который формируется в высококонцентрированном электролите, существенно подавлял бы морфологическую нестабильность лития.

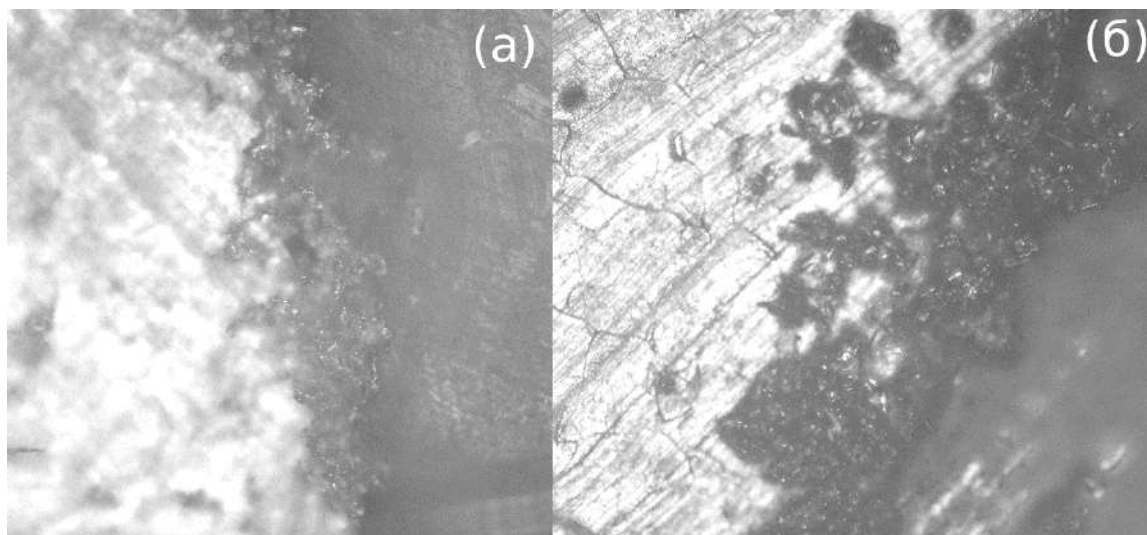


Рисунок 47. Микрофотографии литиевого электрода после электроосаждения лития при 100 мкА/см^2 в течение 10 часов в (а) $0,08 \text{ моль/кг}$ и (б) $4,16 \text{ моль/кг}$ LiTFSI в ПК.

Для количественной оценки влияния электролита на морфологию лития далее мы исследовали кулоновскую эффективность осаждения-растворения лития в электролитах с разной концентрацией. Основными причинами низкой кулоновской эффективности являются необратимое формирование SEI и образование «мертвого лития». При этом, необратимое формирование SEI также связано с морфологической нестабильностью, поскольку игольчатые осадки имеют весьма высокую удельную площадь поверхности, которая покрывается SEI. Таким образом, оценка кулоновской эффективности может быть объективной полуколичественной мерой морфологической нестабильности лития. Для оценки кулоновской эффективности мы осаждали и растворяли литий на никелевом электроде при плотности тока 100 мкА/см^2 в течение часа, что является достаточно небольшой величиной заряда и позволит обнаружить потенциальное влияние стабилизации SEI. Полученные значения кулоновской эффективности приведены на рисунке 48.

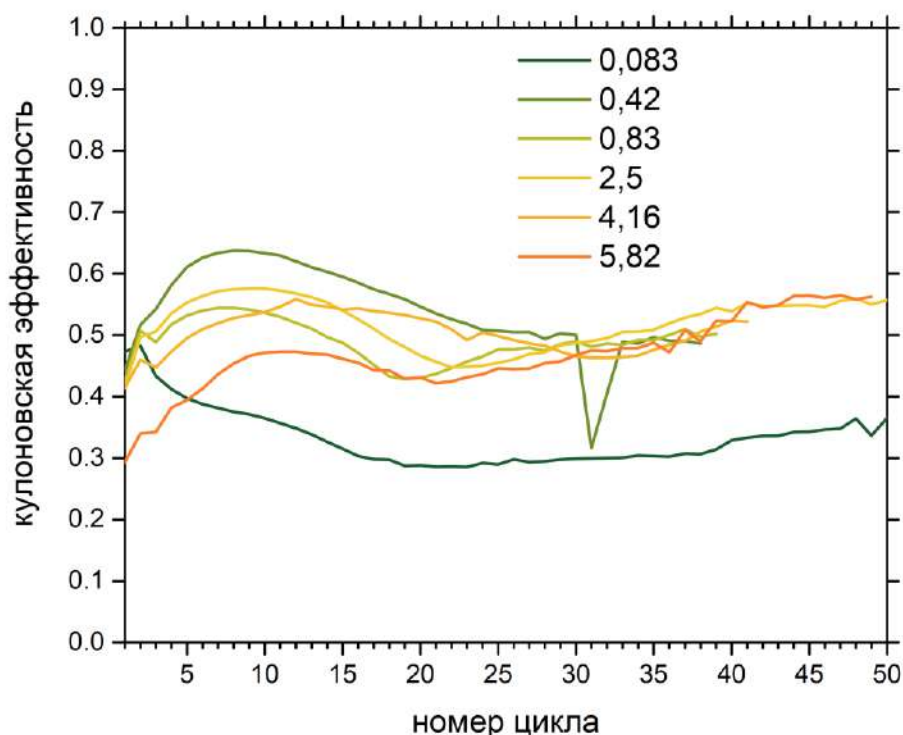


Рисунок 48. Зависимость кулоновской эффективности от номера цикла при различной молярности LiTFSI в ПК. Осаждение проводилось при плотности тока 100 мкА/см^2 в течение 1 часа.

Наиболее существенное отличие наблюдается для раствора с концентрацией $0,083 \text{ моль/кг}$. Аналогичным образом в таком растворе наблюдался существенно более высокий рост сопротивления электрода в электролите (Рисунок 42). Скорость роста сопротивления электролитов других концентраций была достаточно близка, так же как близкими оказываются значения кулоновских эффективностей. Вероятно, в случае самого разбавленного электролита необратимое образование SEI действительно вносит существенный вклад в низкую кулоновскую эффективность. Это хорошо согласуется с результатами, полученными на кварцевом резонаторе, где величина заряда, затраченного на образование SEI в разбавленном электролите существенно выше. Для электролитов с концентрацией $1\text{--}6 \text{ моль/кг}$ скорость роста сопротивления варьируется слабо; аналогично, кулоновская эффективность для них также достаточно схожа. Кулоновская эффективность по-прежнему остается весьма низкой, что говорит о существенной морфологической нестабильности осадков лития и ее эволюции по мере осаждения.

3.3. Заключение

Согласно результатам, описанным в данной главе, очевидно, что литий всегда покрыт неким частично или полностью пассивирующим слоем; так даже в сверхвысоковакуумных условиях свежесозданный металлический литий покрывается пленкой оксида. Реакции лития с контактирующими веществами могут стать проблемой сами по себе, поскольку доступный в аккумуляторе литий расходуется, что приводит к снижению емкости. В совокупности с морфологической нестабильностью это делает проблему серьезным препятствием, поскольку площадь поверхности электрода постоянно растет, следовательно, растет и масса пленки продуктов.

Исследуя механизм химической реакции расчетными методами квантовой химии и экспериментально в сверхчистых идеализированных условиях, мы показали, что нерастворимые продукты восстановления электролита могут быть лишь малой долей среди всех продуктов. С учетом метастабильности различных компонентов SEI, большую важность приобретают *operando* эксперименты, где исследование проходит непосредственно в среде формирования SEI без пробоподготовки. Так, используя *operando* нейтронную рефлектометрию мы показали, что SEI является весьма рыхлым слоем, предположительно, пропитанным жидким электролитом как гель. Количественная оценка подтвердила, что большая часть продуктов восстановления электролита, по-видимому, растворимы и не участвуют в формировании SEI. Такое поведение может объяснять существенную электрохимическую коррозию лития и его неэффективную пассивацию в немодифицированных электролитах.

Мы показали, что использование высококонцентрированных электролитов приводит к стабилизации слоя SEI и уменьшению его толщины, однако это практически не оказывает влияния на морфологию лития при электроосаждении. В литературе описано большое количество подходов, направленных на модификацию SEI, которые приводят к более компактным осадкам лития. При этом, предполагаемый эффект таких методик заключается в создании более равномерного или механически прочного слоя, либо в создании промежуточной фазы, которая будет влиять на зародышеобразование или поверхностный транспорт лития, таким образом приводя к более равномерному осаждению на поверхность. Таким образом, такие подходы направлены на качественное изменение свойств SEI. По полученным нами результатам, количественное изменение параметров SEI (его толщина и стабильность и, предположительно, механические свойства) в доступном нам диапазоне не привело к

количественному изменению морфологических параметров (кулоновской эффективности и количеству «мертвого лития»). Вероятно, в этом случае наличие SEI хотя и влияет на морфологическую нестабильность и даже обуславливает ее, изменение состава и толщины слоя SEI в доступных диапазонах не является эффективным методом управления структурой осаждаемых слоев лития. Поскольку наличие SEI неизбежно, то и морфологическая нестабильность также, по всей видимости, является неизбежной.

Таким образом, попытки манипулировать механическими или химическими свойствами SEI, по-видимому, не оказывают эффекта на морфологию осаждаемого лития.

Глава 4. Влияние процессов массопереноса в объеме электрода на электрокристаллизацию лития

Наличие слоев SEI является одним из важных, но далеко не единственным фактором, приводящих к морфологической нестабильности. Проведенные эксперименты и весь объем литературных данных наводит на мысль о том, что причины морфологической нестабильности лежат в свойствах самого литиевого электрода и контролируются процессами, происходящими в нем. Как было показано ранее для висковеров металлического олова, и впоследствии для металлического лития, микроструктура литиевого электрода также могут играть определяющую роль в потере морфологической стабильности планарного фронта кристаллизации. Эта глава посвящена поиску причин и механизмов развития морфологической нестабильности планарного осаждения, связанных с процессами, протекающими непосредственно в литиевом электроде.

4.1. Реактивы, материалы и методики

Для наблюдения осаждения лития в модельных экспериментах в качестве рабочего электрода мы использовали литиевый дисковый электрод с изолированными краями. Для этого кусок лития (99,9% батарейный сорт, новосибирский завод химических концентратов) был впрессован в трубку из полиэфирэфиркетона с внутренним диаметром 4,5 мм, срезан лезвием, а затем края лития были покрыты инертной смазкой (Dow Corning High-vacuum silicone grease) для устранения краевых эффектов (Рисунок 49).

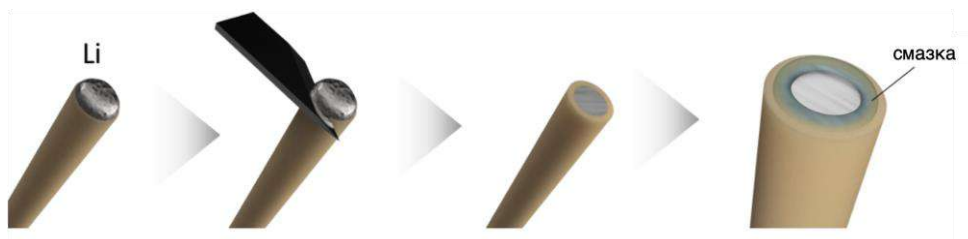


Рисунок 49. Схема изготовления литиевого дискового электрода.

Для наблюдения морфологии использовали трехэлектродные ячейки. Все три электрода были литиевыми, рабочий электрод – литиевый дисковый с закрытыми краями. Непосредственно после эксперимента площадь электрода была уточнена по фотографиям

электрода. В качестве электролита был использован 0,1 М раствор LiClO_4 или 0,1М LiPF_6 (Merck) в пропиленкарбонате. Все ячейки были собраны в аргоновом перчаточном боксе с содержанием воды и кислорода не больше 0,1 и 10 ppm, соответственно. Осаждение лития также происходило внутри аргонowego бокса при постоянном токе с различной плотностью тока при помощи потенциостата Bio-Logic SP-300. Ячейка была термостатирована при помощи термостатирующей рубашки при указанной температуре, или при 25 °С в экспериментах при комнатной температуре.

Для переноса в микроскоп после циклирования, электроды были промыты чистым пропиленкарбонатом, затем на них была нанесена капля чистого ПК, электроды помещены в герметичный контейнер в атмосфере аргона. Далее образцы были перемещены в шлюз микроскопа (LEO Supra 50 VP) через воздух. Время нахождения образцов на воздухе (под каплей растворителя) составляло ~30 секунд. Далее образцы откачивались до испарения капли пропиленкарбоната и проводилась съемка.

Для исследования морфологии поверхности лития при пластической деформации кусок лития был одноосно сжат непосредственно в камере растрового электронного микроскопа. Для этого были использованы микротиски (Micro to Nano GmbH), в которые был закреплен кусок лития ~5 мм, ограниченный стенками тисков со всех сторон, кроме верхней. Далее он был сжат путем поворота винта с помощью штока микроскопа (Рисунок 59, а). Величина деформации была оценена по изображениям электронной микроскопии.

Размер зерен в литии определяли в соответствии с ГОСТ 21073.2-75 по микрофотографиям после выявляющего травления. Для этого образец лития был разрезан в аргоновом боксе скальпелем, срез покрыт петролатумом и вынесен из бокса на воздух. Далее петролатум был смыт ксилолом и травление осуществлялось погружением лития в метанол на 5 секунд с последующей промывкой в ксилоле. Эта процедура повторялась 5 раз, затем до высыхания ксилола поверхность лития снова была покрыта петролатумом и литий был внесен в аргонный бокс. В боксе петролатум смывали ксилолом, и поверхность лития исследовали при помощи оптической микроскопии. Снимок такого среза приведен на рисунке 50.

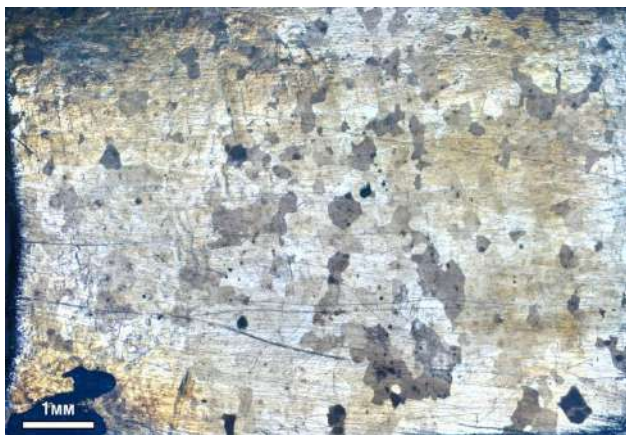


Рисунок 50. Срез лития после проявляющего травления в метаноле.

Для изучения ориентации зерен методом дифракции обратно рассеянных электронов на литиевые дисковые электроды было осаждено $500 \text{ мкА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$ лития при плотности тока $500 \text{ мкА}/\text{см}^2$ в ячейке, аналогичной описанной выше. Далее, электроды были промыты чистым пропиленкарбонатом и высушены в шлюзе перчаточного бокса, а затем помещены в специально разработанную переносную камеру, которая была закрыта под вакуумом и позволила перенести образец в микроскоп без контакта с воздухом. Дифракция обратно рассеянных электронов была выполнена в микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Аналогичным образом были подготовлены и перенесены образцы для изучения внутренней структуры электрода с помощью поперечных сечений, выполненных сфокусированным ионным пучком. Травление и съемка проводились в двулучевом микроскопе FEI Quanta 3D FEG с галлиевой ионной пушкой. Сначала при помощи ионной пушки на образце был вытравлен клин на токе 0,5 нА, а затем край клина был сошлифован на токе 0,1 нА. Изображения были получены при ускоряющем напряжении 10 кВ. Также аналогичным образом были проведены исследования на сканирующем ионном микроскопе FEI Vion Plasma FIB System с ксеноновой ионной пушкой. Перед разрезом на поверхность наносился маскирующий слой платины толщиной 2 мкм, затем выполнялось вытравливание клина на токе 0,1 нА с последующей шлифовкой разреза током 200 пА. Изображения были получены сканированием ионным пучком при ускоряющем напряжении 30 кВ при токе пучка 24 пА.

Исследование рельефа поверхности при помощи атомно-силовой микроскопией была выполнена на микроскопе FM-Nanoview 1000, установленном внутри перчаточного бокса в полуконтактном режиме с использованием кантилеверов ScanSens (жесткость 3,5 Н/м, радиус кривизны иглы 10 нм). Осаждение лития на электроды было выполнено в ячейке, описанной выше. После осаждения электроды были отмыты в чистом ПК, высушены в шлюзе перчаточного бокса и помещены в микроскоп. Во всех случаях съемка проводилась при скорости сканирования

1 Гц дважды при смене направления сканирования на 90°. Изменение направления не привело к существенному изменению изображений.

Для проведения *operando* оптической микроскопии была разработана и изготовлена специальная трехэлектродная ячейка (Рисунок 51). В качестве рабочего электрода был использован литиевый дисковый электрод с закрытыми краями, который был описан выше. В качестве электрода сравнения и противоиэлектрода была использована литиевая фольга, нанесенная на соответствующие токосъемники. Ячейку заполняли раствором электролита – 0.1M LiClO₄ в пропиленкарбонате, накрывали предметным стеклом и помещали под объектив оптического микроскопа Saike Digital SK HZM. Ячейка была помещена на термостатирующую подложку, через которую прокачивался теплоноситель. Съемка производилась внутри перчаточного бокса.

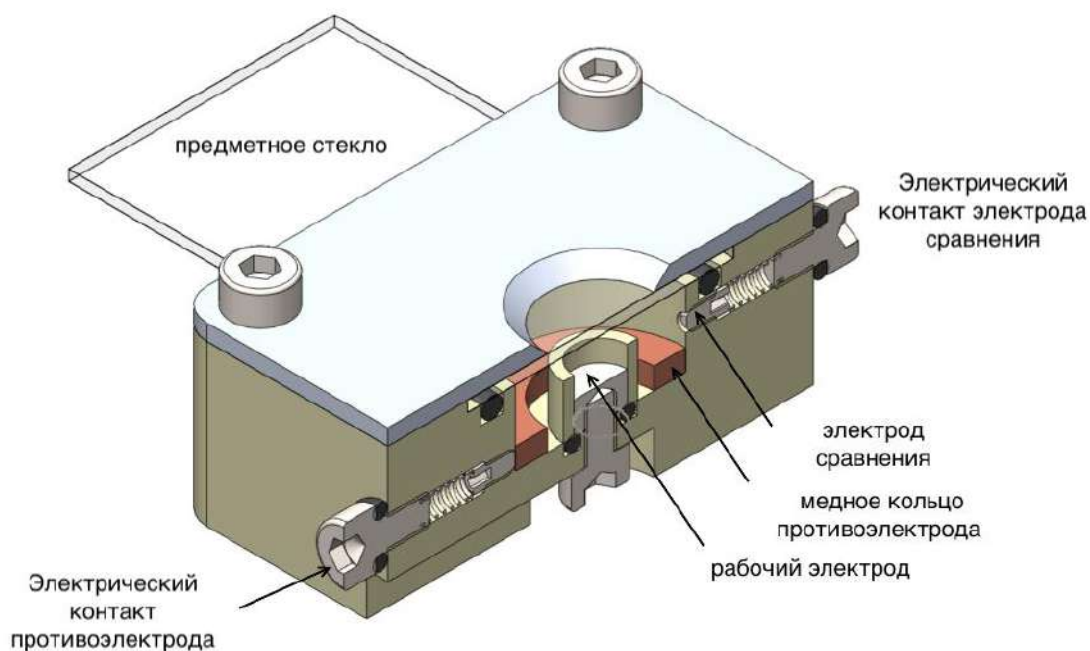


Рисунок 51. Схема ячейки для *operando* оптической микроскопии.

Для молекулярно-динамических (МД) расчетов было использовано силовое поле, полученное при помощи машинного обучения. Поле основано на описании локального атомного окружения тензорами момента инерции. Был использован шаблон с 16 тензорами момента инерции с радиальным размером базисного набора 8 и радиусом отсечки 5 Å. Детальное описание технических параметров описано в работе [182]. Обучение проводилось при помощи алгоритма активного обучения [183] начиная с 6 конфигураций, соответствующих идеальному кристаллу лития и его расплаву, которые были получены и использованием доступных в литературе силовых полей. Все системы состояли из 128 атомов, в то время как размеры

экспериментальной ячейки варьировались, чтобы покрыть весь диапазон возможных значений атомной плотности. На первой итерации все системы были рассчитаны методом теории функционала плотности (DFT), и результаты расчета были использованы для начальных параметров силового поля. На каждой итерации текущая конфигурация силового поля использовалась для параллельной молекулярно-динамической симуляции всех 6 конфигураций. МД симуляции кристаллических систем выполнялись при повышении температуры от 300 K до 450 K, в то время как симуляция жидких систем выполнялась при 400 K, 450 K и 500 K. Симуляция автоматически останавливалась когда силовое поле не справлялось с описанием текущей атомной конфигурации. Эти конфигурации использовались для расширения тренировочного набора. Следующая итерация начиналась с расчета этих конфигураций при помощи DFT и переобучения силового поля на расширенном тренировочном наборе. Процесс продолжали до тех пор, пока МД симуляция не проходила без плохо описываемых конфигураций (т.е. не выходила в режим экстраполяции). В целом, обучение силового поля потребовало 13 итераций и порядка 100 расчетов конфигураций методом DFT.

Точность описания конфигураций полученным силовым полем была верифицирована путем выполнения МД симуляции 200 пс систем идеального ОЦК кристалла, моделированного сверхячейкой 4x4x4 элементарных ячейки (128 атомов лития), системы содержащей 1 вакансию (127 атомов) и системы, содержащей 1 междоузельный атом (129 атомов). 100 конфигураций, равномерно распределенных по траектории, были выбраны для расчетов DFT. Сравнение между рассчитанными энергиями приведено на рисунке 52. Среднеквадратичное отклонения результатов расчетов МД и DFT составляет 32, 31 и 38 мэВ для трех систем, т.е. менее 0,3 мэВ на атом.

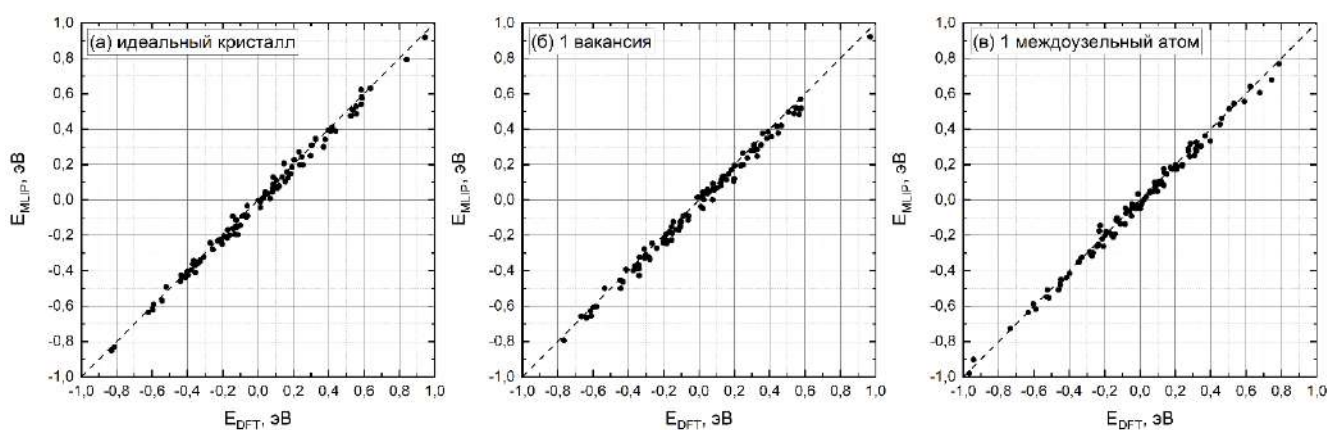


Рисунок 52. Зависимость энергии, рассчитанные при помощи МД с силовым полем, полученным машинным обучением, от энергии, рассчитанной DFT для 100 случайных конфигураций (а) объема ОЦК кристалла, (б) кристалла, содержащего 1 вакансию, (в) кристалла, содержащего 1 междоузельный атом.

Расчеты методом теории функционала плотности были выполнены при помощи программы Vienna ab initio Simulation Package (VASP) [184] с использованием функционала PBE [185] (Perdew-Burke-Ernzerhof) основанного на методе обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) и псевдопотенциалов присоединенных плоских волн (PAW) [186] для описания невалентных электронов. Энергия отсечки составляла 220 эВ, и сетка k -точек была составлена по схеме Монхорста-Пэка с сеткой $3 \times 3 \times 3$ для ячеек, содержащих 128 ± 1 атомов.

Расчеты по методу молекулярной динамики были выполнены в программном пакете LAMMPS [187] с использованием термостата Нозе-Гувера. Поворотные границы (100) $\Sigma 5$ были промоделированы двумя прямоугольными кристаллитами, повернутыми относительно друг друга на угол $\approx 36,87^\circ$. Во всех системах ось oz совпадает с осью поворота кристаллитов. Исходные размеры каждого кристаллита составляют $10a$, где a – равновесный параметр элементарной ячейки, рассчитанный при 300 К используемым силовым полем. Начальные размеры по осям x и y составляли $2\sqrt{10}a$, что дает 40 атомов на 1 атомный слой и 1600 атомов во всей ячейке. Из-за периодичности ячейка содержит 2 эквивалентные межзеренные границы. Для предотвращения перекристаллизации кристаллитов в один идеальный кристалл в каждом кристаллите небольшой блок из 90 атомов был зафиксирован, в то время как кристаллиты могли двигаться относительно друг друга. В течение симуляции были применены изотермические и изобарические условия при температуре 300 К и давлении 1 бар. Для сканирования по большому каноническому ансамблю поворотной границы (100) $\Sigma 5$ в конце симуляции последовательно добавлялись два атома на каждую из границ зерен, и система релаксировала в течение 3 нс. Всего было проведено 50 шагов, что соответствует добавлению 100 атомов или 2,5 атомных слоев в систему. Поворотные границы (110) были моделированы аналогичным образом; размеры симуляционной ячейки по x и y при это составляли не меньше 20 Å и определялись в соответствии с решеткой совпадающих узлов. Для определения температуры плавления был использован метод сосуществующих фаз [188]. Для визуализации атомов их положения были усреднены на отрезке 2 пс, что превышает период тепловых колебаний в кристаллической фазе и позволяет наблюдать равновесные положения атомов.

4.2. Результаты исследования влияния процессов массопереноса в объеме электрода на электрокристаллизацию лития

4.2.1. Выявление условий осаждения планарного слоя лития

Изучение литиевых дисковых электродов в предварительных экспериментах при помощи электронной микроскопии показало, что висеры растут на электроде макроскопически неоднородно. Так, по ходу эксперимента, когда на основной части поверхности электрода висеров не наблюдается, на краях электрода, либо на трещинах мы видим большое число игл (Рисунок 53). Для устранения таких краевых эффектов в дальнейших экспериментах края литиевого электрода были закрыты, как описано выше.

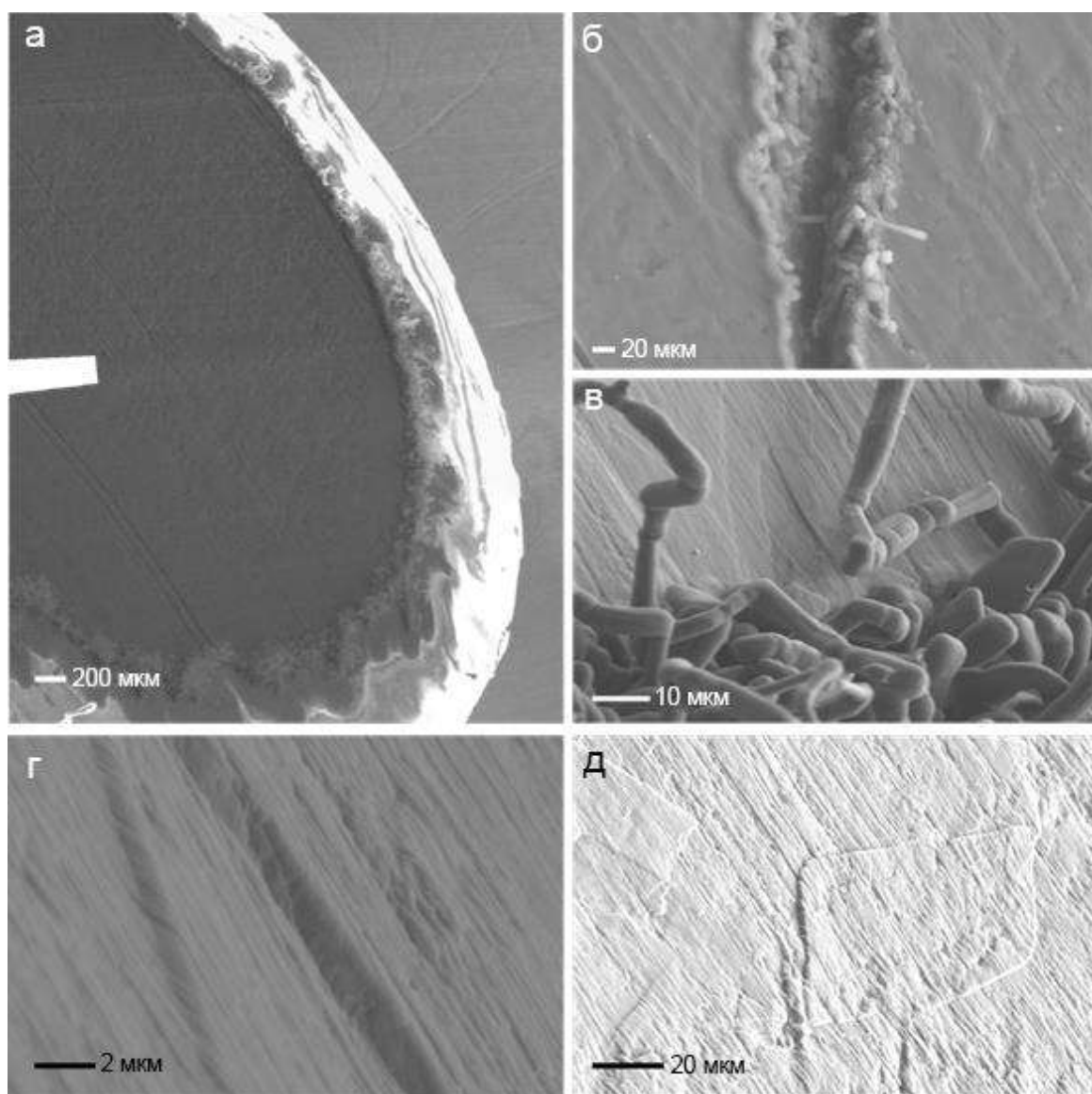


Рисунок 53. Поверхность литиевого электрода после осаждения лития при плотности тока 100 мкА/см^2 в течение 10 часов.

Несмотря на существенный рост литиевых игл на краях электрода, оценка объема лития, формирующего эти вис커еры, показывает, что существенная доля лития должна была осаждаться в других областях электрода. Детальное рассмотрение плоскости показывает, что в некоторых местах наблюдаются области, которые возвышаются над плоскостью электрода на несколько микрометров. Также обнаружены ступени схожей высоты. На поверхности таких областей остается виден набор параллельных царапин, оставленных при изготовлении электрода, что может свидетельствовать об отсутствии осаждения лития на поверхность кристаллита. Толщина гладкого слоя лития, соответствующая заряду $1 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$, составляет 5 мкм, что по порядку соответствует высоте наблюдаемых особенностей; таким образом, мы связываем появление таких областей с осаждением лития. При этом, тот факт, что царапины на поверхности электрода сохраняются, позволяет предположить, что осаждение атомов лития происходит под поверхностью электрода.

В аналогичном эксперименте, где края электрода были закрыты, при той же величине протекшего заряда, на поверхности электрода не наблюдается роста вискероов (Рисунок 54). Во-первых, такое продолжительное осаждение лития в виде слоя без дополнительной модификации электрода раньше не наблюдалось в литературе; время осаждения превосходит время Санда, которое в литературе часто упоминается как критерий перехода к росту дендритов [55,58]. Как и в предыдущем случае, здесь наблюдаются области, выступающие над плоскостью электрода на 1-2 микрометра. Размер таких областей составляет $\sim 10\text{-}100 \text{ мкм}$, что совпадает с размером зерен металлического лития, посчитанным из микрофотографий после проявляющего травления среза металлического лития (Рисунок 50).

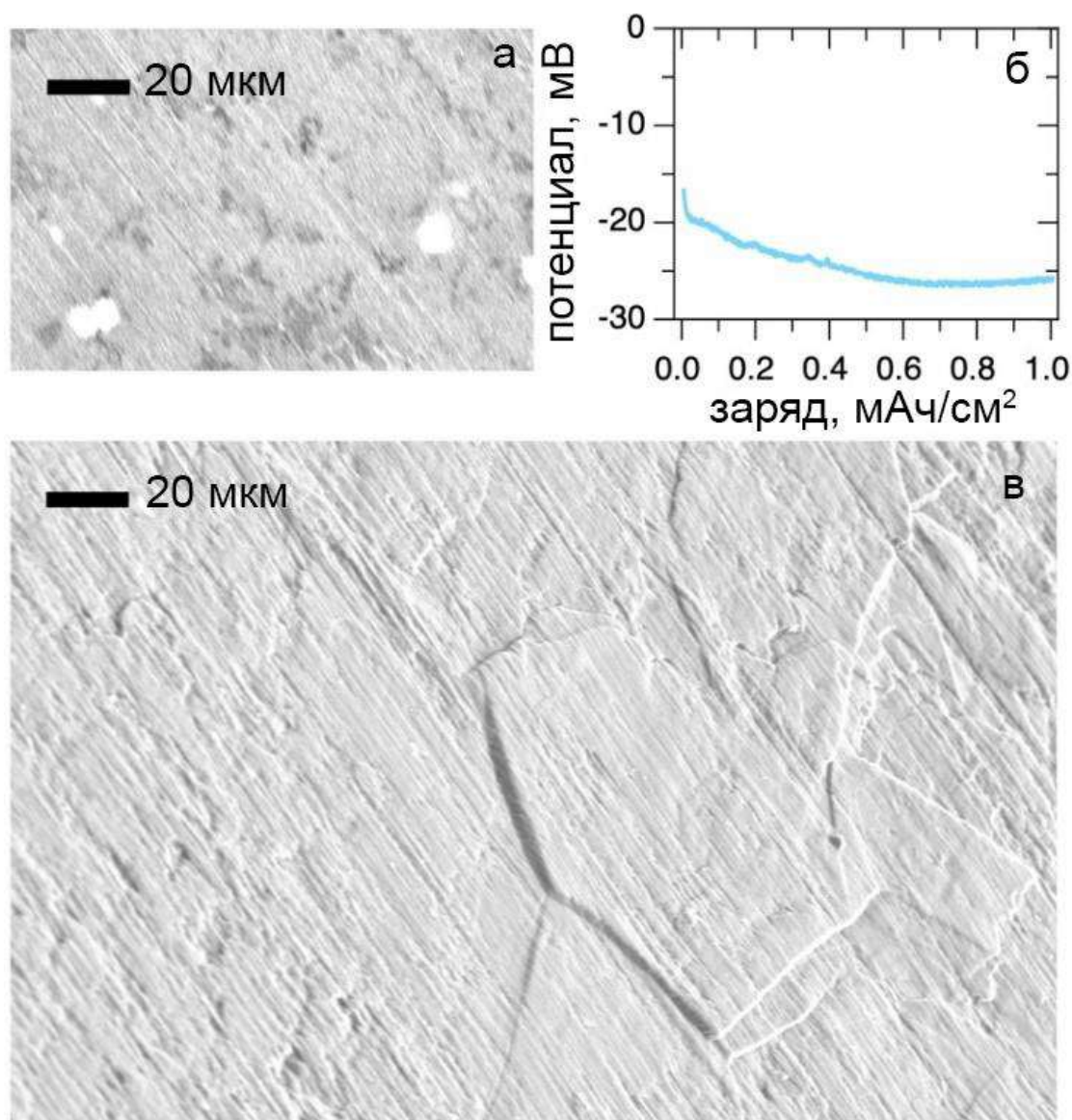


Рисунок 54. Электроосаждение 1 мАч/см^2 лития при плотности тока 100 мкА/см^2 (а) растровая электронная микрофотография исходного электрода до осаждения (б) кривая гальваностатического осаждения лития (в) микрофотография электрода после осаждения.

Аналогичный образец, на который был осажден литий в течение 1 часа при плотности тока 500 мкА/см^2 , исследовался при помощи дифракция обратно рассеянных электронов. Хотя интенсивность сигнала была слишком низкой для построения карты ориентации поверхности кристаллитов, дифрактограммы, измеренные в разных точках образца показывают, что регионы, имеют одинаковую кристаллографическую ориентацию в пределах предполагаемой границы зерна и разную – за границами (Рисунок 55 б,в – одинаковая ориентация поверхности; г,д – другая ориентация). Таким образом показано, что области, которые выступают над плоскостью электрода являются монокристаллическими, а ступени соответствуют границами зерен.

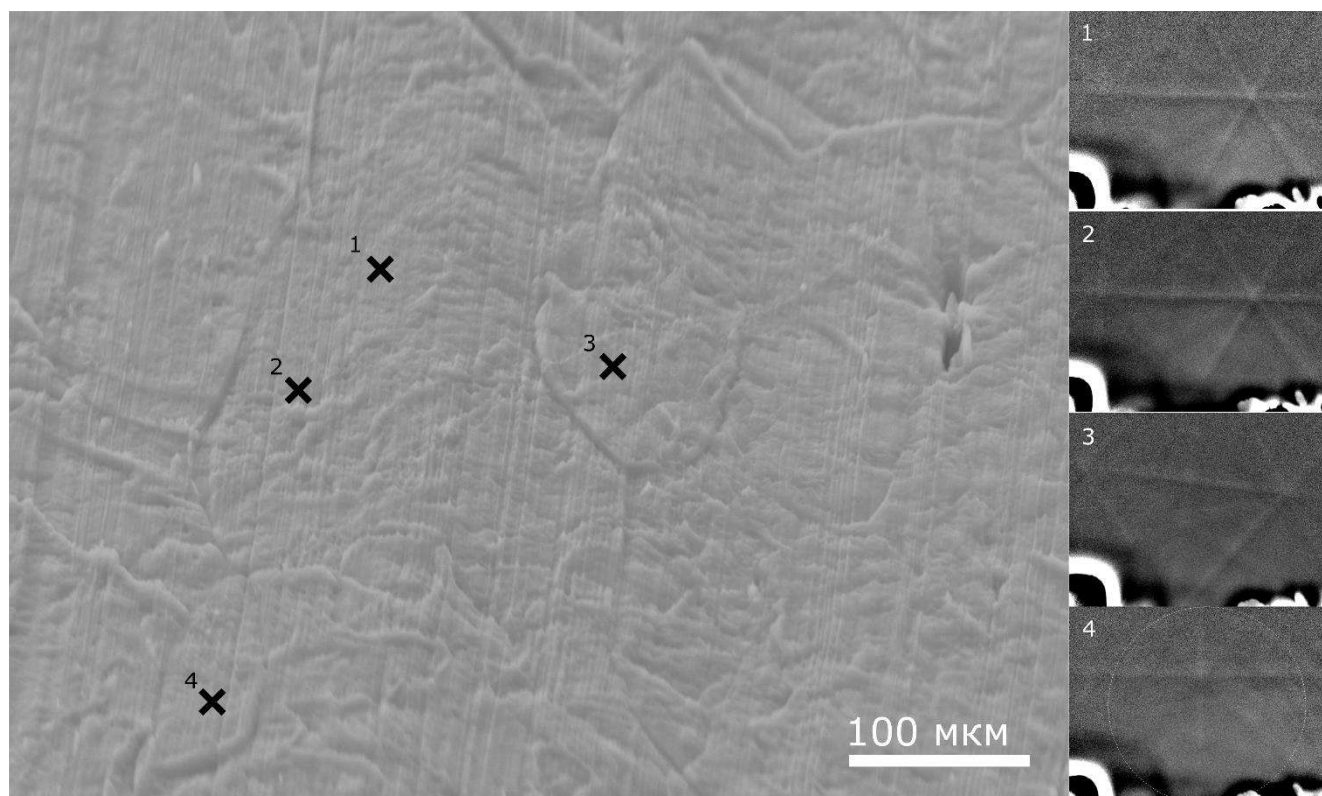


Рисунок 55. Микрофотография литиевого электрода после осаждения 500 мАч/см^2 при плотности тока 500 мА/см^2 и соответствующие дифрактограммы обратно рассеянных электронов.

Такая морфология может проявляться при осаждении лития не на поверхности, а внутри электрода, в основании зерен, как это предполагается в механизме роста вискероов из олова [88], Альтернативным объяснением является зависимость скорости осаждения лития от ориентации поверхности зерен. Определить влияние ориентации на скорость эпитаксиального роста различных зерен напрямую является сложной задачей, поскольку при электроосаждении на поверхности лития формируется толстая пленка SEI, которая блокирует существенную часть обратнорассеянных электронов, что затрудняет анализ методом ДОРЭ. Поэтому мы оценили вероятность и скорость таких процессов по косвенным признакам.

Во-первых, важно отметить, что поверхность лития является существенно шероховатой (Рисунок 56), и на ней, строго говоря, не может быть представлена какая-то единственная кристаллографическая грань. Во-вторых, поверхность всегда покрыта SEI, поэтому говоря об осаждении лития на поверхность лития имеется в виду его осаждение на интерфейс Li/SEI, структура которого неизвестна и чрезвычайно сложна. Поэтому, влияние ориентации на скорость эпитаксиального роста лития кажется нам маловероятной, а изучение этого влияния — практически невозможным.

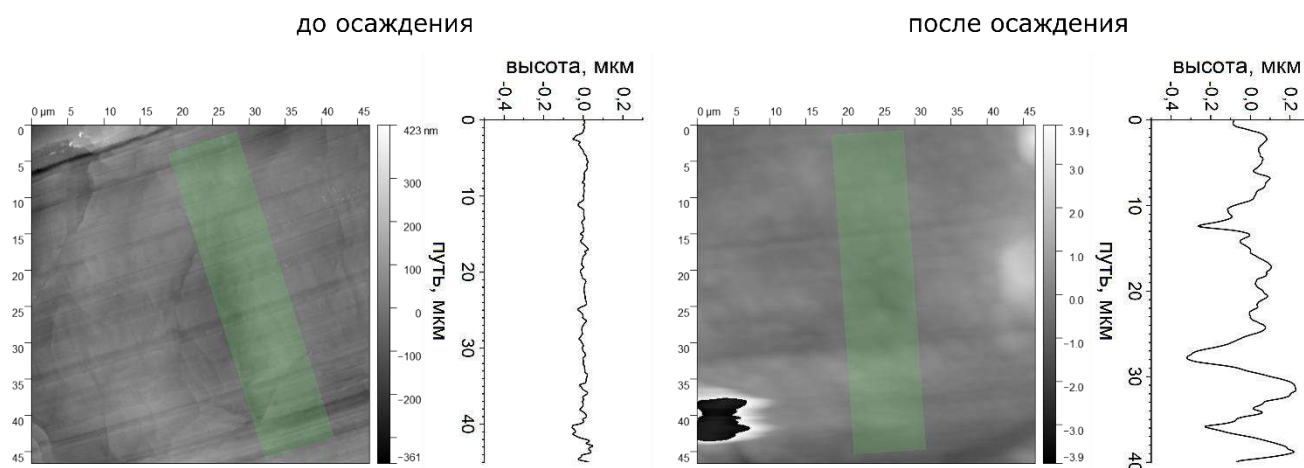


Рисунок 56. Изображения, полученные АСМ и профили вдоль пути, усредненные по ширине 10 мкм. Путь был выбран перпендикулярно набору параллельных царапин, усреднение проводилось параллельно направлению царапин. Осаждение проводилось при плотности тока 500 мкА/см^2 в течение 1 часа

Тем не менее, приведенные на рисунке 56 профили рельефа поверхности, измеренные атомно-силовым микроскопом, показывают, что шероховатость поверхности в процессе осаждения увеличивается, хотя вид латерального изображения остается неизменным. Исходная поверхность электрода покрыта набором параллельных царапин, оставленных скальпелем, глубиной $\sim 10 \text{ нм}$. После осаждения $500 \text{ мкА} \cdot \text{ч/см}^2$ глубина таких царапин существенно увеличивается и составляет $\sim 100\text{--}500 \text{ нм}$. С одной стороны, шероховатость может сильно расти из-за неоднородного роста SEI, который, как было показано в главе 3, может достигать толщины $\sim 10 \text{ нм}$ и такой же шероховатости на исходно гладкой поверхности. Также исходная шероховатость может усиливаться при осаждении лития из-за того, что атомы лития, если они осаждаются на интерфейс Li/SEI, должны деформировать жесткий слой SEI. На выступающих частях, таких как края царапины, деформация, создаваемая осаждением единичного атома лития, будет рассеиваться в больший телесный угол, поэтому осаждение лития в такие места будет более предпочтительным. Подробнее влияние SEI на предпочтительность осаждения лития будет рассмотрено ниже.

На рисунке 57 приведена оптическая микрофотография электрода, на который осадил литий в таких же условиях. При помощи оптической микроскопии не было обнаружено вискеро́в, поэтому мы считаем, что большая часть заряда привела именно к равномерному планарному осаждению слоя лития. На оптической микрофотографии видны зерна лития и ступени между ними, которые образовались в результате осаждения лития. Суммарная величина заряда в $500 \text{ мкА} \cdot \text{ч/см}^2$ соответствует плотному слою лития толщиной $\approx 2,5 \text{ мкм}$ (при выходе по току 100%);

высота ступени, определенная при помощи АСМ, составляет 1,5 мкм. Важно также отметить, что эта величина существенно превышает возможную толщину плотного слоя SEI.

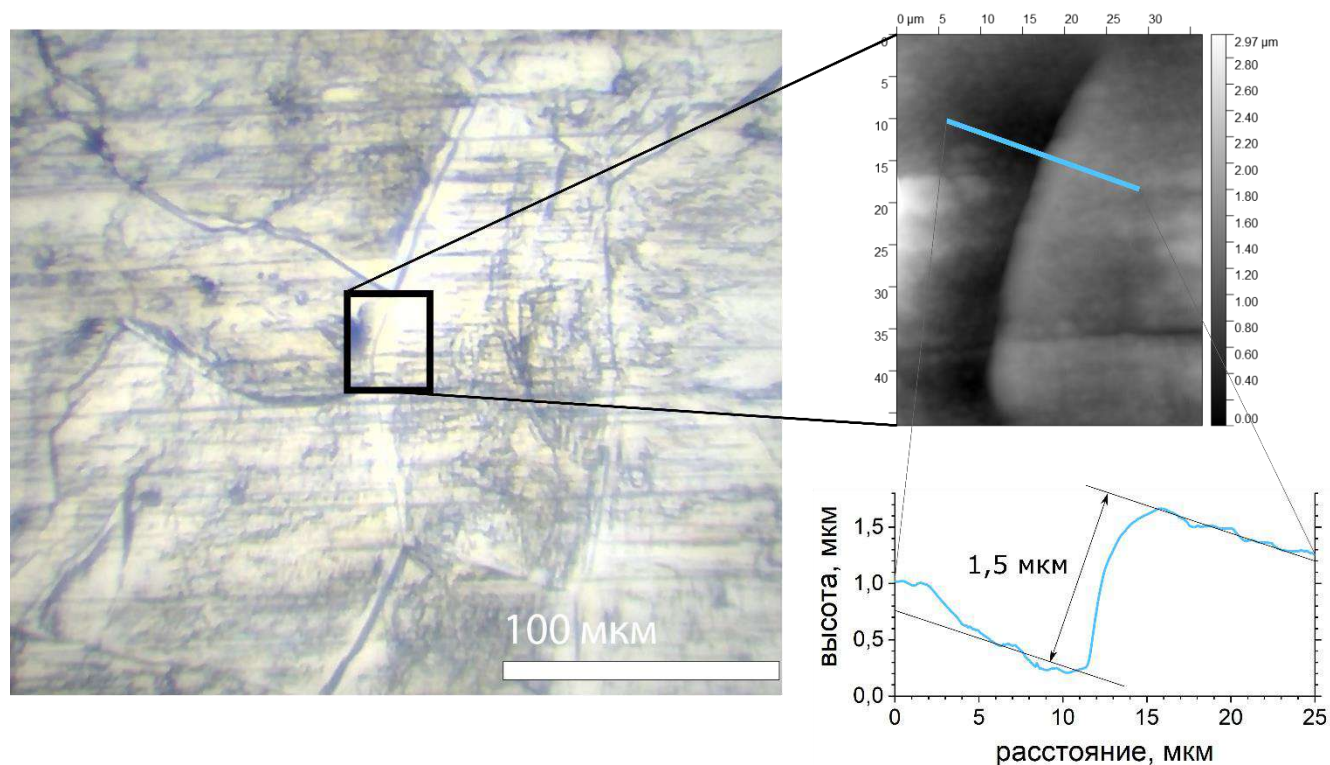


Рисунок 57. Осаждение лития при 500 мкА/см^2 в течение 1 часа. (а) оптическая микрофотография поверхности электрода. (б) АСМ изображение указанной области (в) профиль поверхности (г) потенциостатическая кривая осаждения лития.

Различие в скорости осаждения, связанное с шероховатостью поверхности электрода, при осаждении 2,5 мкм лития дает итоговую шероховатость порядка 100 нм, а появление ступеней, связанных с границами зерен – приводит к росту слоев толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$. Таким образом, мы допускаем, что некоторая доля лития действительно может осаждаться на поверхности, и толщина такого слоя предположительно будет того же порядка, что и шероховатость, связанная с ней, т.е. порядка 100 нм. Большая же часть лития осаждается по другому механизму, который приводит к появлению ступеней на границах зерен, или «выдавливанию» зерен над поверхностью целиком. Мы предполагаем, что этот механизм – это встраивание атомов лития на внутренних границах зерен в объеме электрода.

Для того, чтобы отследить взаимосвязь внутренней структуры границ зерен и образования ступеней, мы исследовали внутреннюю структуру границ зерен по поперечным сечениям литиевых электродов, выполненным фокусированным ионным пучком (ФИП). Существенной проблемой таких исследований является сильное повреждение образца при травлении ФИП или пробоподготовке: литий показал признаки реакции с защитным слоем платины: при создании защитного слоя и последующей резке слой вплавился в SEI, что видно по провалам на краях

защитного слоя (Рисунок 58, а). Также, из-за травления непосредственно под SEI появляются пустоты, связанные с локальным перегревом, и увеличивается видимая толщина SEI из-за переосаждения лития. При этом, в некоторых случаях проявляются внутренние границы зерен: на рисунке 58 (а) напыленная платина по границе зерен продиффундировала вглубь, проявив эту границу, а на рисунке (б) видна наклонная канавка травления вдоль предполагаемой границы зерен, образовавшаяся из-за высокой дефектности границы. В этих случаях внутренняя граница совпадает с наблюдаемой на поверхности ступенькой, и зерно, лежащее выше, формирует эту ступень.

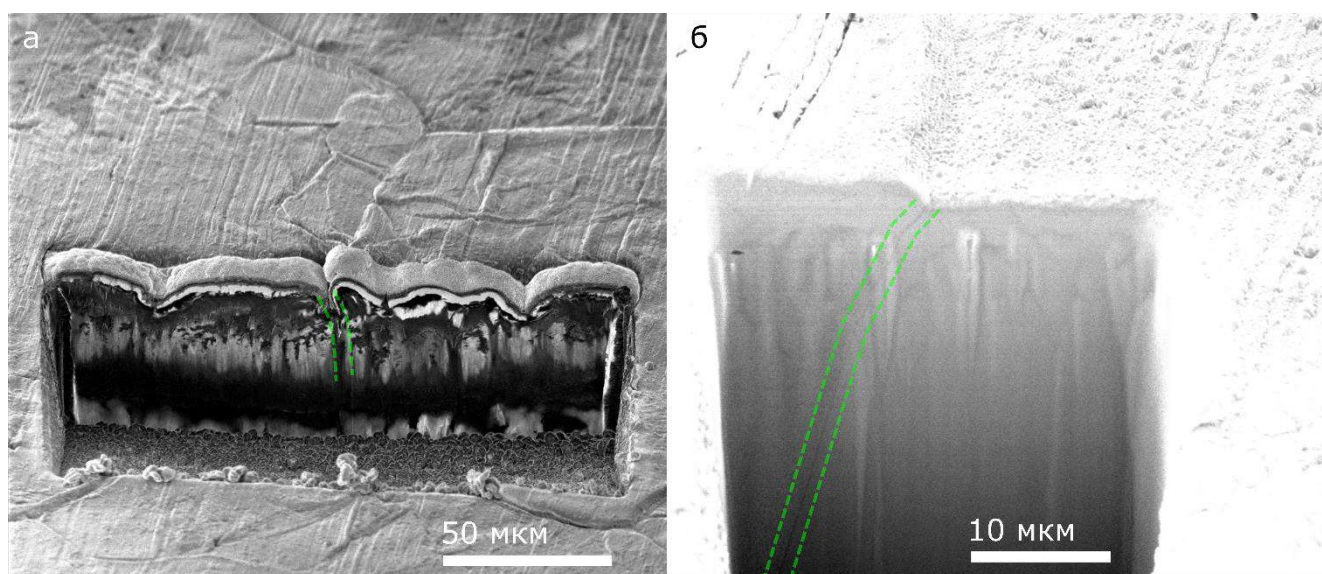


Рисунок 58 Микрофотографии сечений литиевых электродов, сделанных с помощью ФИП, после осаждения $500 \text{ мкА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$ при $i=500 \text{ мкА}/\text{см}^2$. (а) изображение сканирующего ионного микроскопа сечения образца лития с защитным слоем платины сверху. (б) изображение сканирующего ионного микроскопа сечения образца лития. Предполагаемые границы зерен отмечены штриховой линией.

В различных механизмах роста вискеро́в, описанных в литературе, подобное поведение объясняется механическим напряжением в электроде, возникающим вследствие осаждения лития под жесткий SEI. Мы провели эксперимент по одноосному сжатию образца металлического лития для сравнения наблюдаемой морфологии и морфологии, образующейся в результате механического напряжения (Рисунок 59).

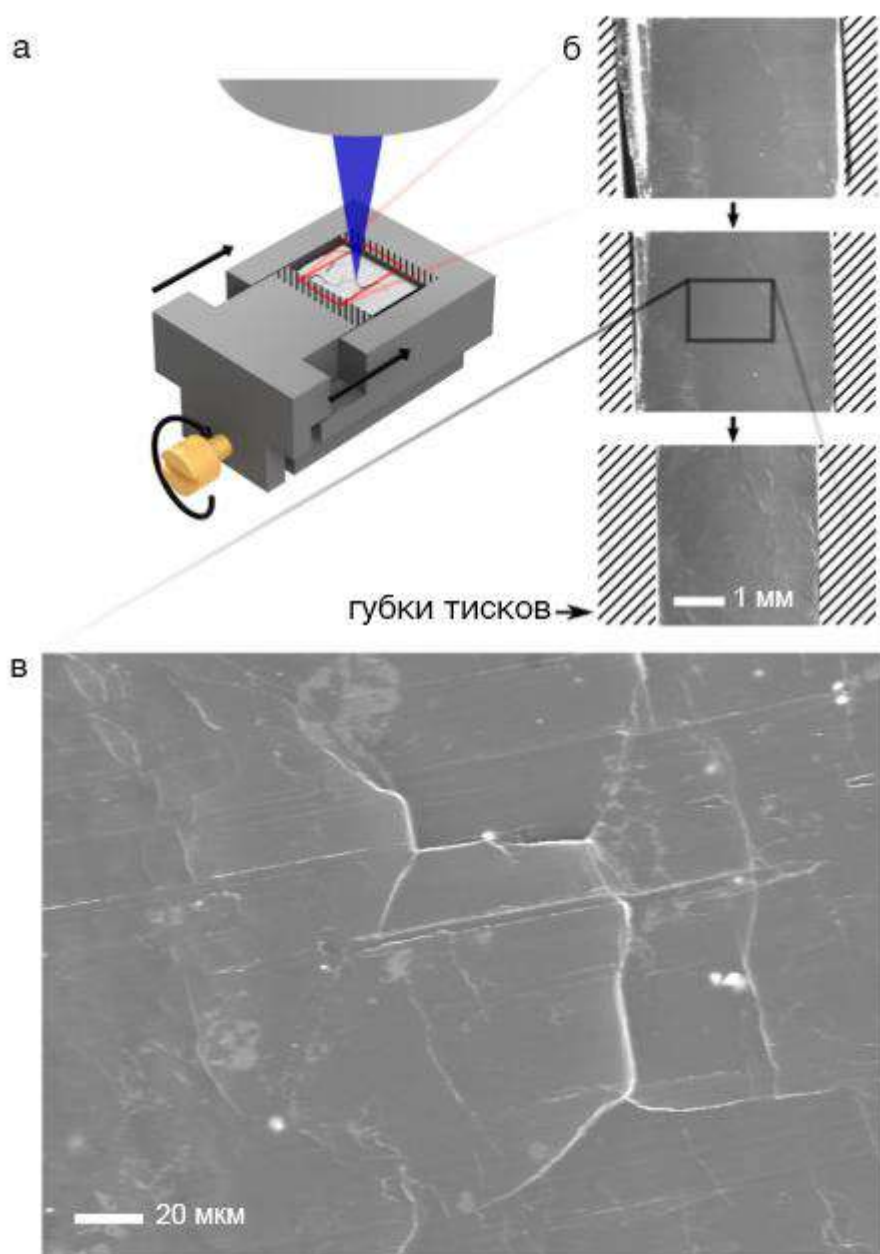


Рисунок 59. Одноосное сжатие лития в микротисках в камере РЭМ. (а) схема эксперимента. (б) общий вид куса лития по мере сжатия. На изображениях показано исходное состояние и результат сжатия на 0,5 и 1 мм. (с) увеличенное изображение поверхности после деформации.

При средней деформации ($\approx 15\%$) наблюдался такой же рисунок на поверхности, как и при осаждении лития, с формированием ступеней и поднятием отдельных зерен. Это показывает, что такая морфология может быть результатом пластической деформации лития, вызванной механическим напряжением, и снятой за счет взаимного скольжения зерен.

4.2.2. Эволюция литиевых осадков и механизм развития морфологической нестабильности

Возвращаясь к общему описанию процесса осаждения лития следует отметить, что даже в случае планарного роста в дальнейшем при осаждении большего количества лития на электроде

начинают расти вис커сы. Этот переход сопровождается качественным изменением вида кривой напряжения: когда на кривой не наблюдается минимум, и напряжение монотонно убывает (растет модуль перенапряжения), на электроде не наблюдаются вис커сы, как в эксперименте с $1 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$ при $i = 100 \text{ мкА} / \text{см}^2$, описанном выше. При осаждении в течение 10 часов при плотности тока $200 \text{ мкА} / \text{см}^2$ на кривой наблюдается минимум при величине заряда около $1 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$, а на поверхности электрода обнаружены вис커сы (Рисунок 60, с-f).

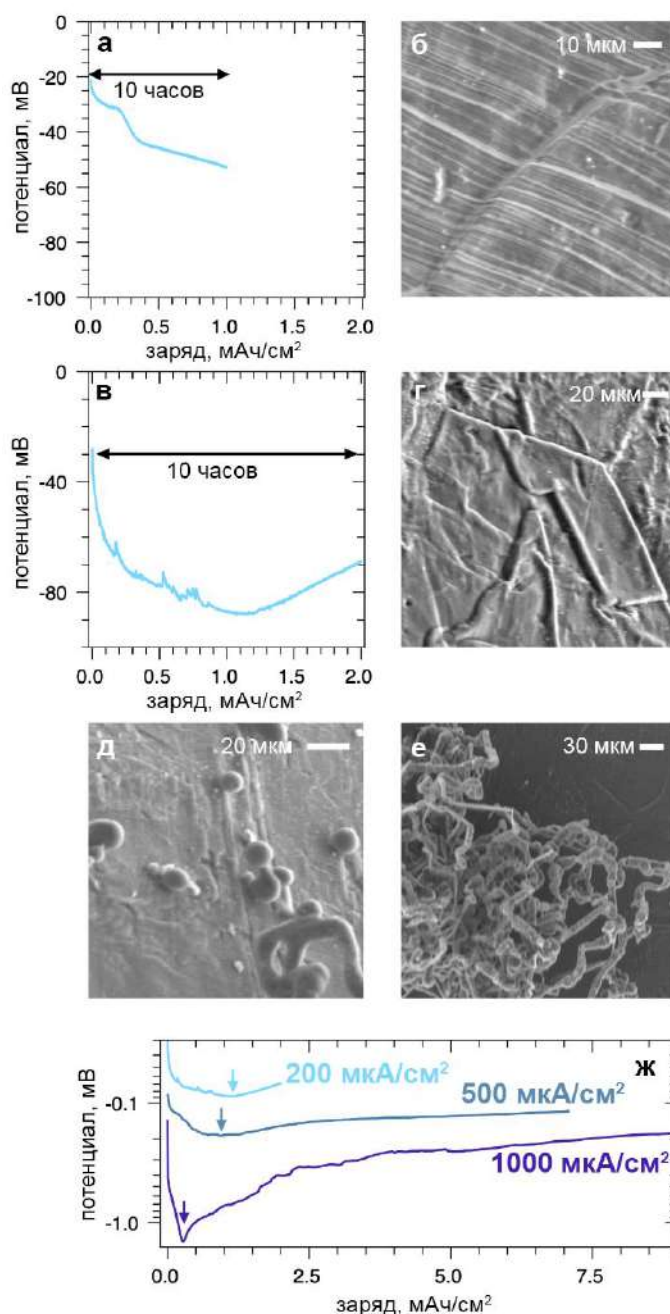


Рисунок 60. Осаждение лития на дисковые электроды с закрытыми краями. (а, в) кривые напряжения при плотности тока 100 и 200 $\text{мкА} / \text{см}^2$, соответственно. (б) растровая электронная микрофотография электрода после осаждения при 100 $\text{мкА} / \text{см}^2$ (кривая а) (г-е) растровые электронные микрофотографии после осаждения при 200 $\text{мкА} / \text{см}^2$. (ж) кривые осаждения при различных плотностях тока.

Мы считаем, что наличие минимума является характерным индикатором роста вискеро́в. При изменении плотности тока положение минимума наблюдается как при разном времени, так и на разной величине заряда, однако связь с наличием минимума и фактом появления вискеро́в сохраняется. Как уже было замечено ранее, снижение перенапряжения при гальваностатическом осаждении, либо рост силы тока при потенциостатическом осаждении может возникать из-за существенного увеличения площади поверхности электрода вследствие роста вискеро́в. В соответствии с наблюдаемыми фактами мы предложили следующий механизм развития морфологической неустойчивости (Рисунок 61).

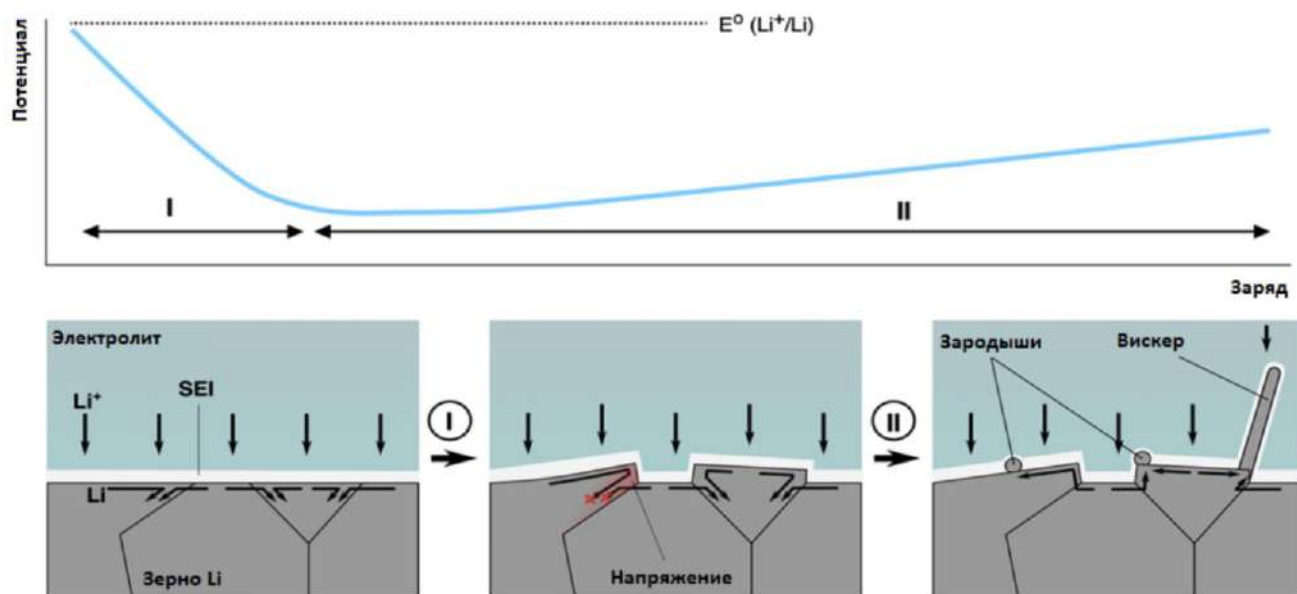


Рисунок 61. Схема предложенного механизма развития морфологической неустойчивости слоя лития.

Вначале, до появления минимума на гальваностатической кривой, происходит планарное осаждение лития без роста вискеро́в. Ионы лития проходят через SEI и восстанавливаются на интерфейсе Li/SEI. Находясь здесь, они создают большое механическое напряжение, поскольку слой SEI в целом обладает большей жесткостью, чем сам металл. Это приводит к накоплению механического напряжения в литии, которое снимается за счет диффузии лития к наклонным границам зерен, лежащим вблизи поверхности посредством поверхностной диффузии. Механическое напряжение, создаваемое атомами при внедрении в такие границы, будет существенно ниже, чем на интерфейсе с SEI, поскольку в границах зерен уже существует некоторое атомное разрежение, а с обеих сторон находится пластичный металлический литий. Встраиваясь в такие наклонные границы, решетка зерна достраивается у его основания (внутренней границы), что приводит к подъему всего зерна, либо его краев в зависимости от его формы и геометрии границ (Рисунок 61, стадия I).

Во время такого осаждения наблюдается рост модуля перенапряжения. Это связано с тем, что, во-первых, на поверхности электрода постоянно растет слой SEI, сопротивление которого, как было показано раньше, увеличивается. Во-вторых, лишь некоторая часть зерен лития имеет такую структуру внутренних границ, что зерна могут достраиваться у основания и подниматься целиком; большинство зерен имеет сложную форму поверхности раздела, что препятствует их росту от основания. Осаждение на такие границы может приводит к загибу краев зерен и накоплению напряжения изгиба, которое препятствует дальнейшему осаждению в основания этих зерен.

Подобный механизм уже был описан в литературе, где считалось, что именно этот процесс приводит к росту вискеро́в [91]. Однако, как мы показали ранее, зерна лития существенно больше, чем диаметр вискеро́в: так, вискеро́ы обычно имеют диаметр ~ 1 мкм, в то время как размер зерен составляет ~ 10 - 100 мкм. Мы считаем, что рост вискеро́в происходит в результате вторичного зародышеобразования: при достижении критического перенапряжения на поверхности образуются зародыши зерен лития, которые разрастаются до определенной величины, после чего начинают расти от основания, аналогично тому, как до этого достраивались существующие зерна (Рисунок 61, стадия II). У таких вторичных зародышей нет сложной структуры внутренних зерен, поэтому ничто не мешает их продолжительному корнево́му росту, приводящему к формированию вискеро́в. Такой корнево́й рост согласуется и с предыдущими наблюдениями, описанными в главе 2. По мере зародышеобразования и роста вискеро́в растет площадь поверхности; также, поверхность этих вискеро́в покрыта существенно более тонким слоем SEI, поэтому осаждение на них происходит с меньшим перенапряжением. Это приводит к формированию структур в виде шариков, нанизанных на иглы, либо «складок» на боковых поверхностях (Рисунок 62). Эти процессы способствуют постепенному уменьшению модуля перенапряжения, вследствие чего на кривых и наблюдается минимум. Осаждение на боковых поверхностях лития, рост гранул в местах изломов и новое зародышеобразование в таких местах приводят к формированию сильно развитых структур, которые как правило наблюдаются в большинстве экспериментов – «литиево́й мох» или «дендриты». Важно подчеркнуть, что формирование обоих форм роста – вискеро́в или зерен – происходи по одному и тому же механизму.

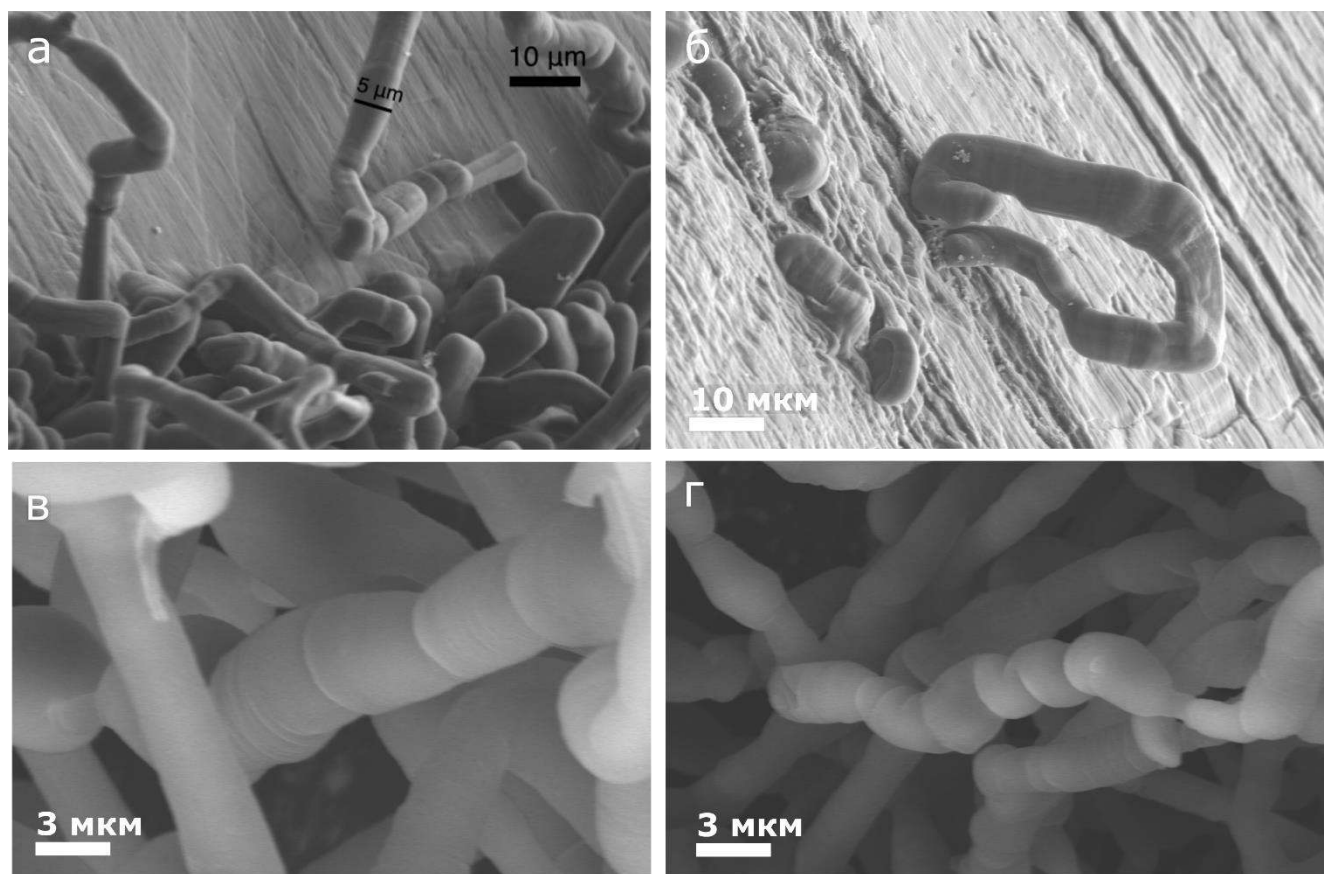


Рисунок 62. Различные структуры, образующиеся при осаждении лития при плотности тока 100 мкА/см^2 в течение 10 часов. а,б – литиевые вис커еры на краю электрода и на трещине. в,г – «складки» на вискерах в результате осаждения на боковой поверхности.

Доступность мест для зародышеобразования и толщина исходного SEI, по-видимому, играют важную роль в переходе от первой стадии ко второй. Так, по мере осаждения лития на поверхности, имеющий SEI может трескаться или утончаться, делая трещины более предпочтительными для зародышеобразования. Хотя нам не удалось выявить какие-либо предпочтительные места нуклеации, достоверно удалось установить, что исходная морфология электрода играет существенную роль: большая часть зародышей образуются на краях электрода или трещинах (Рисунок 53), либо вдоль царапин на поверхности электрода (Рисунок 63, д). Толщина SEI также оказывает существенное влияние: так, в большинстве экспериментов, описанных в литературе, используется литиевая фольга, покрытая толстым пассивирующим слоем, который легко растрескивается, вероятно поэтому в литературе вообще не наблюдался первый этап. Очевидно, что именно контроль зародышеобразования может стать ключевым в подавлении морфологической нестабильности, что уже было показано на примере некоторых подходов, описанных в литературе [140,189,190].

Предложенный механизм хорошо объясняет экспериментальные наблюдения, сделанные при помощи *operando* оптической микроскопии, результаты которой приведены на рисунке 63.

Вначале шероховатость поверхности электрода резко возрастает, что вероятно связано с осаждением лития на поверхности зерен (Рисунок 63, а и б). После этого, через некоторое время начинает проявляться мозаичная структура – происходит поднятие отдельных зерен и появление ступеней на границах (Рисунок 63, г). Вскоре после появления минимума на кривой на электроде становятся различимы новые зародыши – черные точки на рисунке 63, д, которые впоследствии существенно разрастаются в сильно развитые мохообразные структуры, вытянутые в направлении исходных царапин. На начальном этапе в течение продолжительного периода времени наблюдается планарный рост лития, который потом сменяется ростом вискеро́в.

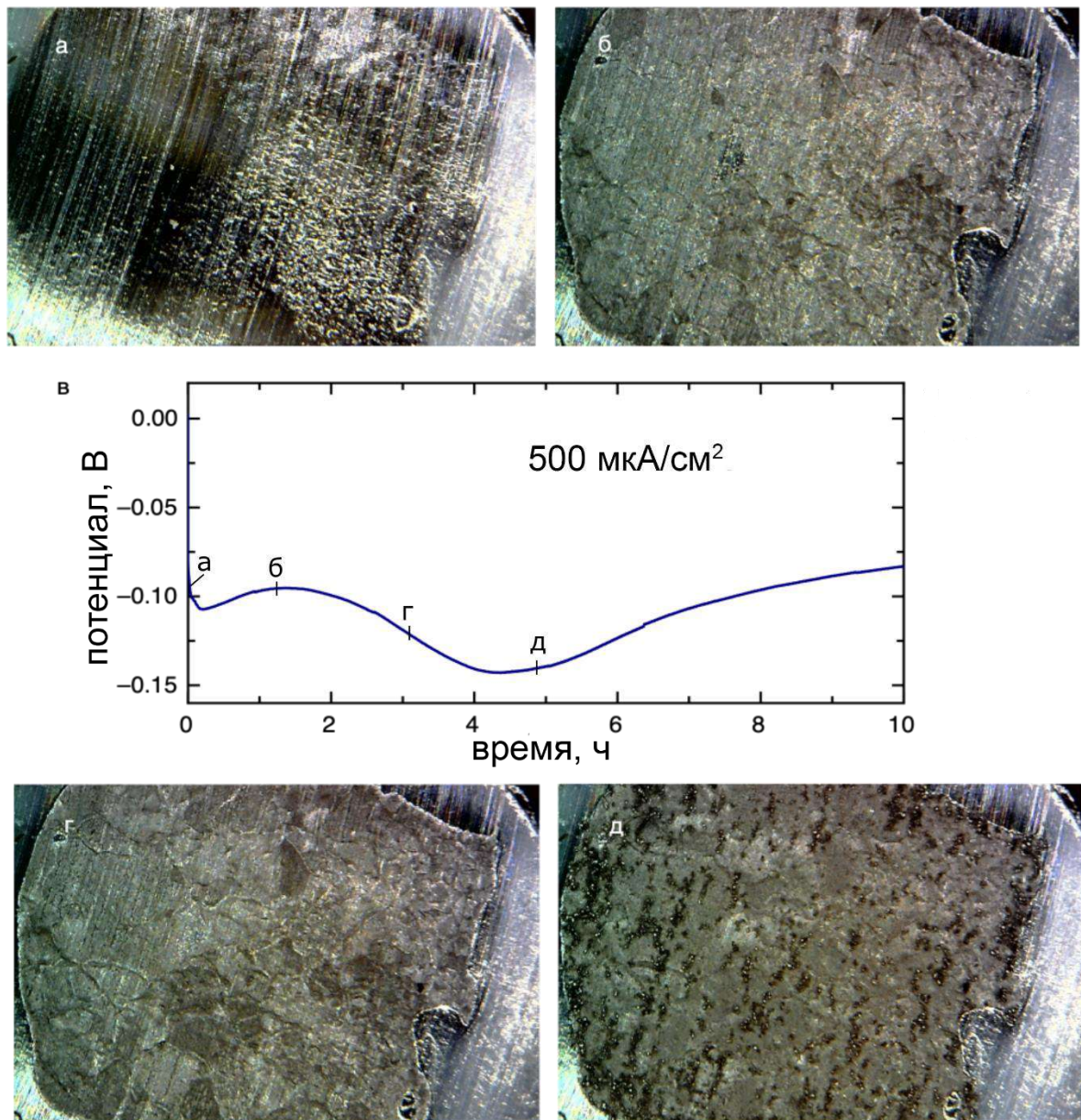


Рисунок 63. Operando наблюдение осаждения лития. (а,б,г,д) оптические микрофотографии поверхности литиевого электрода. (в) гальваностатическая кривая осаждения лития.

4.2.3. Роль твердофазной диффузии в процессах электрокристаллизации лития

Предложенный механизм кристаллизации лития, основанный на транспорте атомов внутри электрода, реализуется путем поверхностной диффузии атомов лития: по границам зерен либо по интерфейсу с SEI. Известно, что при комнатной температуре литий обладает весьма большим коэффициентом самодиффузии $\sim 10^{-11}$ см²/с [191,192]. При этом, коэффициент диффузии по интерфейсу с SEI или границам зерен может на несколько порядков превышать объемный коэффициент диффузии, что создаст условия для быстрого транспорта лития [104,106,193]. При низкой температуре плавления лития ≈ 180 °С комнатная температура, при которой проводились приведенные выше эксперименты, составляет около 2/3 температуры плавления, то есть сопоставима с температурой Таммана, когда твердофазная диффузия начинает играть существенную роль. Для проверки влияния твердофазной диффузии на морфологию мы провели серию экспериментов при вариации температуры.

Поведение при температуре -10 °С существенно отличается от осаждения при комнатной температуре. Во-первых, из-за падения проводимости электролита существенно возрастает перенапряжение осаждения. Во-вторых, на кривых осаждения резко сокращается период до появления минимума, а сам минимум становится более острым. На изображениях электродов после осаждения также видно большое количество изотропных сферических зародышей с почти полным отсутствием наблюдавшихся ранее ступеней и лишь небольшим количеством игл. Мы считаем, что при понижении температуры существенно замедлилась твердотельная диффузия, что привело к сокращению 1-го этапа механизма (доращивание зерен), но и подавило рост вискеро́в. После минимума на кривой происходит постепенное увеличение среднего размера частиц лития (Рисунок 66, б), что говорит о том, что после зародышеобразования идет изотропное осаждение лития в виде сферических частиц.

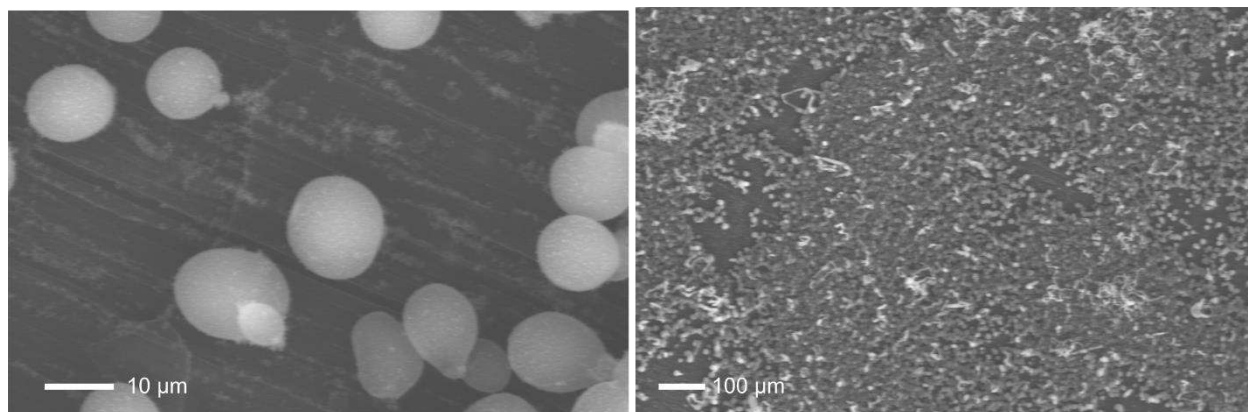


Рисунок 64. Микрофотографии сферических частиц, образовавшихся после осаждения лития зарядом 1 мАч/см² при -10 С и плотности тока 100 мА/см².

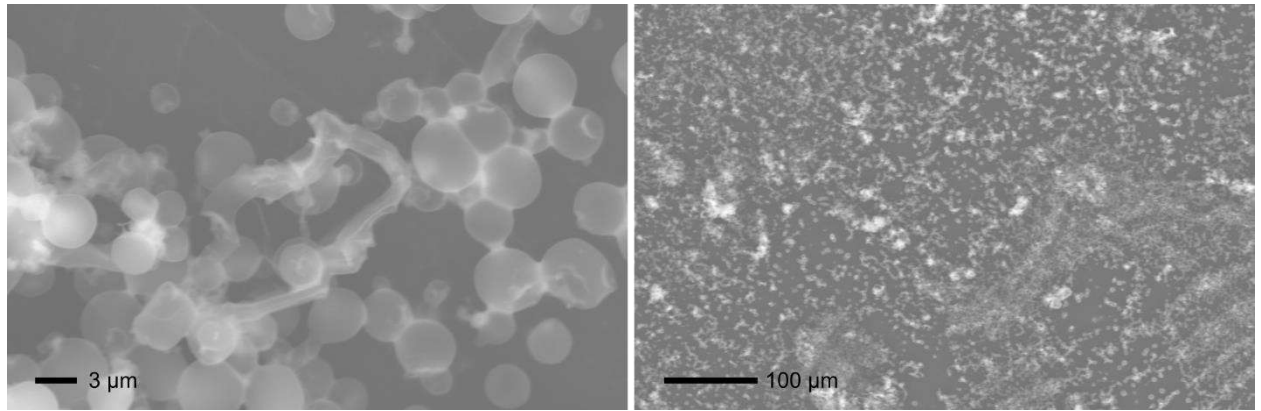


Рисунок 65. Микрофотографии сферических частиц после осаждения лития зарядом 0,6 мАч/см² при -10 °С при плотности тока 100 мА/см².

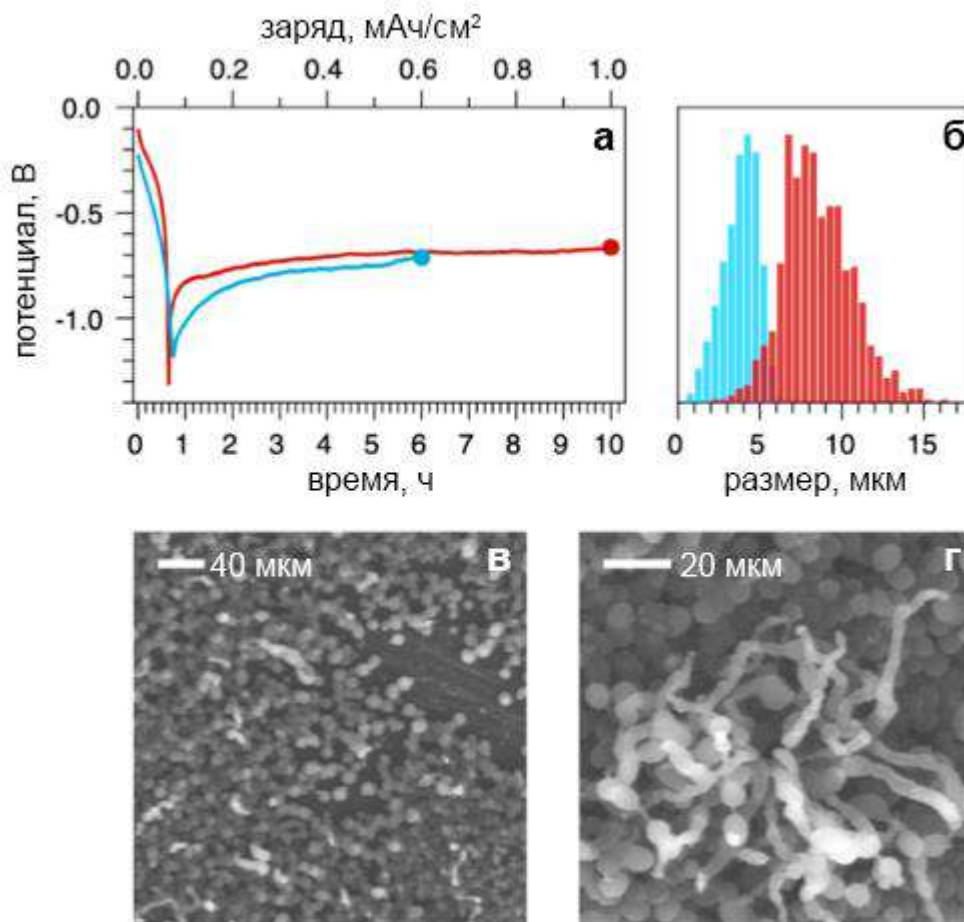


Рисунок 66. Осаждение лития при температуре -10 °С. (а) кривые осаждения при 100 мА/см² в течение 6 и 10 часов. (б) распределение частиц по размеру для заряда 0,6 и 1 мАч. (в, г) – микрофотографии частиц.

При повышенной температуре, напротив, ожидается существенное увеличение скорости поверхностной диффузии. При осаждении лития при температуре 50 °С при аналогичной плотности тока и величине заряда на кривой не наблюдается минимумов (Рисунок 67), а на поверхности не наблюдается вискерообразования, при значительном увеличении шероховатости поверхности.

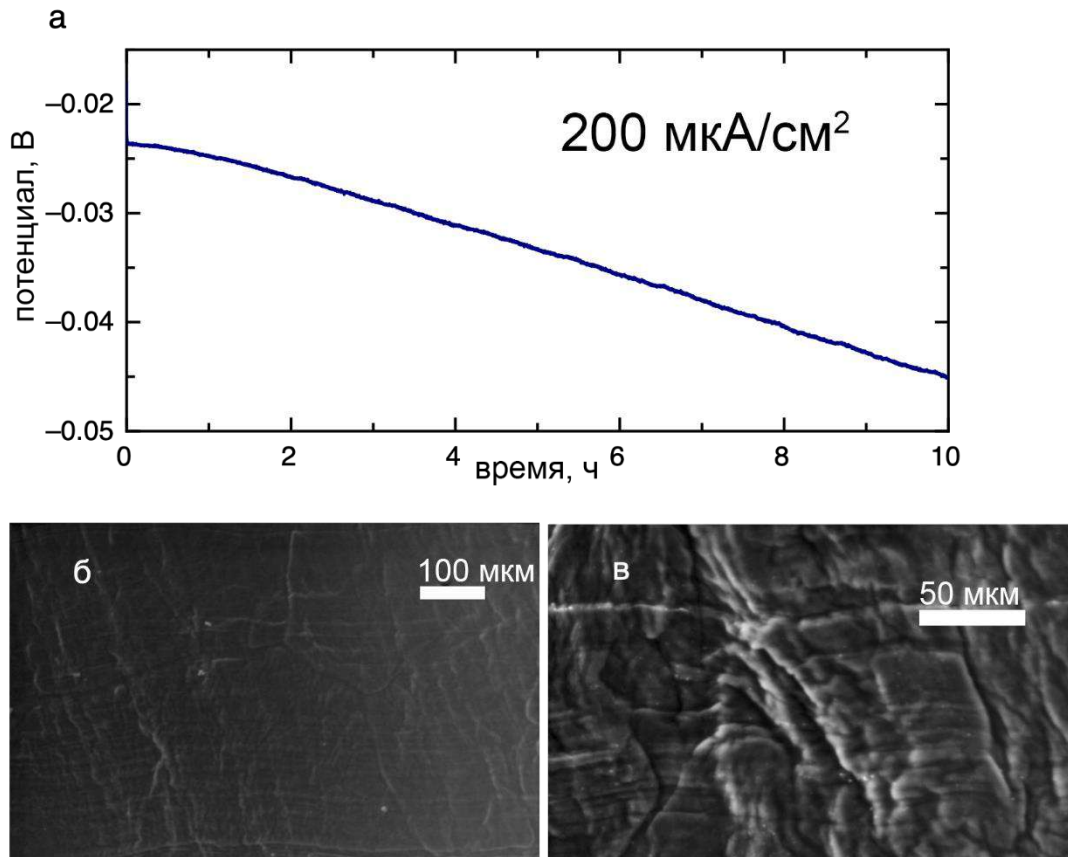


Рисунок 67. Осаждение лития при 50 °С (а) кривая осаждения при 200 мкА/см². (б, в) РЭМ изображения поверхности электрода после осаждения.

При этом, при большей плотности тока и при большей величине заряда по-прежнему наблюдается рост вискерсов и появление минимума на кривой (Рисунок 68).

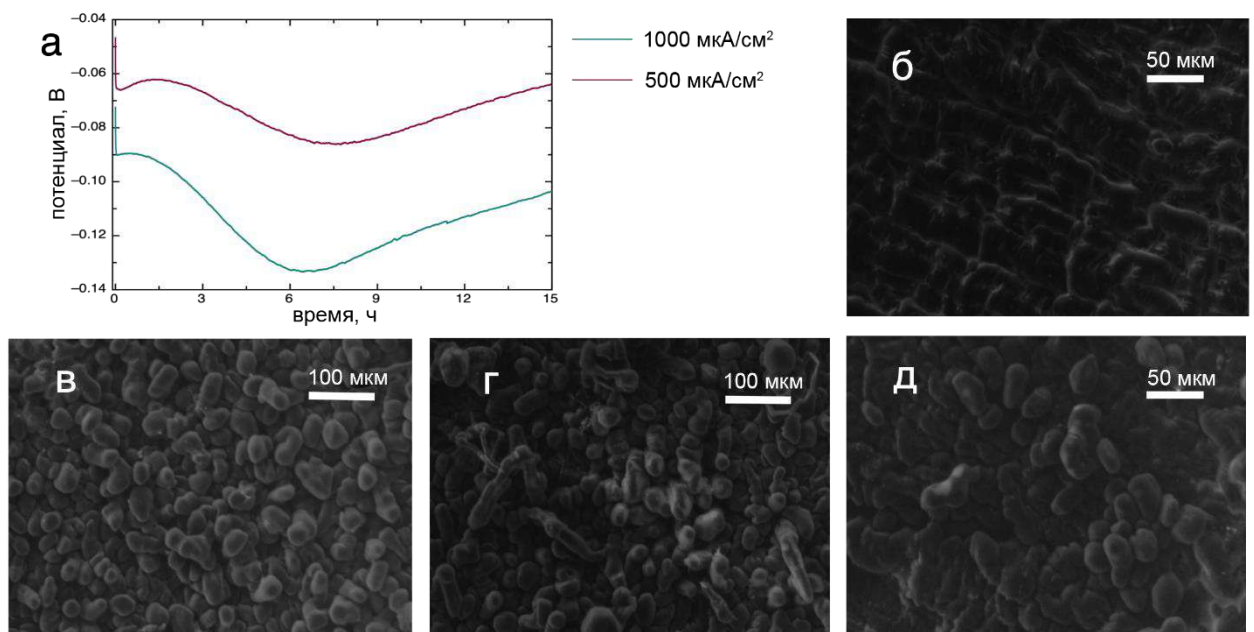


Рисунок 68. Осаждение лития при 50 °С. (а) Хронопотенциометрические кривые осаждения лития при температуре 50 °С при плотности тока 500 и 1000 мкА/см². (б, д) РЭМ-снимки поверхности лития после осаждения лития при 50 °С и 500 мкА/см² (розовая кривая на (а)); (в, г) РЭМ-снимки поверхности лития после осаждения лития при 50 °С и 1000 мкА/см² (синяя кривая на (а)).

г) РЭМ-снимки поверхности лития после осаждения лития при 50 °C и 1000 мкА/см² (голубая кривая на (а))

Таким образом, мы показали, что изменение температуры и соответствующая вариация скорости твердотельной диффузии приводит к изменению количественных соотношений между долей лития, осажденного планарно, и вискером, а также характерного времени нуклеации вискером. Это подтверждает, что твердотельная диффузия лития является основным путем массопереноса при электроосаждении, что в конечном итоге в сочетании с наличием более твердого слоя SEI приводит к морфологической нестабильности планарного осаждения.

Для оценки скорости диффузии и поиска предпочтительных путей самодиффузии лития мы провели расчеты методом молекулярной динамики с использованием силового поля, полученного машинным обучением на результатах расчетов DFT. Обученное силовое поле продемонстрировало хорошее согласие с расчетами DFT (Рисунок 52), а также с экспериментальными данными (Таблица 2)

Таблица 2. Параметры металлического лития, рассчитанные при помощи DFT, обученного силового поля. ^a[194] ^b[195] ^c[196]

	эксп.	DFT	MLIP
a , Å	3.510 ^a	3.441	3.442
H_{ins} , eV	-	0.58	0.56
H_{vac} , eV	0.34 ^b	0.51	0.49
T_{melt} , K	454 ^c	-	452±2
ΔH_{melt} , kJ/mol	2.93 ^c	-	2.92
ΔV_{melt} , %	1.65 ^c	-	1.51
$\Delta G_{\text{ins}}^{300\text{K}}$, eV	-	-	0.44
$\Delta G_{\text{vac}}^{300\text{K}}$, eV	-	-	0.45

Помимо микроскопических параметров, хорошо воспроизводятся и параметры плавления: температура, изменение объема и энтальпия. Для сопоставления динамических параметров лития, полученных при помощи силового поля, мы провели симуляцию расплава лития. Посчитанные коэффициенты самодиффузии лития находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными (Рисунок 69). Для сопоставления подвижности атомов в границах зерен и в жидком литии мы провели расчет подвижности в переохлажденном расплаве вплоть до 320 K. При более низкой температуре в системе наблюдалась спонтанная кристаллизация, которая протекала слишком быстро, чтобы можно было получить достаточно

статистических данных; при этом температурная зависимость коэффициента диффузии является линейной, и экстраполяция на комнатную температуру дает значение $1,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, что существенно превышает коэффициент самодиффузии в кристаллическом литии.

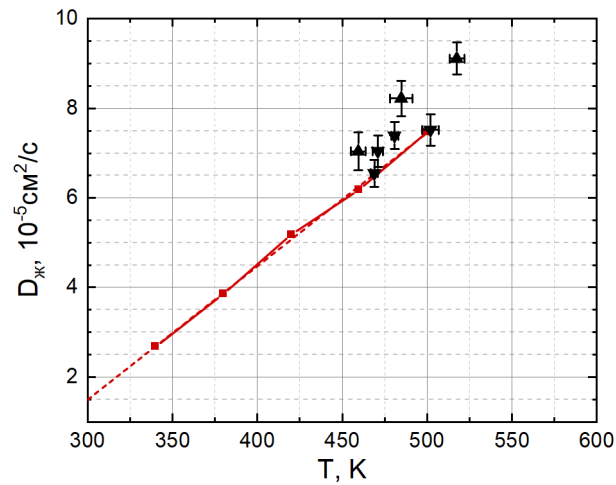


Рисунок 69. Коэффициент самодиффузии в жидкой фазе. Линейная экстраполяция показана штриховой линией. Экспериментальные данные взяты из [197] для экс1 и из [198] для экс2.

Для изучения структуры границ мы провели симуляцию бикристаллической системы, с двумя кристаллитами (слоями) лития, повернутыми на угол $36,9^\circ$ вдоль оси [100], что соответствует специальной поворотной границе $\Sigma 5$. Сконструированная ячейка состоит из двух кристаллических блоков и двух межзеренных границ (Рисунок 70). Межзеренная граница представляет собой неупорядоченный слой толщиной ≈ 3 -5 атомных слоев. Среднеквадратичное смещение атомов, находящихся в границах зерен, существенно превышает смещение атомов в объеме кристаллитов. По соотношению $MSD=6Dt$, коэффициент диффузии в границе зерен составляет $2,6 \cdot 10^{-6}$ см²/с, что лишь в 5 раз ниже, чем диффузия в переохлажденной жидкости, и на несколько порядков выше, чем в кристалле.

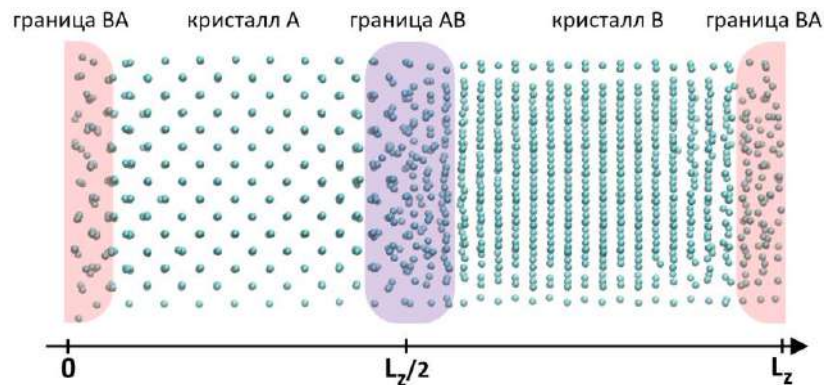


Рисунок 70. Моделированная ячейка, содержащая две поворотные границы зерен (100) $\Sigma 5$. Положения атомов были усреднены на промежутке 2 пс.

Поскольку структура, созданная поворотом двух кристаллических блоков, будет иметь не наименьшую энергию, мы провели расчет большого канонического ансамбля с последовательным добавлением новых атомов в границу зерен. При этом, размеры симуляционной ячейки по x и y оставались неизменными, а по z ячейка могла свободно релаксировать. Увеличение размера ячейки по оси z приведено на рисунке 71.

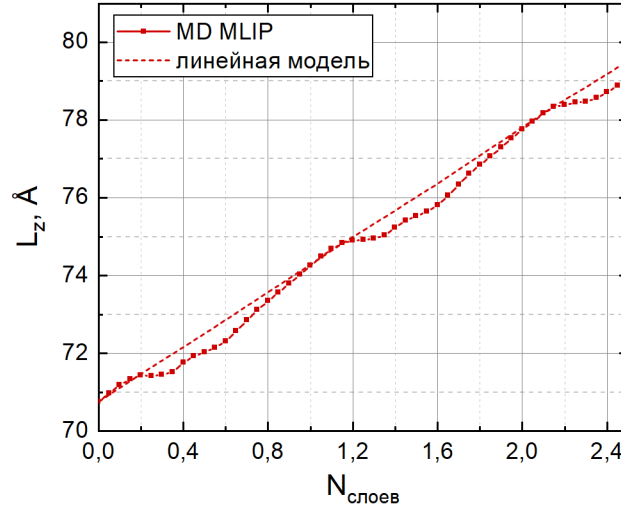


Рисунок 71. Изменение длины ячейки симуляции в результате добавления атомов на границу зерен. Штриховая линия отображает линейную модель, основанную на равновесном атомном объеме.

Штриховая линия соответствует простой линейной модели, которая считает увеличение длины ячейки при добавлении одного атома в соответствии с равновесным атомным объемом:

$$L_z = L_z^{\text{нач}} + \frac{Nv}{S_{xy}} \quad (9)$$

где N – число добавленных атомов, v – равновесный атомный объем, полученный в предварительных расчетах, S_{xy} – площадь сечения симуляционной ячейки плоскостью xy , $L_z^{\text{нач}}$ – начальная длина ячейки. Отклонение от штриховой линии свидетельствуют о большей плотности в районе границы зерен. Эти отклонения периодические, и период соответствует достраиванию одного полного атомного слоя (40 атомов). При добавлении новых атомов они оказываются в зернограничной области, где перераспределяются свободно; при накоплении достаточного количества они достраивают целый слой. Таким образом, симуляция показывает рост зерен лития путем достраивания на границе зерен.

Энергия границ зерен меняется периодически при добавлении целых атомных слоев, варьируясь от ≈ 125 до 210 мДж/м² (Рисунок 72, а). Энергия внедрения атома лития, рассчитана по формуле:

$$E_{GBins} = E_{GB}(N + 1) - E_{GB}(N) - E_{\text{ат}} \quad (10)$$

Где $E_{GB}(N)$ и $E_{GB}(N+1)$ – энергии системы до и после добавления атома, $E_{ат}$ – энергия атома в идеальном кристалле. Значение энергии внедрения также периодически изменяется в пределах от -0,35 до 0,3 эВ. Это значение ниже, чем энергия образования междоузельного атома или вакансии, поэтому, ожидается, что границы зерен будут поглощать точечные дефекты из объема кристалла. Из-за трудности классификации атомов на принадлежность к границам зерен, в качестве характеристики их подвижности мы использовали отношение величины среднеквадратичного смещения к площади поперечного сечения симуляционной ячейки. Величина среднеквадратичного смещения атомов на границе зерен (Рисунок 72, в) также существенно меняется при добавлении атомов. В конфигурации, соответствующей минимальной энергии границы, среднеквадратичное смещение снижается в несколько раз. Таким образом, это состояние соответствует некому упорядочению атомов на границе, которое приводит к «замораживанию» подвижности атомов на границе.

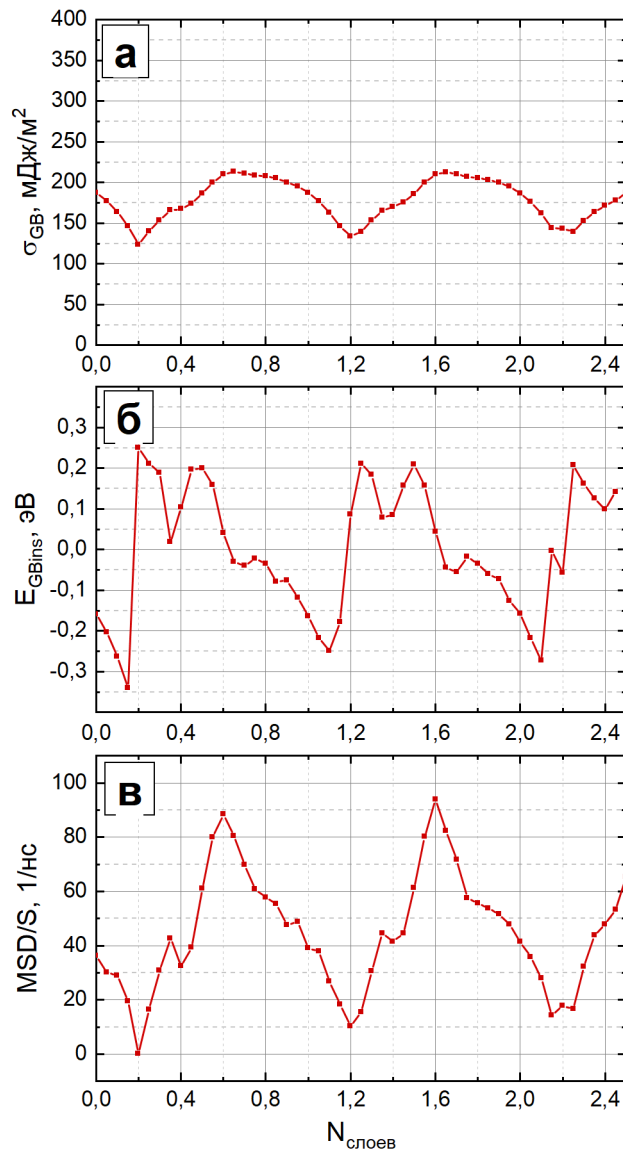


Рисунок 72. Поэтапное добавление атомов лития в межзеренную границу. (а) энергия границы. (б) энергия внедрения атома в границу. (в) поверхностное среднеквадратичное смещение атомов в границе. Количество слоев N рассчитано для 40 атомов лития на слой.

По мере добавления атомов в границу зерен их подвижность меняется в пределах одного порядка, то есть всегда существенно превышает скорость диффузии в кристаллическом литии. Из-за того, что граница зерен склонна поглощать дефекты из объема, атомы в границе всегда будут существенно разупорядочены и по динамическим свойствам близка к переохлажденной жидкости. Таким образом, диффузия на границах зерен будет доминирующим механизмом транспорта лития в объеме электрода.

Аналогичные исследования были проведены для поворотных границ зерен (110). Полученные значения среднеквадратичных смещений, отнесенные к площади границы зерен, приведены на рисунке 73. Значения приведены для исходной конфигурации без сканирования по большому каноническому ансамблю. Таким образом, эти величины соответствуют случайной

точке на зависимости, аналогичной приведенной на рисунке 72, в. Полученные значения варьируются в тех же диапазонах, что и для границы (100), что позволяет судить о том, что в целом другие специальные поворотные границы будут вести себя аналогичным образом.

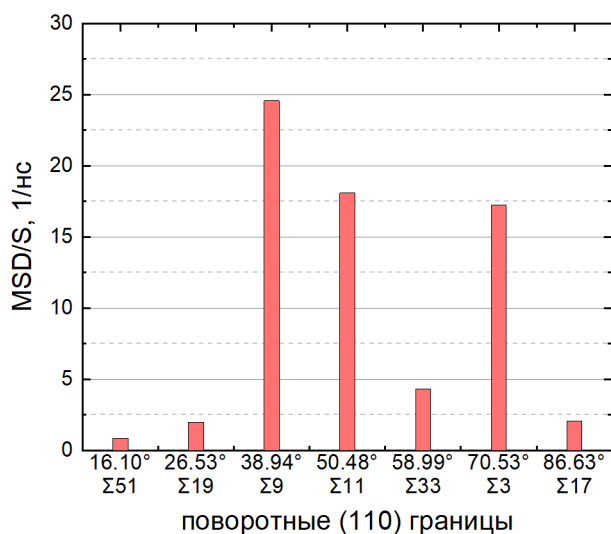


Рисунок 73. Полное атомное среднеквадратичное смещение на площадь границы зерен на наносекунду для различных поворотных границ (110).

Отдельно рассмотрим движущую силу, приводящую к такому массопереносу. Поскольку изучение микроструктурных свойств лития чрезвычайно трудно из-за его высокой реакционной способности и мягкости, мы также использовали результаты моделирования. После восстановления ионов лития под SEI атомы могут встраиваться либо на поверхности лития, достраивая его решетку эпитаксиально, либо в объеме в качестве точечного дефекта, либо на имеющиеся дефекты: границы зерен или протяженные дефекты (Рисунок 74). Точный расчет энергии атомов на интерфейсе является чрезвычайно сложной задачей из-за сложных периодических условий и смешанных степеней окисления на интерфейсе, поэтому в этом случае мы ограничимся качественными рассуждениями.

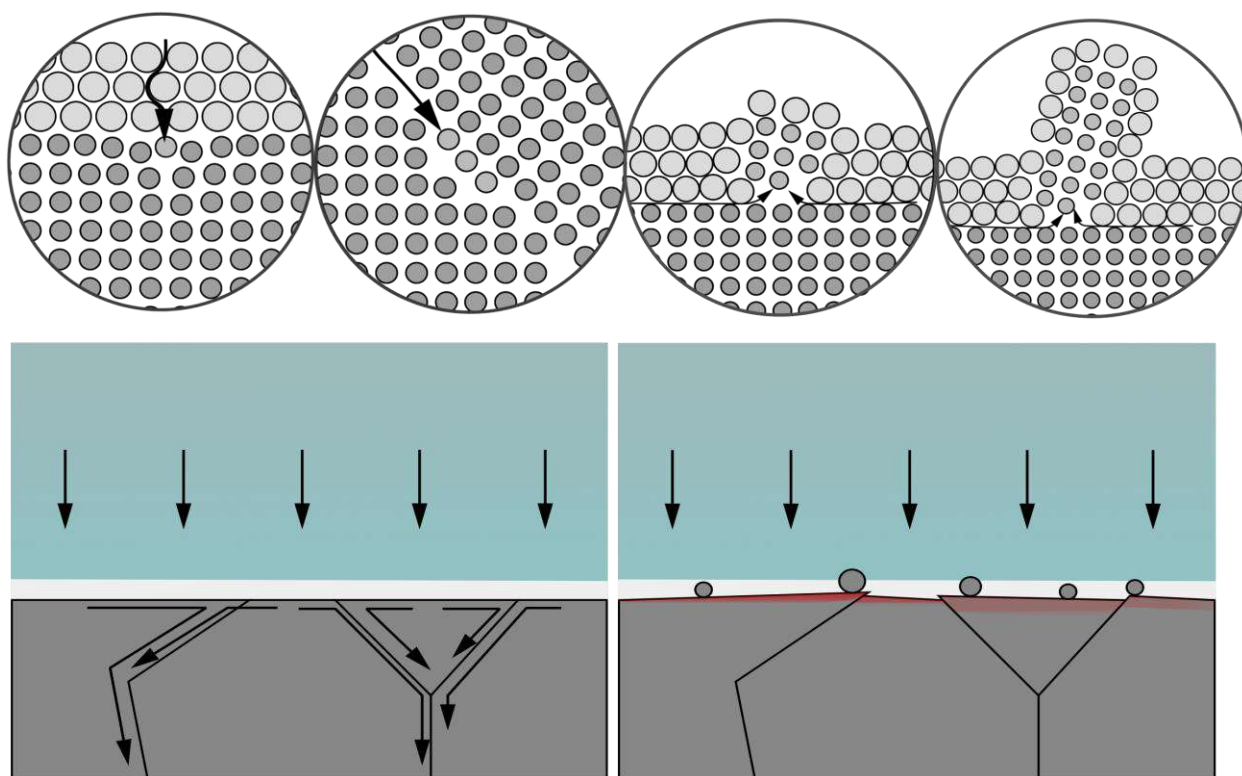


Рисунок 74. Схематическое изображение осаждения лития: рост зерен и зародышей.

В рамках современных представлений о структуре SEI, внутренний слой состоит в основном из неорганических соединений лития, таких как оксид, карбонат или фторид (в случае использования фторсодержащих электролитов). Все эти соединения обладают существенно большей жесткостью и энергией решетки; энергия внедрения междоузельного атома лития в таких соединениях выше, чем в металлический литий: например, в оксиде лития энтальпия разупорядочения по Френкелю (сумма энтальпии образования вакансии и междоузельного атома) оценивается в 1,8 эВ [199], а в металлическом литии, согласно нашим расчетам $H_{ins} + H_{vac} \approx 1,1$ эВ. На рисунке 72, б приведены энергии внедрения атомов на границу зерен. По мере достраивания одно полного слоя эта энергия меняется от -0,35 эВ до 0,3 эВ; эта величина фактически является барьером образования двумерного зародыша нового слоя на границе зерен. Это значение меньше, чем энергия дефектов в объеме кристалла, поэтому граница будет поглощать все дефекты из объема. Аналогичный параметр на границе Li/SEI можно оценить как лежащий между энергией внедрения междоузельного атома в металлический литий и в неорганический компонент SEI. Исходя из более высокой энергии разупорядочения по Френкелю в оксиде лития, мы ожидаем, что энергия междоузельного атома в соединениях лития также будет выше, чем в металле. Из-за более высокой энергии решетки соединений лития разупорядочение на границе Li/SEI также будет существенно ниже, чем на межзеренной границе. Все эти рассуждения позволяют сделать вывод, что энергия образования двумерного

зародыша на границе Li/SEI будет выше, чем на межзёренной границе, делая ее предпочтительным местом для роста кристалла. Подобное поведение уже было описано в литературе: было обнаружено, что в тонких пленках адатомы склонны диффундировать в границы зерен, создавая механическое напряжение в этих пленках [200].

Тем не менее, как мы показали выше, осаждение лития на поверхности возможно. При этом SEI деформируется в соответствии с неровностью поверхности. Таким образом, осаждение лития на поверхность с положительной кривизной (т.е. выпуклую) будет более выгодно, поскольку это приводит к утончению SEI и облегчению дальнейшего осаждения. Это приводит к тому, что шероховатость поверхности увеличивается, как это было показано выше (Рисунок 56). Вероятно, именно такое развитие шероховатости и утонение или растрескивание SEI промотирует вторичное зародышеобразование и является триггером к росту вискеро́в.

Таким образом, мы показали, что из-за разности энергии образования двумерного зародыша и междоузельного атома достраивание слоя на границе зерен будет существенно более выгодным. Это создает движущую силу для транспорта свежесосажденных атомов лития от поверхности к границам зерен в объеме, а высокая подвижность атомов при их движении по границе создает условия для реализации этого механизма. Если такая граница является наклонной, рост зерна не приводит к накоплению механических напряжений и может продолжаться в течение длительного времени, что и приводит к наблюдаемой нами морфологии.

4.3. Заключение

По результатам, представленным в предыдущих главах, можно сделать вывод о том, что тенденция к морфологической нестабильности при кристаллизации является неотъемлемым свойством металлического лития. В этой главе мы рассмотрели процессы, которые приводят к росту вискеро́в, протекающие в самом электроде.

С использованием дисковых электродов мы впервые обнаружили явление планарного осаждения слоев лития, смогли наблюдать его в течение достаточно продолжительного промежутка времени, и показали, что такой процесс приводит к появлению ступеней на некоторых границах зерен и выпиранию отдельных зерен. Мы выявили условия планарного осаждения и наблюдали переход в режим роста вискеро́в. На основе всех описанных

наблюдений мы предложили механизм развития морфологической неустойчивости лития. Согласно этому механизму, при осаждении лития под SEI создается существенное механическое напряжение, поскольку SEI является достаточно плотным и жестким слоем, затрудняющим эпитаксиальный рост. Среди всех мест, на которых осаждающийся литий может достраивать кристалл, наименьший барьер будет на границах зерен. Таким образом, атомы лития устремляются на границы зерен, где достраивают существующие кристаллиты, что и приводит к появлению ступеней. Когда этот процесс больше не может продолжаться из-за геометрических ограничений, связанных со сложной структурой внутренних границ зерен, происходит вторичное зародышеобразование и рост маленьких зерен на поверхности лития. Они выступают в роли таких же небольших зерен, которые достраиваются у основания и формируют вискры. Движущей силой такого переноса лития к основаниям зерен является существенно меньший энергетический барьер для послойного роста именно на границах зерен. Предположительно, массоперенос лития по поверхности (интерфейсу с SEI и по границам зерен) является основным механизмом массопереноса.

Таким образом, этот механизм позволяет выделить основные свойства и процессы, на которые можно влиять для стабилизации морфологии металлического лития. Это процесс зародышеобразования, структура и энергия интерфейса лития и SEI, и микроструктура металлического лития. Некоторые описанные в литературе подходы используют подобные факторы, что подтверждает предложенный механизм.

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 литературы

1. Ma S. et al. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review // *Prog Nat Sci Mater Int*. 2018. Vol. 28, № 6. P. 653–666.
2. Weiss M. et al. Fast Charging of Lithium-Ion Batteries: A Review of Materials Aspects // *Adv Energy Mater*. 2021. Vol. 11, № 33. P. 2101126.
3. Fischer M., Werber M., Schwartz P.V. Batteries: Higher energy density than gasoline? // *Energ Policy*. 2009. Vol. 37, № 7. P. 2639–2641.
4. Gao Z. et al. Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries // *Adv Mater*. 2018. Vol. 30, № 17. P. 1705702.
5. Kolosnitsyn V.S., Karaseva E.V. Lithium-sulfur batteries: Problems and solutions // *Russ J Electrochem+*. 2008. Vol. 44, № 5. P. 506–509.
6. Cerdas F. et al. Exploring the Effect of Increased Energy Density on the Environmental Impacts of Traction Batteries: A Comparison of Energy Optimized Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries for Mobility Applications // *Energies*. 2018. Vol. 11, № 1. P. 150.
7. Murphy T.C. et al. Characterization of AA size lithium rechargeable cells // *Proceedings of the 34th International Power Sources Symposium*. 1990. P. 176–180.
8. Yoshino A., Sanechika K., Nakajima T. *Secondary Battery*. 1987.
9. Yoshino A. The Birth of the Lithium-Ion Battery // *Angewandte Chemie Int Ed*. 2012. Vol. 51, № 24. P. 5798–5800.
10. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Cheminform*. 2004. Vol. 35, № 50.
11. Placke T. et al. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density // *J Solid State Electr*. 2017. Vol. 21, № 7. P. 1939–1964.
12. Yang Y. et al. A review on silicon nanowire-based anodes for next-generation high-performance lithium-ion batteries from a material-based perspective // *Sustain Energy Fuels*. 2020. Vol. 4, № 4. P. 1577–1594.
13. Xin F., Whittingham M.S. Challenges and Development of Tin-Based Anode with High Volumetric Capacity for Li-Ion Batteries // *Electrochem Energy Rev*. 2020. Vol. 3, № 4. P. 643–655.
14. Besenhard J.O., Eichinger G. High energy density lithium cells // *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*. 1976. Vol. 68, № 1. P. 1–18.
15. Lin D., Liu Y., Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries // *Nat Nanotechnol*. 2017. Vol. 12, № 3. P. 194–206.

16. Albertus P. et al. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries // *Nat Energy*. 2018. Vol. 3, № 1. P. 16–21.
17. Lewis G.N., Keyes F.G. THE POTENTIAL OF THE LITHIUM ELECTRODE. // *J Am Chem Soc*. 1913. Vol. 35, № 4. P. 340–344.
18. Fujieda T. et al. Surface of lithium electrodes prepared in Ar + CO₂ gas // *J Power Sources*. 1994. Vol. 52, № 2. P. 197–200.
19. Aurbach D. et al. Spectroscopic studies of lithium in an ultrahigh vacuum system // *J Electroanal Chem*. 1993. Vol. 358, № 1–2. P. 63–76.
20. Peled E., Menkin S. Review—SEI: Past, Present and Future // *J Electrochem Soc*. 2017. Vol. 164, № 7. P. A1703–A1719.
21. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. // *Chem Rev*. 2004. Vol. 104, № 10. P. 4303–4417.
22. Cheng X. et al. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode // *Adv Sci*. 2016. Vol. 3, № 3. P. 1500213.
23. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model // *J Electrochem Soc*. 1979. Vol. 126, № 12. P. 2047–2051–2047–2051.
24. Malmgren S. et al. Consequences of air exposure on the lithiated graphite SEI // *Electrochim Acta*. 2013. Vol. 105. P. 83–91.
25. Winter M. The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries // *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 2009. Vol. 223, № 10–11. P. 1395–1406.
26. Aurbach D. et al. Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions // *J Electrochem Soc*. 1987. Vol. 134, № 7. P. 1611–1620–1611–1620.
27. Dedryvère R. et al. XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode // *J Electrochem Soc*. 2005. Vol. 152, № 4. P. A689.
28. Chusid O. (Youngman) et al. Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems // *J Power Sources*. 1993. Vol. 43, № 1–3. P. 47–64.
29. Zhu Y., Shkrob I.A., Abraham D.P. Study of Solid Electrolyte Interface (SEI) Formation Mechanism in Lithium-Ion Battery and New Idea on Electrolyte Additive Design // *Ecs Meet Abstr*. 2014. Vol. MA2014-01, № 1. P. 30–30.
30. Aurbach D. et al. X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Lithium Surfaces Prepared in Several Important Electrolyte Solutions. A Comparison with Previous Studies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy // *Langmuir*. 1996. Vol. 12, № 16. P. 3991–4007.
31. Kanamura K., Tamura H., Takehara Z. XPS analysis of a lithium surface immersed in propylene carbonate solution containing various salts // *J Electroanal Chem*. 1992. Vol. 333, № 1–2. P. 127–142.
32. Kanamura K. et al. Morphology and chemical compositions of surface films of lithium deposited on a Ni substrate in nonaqueous electrolytes // *J Electroanal Chem*. 1995. Vol. 394, № 1–2. P. 49–62.

33. Tasaki K. Solvent Decompositions and Physical Properties of Decomposition Compounds in Li-Ion Battery Electrolytes Studied by DFT Calculations and Molecular Dynamics Simulations // *J Phys Chem B*. 2005. Vol. 109, № 7. P. 2920–2933.
34. Li Y. et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo-electron microscopy // *Science*. 2017. Vol. 358, № 6362. P. 506–510.
35. Peled E., Golodnitsky D., Ardel G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes // *J Electrochem Soc*. 1997. Vol. 144, № 8. P. L208-L210-L208–L210.
36. Edström K., Herstedt M., Abraham D.P. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries // *J Power Sources*. 2006. Vol. 153, № 2. P. 380–384.
37. Handbook of Battery Materials. 1998.
38. Shin H. et al. Component-/structure-dependent elasticity of solid electrolyte interphase layer in Li-ion batteries: Experimental and computational studies // *J Power Sources*. 2015. Vol. 277. P. 169–179.
39. Zheng J. et al. 3D visualization of inhomogeneous multi-layered structure and Young's modulus of the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon anodes for lithium ion batteries. // *Phys Chem Chem Phys Pccp*. 2014. Vol. 16, № 26. P. 13229–13238.
40. Zhang J. et al. Direct Observation of Inhomogeneous Solid Electrolyte Interphase on MnO Anode with Atomic Force Microscopy and Spectroscopy // *Nano Lett*. 2012. Vol. 12, № 4. P. 2153–2157.
41. Zhang Q. et al. Toward High Cycle Efficiency of Silicon-Based Negative Electrodes by Designing the Solid Electrolyte Interphase // *Adv Energy Mater*. 2014. Vol. 5, № 5. P. 1401398.
42. Schultz R.P. Lithium: Measurement of Young's Modulus and Yield Strength. 2004.
43. Sivasubramanian R., Sangaranarayanan M.V. A facile formation of silver dendrites on indium tin oxide surfaces using electrodeposition and amperometric sensing of hydrazine // *Sensors Actuators B Chem*. 2015. Vol. 213. P. 92–101.
44. Nikolić N.D. et al. Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials // *Surf Coatings Technology*. 2006. Vol. 201, № 3–4. P. 560–566.
45. Zheng X., Ahmad T., Chen W. Challenges and strategies on Zn electrodeposition for stable Zn-ion batteries // *Energy Storage Mater*. 2021. Vol. 39. P. 365–394.
46. Devers T. et al. Preparation of dendritic tin nanoaggregates by electrodeposition // *J Non-cryst Solids*. 2003. Vol. 321, № 1–2. P. 73–80.
47. 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.
48. Tatsuma T., Taguchi M., Oyama N. Inhibition effect of covalently cross-linked gel electrolytes on lithium dendrite formation // *Electrochim Acta*. 2001. Vol. 46, № 8. P. 1201–1205.
49. Gupta A. et al. Evaluating the Effects of Temperature and Pressure on Li/PEO-LiTFSI Interfacial Stability and Kinetics // *J Electrochem Soc*. 2018. Vol. 165, № 11. P. A2801–A2806.
50. Wood K.N. et al. Dendrites and Pits: Untangling the Complex Behavior of Lithium Metal Anodes through Operando Video Microscopy // *Acs Central Sci*. 2016. Vol. 2, № 11. P. 790–801.

51. Wranglén G. Dendrites and growth layers in the electrocrystallization of metals // *Electrochim Acta*. 1960. Vol. 2, № 1–3. P. 130–143.
52. Barton J.L., Bockris J.O. The electrolytic growth of dendrites from ionic solutions // *Proc Royal Soc Lond Ser Math Phys Sci*. 1962. Vol. 268, № 1335. P. 485–505.
53. Aogaki R., Makino T. Theory of powdered metal formation in electrochemistry—morphological instability in galvanostatic crystal growth under diffusion control // *Electrochim Acta*. 1981. Vol. 26, № 11. P. 1509–1517.
54. Sand H.J.S. III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid // *Lond Edinb Dublin Philosophical Mag J Sci*. 1901. Vol. 1, № 1. P. 45–79.
55. Rosso M. et al. Onset of dendritic growth in lithium/polymer cells // *J Power Sources*. 2001. Vol. 97. P. 804–806.
56. Yan Y. et al. Modulating Sand's time by ion-transport-enhancement toward dendrite-free lithium metal anode // *Nano Res*. 2022. Vol. 15, № 4. P. 3150–3160.
57. Chazalviel J.-N. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits // *Phys Rev A*. 1990. Vol. 42, № 12. P. 7355–7367.
58. Brissot C. et al. Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells // *J Power Sources*. 1999. Vol. 81–82. P. 925–929.
59. Monroe C., Newman J. Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems // *J Electrochem Soc*. 2003. Vol. 150, № 10. P. A1377.
60. Steiger J., Kramer D., Mönig R. Microscopic observations of the formation, growth and shrinkage of lithium moss during electrodeposition and dissolution // *Electrochim Acta*. 2014. Vol. 136. P. 529–536.
61. Arakawa M. et al. Lithium electrode cycleability and morphology dependence on current density // *J Power Sources*. 1993. Vol. 43, № 1–3. P. 27–35.
62. Xu Y. et al. Atomic to Nanoscale Origin of Vinylene Carbonate Enhanced Cycling Stability of Lithium Metal Anode Revealed by Cryo-Transmission Electron Microscopy // *Nano Lett*. 2020. Vol. 20, № 1. P. 418–425.
63. Sears G.W. Nucleation and Growth of Mercury Crystals at Low Supersaturation // *J Chem Phys*. 1960. Vol. 33, № 2. P. 563–567.
64. Nishida T. et al. Optical observation of Li dendrite growth in ionic liquid // *Electrochim Acta*. 2013. Vol. 100. P. 333–341.
65. Love C.T., Baturina O.A., Swider-Lyons K.E. Observation of Lithium Dendrites at Ambient Temperature and Below // *Ecs Electrochem Lett*. 2014. Vol. 4, № 2. P. A24–A27.
66. Sano H., Sakaebe H., Matsumoto H. Observation of electrodeposited lithium by optical microscope in room temperature ionic liquid-based electrolyte // *J Power Sources*. 2011. Vol. 196, № 16. P. 6663–6669.
67. Bai P. et al. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes // *Energ Environ Sci*. 2016. Vol. 9, № 10. P. 3221–3229.

68. Nishikawa K. et al. In Situ Observation of Dendrite Growth of Electrodeposited Li Metal // *J Electrochem Soc.* 2010. Vol. 157, № 11. P. A1212.
69. Nishikawa K. et al. Measurement of Concentration Profiles during Electrodeposition of Li Metal from LiPF₆-PC Electrolyte Solution // *J Electrochem Soc.* 2007. Vol. 154, № 10. P. A943.
70. Zeng Z. et al. Visualization of Electrode–Electrolyte Interfaces in LiPF₆/EC/DEC Electrolyte for Lithium Ion Batteries via in Situ TEM // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 4. P. 1745–1750.
71. Leenheer A.J. et al. Lithium Electrodeposition Dynamics in Aprotic Electrolyte Observed in Situ via Transmission Electron Microscopy. // *Acs Nano.* 2015. Vol. 9, № 4. P. 4379–4389.
72. Kushima A. et al. Liquid cell transmission electron microscopy observation of lithium metal growth and dissolution: Root growth, dead lithium and lithium flotsams // *Nano Energy.* 2017. Vol. 32. P. 271–279.
73. Chang H.J. et al. Investigating Li Microstructure Formation on Li Anodes for Lithium Batteries by in Situ ⁶Li/ ⁷Li NMR and SEM // *J Phys Chem C.* 2015. Vol. 119, № 29. P. 16443–16451.
74. Steiger J. et al. Comparison of the growth of lithium filaments and dendrites under different conditions // *Electrochem Commun.* 2015. Vol. 50. P. 11–14.
75. Tang C.-Y., Dillon S.J. In Situ Scanning Electron Microscopy Characterization of the Mechanism for Li Dendrite Growth // *J Electrochem Soc.* 2016. Vol. 163, № 8. P. A1660–A1665.
76. Motoyama M., Ejiri M., Iriyama Y. Modeling the Nucleation and Growth of Li at Metal Current Collector/LiPON Interfaces // *J Electrochem Soc.* 2015. Vol. 162, № 13. P. A7067–A7071.
77. Citrin M.A. et al. From ion to atom to dendrite: Formation and nanomechanical behavior of electrodeposited lithium // *Mrs Bull.* 2020. Vol. 45, № 11. P. 891–904.
78. Krauskopf T. et al. Lithium-Metal Growth Kinetics on LLZO Garnet-Type Solid Electrolytes // *Joule.* 2019. Vol. 3, № 8. P. 2030–2049.
79. Yulaev A. et al. From Microparticles to Nanowires and Back: Radical Transformations in Plated Li Metal Morphology Revealed via in Situ Scanning Electron Microscopy. // *Nano Lett.* 2018. Vol. 18, № 3. P. 1644–1650.
80. He Y. et al. Origin of lithium whisker formation and growth under stress // *Nat Nanotechnol.* 2019. Vol. 14, № 11. P. 1042–1047.
81. Zhang L. et al. Lithium whisker growth and stress generation in an in situ atomic force microscope–environmental transmission electron microscope set-up // *Nat Nanotechnol.* 2020. Vol. 15, № 2. P. 94–98.
82. 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.
83. Bai P. et al. Interactions between Lithium Growths and Nanoporous Ceramic Separators // *Joule.* 2018. Vol. 2, № 11. P. 2434–2449.
84. Kühnle H., Knobbe E., Figgemeier E. In Situ Optical and Electrochemical Investigations of Lithium Depositions as a Function of Current Densities // *J Electrochem Soc.* 2022.
85. Zhang P., Zhang Y., Sun Z. Spontaneous Growth of Metal Whiskers on Surfaces of Solids: A Review // *J Mater Sci Technol.* 2015. Vol. 31, № 7. P. 675–698.

86. Kato T. et al. Correlation Between Whisker Initiation and Compressive Stress in Electrodeposited Tin–Copper Coating on Copper Leadframes // *Ieee T Electron Pa M.* 2010. Vol. 33, № 3. P. 165–176.
87. Suganuma K. et al. Sn whisker growth during thermal cycling // *Acta Mater.* 2011. Vol. 59, № 19. P. 7255–7267.
88. Smetana J. Theory of Tin Whisker Growth: “The End Game” // *Ieee T Electron Pa M.* 2007. Vol. 30, № 1. P. 11–22.
89. Chason E. et al. Growth of whiskers from Sn surfaces: Driving forces and growth mechanisms // *Prog Surf Sci.* 2013. Vol. 88, № 2. P. 103–131.
90. Frye A., Galyon G.T., Palmer L. Crystallographic Texture and Whiskers in Electrodeposited Tin Films // *Ieee T Electron Pa M.* 2007. Vol. 30, № 1. P. 2–10.
91. Wang X. et al. Stress-driven lithium dendrite growth mechanism and dendrite mitigation by electroplating on soft substrates // *Nat Energy.* 2018. Vol. 3, № 3. P. 227–235.
92. Chason E. et al. Understanding Residual Stress in Electrodeposited Cu Thin Films // *J Electrochem Soc.* 2013. Vol. 160, № 12. P. D3285–D3289.
93. Shin J.W., Chason E. Compressive Stress Generation in Sn Thin Films and the Role of Grain Boundary Diffusion // *Phys Rev Lett.* 2009. Vol. 103, № 5. P. 056102.
94. Wagner R.S., Ellis W.C. VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH // *Appl Phys Lett.* 1964. Vol. 4, № 5. P. 89–90.
95. Becherer J., Kramer D., Mönig R. The growth mechanism of lithium dendrites and its coupling to mechanical stress // *J Mater Chem A.* 2022. Vol. 10, № 10. P. 5530–5539.
96. Harry K.J. et al. Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes // *Nat Mater.* 2014. Vol. 13, № 1. P. 69–73.
97. Aurbach D., Cohen Y. Morphological Studies of Li Deposition Processes in LiAsF₆ / PC Solutions by In Situ Atomic Force Microscopy // *J Electrochem Soc.* 1997. Vol. 144, № 10. P. 3355–3360–3355–3360.
98. Cohen Y.S., Cohen Y., Aurbach D. Micromorphological Studies of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions Using in Situ Atomic Force Microscopy // *J Phys Chem B.* 2000. Vol. 104, № 51. P. 12282–12291.
99. Gireaud L. et al. Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach // *Electrochem Commun.* 2006. Vol. 8, № 10. P. 1639–1649.
100. Han B. et al. Poor Stability of Li₂CO₃ in the Solid Electrolyte Interphase of a Lithium-Metal Anode Revealed by Cryo-Electron Microscopy. // *Adv Mater Deerfield Beach Fla.* 2021. Vol. 33, № 22. P. e2100404.
101. Wang X. et al. Glassy Li metal anode for high-performance rechargeable Li batteries // *Nat Mater.* 2020. Vol. 19, № 12. P. 1339–1345.
102. Dong K. et al. Unravelling the Mechanism of Lithium Nucleation and Growth and the Interaction with the Solid Electrolyte Interface // *Acs Energy Lett.* 2021. Vol. 6, № 5. P. 1719–1728.
103. Zhai W. et al. Microstructure of Lithium Dendrites Revealed by Room-Temperature Electron Microscopy // *J Am Chem Soc.* 2022. Vol. 144, № 9. P. 4124–4132.

104. Gaissmaier D., Fantauzzi D., Jacob T. First principles studies of self-diffusion processes on metallic lithium surfaces // *J Chem Phys.* 2019. Vol. 150, № 4. P. 041723.
105. Berger C.A., Ceblin M.U., Jacob T. Lithium Deposition from a Piperidinium-based Ionic Liquid: Rapping Dendrites on the Knuckles // *Chemelectrochem.* 2017. Vol. 4, № 2. P. 261–265.
106. Kumar A. et al. Anomalous diffusion along metal/ceramic interfaces. // *Nat Commun.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 5251.
107. Oniciu L., Mureşan L. Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition // *J Appl Electrochem.* 1991. Vol. 21, № 7. P. 565–574.
108. Ding F. et al. Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism // *J Am Chem Soc.* 2013. Vol. 135, № 11. P. 4450–4456.
109. Zhang Y. et al. Dendrite-Free Lithium Deposition with Self-Aligned Nanorod Structure // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 12. P. 6889–6896.
110. Qian J. et al. Dendrite-free Li deposition using trace-amounts of water as an electrolyte additive // *Nano Energy.* 2015. Vol. 15. P. 135–144.
111. Lu Y. et al. Ionic Liquid-Nanoparticle Hybrid Electrolytes and their Application in Secondary Lithium-Metal Batteries // *Adv Mater.* 2012. Vol. 24, № 32. P. 4430–4435.
112. Wu J. et al. Electrolyte with boron nitride nanosheets as leveling agent towards dendrite-free lithium metal anodes // *Nano Energy.* 2020. Vol. 72. P. 104725.
113. Zhang X. et al. Fluoroethylene Carbonate Additives to Render Uniform Li Deposits in Lithium Metal Batteries // *Adv Funct Mater.* 2017. Vol. 27, № 10. P. 1605989.
114. Hu Z. et al. Self-Stabilized Solid Electrolyte Interface on a Host-Free Li-Metal Anode toward High Areal Capacity and Rate Utilization // *Chem Mater.* 2018. Vol. 30, № 12. P. 4039–4047.
115. Shiraishi S., Kanamura K., Takehara Z. Surface Condition Changes in Lithium Metal Deposited in Nonaqueous Electrolyte Containing HF by Dissolution-Deposition Cycles // *J Electrochem Soc.* 1999. Vol. 146, № 5. P. 1633-1639-1633–1639.
116. Kanamura K., Shiraishi S., Takehara Z. Electrochemical Deposition of Uniform Lithium on an Ni Substrate in a Nonaqueous Electrolyte // *J Electrochem Soc.* 1994. Vol. 141, № 9. P. L108-L110-L108–L110.
117. Dong J. et al. Grain refining mechanisms: Initial levelling stage during nucleation for high-stability lithium anodes // *Nano Energy.* 2019. Vol. 66. P. 104128.
118. Monroe C., Newman J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces // *J Electrochem Soc.* 2005. Vol. 152, № 2. P. A396.
119. Kim S.-H. et al. Mechanically compliant and lithium dendrite growth-suppressing composite polymer electrolytes for flexible lithium-ion batteries // *J Mater Chem A.* 2013. Vol. 1, № 16. P. 4949–4955.
120. Trapa P.E. et al. Block Copolymer Electrolytes Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization for Solid-State, Thin-Film Lithium Batteries // *Electrochem Solid-state Lett.* 2002. Vol. 5, № 5. P. A85.
121. Tu Z. et al. Nanoporous Polymer-Ceramic Composite Electrolytes for Lithium Metal Batteries // *Adv Energy Mater.* 2013. Vol. 4, № 2. P. 1300654.

122. Ahn Y. et al. Enhanced electrochemical capabilities of lithium ion batteries by structurally ideal AAO separator // *J Mater Chem A*. 2015. Vol. 3, № 20. P. 10715–10719.
123. Xu R. et al. Artificial Interphases for Highly Stable Lithium Metal Anode // *Matter*. 2019. Vol. 1, № 2. P. 317–344.
124. Zhao C.-Z. et al. Designing solid-state interfaces on lithium-metal anodes: a review // *Sci China Chem*. 2019. Vol. 62, № 10. P. 1286–1299.
125. Marchioni F. et al. Protection of lithium metal surfaces using chlorosilanes. // *Langmuir Acs J Surfaces Colloids*. 2007. Vol. 23, № 23. P. 11597–11602.
126. Umeda G.A. et al. Protection of lithium metal surfaces using tetraethoxysilane // *J Mater Chem*. 2011. Vol. 21, № 5. P. 1593–1599.
127. Sun B. et al. Promoting a highly stable lithium metal anode by superficial alloying with an ultrathin indium sheet // *Chem Commun*. 2019. Vol. 55, № 11. P. 1592–1595.
128. Shin W.-K., Kannan A.G., Kim D.-W. Effective Suppression of Dendritic Lithium Growth Using an Ultrathin Coating of Nitrogen and Sulfur Codoped Graphene Nanosheets on Polymer Separator for Lithium Metal Batteries // *Acs Appl Mater Inter*. 2015. Vol. 7, № 42. P. 23700–23707.
129. Chu F. et al. In Situ Plating of Porous Mg Network Layer to Reinforce Anode Dendrite Suppression in Li-Metal Batteries // *Acs Appl Mater Inter*. 2018. Vol. 10, № 15. P. 12678–12689.
130. Kang D., Xiao M., Lemmon J.P. Artificial Solid-Electrolyte Interphase for Lithium Metal Batteries // *Batter Supercaps*. 2020. Vol. 4, № 3. P. 445–455.
131. Liu W., Liu P., Mitlin D. Review of Emerging Concepts in SEI Analysis and Artificial SEI Membranes for Lithium, Sodium, and Potassium Metal Battery Anodes // *Adv Energy Mater*. 2020. Vol. 10, № 43. P. 2002297.
132. Gao S. et al. Ionic conductive polymers as artificial solid electrolyte interphase films in Li metal batteries – A review // *Mater Today*. 2020. Vol. 40. P. 140–159.
133. Chang C. et al. Self-healing single-ion-conductive artificial polymeric solid electrolyte interphases for stable lithium metal anodes // *Nano Energy*. 2022. Vol. 93. P. 106871.
134. Xiang J., Yuan L., Huang Y. Accommodating Lithium into a Three-Dimensional Carbon Framework As the Anode for Rechargeable Lithium Batteries // *Ecs Meet Abstr*. 2016. Vol. MA2016-02, № 5. P. 845–845.
135. Yang G. et al. Lithium Plating and Stripping on Carbon Nanotube Sponge. // *Nano Lett*. 2018. Vol. 19, № 1. P. 494–499.
136. Gullapalli H. et al. Synthesis of Porous 3D Metallic Current Collectors for High Performance Lithium Batteries // *Ecs Meet Abstr*. 2014. Vol. MA2014-01, № 2. P. 234–234.
137. Li Q. 3D current collector for stable lithium metal anode. 2017.
138. Hsu C.-H. et al. Carbon fibers as three-dimensional current collectors for silicon/reduced graphene oxide lithium ion battery anodes with improved rate performance and cycle life // *New J Chem*. 2018. Vol. 42, № 11. P. 9058–9064.
139. Chan C.K. et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // *Nat Nanotechnol*. 2007. Vol. 3, № 1. P. 31–35.

140. Zhang R. et al. Lithiophilic Sites in Doped Graphene Guide Uniform Lithium Nucleation for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. // *Angewandte Chemie Int Ed Engl*. 2017. Vol. 56, № 27. P. 7764–7768.
141. Hou G. et al. Dendrite-free Li metal anode enabled by a 3D free-standing lithiophilic nitrogen-enriched carbon sponge // *J Power Sources*. 2018. Vol. 386. P. 77–84.
142. Zhai P. et al. Self-Healing Nucleation Seeds Induced Long-Term Dendrite-Free Lithium Metal Anode // *Nano Lett*. 2021. Vol. 21, № 18. P. 7715–7723.
143. Xu S. et al. Three-Dimensional, Solid-State Mixed Electron–Ion Conductive Framework for Lithium Metal Anode // *Nano Lett*. 2018. Vol. 18, № 6. P. 3926–3933.
144. Zhang Z. et al. Li₂O-Reinforced Cu Nanoclusters as Porous Structure for Dendrite-Free and Long-Lifespan Lithium Metal Anode // *Acs Appl Mater Inter*. 2016. Vol. 8, № 40. P. 26801–26808.
145. Suresh S., Li J. Materials science: Deformation of the ultra-strong. // *Nature*. 2008. Vol. 456, № 7223. P. 716–717.
146. Tian L. et al. Visualizing size-dependent deformation mechanism transition in Sn // *Sci Rep-uk*. 2013. Vol. 3, № 1. P. 2113.
147. Kannan D.R.R., Weatherspoon M.H., Moss P.L. An Experimental Analysis on the Impacts of Current Pulsing with Varying Current Amplitudes on Lithium-Ion Cells // *Ecs Meet Abstr*. 2017. Vol. MA2017-02, № 1. P. 119–119.
148. Mayers M.Z., Kaminski J.W., Miller T.F. Suppression of Dendrite Formation via Pulse Charging in Rechargeable Lithium Metal Batteries // *J Phys Chem C*. 2012. Vol. 116, № 50. P. 26214–26221.
149. Gonzalez G. et al. Viscosity Effects in Thin-Layer Electrodeposition // *J Electrochem Soc*. 2001. Vol. 148, № 7. P. C479.
150. Dornbusch D.A. et al. Experimental Validation of the Elimination of Dendrite Short-Circuit Failure in Secondary Lithium-Metal Convection Cell Batteries // *J Electrochem Soc*. 2014. Vol. 162, № 3. P. A262–A268.
151. Ding F. et al. Effects of Cesium Cations in Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism // *J Phys Chem C*. 2014. Vol. 118, № 8. P. 4043–4049.
152. Bond A.M., Fleischmann M., Robinson J. Electrochemistry in organic solvents without supporting electrolyte using platinum microelectrodes // *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*. 1984. Vol. 168, № 1–2. P. 299–312.
153. Pei A. et al. Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal // *Nano Lett*. 2017. Vol. 17, № 2. P. 1132–1139.
154. Newman J. Effect of Ionic Migration on Limiting Currents // *Ind Eng Chem Fund*. 1966. Vol. 5, № 4. P. 525–529.
155. Kuratani K. et al. Conductivity, viscosity and density of MClO₄ (M = Li and Na) dissolved in propylene carbonate and γ -butyrolactone at high concentrations // *J Power Sources*. 2013. Vol. 223. P. 175–182.
156. Garrido L. et al. Ion Diffusion Coefficients Model and Molar Conductivities of Ionic Salts in Aprotic Solvents // *J Phys Chem B*. 2015. Vol. 119, № 7. P. 3097–3103.
157. Nishikawa K. et al. Measurement of LiClO₄ Diffusion Coefficient in Propylene Carbonate by Moiré Pattern // *J Electrochem Soc*. 2006. Vol. 153, № 5. P. A830.

158. Hayamizu K. Temperature Dependence of Self-Diffusion Coefficients of Ions and Solvents in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Diethyl Carbonate Single Solutions and Ethylene Carbonate + Diethyl Carbonate Binary Solutions of LiPF₆ Studied by NMR // *J Chem Eng Data*. 2012. Vol. 57, № 7. P. 2012–2017.
159. 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.
160. 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.
161. 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.
162. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // *Chem Phys Lett*. 2004. Vol. 393, № 1–3. P. 51–57.
163. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. J. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
164. Schlegel H.B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // *J Comput Chem*. 1982. Vol. 3, № 2. P. 214–218.
165. Peng C., Schlegel H.B. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States // *Israel J Chem*. 1993. Vol. 33, № 4. P. 449–454.
166. Binary alloy phase diagrams / ed. Massalski T.B. et al. 1990. Vol. 1.
167. Yeh J.J., Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ // *Atom Data Nucl Data*. 1985. Vol. 32, № 1. P. 1–155.
168. Nelson A. Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT // *J Appl Crystallogr*. 2006. Vol. 39, № 2. P. 273–276.
169. Takami N., Ohsaki T., Inada K. The Impedance of Lithium Electrodes in LiPF₆ - Based Electrolytes // *J Electrochem Soc*. 1992. Vol. 139, № 7. P. 1849–1854.
170. Ching W.Y., Callaway J. Band structure, cohesive energy, optical conductivity, and Compton profile of lithium // *Phys Rev B*. 1974. Vol. 9, № 12. P. 5115–5121.
171. Stickle W., Stickle T. Propylene Carbonate - XPS Reference Spectra // *Surf Sci Spectra*. 2014. Vol. 21, № 1. P. 28–34.
172. Dedryvère R. et al. Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study // *J Phys Chem B*. 2005. Vol. 109, № 33. P. 15868–15875.

173. Schulz N. et al. XPS-Surface Analysis of SEI Layers on Li-Ion Cathodes: Part I. Investigation of Initial Surface Chemistry // *J Electrochem Soc.* 2018. Vol. 165, № 5. P. A819–A832.
174. Predel F. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. 2016. P. 247–247.
175. Dhez O., Ade H., Urquhart S.G. Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers // *J Electron Spectrosc.* 2003. Vol. 128, № 1. P. 85–96.
176. Kikuma J., Tonner B.P. XANES spectra of a variety of widely used organic polymers at the C K-edge // *J Electron Spectrosc.* 1996. Vol. 82, № 1–2. P. 53–60.
177. Outka D.A. et al. NEXAFS studies of complex alcohols and carboxylic acids on the Si(111)(7×7) surface // *Surf Sci.* 1987. Vol. 185, № 1–2. P. 53–74.
178. Wertheim G.K., Attekum P.T.Th.M.V., Basu S. Electronic structure of lithium graphite // *Solid State Commun.* 1980. Vol. 33, № 11. P. 1127–1130.
179. Onuki M. et al. Identification of the Source of Evolved Gas in Li-Ion Batteries Using [^{sup} 13]C-labeled Solvents // *J Electrochem Soc.* 2008. Vol. 155, № 11. P. A794.
180. Owejan J.E. et al. Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries: Evolving Structures Measured In situ by Neutron Reflectometry // *Chem Mater.* 2012. Vol. 24, № 11. P. 2133–2140.
181. Johannsmann D. The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research, Fundamentals and Modeling // *Soft Biological Matter.* 2015.
182. Novikov I.S. et al. The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning // *Mach Learn Sci Technology.* 2021. Vol. 2, № 2. P. 025002.
183. Podryabinkin E.V., Shapeev A.V. Active learning of linearly parametrized interatomic potentials // *Comp Mater Sci.* 2017. Vol. 140. P. 171–180.
184. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys Rev B.* 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
185. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys Rev Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
186. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // *Phys Rev B.* 1994. Vol. 50, № 24. P. 17953–17979.
187. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J Comput Phys.* 1995. Vol. 117, № 1. P. 1–19.
188. Morris J.R. et al. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases // *Phys Rev B.* 1994. Vol. 49, № 5. P. 3109–3115.
189. Liu Y. et al. Dendrite-free lithium metal anode enabled by separator engineering via uniform loading of lithiophilic nucleation sites // *Energy Storage Mater.* 2018. Vol. 19. P. 24–30.
190. Liu L. et al. Uniform Lithium Nucleation/Growth Induced by Lightweight Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Foams for High-Performance Lithium Metal Anodes // *Adv Mater.* 2018. Vol. 30, № 10. P. 1706216.
191. Lodding A., Mundy J.N., Ott A. Isotope Inter-Diffusion and Self-Diffusion in Solid Lithium Metal // *Phys Status Solidi B.* 1970. Vol. 38, № 2. P. 559–569.

192. Dologlou E. Self-diffusion in solid lithium // *Glass Phys Chem+*. 2010. Vol. 36, № 5. P. 570–574.
193. Balluffi R.W. Grain boundary diffusion mechanisms in metals // *Metallurgical Transactions B*. 1982. Vol. 13, № 4. P. 527–553.
194. Hanfland M. et al. Equation of state of lithium to 21GPa // *Solid State Commun.* 1999. Vol. 112, № 3. P. 123–127.
195. Feder R. Equilibrium Defect Concentration in Crystalline Lithium // *Phys Rev B*. 1969. Vol. 2, № 4. P. 828–834.
196. *Smithells Metals Reference Book* (7th edition). 7th ed. / ed. E.A.Brandes, G.B.Brook. 1998.
197. Murday J.S., Cotts R.M. Self-Diffusion Coefficient of Liquid Lithium // *J Chem Phys*. 1968. Vol. 48, № 11. P. 4938–4945.
198. Ott A., Lodding A. Inter-Diffusion of Li-Isotopes in Liquid Lithium Metal // *Zeitschrift Für Naturforschung*. 1965. Vol. 20, № 12. P. 1578–1582.
199. Lorget S., Usiskin R., Maier J. Transport and Charge Carrier Chemistry in Lithium Oxide // *J Electrochem Soc*. 2019. Vol. 166, № 10. P. A2215–A2220.
200. Pao C.-W. et al. Thin Film Compressive Stresses due to Adatom Insertion into Grain Boundaries // *Phys Rev Lett*. 2007. Vol. 99, № 3. P. 036102.

Приложение 1

Для стационарного слоя Нернста суммарная плотность тока определяется уравнением:

$$I = I_m + I_d = E\sigma_{Li^+} - D_{Li^+}\nabla c_{Li^+}F$$

$$I_{x^+} = 0 = E\sigma_{x^+} - D_{x^+}\nabla c_{x^+}F$$

$$I_{A^-} = 0 = E\sigma_{A^-} - D_{A^-}\nabla c_{A^-}F$$

Где x^+ - неэлектроактивный катион, A^- - анион, I_m и I_d – миграционный и диффузионный токи, σ_i – парциальная проводимость компонента, D_i – коэффициент диффузии компонента, c_i – концентрация, E – электрическое поле, F – постоянная Фарадея.

Из уравнения электронейтральности получаем:

$$\nabla c_{Li^+} + \nabla c_{x^+} = \nabla c_{A^-}$$

Отсюда

$$\nabla c_{A^-} = -\frac{E\sigma_{A^-}}{D_{A^-}F}$$

$$\nabla c_{x^+} = -\frac{E\sigma_{x^+}}{D_{x^+}F}$$

$$\nabla c_{Li^+} = \nabla c_{A^-} - \nabla c_{x^+} = -\frac{E}{F}\left(\frac{\sigma_{A^-}}{D_{A^-}} + \frac{\sigma_{x^+}}{D_{x^+}}\right)$$

Далее можно найти соотношение между диффузионным и миграционным током:

$$\frac{I_m}{I_d} = \frac{E\sigma_{Li^+}}{-D_{Li^+}\nabla c_{Li^+}F} = \frac{E\sigma_{Li^+}}{D_{Li^+}E\left(\frac{\sigma_{A^-}}{D_{A^-}} + \frac{\sigma_{x^+}}{D_{x^+}}\right)} = \frac{\frac{\sigma_{Li^+}}{D_{Li^+}}}{\frac{\sigma_{A^-}}{D_{A^-}} + \frac{\sigma_{x^+}}{D_{x^+}}}$$

В случае разбавленных растворов с использованием соотношения Эйнштейна ($D_i = \mu_i k_B T$) и выражения проводимости ($\sigma_i = n_i \mu_i c_i$) получаем соотношение между токами:

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

$$I = I_m + I_d = I_d \frac{2}{1+r}$$

Где $r = \frac{c_{x^+}}{c_{A^-}}$